

Henryka SZEWCZYK¹

Okręgowy Urząd Miar w Łodzi, Wydział Chemii Analitycznej i Fizykochemii

Chemiczne materiały odniesienia

Streszczenie. W referacie opisano złożoność problemu zapewnienia spójności pomiarowej pomiarach chemicznych. Podkreślono rolę certyfikowanych materiałów odniesienia CRM w pracy laboratorium chemicznego. 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.

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.

Słowa kluczowe: certyfikowany materiał odniesienia, spójność pomiarowa

Chemical reference materials

Abstract. 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. In the paper the requirements of PN-EN ISO/IEC 17025:2005 standard have been emphasized, concerning the assurance of measurement traceability in case when calibrations or examinations can not be carried out in the SI units.

Special attention has been paid to the basic difference resulting from the manner of preservation of measurement traceability in the chemical quantities with relation to the physical quantity measurements.

Metrological hierarchy of reference materials used in the research of accredited chemical laboratory has been shown.

Certified reference materials CRM, produced in the Chemical Standard Laboratory of Analytical Chemistry and Physicochemical Department of Regional Measurement Office in Lodz have been presented, with special attention paid to the process of production and certification of standard solutions, which obtained the accreditation.

Keywords: Certified Reference Materials, traceability

Wstęp

Metrologia chemiczna jest nauką o pomiarach wielkości chemicznych. Do najważniejszych zadań metrologii, w tym również metrologii chemicznej, należy definiowanie jednostek miar, realizacja jednostek miar oraz ustanowienie łańcuchów powiązań między wzorcami. Pomiarów chemicznych 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 wynikająca z faktu, że pomiary chemiczne analizowanego materiału są najczęściej poprzedzone wykonaniem wielu czynności wstępnych związanych z odpowiednim przygotowaniem próbki. Ponadto podczas oznaczania składu ilościowego i jakościowego badanej próbki, 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.

Spójność pomiarów chemicznych – RM, CRM

Typową procedurę analityczną można podzielić na następujące etapy: ważenie próbki, przygotowanie do badań (rozpuszczanie, zatężanie, 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 uczestniczącą stronę.

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 instytucjami 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. Jednym z ważniejszych zadań jest zastosowanie ich w

procesie sterowania jakością wyników pomiarów (karty kontrolne). W ostatnich latach odgrywają coraz większą rolę w badaniach biegłości i kompetencji laboratoriów (porównania międzylaboratoryjne).

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.

Producenci CRM

Wytwarzaniem CRM na skalę ogólnosiwiatową 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 $1,4 \mu\text{S/cm}$.

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

Stężenia roztworów mianowanych są wyznaczane 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 kompleksonometrycznego 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:

$$E_n = \frac{x_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (1)$$

jeżeli:

$|E_n| \leq 1$ – wynik porównań jest zadowalający,

$|E_n| > 1$ – 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 roztwory wzorcowe jednoskładnikowe, przeznaczone 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 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.

Oddzielną grupę materiałów odniesienia stanowią roztwory wzorcowe przygotowane z odpowiednich soli sodu, wapnia i potasu o zawartości głównego składnika powyżej 99,5 % zawierające NaCl , CaCl_2 , KCl o certyfikowanym stężeniu 10 mmol/dm^3 oraz 20 mmol/dm^3 dla każdego z wymienionych wzorców.

W 2009 roku Pracownia Wzorców Chemicznych uzyskała akredytację w dziedzinie wytwarzania nowej grupy certyfikowanych materiałów odniesienia – ciekłych wzorców gęstości

Wielkością odtwarzaną jest w nich gęstość danego wzorca wyrażona w kg/m^3 wyznaczona dla danej temperatury w zakresie od $15 \text{ }^\circ\text{C}$ do $50 \text{ }^\circ\text{C}$. W przyszłości Pracownia Wzorców Chemicznych planuje opracować procedury wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia do konduktometrii oraz do pehametrii.

Podsumowanie

W referacie omówiono sposób zapewnienia spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych. Przedstawiono hierarchię metrologiczną materiałów odniesienia wykorzystywanych w pracy laboratorium chemicznego.

Opisano genezę powstania Pracowni Wzorców Chemicznych Wydziału Chemii Analitycznej i Fizykochemii Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi.

Podkreślono najnowsze osiągnięcia Pracowni Wzorców Chemicznych w postaci uzyskania akredytacji w dziedzinie wytwarzania roztworów wzorcowych jonów do analizy instrumentalnej oraz ciekłych wzorców gęstości. Zasygnalizowano plany dotyczące opracowywania nowych grup certyfikowanych materiałów odniesienia.

Literatura

- [1] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych wzorcujących*, (2005).
- [2] DA – 06 *Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej* (2003).
- [3] VIM *Międzynarodowy słownik podstawowych i ogólnych terminów metrologii*, (1996)
- [4] Bułska E., *Metrologia chemiczna* (2008)
- [5] DA – 05 *Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów*, (2004).
- [6] ISO/IEC Guide 43 – 1 *Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część 1. Projektowanie i realizacja programów badania biegłości*.

Autor: mgr Henryka Szewczyk, Okręgowy Urząd Miar w Łodzi, Wydział Chemii Analitycznej i Fizykochemii, ul. G. Narutowicza 75, 90-132 Łódź, E-mail: oum.lodz.w4@gum.gov.pl