

## Państwowy wzorzec gęstości w GUM

### National standard of density in GUM

O historii i rozwoju dziedziny gęstości w Głównym Urzędzie Miar, o pomiarach związanych z państwowym wzorcem gęstości, wykonywanych w Pracowni Fizykochemii, a także o udziale GUM w projektach międzynarodowych rozmawiamy z p. Elżbietą Lenard, Kierownikiem Pracowni Fizykochemii w Samodzielnym Laboratorium Masy.

The Bulletin GUM talks to Elżbieta Lenard (Head of the Physicochemistry Section at the Independent Mass Laboratory) about the history and development of the field of density at the Central Office of Measures. The interview is about measurements related to the national density standard, performed at the Physicochemistry Section and the participation of GUM in international metrology projects as well.

**Adam Żeberkiewicz (WPMiP, Biuletyn GUM)**  
– Jak wygląda historia dziedziny gęstości na świecie?

**Elżbieta Lenard (Pracownia Fizykochemii, Samodzielne Laboratorium Masy GUM)** – Gęstość, obok masy i długości, jest jedną z najstarszych dziedzin pomiarowych. Pomiar gęstości wykonuje się od ponad 2 tysięcy lat. Legenda głosi, że Archimedes (III w. p.n.e.) odkrył swoje słynne prawo zażywając kąpiel. Następnie uradowany wybiegł na ulicę rodzinnych Syrakuz, wołając „eureka, eureka!”. Inna legenda opowiada, jak Archimedes zastosował to prawo w praktyce. Król Syrakuz Hieron II podejrzewał, że w zamówionej przez niego koronie nieuczciwy artysta zastąpił część złota srebrem. Wykonując serię ważeń w powietrzu i w wodzie Archimedes dowiódł, że podejrzania władcy były słuszne. W IV wieku pomiarami gęstości zajmowała się Hypatia z Aleksandrii, słynna uczona biegła w matematyce, astronomii, naukach fizycznych, filozofii i literaturze. Najstarszy znany opis areometru znajduje się w liście jej ucznia Synezyjusza z Cyreny. Kolejne opisy i konstrukcje areometrów pojawiły się dopiero w XVII wieku (Galileusz, Robert Boyle) i w XVIII wieku (Clarke, Baumé, Nicholson, Sikes), i aż do dzisiejszych czasów przyrządy te są wciąż niezastąpione.

– **To dość odległa historia. A jakie są dzieje pomiarów gęstości w Polsce?**

– Początki areometrii i alkoholometrii w Głównym Urzędzie Miar to lata trzydzieste XX wieku. W Wydziale I GUM, a następnie w Sekcji 7 GUM – Termometrii i Areometrii działały pracownie, zajmujące się densymetrią (z wyłączeniem densymetrii zbóż w stanie zsypanym), badaniami areometrów oraz przepływomierzy spirytusu. Legalizowano tam cukromierze i areometry, w tym do olejów mineralnych. Uwierzytelniano alkoholomierze



oraz termoalkoholomierze wagowe i objętościowe, solomierze. W 1931 roku opracowano i wydano tablice gęstości olejów mineralnych i poprawek do wskazań areometrów, a w 1934 roku tablice gęstości roztworów wodno-alkoholowych oraz praktyczne tablice alkoholometryczne (1936–1937). W ten oto sposób zapoczątkowane zostały tradycje alkoholometrii polskiej – stworzeniem najnowocześniejszych na owe czasy tablic (osiem kolejno wychodzących książek i broszur tablic obliczonych dla temperatury odniesienia 15 °C), opracowanych pod kierunkiem zasłużonego pracownika Służby Miar, prof. dr inż. Józefa Rolińskiego. Tablice te spełniły wówczas poważną rolę gospodarczą, ich wprowadzenie przyczyniło się do likwidacji na terenie państwa różnych nielegalnych i wzajemnie sprzecznych skal.

Wiosną 1945 roku, w jedynym niezniszczonym budynku G powstało, jako pierwsze, Laboratorium Areometrii, które od lat pięćdziesiątych działało na III piętrze budynku F. Do wyznaczania gęstości cieczy wzorcowych, kilka lat później, została zastosowana metoda hydrostatycznego ważenia przy użyciu wzorcowych

plywaków szklanych, a następnie kwarcowych. Metodą ważenia hydrostatycznego wyznaczono poprawki dla kompletów areometrów wzorcowych (alkoholomierzy, uniwersalnych, do olejów mineralnych itp.) obciążanych rtęcią, o temperaturze odniesienia 15 °C. Napięcie powierzchniowe cieczy mierzyło się za pomocą tensjometru du Nouy'a.

W latach 1965–1971, pod kierunkiem prof. dr. Tomasza Plebańskiego opracowano nowoczesne tablice alkoholometryczne dla temperatury odniesienia 20 °C (1967), stanowiące podstawę międzynarodowych dokumentów (dyrektywy UE, zalecenia OIML).

W latach 1972–1977, pod kierunkiem dr. inż. Andrzeja Koźdonia powstały nowoczesne, prototypowe stanowiska hydrostatyczne do wzorcowania areometrów I i II klasy oraz do pomiarów gęstości ciał stałych. Opracowano dokładne metody pomiarów piknometrycznych i wytworzono komplety wzorcowych piknometrów kwarcowych. W latach 1979–1980 zbudowano stanowiska: do pomiarów gęstości wody metodą flotacyjną, gęstościomierza oscylacyjnego, do pomiarów dylatometrycznych cieczy. W katalogu certyfikowanych materiałów odniesienia umieszczono osiem ciekłych wzorców densymetrycznych.

W latach 1980–1982 ustanowiono państwowe wzorce jednostki gęstości cieczy i jednostki gęstości ciała stałego, wraz z innymi wzorcami fizykochemicznymi: jednostki pH, jednostki współczynnika załamania światła, jednostki kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji, jednostki transmitancji w zakresie promieniowania IR.

– **Przejdźmy teraz do państwowego wzorca gęstości. Jakie są jego początki w GUM?**

– **Etalon jednostki gęstości cieczy uzyskał status wzorca państwowego w 1983 roku.** Unikalne stanowisko, opracowane pod kierunkiem dr. inż. Andrzeja Koźdonia, działało w oparciu o zjawisko maksymalnej gęstości wody w temperaturze ok. 4 °C. Składało się ono z: urządzenia do porównań gęstości wody metodą flotacyjną w temperaturze 4 °C oraz zestawów destylacyjnych do otrzymywania wody metodą Coxa, pozbawionej powietrza, o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż 1 mS/cm, o stałym składzie izotopowym w odniesieniu do tzw. wody oceanicznej (SMOW – standard mean ocean water), potwierdzanym przez AGH w Krakowie.

**Etalon jednostki gęstości ciała stałego uzyskał status wzorca państwowego również w 1983 roku.** Obejmował on zestaw monokrystalicznych wzorców krzemowych o masie ok. 5 g, gęstości wyznaczonej metodą **ważenia hydrostatycznego** i potwierdzonej metodą różnicowych pomiarów flotacyjnych oraz **stanowisko do**

**hydrostatycznych pomiarów gęstości**, złożone z dwóch wag analitycznych, kompletu termometrów immersyjnych oraz wody densymetrycznej.

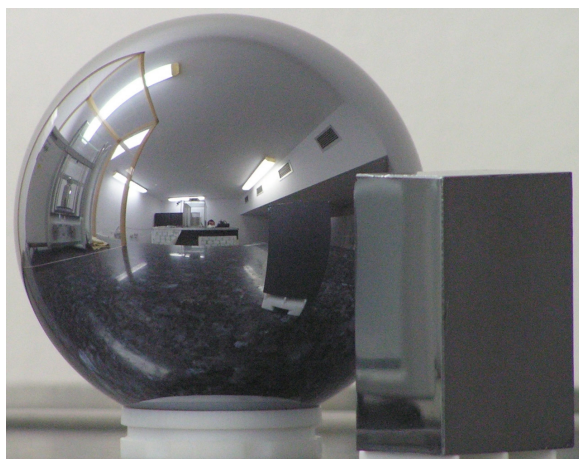
Dr inż. Andrzej Koźdoń, pracownik laboratorium gęstości w latach 1962–1992, w latach 1983–1992 prowadził w PTB ultraprecyzyjne badania gęstości krzemu monokrystalicznego, w ramach projektu mającego na celu podniesienie dokładności stałej Avogadra. Uczestniczył też w budowie stanowisk pomiarowych o najwyższej dokładności: ważenia hydrostatycznego do absolutnych pomiarów gęstości ciał stałych o niepewności względnej  $8 \times 10^{-7}$ , do różnicowych pomiarów gęstości krzemu metodą temperatury flotacji o niepewności względnej  $3 \times 10^{-7}$ ; która posłużyła m.in. do wzorcowania krzemowego wzorca gęstości WASO 9.2 dla GUM, do różnicowych pomiarów gęstości krzemu metodą ciśnienia flotacji o niepewności względnej  $10^{-7}$  i rozdzielczości  $3 \times 10^{-8}$ .

Krzemowy wzorec gęstości WASO 9.2 został wprowadzony do stosowania w latach dziewięćdziesiątych XX wieku. Jego gęstość wyznaczana była dwukrotnie wobec wzorców PTB: metodą ważenia hydrostatycznego wobec sześcianów z zeroduru C1 i C2 w 1985 roku oraz metodą flotacji ciśnieniowej wobec kuli krzemowej Si-1 (wzorca pierwotnego) w 1998 roku. W 2003 roku GUM zakupił wykonaną z monokryształu krzemu kulę SILO2, o masie ok. 1 kg, która została wywzorcowana dwukrotnie, w 2003 roku i w 2013 roku, metodą flotacji ciśnieniowej wobec wzorców pierwotnych PTB. Sześć lat temu GUM zakupił również mniejszą, wykonaną z monokryształu krzemu, kulę o masie 200 g.

W 1998 roku wzorcowe stanowiska ważenia hydrostatycznego zostały przeniesione do nowego pomieszczenia w podziemiach gmachu GUM. W kolejnych latach, dzięki środkom uzyskanym przed wstąpieniem Polski do Unii Europejskiej, nastąpiła gruntowna modernizacja stanowiska (zakup wagi-komparatora masy, mostka termometrycznego, termostatów itp.) Kolejne modernizacje nastąpiły w ostatnich kilkunastu latach: zakup kolejnego komparatora i 1 kg wzorca krzemowego, termostatów, budowa prototypowego podnośnika, a przede wszystkim adaptacja kolejnego pomieszczenia, rozdzielenie stanowisk ważenia hydrostatycznego ciał stałych i cieczy oraz zainstalowanie nowoczesnego systemu klimatyzacji, pozwoliły na ustabilizowanie dobrej pozycji laboratorium na poziomie międzynarodowym.

W dziedzinie, o której rozmawiamy, wykonujemy pomiary gęstości cieczy i ciał stałych, wzorcujemy przyrządy do pomiaru gęstości cieczy i ciał stałych, kontrolne i użytkowe, typowe i nietypowe: piknometry szklane i metalowe, gęstościomierze oscylacyjne: laboratoryjne, przenośne i przepływowe, wagi hydrostatyczne, areometry, wzorce stałe i ciekłe. Wytwarzamy też ciekłe wzorce gęstości i ciekłe wzorce napięcia powierzchniowego.





Wzorcowanie użytkowych gęstościomierzy i areometrów wykonuje Okręgowy Urząd Miar w Warszawie, wzorcowanie użytkowych gęstościomierzy oraz wytwarzanie certyfikowanych materiałów odniesienia – Okręgowy Urząd Miar w Łodzi. Prawnej kontroli metrologicznej podlegają alkoholomierze i densymetry (zatwierdzenie typu i legalizacja pierwotna) oraz gęstościomierze oscylacyjne do pomiaru gęstości cieczy (zatwierdzenie typu).

– **Dlaczego państwowym wzorcem gęstości jest akurat monokryształ krzemu? Jakie właściwości o tym decydują?**

– Współczesne wzorce gęstości to ciała stałe, zapewniające stabilność, jednorodność, łatwość kalibracji i transportu: wykonane są m.in. z monokryształu krzemu, germanu, zeroduru, węglika wolframu. Ich cechy charakterystyczne, to: wysoka chemiczna i fizyczna odporność i stabilność, prosty i możliwie idealny kształt geometryczny (kule, sześciiany lub cylindry o jak najmniejszym stosunku pola powierzchni do objętości), gładkie lub precyzyjnie wypolerowane powierzchnie.

W związku z rozwojem technologii produkcji monokryształów krzemowych opracowano metody otrzymywania czystych kryształów izotopu krzemu  $^{28}\text{Si}$ , o regularnych sieciach krystalicznych. Pomiaru masy i objętości za pomocą komparatorów próżniowych oraz interferometrów laserowych pozwalają wyznaczyć gęstość w odniesieniu do podstawowych jednostek SI masy i długości, zaś pomiary parametrów sieci krystalicznej oraz warstw powierzchniowych kul krzemowych – na odtworzenie jednostki masy (metoda XRCD).

Najważniejsze metody odtwarzania przekazywania jednostki gęstości to metody definicyjne (wzorce pierwotne, piknometria), oparte na prawie Archimidesa (areometria, ważenie hydrostatyczne, flotacja), oscylacyjne. Istnieje szereg innych metod, rzadziej stosowanych, tych

o wysokich dokładnościach (kilka krajów na świecie), jak flotacja ciśnieniowa czy pływaka magnetycznego oraz tych o niższych dokładnościach, wykorzystujących inne zjawiska fizyczne (promieniowanie rtg, podczerwone, prędkość dźwięku). Najdokładniejszą obecnie metodą flotacji ciśnieniowej przekazuje się jednostkę gęstości od wzorców pierwotnych (kul z monokryształu krzemu  $^{28}\text{Si}$ ) do wzorców wykonanych z naturalnych izotopów krzemu.

– **Dlaczego regularne wzorcowania wzorca państwowego odbywają się w niemieckim PTB? Czy tylko tam znajdują się wzorce pierwotne, mogące służyć za odniesienie?**

– Krzemowy wzorec gęstości GUM jest wzorcem wtórnym, podobnie jak wzorec masy – prototyp kilograma nr 51. PTB jest wiodącym NMI w produkcji i wzorcowaniu wzorców krzemowych. W ciągu ostatnich lat opracowano tam metody wykonywania idealnych kul krzemowych – wzorców pierwotnych, wykonanych z  $^{28}\text{Si}$  (koszt powyżej 1 mln euro), wzorców quasi-pierwotnych z naturalnego krzemu (koszt ok. 100 tys. euro) i wzorców wtórnych (koszt ok. 10 tys. euro). Wzorce quasi-pierwotne stanowią niedrogą alternatywę dla wzorców wykonanych ze wzbogaconego krzemu, po określeniu gęstości metodą ważenia hydrostatycznego i objętości mogą one odtwarzać jednostkę kilograma. Kule, będące wzorcami pierwotnymi, wzorcowane są za pomocą dwóch interferometrów laserowych unikalnej konstrukcji (objętość) i próżniowych komparatorów masy. Do pomiarów warstw powierzchniowych służy prototypowa aparatura skonstruowana w PTB.

Polski wzorec w postaci kuli krzemowej SILO2 był wzorcowany w 2003 roku i 2013 roku. W tym czasie był on wielokrotnie stosowany do pomiarów gęstości cieczy, w zakresie temperatury  $(5 \pm 60)^\circ\text{C}$ . Wartości zapisane w certyfikatach, wydanych przez PTB, potwierdzają



bardzo dobrą stabilność masy i gęstości, toteż okres między kolejnymi wzorcowaniami może być zachowany albo nawet przedłużony.

Nasza kula krzemowa SILO2 jest wzorcowana metodą flotacji ciśnieniowej, dostępną w PTB (Niemcy) i NMIJ (Japonia). Tylko te dwa NMI posiadają wpisy w bazie zdolności pomiarowych BIPM KCDB. W przyszłości być może wzorcować będziemy metodą flotacji magnetycznej – potrzebne do tego stanowisko jest w PTB w trakcie budowy.

**– Na czym polega metoda flotacji ciśnieniowej wobec wzorców pierwotnych?**

– W tej metodzie porównuje się dwa wzorce krzemowe, flotujące w cieczy o zbliżonej gęstości, czyli w stanie równowagi termo- i hydro-dynamicznej. Ciecz jest termostatyzowana ze stabilnością lepszą niż 0,1 mK, a subtelne zmiany gęstości realizuje się poprzez zmianę ciśnienia hydrostatycznego, tak aby mierzony obiekt, np. wzorzec, zachowywał stabilne położenie. Następnie tak samo zmienia się ciśnienie, aby drugi obiekt (np. nasza kula SILO2) pozostawał nieruchomy. W ten sposób wyznacza się różnice gęstości między nimi, z najwyższą obecnie osiągalną dokładnością.

**– Jak konserwowany jest wzorzec, żeby utrzymać go w idealnym, niezmiennym stanie?**

– Zasady przygotowania wzorców krzemowych do pomiarów oraz czyszczenia po pomiarach są ustalone na poziomie międzynarodowym, podawane w protokołach porównań międzynarodowych, są również przekazywane na warsztatach (np. organizowanych w PTB). W GUM zapisy dotyczące użytkowania i konserwacji wzorców krzemowych podane są w Księdze Jakości Wzorca. Nasze wzorce są przechowywane w stabilnych warunkach (klimatyzowane laboratorium), w osobnych kasetach, a po pomiarach myje się je starannie odpowiednim rozpuszczalnikiem i suszy (czysty etanol).

**– W jakich dziedzinach przemysłu najczęściej są stosowane przyrządy do pomiarów gęstości, wzorcowane w Pracowni Fizykochemii? Jakże są to przyrządy?**

– Gęstość jest podstawowym parametrem określającym naturę fizyczną gazów, cieczy i ciał stałych. Pomiaru gęstości wykonuje się w wielu dziedzinach nauki i praktycznie we wszystkich gałęziach przemysłu: chemicznym, petrochemicznym, spirytusowym, farmaceutycznym, spożywczym i innych. Pomiaru są wykonywane w celu określenia i kontroli właściwości materiałów, parametrów

procesów technologicznych, ilości i jakości produktów, a także przy naliczaniu akcyzy i kontroli towarów paczkowanych. Do pomiarów stosuje się gęstościomierze oscylacyjne, areometry, piknometry, wagi hydrostatyczne oraz inne przyrządy o bardziej specyficznych zastosowaniach.

W ostatnich kilkadziesiąt latach nastąpił bardzo duży postęp technologiczny i rozwój nowych generacji gęstościomierzy oscylacyjnych: laboratoryjnych, przenośnych i przepływowych. Nastąpił też rozwój i zwiększenie oferty certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM), stosowanych do ich wzorcowania, w tym w wielu NMI.

Trzeba tutaj podkreślić, że wzorce pomiarowe – certyfikowane materiały odniesienia, ciekłe i stałe, wytwarzane lub wzorcowane w GUM, od kilkadziesiąt lat stanowią istotny element naszej działalności. CRM odgrywają ważną rolę w pomiarach gęstości. Dla ciekłych materiałów odniesienia określa się dane odniesienia i metody otrzymywania (woda, rtęć) albo certyfikowane wartości wyznacza się doświadczalnie (wzorce wtórne).

**– Jak wiadomo, realizację jednostki masy kilograma przy pomocy kuli krzemowej przedstawiano, jako jeden z wariantów nowej definicji jednostki masy. Czy nowa definicja kilograma, oparta o stałą fizyczną Plancka, zmienia cokolwiek w przypadku wzorca gęstości?**

– Obecnie jednostkę miary gęstości realizuje się poprzez pomiar masy, spójny z międzynarodowym wzorcem masy (IPK do redefinicji w maju 2019 roku, obecnie tzw. consensus value) oraz pomiar objętości przez interferometryczne pomiary średnic kul. Po redefinicji, niepewność pomiaru masy, odniesionego do wzorca pierwotnego i wagi Kibble'a, będzie nie mniejsza niż dzisiaj.

Natomiast, po redefinicji kilograma, można realizować jednostkę miary gęstości za pomocą pierwotnych wzorców gęstości, bez makroskopowych pomiarów masy i objętości – metodą XCRD (liczenia atomów), wykorzystującą kule wykonane z monokryształów krzemu, nie wymagającą pomiaru masy ani objętości. Na podstawie pomiarów porównawczych można przekazać jednostkę gęstości od kul wykonanych z monokryształu izotopu krzemu  $^{28}\text{Si}$  do kul wykonanych z naturalnego izotopu krzemu, np. metodą flotacji ciśnieniowej lub magnetycznej. Na podstawie wyznaczonej masy molowej można również wytworzyć wzorce masy. Niewykluczone, że po redefinicji kilograma, przez pewien czas niepewność względna gęstości będzie niższa od niepewności masy!

**– W jakich projektach krajowych i międzynarodowych uczestniczy Pracownia Fizykochemii?**

– W XX wieku laboratorium właściwe dla pomiarów gęstości uczestniczyło w porównaniach prowadzonych w ramach RWPG. Od 2001 roku regularnie uczestniczymy w porównaniach regionalnych i kluczowych EUROMET, potem EURAMET i BIPM, organizowanych w dziedzinie gęstości co 10–15 lat.

Od 2018 roku GUM bierze udział w projekcie EMPIR (Europejski Program na rzecz Innowacji i Badań w Dziedzinie Metrologii), współfinansowanym przez Unię Europejską i państwa uczestniczące w projekcie. W projekcie o nazwie **rhoLiq** bierze udział jedenaście narodowych instytucji metrologicznych i jeden partner bez refundacji. Celem projektu jest zapewnienie spójności pomiarowej w pomiarach gęstości cieczy poprzez poszerzenie lub zdobycie kompetencji technicznych, niezbędnych do wykonywania pomiarów o wysokich dokładnościach. Ma to prowadzić do zapewnienia odpowiedniego poziomu usług, świadczonych przez europejskie instytucje metrologiczne (NMI), takich jak wzorcowanie przyrządów i wytwarzanie certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM). W efekcie powstać ma spójna, zmodernizowana europejska infrastruktura metrologiczna, zapewniająca wzajemną wiarygodność pomiarów i możliwości współpracy na poziomie krajowym i międzynarodowym.

Organizujemy też porównania krajowe w zakresie wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych, piknometrów, areometrów, ciekłych wzorców gęstości i ciekłych wzorców etanowych.

– **Jakie są dalsze plany i potrzeby rozwoju dziedziny gęstości w GUM, zarówno od strony pomiarowej, jak i pod względem infrastrukturalnym?**

– Potrzeby rozwojowe to przede wszystkim dalsza automatyzacja pomiarów i doposażenie stanowisk w nowoczesne przyrządy, jak również zapewnienie pracowników do prowadzenia prac badawczo-rozwojowych i realizacji bieżących zleceń, których liczba systematycznie wzrasta. Po zakończeniu projektu EMPIR rhoLiq poziom pomiarów w Europie będzie istotnie wyższy – w wielu NMI powstają nowe stanowiska pomiarowe i powinniśmy zintensyfikować działania w celu utrzymania naszej dobrej pozycji w tej dziedzinie. Ponadto nowe generacje gęstościomierzy oscylacyjnych i innych przyrządów do pomiaru gęstości ciał stałych i cieczy wymagają wyższych dokładności pomiarów i przygotowania odpowiednich CRM, w tym wieloparametrowych.