

*...materiały odniesienia powinny odgrywać  
w chemii analitycznej taką samą rolę,  
jak metr w pomiarach długości i kilogram  
w pomiarach masy*

Międzynarodowy Kongres Chemików, Chicago, 1888 r.

# Materiały odniesienia i ich rola w metrologii

**Teresa Stachurska**

Zakład Fizykochemii, Główny Urząd Miar

## 1. Wprowadzenie

Metrologia to dziedzina wiedzy obejmująca wszystkie zagadnienia teorii i praktyki pomiarowej, niezależnie od poziomu dokładności pomiarów i niezależnie od dziedzin nauki i techniki, w których są one prowadzone. Towarzysząca człowiekowi od czasów antycznych, w miarę rozwoju nauki i techniki, pozwoliła stworzyć oparty na podstawach naukowych i właściwościach natury system jednostek miar do jakościowej i ilościowej oceny właściwości materii. W roku 1799, we Francji, w oparciu o własności natury: wymiary Ziemi i objętość wody, ustanowiono pierwsze platynowe wzorce miary metra i kilograma, tworząc podstawę nowoczesnego systemu metrycznego, dostępnego, jak głosi napis umieszczony na pamiątkowym medalu wybitym z okazji ustanowienia pierwszych międzynarodowych prototypów metra i kilograma, „Po wszystkie czasy – dla wszystkich ludów”. W miarę rozwoju międzynarodowego układu jednostek miar zyskiwał on ogólnoswiatową akceptację, usankcjonowaną w 1875 r. podpisaniem Konwencji Metrycznej i powołaniem Międzynarodowego Biura Miar (BIPM) w Paryżu.

Kilkanaście lat później idea, aby wyniki pomiarów nie były zależne od czasu ani miejsca ich wykonania, znalazła uznanie również w środowiskach chemików. Na Międzynarodowym Kongresie Chemików w Chicago w 1888 r. podjęto rezolucję, stanowiącą motto tego artykułu *materiały odniesienia powinny odgrywać w chemii analitycznej taką samą rolę, jak metr w pomiarach długości i kilogram w pomiarach masy*. Po stwierdzeniu, że analizy tych samych lub podobnych materiałów wykonywanych przez różne hutnicze laboratoria analityczne dają wyniki istotnie rozbieżne, zaproponowano opracowanie we współpracy międzynarodowej serii tzw. „próbek standardowych” dla różnych gatunków materiałów hutniczych, przebadanych z najwyższą osiągalną ówczesnie dokładnością. Te próbki standardowe, nazywane obecnie materiałami odniesienia, miały być swoistymi wzorcami dla laboratoriów analitycznych.

Można więc przyjąć, że historia materiałów odniesienia rozpoczyna się w ostatniej dekadzie XIX w. Dotyczy to zwłaszcza specyficznej, aczkolwiek największej (także i dziś), grupy tzw. chemicznych materiałów odniesienia. Inne, związane z fizycznymi i fizykochemicznymi własnościami substancji i materiałów, znane były już wcześniej, ale zaliczono je raczej do kategorii „tradycyjnych” wzorców miar [1].

W literaturze wzmianki o materiałach, mających pełnić funkcję wzorców (materiałów odniesienia), można spotkać już pod koniec XIX w. Pierwsze z nich, o zastosowaniu materiałów odniesienia, ukazały się w latach: 1870 (Szwecja – kolorymetrycznie oznaczanie węgla w stali), 1889 (Niemcy – materiały dla analizy żeliwa i stali), 1900 (USA – materiały dla analizy żeliwa). Wiele z tych materiałów służyło dla zaspokojenia potrzeb konkretnych zakładów przemysłowych, głównie branży metalowej.

W Polsce historia materiałów odniesienia sięga lat 1922 ÷ 1936, kiedy to prof. Wojciech Świętosławski prowadził prace dotyczące wprowadzenia zasady pomiarów porównawczych względem zunifikowanych wzorców fizykochemicznych. W 1926 r. powstają pierwsze opracowane przez niego międzynarodowe wzorce fizykochemiczne, zalecane przez IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej). W 1947 r. Instytut Odlewnictwa w Krakowie opracowuje pierwsze materiały odniesienia dla stopów odlewniczych; w 1950 r. Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach – wzorce stali; w 1955 r. Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach – pierwsze materiały odniesienia dla metali nieżelaznych i ich stopów, a Instytut Szkła i Ceramiki w Warszawie – pierwsze materiały odniesienia dla szkła, ceramiki i surowców szklarskich.

Główny Urząd Miar pojawia się w historii materiałów odniesienia w 1961 r., kiedy to z inicjatywy prof. Tomasza Plebańskiego i przy wydatnym poparciu prof. Wojciecha Świętosławskiego, w dniu 1 grudnia powstaje Zakład Metrologiczny Fizykochemii, z Laboratoriami: Gęstości, Wiskozymetrii, Pomiarów Wilgotności, Elektrochemii oraz Analizy Instrumentalnej i Chemicznej. W latach 1965 ÷ 1969 następuje rozszerzenie tematyki działania Zakładu na fizykochemiczne wzorce miar (materiały odniesienia): densymetryczne, wiskozymetryczne, pehametryczne, higrometryczne, refraktometryczne, polarymetryczne i spektrofotometryczne. Już w roku 1967 następuje zgłoszenie, opracowanych i wytwarzanych w Zakładzie, wzorców fizykochemicznych GUM do międzynarodowego katalogu IUPAC. Katalog ten wydano w 1969 r., a następnie w 1987 r. Od 1971 r. zagadnieniami metrologii chemicznej zajmuje się również Okręgowy Urząd Miar w Łodzi, gdzie w 1991 r. utworzono Wydział Chemii Analitycznej (obecnie Wydział Chemii Analitycznej i Fizykochemii).

## 2. Rola materiałów odniesienia w metrologii

Współczesne materiały odniesienia odgrywają coraz większą rolę w metrologii. Odtwarzają miary różnorodnych wielkości fizycznych: mechanicznych, optycznych, elektrycznych i magnetycznych, najszerzej są jednak stosowane w chemii analitycznej jako tzw. wzorce chemiczne (analityczne), odtwarzające zawartości składników (pierwiastków i związków) w różnych materiałach i substancjach. W pomiarach pełnią one tę samą rolę co „tradycyjne” wzorce miar, takie jak odważnik, przymiar, czy opornik wzorcowy.

Dlaczego materiały odniesienia są tak ważne, szczególnie w czasach nam współczesnych? Różne działania wchodzące w skład systemu zapewnienia jakości w analizach powinny zagwarantować wysoką wiarygodność wyników uzyskiwanych w poszczególnych laboratoriach i doprowadzić do spójności metrologicznej w skali światowej. Certyfikowane materiały odniesienia zajmują w tym systemie kluczową rolę.

*Materiały odniesienia (RM) i certyfikowane materiały odniesienia (CRM) umożliwiają przenoszenie wartości wielkości zmierzonych lub przypisanych (fizycznych, chemicznych i innych) z miejsca na miejsce. Podstawową funkcją CRM jest więc przenoszenie dokładności i zapewnienie spójności oznaczeń analitycznych w skali globalnej.*

Certyfikowane materiały odniesienia uznawane są za najlepsze źródło spójności pomiarowej oraz za ważny element zarówno walidacji nowych metod pomiarowych, jak również porównywania różnych metod. Materiały te są stosowane powszechnie do:

- 1) wzorcowania przyrządów pomiarowych,
- 2) walidacji nowych metod analitycznych,
- 3) porównywania różnych metod,
- 4) zapewnienia spójności pomiarowej,

- 5) zapewnienia stabilnej jakości pomiarów,
- 6) potwierdzenia umiejętności laboratorium lub analityka.

Aby materiał odniesienia (RM) mógł spełnić powyższą rolę, musi spełniać następujące kryteria [2]:

- sam RM i odtwarzana przez niego wartość (wartości) właściwości powinny być stabilne w możliwym do zaakceptowania okresie, w możliwych do zrealizowania warunkach przechowywania, transportu i użytkowania,
- RM powinien być dostatecznie jednorodny, tak aby wartość (wartości) właściwości zmierzona dla jednej części partii materiału odnosiła się do dowolnej innej części partii w możliwych do przyjęcia granicach niepewności; w przypadku niejednorodności dużej partii, może stać się konieczne certyfikowanie każdej próbki z partii,
- wartość (wartości) danej właściwości RM powinna być ustalona z precyzją i dokładnością wystarczającą do końcowego zastosowania (zastosowań) RM,
- powinna być dostępna przejrzysta dokumentacja dotycząca RM i jego ustalonej (ustalonych) właściwości. Wskazane jest przeprowadzenie certyfikacji wartości, żeby dokumentacja mogła zawierać certyfikat, przygotowany zgodnie z Przewodnikiem ISO nr 31.

### 3. Instytucje i organizacje metrologiczne związane z tematyką materiałów odniesienia

Wytwarzaniem i certyfikacją materiałów odniesienia zajmują się instytucje metrologiczne wielu krajów oraz organizacje międzynarodowe. Koncepcja utworzenia międzynarodowej organizacji zajmującej się zagadnieniami materiałów odniesienia powstała już w latach 60. ubiegłego wieku, głównie na skutek bardzo szybkiego rozwoju instrumentalnych metod analizy chemicznej, wymagających stosowania odpowiednich wzorców do kalibracji aparatury analityczno-pomiarowej. W 1975 roku, w wyniku rekomendacji 6. organizacji międzynarodowych (BIPM, ISO, IEC, OIML, IUPAC, IFCC) i 12. krajów, w tym Polski (w osobie śp. prof. Tomasza Plebańskiego, ówczesnego dyrektora Zakładu Fizykochemii GUM), powstaje Komitet ds. Materiałów Odniesienia przy Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej ISO/REMCO. Głównym celem działalności REMCO jest ujednolicenie terminologii, metod wytwarzania i zapewnienia jakości, certyfikacji oraz stosowania materiałów odniesienia, głównie poprzez opracowywanie przewodników, m.in.:

Przewodnik nr 30 – Terminy i definicje stosowane do określania materiałów odniesienia;

Przewodnik nr 31 – Treść certyfikatów materiałów odniesienia;

Przewodnik nr 32 – Wzorcowanie w analizie chemicznej;

Przewodnik nr 33 – Stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia;

Przewodnik nr 34 – Wytyczne systemu jakości w produkcji materiałów odniesienia;

Przewodnik nr 35 – Certyfikacja materiałów odniesienia.

Coraz większą uwagę poświęca materiałom odniesienia Międzynarodowe Biuro Miar (BIPM). Utworzony w 1993 r. Komitet Doradczy ds. Liczności Materii systematycznie rozszerza zakres działalności związanej z metrologią w chemii.

W ramach regionalnych organizacji metrologicznych problematyką wzorców właściwości fizykochemicznych i chemicznych zajmują się komitety techniczne – w Europie jest to Komitet Techniczny ds. Metrologii w Chemii, EURAMET – Grupa METCHEM.

Powołany w ramach Unii Europejskiej Instytut Materiałów Odniesienia i Pomiarów (IRMM) obchodził już swoje 50-lecie.

### 3. Historia materiałów odniesienia w Polsce [3]

#### Kalendarium

1922 – 1936

Prof. Wojciech Świętosławski prowadzi prace dotyczące wprowadzenia zasady pomiarów porównawczych względem zunifikowanych wzorców fizykochemicznych.

1926

Pierwsze międzynarodowe wzorce fizykochemiczne opracowane przez prof. Świętosławskiego zalecane przez IUPAC.

1936

12 Kongres IUPAC – prof. Świętosławski przedstawia cykl referatów nt. wzorców fizykochemicznych.

1947

Instytut Odlewnictwa w Krakowie – pierwsze materiały odniesienia dla stopów odlewniczych, potem tylko żeliwo.

Huta Baildon – pierwsze materiały odniesienia dla stali.

1955

Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach – pierwsze materiały odniesienia dla metali nieżelaznych i ich stopów.

Instytut Szkła i Ceramiki w Warszawie – pierwsze materiały odniesienia dla szkła, ceramiki i surowców szklarskich („branżowe”).

1958

Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach – utworzenie Laboratorium Wzorców Chemicznych.

W latach 1960 – 1962 opracowano 62 typy materiałów odniesienia stali.

1960

Utworzenie Komisji Metod Badań Wzorców Analitycznych przy Komitecie Chemii Analitycznej PAN.

1961

Utworzenie z inicjatywy Instytutu Metalurgii Żelaza Międzynarodowej Komisji Współpracy w dziedzinie produkcji wzorców analitycznych.

Kraje członkowskie: Polska, NRD, Węgry, Czechosłowacja.

Utworzenie w Głównym Urzędzie Miar, z inicjatywy prof. Tomasza Plebańskiego, Zakładu Metrologicznego Fizykochemii. Wydatnego poparcia udzielił prof. Świętosławski.

1965

Niezależne przedsięwzięcia kilku organów RWPG w dziedzinie wspólnego opracowywania materiałów odniesienia.

1966

Ustawa *O miarach i narzędziach pomiarowych* powierza państwowej administracji miar nadzór metrologiczny nad materiałami odniesienia produkowanymi w kraju i importowanymi.

1967

Kongres IUPAC w Pradze: zgłoszenie wzorców fizykochemicznych produkowanych przez GUM do międzynarodowego katalogu IUPAC (1969, 1987).

1970 – 1990

Współpraca w ramach RWPG. Międzynarodowa certyfikacja ok. 600 typów materia-

łów odniesienia dla: metalurgii, geologii, ochrony środowiska, rolnictwa, fizykochemii oraz kilkanaście dokumentów normatywno-technicznych.

1972

Program rozwoju materiałów odniesienia wprowadzony do tematyki II Kongresu Nauki Polskiej.

1973

Symposium OIML-ISO w NBS (obecnie NIST) w Waszyngtonie. Przedstawienie polskiego programu rozwoju materiałów odniesienia. Podjęcie decyzji o utworzeniu ISO/REMCO. Prof. Plebański jednym z inicjatorów.

1974

Utworzenie Grupy Roboczej RWPG ds. materiałów odniesienia. Stały udział przedstawiciela Polski.

1975

Utworzenie Komitetu ISO/REMCO. Polska członkiem-obszernikiem.

1977 – 1992

Polska obejmuje prowadzenie Podkomitetu Technicznego OIML *Porównywanie materiałów odniesienia* oraz współpracuje z pozostałymi 7. Podkomitetami zajmującymi się tematyką materiałów odniesienia.

1978 – 1991

Powstaje WZORMAT – Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Wzorców Materiałów w Warszawie (na bazie Zakładu Metrologicznego Fizykochemii GUM). Oddział WZORMATU w Łodzi. Stały program produkcji – ponad 200 typów materiałów odniesienia dla fizykochemii i chemii analitycznej.

1982

Utworzenie Komisji Wzorców Miar i Materiałów przy Komitecie Metrologii i Aparatury Pomiarowej PAN.

1986

Przedstawienie programu rozwoju materiałów odniesienia na III Kongresie Nauki Polskiej.

1987

Ostatnie wydanie rekomendacji IUPAC – zalecane są również wzorce fizykochemiczne GUM.

1989

Polska uzyskuje status członka rzeczywistego w ISO/REMCO. Na Symposium REMCO w Pekinie przedstawiono polski program działań w zakresie materiałów odniesienia.

1989 – 1995

Współpraca GUM – IMN Gliwice – NIST

– 5 glebowych materiałów odniesienia (2 GUM, 3 NIST);

– 5 materiałów odniesienia IMN dla mosiądzu

ze statusem SRM NIST.

1991

Likwidacja WZORMATU. Reaktywowanie Zakładu Fizykochemii i utworzenie Wydziału Chemii Analitycznej w OUM Łódź.

1991 – 2000

KOOMET (COOMET). „Spadkobierca” Sekcji Metrologii RWPG ze strukturą EUROMETU (UE). W dziedzinie *Materiały odniesienia* certyfikowano kilkadziesiąt typów.

1996

Utworzenie w GUM centrum informacyjno-konsultacyjnego COMAR (międzynarodowa baza danych o materiałach odniesienia: [www.comar.bam.de](http://www.comar.bam.de)).

2007

1 lipca 2007 r. powstaje nowa Regionalna Organizacja Metrologiczna – sukcesor EUROMETU - EURAMET. Opracowaniem i doskonaleniem materiałów odniesienia zajmuje się Grupa METCHEM.

2010

Aktualizacja danych o polskich certyfikowanych materiałach odniesienia zawartych w Międzynarodowej Bazie Danych o Materiałach Odniesienia COMAR. W związku z pracami aktualizacyjnymi prowadzonymi przez sekretariat COMAR krajowe centrum kodowania, którego rolę w Polsce pełni Zakład Fizykochemii GUM, zebrało aktualne informacje dotyczące umieszczonych w tej bazie danych o certyfikowanych materiałach odniesienia (CRM), wytwarzanych przez następujące ośrodki w Polsce: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach, Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie, Zakład Doświadczalny CHEMIPAN w Warszawie, Instytut Przemysłu Organicznego w Warszawie, LabStand Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Usługowe Laboratorium Pehametrii i Wiskozymetrii w Poznaniu, LGC Standards Sp. z o.o. z Dziekanowa Leśnego, Okręgowy Urząd Miar w Łodzi oraz Główny Urząd Miar w Warszawie.

Łączna ilość wszystkich certyfikowanych materiałów odniesienia umieszczonych w bazie COMAR wynosi 10 100 szt., w tym 796 szt. to materiały odniesienia wytwarzane w Polsce.

Obecnie w Głównym Urzędzie Miar są wytwarzane i wzorcowane następujące materiały odniesienia:

- wzorce konduktometryczne,
- wzorce pH,
- ciekłe wzorce gęstości,
- wzorce napięcia powierzchniowego,
- ciekłe wzorce lepkości,
- wzorce stężenia masowego (ASA),
- wzorce liczb falowych w zakresie promieniowania podczerwonego,
- wzorce mieszanin gazowych,
- wzorce polarymetryczne,
- wzorce refraktometryczne.

Pracownia Wzorców Chemicznych (PWCh) Wydziału Chemii Analitycznej i Fizykochemii Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi posiada w swojej ofercie ponad 100 typów CRM przeznaczonych do różnych metod analizy chemicznej.

## Literatura

- [1] J. Lipiński: *Materiały Odniesienia*. Metrologia – Biuletyn Informacyjny GUM Nr 2/2008.
- [2] *Certyfikacja Materiałów Odniesienia – Zasady ogólne i analiza statystyczna*. Przewodnik ISO 35:1992/AMD 1:2008.
- [3] J. Lipiński: *Materiały odniesienia w metrologii*. Prezentacja na Targach EuroLab 2006.