

Henryka SZEWCZYK  
Okręgowy Urząd Miar w Łodzi  
Wydział Chemii Analitycznej i Fizykochemii

## CHEMICZNE MATERIAŁY ODNIESIENIA

W referacie opisano złożoność problemu zapewnienia spójności pomiarowej pomiarach chemicznych. Podkreślono rolę certyfikowanych materiałów odniesienia CRM w pracy laboratorium chemicznego. Przedstawiono genezę powstania Pracowni Wzorców Chemicznych Wydziału Chemii Analitycznej i Fizykochemii Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi.

## CHEMICAL REFERENCE MATERIALS

In the paper the complexity of traceability problem in the chemical measurements has been described. Role of the certified reference materials CRM in the activity of chemical laboratory has been emphasized. The origin of Chemical Reference Laboratory in the Analytical Chemistry and Physicochemistry Department of Regional Office of Measures in Lodz as well as the CRM production in this Laboratory have been presented.

### 1. WSTĘP

Metrologia chemiczna jest nauką o pomiarach wielkości chemicznych i jak cała metrologia jest nauką stosunkowo młodą. Pomiar chemiczne są wykonywane w wielu dziedzinach zwłaszcza tych, gdzie wymagane jest podejmowanie decyzji dotyczących bezpieczeństwa i jakości życia np. badania kliniczne, badania składu żywności, badania stanu środowiska naturalnego itp.

Istnieje istotna różnica między metrologią chemiczną a metrologią fizyczną polegająca na tym, że w pomiarach wielkości chemicznych podczas oznaczania składu ilościowego lub jakościowego danej próbki, czyli zawartości analitu w próbce konieczna jest także znajomość wpływu innych składników tzw. matrycy na końcowy wynik pomiaru. Niezbędne jest także stosowanie odpowiedniego wykalibrowanego przyrządu pomiarowego.

Natomiast w pomiarach wielkości fizycznych, które są podstawą metrologii fizycznej istotne jest stosowanie wzorcowanego przyrządu pomiarowego w celu zapewnienia spójności pomiarowej z odpowiednim wzorcem odniesienia.

W tej dziedzinie metrologii wprowadzono Międzynarodowy Układ Jednostek Miar SI. Jeżeli właściwość wyniku pomiaru wielkości fizycznej jest powiązana z wzorcem międzynarodowym lub państwowym jednostki miary za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań, to uznaje się, że jest zachowana spójność pomiarowa z jednostkami podstawowymi układu SI.

W przypadku materiałów odniesienia odtwarzających właściwości fizyczne można ustalić powiązanie z wzorcami jednostek miar przeprowadzając łańcuch wzorcowań przyrządów powiązanych z wzorcami do odpowiednich jednostek podstawowych układu jednostek miar SI.

W pomiarach wielkości chemicznych nie opracowano jeszcze odpowiedniego systemu, dzięki któremu wszystkie oznaczenia mogłyby być wzajemnie uznawane przez zainteresowane strony tak jak to jest w pomiarach wielkości fizycznych. Wynika to przede wszystkim z braku pełnego zestawu wzorców, które mogłyby być stosowane we wszystkich rodzajach pomiarów wielkości chemicznych.

W celu zapewnienia wiarygodności podawanych wyników pomiarów wielkości chemicznych podjęto działania, których efektem było powstanie odpowiednich norm, w tym międzynarodowej normy PN- EN ISO/IEC 17025:2005.

W normie tej podkreślono wymagania odnośnie walidacji stosowanej procedury pomiarowej, wyznaczania niepewności wyniku uzyskanego za pomocą tej procedury oraz zapewnienia spójności pomiarowej.

## 2. SPÓJNOŚĆ POMIARÓW CHEMICZNYCH – RM, CRM

Typową procedurę analityczną można podzielić na następujące etapy: ważenie próbki, przygotowanie do badań ( rozpuszczanie, zateżanie, ekstrakcja itp.) oraz wykonanie właściwego pomiaru z zastosowaniem analizy bezpośredniej np. grawimetria, miareczkowanie, kulometria lub analizy porównawczej spektrometria ICP MS, ICP OES, absorpcja atomowa itp.

Dla każdego z tych etapów powinno być możliwe zapewnienie spójności pomiarowej poprzez zastosowanie odpowiednich wzorców. Dla chemika analityka nie jest problemem zastosowanie w tej procedurze analitycznej odpowiednich wzorców wielkości fizycznych; masy, objętości temperatury itp. Złożonym zagadnieniem jest zapewnienie spójności pomiarowej całego procesu analitycznego, ponieważ łańcuch porównań z wzorcami przerywa się w każdym przypadku, gdy próbka ulega w trakcie procesu analitycznego modyfikacji fizycznej lub chemicznej. Najlepszym rozwiązaniem problemu braku spójności pomiarowej całego procesu analitycznego byłoby posiadanie dobrze scharakteryzowanych metrologicznie substancji chemicznych czystych oraz materiałów matrycowych, które odtwarzałyby wszystkie cechy badanego obiektu i jego zachowanie od momentu przygotowania próbki aż do wykonania pomiarów.

W praktyce problem zachowania spójności pomiarowej w laboratoriach chemicznych rozwiązuje się poprzez stosowanie odpowiednich wzorców – certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) ( Certified Reference Material ), które umożliwiają przeniesienie wartości danej właściwości ( zawartości danej substancji chemicznej w badanej próbce; identyczność substancji ) pomiędzy różnymi laboratoriami i niezależne jej odtworzenie w różnych laboratoriach.

Takie postępowanie nie zapewnia bezpośredniego odniesienia do jednostek międzynarodowego układu miar SI, ale jest zgodne z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 [1] oraz polityką Polskiego Centrum Akredytacji wyrażoną w dokumencie DA – 06 [2] Z zapisów normy wynika, że w przypadku gdy wzorcowania lub badania nie mogą być wykonane ściśle w jednostkach SI zaufanie do wyników pomiarów ustala się poprzez;

- wykorzystywanie certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) dostarczonych przez kompetentnego dostawcę,
- wykorzystywanie ustalonych metod i/lub uzgodnionych wzorców, które są jednoznacznie opisane i przyjęte przez uczestniczące strony.

Materiał odniesienia, RM ( Reference Material ) – zgodnie z definicją podaną w VIM 2 p.6.13 [3] to materiał lub substancja, których jedna lub więcej wartości ich właściwości są dostatecznie jednorodne i na tyle dobrze określone, aby mogły być stosowane do wzorcowania przyrządu, do oceny metody pomiarowej lub do przypisania wartości właściwościom materiałów.

Certyfikowany materiał odniesienia, CRM – zgodnie z definicją VIM 2 p.6.14 [3] to materiał odniesienia opatrzony certyfikatem charakteryzujący się wartością lub wartościami właściwości, które certyfikowano zgodnie z procedurą zapewniającą odniesienie do dokładnej realizacji jednostki miary, w której wyrażane są wartości danej właściwości, każdej wartości certyfikowanej powinna być przy tym przypisana niepewność odpowiadająca określonemu poziomowi ufności.

Tematyką RM i CRM zajmuje się komitet do spraw materiałów odniesienia REMCO działający w ramach Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej ISO.

ISO/REMCO współpracuje w tej dziedzinie z narodowymi organizacjami normalizacyjnymi oraz instytutami metrologicznymi w wielu krajach. ISO/REMCO zajmuje się określaniem wymagań, co do jakości materiałów odniesienia, określaniem ich kategorii oraz sposobów ich wykorzystania, jak również precyzuje wymagania, jakie powinni spełniać producenci materiałów odniesienia podczas ich

przygotowywania i certyfikacji. Szczegółowy opis tych wymagań został opisany w przewodnikach z serii ISO Guide od numeru 30 do 35.

RM i CRM są szeroko wykorzystywane w laboratoriach chemicznych. Najczęściej są wykorzystywane do kalibracji przyrządów pomiarowych zapewniając w ten sposób spójność pomiarową.

CRM są ponadto wykorzystywane do walidacji procedury pomiarowej, do oceny dokładności pomiarów oraz do weryfikacji stosowanej procedury pomiarowej.

Walidacja procedury pomiarowej została zdefiniowana z normie PN-EN ISO/IEC 17025:2005 w p. 5.4.5.1. Zgodnie z wymaganiami niniejszej normy, walidacja ma na celu zbadanie i przedstawienie obiektywnych dowodów, że zostały spełnione szczególne wymagania dotyczące konkretnego zamierzonego zastosowania danej procedury pomiarowej.

W procesie walidacji należy poddać ocenie następujące parametry analityczne charakteryzujące procedurę pomiarową: zakres roboczy, liniowość, czułość, granicę wykrywalności, granicę oznaczalności, dokładność itp.

Należy także ocenić właściwości wyniku otrzymanego za pomocą danej procedury pomiarowej, a w szczególności spójność pomiarową oraz niepewność uzyskanego wyniku, na którą mają wpływ takie parametry jak: odzysk, odporność, selektywność itp.

Wymienione parametry procedury pomiarowej ocenia się w procesie walidacji z wykorzystaniem CRM. Walidacja powinna także obejmować zastosowany przyrząd pomiarowy, oprogramowanie, opracowywanie wyników oraz kompetencje analityka.

Jednym z ważniejszych zadań jest zastosowanie ich w celu zapewnienia jakości wyników pomiarów. W ostatnich latach odgrywają coraz większą rolę w badaniach biegłości i kompetencji laboratoriów (porównania międzylaboratoryjne).

Uczestnictwo akredytowanego lub starającego się o uzyskanie akredytacji laboratorium wzorcującego w porównaniach międzylaboratoryjnych jest jednym z podstawowych wymagań sformułowanych przez Polskie Centrum Akredytacji w dokumencie DA-05.

PCA jest organizacją działającą aktywnie na forum międzynarodowym i współpracująca z wieloma organizacjami między innymi z ILAC, EA, IAF.

ILAC (International Laboratory Accreditation) jest organizacją skupiającą jednostki akredytujące laboratoria badawcze i wzorcujące oraz jednostki inspekcyjne na całym świecie.

EA (European cooperation for Accreditation) prowadzi podobną działalność na obszarze Europy.

IAF (International Accreditation Forum, Inc.) jest międzynarodową organizacją skupiającą jednostki akredytujące i kontrolujące na całym świecie.

PCA podpisało z ILAC Porozumienie o Wzajemnym Uznawaniu (ILAC Mutual Recognition Arrangement) w zakresie laboratoriów badawczych i wzorcujących.

Podpisało również z IAF Porozumienie o Wielostronnym Uznawaniu (IAF Multilateral Recognition Arrangement) w zakresie jednostek certyfikujących systemy zarządzania jakością QMS, jednostek certyfikujących systemy zarządzania środowiskowego EMS oraz jednostek certyfikujących wyroby.

Materiały odniesienia można podzielić ze względu na ich pozycję w hierarchii metrologicznej. Najwyższą jakość mają pierwotne RM. Są to materiały, których właściwości są określane za pomocą metod definitywnych zwanych również metodami pierwotnymi.

Pierwotne RM są wytwarzane w laboratoriach Krajowych Instytucji metrologicznych i są spójne z jednostkami układu SI, mają przypisaną niepewność opisaną w przewodniku GUM i są poddawane kontroli w ramach porównań kluczowych.

Niżej w hierarchii znajdują się drugorzędowe RM, które są sporządzane przez akredytowane laboratoria wzorcujące lub przez akredytowanych producentów. Spójność pomiarowa dla tej grupy wzorców jest odnoszona do pierwotnych RM, a niepewność wartości odniesienia jest większa. Na

najniższym poziomie w tej hierarchii znajdują się materiały przygotowywane w laboratorium i stosowane w codziennych procesach sterowania jakością.

### 3. PRODUCENCI CRM

Wytwarzaniem CRM na skalę ogólnościową zajmują się wyspecjalizowane do tego celu laboratoria [4]. Certyfikowanie materiałów odniesienia odbywa się w nich na podstawie wiarygodnych metod referencyjnych. Spójność pomiarowa jest uzyskiwana poprzez nieprzerwany łańcuch porównań, który zapewnia odniesienie wyników pomiarów do wzorca o najwyższej wartości metrologicznej, czyli do wzorca pierwotnego. Wśród takich laboratoriów najważniejszą pozycję zajmuje Państwowy Instytut Wzorców i Technologii NIST w USA.

W Europie znany jest niemiecki Federalny Instytut Badania Materiałów i Testowania – BAM oraz Federalny Instytut Metrologii – PTB, a także na Słowacji ( Laboratorium Materiałów Odniesienia Zakładu Chemii – SMU).

W Polsce wytwarzaniem CRM zajmują się: Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej oraz Laboratorium Elektrochemii Głównego Urzędu Miar w Warszawie a także Pracownia Wzorców Chemicznych (PWCh) Wydziału Chemii Analitycznej i Fizykochemii Okręgowego Urzędu Miar(OUM) w Łodzi.

W Polsce po raz pierwszy chemiczne CRM zostały wprowadzone przez COBR Wzorców Materiałów „WZORMAT” Oddział w Łodzi.

W latach 1982 – 1986 w ramach umowy między COBR Wzorców Materiałów „WZORMAT” w Warszawie a Instytutem Chemii Podstawowej Politechniki Poznańskiej prowadzono liczne prace badawcze nad opracowaniem procedur wytwarzania jednoskładnikowych roztworów wzorcowych – RM do różnych metod analizy chemicznej. COBR Wzorców Materiałów „WZORMAT” Oddział w Łodzi miał w tych badaniach znaczący udział.

W grudniu 1990 roku COBR Wzorców Materiałów „WZORMAT” został rozwiązany. Oddział COBR Wzorców Materiałów „WZORMAT” w Łodzi został przyłączony do Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi jako Wydział Chemii Analitycznej.

Od 2009 roku po reorganizacji w OUM powstał Wydział Chemii Analitycznej i Fizykochemii, a wytwarzaniem CRM zajmuje się Pracownia Wzorców Chemicznych wchodząca w skład tego wydziału.

Od początku lat 90 – tych Pracownia Wzorców Chemicznych wytwarza na zamówienie klientów ponad 100 typów CRM z przeznaczeniem do różnych metod analizy chemicznej.

Wielkością odtwarzaną jest w nich stężenie masowe jonów w roztworze. Spójność pomiarowa jest tym przypadku zachowana poprzez odniesienie wielkości odtwarzanej przez CRM do państwowego wzorca jednostki miary masy poprzez zastosowanie wagi elektronicznej nieautomatycznej klasy dokładności – 1, wzorcowanej za pomocą wzorców masy I rzędu.

CRM wytwarzane przez Pracownię Wzorców Chemicznych można podzielić na roztwory wzorcowe jednoskładnikowe i wieloskładnikowe oraz zestawy wzorcowe.

Wielkością odtwarzaną jest w nich stężenie masowe jonów w roztworze wyrażone w  $g/dm^3$ . Roztwory wzorcowe jednoskładnikowe o stężeniu  $1 g/dm^3$  są przygotowywane z odczynników chemicznych ( metale, sole ) zawierających powyżej 99,5 % głównego składnika.

Odpowiednie odważki substancji wejściowej są rozpuszczane w wodnym roztworze kwasu azotowego  $HNO_3$  lub solnego  $HCl$  o czystości ultraczysty lub w wodzie redestylowanej o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż  $1,4 \mu S/cm$ .

Wartość stężenia danego jonu w roztworze wyznacza się za pomocą bezpośrednich metod analitycznych takich jak: grawimetria, miareczkowanie kompleksometryczne za pomocą wersenianu dwusodowego - EDTA wobec różnych wskaźników oraz miareczkowanie potencjometryczne za pomocą azotanu srebra  $AgNO_3$ .

Stężenia roztworów mianowanych są wyznaczone w oparciu o roztwory kontrolne przygotowane z substancji wejściowych o bardzo wysokim stopniu czystości i tak: do mianowania roztworu EDTA stosuje się roztwór kontrolny jonów  $Zn^{2+}$  przygotowany z cynku metalicznego o czystości 99,999%, a do mianowania roztworu  $AgNO_3$  jest używany roztwór kontrolny chlorku sodu przygotowany z NaCl o czystości 99,99%.

Niepewność rozszerzona wyznaczenia stężenia jonu w roztworze wzorcowym jednoskładnikowym wynosi od  $0,003\text{g/dm}^3$  do  $0,004\text{g/dm}^3$ . Stabilność stężenia tak przygotowanych roztworów wynosi od 0,5 roku do 1 roku.

Pracownia Wzorców Chemicznych OUM w Łodzi brała udział w porównaniach międzylaboratoryjnych w 2006 roku ze Słowackim Instytutem Metrologicznym(SMU).

Przedmiotem porównań były cztery wybrane przez laboratorium referencyjne roztwory wzorcowe jednoskładnikowe jonów;  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Roztwory te były certyfikowane przez Pracownię Wzorców Chemicznych opisaną wyżej szczegółowo metodą miareczkowania kompleksometrycznego przy użyciu EDTA. W Centrum Chemicznym SMU - omówione CRM analizowano również stosowaną w tamtejszym laboratorium metodą miareczkowania przy użyciu EDTA.

Do oceny przeprowadzonych porównań zastosowano wskaźnik  $E_n$  nazywany błędem znormalizowanym, co jest zgodne z wymaganiami Polskiego Centrum Akredytacji określonymi w dokumencie DA – 05 [5]. Współczynnik ten jest zdefiniowany w przewodniku ISO/IEC 43-1 [6] i obliczany zgodnie z następującym równaniem:

$$E_n = \frac{x_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

jeżeli:  $|E_n| \leq 1$  - wynik porównań jest zadowalający

$|E_n| \geq 1$  - wynik porównań jest negatywny

Wynik porównań był zadowalający dla wszystkich wymienionych roztworów wzorcowych, co potwierdziło kompetencje metrologiczne Pracowni Wzorców Chemicznych.

Należy podkreślić, że w 2007 roku Wydział Chemii Analitycznej wchodzący w skład Zespołu Laboratoriów Wzorcujących OUM w Łodzi uzyskał akredytację jako laboratorium wzorcujące Nr AP 087 w dziedzinie – materiały odniesienia na 29 CRM – roztworów wzorcowych jednoskładnikowych, przeznaczonych do analizy instrumentalnej.

Do badania czystości wód i ścieków Pracownia Wzorców Chemicznych wytwarza wzorce wieloskładnikowe zawierające od 4 do 6 jonów o pięciu różnych stężeniach odpowiadających różnym stopniom czystości wody. Jest to pięć rodzajów kompletów wzorcowych oznaczonych kodem od WG.1 do WG.5.

Do określania fizykochemicznych właściwości wody wytwarzane są następujące wzorce: wzorzec twardości ogólnej wody, wzorzec barwy wody stanowiący mieszaninę  $K_2Cr_2O_7$  i  $CoSO_4$  zakwaszoną kwasem siarkowym oraz wzorzec barwy wody stanowiący mieszaninę  $K_2PtCl_6$  i  $CoCl_2$  zakwaszoną kwasem solnym a także formazynowy wzorzec mętności wody.

Do półilościowej analizy stężenia określonego jonu w wodzie i ściekach wytwarzane są zestawy analityczne, które umożliwiają w sposób łatwy i szybki wykonanie analiz nawet w terenie. W skład zestawu wchodzi próbka CRM, odczynniki chemiczne i naczynia reakcyjne niezbędne do wykonania analizy oraz skale barwne służące do odczytu wartości stężenia analizowanego jonu.

Pracownia Wzorców Chemicznych wytwarza również wzorce substancji organicznych o certyfikowanej zawartości głównego składnika powyżej 99,5%. Są one wykorzystywane jako materiały odniesienia w analizie ilościowej metodą chromatografii gazowej.

Jako materiały odniesienia do analiz lekarskich są wytwarzane wzorce zawierające NaCl, CaCl<sub>2</sub>, KCl o certyfikowanym stężeniu 10 mmol/dm<sup>3</sup> oraz 20 mmol/dm<sup>3</sup>.

Obecnie Pracownia Wzorców Chemicznych prowadzi zaawansowane badania nad opracowaniem i wdrożeniem procedur wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia CRM w dziedzinie ciekłych wzorców gęstości. Laboratorium przygotowuje się do akredytacji w tej nowej dziedzinie materiałów odniesienia jeszcze w 2009 roku.

#### 4. PODSUMOWANIE

W pracy podkreślono wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 dotyczące zapewnienia spójności pomiarowej w przypadku, gdy wzorcowania lub badania nie mogą być wykonane ściśle w jednostkach SI. Zwrócono uwagę na podstawową różnicę wynikającą ze sposobu zachowania spójności pomiarowej w pomiarach wielkości chemicznych w stosunku do pomiarów wielkości fizycznych.

Przedstawiono hierarchię metrologiczną materiałów odniesienia wykorzystywanych w pracy akredytowanego laboratorium chemicznego.

Zaprezentowano certyfikowane materiały odniesienia CRM wytwarzane w Pracowni Wzorców Chemicznych Wydziału Chemii Analitycznej i Fizykochemii Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi, ze szczególnym zwróceniem uwagi na proces wytwarzania i certyfikowania roztworów wzorcowych, na które uzyskano akredytację.

#### LITERATURA

1. PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych wzorcujących, PKN, Warszawa 2005.
2. DA – 06 „Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej”. PCA, Warszawa 2003.
3. VIM Międzynarodowy słownik podstawowych i ogólnych terminów metrologii; wydanie polskie, GUM, 1996.
4. „Metrologia chemiczna” – Ewa Bulska – wydawnictwo Malamut, Warszawa 2008.
5. DA – 05 „Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów. PCA, Warszawa 2004.
6. ISO/IEC Guide 43 – 1 Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część 1. Projektowanie i realizacja programów badania biegłości.