

# Wodne roztwory wzorcowe etanolu do wzorcowania analizatorów wydechu sporządzane metodą wagową

## Aqueous standard solutions of ethanol for calibration of breath simulators made by gravimetric preparation

Piotr Janko, Robert Kordulasiński, Jolanta Wasilewska, Elżbieta Lenard (Główny Urząd Miar)

Analizatory wydechu – przyrządy do pomiaru stężenia masowego alkoholu (etanolu) w powietrzu wydychanym, są wzorcowane w Polsce za pomocą wilgotnych wzorców gazowych wytwarzanych *in situ* w symulatorze wydechu z wodnych roztworów wzorcowych etanolu. W artykule przedstawiono opracowaną w GUM procedurę wagową sporządzania ciekłych wzorców etanolowych, wraz ze szczegółową analizą potencjalnych źródeł niepewności wyznaczonej zawartości etanolu.

Breath analyzers are instruments for determination of alcohol (ethanol) mass concentration in exhaled air. These instruments are calibrated in Poland by means of wet gas standards produced *in situ* from aqueous standard solutions in breath simulators. The paper presents a procedure developed at GUM for the gravimetric preparation of liquid ethanol standards along with a detailed analysis of the potential sources of uncertainty of assigned ethanol content.

### Wprowadzenie

Analizatory wydechu, czyli przyrządy do pomiaru zawartości alkoholu (etanolu) w powietrzu wydychanym przez człowieka, muszą być poddawane okresowemu sprawdzeniu/wzorcowaniu, które jest wykonywane przy pomocy certyfikowanych materiałów odniesienia, w postaci sprężonego gazu (wzorców suchych), zawierających etanol i azot/powietrze lub wilgotnych wzorców gazowych generowanych *in situ* w symulatorach wydechu z wodnych roztworów wzorcowych etanolu. W niektórych krajach do sprawdzenia analizatorów wydechu stosowane są suche wzorce gazowe (np. w Portugalii [1], Holandii, Czechach), a w niektórych są dopuszczalne oba typy wzorców (np. w USA [2]). W innych krajach (np. w Polsce) stosuje się tylko wzorce wilgotne.

Generalnie procedura wzorcowania wzorcami suchymi jest prostsza, może być wykonywana w terenie z użyciem niewielkiej butli z gazem, jednak gaz taki nie zawiera dwutlenku węgla i pary wodnej, którą jest nasycone powietrze wydychane przez człowieka. Wilgotne wzorce gazowe generowane z wodnych roztworów wzorcowych w symulatorze wydechu zapewniają temperaturę i skład gazu (w szczególności jego

wilgotność) zbliżone do powietrza wydychanego przez człowieka.

W Polsce analizatory są wzorcowane okresowo przy użyciu wzorców wilgotnych przez laboratoria, których kompetencje techniczne w tym zakresie zostały potwierdzone przez Polskie Centrum Akredytacji. Wzorcowanie polega na wyznaczeniu błędów pomiaru analizatora w określonych punktach pomiarowych, a w świadectwie wzorcowania podana jest także niepewność wyznaczania tych błędów.

### Procedura wzorcowania za pomocą wilgotnych wzorców gazowych

Procedurę wzorcowania można podzielić na trzy etapy:

1. sporządzenie wodnych roztworów wzorcowych etanolu i wyznaczenie zawartości etanolu wraz z niepewnością;
2. wytworzenie *in situ* w symulatorze wydechu wilgotnych wzorców gazowych, wyznaczenie stężenia masowego etanolu we wzorcu gazowym wraz z jego niepewnością;
3. wyznaczenie błędu pomiaru analizatora wraz z jego niepewnością.

Etapy 2 i 3 są realizowane jednocześnie.

Stanowisko do badania analizatorów wydechu stanowi układ połączonych szeregowo termostatowanych w 34 °C naczyń barbotażowych, przez który przepuszczany jest strumień powietrza, ulegający nasyceniu parą wodną i parami etanolu. Zgodnie z prawem Henry'ego stężenia etanolu:  $c_{wz(c)}$  i  $c_{wz(g)}$ , w fazie wodnej i w fazie gazowej, pozostają w danych warunkach w stałym stosunku. Jako zależność wiążącą obie wielkości przyjmuje się równanie Dubowskiego [3], zgodnie z zaleceniem OIML R126:2012 [4]:

$$c_{wz(g)} = 0,04145 \cdot 10^{-3} \cdot c_{wz(c)} \cdot e^{0,06583t} \quad (1)$$

Stężenie masowe etanolu we wzorcu ciekłym w temperaturze pomiaru  $t$  wynosi:

$$c_{wz(c)} = w \cdot \rho_{wz(c)}, \text{ w g/l} \quad (2)$$

Po podstawieniu równania (2) do równania (1) otrzymuje się:

$$c_{wz(g)} = 0,04145 \cdot w \cdot \rho_{wz(c)} \cdot e^{0,06583t}, \text{ w mg/l} \quad (3)$$

gdzie:

$w$  – ułamek masowy etanolu w roztworze wodnym,  
 $\rho_{wz(c)}$  – gęstość roztworu wzorcowego etanolu w temperaturze  $t$ , obliczona ze wzoru podanego w Międzynarodowych Tablicach Alkoholometrycznych (zalecenie R22 OIML) i w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 roku:

$$\rho_{wz(c)} = A_1 + \sum_{k=2}^{12} A_k \cdot w^{(k-1)} + \sum_{k=1}^6 B_k \cdot (t-20)^k + \sum_{k=1}^5 \sum_{j=1}^{11} C_{j,k} \cdot w^k \cdot (t-20)^j, \text{ w g/l} \quad (4)$$

gdzie:  $A_k$ ,  $B_k$ ,  $C_{j,k}$  to współczynniki przedstawione w [5].

Gęstość jest skorelowana z pozostałymi wielkościami wejściowymi w równaniu (3), ponieważ też jest funkcją  $w$  i  $t$ . Po podstawieniu równania (4) do równania (3) otrzymuje się równanie będące funkcją dwóch zmiennych niezależnych:

$$c_{wz(g)} = 0,04145 \cdot w \cdot \left[ A_1 + \sum_{k=2}^{12} A_k \cdot w^{(k-1)} + \sum_{k=1}^6 B_k \cdot (t-20)^k + \sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^{11} C_{j,k} \cdot w^k \cdot (t-20)^j \right] \cdot e^{0,06583t}, \text{ w g/l} \quad (5)$$

Zasadnym jest więc wyrażenie zawartości etanolu w sporządzanych wodnych roztworach wzorcowych za pomocą ułamka masowego  $w$ , niezależnego od temperatury roztworu, a nie stężenia masowego  $c_{wz(c)}$ , które od tej temperatury zależy. Przedstawiona poniżej metoda grawimetryczna sporządzenia wodnych roztworów wzorcowych etanolu, jako metoda podstawowa, może zapewnić spójność pomiarową oraz wyznaczenie ułamka masowego z najmniejszą niepewnością. Warunkiem jest wiarygodna wartość wyznaczonej masy etanolu  $m_e$  (konieczne zminimalizowanie parowania) i wartość ułamka masowego etanolu w czystym etanolu użytym do sporządzenia wzorca  $w_e$  (wpływa na niego higroskopijność etanolu). W raporcie IUPAC [6] zwrócono także uwagę na ten problem, sugerując nawet, że ułamek masowy etanolu w sporządzonym wzorcu ciekłym powinien być zmierzony niezależną metodą.

### Procedura sporządzania wodnych roztworów wzorcowych etanolu

Procedura sporządzania wodnych roztworów wzorcowych etanolu (dalej zwanych wzorcami ciekłymi) metodą grawimetryczną składa się z kolejnych kroków.

1. Wyznaczenie wartości ułamka masowego etanolu  $w_e$ , wraz z jego niepewnością standardową  $u(w_e)$  w czystym etanolu, który ma być użyty do sporządzenia wzorca ciekłego

W laboratorium Głównego Urzędu Miar wartość ułamka masowego etanolu w czystym etanolu wyznacza się, wykonując pomiar gęstości etanolu za pomocą gęstościomierza oscylacyjnego typu DMA 5000 i używając tablic alkoholometrycznych [5]. W innych krajowych instytutach metrologicznych (NMIs) i u producentów certyfikowanych materiałów odniesienia wartość ułamka masowego etanolu najczęściej określa się miareczkując wodę metodą kulometryczną Karla Fischera (CKF), a związki organiczne techniką chromatografii gazowej (GC) [6-13]. NIST do wyznaczenia czystości etanolu dodatkowo stosuje technikę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) [11]. Do potwierdzenia czystości etanolu wykorzystuje się także pomiary gęstości [7-8].

W przypadku, gdy laboratorium nie dysponuje możliwościami wyznaczenia ułamka masowego w etanolu użytym do sporządzenia wzorców ciekłych,



Rys. 1. Naczynko do ważenia etanolu



Rys. 2. Stanowisko do sporządzania wzorca ciekłego

musi korzystać z danych ze świadectwa jakości użytego etanolu. Należy przy tym jednak uwzględnić także zmiany  $w_e$  na skutek higroskopijności etanolu, które następują po otwarciu oryginalnej butelki.

## 2. Odważenie etanolu z niepewnością względną nie większą niż $10^{-3}$

Masę etanolu  $m_e$  niezbędną do sporządzenia wzorca ciekłego o masie  $m_{wz(c)}$ , z którego generowany będzie wzorzec gazowy o żądanym stężeniu masowym  $c_{wz(g)}$ , oblicza się ze wzoru:

$$m_e = \frac{m_{wz(c)} \cdot W}{w_e} \quad (6)$$

gdzie:  $w = \sum_{i=0}^5 a_i \cdot c_{wz(g)}^i$  (7)

Współczynniki  $a_i$  zostały wyznaczone przez dopasowanie funkcji do danych z tablic alkoholometrycznych [5]:

$a_0 = -7,48099860042939 \cdot 10^{-13}$	$a_1 = 0,00258750469031064$
$a_2 = 1,31072106320164 \cdot 10^{-6}$	$a_3 = -4,64420363231626 \cdot 10^{-9}$
$a_4 = 5,87450885473706 \cdot 10^{-11}$	$a_5 = -6,04965079459661 \cdot 10^{-13}$

Wyznaczona w ten sposób masa odpowiada:

– objętości:  $V_e = \frac{m_e}{\rho_e}$ , w ml

gdzie:  $\rho_e$  – gęstość etanolu w temperaturze ważenia, w g/ml

– odważce:  $m'_e = m_e \left( \frac{1 - \frac{\rho_p}{\rho_e}}{1 - \frac{\rho_p}{\rho_w}} \right)$

gdzie:  $\rho_p$  i  $\rho_w$  – gęstości powietrza i wody.

Zgodnie z procedurą GUM, porcja ok. 100 ml etanolu jest przenoszona z oryginalnej butelki do naczynka wagowego z pokrywką i z tego naczynka odmierzana jest objętość naczynka szklanego szczelnie zamykanego gumowym korkiem, uprzednio zważonego ( $m'_{0e}$ ) na nieautomatycznej wadze elektronicznej o działce elementarnej  $d = 0,0001$  g. Po zamknięciu korkiem naczynko z etanolem jest ważone ponownie ( $m'_{1e}$ ). Do korka przymocowana jest cienka, nienasiąkająca cieczą żyłka, która umożliwia otwarcie naczynka wewnątrz zamkniętego pojemnika z wodą. Jeżeli wartość odważki na to pozwala, można użyć wagi o działce elementarnej  $d = 0,001$  g.

## 3. Odważenie wody z niepewnością względną nie większą niż $10^{-4}$

Do przygotowania wzorca ciekłego stosuje się wodę o stopniu czystości 3, zgodnie z PN-EN ISO 3696:1999 [14]. Wymaganą wartość odważki wody wyznacza się ze wzoru:

$$m'_w = \frac{m_{wz(c)} - m_e}{m_e} m'_e \left( \frac{1 - \frac{\rho_p}{\rho_w}}{1 - \frac{\rho_p}{\rho_e}} \right) \quad (8)$$

Zgodnie z procedurą GUM woda jest ważona na wadze nieautomatycznej elektronicznej o działce elementarnej  $d = 0,01$  g w uprzednio zważonym pojemniku polietylenowym (PE) o pojemności 5 l. Odważka wody jest wyznaczana z różnicy wskazań wagi dla pojemnika z wodą i pojemnika pustego:

$$m'_w = m'_{1w} - m'_{0w} \quad (9)$$

Można również użyć wagi o działce elementarnej  $d = 0,1$  g.

- Umieszczenie zamkniętego naczynka z etanolem w pojemniku z wodą i połączenie składników w sposób eliminujący straty na skutek parowania etanolu

Zamknięte naczynko ze zważonym etanolem (pkt 2) umieszcza się wewnątrz pojemnika z wodą tak, aby żyłka korka została unieruchomiona zakrętką pojemnika, a naczynko z etanolem zawieszono. Wstrząsanie pojemnikiem powoduje otwarcie naczynka z etanolem. Po starannym wymieszaniu odstawia się pojemnik do następnego dnia, po czym rozlewa roztwór do butelek PE o pojemności 1 l i przechowuje się w zaciemnionym miejscu (np. w szafce lub osłonięte ciemną folią) w temperaturze pokojowej.

- Wyznaczenie gęstości powietrza, wody i etanolu w warunkach ważenia

Warunki środowiskowe podczas ważenia są rejestrowane i na tej podstawie wyznaczana jest gęstość powietrza, zgodnie z [15], a także wody, zgodnie z [16] i etanolu, zgodnie z [5], przy założeniu, że temperatura wody i etanolu podczas ważenia nie odbiega więcej niż o 2 °C od temperatury otoczenia. Woda i etanol są pozostawiane do osiągnięcia temperatury pomieszczenia przez minimum 12 godzin przed rozpoczęciem ważenia.

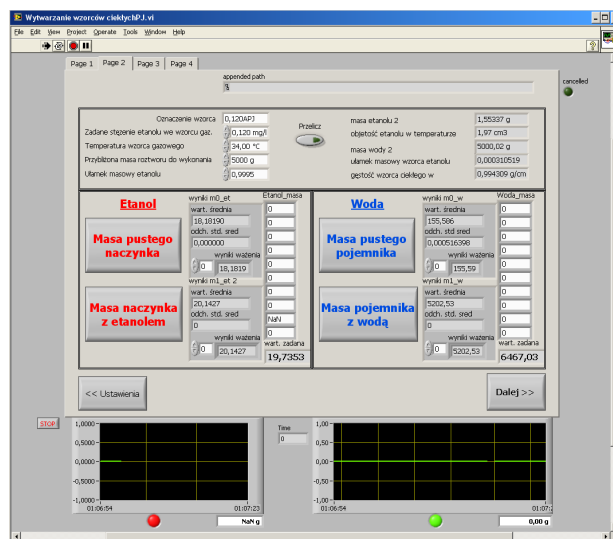
- Obliczenie wartości ułamka masowego etanolu w sporządzonym wzorcu ciekłym

Ułamek masowy etanolu w sporządzonym roztworze wodnym wynosi:

$$w = \frac{m_e \cdot w_e}{m_e + m_w} = w_e \left( 1 + \frac{m'_w \left( 1 - \frac{\rho_p}{\rho_c} \right)}{m'_e \left( 1 - \frac{\rho_p}{\rho_w} \right)} \right)^{-1} \quad (10)$$

Po podstawieniu  $m'_w = m'_{1w} - m'_{0w}$  oraz  $m'_e = m'_{1e} - m'_{0e}$  i uzupełnieniu równania o współczynnik poprawkowy  $f_{st}$ , uwzględniający możliwą zmianę wartości  $w$  w czasie przechowywania roztworu, otrzymuje się wzór na ułamek masowy etanolu w sporządzonym roztworze wodnym:

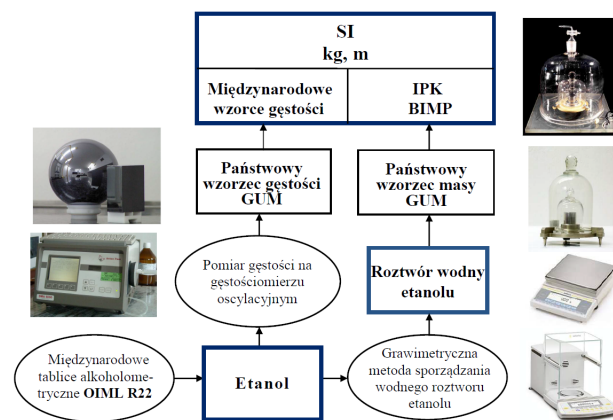
$$w = w_e \left( 1 + \frac{(m'_{1w} - m'_{0w}) \left( 1 - \frac{\rho_p}{\rho_c} \right)}{(m'_{1e} - m'_{0e}) \left( 1 - \frac{\rho_p}{\rho_w} \right)} \right)^{-1} f_{st} \quad (11)$$



Rys. 3. Widok okna aplikacji LabView wspomagającej wytwarzanie wzorców ciekłych

Wytwarzanie wzorców ciekłych w GUM jest wspomagane aplikacją w środowisku LabView, która:

- prowadzi użytkownika przez kolejne kroki procedury,
- pobiera wyniki z urządzeń pomiarowych (wag, termohigrobarometru),
- kontroluje poprawność ważenia (powtarzalność i powrót wskazań wagi do wartości zerowych),
- wykonuje wszystkie niezbędne obliczenia (początkowe, w trakcie oraz obliczenia wyniku końcowego wraz z niepewnością),
- generuje raport z pomiaru.



Rys. 4. Schemat spójności pomiarowej ciekłego wzorca etanolu (IPK – Międzynarodowy prototyp kilograma przechowywany w Międzynarodowym Biurze Miar)

## Budżet niepewności wyznaczonej wartości ułamka masowego etanolu we wzorcu ciekłym

Budżet niepewności przedstawiono na przykładzie wzorca ciekłego, z którego generuje się wzorzec gazowy o wartości stężenia masowego 0,4 mg/l.

Wielkości wejściowe i ich oznaczenia zestawiono poniżej.

Wielkość wejściowa	Symbol
Ułamek masowy etanolu w czystym etanolu użytym do sporządzenia wzorca	$w_e$
Gęstość powietrza podczas ważenia, w g/l, obliczona ze wzoru CIPM 2007	$\rho_p$
Gęstość ważonego wzorca etanolu w temperaturze $t$ ważenia, w g/l	$\rho_e$
Gęstość wody w temperaturze ważenia, w g/l	$\rho_w$
Wskazania wagi dla pustego naczynka, w g	$m'_{0e}$
Wskazania wagi dla naczynka z etanolem, w g	$m'_{1e}$
Wskazania wagi dla pustego pojemnika, w g	$m'_{0w}$
Wskazania wagi dla pojemnika z wodą, w g	$m'_{1w}$
Współczynnik poprawkowy uwzględniający niepewność związaną ze stabilnością wzorca ciekłego w czasie przechowywania, w g	$f_{st}$

Niepewność standardowa złożona wynosi:

$$u_c(w) = \sqrt{\left(\frac{\partial w}{\partial w_e} \cdot u(w_e)\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial m'_{0e}} \cdot u(m'_{0e})\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial m'_{1e}} \cdot u(m'_{1e})\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial m'_{0w}} \cdot u(m'_{0w})\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial m'_{1w}} \cdot u(m'_{1w})\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial \rho_e} \cdot u(\rho_e)\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial \rho_w} \cdot u(\rho_w)\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial \rho_p} \cdot u(\rho_p)\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial f_{st}} \cdot u(f_{st})\right)^2} \quad (12)$$

## Składowe niepewności

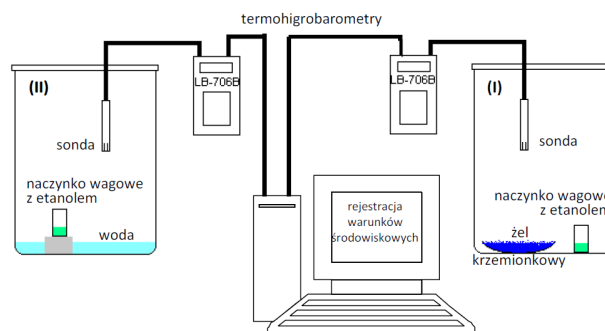
### 1. Niepewność ułamka masowego etanolu w etanolu użytym do sporządzenia wzorców ciekłych

Równanie wielkości:

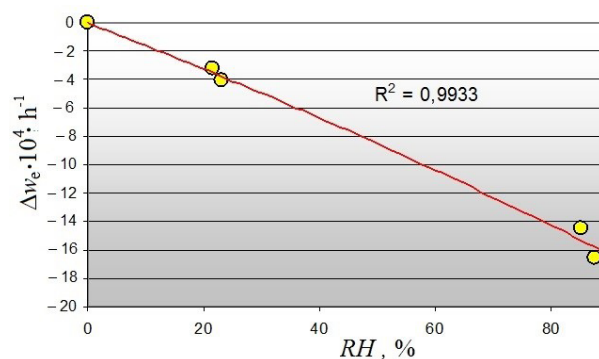
$$w_e = w_{eo} + \delta w_{he} + \delta w_{org} \quad (13)$$

Tabela 1. Wielkości składowe

Wielkość	Estymata wielkości	Niepewność standardowa
$w_{eo}$ – ułamek masowy, na podstawie wyniku pomiaru gęstości na gęstościomierzu oscylacyjnym	0,9995	Niepewność wynikająca z niepewności pomiaru gęstości $u(\rho_{eo})$ i niepewność wynikająca z rozdzielczości danych w tablicach $u(\delta w_{rd})$ $u(w_{eo}) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_{eo}}{\partial \rho_{eo}} \cdot u(\rho_{eo})\right)^2 + u(\delta w_{rd})^2} = 0,000163$
$\delta w_{he}$ – poprawka związana z higroskopijnością etanolu	0	Wyznaczona eksperymentalnie zmiana zawartości wody w etanolu w czasie 20 minut $u(\delta w_{he}) = 0,00051$
$\delta w_{org}$ – poprawka związana z obecnością zanieczyszczeń organicznych w etanolu	0	Zrandomizowana zawartość zanieczyszczeń organicznych (na podstawie świadectwa jakości) $u(\delta w_{org}) = 0,0002/3^{1/2}$



Rys. 5. Schemat układu do badania higroskopijności etanolu



Rys. 6. Prędkość zmiany ułamka masowego etanolu w zależności od wilgotności względnej (RH)

Jednym z dwóch podstawowych problemów przy sporządzaniu roztworów wzorcowych metodą wagową jest higroskopijność etanolu. Wpływ higroskopijności etanolu na wartość ułamka masowego  $w_e$  i składową niepewności  $u(\delta w_{he})$ , stąd wynikającą, oszacowano eksperymentalnie i uwzględniono w budżecie niepewności [17]. W tym celu dwa naczynka z 20 ml etanolu, z których pobierane są kolejne odważki do sporządzania wzorców ciekłych, zostały umieszczone w naczyniach (I) i (II) o pojemności ok. 10 l. W pierwszym z nich (I) w celu utrzymania niskiej wilgotności umieszczono żel krzemionkowy, a w drugim (II) w celu utrzymania wysokiej wilgotności umieszczono

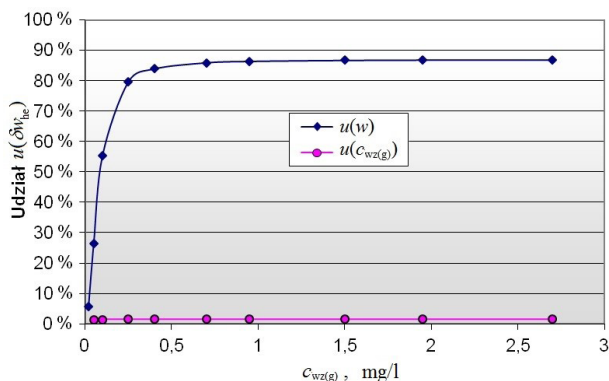
na dnie warstwę wody. W każdym z naczyń (I) i (II) rejestrowano warunki środowiskowe przez cały czas trwania eksperymentu. Schemat układu przedstawia rys. 5. Wyznaczono ułamek masowy etanolu w czystym etanolu użytym w eksperymencie, a po jego zakończeniu ułamek masowy w etanolu poddanym testowi. W tym celu wykonano pomiary gęstości etanolu, a następnie, na podstawie tablic alkoholometrycznych, wyznaczono odpowiadające zmierzonym gęstościom ułamki masowe. Badanie powtórzono dwukrotnie, poddając etanol ekspozycji przez 5,5 i 3 godziny ( $t_{exp}$ ). Podsumowanie uzyskanych wyników przedstawiono na wykresie (rys. 6).

Na podstawie uzyskanych wartości zmiany ułamka masowego przy wilgotności względnej 85 % ( $\Delta_{85}$ ), oszacowano niepewność wynikającą z higroskopijności etanolu, przyjmując maksymalną możliwą wartość  $\Delta w_e$ :

$$u(\delta w_{he}) = |\Delta_{85}| \cdot \frac{t_w}{t_{exp}} \quad (14)$$

$t_w$  – czas narażenia etanolu na kontakt z powietrzem atmosferycznym podczas jego odważania.

Przewidywany czas ekspozycji podczas pobrania etanolu z butelki do naczynka (z niego potem pobierane są kolejne odważki), wraz z wykonaniem pomiaru gęstości, wynosi 4 minuty. W ciągu dnia wykonuje się 8 roztworów. Przewidywany czas ekspozycji podczas wytwarzania pierwszego roztworu wynosi 2 minuty. Zatem zakładany czas ekspozycji wynosi maksymalnie 20 minut. Stąd otrzymano  $u(\delta w_{he}) = 0,00051$ . Udział składowej niepewności, wynikający z higroskopijności etanolu w niepewności standardowej złożonej dla różnych stężeń wzorca gazowego przedstawia rys. 7.



Rys. 7. Udział składowej niepewności wynikający z higroskopijności etanolu w niepewności standardowej złożonej

Równanie niepewności ułamka masowego etanolu:

$$u(w_e) = \sqrt{u(w_{co})^2 + u(\delta w_{he})^2 + u(\delta w_{org})^2} \quad (15)$$

$$u(w_e) = 0,00055$$

Uproszczenia przy wyznaczaniu  $w_e$  i  $u(w_e)$ .

W przypadku, gdy laboratorium nie ma możliwości wyznaczenia wartości  $w_e$  ułamka masowego etanolu w etanolu użytym do sporządzenia wodnego roztworu wzorcowego, musi skorzystać z informacji zawartej w świadectwie jakości etanolu. Etanol bezwodny zawiera nie mniej niż 0,998 etanolu, czyli wartość  $w_e$  zawiera się w przedziale obustronnie domkniętym  $\langle 0,998; 1,000 \rangle$ . Zakładając, że wartości 1 i 0,998 są najmniej prawdopodobne (prawdopodobieństwo bliskie 0), ale wartości bliższe 0,998 są bardziej prawdopodobne niż te zbliżone do 1, można tak jak w [13] przyjąć asymetryczny rozkład trójkątny, dla którego funkcja gęstości prawdopodobieństwa ma kształt trójkąta prostokątnego [18]. Otrzymuje się wtedy  $w_e = 0,9987$ , a niepewność standardowa  $u(w_e) = 0,0005$ .

Oszacowana w ten sposób niepewność  $u(w_e)$  dotyczy jednak tylko chwili otwarcia nowego opakowania. Nie uwzględnia faktu zmian  $w_e$  na skutek higroskopijności zachodzących zarówno w oryginalnej butelce, jak i w odważanej porcji w trakcie ważenia. Udział składowej z tym związanej w niepewności złożonej pozostaje kwestią do rozwiązania.

Przyjmując rozkład prostokątny i przypisując  $w_e$  wartość 0,998, a niepewności  $u(w_e) = (1 - 0,998)/3^{1/2} = 0,0016$ , uzyskuje się pewien margines na zmiany dla  $w_e$  na skutek higroskopijności, pod warunkiem zachowania środków ostrożności:

- ♦ ograniczenie do minimum kontaktu etanolu z wilgotnym powietrzem (np. przeprowadzanie manipulacji związanych z przenoszeniem etanolu w kontrolowanej atmosferze suchej komory),
- ♦ ograniczenia zużycia etanolu w oryginalnym opakowaniu do pozostałości nie mniejszej niż 1/3 objętości początkowej,
- ♦ dodania sit molekularnych 3A [19] do butelki z etanolem po jej otwarciu i pierwszym użyciu.

## 2. Niepewność związana z wyznaczeniem masy etanolu ( $m'_{1e} - m'_{0e}$ )

Równanie mas:

$$m'_{ie} = m'_{ice} - m'_0 + \delta m_r + \delta m_s + \delta m_c \quad i = 0, 1 \quad (16)$$

Tabela 2. Wielkości wejściowe

Wielkość	Estymata wielkości (g)	Niepewność standardowa (g)
$m'_{0xe}$ i $m'_{1xe}$ – odczytane wartości wskazań wagi dla pustego naczynka i naczynka z etanolem	21,8119 26,9906	Odchylenie standardowe średniej ze wskazań wagi lub rozdzielczość 0,0001 (większa z wartości)
$m'_0$ – odczytana wartość wskazania wagi po adjustacji zera	0	Zrandomizowane dopuszczalne odchylenie od wartości 0 $u(m'_0) = 0,0001/3^{1/2}$ (rozkład prostokątny)
$\delta m_r$ – poprawka związana z rozdzielczością wskazań wagi	0	Dwukrotny odczyt: po wyzerowaniu wagi i masy naczynka z etanolem $u(\delta m_r) = 0,0001/6^{1/2}$ (rozkład trójkątny)
$\delta m_s$ – poprawka uwzględniająca błąd wskazań wagi, ze świadectwa wzorcowania	0	Zrandomizowana maksymalna wartość błędu wskazań wagi $\Delta m$ w zakresie do 100 g oraz niepewność wyznaczenia błędu wskazań (ze świadectwa wzorcowania wagi) określona zależnością (17)
$\delta m_c$ – poprawka na niecentryczne ustawienie obciążenia wagi, ze świadectwa wzorcowania wagi*	0	Niepewność wyznaczenia błędu wskazań wagi przy niecentrycznym obciążeniu (ze świadectwa wzorcowania wagi)* $u(\delta m_c) = U/2$

\* Jako kryterium akceptacji wagi po wzorcowaniu przyjmuje się, że błąd wskazań wagi przy niecentrycznym obciążeniu nie może przekraczać niepewności wzorcowania w punkcie sprawdzenia

$$u(\delta m_r) = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{U}{2}\right)^2} \quad (17)$$

Równanie niepewności:

$$u(m'_{ie}) = \sqrt{u(m'_{ixe})^2 + u(m'_0)^2 + u(\delta m_r)^2 + u(\delta m_s)^2 + u(\delta m_c)^2} \quad i = 0, 1 \quad (18)$$

$$u(m'_{ie}) = 3,77 \cdot 10^{-4} \text{ g.}$$

W równaniu mas pominięto poprawkę uwzględniającą wpływ parowania etanolu. W procedurze stosowanej w GUM wpływ lotności etanolu został wyeliminowany, więc nie jest uwzględniany jako składowa niepewności.

### 3. Niepewność związana z wyznaczeniem masy wody ( $m'_{1w} - m'_{0w}$ )

Równanie mas:

$$m'_{iw} = m'_{ixw} - m'_0 + \delta m_r + \delta m_s + \delta m_c \quad i = 0, 1 \quad (19)$$

Tabela 3. Wielkości wejściowe

Wielkość	Estymata wielkości (g)	Niepewność standardowa (g)
$m'_{0xw}$ i $m'_{1xw}$ – odczytane wartości wskazań wagi dla pustego pojemnika i pojemnika z wodą	153,38 5149,83	Odchylenie standardowe średniej ze wskazań wagi lub rozdzielczość 0,01 g (większa z wartości)
$m'_0$ – odczytana wartość wskazania wagi po adjustacji zera	0	Zrandomizowane dopuszczalne odchylenie od wartości 0 $u(m'_0) = 0,01/3^{1/2}$ (rozkład prostokątny)
$\delta m_r$ – poprawka związana z rozdzielczością wskazań wagi	0	Dwukrotny odczyt: po wyzerowaniu wagi i masy pojemnika z wodą $u(\delta m_r) = 0,01/6^{1/2}$ (rozkład trójkątny)
$\delta m_s$ – poprawka uwzględniająca błąd wskazań wagi, na podstawie sprawdzenia wagi wzorcami masy	0	Dopuszczalne odchylenie przy sprawdzaniu wagi wzorcami masy $\Delta s$ i niepewność wzorców masy $u_{wz,m}$ ze świadectwa wzorcowania (jako suma odchyżeń $\Delta m_{(i)}$ mas wzorców od wartości nominalnej oraz sumaryczna niepewność wzorcowania wszystkich wzorców), określona zależnością (20). Obliczona $u_{wz,m} = 0,0065$ , przyjęto $u_{wz,m} = 0,01$ g, $u(\delta m_s) = 0,032$ g
$\delta m_c$ – poprawka na niecentryczne ustawienie obciążenia wagi (ze świadectwa wzorcowania wagi*)	0	Niepewność wyznaczenia błędu wskazań wagi przy niecentrycznym obciążeniu (ze świadectwa wzorcowania wagi*) $u(\delta m_c) = U/2 = 0,01$ g (rozkład normalny)

\* Jako kryterium akceptacji wagi po wzorcowaniu przyjmuje się, że błąd wskazań wagi przy niecentrycznym obciążeniu nie może przekraczać niepewności wzorcowania w punkcie sprawdzenia.

Tabela 4. Wielkości wejściowe

Wielkość	Estymata wielkości	Niepewność standardowa
$t$ – temperatura otoczenia	22 °C	Niejednorodność rozkładu temperatury w pomieszczeniu, różnica między temperaturą otoczenia a temperaturą w komorze wagi $u(t) = 2/3^{1/2}$ °C (rozkład prostokątny)
$RH$ – wilgotność względna powietrza	5 %	Niejednorodność rozkładu wilgotności w pomieszczeniu $u(RH) = 5/3^{1/2}$ % (rozkład prostokątny)
$p$ – ciśnienie atmosferyczne	1013,25 hPa	Pięciokrotność niepewności ze świadectwa wzorcowania przyrządu, $u(p) = 5 \cdot U/2$

$$u(\delta m_s) = \sqrt{(\Delta s)^2 + \left(\sum_i \Delta m_{(i)}\right)^2 + \sum_i \left(\frac{U_{wz\_m(i)}}{2}\right)^2} = \sqrt{(\Delta s)^2 + (u_{wz\_m})^2} \quad (20)$$

Równanie niepewności:

$$u(m'_{iw}) = \sqrt{u(m'_{ixw})^2 + u(m'_0)^2 + u(\delta m_i)^2 + u(\delta m_s)^2 + u(\delta m_c)^2} \quad i = 0, 1 \quad (21)$$

$$u(m'_{iw}) = 3,54 \cdot 10^{-2} \text{ g.}$$

#### 4. Niepewność związana z wyznaczeniem gęstości powietrza $\rho_p$ podczas ważenia

Równanie pomiaru – zgodnie z [15].

Równanie niepewności wartości gęstości powietrza podczas ważenia:

$$u(\rho_p) = \sqrt{\left(\frac{\partial u(\rho_p)}{\partial t} \cdot u(t)\right)^2 + \left(\frac{\partial u(\rho_p)}{\partial RH} \cdot u(RH)\right)^2 + \left(\frac{\partial u(\rho_p)}{\partial p} \cdot u(p)\right)^2 + u(\delta \rho_{peq})^2} \quad (22)$$

gdzie:

$u(\delta \rho_{peq})$  – niepewność równania CIPM-2007 wg [15],  
 $u(\delta \rho_{peq}) = 0,000\,022 \cdot \rho_p = 2,62 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$ ,  $u(\rho_p) = 0,0053 \text{ g/l}$ .

Udział niepewności, wynikającej z różnic w gęstości powietrza podczas ważenia w niepewności całkowitej wyznaczonej wartości ułamka masowego we wzorcu ciekłym, jest zaniedbywalny. Upraszczając, można zatem przyjąć:  $\rho_p = 1,2 \text{ g/l}$  i  $u(\rho_p) = 0,1 \text{ g/l}$ .

#### 5. Niepewność związana z wyznaczeniem gęstości wody $\rho_w$ w temperaturze ważenia

Równanie pomiaru (zgodnie z [16]):

$$\rho_w = a_5 \cdot \left[1 - \frac{(t+a_1)^2 \cdot (t+a_2)}{a_3 \cdot (t+a_4)}\right] \cdot \left[1 + (c_1 + c_2 \cdot t + c_3 \cdot t^2) \cdot (p - 101,325) \cdot 100\right] \quad (23)$$

gdzie:  $a_i$  i  $c_i$  to współczynniki z [16].

Równanie niepewności gęstości wody:

$$u(\rho_w) = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho_w}{\partial t} \cdot u(t)\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_w}{\partial p} \cdot u(p)\right)^2 + u(\delta \rho_{weq})^2} \quad (24)$$

gdzie:

$u(\delta \rho_{weq})$  – niepewność równania CIPM-2001 wg [16],

$$u(\delta \rho_{weq}) = \sum_{i=1}^5 c_i \cdot t^{i-1} / 2 = 4,37 \cdot 10^{-7} \text{ g/l},$$

$c_i$  – współczynniki, zgodnie z [16],

$$u(\rho_w) = 0,26 \text{ g/l}$$
, dalej przyjęto:  $u(\rho_w) = 0,3 \text{ g/l}$ .

#### 6. Niepewność związana z wyznaczeniem gęstości etanolu bezwodnego $\rho_e$ w temperaturze ważenia

Równanie pomiaru (4), wynikające z rozporządzenia w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody [5].

Równanie niepewności wartości gęstości etanolu:

$$u(\rho_e) = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho_e}{\partial t} \cdot u(t)\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_e}{\partial w_e} \cdot u(w_e)\right)^2 + u(\delta \rho_{eTab})^2} \quad (25)$$

$$u(\rho_e) = 1,0 \text{ g/l}.$$

Tabela 5. Wielkości wejściowe

Wielkość	Estymata wielkości	Niepewność standardowa
$t$ – temperatura otoczenia (założono, że ważona woda znajduje się w temperaturze otoczenia)	22 °C	Zrandomizowana różnica temperatury wody i temperatury otoczenia $u(t) = 2/3^{1/2}$ °C (rozkład prostokątny)
$p$ – ciśnienie atmosferyczne	1013,25 hPa	Pięciokrotność niepewności ze świadectwa wzorcowania przyrządu, $u(p) = 5 \cdot U/2$



Tabela 6. Wielkości wejściowe

Wielkość	Estymata wielkości	Niepewność standardowa
$t$ – temperatura otoczenia (założono, że ważony etanol znajduje się w temperaturze otoczenia)	22 °C	Zrandomizowana różnica temperatury etanolu i temperatury otoczenia $u(t) = 2/3^{1/2}$ °C (rozkład prostokątny)
$w_e$ – ułamek masowy etanolu w czystym etanolu użytym do sporządzenia wzorca	0,9995	Niepewność wyznaczona wg p. 1. $u(w_e) = 0,00055$
$\delta\rho_{eTab}$ – poprawka uwzględniająca niepewność tablic alkoholometrycznych	0	Niepewność wynikająca z rozdzielczości tablic $u(\delta\rho_{eTab}) = 0,01/(2 \cdot 3^{1/2})$

### 7. Niepewność związana ze stabilnością ciekłych wzorców w czasie przechowywania $u(f_{st})$

Niepewność ta związana jest ze stabilnością sporządzonych wzorców ciekłych, które są użyte w ciągu 60 dni po sporządzeniu, wynika jedynie ze strat etanolu na skutek parowania do fazy nadpowierzchniowej, które można obliczyć korzystając z równania (1). Przyjmując, że:

- stosunek objętości fazy nadpowierzchniowej w pojemniku z roztworem do objętości roztworu wynosi 0,05,
- temperatura roztworu wynosi 25 °C,
- stężenie masowe nasyconej pary wodnej w powietrzu w 25 °C wynosi 0,024 g/l,

maksymalnie może nastąpić dwukrotne ustalenie równowagi pomiędzy fazą wodną i gazową, związane z tym straty etanolu do fazy nadpowierzchniowej (po napełnieniu pojemnika 5 l i po rozlaniu roztworu do butelek 1 l).

Niepewność standardowa wyniesie:

$$u(f_{st}) = 2 \frac{0,00004145 \cdot 0,05 \cdot e^{0,0658325}}{\sqrt{3}} = 0,0000124 \quad (26)$$

Wykorzystując stanowisko do generowania wilgotnych wzorców gazowych oraz analizatory Intox II EC/IR i Alkometr A2.0/4L, potwierdzono w GUM, że przechowywane w ciemnym miejscu w temperaturze pokojowej do 120 dni wzorce nie ulegają zauważalnym zmianom. Zmiany te mieszczą się w granicach niepewności pomiaru. W przypadku dłuższego czasu przechowywania należy oszacować tę składową niepewności na podstawie danych eksperymentalnych. Wpływ czasu przechowywania był przedmiotem szeregu badań (w nawiasach podano zastosowane techniki pomiaru): [20] (Intoxilizer 5000 + symulator Guth 34C), [21] (HS-GC), [22], [23], [13] (GC-FID), [24] (Intoxilizer 8000 + symulator Guth 590). Na ich podstawie stwierdzono dobrą stabilność

Tabela 7. Udział niepewności cząstkowych w niepewności standardowej złożonej wyznaczenia ułamka masowego etanolu w sporządzonym wzorcu ciekłym

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności	Udział procentowy w niepewności całkowitej
$w_e$	0,9995	0,000547	normalny	0,00103573	$5,665 \cdot 10^{-7}$	96,5 %
$m'_{1w}$	5149,75	0,0354 g	normalny	$2,070 \cdot 10^{-4} \text{ g}^{-1}$	$7,318 \cdot 10^{-9}$	0,016 %
$m'_{0w}$	153,38	0,0354 g	normalny	$-2,070 \cdot 10^{-4} \text{ g}^{-1}$	$-7,318 \cdot 10^{-9}$	0,016 %
$m'_{1e}$	26,9905	0,000377 g	normalny	$-0,19969 \text{ g}^{-1}$	$-7,537 \cdot 10^{-8}$	1,71 %
$m'_{0e}$	21,8119	0,000377 g	normalny	$0,19969 \text{ g}^{-1}$	$7,537 \cdot 10^{-8}$	1,71 %
$\rho_p$	1,19	0,0053 g/l	normalny	$2,772 \cdot 10^{-7} \text{ l/g}$	$1,456 \cdot 10^{-9}$	0,0006 %
$\rho_e$	787,684	1,005 g/l	normalny	$-1,97 \cdot 10^{-9} \text{ l/g}$	$-1,995 \cdot 10^{-9}$	0,0012 %
$\rho_w$	997,77	0,3 g/l	normalny	$1,24 \cdot 10^{-9} \text{ l/g}$	$3,714 \cdot 10^{-10}$	0,00004 %
$f_{st}$	1	$1,24 \cdot 10^{-5}$	prostokątny	0,00103573	$1,284 \cdot 10^{-8}$	0,040 %
$w$	0,0010352		Niepewność standardowa złożona		$5,8 \cdot 10^{-7}$	100 %

przygotowanych roztworów w okresie odpowiednio (w miesiącach): 12, 312, 5, 12, 12, 71. Choć nie stwierdzono statystycznie istotnej zależności stężenia od czasu, w publikacji [20] podano, że w temperaturze pokojowej zmiana wyniosła  $3,8 \cdot 10^{-5}$  na miesiąc, co daje 0,045 % na rok. Z kolei na podstawie 26-letnich obserwacji [21], dla stężeń do 3,025 g/l stwierdzono średnią zmianę od -0,6 % do +0,3 % w przeliczeniu na 1 rok. Z kolei w pracy [24] sformułowano wniosek, że roztwory wzorcowe w butelkach HDPE mogą być przechowywane w temperaturze pokojowej ponad 5 lat. Roztwory wzorcowe są przygotowywane bezpośrednio przed użyciem (z zachowaniem wymaganego czasu przechowywania 1 dzień po sporządzeniu przed użyciem) i zużywane na bieżąco.

Obliczenia związane z wyznaczeniem niepewności standardowej złożonej wykonane zostały zgodnie z wytycznymi dokumentu [25], na podstawie równania (12), przy użyciu programu Mathcad 2000.

### Niepewność rozszerzona

Niepewność rozszerzoną oblicza się ze wzoru:

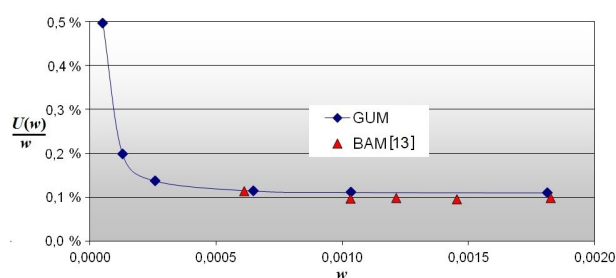
$$U = k \cdot u_c(w) \quad (27)$$

przy prawdopodobieństwie rozszerzania ok. 95 %, można przyjąć współczynnik rozszerzenia  $k = 2$ :

$$U = 0,0000012$$

Porównanie wyznaczonej w opisany sposób niepewności względnej z wartościami wyznaczonymi przez Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) (dane z Tabeli 1. w [13]) przedstawia rys. 8.

Porównanie wyznaczonych niepewności GUM i BAM [13]



Rys. 8. Względna niepewność rozszerzona wyznaczonej wartości ułamka masowego etanolu

### Wynik wyznaczenia ułamka masowego etanolu i jego weryfikacja

W GUM przyjmowana jest zawartość etanolu, wynikająca z przygotowania roztworu metodą wagową. Ułamek masowy etanolu we wzorcu ciekłym z przykładu powyżej wynosi:

$$w = (0,0010352 \pm 0,0000012)$$

W celu weryfikacji poprawności sporządzenia roztworów wzorcowych, GUM wykorzystuje dwie możliwości:

- pomiary różnicy gęstości wzorca ciekłego i wody, użytej do jego sporządzenia (gęstościomierz oscylacyjny DMA 5000) – jako kryterium oceny poprawności przyjmuje się niepewność pomiaru różnicy gęstości ( $\pm 0,004$  mg/l) w przeliczeniu na stężenie masowe we wzorcu gazowym w 34 °C,
- pomiary na stanowisku do generowania wilgotnych wzorców gazowych (analyzer wydechu Intox II EC/IR), porównując sporządzony roztwór z roztworem wcześniejszym – jako kryterium oceny przyjmuje się niepewność pomiaru analizatora.

### Podsumowanie

Przedstawiono stosowaną w GUM wagową metodę sporządzania wzorców ciekłych etanolu, stosowanych do wytwarzania wilgotnych wzorców gazowych *in situ* w symulatorze wydechu, wraz ze szczegółową analizą źródeł niepewności wyznaczonej zawartości etanolu. Procedura zapewnia spójność pomiarową oraz małą niepewność wyznaczonej wartości ułamka masowego etanolu w roztworze wzorcowym. Podczas sporządzania wzorców zwrócono szczególną uwagę na czynniki związane z higroskopijnością i lotnością etanolu poprzez kontrolę lub ograniczenie czasu bezpośredniego kontaktu z otoczeniem. W opisanej procedurze wyeliminowano wpływ lotności przez ważenie etanolu w szczelnym naczynku i otwieranie go dopiero wewnątrz zamkniętego pojemnika ze zważoną wodą. Dominujący udział w całkowitej niepewności, zgodnie z przedstawioną procedurą, ma wyznaczona eksperymentalnie składowa wynikająca z higroskopijności etanolu. Choć istnieje możliwość jej zmniejszenia (przy kontroli wilgotności w czasie odmierzania etanolu, czy też rezygnacji z prze-

noszenia etanolu z oryginalnej butelki do naczynka, z którego pobierane są odważki do sporządzenia kolejnych wzorców), to nie ma takiej potrzeby, ze względu na zadowalającą niepewność ułamka masowego etanolu w roztworze wodnym. Analiza źródeł niepewności wykazała w niektórych przypadkach ich nieistotny udział w wyznaczonej niepewności, co daje możliwość wprowadzenia pewnych uproszczeń w procedurze i obliczeniach niepewności.

## Literatura

- [1] Baptista G., Dias F., Filipe E., Alcohol Breath Analysers: Traceability Chain in Portugal. From primary gas standards to metrological control. Proceeding of 14eme Congress International de Metrologie, Paris, France, 2009.
- [2] DOT NHTSA, Highway Safety Programs; Conforming Products List of Calibrating Units for Breath Alcohol Testers. Federal Register, vol. 77, no. 204, October 22, 2012.
- [3] Dubowski K. M., Breath-Alcohol Simulators, Scientific Basis and Actual Performance. J. Anal. Toxicol., vol. 3, no. 5, pp. 177–182, 1979.
- [4] International Recommendations. Evidential breath analyzers. OIML R126:2012.
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody. Dz. U. nr 106 poz. 716, 2006. International Alcoholometric Tables, OIML R22:1973.
- [6] De Bièvre P., Dybkær R., Fajgelj A., Hibbert D. B., Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., vol. 83, no. 10, 2011.
- [7] King B., Lawn R. E., International Interlaboratory Study of Forensic Ethanol Standards, CITAC Project Report, 1997.
- [8] King B., Lawn R. E., International interlaboratory study of forensic ethanol standards, Analyst, vol. 124, no. 7, pp. 1123–1130, 1999.
- [9] Chang N. et al., Preparation, Uncertainty, & Certification of Ethanol Standards, Cerilliant.
- [10] Archer M., de Vos B.-J., Visser M. S., The preparation, assay and certification of aqueous ethanol reference solutions, Accreditation Qual. Assur., vol. 12, no. 3–4, pp. 188–193, 2007.
- [11] National Institute of Standards & Technology. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 2891, Ethanol-Water Solution (Nominal Mass Fraction 0.02 %), NIST, 2013.
- [12] Certificate of Analysis, ERM – AC510a, Aqueous ethanol 50 mg/100 ml, LGC, 2015.
- [13] Philipp R., Hanebeck O., Hein S., Bremser W., Win T., Nehls I., Ethanol/water solutions as certified reference materials for breath alcohol analyzer calibration, Accreditation Qual. Assur., vol. 15, no. 3, pp. 141–146, 2010.
- [14] PN-EN ISO 3696:1999: Woda stosowana w laboratoriach analitycznych – Wymagania i metody badań.
- [15] Picard A., Davis R. S., Gläser M., Fujii K., Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007), Metrologia, vol. 45, no. 2, pp. 149–155, 2008.
- [16] Tanaka M., Girard G., Davis R., Peuto A., Bignell N., Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, Metrologia, vol. 38, no. 4, p. 301, 2001.
- [17] Janko P., Kordulasiński R., Badanie wpływu higroskopijności etanolu na wartość ułamka masowego etanolu i jego niepewność w sporządzanych grawimetrycznie wodnych roztworach wzorcowych stosowanych w symulatorze wydechu. Sprawozdanie, GUM, 2015.
- [18] Kacker R. N., Lawrence J. F., Trapezoidal and triangular distributions for Type B evaluation of standard uncertainty, Metrologia, vol. 44, no. 2, pp. 117–127, 2007.
- [19] Williams D. B. G., Lawton M., Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants, J. Org. Chem., vol. 75, no. 24, pp. 8351–8354, 2010.
- [20] Dubowski K. M., Goodson E. E., Sample M., Storage stability of simulator ethanol solutions for vapor-alcohol control tests in breath-alcohol analysis, J. Anal. Toxicol., vol. 26, no. 7, pp. 406–410, 2002.
- [21] Chow B. L. C., Wigmore J. G., The Stability of Aqueous Alcohol Standard used in Breath Alcohol Testing after Twenty-Six Years Storage. Can. Soc. Forensic Sci. J., vol. 38, no. 1, pp. 21–24, 2005.
- [22] de Souza V., Caixeiro J. M. R., Cunha R. D. C., Valente L. A. N., Borges R. M. H., and da Silva R. A. L., Evaluation Of Stability Of Ethanol In Water Certified Reference Material: Measurement Uncertainty Under Transport And Storage Conditions, presented at the XVIII IMEKO WORLD CONGRESS, Metrology for a Sustainable Development, Rio de Janeiro, Brazil, 2006.
- [23] de Souza V., Rodrigues J. M., Cunha Bandeira R. D. da C., das Neves Valente L. A., Barreto Sousa M. V., da Silva V. F., Lemos da Silva R. A., Evaluation of the stability of ethanol in water certified reference material: measurement uncertainty under transport and storage conditions, Accreditation Qual. Assur., vol. 13, no. 12, pp. 717–721, 2008.
- [24] Kucmanic J., Long-Term Stability of Ethanol Solutions for Breath-Alcohol Tests, J. Anal. Toxicol., vol. 33, no. 6, pp. 328–331, 2009.
- [25] EA-4/02M. Wyznaczanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu. EA, 2013.