

Zastosowania wzorców z dziedziny fizykochemii

The application of measurement standards in the field of physical chemistry

Adam Żeberkiewicz (Gabinet Prezesa GUM)

W artykule omówione zostały zastosowania państwowych wzorców jednostek miar i wzorców odniesienia z dziedziny fizykochemii, utrzymywanych w Głównym Urzędzie Miar.

The article discusses the application of national measurement standards and reference standards in the field of physical chemistry, maintained in the Central Office of Measures.

Wstęp

Rozwój wiedzy chemicznej, fizycznej, nauk przyrodniczych i medycznych wiąże się z dążeniem do coraz większej dokładności w odtwarzaniu jednostek miar. Na szczycie piramidy spójności pomiarowej w Polsce, podobnie jak i w innych krajach, stoją państwowe wzorce jednostek miar, będące wzorcami o najwyższej dokładności odtwarzania jednostek miar. Każda jednostka jest przekazywana w dół, na niższe szczeble, do laboratoriów wzorcujących i badawczych, które z kolei wzorcują przyrządy np. dla przemysłu. W Głównym Urzędzie Miar utrzymywanych jest 18 państwowych wzorców jednostek miar, w tym temperatury, pH, a także prawie 40 wzorców odniesienia, w tym wzorzec wilgotności względnej. Zastosowania wymienionych tu wzorców zostały omówione w niniejszym artykule.

Temperatura

Państwowy wzorzec jednostki miary temperatury tworzy układ pomiarowy, składający się z kilkunastu elementów, z których najważniejsze to:

- komórki punktów stałych argonu (Ar), rtęci (Hg), wody (H_2O), galu (Ga), indu (In), cyny (Sn), cynku (Zn), glinu (Al), srebra (Ag), realizujące definicyjne punkty stałe;
- platynowe czujniki termometrów rezystancyjnych SPRT;
- mostki rezystancyjne;
- urządzenia termostatyzujące;

- rezystory wzorcowe.

Wzorzec jest przeznaczony do odtwarzania i przekazywania jednostki miary temperatury w zakresie od $-189,3442\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura jest jedną z najczęściej mierzonych wielkości fizycznych, wpływającą na wyniki pomiarów innych wielkości, np. długości, gęstości, lepkości, wilgotności, pH. Szacuje się, że ponad 50 % pomiarów wszystkich wielkości fizycznych stanowią pomiary temperatury.

- **Do utrzymywania państwowych wzorców różnych jednostek miar konieczna jest kontrola temperatury z taką precyzją, jaką zapewnić mogą tylko najdokładniejsze czujniki termometrów rezystancyjnych SPRT** – mówi Marek Kozicki, kierownik Laboratorium Temperatury i opiekun państwowego wzorca jednostki miary temperatury w GUM.
- **Czujniki SPRT mają dokładność rzędu kilku**



Stanowisko pomiarowe wzorca roboczego jednostki temperatury, realizujące metodę porównawczą w zakresie $(-80 \pm 550)\text{ }^{\circ}\text{C}$

milikelwinów. Platynowe czujniki rezystancyjne, termometry szklane, elektroniczne wykazują pomiary z dokładnością do dziesiątek milikelwinów. A to są tysięczne części stopni Celsjusza. – wyjaśnia Marek Kozicki. – **Temperatura jest więc bardzo ważna przy pomiarze innych wielkości fizycznych, ale ma też wpływ na poprawność działania przyrządów elektronicznych – niektóre z nich trzeba włączać wcześniej, żeby się nagrzały i ustabilizowała się ich praca.**

Temperatura ma znaczenie podczas realizacji procesów produkcyjnych, a także monitorowania warunków środowiskowych w trakcie transportowania i przechowywania produktów, w szczególności farmaceutyków i żywności, wrażliwych na zbyt wysoką temperaturę czy wilgotność względną. Produkty takie powinny być transportowane w ściśle określonych warunkach z monitorowaniem temperatury i wilgotności względnej powietrza przy pomocy rejestratora temperatury oraz termohigrometru, tym bardziej że np. w instalacjach chłodniczych i klimatyzacyjnych mogą pojawiać się różnice temperatur, co wymusza wręcz potrzebę stałej kontroli tego wskaźnika.

Oczywiście pomiary temperatury są wykonywane w wielu innych branżach, np. w przemyśle chemicznym, ciężkim (lotnictwo, transport, hutnictwo, itp.), jak również w realizacji usług medycznych, kosmetycznych, restauracyjnych, transportowych. Przemysł precyzyjny, samochodowy, a także elektrotechniczny potrzebują bardzo dokładnych pomiarów, które mogą być przeprowadzane jedynie w laboratoriach wzorcujących. – **Przyrządy elektroniczne są szczególnie wrażliwe na temperaturę.** – potwierdza kierownik Marek Kozicki. – **Bardzo niskie i bardzo wysokie temperatury są dla nich wyjątkowo niekorzystne i mogą prowadzić do uszkodzenia układów scalonych. Ale też coraz więcej sprzętu elektronicznego jest produkowanego przy założeniu niezawodnego jego działania w ekstremalnych warunkach klimatycznych, na przykład na potrzeby wojska lub innych służb bądź branż, funkcjonujących w trudnych warunkach. Podobnie rzecz wygląda z produkcją samolotów. Liczy się wytrzymałość elementów konstrukcyjnych. Przecież samoloty muszą bez najmniejszej usterki pracować w krótkim czasie w krańcowo odmiennych temperaturach. Przykładowo start odbywa się przy temperaturze na ziemi +30 °C, a po kilkunastu minutach samolot znajduje się na wysokości, na której panuje -50 °C.**

Wilgotność względna

Wielkością podstawową w dziedzinie pomiarów wilgotności jest temperatura punktu rosy bądź szronu. Mówiąc w skrócie, jest to temperatura, do której należałoby schłodzić parę wodną, aby osiągnęła stan nasycenia. Natomiast wielkością pomiarową pośrednią jest wilgotność względna. Są to dwie najbardziej popularne wielkości pomiarowe stosowane w praktyce.

Wzorzec odniesienia wilgotności względnej, znajdujący się w Głównym Urzędzie Miar, tworzy komora klimatyczna z higrometrem punktu rosy i termometrem kwarcowym. Czym jest wilgotność względna? – **Najprościej mówiąc, jest to zawartość pary wodnej w powietrzu w stosunku do jej maksymalnej zawartości.** – opisuje Rafał Jarosz, kierownik Laboratorium Wilgotności. – **Para wodna migruje we wszystko, co znajduje się w naszym otoczeniu, dociera też do struktur bardziej zwartych. Od zawartości pary wodnej w powietrzu zależą różnego rodzaju procesy technologiczne, a także hodowlane.**



Wzorzec odniesienia wilgotności względnej i temperatury powietrza
1 – pomiary temperatury, 2 – komora klimatyczna

Wilgotność ma znaczenie m.in.: w przemyśle farmaceutycznym, zbrojeniowym oraz lotniczym, a nawet kosmicznym. Najlepiej sprawdza się tutaj suche środowisko. – **Na każdym etapie produkcji poszczególne elementy muszą posiadać określone parametry, a jednym z warunków jest niewielka zawartość pary wodnej w powietrzu, rzędu kilku ppm.** – mówi Rafał Jarosz. – **Ważnym obszarem zastosowania pomiarów wilgotności jest kontrola środowiska naturalnego. Podczas badania warunków lokalnych czy środowiskowych wykonuje się pomiary przeważnie trzech wielkości: temperatury powietrza, wilgotności względnej i ciśnienia atmosferycznego.**

ferycznego.

Dlatego w sposób naturalny pomiary wilgotności kojarzymy z klimatem bądź meteorologią. Są to zarówno pomiary bieżące, jak i prognozowanie zjawisk atmosferycznych dzięki badaniom w wysokich partiach atmosfery. – **Z działu meteorologicznego pochodzi wiele przyrządów, które wzorcujemy w laboratorium, na przykład sondy pojemnościowe, psychrometryczne lub mierniki mikroklimatu. W ten sposób przekazujemy spójność pomiarową dalej, aby można było monitorować warunki środowiskowe w innych częściach kraju. Laboratoria badawcze bądź wzorcujące, posiadające komory klimatyczne, wykonują sprawdzenia przyrządów przed dopuszczeniem ich do użytkowania. Czynności te wykonywane są w celu sprawdzenia, czy przyrządy pracują właściwie w podanych zakresach pomiarowych. Wiele laboratoriów wykorzystuje też przyrządy, które są badane i wzorcowane w GUM.**

Jak wspomniane zostało wyżej, temperatura wpływa na pomiary większości wielkości fizycznych. Jak jest w przypadku wilgotności? – **Szczególne znaczenie ma ona dla wyników pomiarów długości i wielkości elektrycznych. Wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia z zaawansowaną elektroniką. Gdy jest zbyt wilgotno lub suchy, elektronika może zawieść.**

Wilgotność mierzy się w procesach produkcyjnych i podczas przechowywania produktów spożywczych. – **Ma ona istotne znaczenie choćby przy produkcji pieczarek. Polska jest jednym z największych producentów tych grzybów w Europie. Jeśli wilgotność jest utrzymywana na poziomie (90–95) %, wówczas pieczarki mają komfortowe warunki do rozwoju.** – mówi kierownik Rafał Jarosz. – **Woda migruje we wszystko, co nas otacza, w pierwszym etapie powierzchniowo a następnie objętościowo, dlatego wilgotność odgrywa dużą rolę w naszym codziennym życiu.**

pH

Stanowisko pomiarowe wzorca państwowego jednostki miary pH jest układem, który składa się z termostatyzowanych ogniw wodorowo-chlorosrebrowych bez przenoszenia jonów, zestawu przyrządów do pomiaru siły elektromotorycznej, temperatury i ciśnienia oraz naboru danych i obróbki wyników pomiarów. Taką metodą wykonywane są pomiary



Państwowy wzorzec jednostki miary pH

na najwyższym poziomie dokładności. Pomiary rutynowe pH wykonywane są za pomocą ogniwa pomiarowego z elektrodą pehametryczną oraz pehametru.

Pomiary pH są prawdopodobnie najczęściej wykonywanym oznaczeniem w laboratoriach chemicznych i fizykochemicznych. – **pH to wielkość, która charakteryzuje kwasowość środowiska. Rutynowe pomiary pH dokonywane są przeważnie w środowiskach wodnych. Stosowane są w ochronie środowiska (np. do monitorowania jakości wody pitnej, oceny czystości rzek, jezior i jakości odprowadzanych ścieków). Jeśli zakład przemysłowy usuwa ścieki, których parametry będą przekraczały dozwolone normami wartości, może za to ponieść karę przewidzianą w przepisach prawa** – wyjaśnia Władysław Kozłowski, kierownik Laboratorium Elektrochemii GUM. – **W przemyśle (np. chemicznym, spożywczym, farmaceutycznym) pomiary pH są stosowane zarówno do kontroli procesów technologicznych, jak i jakości produktów. Pomiary te wykonywane są m.in. przy produkcji wyrobów mięsnych, wyrobów z mleka: np. masła, serów, jogurtów.**

Wspomnijmy również o wpływie pH środowiska na szybkość procesów korozyjnych – im roztwór jest bardziej kwaśny, tym szybkość korozji jest większa – kontynuuje kierownik Kozłowski.

Również postępująca industrializacja i stosowanie środków chemicznych w rolnictwie skutkuje koniecznością systematycznej i rzetelnej kontroli zanieczyszczenia środowiska. Skażeniem zagrożone są zbiorniki wodne, rośliny, zwierzęta, a przede wszystkim ludzie, czerpiący ze środowiska wodę pitną i pożywienie. Aktualnie badania zawartości związków chemicznych (m.in. pestycydów) i metali ciężkich (np. rtęci, kadmu, niklu, ołowiu i innych) stanowią duże wyzwanie. Laboratoria wykonujące pobieranie

próbek i badania w tej dziedzinie potrzebują m.in. certyfikowanych materiałów odniesienia, nie zawsze łatwo dostępnych. Pewne problemy w miarodajnej analizie chemicznej może sprawić niejednorodność próbek, a niekiedy występujące w nich niskie stężenia zanieczyszczeń.

– Określa się również pH gleb, na których prowadzona jest na przykład uprawa zbóż i innych roślin. Niektóre z nich lepiej rosną na glebach kwaśnych, inne na zasadowych. Wiedza o tym, jaki jest odczyn gleby, powinna pomóc wybrać odpowiednie rośliny, które będą się na tej glebie rozwijać, żeby dawały większe plony. Oczywiście można też podjąć działania w kierunku zmiany odczynu gleby.

W laboratoriach medycznych wykonywane są pomiary pH cieczy fizjologicznych (np. krwi, uryny, soku żołądkowego). – **Jest to pomocne przy określaniu stanu zdrowia człowieka, a bywa tak, że zmiany pH wywołane stanami chorobowymi mogą być niewielkie, zatem potrzebna jest duża dokładność pomiaru tej wielkości.** – informuje Władysław Kozłowski. – **Wiadomo na przykład, że pH krwi (krew tętnicza) zdrowego człowieka wynosi od 7,35 do 7,45. Jeśli wskaźnik pH jest poniżej 7,35, może świadczyć to o chorobie zwanej kwasica, powyżej 7,45 mamy natomiast do czynienia z tzw. zasadowicą. Jeżeli wynik pomiaru byłby błędny, mogłoby to spowodować błędną decyzję lekarza. Zapewnienie spójności pomiarów pH pozwala m.in. na zwiększenie porównywalności wyników i uniknięcie błędów. Wzorce pH, czyli materiały odniesienia, za pomocą których wzorcujemy układy pomiarowe, zapewniając spójność pomiarową, są roztworami, które mają własności buforujące. Oznacza to, że roztwory te są odporne na zmiany wskutek czynników zewnętrznych. Jeśli np. do takiego roztworu doda się kwasu albo zasady, to jego wartość pH nie powinna się znacząco zmienić. Właściwości buforujące ma także krew, regulując gospodarkę zasadowo-kwasową organizmu. Jednak niektóre czynniki, takie jak np. niewłaściwa dieta, mogą być przyczyną zaburzeń tej gospodarki.**

W temperaturze 25 °C wartości pH roztworów wodnych są zawarte w granicach od 0 do 14. I w tej temperaturze wartość pH równa 7 jest wartością roztworu obojętnego. Roztwory o wartościach pH bliskich tej wartości nie stwarzają zagrożenia dla ludzi. Ale gdy np. myjemy się używając mydła, które ma odczyn zasadowy pH powyżej 7, to usuwamy naturalną warstwę ochronną skóry (pH ok. 5.5), co sprzyja rozwojowi różnych bakterii. Dlatego też zaleca się mycie środkami o odczynie lekko kwaśnym.

Podsumowanie

Powyższy przegląd zastosowań pomiarów z użyciem wzorców z dziedziny fizykochemii pozwala wysnuć wniosek, że wszystkie te pomiary w szerszej perspektywie służą bezpieczeństwu i zdrowiu człowieka oraz ochronie środowiska naturalnego. Stały monitoring warunków środowiskowych oraz procesów produkcyjnych we wszystkich wpływających na egzystencję człowieka sferach życia, wymaga coraz skuteczniejszych środków, w tym coraz precyzyjniejszych przyrządów pomiarowych, wzorcowanych w akredytowanych laboratoriach. To nieustające wyzwanie, przed jakim stoi metrologia.

Literatura

- [1] *Polska administracja miar. Vademecum*, pr. zb., Warszawa, GUM 2015.
- [2] Herod B., *Metrologia w służbie logistyki*. Automatyka. pl, 20.05.2016
- [3] Szewczyk H., *Chemiczne materiały odniesienia*, V Kongres Metrologii, Łódź 2010.
- [4] *Matrix reference materials for environmental analysis*. EMPIR Call 2014 – Industry and Research Potential.

Dziękuję za pomoc w przygotowaniu artykułu kierownikom Laboratoriów GUM: Temperatury, Wilgotności i Elektrochemii.