

# Chemiczne materiały odniesienia

**Henryka Szewczyk**

Okręgowy Urząd Miar w Łodzi, Wydział Chemii Analitycznej i Fizykochemii

W referacie opisano złożoność problemu zapewnienia spójności pomiarowej w 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.

## Chemical reference materials

In this paper, the complexity of the traceability problem in chemical measurements has been described. The role of the certified reference materials CRM in activities of a chemical laboratory has been emphasized. In the paper, the requirements of the written standard PN-EN ISO/IEC 17025:2005 have been emphasized, concerning the assurance of measurement traceability in the case where calibrations or examinations cannot be carried out in the SI units. Special attention has been paid to the basic difference resulting from the manner of maintaining measurement traceability of chemical quantities as compared to measurements of physical quantities. Metrological hierarchy of reference materials used in the accredited chemical laboratory has been shown. Certified reference materials, CRM, produced in the Chemical Standards Laboratory at the Department of Analytical Chemistry and Physicochemistry of the Regional Measurement Office in Lodz have been presented, with special attention paid to the process of production and certification of those standard solutions, which have obtained the accreditation.

## 1. 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.

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 wywzorcowanego 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 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, wyznaczenia 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, albo analizy porównawczej, np. 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.

## 3. Producenci CRM

Wytwarzaniem CRM na skalę ogólnosiwiatową zajmują się wyspecjalizowane 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 Narodowy Instytut Wzorców i Technologii, NIST w USA.

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

W Polsce wytwarzaniem chemicznych 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.

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<sup>3</sup>. Roztwory wzorcowe jednoskładnikowe o stężeniu 1 g/dm<sup>3</sup> 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<sub>3</sub> lub solnego HCl o czystości ultraczysty lub w wodzie redestylowanej o przewodności elektrycznej właściwej nie większej niż 1,4 μS/cm. Niepewność rozszerzona wyznaczenia stężenia jonu w roztworze wzorcowym jednoskładnikowym wynosi od 0,003 g/dm<sup>3</sup> do 0,004 g/dm<sup>3</sup>. 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<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>. 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

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

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.

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<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i CoSO<sub>4</sub> zakwaszoną kwasem siarkowym oraz wzorzec barwy wody stanowiący mieszaninę K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> i CoCl<sub>2</sub> 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.

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<sub>2</sub>, KCl o certyfikowanym stężeniu 10 mmol/dm<sup>3</sup> oraz 20 mmol/dm<sup>3</sup> dla każdego z wymienionych wzorców.

#### 4. Podsumowanie

W referacie omówiono sposób zapewnienia spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych. Przedstawiono hierarchię metrologiczną materiałów odniesienia wykorzystywanych w pracy laboratorium chemicznego. 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] *Międzynarodowy słownik podstawowych i ogólnych terminów metrologii*, 1996.
- [3] ISO/IEC 43-1. *Przewodnik. Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne*, 1997.
- [4] E. Bulska: *Metrologia chemiczna*, 2008.