



DZIENNIK URZĘDOWY MIAR I PROBIERNICTWA

Warszawa, dnia 10 października 1995 r. **Nr 22**

TREŚĆ:
Poz.

ZARZĄDZENIA

- 115 - Nr 117 Prezesa Głównego Urzędu Miar z dnia 6 października 1995 r. w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o wzorcach pH roztworów wodnych 713
- 116 - Nr 118 Prezesa Głównego Urzędu Miar z dnia 6 października 1995 r. w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o klinicznych wzorcach pH 719
- 117 - Nr 119 Prezesa Głównego Urzędu Miar z dnia 6 października 1995 r. w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o wzorcach pH roztworów z rozpuszczalnikiem wodno-etanolowym i z rozpuszczalnikiem wodno-metanolowym 721
- 118 - Nr 120 Prezesa Głównego Urzędu Miar z dnia 6 października 1995 r. w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o wzorcach przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów (konduktometrycznych) 726
- 119 - Nr 121 Prezesa Głównego Urzędu Miar z dnia 6 października 1995 r. w sprawie wprowadzenia instrukcji sprawdzania konduktometrów i czujników konduktometrycznych 730
- 120 - Nr 122 Prezesa Głównego Urzędu Miar z dnia 6 października 1995 r. w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o refraktometrach 736
- 121 - Nr 123 Prezesa Głównego Urzędu Miar z dnia 6 października 1995 r. w sprawie wprowadzenia instrukcji sprawdzania refraktometrów 740

115

ZARZĄDZENIE NR 117 PREZESA GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR z dnia 6 października 1995 r.

**w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych
o wzorcach pH roztworów wodnych**

Na podstawie art. 8 pkt 1 i 2 ustawy z dnia 3 kwietnia 1993 r. Prawo o miarach (Dz. U. Nr 55, poz. 248) zarządza się, co następuje:

- § 1. Wprowadza się przepisy metrologiczne o wzorcach pH roztworów wodnych, stanowiące załącznik do niniejszego zarządzenia.
- § 2. Przepisy metrologiczne określają wymagania, jakim powinny odpowiadać wzorce pH podlegające kontroli metrologicznej, warunki właściwego ich stosowania, metody ich sprawdzania oraz okresy ważności dowodów kontroli metrologicznej.

§ 3. Zarządzenie wchodzi w życie po upływie 14 dni od dnia ogłoszenia.

Prezes
Głównego Urzędu Miar
Krzysztof Mordziński

Załącznik do zarządzenia nr 117
Prezesa Głównego Urzędu Miar
z dnia 6 października 1995 r. (poz. 115)

PRZEPISY METROLOGICZNE O WZORCACH pH ROZTWORÓW WODNYCH

Postanowienia ogólne

§ 1.1. Przepisy dotyczą wzorców pH roztworów wodnych, zwanych dalej „wzorcami”, które wyznaczają umowną skalę pH roztworów wodnych i są stosowane do wzorcowania pehametrów i sprawdzania elektrod stosowanych w pomiarach pH roztworów wodnych.

2. Pojęcie pH zdefiniowane jest wzorem:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}} = -\lg m_{\text{H}}\gamma_{\text{H}},$$

gdzie:

a_{H} - wartość liczbową molalnej aktywności jonów wodorowych, wyrażonej w $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,

m_{H} - wartość liczbową molalności jonów wodorowych, wyrażonej w $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,

γ_{H} - współczynnik aktywności jonów wodorowych.

3. Zasada pomiaru pH z zastosowaniem wzorców opiera się na metodzie pomiaru siły elektromotorycznej, zwanej dalej SEM, ogniwa z potencjałem dyfuzyjnym:

elektroda odniesienia | KCl, roztwór stężony || wzorzec S lub roztwór X | elektroda wskaźnikowa
i jest wyrażona wzorem:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{(E_s - E_x)F}{RT \ln 10},$$

gdzie:

$\text{pH}(S)$ - pH wzorca,

$\text{pH}(X)$ - pH roztworu badanego,

E_s - SEM ogniwa ze wzorcem,

E_x - SEM ogniwa z roztworem badanym,

R - stała gazowa równa $8,314\ 510\ 70\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

F - stała Faradaya równa $96\ 485,309\ 25\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$,

T - temperatura termodynamiczna.

Przykłady elektrody wskaźnikowej: elektroda szklana, elektroda wodorowa gazowa.

4. Wzorcami są roztwory odpowiednio dobranych substancji chemicznych w wodzie, odtwarzające wartości pH z określoną niepewnością i charakteryzujące się dużą pojemnością buforową.

5. Z uwagi na sposób wyznaczania wartości pH wzorce dzieli się na:

1) podstawowe, których wartości pH zostały wyznaczone metodą podstawową na stanowisku państwowego wzorca jednostki pH poprzez pomiar SEM ogniwa wodorowo-chlorosrebrowego bez potencjału dyfuzyjnego:



- 2) wtórne, których wartości pH zostały wyznaczone przez porównanie z wzorcami podstawowymi metodą pomiaru SEM ogniwa z potencjałem dyfuzyjnym:

elektroda odniesienia | KCl, roztwór stężony || wzorzec podstawowy lub wtórny | H₂ | Pt
albo

elektroda odniesienia | KCl, roztwór stężony || wzorzec podstawowy lub wtórny | elektroda szklana.

6. Wzorce powinny odpowiadać wymaganiom przepisów metrologicznych o wzorcach miar wielkości chemicznych i fizykochemicznych, jeżeli niniejsze przepisy nie stanowią inaczej.

Charakterystyka metrologiczna i techniczna wzorców

- § 2.1. Jako wzorce podstawowe ustala się:

- 1) wzorzec winianowy - roztwór wodny wodorowinianu potasowego C₂H₄O₂(COOK)(COOH), nasycony w temperaturze 25 °C,
- 2) wzorzec cytrynianowy, zawierający 0,05 mola cytrynianu dwuwodoropotasowego KH₂C₆H₅O₇ w 1 kg wody,
- 3) wzorzec ftalanowy, zawierający 0,05 mola wodoroftalanu potasowego C₆H₄(COOK)(COOH) w 1 kg wody,
- 4) wzorzec fosforanowy (1:1), zawierający 0,025 mola ortofosforanu jednopotasowego KH₂PO₄ i 0,025 mola ortofosforanu dwusodowego Na₂HPO₄ w 1 kg wody,
- 5) wzorzec fosforanowy (1:3,5), zawierający 0,008695 mola fosforanu jednopotasowego KH₂PO₄ i 0,03043 mola ortofosforanu dwusodowego Na₂HPO₄ w 1 kg wody,
- 6) wzorzec boraksowy, zawierający 0,01 mola czteroboranu sodowego Na₂B₄O₇·10H₂O w 1 kg wody,
- 7) wzorzec węglanowy, zawierający 0,025 mola wodorowęglanu sodowego NaHCO₃ i 0,025 mola węglanu sodowego Na₂CO₃ w 1 kg wody.

2. Wartości pH odtwarzane przez wzorce podstawowe w zależności od temperatury podane są w tablicy:

Temperatura °C	Wzorzec						
	winianowy	cytrynianowy	ftalanowy	fosforanowy (1 : 1)	fosforanowy (1 : 3,5)	boraksowy	węglanowy
0	-	3,863	4,000	6,984	7,534	9,464	10,317
5	-	3,840	3,998	6,951	7,500	9,395	10,245
10	-	3,820	3,997	6,923	7,472	9,332	10,179
15	-	3,802	3,998	6,900	7,448	9,276	10,118
20	-	3,788	4,001	6,881	7,429	9,225	10,062
25	3,557	3,776	4,005	6,865	7,413	9,180	10,012
30	3,552	3,766	4,011	6,853	7,400	9,139	9,966
35	3,549	3,759	4,018	6,844	7,389	9,102	9,925
38	3,548	-	4,022	6,840	7,384	9,081	-
40	3,547	3,753	4,027	6,838	7,380	9,068	9,889
45	3,547	3,750	4,038	6,834	7,373	9,038	9,856
50	3,549	3,749	4,050	6,833	7,367	9,011	9,828
55	3,554	-	4,064	6,834	-	8,985	-
60	3,560	-	4,080	6,836	-	8,962	-
70	3,580	-	4,116	6,845	-	8,921	-
80	3,609	-	4,159	6,859	-	8,885	-
90	3,650	-	4,21	6,877	-	8,850	-
95	3,674	-	4,24	6,886	-	8,833	-

3. Wartości pH wyznaczone dla poszczególnych partii wzorca mogą się różnić od wartości podanych w tablicy na ostatnim miejscu znaczącym.

- § 3. Wzorcami wtórnymi mogą być roztwory o składzie wymienionym w § 2 ust. 1 lub roztwory innych substancji w wodzie, spełniające warunek odpowiednio dużej pojemności buforowej, których wartości pH zostały wyznaczone w odniesieniu do wzorców podstawowych.

Przykłady: - roztwór zawierający 0,05 mola szczawianu trójwodoropotasowego $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 1 kg wody,
- nasycony w 25 °C roztwór wodorotlenku wapniowego.

- § 4.1. Niepewność rozszerzona wartości pH odtwarzanych przez wzorce podstawowe nie powinna być większa niż $\pm 0,02$, a przez wzorce wtórne - nie większa niż $\pm 0,1$, przy poziomie ufności 95 %.
2. Wzorce powinny odtwarzać wyznaczone wartości pH w granicach niepewności wymienionych w ust. 1 co najmniej przez sześć miesięcy.

Materiał i wykonanie wzorców

- § 5.1. Woda destylowana i dejonizowana używana do wykonania wzorców powinna mieć przewodność elektryczną właściwą nie większą niż $2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ w temperaturze 25 °C. W przypadku wzorców dla alkalicznego zakresu skali pH woda powinna być pozbawiona dwutlenku węgla poprzez nasylenie azotem lub argonem.
2. Substancje, wymienione w § 2 ust. 1 oprócz wody, stosowane do sporządzenia wzorców powinny charakteryzować się czystością określaną jako ułamek masowy głównego składnika nie mniejszą niż 99,5 %. Substancje te powinny być przechowywane w następujący sposób:
- 1) czteroboran sodowy dziesięciowodny - w eksykatorze nad nasyconym roztworem chlorku sodowego i sacharozy,
 - 2) pozostałe substancje - po wysuszeniu do stałej masy - w eksykatorach nad środkiem suszącym.
3. Wzorce należy sporządzać przez rozpuszczenie w wodzie odpowiednich ilości substancji wymienionych w § 2 ust. 1 i w § 3, w kolbach miarowych albo ważąc te substancje oraz ich roztwory.
4. Substancje chemiczne powinny być ważone z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 10^{-4}$ g, natomiast roztwory powinny być ważone z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 0,1$ g albo odmierzane z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 0,1$ ml.
5. W celu zabezpieczenia wzorców przed rozwojem bakterii należy po rozpuszczeniu substancji chemicznych dodać do nich substancję konserwującą lub przesączyć je przez sączonek bakteriologiczny.
6. Opakowanie wzorców powinny stanowić butelki polietylenowe lub wykonane ze szkła chemicznie odpornego, opakowanie wzorców alkalicznych tylko grubościennie butelki polietylenowe. Butelki szklane powinny być umieszczone w opakowaniu zewnętrznym z tektury lub tworzywa sztucznego.
7. Wytwórca powinien dołączyć do każdego wzorca świadectwo wzorca zawierające co najmniej: wartość pH w określonej temperaturze, granice niepewności, datę lub termin ważności wzorca oraz warunki przechowywania.

Metoda wyznaczania wartości pH wzorców podstawowych

- § 6.1. Wartości pH wzorców podstawowych należy wyznaczyć metodą pomiaru SEM ogniów wodorowo-chlorosrebrowych bez potencjału dyfuzyjnego, określonych w § 1 ust. 5 pkt 1, przez wykonanie serii pomiarów na stanowisku państwowego wzorca jednostki pH.
2. Do każdego pomiaru należy wykonać 5 porcji wzorca. Do poszczególnych porcji należy dodać chlorek potasu, o czystości wyrażonej jako ułamek masowy głównego składnika, nie mniejszej niż 99,95 %, w ilościach odpowiadających molalnościom: $0,005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0,0075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0,015 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0,02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, i zmierzyć wartości SEM ogniów pomiarowych zawierających poszczególne roztwory. SEM ogniów są określone wzorem Nernsta:

$$E = E^\circ - \frac{RT \ln 10}{F} \lg (a_{\text{H}} m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl}})_{m_{\text{Cl}}}$$

gdzie:

- E - SEM ogniwa pomiarowego,
 E° - potencjał standardowy elektrod chlorosrebrowych,

- γ_{Cl} - współczynnik aktywności jonów chlorkowych,
 m_{Cl} - wartość liczbową molalności jonów chlorkowych, wyrażonej w mol · kg⁻¹.

3. Na podstawie zmierzonych wartości SEM należy obliczyć wartości funkcji $-\lg(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})_{m_{\text{Cl}}}$ dla pięciu różnych wartości m_{Cl} , korzystając z przekształconej formy wzoru Nernsta:

$$-\lg(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})_{m_{\text{Cl}}} = \frac{(E - E^{\circ})F}{RT \ln 10} + \lg m_{\text{Cl}},$$

a następnie wyznaczyć metodą regresji liniowej wartość tej funkcji $-\lg(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})_0$ przy zerowej molalności jonów chlorkowych.

4. Wartość pH wzorca należy obliczyć według wzoru:

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})_0 + \lg \gamma_{\text{Cl}},$$

gdzie:

$$\lg \gamma_{\text{Cl}} = \frac{-A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}},$$

A, B, a - współczynniki Debye-Huckela,

$$Ba = 1,5 \text{ kg}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}},$$

I - siła jonowa badanego roztworu, obliczona według wzoru:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

m_i - molalność każdego rodzaju jonu zawartego we wzorcu,

z_i - liczba ładunków elementarnych jonu (wartościowość).

5. Niepewność wyznaczonej wartości pH wzorca należy obliczyć jako złożoną niepewność standardową u_c , biorąc pod uwagę niepewność standardową u_1 ekstrapolowanej wartości funkcji $-\lg(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})_0$ i niepewność standardową u_2 wynikającą z niepewności potencjału standardowego elektrod chlorosrebrowych:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2}.$$

6. Niepewność rozszerzoną wartości pH wzorca należy obliczyć przy poziomie ufności 95 %, posługując się wzorem:

$$U = k \cdot u_c,$$

gdzie k - współczynnik Studenta dla efektywnej liczby stopni swobody ν_{ef} , obliczonej według wzoru:

$$\nu_{\text{ef}} = \frac{u_c^4}{\sum \frac{u_i^4}{\nu_i}},$$

gdzie:

ν_i - liczba stopni swobody,

u_i - składowe niepewności standardowe.

- § 7.1. Trwałość wzorców należy ustalić podczas zatwierdzania typu, badając ich pH w okresie co najmniej sześciu miesięcy.
2. Do badań należy brać wzorec z jednej wielokrotnie otwieranej butelki oraz wzorec z butelek uprzednio nie otwieranych (zmagazynowany w kilku butelkach).

Metoda wyznaczania wartości pH wzorców wtórnych

- § 8.1. Wartości pH wzorców wtórnych należy wyznaczyć przez porównanie z wzorcem podstawowym. W tym celu należy zmierzyć SEM ogniwa z potencjałem dyfuzyjnym określonego w § 1 ust. 5 pkt 2, powtarzając pomiar co najmniej pięciokrotnie.

2. W pomiarach należy stosować następujące przyrządy pomiarowe i urządzenia pomocnicze:
 - 1) pehametr albo woltomierz pozwalający na pomiar napięcia z niepewnością standardową nie większą niż 0,2 mV, posiadający świadectwo uwierzytelnienia,
 - 2) elektrodę wodorową albo szklaną,
 - 3) elektrodę chlorosrebrową,
 - 4) termostat zapewniający stałość temperatury z odchyleniem $\pm 0,05$ °C,
 - 5) termometr z działką elementarną 0,1 °C, posiadający świadectwo uwierzytelnienia,
 - 6) wzorzec podstawowy, posiadający świadectwo uwierzytelnienia.
3. Wartość pH wzorca wtórnego należy obliczyć według wzoru:

$$\text{pH}(2) = \text{pH}(1) + \frac{(E_1 - E_2)F}{RT \ln 10} ,$$

gdzie indeks 1 odnosi się do wzorca podstawowego, indeks 2 do wzorca wtórnego.

4. Złożoną niepewność standardową wyznaczonej wartości pH wzorca należy obliczyć według wzoru:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} ,$$

gdzie:

- u_1 - niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu wyników pomiarów wartości E_1 ,
 - u_2 - niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu wyników pomiarów wartości E_2 ,
 - u_3 - niepewność standardowa wartości pH wzorca podstawowego,
 - u_4 - niepewność standardowa wynikająca z dokładności pehametru albo woltomierza.
5. Niepewność rozszerzoną U wartości pH wzorca należy obliczyć przy poziomie ufności 95 %, korzystając ze wzoru:

$$U = k \cdot u_c .$$

Wartość współczynnika k dla poziomu ufności 95 % i co najmniej dziesięciu pomiarów należy przyjąć równą 2, a dla co najmniej pięciu pomiarów - równą 2,8.

- § 9. Badanie trwałości wzorców należy wykonać zgodnie z § 7.

Oznaczenia i warunki właściwego stosowania

- §10.1. Na butelce ze wzorcem oraz na opakowaniu zewnętrznym powinna się znajdować etykieta, na której są podane co najmniej:
- 1) nazwa wzorca,
 - 2) wartość pH odtwarzana w określonej temperaturze,
 - 3) data lub okres ważności wzorca,
 - 4) numer serii,
 - 5) nazwa lub znak wytwórcy.
2. Wzorce powinny być stosowane do wzorcowania pehametrów i sprawdzania elektrod stosowanych w pomiarach pH roztworów wodnych w temperaturze, dla której jest podana wartość pH odtwarzana przez dany wzorzec.
 3. Wartości pH wzorca i badanej próbki nie powinny się różnić między sobą więcej niż o 2.
 4. Raz użyta porcja wzorca nie powinna być ponownie wlewana do butelki z wzorcem.
 5. Wzorce należy przechowywać w pomieszczeniach chłodnych i nienasłonecznionych; wzorce alkaliczne należy chronić przed dostępem dwutlenku węgla z powietrza.

Kontrola metrologiczna wzorców

- § 11.1. Dowodem kontroli metrologicznej jest decyzja o zatwierdzeniu typu albo decyzja o zatwierdzeniu typu i świadectwo uwierzytelnienia wzorca.
2. Okres ważności świadectwa uwierzytelnienia nie może być krótszy niż sześć miesięcy i dłuższy niż okres ważności wzorca, zależny jest od typu wzorca i podawany w świadectwie uwierzytelnienia.
 3. Świadectwo uwierzytelnienia traci ważność w przypadku:
 - 1) upływu okresu ważności,
 - 2) wystąpienia wyraźnego zmętnienia wzorca,
 - 3) stwierdzenia utraty parametrów metrologicznych.
 4. Termin, do którego wzorce zatwierdzonego typu mogą być wprowadzane do obrotu lub użytkowania, określony jest w decyzji o zatwierdzeniu typu.

116

ZARZĄDZENIE NR 118 PREZESA GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR z dnia 6 października 1995 r.

w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o klinicznych wzorcach pH

Na podstawie art. 8 pkt 1 i 2 ustawy z dnia 3 kwietnia 1993 r. Prawo o miarach (Dz. U. Nr 55, poz. 248) zarządza się, co następuje:

- § 1. Wprowadza się przepisy metrologiczne o klinicznych wzorcach pH, stanowiące załącznik do niniejszego zarządzenia.
- § 2. Przepisy metrologiczne określają wymagania, jakim powinny odpowiadać kliniczne wzorce pH podlegające kontroli metrologicznej, warunki właściwego ich stosowania, metody ich sprawdzania oraz okresy ważności dowodów kontroli metrologicznej.
- § 3. Zarządzenie wchodzi w życie po upływie 14 dni od dnia ogłoszenia.

Prezes
Głównego Urzędu Miar

Krzysztof Mordziński

Załącznik do zarządzenia nr 118
Prezesa Głównego Urzędu Miar
z dnia 6 października 1995 r. (poz. 116)

PRZEPISY METROLOGICZNE O KLINICZNYCH WZORCACH pH

Postanowienia ogólne

- § 1.1. Przepisy dotyczą klinicznych wzorców pH, stosowanych do wzorcowania przyrządów do pomiarów pH i sprawdzania równowagi kwasowo-zasadowej krwi.
2. Kliniczne wzorce pH, zwane dalej „wzorcami”, są to wzorce pH o tak dobranym składzie, aby ich wartość pH i siła jonowa były bliskie wartości pH i sile jonowej krwi.
3. Wzorce powinny odpowiadać wymaganiom przepisów metrologicznych o wzorcach miar wielkości chemicznych i fizykochemicznych oraz przepisów metrologicznych o wzorcach pH roztworów wodnych, jeżeli niniejsze przepisy nie stanowią inaczej.

Charakterystyka metrologiczna i techniczna wzorców

§ 2.1. Jako wzorce ustala się dwa roztwory ortofosforanu dwusodowego Na_2HPO_4 i ortofosforanu jednopotasowego KH_2PO_4 w wodzie.

2. Skład, wartości pH oraz wartości siły jonowej wzorców podane są w tablicy:

Lp.	Skład				pH w temperaturze 37 °C	Siła jonowa mol/kg
	mol/kg		g/kg			
	KH_2PO_4	Na_2HPO_4	KH_2PO_4	Na_2HPO_4		
1	0,025	0,025	3,402 2	3,549 0	6,841	0,1
2	0,008 695	0,030 43	1,183 3	4,319 8	7,386	0,1

3. Wartości pH wyznaczone dla poszczególnych partii wzorców mogą różnić się od wartości podanych w ust. 2 (tablica) nie więcej niż $\pm 0,003$.
4. Niepewność rozszerzona wartości pH odtwarzanych przez wzorce nie powinna być większa niż $\pm 0,005$ przy poziomie ufności 95 %.
5. Wzorce powinny odtwarzać wyznaczone wartości pH w granicach niepewności wymienionych w ust. 4 co najmniej przez sześć miesięcy.

Materiał i wykonanie

- § 3.1. Ortofosforan dwusodowy i ortofosforan jednopotasowy potrzebne do sporządzenia wzorców powinny mieć czystość określoną jako ułamek masowy głównego składnika nie mniejszą niż 99,95 %. Związki te powinny być przed użyciem wysuszone do stałej masy i przechowywane nad środkiem suszącym w eksykatorze.
2. Woda destylowana i dejonizowana używana do sporządzenia wzorców powinna mieć przewodność elektryczną właściwą nie większą niż $2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ i być pozbawiona dwutlenku węgla przez nasycenie jej azotem lub argonem.
3. Wzorce należy sporządzać, ważąc fosforan dwusodowy i fosforan jednopotasowy oraz ich roztwór. Fosforany te powinny być ważone z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 10^{-4} \text{ g}$, natomiast roztwory - z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 0,1 \text{ g}$.
4. Po rozpuszczeniu fosforanów należy do wzorców dodać substancję konserwującą i przesączyć je przez sączek bakteriologiczny o średnicy porów $0,2 \mu\text{m}$.
5. Opakowanie wzorców powinny stanowić butelki polietylenowe lub wykonane ze szkła chemicznie odporne. W przypadku stosowania opakowań szklanych ich wewnętrzna powierzchnia powinna być zabezpieczona przed oddziaływaniem roztworu przez pokrycie silikonową warstwą ochronną.
6. Wszystkie czynności związane z rozlewaniem wzorców do butelek należy wykonać w atmosferze gazu obojętnego azotu lub argonu.
7. Wytwórca powinien dołączyć do każdego wzorca świadectwo wzorca zawierające co najmniej: wartość pH w temperaturze 37 °C, granice niepewności, datę lub termin ważności wzorca oraz warunki przechowywania.

Metody wyznaczania wartości pH wzorców

- § 4. Wartości pH wzorców należy wyznaczać w temperaturze $37 \text{ °C} \pm 0,02 \text{ °C}$ metodą podstawową poprzez pomiar siły elektromotorycznej ogniwa wodorowo-chlorosrebrowego bez potencjału dyfuzyjnego lub przez porównanie z wzorcem podstawowym metodami określonymi w przepisach metrologicznych o wzorcach pH roztworów wodnych.
- § 5. Badanie trwałości wzorca należy wykonać zgodnie z przepisami metrologicznymi o wzorcach pH roztworów wodnych.

Oznaczenia i warunki właściwego stosowania

- § 6.1. Na butelce z wzorcem powinna być umieszczona etykieta, na której są podane: nazwa wzorca, wartość pH odtwarzana przez wzorzec w temperaturze 37 °C i jej niepewność, data lub okres ważności wzorca, numer serii, nazwa wytwórcy.
2. Wzorce powinny być stosowane w temperaturze 37 °C.
 3. Wzorce są przeznaczone do jednorazowego użytku. W przypadku stosowania wzorców do wzorcowania przyrządów automatycznych butelka z wzorcem raz wstawiona do przyrządu nie powinna być z niego wyjmowana i wstawiana ponownie.

Kontrola metrologiczna wzorców

- § 7.1. Dowodem kontroli metrologicznej jest decyzja o zatwierdzeniu typu albo decyzja o zatwierdzeniu typu i świadectwo uwierzytelnienia wzorca.
2. Okres ważności świadectwa uwierzytelnienia nie może być krótszy niż sześć miesięcy i dłuższy niż okres ważności wzorca, podawany jest w świadectwie uwierzytelnienia.
 3. Świadectwo uwierzytelnienia traci ważność w przypadku:
 - 1) upływu okresu ważności,
 - 2) wystąpienia wyraźnego zmętnienia wzorca,
 - 3) stwierdzenia utraty parametrów metrologicznych.
 4. Termin, do którego wzorce zatwierdzonego typu mogą być wprowadzane do obrotu lub użytkowania, określony jest w decyzji o zatwierdzeniu typu.

117

ZARZĄDZENIE NR 119 PREZESA GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR z dnia 6 października 1995 r.

w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o wzorcach pH roztworów z rozpuszczalnikiem wodno-etanolowym i z rozpuszczalnikiem wodno-metanolowym

Na podstawie art. 8 pkt 1 i 2 ustawy z dnia 3 kwietnia 1993 r. Prawo o miarach (Dz. U. Nr 55, poz. 248) zarządza się, co następuje:

- § 1. Wprowadza się przepisy metrologiczne o wzorcach pH roztworów z rozpuszczalnikiem wodno-etanolowym i z rozpuszczalnikiem wodno-metanolowym, stanowiące załącznik do niniejszego zarządzenia.
- § 2. Przepisy metrologiczne określają wymagania, jakim powinny odpowiadać wzorce pH roztworów z rozpuszczalnikiem wodno-etanolowym i z rozpuszczalnikiem wodno-metanolowym podlegające kontroli metrologicznej, warunki właściwego ich stosowania, metody ich sprawdzania oraz okresy ważności dowodów kontroli metrologicznej.
- § 3. Zarządzenie wchodzi w życie po upływie 14 dni od dnia ogłoszenia.

Prezes
Głównego Urzędu Miar
Krzysztof Mordziński

Załącznik do zarządzenia nr 119
Prezesa Głównego Urzędu Miar
z dnia 6 października 1995 r. (poz. 117)

PRZEPISY METROLOGICZNE O WZORCACH pH ROZTWORÓW Z ROZPUSZCZALNIKIEM WODNO-ETANOLOWYM I Z ROZPUSZCZALNIKIEM WODNO-METANOLOWYM

Postanowienia ogólne

- § 1.1. Przepisy dotyczą wzorców pH roztworów z rozpuszczalnikiem wodno-etanolowym i z rozpuszczalnikiem wodno-metanolowym, zwanych dalej „wzorcami”, które wyznaczają skale ^spH tych roztworów i są stosowane do wzorcowania pehametrów i sprawdzania elektrod szklanych.
2. Wzorcami są roztwory odpowiednio dobranych substancji chemicznych w rozpuszczalniku „s”, odtwarzające wartości ^spH z określoną niepewnością i charakteryzujące się odpowiednio dużą pojemnością buforową. Lewy górny indeks „s” przy symbolu pH oraz przy symbolach innych wielkości oznacza, że wielkości te odnoszą się do roztworów z rozpuszczalnikiem innym niż woda.
 3. Substancja wzorcowa jest to substancja o ściśle określonym składzie chemicznym, której własności są na tyle dokładnie znane, że może posłużyć do sporządzenia wzorca.
 4. Wzorce powinny odpowiadać wymaganiom przepisów metrologicznych o wzorcach miar wielkości chemicznych i fizykochemicznych oraz przepisów metrologicznych o wzorcach pH roztworów wodnych, jeżeli przepisy niniejsze nie stanowią inaczej.
- § 2.1. ^spH w rozpuszczalniku „s” zdefiniowane jest wzorem:

$$^s\text{pH} = -\lg^s a_{\text{H}} = -\lg(m_{\text{H}}^s \gamma_{\text{H}}^s),$$

gdzie:

- $^s a_{\text{H}}$ - wartość liczbowa molalnej aktywności jonów wodorowych w roztworze z rozpuszczalnikiem „s”,
 - $^s m_{\text{H}}$ - wartość liczbowa molalności jonów wodorowych w roztworze z rozpuszczalnikiem „s”,
 - $^s \gamma_{\text{H}}$ - współczynnik aktywności jonów wodorowych w roztworze z rozpuszczalnikiem „s”.
2. Zakres skali ^spH określa ujemny logarytm dziesiętny wartości liczbowej iloczynu jonowego rozpuszczalnika ^spK . Roztwór obojętny określony jest przez $^s\text{pH} = \frac{1}{2}^s\text{pK}$.

Przykład:

Zakres skali ^spH w etanolu jest od 0 do 19,5. Roztwór obojętny określony jest przez $^s\text{pH} = 9,75$, zakres skali ^spH w metanolu jest od 0 do 16,7. Roztwór obojętny określony jest przez $^s\text{pH} = 8,35$.

- § 3. Ze względu na sposób wyznaczania wartości ^spH wzorce dzieli się na:
- 1) podstawowe, dla których wartości ^spH wyznaczono metodą bezwzględną na stanowisku państwowego wzorca jednostki pH poprzez pomiar siły elektromotorycznej, zwanej dalej SEM, ogniwa wodorowo-chlorosrebrowego bez potencjału dyfuzyjnego:

$$\text{Pt} \mid \text{H}_2 (\text{g}, p = 101325 \text{ Pa}) \mid \text{wzorzec}, \text{Cl}^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag},$$
 - 2) wtórne, dla których wartości ^spH wyznaczono przez porównanie z wzorcami podstawowymi metodą pomiaru SEM ogniwa z potencjałem dyfuzyjnym:
 elektroda odniesienia $\mid \text{KCl}$, roztwór w rozpuszczalniku „s” \parallel wzorzec podstawowy lub wtórny $\mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}$.

Charakterystyka metrologiczna i techniczna wzorców

- § 4.1. Jako wzorce podstawowe ustala się roztwory wodorofalanu potasu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$ o molalności $0,05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ w mieszaninach etanolu z wodą albo metanolu z wodą. Wartości ^spH tych wzorców podane są w tablicy:

Ułamek masowy etanolu w rozpuszczalniku	^s pH w temperaturze 25 °C	Ułamek masowy metanolu w rozpuszczalniku	^s pH w temperaturze 25 °C
10 %	4,24	10 %	4,24
20 %	4,51	20 %	4,47
40 %	4,98	50 %	5,12
50 %	5,18	64 %	5,47
70 %	5,47	84,2 %	6,23

2. Wartości ^spH wyznaczone dla poszczególnych partii wzorca mogą się różnić od wartości podanych w tablicy na ostatnim miejscu znaczącym.
3. Wzorcami wtórnymi mogą być roztwory wodoroftalanu potasu o molalności 0,05 mol · kg⁻¹ w mieszaninach etanolu z wodą albo metanolu z wodą lub roztwory innych substancji w tych rozpuszczalnikach, charakteryzujące się odpowiednio dużą pojemnością buforową, których ^spH zostało wyznaczone w odniesieniu do wzorców podstawowych.
4. Niepewność rozszerzona wartości ^spH odtwarzanych przez wzorce podstawowe nie powinna być większa niż ± 0,05, odtwarzanych przez wzorce wtórne - nie większa niż ± 0,1 przy poziomie ufności 95 %.
5. Wzorce powinny odtwarzać wyznaczone wartości pH w granicach niepewności wymienionych w ust. 4 co najmniej przez sześć miesięcy.

Materiał i wykonanie

- § 5.1. Wyjściowe substancje chemiczne potrzebne do sporządzenia wzorców stanowią:
- 1) woda destylowana,
 - 2) etanol albo metanol,
 - 3) wodoroftalan potasu albo inne substancje wzorcowe.
2. Woda destylowana używana do wykonania wzorców powinna mieć przewodność elektryczną właściwą w temperaturze 25 °C nie większą niż $2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.
 3. Etanol nie powinien zawierać zanieczyszczeń innych niż woda więcej niż 0,05 % masy etanolu, w tym wolnych kwasów - nie więcej niż 0,015 % masy etanolu.
 4. Metanol nie powinien zawierać zanieczyszczeń innych niż woda więcej niż 0,05 % masy metanolu, w tym wolnych kwasów - nie więcej niż 0,015 % masy metanolu.
 5. Substancje wzorcowe powinny się charakteryzować czystością określoną jako ułamek masowy głównego składnika nie mniejszą niż 99,5 %.
 6. Wykonanie wzorców obejmuje następujące czynności:
 - 1) przygotowanie substancji wyjściowych,
 - 2) przygotowanie rozpuszczalnika w postaci mieszanin etanolu z wodą albo metanolu z wodą, o określonym składzie,
 - 3) sporządzenie roztworu,
 - 4) wyznaczenie wartości ^spH,
 - 5) opakowanie, oznaczenie i dokumentowanie wzorca.
 7. Przygotowanie substancji wyjściowych polega na takim ich oczyszczeniu, aby spełnione były wymagania podane w ust. 2 - 5.
 8. Mieszaniny etanolu z wodą albo metanolu z wodą należy wykonać kontrolując ich skład z względną niepewnością standardową nie większą niż ± 0,01 %, poprzez pomiar gęstości za pomocą wzorcowych areometrów, albo przez pomiar zawartości wody w mieszaninach dowolną metodą analityczną.

9. Roztwory należy wykonać przez rozpuszczenie odpowiednich ilości substancji wzorcowych w rozpuszczalniku przygotowanym zgodnie z ust. 8. Aby wykonać roztwór wodoroftalanu potasu o molalności $0,05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, należy odważyć 10,211 g wodoroftalanu potasu i rozpuścić go w 1000 g rozpuszczalnika albo odważyć 10,120 g wodoroftalanu potasu i rozpuścić go w takiej ilości rozpuszczalnika, aby otrzymać 1 l roztworu.
10. Substancje wzorcowe powinny być ważone z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 10^{-4}$ g, natomiast roztwory powinny być ważone z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 0,1$ g lub odmierzane z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 0,1$ ml.
11. Opakowanie wzorców powinny stanowić szczelnie zamknięte butelki lub zatopione ampułki ze szkła chemicznie odpornego. Butelki lub ampułki powinny być umieszczone w opakowaniu zewnętrznym z tektury lub tworzywa sztucznego.
12. Wytwórca powinien dołączyć do każdego wzorca świadectwo wzorca zawierające co najmniej: wartość pH w określonej temperaturze, granice niepewności, datę lub termin ważności wzorca oraz warunki przechowywania.

Metoda wyznaczania wartości ^spH wzorców podstawowych

- § 6.1. Wartości ^spH wzorców podstawowych należy wyznaczyć metodą pomiaru SEM ogniwa wodorowo-chlorosrebrowego bez potencjału dyfuzyjnego przez wykonanie serii pomiarów na stanowisku państwowego wzorca jednostki pH, zgodnie z metodą określoną w przepisach metrologicznych o wzorcach pH roztworów wodnych.
2. SEM należy mierzyć z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 0,01$ mV.
 3. W obliczeniach należy stosować wartości funkcji $-\lg^s \gamma_{\text{Cl}}$, obliczone według wzoru:

$$-\lg^s \gamma_{\text{Cl}} = \frac{{}^s A I^{\frac{1}{2}}}{1 + {}^s a {}^s B I^{\frac{1}{2}}},$$

gdzie:

- $^s \gamma$ - współczynnik aktywności jonów chlorkowych,
- $^s a, {}^s A, {}^s B$ - współczynniki równania Debye-Huckela zależne od temperatury i rodzaju rozpuszczalnika,
- ${}^s a {}^s B = 1,5 \left(\frac{\epsilon {}^s \rho}{\epsilon_s \rho} \right)^{\frac{1}{2}},$
- ϵ - stała dielektryczna wody w temperaturze T ,
- ${}^s \epsilon$ - stała dielektryczna rozpuszczalnika „s” w temperaturze T ,
- ρ - gęstość wody w temperaturze T ,
- ${}^s \rho$ - gęstość rozpuszczalnika „s” w temperaturze T ,
- I - siła jonowa roztworu.

4. Złożoną niepewność standardową u_c wyznaczonej wartości ^spH należy obliczyć uwzględniając niepewność standardową u_1 wartości funkcji $-\lg(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})_0$, niepewność standardową u_2 wynikającą z niepewności potencjału standardowego E° elektrod chlorosrebrowych i niepewność standardową u_3 wynikającą z niepewności funkcji $-\lg^s \gamma_{\text{Cl}}$:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}.$$

5. Niepewność rozszerzoną U należy obliczyć przez pomnożenie niepewności złożonej przez współczynnik k Studenta dla poziomu ufności 95 %.
- § 7. Badanie trwałości wzorców podstawowych należy wykonać zgodnie z przepisami o wzorcach pH roztworów wodnych.

Metoda wyznaczania wartości $^{\circ}\text{pH}$ wzorców wtórnych

- § 8.1. Wartości $^{\circ}\text{pH}$ wzorców wtórnych należy wyznaczyć przez porównanie z wzorcem podstawowym metodą określoną w przepisach metrologicznych o wzorcach pH roztworów wodnych, stosując ogniwo z potencjałem dyfuzyjnym zawierające elektrody wodorową i chlorosrebrową, połączone kluczem elektrolitycznym, przedstawione w § 3 pkt 2.
2. W pomiarach należy stosować:
- 1) pehametr albo woltomierz charakteryzujący się niepewnością standardową nie większą niż $\pm 0,2 \text{ mV}$, posiadający świadectwo uwierzytelnienia,
 - 2) wzorzec pH podstawowy z tym samym rozpuszczalnikiem co wtórny,
 - 3) elektrodę chlorosrebrową zanurzoną w roztworze chlorku potasu z tym samym rozpuszczalnikiem co wzorce podstawowy i wtórny,
 - 4) klucz elektrolityczny wypełniony roztworem chlorku potasu z tym samym rozpuszczalnikiem co wzorce pierwotny i wtórny,
 - 5) termostat do ustalenia temperatury w czasie pomiaru z niepewnością standardową nie większą niż $\pm 0,05 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
 - 6) termometr z działką elementarną o wartości $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, posiadający świadectwo uwierzytelnienia.
- § 9. Badanie trwałości wzorców wtórnych należy wykonać zgodnie z przepisami metrologicznymi o wzorcach pH roztworów wodnych.

Oznaczenia i warunki właściwego stosowania

- § 10.1. Na butelce z wzorcem oraz na opakowaniu zewnętrznym powinna znajdować się etykieta, na której są podane co najmniej:
- 1) nazwa wzorca,
 - 2) wartość $^{\circ}\text{pH}$ w określonej temperaturze,
 - 3) data lub okres ważności wzorca,
 - 4) numer serii,
 - 5) nazwa lub znak wytwórcy.
2. Wzorce powinny być stosowane do wzorcowania pehametrów i pomiaru $^{\circ}\text{pH}$ roztworów z takim samym rozpuszczalnikiem tylko w temperaturze, dla której jest podana wartość ich $^{\circ}\text{pH}$.
3. Raz użyta porcja wzorca nie powinna być ponownie wlewana do butelki z wzorcem.

Kontrola metrologiczna wzorców

- § 11.1. Dowodem kontroli metrologicznej jest decyzja o zatwierdzeniu typu albo decyzja o zatwierdzeniu typu i świadectwo uwierzytelnienia wzorca.
2. Okres ważności świadectwa uwierzytelnienia nie może być krótszy niż sześć miesięcy i dłuższy niż okres ważności wzorca, zależny jest od typu wzorca i podawany jest w świadectwie uwierzytelnienia.
3. Świadectwo uwierzytelnienia traci ważność w przypadku:
- 1) upływu okresu ważności,
 - 2) wystąpienia wyraźnego zmętnienia wzorca,
 - 3) stwierdzenia utraty parametrów metrologicznych.
4. Termin, do którego wzorce zatwierdzonego typu mogą być wprowadzane do obrotu lub użytkowania podany jest w decyzji o zatwierdzeniu typu.

118

ZARZĄDZENIE NR 120
PREZESA GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR
z dnia 6 października 1995 r.

w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o wzorcach przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów (konduktometrycznych)

Na podstawie art. 8 pkt 1 i 2 ustawy z dnia 3 kwietnia 1993 r. Prawo o miarach (Dz. U. nr 55, poz. 248) zarządza się, co następuje:

- § 1. Ustala się przepisy metrologiczne o wzorcach przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów (konduktometrycznych), stanowiące załącznik do niniejszego zarządzenia.
- § 2. Przepisy metrologiczne określają wymagania, jakim powinny odpowiadać wzorce przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów podlegające kontroli metrologicznej, warunki właściwego ich stosowania, metody ich sprawdzania oraz okresy ważności dowodów kontroli metrologicznej.
- § 3. Zarządzenie wchodzi w życie po upływie 14 dni od dnia ogłoszenia.

Prezes
Głównego Urzędu Miar
Krzysztof Mordziński

Załącznik do zarządzenia nr 120
Prezesa Głównego Urzędu Miar
z dnia 6 października 1995 r. (poz. 118)

PRZEPISY METROLOGICZNE O WZORCACH PRZEWODNOŚCI
ELEKTRYCZNEJ WŁAŚCIWEJ ELEKTROLITÓW
(KONDUKTOMETRYCZNYCH)

Postanowienia ogólne

- § 1.1. Przepisy dotyczą wzorców przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów (konduktometrycznych), zwanych dalej „wzorcami”, stosowanych do wyznaczania stałych K czujników konduktometrycznych i sprawdzania konduktometrów.
- 2. Wzorce są roztworami chlorku potasu albo chlorku sodu w wodzie lub w etanolu odtwarzającymi wartości przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów z określoną niepewnością.
- 3. W zależności od sposobu wyznaczenia wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorce dzieli się na:
 - 1) podstawowe, którym przypisano wartości przewodności elektrycznej właściwej na podstawie standardowych danych odniesienia ustalonych w zaleceniu OIML Nr 56 z 1981 r. i precyzyjnej procedury wykonania wzorców; wzorce te są roztworami chlorku potasu w wodzie,
 - 2) wtórne, dla których wartości przewodności elektrycznej właściwej wyznaczono w odniesieniu do wzorców podstawowych; wzorce te są roztworami chlorku potasu albo chlorku sodu w wodzie lub etanolu.
- 4. Wzorce powinny odpowiadać wymaganiom przepisów metrologicznych o wzorcach miar wielkości chemicznych i fizykochemicznych, jeżeli niniejsze przepisy nie stanowią inaczej.

Charakterystyka metrologiczna i techniczna wzorców

§ 2.1. Wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorców podstawowych w różnych temperaturach oraz ich skład podane są w tablicy:

Symbol wzorca	Skład* masa KCl w 1000 g roztworu g	Przewodność elektryczna właściwa**, $S \cdot cm^{-1}$ w temperaturze:		
		0 °C	18 °C	25 °C
1 D	71,1352	6,514	9,781	11,131
0,1 D	7,41913	0,7134	1,1163	1,2852
0,01 D	0,74526	0,07733	0,12201	0,14083
0,005 D	0,37329			0,07182
0,002 D	0,14932			0,02916
0,001 D	0,07466			0,01469

* Podane wartości dotyczą masy soli i roztworów w próżni.
** Wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorców nie zawierają przewodności elektrycznej właściwej wody.

- Zakres pomiarowy wzorców wtórnych wynosi od $0,0005 S \cdot m^{-1}$ do $11 S \cdot m^{-1}$. Zawartość chlorku sodu albo chlorku potasu w roztworach stanowiących wzorce wtórne, wyrażona w ułamkach masowych, zawiera się w granicach od 0,001 % do 9 %. Wartości przewodności elektrycznej właściwej i ich niepewności powinny być ustalane każdorazowo w wyniku pomiaru.
- Wzorce wtórne o wartościach przewodności elektrycznej właściwej mniejszych niż $0,01 S \cdot m^{-1}$ są to roztwory chlorku potasu albo chlorku sodu w etanolu.
- Niepewność rozszerzona wartości przewodności elektrycznej właściwej odtwarzanych przez wzorce podstawowe nie powinna być większa niż $\pm 0,2 \%$, a przez wzorce wtórne - nie większa niż $\pm 2 \%$, przy poziomie ufności 95 %.
- Niepewność rozszerzona przewodności elektrycznej właściwej wzorców podstawowych, wykonanych zgodnie z § 2 i 3, wynosi $\pm 0,1 \%$, przy poziomie ufności 95 %. Przy oszacowaniu niepewności uwzględniono niepewność danych odniesienia, niepewność wynikającą z metody wykonania wzorców i niepewność związaną z możliwością zmian zachodzących w czasie przechowywania.
- Stabilność wzorców powinna wynosić co najmniej sześć miesięcy.

Materiał i wykonanie wzorców

- § 3.1. Woda powinna być destylowana lub dejonizowana i destylowana, tak aby jej przewodność elektryczna właściwa nie była większa niż $2 \cdot 10^{-4} S \cdot m^{-1}$ w temperaturze 25 °C.
- Etanol powinien charakteryzować się przewodnością elektryczną właściwą nie większą niż $10^{-4} S \cdot m^{-1}$ w temperaturze 25 °C.
 - Chlorek potasu powinien się charakteryzować:
 - czystością określoną jako ułamek masowy głównego składnika, nie mniejszą niż 99,95 %,
 - zawartością substancji nierozpuszczalnych w wodzie nie większą niż 0,02 %,
 - odczyнем obojętnym w granicach $pH \pm 1$, w roztworze nasyconym.
 - Wzorce podstawowe powinny być wykonywane metodą wagową. Chlorek potasu powinien być ważony z niepewnością standardową $\pm 10^{-4} g$ w przypadku wzorców oznaczonych symbolami: 1 D, 0,1 D i 0,01 D oraz z niepewnością standardową $\pm 10^{-5} g$ w przypadku wzorców oznaczonych symbolami: 0,005 D, 0,002 D i 0,001 D. Roztwór powinien być ważony z niepewnością standardową $\pm 10^{-2} g$.
 - Masy chlorku potasu i roztworów ważone w danych warunkach ciśnienia i temperatury w celu wykonania wzorców podstawowych należy skorygować przez dodanie do mas podanych w § 2 ust. 1 (tablica) poprawek na wypór powietrza.

6. Wytwórca powinien dołączyć do każdego wzorca świadectwo wzorca zawierające co najmniej: wartość przewodności elektrycznej właściwej w określonej temperaturze, granice niepewności, datę lub termin ważności wzorca oraz warunki przechowywania.
7. Opakowanie wzorców powinny stanowić butelki polietylenowe lub ze szkła chemicznie odpornego. Butelki szklane powinny być umieszczone w opakowaniu zewnętrznym z tektury lub tworzywa sztucznego.

Metody wyznaczania wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorców

- § 4.1. Wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorców podstawowych nie podlegają sprawdzaniu, są ustalane na podstawie danych odniesienia i procedury wykonania.
2. Ustalenie lub sprawdzenie wartości przewodności elektrycznej właściwej κ wzorców wtórnych należy wykonać przez pomiar ich przewodności elektrycznej G według wzoru:

$$\kappa = KG ,$$

gdzie K - stała czujnika konduktometrycznego.

3. Do pomiarów należy stosować następujące przyrządy pomiarowe i urządzenia pomocnicze:
 - 1) przyrząd do pomiaru przewodności elektrycznej elektrolitów charakteryzujący się niepewnością standardową nie większą niż $\pm 1\%$ z czujnikiem konduktometrycznym, którego stała K została wyznaczona przy użyciu wzorców podstawowych; przyrząd i wzorce powinny posiadać świadectwo uwierzytelnienia,
 - 2) termostat pozwalający na ustalenie temperatury w czasie pomiarów z niepewnością standardową nie przekraczającą granic $\pm 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 - 3) termometry do pomiaru temperatury badanego wzorca oraz cieczy w termostacie z działką elementarną $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, posiadające świadectwo uwierzytelnienia.
4. Sposób postępowania powinien być następujący:
 - 1) czujnik konduktometryczny przepłukać kilkakrotnie badanym wzorcem, wypełnić wzorcem i umieścić w termostacie,
 - 2) temperaturę w termostacie wyregulować tak, by jej wahania nie przekraczały $\pm 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 - 3) w badanym roztworze umieścić termometr, odczekać aż temperatura osiągnie żadaną wartość, i zmierzyć przewodność elektryczną G wzorca,
 - 4) pomiar powtórzyć dziesięciokrotnie,
 - 5) obliczyć:
 - wartość przewodności elektrycznej właściwej κ wzorca według § 4 ust. 2, biorąc do obliczeń wartość średnią arytmetyczną zmierzonych wartości G ,
 - niepewność rozszerzoną U wyznaczonej wartości κ przy poziomie ufności 95 % według wzoru:

$$U = 2\sqrt{\left(\frac{\partial\kappa}{\partial K}\right)^2 u_1^2 + \left(\frac{\partial\kappa}{\partial G}\right)^2 u_2^2 + \left(\frac{\partial\kappa}{\partial G}\right)^2 u_3^2 + \left(\frac{\partial\kappa}{\partial T}\right)^2 u_4^2 + \left(\frac{\partial\kappa}{\partial T}\right)^2 u_5^2} ,$$

gdzie:

- u_1 - niepewność standardowa wartości stałej K ,
- u_2 - niepewność standardowa zmierzonej wartości G wynikająca z rozrzutu wyników pomiarów,
- u_3 - niepewność standardowa zmierzonej wartości G wynikająca z dokładności przyrządu pomiarowego,
- u_4 - niepewność standardowa pomiaru temperatury,
- u_5 - niepewność standardowa wartości temperatury wynikająca z jej niestałości.

- § 5. Badanie stabilności wzorców należy wykonać podczas badań związanych z zatwierdzeniem typu, mierząc przewodność elektryczną właściwą wzorców w okresie co najmniej sześciu miesięcy.

Oznaczenia i warunki właściwego stosowania

- § 6.1. Na butelce z wzorcem oraz na opakowaniu zewnętrznym powinna się znajdować etykieta zawierająca co najmniej:
- 1) wartość przewodności elektrycznej właściwej wzorca w określonej temperaturze,
 - 2) datę lub okres ważności wzorca,
 - 3) numer serii,
 - 4) nazwę lub znak wytwórcy.
2. Wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorców stosowanych do wyznaczania stałych K czujników konduktometrycznych powinny być zbliżone do wartości przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów, mierzonych przy użyciu tych czujników.
3. Dopuszcza się stosowanie wzorca o symbolu 0,001 D do wyznaczania stałych czujników konduktometrycznych używanych do pomiarów mniejszych wartości przewodności elektrycznej właściwej.
4. Wzorce mogą być stosowane tylko w temperaturach, dla których są podane wartości przewodności elektrycznej właściwej odtwarzane przez wzorce.
5. Raz użyta porcja wzorca nie powinna być ponownie wlewana do butelki z wzorcem.

Kontrola metrologiczna wzorców

- § 7.1. Dowodem kontroli metrologicznej jest decyzja o zatwierdzeniu typu albo decyzja o zatwierdzeniu typu i świadectwo uwierzytelnienia wzorca.
2. Okres ważności świadectwa uwierzytelnienia nie może być krótszy niż sześć miesięcy i dłuższy niż okres ważności wzorca, zależny jest od typu wzorca i podawany jest w świadectwie uwierzytelnienia.
3. Świadectwo uwierzytelnienia traci ważność w przypadku:
- 1) upływu okresu ważności,
 - 2) wystąpienia wyraźnego zmętnienia wzorca,
 - 3) stwierdzenia utraty parametrów metrologicznych.
4. Termin, do którego wzorce zatwierdzonego typu mogą być wprowadzane do obrotu lub użytkowania, określony jest w decyzji o zatwierdzeniu typu.

119

**ZARZĄDZENIE NR 121
PREZESA GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR
z dnia 6 października 1995 r.**

**w sprawie wprowadzenia instrukcji sprawdzania konduktometrów
i czujników konduktometrycznych**

Na podstawie art. 8 pkt 2 ustawy z dnia 3 kwietnia 1993 r. Prawo o miarach (Dz. U. Nr 55, poz. 248) zarządza się, co następuje:

- § 1. Wprowadza się instrukcję sprawdzania konduktometrów i czujników konduktometrycznych, stanowiącą załącznik do niniejszego zarządzenia.
- § 2. Instrukcja sprawdzania określa metody sprawdzania właściwości konduktometrów i czujników konduktometrycznych, które powinny odpowiadać wymaganiom określonym w normach badań i dokumentach wytwórcy.
- § 3. Zarządzenie wchodzi w życie po upływie 14 dni od dnia ogłoszenia.

Prezes
Głównego Urzędu Miar

Krzysztof Mordziński

Załącznik do zarządzenia nr 121
Prezesa Głównego Urzędu Miar
z dnia 6 października 1995 r. (poz. 119)

**INSTRUKCJA SPRAWDZANIA KONDUKTOMETRÓW I CZUJNIKÓW
KONDUKTOMETRYCZNYCH**

Postanowienia ogólne

- § 1.1. Instrukcja dotyczy sprawdzania konduktometrów przeznaczonych do pomiaru przewodności elektrycznej właściwej roztworów elektrolitów, działających w warunkach bezpośredniego kontaktu elektrod pomiarowych współpracującego czujnika konduktometrycznego z badanym elektrolitem i z zastosowaniem napięcia przemiennego przykładanego do tych elektrod.
2. Konduktometry powinny odpowiadać wymaganiom norm:
 - 1) PN-73/T-06500/09 Elektroniczne przyrządy pomiarowe. Napisy i oznaczenia,
 - 2) PN-84/T-06500/05 Elektroniczne przyrządy pomiarowe. Wymagania i badania dotyczące bezpieczeństwa obsługi,
 - 3) PN-89/T-06500/06 Elektroniczne przyrządy pomiarowe. Wymagania i badania klimatyczne.
3. Właściwości metrologiczne konduktometrów powinny być zgodne z właściwościami określonymi w dokumentach wytwórcy, w tym instrukcji obsługi, dostarczanych wraz z wnioskiem o zatwierdzenie typu, zgodnie z zarządzeniem Prezesa Głównego Urzędu Miar w sprawie określenia przyrządów pomiarowych podlegających zatwierdzeniu typu, warunków i trybu zgłaszania tych przyrządów do zatwierdzenia typu oraz trybu postępowania przy wydawaniu decyzji, dotyczących tych przyrządów.

Przyrządy pomiarowe, urządzenia pomiarowe pomocnicze i materiały stosowane do sprawdzania

- § 2.1. Do sprawdzania są potrzebne następujące przyrządy pomiarowe, urządzenia pomiarowe pomocnicze i materiały:
- 1) rezystory wzorcowe o wartościach rezystancji w zakresie od $10^{-1}\Omega$ do $10^8\Omega$, posiadające świadectwo uwierzytelnienia,
 - 2) wzorce przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów odpowiadające przepisom metrologicznym o wzorcach przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów (konduktometrycznych), posiadające świadectwo uwierzytelnienia,
 - 3) termostat zapewniający stałość temperatury nie mniejszą niż $\pm 0,1$ °C,
 - 4) termometr laboratoryjny o zakresie pomiarowym od 0 °C do 50 °C, z działką elementarną o wartości 0,1 °C, posiadający świadectwo uwierzytelnienia,
 - 5) woda destylowana,
 - 6) zlewka szklana o pojemności umożliwiającej całkowite zanurzenie elektrod czujnika konduktometrycznego w razie braku komory pomiarowej,
 - 7) przyrząd pomiarowy do pomiaru przewodności elektrycznej posiadający świadectwo uwierzytelnienia.
2. Niepewność standardowa rezystancji rezystorów wzorcowych i przewodności elektrycznej właściwej wzorców konduktometrycznych powinna być co najmniej trzykrotnie mniejsza niż niepewność standardowa wskazań sprawdzanych przyrządów.

Warunki sprawdzania

- § 3.1. Sprawdzenia konduktometru i czujnika dokonuje się łącznie lub - gdy konduktometr i czujnik nie są połączone ze sobą w sposób trwały - rozdzielnie.
2. Konduktometr, czujnik i stosowane do ich sprawdzenia przyrządy pomiarowe powinny być przygotowane zgodnie z wymaganiami dokumentacji technicznej.
 3. Wilgotność względna powietrza w pomieszczeniu przeznaczonym do sprawdzania konduktometru powinna wynosić od 45 % do 75 % , a temperatura powinna mieć jedną z następujących wartości: 20 °C, 23 °C, 25 °C, 27 °C z tolerancją ± 2 °C.

Przebieg sprawdzania

- § 4.1. Sprawdzenie konduktometru i konduktometru połączonego trwale z czujnikiem konduktometrycznym podczas uwierzytelnienia obejmuje:
- 1) sprawdzenie stanu ogólnego w toku oględzin zewnętrznych,
 - 2) wyznaczenie błędów wskazań lub poprawek.
2. Ponadto przy zatwierdzeniu typu wykonuje się:
- 3) sprawdzenie wymagań bezpieczeństwa obsługi,
 - 4) sprawdzenie układu kompensacji temperatury,
 - 5) sprawdzenie wpływu zmian wilgotności i temperatury otoczenia,
 - 6) sprawdzenie stabilności wskazań.
3. Sprawdzenie czujnika konduktometrycznego obejmuje następujące czynności:
- 1) sprawdzenie stanu ogólnego,
 - 2) wyznaczenie stałej K czujnika.

Sprawdzanie stanu ogólnego

- § 5.1. W czasie oględzin zewnętrznych konduktometru należy sprawdzić, czy:
- 1) nie ma widocznych uszkodzeń zewnętrznych,

- 2) wszystkie oznaczenia i napisy wykonane są czytelnie, zgodnie z normą PN-73/T-06500/09, oraz z dokumentami wytwórcy,
 - 3) wszystkie pokręta, przełączniki i elementy regulacyjne działają poprawnie,
 - 4) działa sygnalizacja włączenia zasilania,
 - 5) wskazówka miernika w przyrządach analogowych porusza się bez zahamowań,
 - 6) działają wszystkie segmenty wyświetlacza w przyrządach ze wskazaniem cyfrowym,
 - 7) możliwe jest ustawienie wartości stałej K czujnika na odpowiedniej podziałce przyrządu zgodnie z wartością podaną w instrukcji obsługi, o ile przyrząd umożliwi regulację stałej K czujnika.
2. W czasie oględzin zewnętrznych czujnika należy sprawdzić, czy:
- 1) nie ma widocznych uszkodzeń zewnętrznych,
 - 2) powierzchnia elektrod nie jest zanieczyszczona,
 - 3) nie jest zniszczona warstwa czerni platynowej, o ile elektrody są pokryte tą czernią,
 - 4) oznaczenia: nazwa wytwórni i numer fabryczny są wykonane trwale.

Wyznaczanie błędów wskazań lub poprawek

- § 6.1. Sprawdzenia należy dokonać w warunkach określonych w § 3 ust. 3 co najmniej w trzech punktach podziałki, równomiernie rozmieszczonych w każdym zakresie pomiarowym.
2. Jeżeli konduktometr jest trwale połączony z czujnikiem konduktometrycznym, to sprawdzenia należy dokonać przez porównanie jego wskazań z wartościami przewodności elektrycznej właściwej wzorców przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów. W tym celu należy:
- 1) wypłukać czujnik kilkakrotnie wodą destylowaną, a następnie wzorcem,
 - 2) wypełnić czujnik wzorcem i umieścić go w termostacie w temperaturze 25 °C,
 - 3) zmierzyć przewodność elektryczną właściwą wzorca za pomocą sprawdzanego konduktometru,
 - 4) obliczyć błąd wskazania konduktometru θ_1 jako różnicę między wartością przewodności elektrycznej właściwej wskazaną przez konduktometr κ i wartością przewodności elektrycznej właściwej wzorca κ_w według wzoru:

$$\theta_1 = \frac{\kappa - \kappa_w}{\kappa_w} \cdot 100 \% .$$

3. Aby wyznaczyć poprawki, należy pomiary według § 6 ust. 2 powtórzyć co najmniej pięć razy. Na ich podstawie obliczyć poprawki θ_2 według wzoru:

$$\theta_2 = \frac{\kappa_{sr} - \kappa_w}{\kappa_w} \cdot 100 \% ,$$

gdzie κ_{sr} - wartość średnia arytmetyczna wskazań konduktometru.

4. Ponadto należy obliczyć niepewność rozszerzoną U poprawki, biorąc pod uwagę rozrzut wskazań konduktometru, niepewność pomiaru temperatury i jej stałość oraz niepewność wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorca według wzoru:

$$U = k \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} ,$$

gdzie:

- u_1 - niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu wskazań równa średniemu odchyleniu kwadratowemu dla średniej,
- u_2 - niepewność standardowa wynikająca z niedokładnego pomiaru temperatury,
- u_3 - niepewność standardowa wynikająca z wahań temperatury,
- u_4 - niepewność standardowa wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorca,
- k - współczynnik liczbowy równy 2 dla poziomu ufności 95 % i co najmniej dziesięciu pomiarów, a dla poziomu ufności 95 % i pięciu pomiarów równy 2,8.

§ 7.1. Jeżeli konduktometr nie jest trwale połączony z czujnikiem konduktometrycznym, to sprawdzenia należy dokonać przez porównanie jego wskazań z wartościami przewodności elektrycznej rezystorów wzorcowych. W tym celu należy:

- 1) podłączyć wzorcowe rezystory do zacisków wejściowych konduktometru,
 - 2) odczytać wskazaną wartość przewodności elektrycznej G , gdy konduktometr ma podziałkę w jednostkach przewodności elektrycznej,
 - 3) ustawić wartość stałej K czujnika na odpowiedniej podziałce przyrządu i odczytać wskazaną wartość przewodności elektrycznej właściwej κ , gdy konduktometr ma podziałkę w jednostkach przewodności elektrycznej właściwej.
2. Błędy wskazań konduktometru θ_1 dla poszczególnych zakresów pomiarowych należy wyznaczyć na podstawie wykonanych pomiarów:
- 1) według wzoru podanego w § 6 ust. 2, przy czym wartość przewodności elektrycznej właściwej κ_w wynosi:

$$\kappa_w = \frac{1}{R_w} K ,$$

gdzie:

R_w - opór rezystora wzorcowego,

K - poprawna wartość stałej czujnika konduktometrycznego,

- 2) albo według wzoru:

$$\theta_1 = \frac{G - G_w}{G_w} \cdot 100 \% ,$$

gdzie:

G - wartość przewodności elektrycznej wskazana przez konduktometr,

G_w - wartość przewodności elektrycznej równa odwrotności oporu rezystora wzorcowego $1/R_w$.

3. Aby wyznaczyć poprawki, pomiary według § 7 ust. 1 należy powtórzyć co najmniej pięć razy. Na ich podstawie obliczyć poprawki θ_2 w poszczególnych zakresach pomiarowych według wzoru podanego w § 6 ust. 3 albo według wzoru:

$$\theta_2 = \frac{G_{sr} - G_w}{G_w} \cdot 100 \% ,$$

gdzie G_{sr} - wartość średnia arytmetyczna wskazań konduktometru.

4. Ponadto należy obliczyć niepewność rozszerzoną U poprawki, biorąc pod uwagę rozrzut wskazań konduktometru i niepewność wartości oporów wzorcowych, według wzoru:

$$U = k \sqrt{u_1^2 + u_2^2} ,$$

gdzie:

u_1 - niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu wskazań równa średniemu odchyleniu kwadratowemu dla średniej,

u_2 - niepewność standardowa wynikająca z dokładności rezystorów wzorcowych,

k - współczynnik określony w § 6 ust. 4.

Sprawdzanie wymagań bezpieczeństwa obsługi

- § 8. Wymagania bezpieczeństwa obsługi należy sprawdzać zgodnie z normą PN-84/T-06500/05.

Sprawdzanie układu kompensacji temperatury

- § 9.1. Sprawdzenia działania układu kompensacji temperatury badanego elektrolitu należy dokonać przez pomiar przewodności elektrycznej właściwej roztworu o znanym współczynniku temperaturowym w co najmniej trzech różnych temperaturach i porównanie otrzymanych wartości z wartością przewodności elektrycznej właściwej tego roztworu w temperaturze odniesienia.

2. Jeżeli układ kompensacji temperatury badanego elektrolitu jest wykonany z zastosowaniem oporowego czujnika temperatury, sprawdzenia należy dokonać w następujący sposób:
 - 1) do zacisków wejściowych konduktometru podłączyć rezystor wzorcowy,
 - 2) odczytać wskazanie konduktometru w temperaturze odniesienia,
 - 3) w miejsce czujnika temperatury podłączyć rezystor o wartości oporu charakterystycznej dla wybranej temperatury T , innej niż temperatura odniesienia, według normy PN-83/M-53852 Termometry elektryczne. Charakterystyki termometryczne oporników (rezystorów) termometrycznych,
 - 4) ustawić na odpowiedniej podziałce konduktometru wybraną wartość współczynnika temperaturowego,
 - 5) odczytać wskazanie konduktometru,
 - 6) obliczyć błąd kompensacji temperatury jako różnicę między wskazaniem konduktometru w temperaturze T i w temperaturze odniesienia,
 - 7) pomiary powtórzyć dla co najmniej trzech różnych temperatur.
3. Sprawdzenia współczynnika temperaturowego stosowanego w układzie kompensacji temperatury należy dokonać zgodnie z normą IEC 746-3: Expression des qualites de fonctionnement des analyseurs électrochimiques. Troisième partie: Conductivité électrolytique (Określanie jakości działania analizatorów elektrochemicznych. Część 3: Przewodność elektrolityczna właściwa).

Sprawdzanie wpływu zmian wilgotności i temperatury otoczenia

- § 10. Sprawdzenia wpływu zmian wilgotności i temperatury otoczenia należy dokonać zgodnie z normą PN-89/T-06500/06.

Sprawdzanie stabilności wskazań

- § 11. Sprawdzenia stabilności wskazań konduktometru w czasie należy dokonać w następujący sposób:
- 1) do zacisków wejściowych konduktometru podłączyć rezystor wzorcowy,
 - 2) do zacisków wyjściowych konduktometru podłączyć urządzenie rejestrujące,
 - 3) nie zmieniając położenia elementów regulacyjnych i warunków odniesienia rejestrować wartość przewodności elektrycznej lub przewodności elektrycznej właściwej przez 7 godzin, w przypadku sprawdzania konduktometrów stosowanych w warunkach laboratoryjnych, i przez 24 godziny, w przypadku sprawdzania konduktometrów stosowanych w warunkach przemysłowych.

Wyznaczanie stałej K czujnika

- § 12.1. Stałą K czujnika wyznacza się jako stosunek wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorca do wartości przewodności elektrycznej tego samego wzorca zmierzonej przy użyciu sprawdzanego czujnika.
2. Przed przystąpieniem do pomiarów czujnik należy przemyć wodą destylowaną lub odpowiednim rozpuszczalnikiem i wodą destylowaną.
 3. Czysty czujnik wypełnić wodą destylowaną, tą samą, która została użyta do wykonania wzorca. W razie zauważenia pęcherzyków powietrza na powierzchni elektrod należy je usunąć przez opróżnienie czujnika i ponowne wypełnienie go aż do zniknięcia pęcherzyków.
 4. Wypełniony wodą destylowaną czujnik należy umieścić w termostacie, wyregulować temperaturę pomiaru tak, aby jej wahania nie przekraczały $\pm 0,05$ °C, i zmierzyć przewodność elektryczną wody. Pomiar należy powtórzyć pięciokrotnie w pięciu oddzielnych porcjach wody.
 5. Opróżnić czujnik, przepłukać kilkakrotnie wzorcem i wypełnić wzorcem. Jeśli trzeba, usunąć pęcherzyki powietrza.
 6. Wypełniony wzorcem czujnik umieścić w termostacie i zmierzyć przewodność elektryczną wzorca. Pomiar powtórzyć minimum pięciokrotnie dla pięciu oddzielnych porcji wzorca. (Wahania temperatury w czasie pomiarów nie powinny przekraczać $\pm 0,05$ °C).

7. Wartość przewodności elektrycznej właściwej wzorca oraz częstotliwość prądu zasilającego powinny być zbliżone do warunków stosowania czujnika.
8. Stałą K czujnika należy obliczyć według wzoru:

$$K = \frac{\kappa_w}{G_w - G_{wody}} ,$$

gdzie:

- K - stała czujnika w cm^{-1} ,
- κ_w - przewodność elektryczna właściwa wzorca w $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,
- G_w - zmierzona przewodność elektryczna wzorca w S (wartość średnia arytmetyczna z serii pomiarów),
- G_{wody} - zmierzona przewodność elektryczna wody w S (wartość średnia arytmetyczna z serii pomiarów).
9. Niepewność wyznaczonej wartości stałej K czujnika należy obliczyć jako niepewność rozszerzoną U , uwzględniając rozrzut wyników pomiarów przewodności elektrycznej wody i przewodności elektrycznej wzorca, niepewność wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorca, niepewność pomiaru temperatury, niepewność stałości temperatury i niepewność wskazań przyrządu pomiarowego:

$$U = k \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2 + u_7^2} ,$$

gdzie:

- u_1 - niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu wskazań G_w ,
- u_2 - niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu wskazań G_{wody} ,
- u_3 - niepewność standardowa wynikająca z niepewności wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorca,
- u_4 - niepewność standardowa wynikająca z niedokładnego pomiaru temperatury,
- u_5 - niepewność standardowa wynikająca z wahań temperatury,
- u_6 - niepewność standardowa wynikająca z dokładności przyrządu pomiarowego przy pomiarze G_w ,
- u_7 - niepewność standardowa wynikająca z dokładności przyrządu pomiarowego przy pomiarze G_{wody} ,
- k - współczynnik określony w § 6 ust. 4.
10. Wynik pomiaru należy podać w postaci $K \pm U$ lub podać wartość stałej K i złożoną niepewność standardową.
- §13.1. Stałą K czujnika można również wyznaczyć przez porównanie ze stałą innego czujnika, której wartość została wyznaczona uprzednio. W tym celu należy zmierzyć w tej samej temperaturze, za pomocą tego samego przyrządu pomiarowego, przewodność dowolnego elektrolitu za pomocą obydwu czujników. Pomiar powtórzyć minimum pięciokrotnie. Obliczyć stałą badanego czujnika według wzoru:

$$K_2 = K_1 \frac{G_1}{G_2} ,$$

gdzie:

- K_2 - stała badanego czujnika,
- K_1 - stała wzorcowego czujnika,
- G_2 - wartość średnia przewodności elektrycznej elektrolitu zmierzona za pomocą badanego czujnika,
- G_1 - wartość średnia przewodności elektrycznej elektrolitu zmierzona za pomocą wzorcowego czujnika.

2. Niepewność rozszerzoną U wyznaczonej wartości stałej K_2 należy obliczyć przy poziomie ufności 95 %, uwzględniając rozrzut wartości przewodności elektrycznej zmierzonych za pomocą obu czujników, dokładność przyrządu pomiarowego, niepewność wartości stałej K_1 , oraz wpływ wahań temperatury według wzoru:

$$U = k \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2} ,$$

gdzie:

- u_1 - niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu wskazań G_1 ,
- u_2 - niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu wskazań G_2 ,
- u_3 - niepewność standardowa wynikająca z dokładności przyrządu pomiarowego przy pomiarze G_1 ,
- u_4 - niepewność standardowa wynikająca z dokładności przyrządu pomiarowego przy pomiarze G_2 ,
- u_5 - niepewność standardowa wartości stałej K_1 ,
- u_6 - niepewność standardowa wynikająca z wahań temperatury elektrolitu.

Dokumentowanie wyników sprawdzenia

- § 14.1. Wyniki sprawdzenia konduktometru lub czujnika wpisuje się do zapiski sprawdzania. Zapiska sprawdzania powinna zawierać co najmniej: dane identyfikujące zgłaszającego, nazwę wytwórcy, typ i numer fabryczny konduktometru lub czujnika, dane charakteryzujące stosowany wzorzec, wskazania konduktometru zarejestrowane w czasie sprawdzania, datę i podpis sprawdzającego.
2. Jeżeli w wyniku sprawdzenia stwierdzono, że konduktometr lub czujnik odpowiadają wymaganiom określonym w normach badań i dokumentach wytwórcy, to wydaje się świadectwo uwierzytelnienia konduktometru lub czujnika lub decyzję o zatwierdzeniu typu konduktometru.

120

ZARZĄDZENIE NR 122 PREZESA GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR z dnia 6 października 1995 r.

w sprawie wprowadzenia przepisów metrologicznych o refraktometrach

Na podstawie art. 8 pkt 1 ustawy z dnia 3 kwietnia 1993 r. Prawo o miarach (Dz. U. Nr 55, poz. 248) zarządza się, co następuje:

- § 1. Wprowadza się przepisy metrologiczne o refraktometrach, stanowiące załącznik do niniejszego zarządzenia.
- § 2. Przepisy metrologiczne określają wymagania, jakim powinny odpowiadać refraktometry podlegające kontroli metrologicznej, warunki właściwego ich stosowania oraz okresy ważności dowodów kontroli metrologicznej.
- § 3. Zarządzenie wchodzi w życie po upływie 14 dni od dnia ogłoszenia.

Prezes
Głównego Urzędu Miar
Krzysztof Mordziński

Załącznik do zarządzenia nr 122
Prezesa Głównego Urzędu Miar
z dnia 6 października 1995 r. (poz. 120)

PRZEPISY METROLOGICZNE O REFRAKTOMETRACH

Postanowienia ogólne

§ 1.1. Refraktometr jest to przyrząd do pomiaru współczynnika załamania światła cieczy, gazów i ciał stałych oraz do pomiaru wielkości funkcjonalnie związanych ze współczynnikiem załamania światła, np. zawartości składnika w układzie, wyrażonego ułamkiem masowym.

2. Współczynnik załamania światła n jest to stosunek prędkości światła c_1 w środowisku 1 do prędkości światła c_2 w środowisku 2 i określa się go przez stosunek sinusa kąta padania α do sinusa kąta załamania β przy przejściu z jednego ośrodka do drugiego:

$$n = c_1 / c_2 = (\sin \alpha) / (\sin \beta) .$$

3. Współczynnik załamania światła jest głównie zależny od temperatury i długości fali świetlnej. Dla określenia zależności n od temperatury t stosuje się oznaczenie $n^{(t)}$, gdzie $\{t\}$ - wartość liczbową temperatury wyrażonej w °C, natomiast dla określenia zależności n od długości fali świetlnej stosuje się oznaczenie n_λ , gdzie λ jest oznaczeniem długości fali w widzialnym zakresie widma (np. D, d, e).

4. Jako warunki odniesienia w pomiarach refraktometrycznych ustala się:

- 1) temperaturę 20 °C,
- 2) ciśnienie atmosferyczne $1\,013,25 \cdot 10^2$ Pa,
- 3) wilgotność względną 50 %,
- 4) długość fali $\lambda = 589,3$ nm, $\lambda = 546,1$ nm.

§ 2.1. Refraktometry dzieli się na:

- 1) wizualne, ze wskazaniem analogowym,
- 2) fotoelektryczne, ze wskazaniem cyfrowym.

2. Refraktometry wizualne zależnie od budowy układu optycznego dzieli się na refraktometry typu:

- 1) Abbego,
- 2) Pulfricha,
- 3) uniwersalnego,
- 4) interferencyjnego.

3. Refraktometry typu Abbego służą do pomiaru współczynnika załamania światła ciał stałych i cieczy w zakresie $1,3 \div 1,7$. Pomiar dokonywany jest na zasadzie całkowitego wewnętrznego odbicia.

4. Refraktometry typu Pulfricha służą do pomiaru współczynnika załamania światła ciał stałych i cieczy w zakresie $1,3 \div 1,8$. Pomiar dokonywany jest na zasadzie całkowitego wewnętrznego odbicia lub na zasadzie odchylenia wiązki światła przechodzącej przez pryzmat.

5. Refraktometry typu uniwersalnego służą do pomiaru współczynnika załamania światła cieczy i ciał stałych w zakresie $1,3 \div 1,64$. Pomiar dokonywany jest na zasadzie całkowitego wewnętrznego odbicia lub na zasadzie odchylenia wiązki światła przechodzącej przez pryzmat.

6. Refraktometry typu interferencyjnego służą do pomiaru współczynnika załamania światła cieczy i gazów w powietrzu i próżni. Zasada działania refraktometru interferencyjnego jest oparta na zjawisku dyfrakcji promieni świetlnych zachodzącej na dwóch szczelinach, a następnie ich interferencji po przejściu przez kuetę dwukomorową.

7. Refraktometry fotoelektryczne służą do pomiaru współczynnika załamania światła cieczy w zakresie $1,3 \div 1,7$. Układ pomiarowy refraktometru fotoelektrycznego przetwarza mierzoną wielkość na sygnał elektryczny, proporcjonalny do współczynnika załamania badanego ośrodka. Sygnał ten zostaje wzmocniony i zarejestrowany, a także może być przekazany do urządzeń dodatkowych (np. drukarki, komputera).

8. W refraktometrach fotoelektrycznych wykorzystuje się jedną z następujących metod pomiarowych:

- 1) pomiar kąta odchylenia promieni świetlnych w różnicowym pryzmacie cieczowym,
- 2) pomiar kąta całkowitego wewnętrznego odbicia,
- 3) pomiar energetycznych lub polaryzacyjnych charakterystyk promieniowania odbitego przy kącie mniejszym od kąta całkowitego wewnętrznego odbicia,
- 4) interferometryczną.

§ 3. Do każdego refraktometru powinna być dołączona instrukcja obsługi.

Materiał, konstrukcja i wykonanie

§ 4.1. Refraktometr powinien być wykonany z materiałów zapewniających trwałość i stabilność podczas użytkowania.

2. Pryzmaty pomiarowe refraktometru powinny być wykonane ze szkła optycznego kategorii 00, klasy AA i A3, zgodnie z normą BN-88/6862-06 Szkło optyczne. Szkło optyczne bezbarwne.
3. Pryzmaty pomiarowe powinny być wykonane ze szkła o współczynniku załamania światła większym niż zakres pomiarowy refraktometru.
4. Kuwety pomiarowe refraktometru powinny być wykonane z materiału, który nie oddziałuje na badaną substancję; kuwety stosowane przy pomiarze współczynnika załamania światła gazów powinny być wykonane z metalu; stosowane przy pomiarze współczynnika załamania cieczy - ze szkła optycznego kategorii 00, klasy AA i A3.
5. Płaszcze wodne termostatyzujące pryzmaty i kuwety pomiarowe refraktometrów powinny być wykonane z nierdzewnego metalu.
6. Parametry klejów stosowanych do łączenia elementów optycznych kuwet i pryzmatów powinny być zgodne z normą BN-71/5510-04 Kleje do łączenia elementów optycznych.

§ 5.1. Zasadniczymi zespołami refraktometrów typu Abbego, Pulfricha i uniwersalnego są:

- 1) pryzmaty pomiarowe lub kuwety pomiarowe,
- 2) soczewki skupiające,
- 3) luneta z podziałką i okularzem.
2. Refraktometr typu Abbego powinien mieć dwa pryzmaty: pryzmat pomiarowy o kącie łamiącym 60° oraz pryzmat oświetlający. Refraktometr powinien mieć dodatkowy układ pryzmatów kompensacyjnych umieszczonych we wnętrzu lunety.
3. Refraktometr typu Pulfricha powinien mieć pryzmat pomiarowy w postaci prostopadłościanu szklanego o kącie łamiącym 90° , którego oszlifowana ściana boczna jest dokładnie prostopadła do oszlifowanej ścianki górnej.
4. Refraktometr typu uniwersalnego powinien mieć pryzmat pomiarowy w kształcie ukośnie ściętego cylindra i w trakcie pomiaru być zanurzony w badanej cieczy.
5. Zasadniczymi zespołami refraktometru interferencyjnego są:
 - 1) źródło światła,
 - 2) układ soczewek,
 - 3) diafragma z dwoma otworami,
 - 4) dwie płytki płaskorównoległe o jednakowej grubości, ustawione względem siebie pod kątem i umocowane na wspólnej poziomej osi,
 - 5) kuwety pomiarowe na substancję badaną i substancję odniesienia.
6. Kuwety metalowe powinny mieć kształt rurek zakończonych szklanymi płytkami płaskorównoległymi, przymocowanymi za pomocą nakrętek oraz powinny mieć specjalne wprowadzenie i wyprowadzenie gazu, umożliwiające jego przepływ w czasie pomiaru.

- § 6.1. Zasadniczymi zespołami refraktometru fotoelektrycznego są:
- 1) źródło światła,
 - 2) układ soczewek skupiających,
 - 3) pryzmat pomiarowy,
 - 4) zestaw fotokomórek,
 - 5) przetwornik analogowo-cyfrowy,
 - 6) układ kompensacji temperatury,
 - 7) układ zerowania,
 - 8) układ wyjściowy z wyświetlaczem cyfrowym, który może być wyposażony w dodatkowe urządzenia (np.inerfejs).
2. Refraktometry fotoelektryczne powinny odpowiadać wymaganiom norm:
- 1) PN-80/M-42020 Automatyka i pomiary przemysłowe. Urządzenia. Ogólne wymagania,
 - 2) PN-86/T-06500/01 Elektroniczne przyrządy pomiarowe. Postanowienia ogólne.
- § 7.1. Podziałka refraktometru (regularna lub nieregularna) powinna być wywzorcowana w jednostkach miary współczynnika załamania światła lub w jednostkach miary kąta, lub jednostkach miary zawartości składnika w układzie.
2. Podziałka powinna mieć czytelne oznaczenia cyfrowe w zakresie pomiarowym danego typu refraktometru.
 3. Okular powinien być zaopatrzony w pokrętko umożliwiające ustawienie dowolnej ostrości pola widzenia.
 4. Refraktometr powinien być wyposażony w urządzenie regulacyjne, pozwalające ustawić zero lub inny punkt podziałki. Urządzenie regulacyjne i wszystkie części przyrządu, które mogą mieć wpływ na wynik pomiaru, powinny być zabezpieczone przed przypadkowym przesunięciem.
 5. Powierzchnie pomiarowe pryzmatów powinny być gładkie, pozbawione skaz, fałd i plam.
 6. Pryzmaty i kuwety pomiarowe refraktometrów powinny być zaopatrzone w odpowiednie płaszczyzny wodne, umożliwiające pomiar w stałej temperaturze.
 7. Refraktometr powinien być wyposażony w termometr mierzący temperaturę badanej substancji.

Oznaczenia

- § 8.1. Na refraktometrze powinny być wykonane trwale i czytelnie oznaczenia:
- 1) nazwa lub znak wytwórcy,
 - 2) znak fabryczny,
 - 3) numer fabryczny,
 - 4) rok produkcji,
 - 5) nadany znak zatwierdzenia typu.

Charakterystyki metrologiczne

- § 9.1. Błędy graniczne dopuszczalne są równe:
- 1) $\pm 0,5$ wartości działki elementarnej - dla refraktometrów wizualnych,
 - 2) $\pm 1,0$ wartości działki elementarnej - dla refraktometrów fotoelektrycznych.
2. Niepewność rozszerzona przy współczynniku pokrycia $k = 2$ nie powinna przekraczać:
- 1) $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ - dla refraktometrów typu Abbego i fotoelektrycznych,
 - 2) $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ - dla refraktometrów typu Pulfricha,
 - 3) $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ - dla refraktometrów typu uniwersalnego,
 - 4) $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ - dla refraktometrów typu interferencyjnego dla cieczy,

- 5) $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ - dla refraktometrów typu interferencyjnego dla gazów.
3. Zakres rozrzutu wskazań refraktometru wizualnego ustalony jako miara ostrości pola widzenia i linii granicznej nie powinien przekraczać połowy wartości błędów granicznych dopuszczalnych przyrządu.

Warunki właściwego stosowania

- § 10.1. Pomiary refraktometryczne należy przeprowadzać w stałej, określonej temperaturze z wykorzystaniem fal świetlnych o określonej długości.
2. Refraktometr powinien być przechowywany w miejscu suchym, o wilgotności względnej nie większej niż 80 %, wolnym od kurzu, w temperaturze pokojowej.

Dowody kontroli metrologicznej

- § 11.1. Dowodem kontroli metrologicznej jest świadectwo legalizacji lub świadectwo uwierzytelnienia.
2. Okres ważności świadectwa legalizacji lub uwierzytelnienia wynosi dwadzieścia cztery miesiące.
3. Świadectwo legalizacji lub uwierzytelnienia traci ważność w przypadku:
- 1) uszkodzenia refraktometru,
 - 2) stwierdzenia, że błędy refraktometru przekraczają błędy graniczne dopuszczalne.
- § 12. Termin, do którego refraktometry zatwierdzonego typu mogą być wprowadzane do obrotu lub użytkowania, określony jest w decyzji o zatwierdzeniu typu.

121

ZARZĄDZENIE NR 123 PREZESA GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR z dnia 6 października 1995 r.

w sprawie wprowadzenia instrukcji sprawdzania refraktometrów

Na podstawie art. 8 pkt 2 ustawy z dnia 3 kwietnia 1993 r. Prawo o miarach (Dz. U. Nr 55, poz. 248) zarządza się, co następuje:

- § 1. Wprowadza się instrukcję sprawdzania refraktometrów, stanowiącą załącznik do niniejszego zarządzenia.
- § 2. Instrukcja sprawdzania określa metody sprawdzania zgodności właściwości refraktometrów z wymaganiami przepisów metrologicznych o refraktometrach, wprowadzonych zarządzeniem nr 122 Prezesa Głównego Urzędu Miar z dnia 6 października 1995 r. (Dz. Urz. Miar i Probiernictwa Nr 22, poz. 120), zwanych dalej „przepisami o refraktometrach”.
- § 3. Zarządzenie wchodzi w życie po upływie 14 dni od dnia ogłoszenia.

Prezes
Głównego Urzędu Miar
Krzysztof Mordziński

Załącznik do zarządzenia nr 123
Prezesa Głównego Urzędu Miar
z dnia 6 października 1995 r. (poz. 121)

INSTRUKCJA SPRAWDZANIA REFRAKTOMETRÓW

Przyrządy pomiarowe, urządzenia pomiarowe pomocnicze i materiały stosowane do sprawdzania

- § 1. Do sprawdzania refraktometrów stosuje się:
- 1) ciekłe i stałe wzorce refraktometryczne:
 - a) wodę dwukrotnie destylowaną,
 - b) 2,2,4-trójmetylopentan,
 - c) cykloheksan,
 - d) toluen,
 - e) chlorobenzen,
 - f) α -bromonaftalen,
 - g) wodne roztwory sacharozy sporządzone w sposób wagowo-objętościowy z substancji o czystości wyrażonej ułamkiem masowym głównego składnika 99,9 %,
 - h) komplet płytek wzorcowych oraz pryzmatów,
 - 2) termostat z wyposażeniem, utrzymujący temperaturę z odchyleniem nie większym niż:
 - a) $\pm 0,1$ °C - dla refraktometrów wyznaczających współczynnik załamania światła z błędem granicznym dopuszczalnym $\pm 10^{-4}$,
 - b) $\pm 0,05$ °C - dla refraktometrów wyznaczających współczynnik załamania światła z błędem granicznym dopuszczalnym $\pm 10^{-5}$,
 - 3) lampy spektralne:
 - a) sodową ($\lambda = 589,3$ nm),
 - b) helową ($\lambda = 587,6$ nm),
 - c) rtęciową ($\lambda = 546,1$ nm),
 - 4) lupę do odczytywania wskazań termometrów,
 - 5) bibułę filtracyjną,
 - 6) szmatkę irchową,
 - 7) pipetki szklane stosowane do umieszczania cieczy wzorcowych na pryzmacie refraktometru,
 - 8) ciecz do przemywania pryzmatów i kuwet pomiarowych.

Warunki sprawdzania

- § 2.1 Sprawdzany refraktometr i stosowane do jego sprawdzenia przyrządy pomiarowe i urządzenia pomiarowe pomocnicze powinny być przygotowane zgodnie z wymaganiami ich dokumentacji technicznej.
2. Refraktometr należy sprawdzać w pomieszczeniach wolnych od kurzu i z możliwością zaciemnienia.

Przebieg sprawdzania

- § 3. Sprawdzanie refraktometru obejmuje:
- 1) oględziny zewnętrzne,
 - 2) sprawdzenie ostrości pola widzenia i linii granicznej w refraktometrach wizualnych,
 - 3) sprawdzenie dokładności refraktometru.

Oględziny zewnętrzne

- § 4. Podczas oględzin zewnętrznych refraktometru należy sprawdzić, czy:
- 1) wyposażenie refraktometru jest kompletne i zgodne z instrukcją obsługi,
 - 2) nie ma widocznych uszkodzeń zewnętrznych,
 - 3) wszystkie oznaczenia są czytelne,
 - 4) wszystkie pokręta, przyciski, przełączniki i elementy regulacyjne działają poprawnie,
 - 5) płaszcze wodne są hermetyczne po włączeniu obiegu wody,
 - 6) działają wszystkie elementy wyświetlacza w refraktometrze fotoelektrycznym,
 - 7) w przypadku refraktometrów dwuzakresowych wartości współczynnika załamania światła odpowiadają przyporządkowanym im wartościom ułamka masowego cukru, zgodnie z danymi zamieszczonymi w załączniku do instrukcji.

Sprawdzanie ostrości pola widzenia i linii granicznej w refraktometrach wizualnych

- § 5. Sprawdzenia ostrości pola widzenia i linii granicznej refraktometru dokonuje się na podstawie oceny zakresu rozrzutu wskazań refraktometru przy pomiarze współczynnika załamania płytki wzorcowej. Zakres rozrzutu wskazań refraktometru oblicza się dokonując pięciokrotnego odczytu współczynnika załamania płytki wzorcowej.

Sprawdzanie dokładności refraktometru

- § 6.1. Sprawdzenie dokładności refraktometru polega na porównaniu jego wskazań z wartościami współczynników załamania wzorców refraktometrycznych i ocenie poprawności oraz niepewności rozszerzonej pomiaru.
2. Sprawdzenia dokładności refraktometru należy dokonać przynajmniej w trzech punktach podziałki, obejmujących równomiernie cały zakres pomiarowy refraktometru.
 3. Refraktometry z podziałką oznaczoną w jednostkach ułamka masowego cukru należy sprawdzać za pomocą:
 - 1) ciekłych wzorców refraktometrycznych, dla których wartościom współczynnika załamania światła przyporządkowano wartości ułamka masowego cukru, zgodnie z załącznikiem do instrukcji,
 - 2) świeżo sporządzonych wodnych roztworów sacharozy, których wartości ułamka masowego cukru wyznaczono za pomocą refraktometru kontrolnego.
 4. Refraktometry zaopatrzone w płaszcze wodne należy podłączyć do termostatu i odczekać 15 minut na wyrównanie temperatury.
 5. Włączyć źródło światła - lampę spektralną lub żarówkę elektryczną. Przy pomiarach w świetle dziennym ustawić refraktometr w pobliżu okna.
 6. Przed nałożeniem wzorca przemyć pryzmat lub kuwetę pomiarową refraktometru.
- § 7. Przed sprawdzeniem dokładności refraktometru za pomocą stałych wzorców refraktometrycznych należy:
- 1) na powierzchnię polerowaną oczyszczonej płytki wzorcowej lub pryzmatu nałożyć kroplę cieczy stykowej o średnicy (1÷2) mm; dla wzorców stałych o współczynniku załamania światła $n_D^{20} < 1,66$ jako ciecz stykową należy stosować czysty α -bromonaftalen ($n_D^{20} = 1,66$), dla wzorców o współczynniku załamania światła n_D^{20} spełniających warunek: $1,66 < n_D^{20} < 1,7$ - czysty jodek metylenu ($n_D^{20} = 1,74$), a dla wzorców o współczynniku załamania światła $n_D^{20} > 1,7$ - czysty jodek metylenu nasycony siarką ($n_D^{20} = 1,78$),
 - 2) płytkę wzorcową lub pryzmat umieścić na pryzmacie pomiarowym refraktometru w taki sposób, aby ciecz stykowa była równomiernie rozproszona, a wypolerowana ścianka skierowana w stronę źródła światła,
 - 3) oświetlić płytkę lub pryzmat światłem białym lub monochromatycznym i dokonać pomiaru wartości współczynnika załamania światła wzorca.

- § 8. Przed sprawdzeniem dokładności refraktometru za pomocą ciekłych wzorców refraktometrycznych należy:
- 1) nałożyć pipetą na pryzmat pomiarowy lub nałać do kuwety pomiarowej odpowiednią ilość ciekłego wzorca,
 - 2) zamknąć pryzmat oświetlający lub pokrywę kuwety pomiarowej i odczekać 5 minut na wyrównanie temperatury,
 - 3) skierować światło na pryzmat i dokonać pomiaru współczynnika załamania światła ciekłego wzorca refraktometrycznego.
- § 9. Oceny poprawności refraktometru należy dokonać dla każdego z trzech punktów podziałki. Wykonać trzy serie pomiarowe po pięć odczytów każda i obliczyć średnie arytmetyczne wskazań. Jeżeli uzyskane wyniki nie są zgodne w granicach błędów dopuszczalnych przyrządu z wartościami współczynników załamania światła odtwarzanymi przez wzorce, należy w refraktometrach typu Abbego i uniwersalnego dokonać niezbędnej regulacji, zgodnie z instrukcją obsługi danego refraktometru a następnie przeprowadzić ponowne sprawdzenie poprawności przyrządu pomiarowego.
- §10.1. Niepewność rozszerzoną pomiaru U należy obliczyć według wzoru:

$$U = k \cdot u_c ,$$

gdzie:

- k - współczynnik pokrycia,
 u_c - niepewność złożona.

Dla piętnastu pomiarów i poziomu ufności 95 % należy przyjąć wartość współczynnika pokrycia $k = 2$.

2. Niepewność złożoną u_c należy obliczyć według wzoru:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} ,$$

gdzie:

- u_1 - niepewność standardowa wynikająca z rozrzutu wyników pomiarów, równa średniemu odchyleniu kwadratowemu dla średniej,
 u_2 - niepewność standardowa wyznaczenia wartości współczynnika załamania światła wzorca,
 u_3 - niepewność standardowa pomiaru temperatury,
 u_4 - niepewność standardowa wynikająca z odchylenia temperatury utrzymywanej przez termostat.

Dokumentowanie wyników sprawdzenia

- §11.1. Wyniki sprawdzenia wpisuje się do zapiski sprawdzania. Zapiska sprawdzania powinna zawierać przynajmniej następujące dane:
- 1) nazwę zgłaszającego,
 - 2) miejsce sprawdzenia,
 - 3) charakterystykę przyrządu,
 - 4) nazwy wzorców stosowanych do sprawdzenia,
 - 5) wartość współczynnika załamania światła odtwarzaną przez dany wzorec,
 - 6) wskazania refraktometru dla trzech serii pomiarowych po pięć odczytów każda dla każdego sprawdzanego punktu podziałki,
 - 7) obliczone błędy.
2. W wyniku stwierdzenia, że sprawdzony refraktometr odpowiada wymaganiom przepisów o refraktometrach, wydaje się świadectwo legalizacji lub świadectwo uwierzytelnienia.

Załącznik do instrukcji
sprawdzania refraktometrów

Wartości współczynników załamania światła wodnych roztworów sacharozy w temperaturze 20 °C przy $\lambda=589,3$ nm w zależności od wartości ułamka masowego cukru (sprawozdanie z 17 Sesji ICUMSA Montreal, 1978).

Ułamek masowy %	Współczynnik załamania światła	Ułamek masowy %	Współczynnik załamania światła	Ułamek masowy %	Współczynnik załamania światła
0	1,332 99	30	1,381 15	60	1,441 93
1	1,334 42	31	1,382 96	61	1,444 20
2	1,335 86	32	1,384 78	62	1,446 50
3	1,337 32	33	1,386 61	63	1,448 81
4	1,338 79	34	1,388 46	64	1,451 13
5	1,340 26	35	1,390 32	65	1,453 48
6	1,341 75	36	1,392 20	66	1,455 84
7	1,343 25	37	1,394 09	67	1,458 22
8	1,344 76	38	1,396 00	68	1,460 61
9	1,346 29	39	1,397 92	69	1,463 03
10	1,347 82	40	1,399 86	70	1,465 46
11	1,349 37	41	1,401 81	71	1,467 90
12	1,350 93	42	1,403 78	72	1,470 37
13	1,352 50	43	1,405 76	73	1,472 85
14	1,354 08	44	1,407 76	74	1,475 35
15	1,355 68	45	1,409 78	75	1,477 87
16	1,357 29	46	1,411 81	76	1,480 40
17	1,358 91	47	1,413 85	77	1,482 95
18	1,360 54	48	1,415 92	78	1,485 52
19	1,362 18	49	1,417 99	79	1,488 10
20	1,363 84	50	1,420 09	80	1,490 71
21	1,365 51	51	1,422 20	81	1,493 33
22	1,367 20	52	1,424 32	82	1,495 97
23	1,368 89	53	1,426 47	83	1,498 62
24	1,370 60	54	1,428 62	84	1,501 29
25	1,372 33	55	1,430 80	85	1,503 98
26	1,374 06	56	1,432 99		
27	1,375 82	57	1,435 20		
28	1,377 58	58	1,437 43		
29	1,379 36	59	1,439 67		

Redakcja: Biuro Prawne Głównego Urzędu Miar, 00-139 Warszawa, ul. Elektoralna 2.

Druk, prenumerata i kolportaż: Wydawnictwa Normalizacyjne „ALFA” – „WERO” Sp. z o.o.

00-511 Warszawa, ul. Nowogrodzka 22

Pojedyncze egzemplarze Dziennika Urzędowego można nabywać

w Centralnej Księgarni Norm, 00-820 Warszawa, ul. Sienna 63, tel. 620 70 23

Tłoczono z polecenia Prezesa Głównego Urzędu Miar

cena: 3 zł 84 gr (38 400 zł)