Spójność pomiarów chemicznych

W ostatnich latach istotnie wzrosły wymagania odnośnie pomiarów realizowanych w laboratoriach chemicznych, a dotyczy to przede wszystkim jakości i wiarygodności otrzymywanych wyników. Dziedzina wiedzy opisująca zasady prowadzenia pomiarów to metrologia. Historycznie rzecz biorąc, zasady te wprowadzone zostały i od lat są skutecznie realizowane na poziomie międzynarodowym dla pomiarów wielkości fizycznych. W ostatnich latach wymagania obejmujące walidację procedury pomiarowej, wyznaczanie niepewności wyniku uzyskanego zgodnie z tą procedurą oraz zapewnienie spójności pomiarowej danego wyniku z uznanym wzorcem stały się również istotnym elementem pomiarów wielkości chemicznych.

Spójność pomiarowa i międzynarodowy układ jednostek miar

Zgodnie z definicją, spójność pomiarowa to właściwość wyniku pomiaru lub wzorca jednostki miar polegająca na tym, że można je powiązać z określonymi odniesieniami, na ogół z wzorcami państwowymi lub międzynarodowymi jednostkami miar, za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań, z których wszystkie mają określone niepewności.

Obecnie dobrze zdajemy sobie sprawę z faktu, że wszelka wymiana towarów i usług nie może odbyć się bez stosowania spójnego układu jednostek miar. Projekt utworzenia układu jednostek miar, nazwanego SI został zatwierdzony na plenarnym posiedzeniu OIML, w Paryżu w 1958 roku. Przyjęty w roku 1960 międzynarodowy układ jednostek SI nie obejmował, niezmiernie ważnej dla pomiarów chemicznych, jednostki liczności materii. Dopiero w roku 1971 zaliczono „mol" do jednostek podstawowych.

W przypadku pomiarów wielkości chemicznych, spójność pomiarowa, to zgodnie z definicją powiązanie wyniku z jednostką miary „mol". Niestety, mol jest jedyną jednostką układu SI, która do tej pory nie doczekała się realizacji w postaci określonego wzorca. Wynika to przede wszystkim z ogromnej różnorodności substancji chemicznych (atomów, jonów, cząsteczek), dla których należałoby przygotować odpowiednie wzorce mola: na przykłady wzorzec mola cząsteczek wody czy wzorzec mola atomów siarki. Poza tym możliwość realizacji wzorca mola ogranicza czystość dostępnych substancji chemicznych. Wzorzec mola atomów siarki powinien być wykonany tylko z atomów siarki, bez żadnych domieszek, a to, jak wiemy jest w praktyce niemożliwe.

Wymienione wyżej ograniczenia w realizacji jednostki mola nie są jedynym problemem w zapewnieniu spójności pomiarów wielkości chemicznych. Spróbujmy wykazać to na podstawie porównania z pomiarami wielkości fizycznych. Spójność wyniku pomiaru np. szerokości stołu oznacza porównanie z jednostką długości czyli powiązanie z metrem, a najważniejszym elementem procedury pomiarowej jest wzorcowanie przyrządu po-

Mol – jest to liczność (ilość) materii, występująca, gdy liczba cząstek jest równa liczbie atomów zawartych w masie 0,012 kg izotopu węgla 12.

Uwaga: przy stosowaniu mola należy określić rodzaj cząstek: atomy, molekuły, jony, elektrony, albo określone zespoły takich cząstek

miarowego względem wzorca wyższego rzędu. W większości przypadków pomiar wielkości fizycznych jest niezależny od rodzaju mierzonego obiektu. Na przykład bez względu na to, czy mierzymy szerokość stołu czy wysokość biurka, wynik pomiaru zależy od stosowanego przyrządu pomiarowego. W przypadku wielkości chemicznych pomiar polega najczęściej na wyznaczeniu zawartości danego składnika (np. atomów, jonów, cząsteczek) w złożonym otoczeniu, czyli w obecności innych składników próbki. Na przykład pomiar zawartości ołowiu w moczu oznacza określenie ile atomów/jonów ołowiu znajduje się w wodnym roztworze zawierającym różne składniki nieorganiczne i organiczne. Niezbędnym elementem pomiaru jest, podobnie jak w pomiarach wielkości fizycznych, wzorcowanie przyrządu pomiarowego. Specyficzne dla pomiarów wielkości chemicznych jest to, że pomiar musi być często poprzedzony przeprowadzeniem złożonych operacji fizyko-chemicznych, na przykład rozcieńczeniem próbki, przeprowadzeniem ekstrakcji, mineralizacji czy zatężania. Oznacza to, że pomiar zależy nie tylko od wzorcowania przyrządu pomiarowego, ale w dużym stopniu od rodzaju i sposobu przygotowania badanej próbki. W związku z tym, w pomiarach chemicznych, pojęcie „procedura pomiarowa" obejmuje zarówno wzorcowanie, jak i proces przygotowania próbki przed właściwym pomiarem. Poza tym pomiar zawartości danej substancji chemicznej zależy od obecności innych składników próbki. Zakładając na przykład jednakową zawartość ołowiu w wodzie morskiej, glebie, surowicy krwi, czy w moczu, musimy zdawać sobie sprawę z potencjalnych interferencji, czyli ze znaczącego wpływu składników próbki na końcowy wynik pomiaru.

Kolejnym istotnym problemem w zapewnieniu spójności pomiarów chemicznych jest prawidłowe zdefiniowanie wielkości mierzonej. Dla chemika określenie „oznaczanie zawartości ołowiu w glebie" nie stanowi jednoznacznej definicji wielkości mierzonej. Jeżeli interesuje nas pomiar całkowitej zawartości ołowiu w glebie, to konieczna jest pełna mineralizacja próbki i całkowite przeprowadzenie obecnych w glebie związków ołowiu w postać rozpuszczalną w roztworze zastosowanym do mineralizacji. Jeżeli natomiast interesuje nas pomiar zawartości ołowiu dostępnego dla roślin, to przygotowanie próbki będzie polegać na przeniesieniu do roztworu tych związków ołowiu, które rozpuszczają się w medium o składzie typowym dla roztworu glebowego. W obu przypadkach wynik zawartości ołowiu w glebie będzie różny. W przypadku oznaczania całkowitej zawartości ołowiu w glebie mówimy o wielkości mierzonej niezależnej od procedury pomiarowej, natomiast w przypadku oznaczania ołowiu obecnego w postaci rozpuszczalnych związków, mówimy o operacyjnie określonej (zależnej od procedury pomiarowej) wielkości mierzonej. Oznacza to, że w pomiarach wielkości chemicznych wynik zależy istotnie od stosowanej procedury pomiarowej, a możliwość porównywania wyników ograniczona jest do tych samych warunków pomiarowych. Powyższe rozważania pokazują, że w większości przypadków nie jest możliwe bezpośrednie powiązanie wyniku z układem jednostek miar SI.

Spójność pomiarów chemicznych

Określenie spójności pomiarowej dla wielkości chemicznych jest niezmiernie trudne do zrealizowania. W praktyce, w przypadku pomiarów wielkości chemicznych stosuje się odpowiednie wzorce lub chemiczne materiały odniesienia (RM), które umożliwiają przeniesienie wartości danej właściwości (np. zawartości pierwiastka w danej matrycy) pomiędzy różnymi laboratoriami i niezależne odtworzenie jej w różnych ośrodkach.

RM (**R**eference **M**aterial) – **materiał odniesienia**

CRM (**C**ertified **R**eference **M**aterial) – **certyfikowany materiał odniesienia**

Takie postępowanie nie zapewnia wprawdzie bezpośredniego powiązania wyniku z jednostkami międzynarodowego układu miar SI, ale jest zgodne z wymaganiami normy ISO/IEC 17025 oraz z polityką jednostek akredytacyjnych. W tym miejscu warto przywołać stanowisko Polskiego Centrum Akredytacji wyrażone w dokumencie DA-06 „Polityka PCA dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej". Cytując *Jeżeli powiązanie z wzorcami państwowymi jednostek miar jest niemożliwe do uzyskania lub nieracjonalne w konkretnym przypadku, to można zastosować uzgodnione wzorce (lub metody) jednoznacznie opisane i zaakceptowane przez wszystkie zainteresowane strony.* Stanowisko to wynika z wymagań normy ISO/IEC 17025, gdzie w punkcie 5.6.2.1 (odnośnie wzorcowania) oraz 5.6.2.2 (odnośnie badań) podane są możliwości powiązania wyników pomiarów chemicznych z odpowiednimi, uznanymi wzorcami chemicznymi. Z zapisów normy wynika, że w przypadkach 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 wszystkie uczestniczące strony.

Istotnym wymaganiem odnośnie chemicznych wzorców i materiałów odniesienia są kompetencje producenta. Materiały odniesienia powinny mieć, jeżeli to możliwe, powiązanie z jednostkami miar SI lub z certyfikowanymi materiałami odniesienia.

Produkcja chemicznych materiałów odniesienia jest procesem złożonym, obejmującym przede wszystkim prawidłowe przygotowanie materiału, wykazanie jego jednorodności i trwałości oraz charakterystykę dokładności i spójności pomiarowej wartości odniesienia. Warto przy tym zaznaczyć, że w przypadku certyfikowanych materiałów odniesienia wyznaczanie wartości odniesienia polega na: przypisaniu wartości á priori, określaniu jej na podstawie wyników porównań międzylaboratoryjnych lub na podstawie pomiarów zrealizowanych z wykorzystaniem metody definitywnej, np. spektrometrii mas z rozcieńczeniem izotopowym. W każdym przypadku do wartości odniesienia powinna być przypisana odpowiadająca jej niepewność.

Dobór wzorców (materiałów odniesienia) w pomiarach chemicznych

Materiały odniesienia i certyfikowane materiały odniesienia pełnią we współczesnej chemii analitycznej rolę podobną do wzorców jednostek międzynarodowego układu miar – umożliwiają przeniesienie wartości danej właściwości (np. zawartości pierwiastka w danej matrycy) pomiędzy różnymi laboratoriami i niezależne odtworzenie jej w różnych ośrodkach. Dzięki czemu stanowią jedno z najważniejszych narzędzi nie tylko do zapewnienia spójności pomiarowej, ale również do oceny nowych metod analitycznych, porównania różnych metod, porównania kompetencji laboratoriów oraz do zapewnienia jakości pracy laboratorium.

Aktualnie trudno znaleźć laboratorium, które nie stosowałoby materiałów odniesienia w swojej codziennej pracy i nie napotykało przy tym na problemy w odtworzeniu wartości odniesienia. Wynika to przede wszystkim z trudności w doborze odpowiedniego materiału, ale również z niewłaściwym jego stosowaniu, o czym będzie mowa w dalszej części. Z punktu widzenia chemika analityka, o wyborze materiału odniesienia decyduje przede wszystkim zbieżność składu (matrycy) materiału i analizowanych próbek oraz zbieżność poziomu stężeń oznaczanych składników do tych, jakie są typowe dla badanych próbek. Ważna jest również niepewność wartości odniesienia, wartość ta może być często ważącą składową budżetu niepewności.

Istotnym problemem związanym z szerokim rozpowszechnieniem certyfikowanych materiałów odniesienia jest ich wysoka cena. Wynika to przede wszystkim z tego, że produkcja wymaga zaangażowania wysoko wykwalifikowanych fachowców oraz złożonych linii produkcyjnych i nowoczesnej aparatury. Dodatkowym elementem zwiększającym cenę jest to, że wytworzona seria materiału jest sprzedawana przez wiele lat, co generuje wysokie koszty przechowywania materiału w odpowiednich warunkach i cyklicznego sprawdzania stabilności wartości odniesienia.

Stosowanie chemicznych materiałów odniesienia

Niezbędne dla chemika informacje o cechach certyfikowanych materiałów odniesienia, możliwościach ich stosowania oraz możliwościach wykazania spójności pomiarowej powinny znaleźć się w przygotowanej przez producenta dokumentacji, najczęściej są to certyfikaty z odpowiednimi załącznikami.

Czytelnik z pewnością pamięta o tym, że w przypadku pomiarów chemicznych niezmiernie ważne jest prawidłowe zdefiniowanie wielkości mierzonej. Jest to również niezmiernie ważny aspekt prawidłowego wykorzystywania materiałów odniesienia. W dokumentacji dostarczonej przez producenta powinniśmy znaleźć szczegółowe informacje odnośnie przeznaczenia danego materiału. Przede wszystkim konieczne jest ustalenie czy wartość odniesienia jest niezależna od procedury pomiarowej, czy też operacyjnie zdefiniowana. Wiele opisywanych w literaturze problemów z odtworzeniem wartości odniesienia wynikało między innymi z tego, że laboratorium prowadziło na przykład całkowitą mineralizuję materiału, który był przeznaczony do odtworzenia operacyjnie zdefiniowanej wartości, mimo tego, że w dokumentacji dostarczonej przez producenta, opisana była szczegółowo procedura przygotowania próbki, która gwarantowała oczekiwaną spójność pomiarową. Kolejnym problemem jest ziarnistość materiałów przygotowanych w postaci sproszkowanej. Producent podaje minimalną odważkę, która gwarantuje jednorodność substancji. Źle pojęta oszczędność i stosowanie jednorazowo mniejszych porcji materiału może również prowadzić do błędnych wyników. Inny spotykany często problem to sposób przechowywania próbki, w tym przypadku również należy bardzo dokładnie zapoznać się z dokumentacją i respektować podane przez producenta wymagania (np. temperatura przechowywania; wymagania odnośnie zaciemnienia).

Wymienione wyżej zagadnienia związane z prawidłowym wykorzystywaniem materiałów odniesienia to nie koniec problemów. Wiadomo jest, że pierwiastki chemiczne występują w postaci różnych związków chemicznych, czym zajmuje się specjacja chemiczna. Oznaczanie zawartości poszczególnych form chemicznych również wymaga odpowiednich

materiałów odniesienia, w tym przypadku takich, dla których znane są zawartości poszukiwanych związków. Z naszych doświadczeń wynika, że wykorzystywanie dostępnych na rynku materiałów odniesienia jest obarczone wieloma ograniczeniami. Na przykład w przypadku oznaczania rtęci okazało się, że wynik oznaczania w istotny sposób zależał od procedury przygotowania próbki oraz od stosowanej metody detekcji. Było to związane z przesuwaniem się równowag chemicznych podczas etapu przygotowania próbki i zmianą specjacji. W takim przypadku nie było oczywiście możliwe odtworzenia wartości odniesienia dla oznaczanych związków rtęci.

Wymagania odnośnie chemicznych materiałów odniesienia (wzorców chemicznych)

- skład materiału zbliżony do składu badanych próbek,
- zawartość substancji oznaczanej na poziomie zbliżonym do jej zawartości w badanych próbkach,
- niepewność wartości certyfikowanej,
- spójność pomiarowa wartości certyfikowanej,
- trwałość materiału odniesienia,
- koszty.

Podsumowanie

Metrologia jest nauką o pomiarach, a do jej podstawowych obszarów możemy zaliczyć definiowanie uznanych jednostek miar, wykorzystywanie podstaw naukowych do realizacji tych jednostek oraz ustanowienie łańcucha powiązań (spójności pomiarowej) z wzorcami o dokumentowanej dokładności i niepewności. W każdym kraju działa odpowiedni urząd zajmujący się pomiarami i zapewnieniem spójności pomiarowej. W Polsce rolę tę pełni Główny Urząd Miar.

Powszechny rozwój międzynarodowej wymiany towarów i usług wymusił konieczność zapewnienia wiarygodności i porównywalności nie tylko wyników pomiarów wielkości fizycznych, ale w coraz większym stopniu również wyników pomiarów chemicznych. W tym przypadku szczególnie istotne jest zapewnienie spójności pomiarowej, gdyż nie dysponujemy odpowiednimi wzorcami pozwalającymi na ustanowienie bezpośredniego łańcucha porównań z jednostkami układu SI. W związku z tym spójność pomiarowa musi być realizowana poprzez stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia. Sytuacja, w której dla każdej analizy chemicznej przyporządkowany byłby certyfikowany materiał odniesienia, pozwoliłaby na podporządkowanie pomiarów chemicznych regułom metrologii. Niestety, w odróżnieniu od pomiarów wielkości fizycznych, pomiary chemiczne są procesem znacznie bardziej złożonym. Wynika to ze specyfiki stosowanych technik pomiarowych, złożoności badanych próbek (obiektów) oraz bardzo niskich często zawartości oznaczanych substancji, co powoduje konieczność wielostopniowej obróbki próbki.

Mimo tych trudności podejmowane są wysiłki związane z wprowadzaniem zasad metrologii w pomiarach chemicznych. Jednym z najważniejszych obszarów tej działalności jest dział związany z wprowadzaniem oraz określaniem zasad prawidłowego stosowania odpowiednich wzorców i chemicznych materiałów odniesienia, które, o ile są wyposażone w prawidłowo wyznaczoną wartość odniesienia, stanowią element zapewnienia spójności pomiarowej.

Prof. Ewa Bulska
Kierownik Centrum Metrologii Chemicznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego