

## Matrycowe materiały odniesienia dla potrzeb analizy związanej z ochroną środowiska – udział Głównego Urzędu Miar w metrologicznym projekcie badawczym EMPIR 14RPT03 ENVCRM

### Matrix reference materials for environmental analysis – participation of GUM in the research project in metrology EMPIR 14RPT03 ENVCRM

Agnieszka Zoń, Beata Warzywoda (Pracownia Analiz Nieorganicznych, Samodzielne Laboratorium Chemii, GUM)

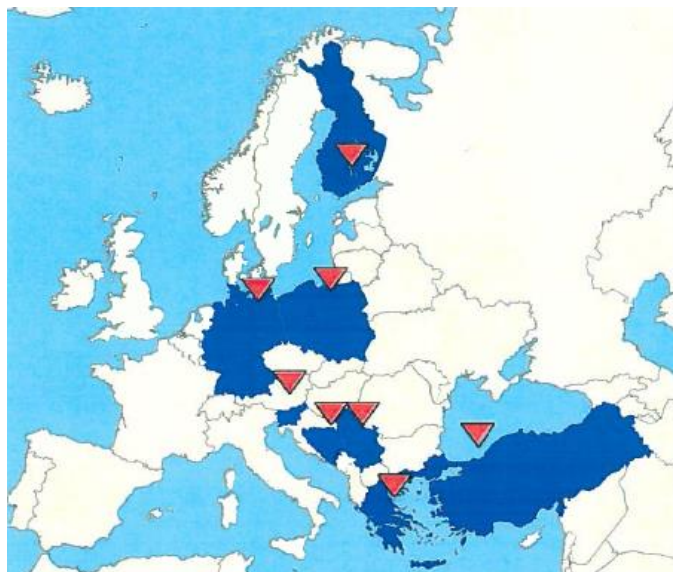
Zdrowy stan ekosystemów to cel europejskiej polityki wodnej, ponieważ czysta woda ma zasadnicze znaczenie dla zdrowia publicznego i środowiska naturalnego. Ramowa dyrektywa wodna wymaga monitorowania składu chemicznego wód powierzchniowych, wyznaczając listę substancji priorytetowych, w tym metali takich jak: nikiel, ołów i kadm oraz ich związków. W ramach projektu EMPIR 14RPT03 wykonano i przebadano nowe typy matrycowych materiałów odniesienia spełniających wymagania dyrektywy unijnej. Uczestnicząc w projekcie, laboratorium GUM uzyskało i udoskonaliło praktyczną wiedzę dotyczącą metod certyfikacji nowych typów materiałów odniesienia zawierających toksyczne metale w matrycy wód rzecznych.

Ecosystem health is a objective for European water policy, because clean water is vital for public health and environment. The Water Framework Directive requires the monitoring of surface waters covers their chemical composition by targeting the list of priority substances (for example metals such as: Nickel, Lead, Cadmium and their compounds). In the frame of the EMPIR 14RPT03 ENVCRM project new types of matrix reference materials were produced and examined according the requirements of Directive. Laboratory of GUM, taking part in the project, gained and improved practical knowledge concerning methods of certification new types of reference materials containing toxic metals in river water matrix.

W 2014 roku w ramach Programu Ramowego UE „Horyzont 2020” rozpoczął się Europejski Program na Rzecz Innowacji i Badań w Metrologii (EMPIR). Przewidziano w nim 7 cykli zgłoszeń do wspólnych projektów badawczych, na które przeznaczono w sumie 600 mln €. Działania w ramach programu EMPIR dotyczą czterech modułów: rozwoju nauk podstawowych w metrologii, wspierania innowacyjności, współpracy merytorycznej przy tworzeniu dokumentów nowych norm europejskich, a także budowania metrologicznych zdolności pomiarowych na przyszłość. Uczestnikami programu EMPIR są laboratoria krajowych instytutów metrologicznych (NMI) i instytutów desygnowanych w dziedzinie metrologii (DI), a także laboratoria uniwersyteckie lub specjalistycznych instytutów naukowo-badawczych. Interdyscyplinarne współdziałanie tych jednostek w trakcie realizacji projektów dotyczących zagadnień innowacyjności, zasobów energii, ochrony zdrowia oraz ekologii ma na celu zapewnienie zrównoważonego rozwoju wzrostu gospodarczego we wszystkich krajach członkowskich UE.

W dziedzinie ekologii dla krajów członkowskich UE kluczowe znaczenie ma spełnienie wymagań Ramowej Dyrektywy Wodnej (WFD), która ustanawia ramy prawne umożliwiające przywrócenie zasobów czystej wody

w Europie oraz zapewnienie ich długotrwałego i zrównoważonego wykorzystania [1]. Wymagania te odnoszą się do wód śródlądowych, powierzchniowych, przybrzeżnych oraz podziemnych. Dyrektywa definiuje „dobry stan ekologiczny i chemiczny” dla wód w ujęciu zdrowego ekosystemu oraz niskich poziomów zanieczyszczeń chemicznych. Zgodnie z jej ustaleniami państwa członkowskie powinny dążyć do osiągnięcia dobrego stanu wszystkich części wód powierzchniowych i podziemnych. W przypadku wód powierzchniowych uzyskanie tego celu jest określone za pomocą limitów stężenia poszczególnych substancji zanieczyszczających zaliczonych do substancji priorytetowych. Wykaz substancji priorytetowych obejmuje 45 substancji, m.in. nikiel (Ni) i ołów (Pb) oraz ich związki, a 13 z nich, w tym kadm (Cd) i jego związki, oznaczono jako priorytetowe substancje niebezpieczne, ze względu na ich trwałą obecność, bioakumulację i toksyczność [2]. Celem WFD jest redukcja ich emisji do wód oraz ich całkowite wycofanie w ciągu kilku najbliższych lat. Państwa członkowskie są odpowiedzialne za monitorowanie stężeń substancji priorytetowych w wodach powierzchniowych. Wyspecjalizowane laboratoria zajmujące się badaniem jakości wód potrzebują odpowiednich certyfikowanych materiałów odniesienia adekwatnych do stosowanych przez nie metod pomiarowych [3].



Rys. 1. Zasięg konsorcjum projektu 14RPT03 ENVCRM

Odpowiedzią na tego typu zapotrzebowanie było zgłoszenie w ramach pierwszego cyklu programu EMPIR wspólnego europejskiego projektu badawczego 14RPT03 ENVCRM pt. „Matrycowe materiały odniesienia dla potrzeb analizy związanej z ochroną środowiska”.

Projekt ten jest związany z rozwojem potencjału badawczego siedmiu europejskich instytutów metrologicznych (NMI i DI) oraz dwóch europejskich placówek naukowych. Partnerami w utworzonym do jego realizacji konsorcjum są: TUBITAK UME (NMI, Turcja), jako koordynator projektu, IMBiH (NMI, Bośnia i Hercegowina), MoE (NMI, Serbia), BAM (DI, Niemcy), GUM (NMI, Polska), IJS (DI, Słowenia), SYKE (DI, Finlandia), CNBCh (Uniwersytet Warszawski, Polska), NTUA (Politechnika Ateńska, Grecja).

Prace dotyczące realizacji projektu rozpoczęły się 1 czerwca 2015 roku i potrwać do 30 maja 2018 roku, a ich zakres obejmuje proces wytwarzania, badania i certyfikacji nowych typów matrycowych materiałów odniesienia (CRM), które znajdą swoje zastosowanie w europejskich laboratoriach monitorujących stan środowiska naturalnego.

W ramach projektu wyodrębniono 6 różnych pakietów roboczych (WP):

- WP1 – przygotowanie matrycowych CRM zawierających związki organiczne,
- WP2 – przygotowanie matrycowych CRM zawierających związki nieorganiczne,
- WP3 – badanie charakterystyki matrycowych CRM,
- WP4 – procedura certyfikacji i opracowanie strategii badań dla przyszłych matrycowych CRM,
- WP5 – transfer wiedzy,
- WP6 – zarządzanie projektem.

Zgodnie z założeniami projektu, realizując zadania wytyczne dla pakietów roboczych WP1 i WP2 wytworzono, a także przebadano pod względem jednorodności oraz stabilności (krótko- i długoterminowej) następujące trzy typy kandydatów na matrycowe certyfikowane materiały odniesienia:

- EnvCRM 01 – zawierający związki organiczne (oznaczane anality to kwas perfluorooktanowy PFOA i perfluorooktanosulfonian – PFOS) w matrycy wód gruntowych,
- EnvCRM 02 – zawierający związki nieorganiczne (oznaczane śladowe zawartości następujących pierwiastków: Cd, Ni, Pb, As oraz Se) w matrycy wody rzecznej,
- EnvCRM 03 – zawierający związki nieorganiczne (oznaczane pierwiastki to: As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn) w matrycy gleb.

Jednym z istotnych etapów projektu EMPIR 14RPT03 ENVCRM jest proces certyfikacji wytworzonych



Rys. 2. Kandydat EnvCRM 02 zawierający śladowe ilości Cd, Ni, Pb, As i Se w matrycy wód rzecznych

kandydatów na matrycowe CRM. Badanie charakterystyki jednego z kandydatów, EnvCRM 02, zostało zrealizowane poprzez porównanie międzynarodowe w ramach Komitetu Technicznego „Metrologia w Chemii” Europejskiego Stowarzyszenia Krajowych Instytutów Metrologicznych (EURAMET). Koordynatorem porównania uzupełniającego EURAMET.QM-S11 jest turecki krajowy instytut metrologiczny (TUBITAK UME) we współpracy z NMI z Bośni i Hercegowiny (IMBIH). Charakteryzowany w porównaniu materiał to naturalna woda rzeczna, pochodząca ze strumienia zasilającego Darlik Dam (zbiornik wody pitnej dla Istanbulu), zawierająca związki nieorganiczne na poziomie od 0,1 µg/kg do 20 µg/kg, w zależności od rodzaju pierwiastka, z dodatkiem 2 % kwasu azotowego. Pracownia Analiz Nieorganicznych Laboratorium Chemii GUM wzięła udział w tym porównaniu, wykonując oznaczenia śladowych zawartości As, Cd, Ni, Pb metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) przy zastosowaniu nebulizacji pneumatycznej (nebulizer Meinharda). Pomiary prowadzono na spektrometrze typu iCAP 6500 DUO (firmy Thermo Scientific) w systemie osiowej (axial) obserwacji obszaru wzbudzenia plazmy. W pomiarach zastosowano roztwory jednopierwiastkowych materiałów odniesienia certyfikowanych przez Słowacki Instytut Metrologiczny (SMU) oraz matrycowy materiał odniesienia certyfikowany przez amerykański Państwowy Instytut Wzorców i Technologii (NIST). Badania są prowadzone zgodnie z wymaganiami opisanymi w przewodniku ISO Guide 35:2017 [4], a także z zapisami normy PN-EN ISO 11885:2009 [5].

Dzięki udziałowi w projekcie EMPIR 14RPT03 ENVCRM Pracownia Analiz Nieorganicznych Laboratorium Chemii GUM uzyskuje następujące korzyści:

- zdobywa nową wiedzę dotyczącą metod wytwarzania, badania i certyfikacji matrycowych materiałów odniesienia wykorzystywanych do badań wód, osadów i gleb, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 17034:2017-03 [7] (w początkowej fazie realizacji projektu – Przewodnika ISO Guide 34:2009 [6]),
- uczestniczy w międzynarodowym porównaniu uzupełniającym EURAMET.QM-S11 „Pierwiastki w wodzie rzecznej”, po którego ukończeniu będzie mogła się ubiegać o uzyskanie wpisu w tabelach CMC w nowej kategorii 5 – „Woda”,
- transfer teoretycznej i praktycznej wiedzy pomiędzy partnerami konsorcjum oraz wizyty techniczne w ich laboratoriach pozwolą na zdobycie wielu cennych informacji na temat metod wytwarzania i certyfikowania matrycowych materiałów, które następnie będą wykorzystywane w dalszych pracach naukowo-badawczych nad innymi nowymi typami CRM.

W związku z realizacją projektu EMPIR 14RPT03 ENVCRM oraz rosnącym zainteresowaniem nowymi typami materiałów odniesienia, Konsultacyjny Zespół Metrologiczny GUM ds. środowiska i zmian klimatycznych przeprowadził na przełomie marca i kwietnia 2017 roku ankietę wśród polskich laboratoriów badawczych. Dane uzyskane w ankiecie wykazały, że 41 % spośród 100 ankietowanych laboratoriów wyraziło swoje zainteresowanie zastosowaniem w pomiarach CRM, będących przedmiotem badań w tym projekcie. Po jego zakończeniu wytworzone i przebadane matrycowe certyfikowane materiały odniesienia będą w pełni dostępne dla laboratoriów zajmujących się monitoringiem jakości wód i gleb w Polsce oraz w innych krajach Unii Europejskiej, a wszelkie informacje związane z jego realizacją będą udostępnione za pośrednictwem specjalnie przygotowanej strony internetowej: [www.envcrm.com](http://www.envcrm.com).

## Literatura

- [1] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 roku ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej wraz z Załącznikiem X – Wykaz substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 roku w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 85/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady.
- [3] WISE – Noty informacyjne na temat wdrażania ramowej dyrektywy wodnej „Woda”: nr 2 – Rozpoznawanie i ocena zagrożeń części wód powierzchniowych, nr 6 – Programy monitorowania: analiza problemów związanych z wodami Europy, nr 7 – Interkalibracja: wspólna skala wód dla Europy i nr 8 – Zanieczyszczenie: zmniejszanie ilości niebezpiecznych chemikaliów w wodach Europy.
- [4] ISO Guide 35:2017. Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [5] PN-EN ISO 11885:2009. Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).
- [6] ISO Guide 34:2009. General requirements for the competence of reference material producers.
- [7] PN-EN ISO 17034:2017-03. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.

