

CHEMIA

PRZEWODNIK PO DZIEDZINIE

Autorzy: Dariusz Cieciora
Joanna Dumańska
Agnieszka Hys
Piotr Kolasiński
Władysław Kozłowski
Monika Pawlina
Anna Pietrzak
Agnieszka Zoń

Redaktor: Paweł Fotowicz

Zdjęcia: Archiwum GUM



niepodległa

ul. Elektoralna 2
00-139 Warszawa
Godziny pracy: 8:00-16:00

tel. 22 581 93 99 (centrala)
fax: 22 581 93 92
e-mail: gum@gum.gov.pl

Materiał opracowano w Biurze Strategii Głównego Urzędu Miar.

Główny Urząd Miar (GUM) jest krajową instytucją metrologiczną. Działa na rzecz zagwarantowania zdolności pomiarowych niezbędnych dla zrównoważonego rozwoju gospodarki, zapewnienia odpowiedniego poziomu jakości życia społeczeństwa oraz zabezpieczenia interesów obywateli.

Zadania GUM obejmują szerokie spektrum zagadnień związanych z metrologią, jednostkami miar, ich definicjami, jak również zaawansowanymi technologicznie wzorcami pomiarowymi oraz tematyką ochrony bezpieczeństwa gospodarczego i technicznego państwa.

Spis treści

I	Wstęp	5
II	Znaczenie Metrologii w Chemii dla gospodarki kraju	7
III	Historia rozwoju Metrologii w Chemii w Głównym Urzędzie Miar	9
IV	Zadania Metrologii w Chemii realizowane w Głównym Urzędzie Miar	12
V	Kierunki rozwoju Metrologii w Chemii w Głównym Urzędzie Miar	17
VI	Podsumowanie	20
	Załącznik: Stanowiska pomiarowe	21

I Wstęp

W pomiarach fizycznych, np. masy, długości, czasu, wynik pomiaru zależy przede wszystkim od jakości przyrządu pomiarowego. W pomiarach chemicznych natomiast jakość przyrządu pomiarowego nie gwarantuje jeszcze uzyskania prawidłowego wyniku pomiaru. Istotną rolę odgrywa rodzaj badanej próbki, ponieważ składniki jej matrycy mogą mieć wpływ na wynik pomiaru. Zgodnie z zasadami metrologii, w odniesieniu do pomiarów chemicznych ważne jest zastosowanie właściwej procedury pomiarowej potwierdzonej w procesie walidacji, obejmującej także procedurę pobrania próbki i przygotowania jej do pomiaru, zastosowanie właściwego certyfikowanego materiału odniesienia zapewniającego spójność pomiarową z jednostkami układu SI, oszacowanie niepewności wyniku pomiaru. Są to narzędzia wspomagające uzyskanie porównywalności wyników pomiarów w kraju i w skali międzynarodowej.

Znaczący rozwój metrologii w pomiarach chemicznych nastąpił po ustanowieniu jednostki liczności materii: mol, która została wprowadzona dopiero w roku 1971 jako siódma jednostka podstawowa Międzynarodowego Układu Jednostek Miar (SI). Przed rokiem 1993 zaledwie 6 instytutów wykazywało aktywność w dziedzinie Metrologia w Chemii (MiC – Metrology in Chemistry), przeważnie w bardzo wąskim zakresie. Obecnie MiC jest najbardziej dynamicznie rozwijającym się działem metrologii. Ostatnio metrologia wkracza również do dziedziny pomiarów biochemicznych i biologicznych.

Na poziomie krajowym najwyższy poziom metrologiczny reprezentują Krajowe Instytuty Metrologiczne (NMI). Do głównych zadań NMI należy:

- realizacja, utrzymywanie wzorców państwowych i przekazywanie jednostek miar,
- rozwijanie podstawowych metod pomiarów (metody o najwyższej jakości metrologicznej nie wymagające zastosowania wzorców odniesienia tej samej jednostki miary, w której wyrażony jest wynik pomiaru),
- ustanowienie struktur spójności,
- zapewnienie międzynarodowej równoważności wzorców pomiarowych (porównania NMI).

Na poziomie międzynarodowym od roku 1999 funkcjonuje porozumienie MRA o „Wzajemnym uznawaniu państwowych wzorców jednostek miar oraz świadectw wzorcowania i świadectw pomiarów wydawanych przez krajowe instytuty metrologiczne”. Celem porozumienia jest m.in. określenie stopnia równoważności państwowych wzorców jednostek miar utrzymywanych w NMI i Instytutach Desygnowanych (DI) i uznawanie zdolności pomiarowych (CMC), także w dziedzinie MiC, deklarowanych i potwierdzanych wynikami uzyskiwanymi w porównaniach międzynarodowych.

W dziedzinie MiC przekazywanie jednostki miary może być realizowane metodą wzorcowania wzorca pomiarowego, ale najczęściej odbywa się za pomocą certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM). Stąd też wynika ważność tematyki dotyczącej CRM.

Na poziomie międzynarodowym zagadnienia dotyczące MiC w zakresie działalności NMI są realizowane przede wszystkim w ramach dwóch międzynarodowych organizacji metrologicznych: EURAMET (Europejska Regionalna Organizacja Metrologiczna) i CIPM (Międzynarodowy Komitet Miar).

W ramach EURAMET pracuje Komitet Techniczny Metrologia w Chemii (METCHEM EURAMET), w skład którego wchodzi 4 Podkomitety Techniczne (SC): ds. Analizy Gazów, Analiz Nieorganicznych, Analiz Elektrochemicznych i Analiz Organicznych. Tematyka MiC w CIPM jest realizowana w Komitecie Doradczym ds. Liczności Materii: Metrologia w Chemii i Biologii (CCQM), w skład którego wchodzi aktualnie 11 Grup Roboczych (WG): ds. Analizy Gazów (GAWG), Analiz Nieorganicznych (IAWG), Analiz Elektrochemicznych (EAWG), Analiz Powierzchniowych (SAWG), Analiz Organicznych (OAWG), Analiz Komórek (CAWG), Analiz Kwasów Nukleinowych (NAWG), Analiz Protein (PAWG), oraz Strategicznego Planowania Grup Roboczych (SPWG), Porównań Kluczowych i Jakości CMC (KCWG) i *ad hoc* Grupa Robocza ds. mola.

W ramach ww. organizacji są realizowane m.in. projekty badawcze w dziedzinie MiC (np. EMRP, EMPIR w ramach EURAMET), porównania międzynarodowe (CIPM CCQM – w skali światowej, EURAMET – w skali europejskiej), są utrzymywane bazy CMC dotyczące zdolności pomiarowych poszczególnych NMI.

II Znaczenie Metrologii w Chemii dla gospodarki kraju

Pomiary chemiczne mają ogromne znaczenie, ponieważ dotyczą prawie każdego aspektu naszego życia: jakości powietrza jakim oddychamy, wody jaką pijemy, żywności jaką spożywamy. W produkcji przemysłowej, od chemikaliów i farmaceutyków do półprzewodników, pomiary chemiczne odgrywają kluczową rolę w rozwoju produktów i procesów. Wyniki pomiarów chemicznych są podstawą decyzji w ekonomii, polityce, ochronie środowiska i zdrowia, handlu, wymiarze sprawiedliwości i sporcie. W czasach współczesnych metrologia, w tym metrologia chemiczna, stała się ważnym czynnikiem rozwoju gospodarczego.

Jednakże pomiary chemiczne w swojej naturze są bardzo złożone i wymagają znacznych środków i wysiłku, aby zapewnić wiarygodność ich wyników, mających zastosowanie w tak wielu dziedzinach. Jakość pomiarów chemicznych ma istotną rolę dla funkcjonowania współczesnej gospodarki, jej rozwoju (np. zaawansowane technologie) i dla społeczeństwa. Rezultaty oznaczeń chemicznych są bowiem wykorzystywane w prawie każdej dziedzinie gospodarki i mają wpływ na jakość życia społeczeństwa. Zatem wymagana jest wiedza w zakresie MiC i długoletnie doświadczenie personelu realizującego pomiary. Wiedza z dziedziny MiC jest także potrzebna dla podejmujących decyzje na podstawie wyników pomiarów.

Analiza gazów jest wykorzystywana w kontroli procesów, ocenie ich wydajności oraz w monitoringu zanieczyszczeń środowiska (m.in. gazów cieplarnianych). Wzorcowe mieszaniny gazowe, wzorcowane w Pracowni Analizy Gazów Samodzielnego Laboratorium Chemii, są stosowane m.in. przez laboratoria z branży samochodowej, przemysłu wydobywczego, chemicznego, farmaceutycznego oraz laboratoria naukowo-badawcze. Gazowe materiały odniesienia są wykorzystywane do wzorcowania i sprawdzania analizatorów gazów (w tym do prawnej kontroli metrologicznej analizatorów spalin samochodowych), jako wzorce w analizach chromatograficznych, w kontroli zanieczyszczenia powietrza (zanieczyszczenia imisyjne i emisyjne), kontroli warunków środowiskowych na stanowiskach pracy, kontroli jakości powietrza w kopalniach, kontroli jakości gazu ziemnego, kontroli warunków procesów technologicznych.

Pomiary pH, a także przewodności elektrycznej właściwej (tematyka metrologiczna realizowana w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii) są prawdopodobnie najczęściej wykonywanymi oznaczeniami w laboratoriach chemicznych i fizykochemicznych. Wyniki tych pomiarów mają szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, przede wszystkim w ochronie zdrowia i środowiska. Oznaczenia pH służą do oceny jakości wód powierzchniowych (m.in. monitoring stanu czystości rzek, jezior), wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi, jakości odprowadzanych ścieków. W laboratoriach medycznych są wykonywane pomiary pH cieczy fizjologicznych (np. krew, uryna). W przemyśle pomiary pH są stosowane zarówno do kontroli procesów technologicznych, jak i jakości produktów. W przemyśle chemicznym są wykonywane np. przy produkcji farb, lakierów, kauczuku syntetycznego, w przemyśle spożywczym – m.in. przy produkcji przetworów owocowych, mięsnych, przetworów z mleka, np. masła, serów; w przemyśle farmaceutycznym – przy produkcji np. antybiotyków; kosmetycznym – m.in. przy produkcji kremów, szamponów, fermentacyjnym – przy produkcji piwa i wina oraz w przemyśle cukrowniczym czy papierniczym. W rolnictwie pomiary pH mają zastosowanie m.in. przy określaniu właściwości

gleb i nawozów, a pH środowiska jest także ważnym parametrem wpływającym na podatność materiałów na korozję.

Pomiary konduktometryczne są stosowane w wielu dziedzinach, przede wszystkim w ochronie zdrowia i środowiska. Oznaczenia te służą bowiem do oceny jakości wód powierzchniowych (m.in. monitoring stanu czystości rzek, jezior), wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi, jakości odprowadzanych ścieków (Ramowa Dyrektywa Wodna UE). Za pomocą metody konduktometrycznej jest określana również twardość wody i zasolenie wód morskich. W laboratoriach medycznych metoda konduktometryczna jest stosowana np. do określenia liczby hematokrytowej krwi, do monitoringu dializ. W przemyśle pomiary przewodności elektrycznej właściwej są stosowane zarówno do kontroli procesów technologicznych, jak i jakości produktów. W przemyśle chemicznym pomiary konduktometryczne są stosowane np. przy syntezie żywic fenolowo-formaldehadowych, kontroli procesów mycia i płukania, w przemyśle spożywczym – m.in. przy produkcji napojów, do określania zawartości tłuszczu w mleku i śmietanie, farmaceutycznym – do określania jakości ultraczystych wód, kosmetycznym – m.in. przy produkcji kosmetyków czy detergentów. Czystość wody jest także kontrolowana za pomocą metody konduktometrycznej w energetyce i przy produkcji półprzewodników.

Certyfikowane materiały odniesienia bardzo czystych substancji chemicznych mających spójność pomiarową z jednostką liczności materii, molem (także tematyka prac metrologicznych w Pracowni Analiz Elektrochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii) są stosowane do wzorcownia przyrządów pomiarowych służących do ilościowych analiz chemicznych wykonywanych powszechnie praktycznie w każdej dziedzinie gospodarki, ochronie zdrowia i środowiska. W laboratoriach przemysłowych (np. przemysł chemiczny, farmaceutyczny, spożywczy) określanie zawartości substancji służy zarówno do kontroli procesów technologicznych, jak i oceny właściwości produktów.

Z usług wykonywanych w GUM, w dziedzinie atomowej spektrometrii emisyjnej i absorpcyjnej (tematyka realizowana w Pracowni Analiz Nieorganicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii), korzystają laboratoria wielu działów krajowej gospodarki (np. przemysłu wydobywczego, hutniczego, metalurgicznego, spożywczego i farmaceutycznego), instytucje związane z ochroną środowiska (np. do badań zanieczyszczenia powietrza i wody przez laboratoria WIOŚ i PIOŚ), placówki ochrony zdrowia (np. Państwowy Zakład Higieny, stacje sanitarno-epidemiologiczne i szpitale), a także placówki naukowo-badawcze (np. uniwersytety, instytuty naukowe, ośrodki badawczo-rozwojowe).

W celu podnoszenia poziomu wiedzy związanej z zagadnieniami metrologii chemicznej w kraju, specjaliści z dziedziny analizy substancji nieorganicznych udzielają klientom urzędu merytorycznych informacji w zakresie charakterystyki i prawidłowego stosowania materiałów odniesienia oraz prowadzą prace badawczo-rozwojowe w zakresie wytwarzania, certyfikowania oraz badania materiałów odniesienia stosowanych w nieorganicznej analizie pierwiastkowej.

III Historia rozwoju Metrologii w Chemii w Głównym Urzędzie Miar

Przed II Wojną Światową, w latach 1922–1930 tematyka prac prowadzonych w Głównym Urzędzie Miar w dziedzinie fizykochemii i chemii była ograniczona praktycznie do zagadnień związanych z alkoholometrią. Rozpoczęte wtedy prace były kontynuowane po odtworzeniu pracowni ze zniszczeń wojennych w 1945 r. Efekty tych prac można odnaleźć w publikacjach z tamtego okresu, m.in. w wydanych w 1947 r. nakładem „Przeglądu Chemicznego” publikacjach pt.: „Sposoby wyrażania stężeń roztworów dwuskładnikowych” oraz „Praktyczne tablice alkoholometryczne” autorstwa pracownika GUM mgr Zdzisława Gajewskiego. W 1951 r. w GUM rozpoczęło działalność laboratorium wiskozymetrii, w którego strukturze wyodrębniono pierwszą pracownię chemiczną.

1 grudnia 1961 r. w GUM został utworzony Zakład Metrologiczny Fizykochemii z laboratoriami: Gęstości, Wiskozymetrii, Pomiarów Wilgotności, Elektrochemii oraz Analizy Instrumentalnej i Chemicznej. Twórcą i pierwszym dyrektorem tego Zakładu był prof. Tomasz Plebański, uczeń znakomitego polskiego fizykochemika prof. Wojciecha Świętosławskiego, członek tytularny Komisji Danych i Wzorców Fizykochemicznych IUPAC (w latach 1961–1969 i 1973–1977), członek zespołu ds. Densymetrii i Alkoholometrii OIML, wiceprzewodniczący Komitetu Danych dla Nauki i Techniki (CODATA) przy Międzynarodowej Radzie Unii Naukowych (ISCU), przewodniczący Komitetu Metrologii i Aparatury Naukowej PAN, stypendysta UNESCO w Narodowym Biurze Wzorców (NBS – obecnie NIST) w USA, członek Międzynarodowego Komitetu Miar. Dzięki jego aktywnym staraniom Grupę Roboczą ds. Metrologii w Analizie Chemicznej przekształcono w Komitet Doradczy ds. Liczności Materii (CCQM). Prof. Plebański przyczynił się również do utworzenia Komitetu Materiałów Odniesienia (REMCO) w ramach Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO).

Należy podkreślić, że od początku istnienia Zakładu na równi z rozwojem fizykochemicznych metod pomiarowych były wprowadzane zagadnienia obecnie nazwane metrologią w chemii lub chemiczną (prof. Plebański był bowiem gorącym rzecznikiem objęcia metrologią analizy chemicznej). W Laboratorium Elektrochemii oraz Laboratorium Analizy Instrumentalnej i Chemicznej pod tym kątem rozwijano następujące techniki pomiarowe: konduktometrię, pehametrię, spektrometrię UV-VIS-IR, fotokolorymetrię, atomową spektrometrię absorpcyjną, spektroskopię, spektrografię średniej i dużej dyspersji, spektrometrię rentgenofluorescencyjną, mikroanalizę laserową, chromatografię, termoanalitikę oraz metody analizy klasycznej.

W 1978 r. Zakład Metrologiczny Fizykochemii został przekształcony w Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Wzorców i Materiałów WZORMAT w Warszawie, który miał swój oddział w Łodzi. Do głównych zadań WZORMAT-u należało wytwarzanie materiałów odniesienia oraz wykonywanie ustawowych zadań administracji miar w zakresie kontroli metrologicznej przyrządów pomiarowych. WZORMAT dostarczał swoim klientom 192 typy fizykochemicznych i chemicznych materiałów odniesienia, mających powiązanie z państwowymi wzorcami jednostek miar, dla siedemnastu wielkości mierzalnych i ośmiu technik analitycznych. Były to między innymi następujące materiały odniesienia: pehametryczne (w tym również wzorce kliniczne), konduktometryczne (przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów), jonometryczne (aktywności jonów),

refraktometryczne (współczynnika załamania światła), polarymetryczne (kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła), fizykochemicznych właściwości wody, spektrofotometryczne (absorbancji, transmitancji, długości fali i liczb falowych), spektrometryczne (stężenia masowego do atomowej spektrometrii absorpcyjnej [ASA]), kompleksometryczne, polarograficzne, amperometryczne oraz spektrograficzne. Rocznie WZORMAT dostarczał ok. 7500 sztuk materiałów odniesienia krajowym i zagranicznym laboratoriom działającym w sektorach produkcji leków i kosmetyków, ochronie zdrowia i środowiska naturalnego, produkcji i badania żywności, przedstawicielom różnych gałęzi przemysłu oraz laboratoriom prowadzącym badania naukowe. WZORMAT prowadził także ścisłą współpracę z innymi wytwórcami materiałów odniesienia w kraju (tj. z instytutami naukowo-badawczymi lub innymi jednostkami), z wieloma zagranicznymi instytutami metrologicznymi (tu warto wspomnieć o realizacji dwóch trudnych tematów objętych współpracą z NBS dotyczących wytworzenia materiałów odniesienia dla gleb i mosiądzów), a także z międzynarodowymi organizacjami metrologicznymi i normalizacyjnymi. W latach 70. i 80. XX w. wielu pracowników WZORMAT-u pełniło także funkcje wykładowców i promotorów prac dyplomowych w Policealnym Studium Zawodowym o specjalności Metrologia Fizykochemiczna.

W latach 1980–1982 ustanowiono następujące wzorce państwowe: jednostki miary pH, jednostki miary współczynnika załamania światła, jednostki miary skręcenia płaszczyzny polaryzacji oraz jednostki miary transmitancji w zakresie promieniowania IR.

W okresie przemian ustrojowych w Polsce Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy WZORMAT uległ likwidacji (1990 r.), a w jego miejsce reaktywowano Zakład Fizykochemii, którego dyrektorem mianowano mgr Annę Michalik, członka Komisji Wzorców Komitetu Chemii Analitycznej PAN, członka i wieloletniego sekretarza Komisji Analitycznej Spektrometrii Cząsteczkowej PAN, autorkę licznych opracowań i monografii poświęconych aparaturze spektrofotometrycznej, biorącą aktywny udział we współpracy zagranicznej z instytucjami metrologicznymi wielu krajów oraz z międzynarodowymi organizacjami metrologicznymi, w których była długoletnim oficjalnym przedstawicielem Polski (m.in. w Komitecie Technicznym „Licznosc materii” Europejskiej Organizacji Metrologicznej EUROMET oraz Komitecie Doradczym ds. Licznosci Materii (CCQM) przy Międzynarodowym Biurze Miar). Jednym z pierwszych poważnych zadań stojących przed Zakładem Fizykochemii w owym czasie było zorganizowanie od podstaw Laboratorium Analizy Spalin Samochodowych (później przekształcanego kolejno w: Laboratorium Analizy Gazów, Laboratorium Gazowych Wzorców Odniesienia, Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia). Dzięki osobistemu wkładowi pani dyrektor Anny Michalik i intensywnej pracy wielu osób Laboratorium to zostało uruchomione w 1993 r. Po kilku latach szybkiego rozwoju znalazło się w czołówce europejskich laboratoriów gazoanalitycznych, prowadząc działalność metrologiczną i zapewniając spójność pomiarową między innymi w dziedzinach, takich jak pomiary zanieczyszczeń powietrza i ochrona środowiska.

W 1994 r. Zakład Fizykochemii został wprowadzony w strukturę utworzonego ponownie, po wielu latach przerwy, Głównego Urzędu Miar. Od 1997 r. funkcję jego dyrektora piastował mgr Jacek Lipiński, przedstawiciel z ramienia PKN w Międzynarodowym Komitecie ds. Materiałów Odniesienia ISO/REMCO, członek kilku Komitetów Technicznych PKN oraz wielu komisji naukowych PAN, a także ekspert techniczny PCA.

Podsumowując aktywność pracowników Głównego Urzędu Miar na polu badań chemicznych prowadzonych w poprzednim okresie warto odnotować, iż w latach 1919–2003 opublikowali oni w polskich i zagranicznych czasopismach fachowych łącznie ok. 130 artykułów, wygłosili na

krajowych i zagranicznych konferencjach 57 referatów, wykonali 64 projekty prac badawczych, a także byli autorami 8 patentów i 1 wzoru użytkowego.

Warto także odnotować fakt, iż w trakcie Międzynarodowej Wystawy Wynalazców „Innowacje 2005” Pracownicy Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia zdobyli brązowy medal w kategorii „Ochrona Środowiska, Ekologia” za „Metodę wzorcowania tlenomierzy” oraz Puchar Wojewody Pomorskiego za „Implementację nowych metod pomiarowych”.

Później metrologia chemiczna w Głównym Urzędzie Miar była prowadzona w Zakładzie Fizykochemii, kierowanym przez mgr inż. Teresę Stachurską, głównie w trzech laboratoriach: Laboratorium Elektrochemii, Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia i Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej. W tych laboratoriach były realizowane następujące dziedziny pomiarowe: analizy elektrochemiczne, analizy gazów i analizy substancji nieorganicznych.

Obecnie tematyka metrologii chemicznej jest realizowana w nowej strukturze organizacyjnej GUM w Samodzielnym Laboratorium Chemii. W skład tego Laboratorium wchodzi trzy pracownie: Pracownia Analizy Gazów, Pracownia Analiz Elektrochemicznych i Pracownia Analiz Nieorganicznych.

IV Zadania Metrologii w Chemii realizowane w Głównym Urzędzie Miar

Metrologia chemiczna ma za zadanie zapewnienie wiarygodności, spójności i porównywalności analiz chemicznych niemal we wszystkich obszarach działalności człowieka. Pomiary chemiczne są niezwykle istotne dla ochrony środowiska i zdrowia, medycyny. Są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu, np. w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, spożywczym, wydobywczym, w energetyce, górnictwie. Najważniejsze zadania GUM w zakresie analiz gazów, analiz elektrochemicznych oraz analiz substancji nieorganicznych są opisane poniżej.

1. Analiza gazów

- Utrzymywanie gazowych wzorców odniesienia GUM zawierających: CO, CO₂, O₂, NO, NO₂, SO₂, H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ w azocie oraz gaz ziemny. Gazy te są stosowane w przemyśle jako surowce, paliwa, produkty główne i uboczne. Mają także wielkie znaczenie dla ochrony środowiska.
- Utrzymanie stanowisk pomiarowych do wzorcowania mieszanin gazowych i analizatorów gazów.
- Przekazywanie jednostki miary zawartości składnika w mieszaninie gazowej poprzez wzorcowanie mieszanin gazowych, analizatorów gazów i tlenomierzy służących do pomiaru zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie.
- Prowadzenie prac badawczo-rozwojowych w zakresie pomiarów gazów.
- Świadczenie usług w zakresie wzorcowania, badania i ekspertyz przyrządów pomiarowych, takich jak: tlenomierze, analizatory gazów.
- Wytwarzanie i wzorcowanie następujących materiałów odniesienia: wzorców mieszanin gazowych.
- Udział w porównaniach międzynarodowych:
 - CCQM-K3 “Automotive emission gases”,
 - CCQM-P23 “CO in Nitrogen (50000,1000, 10 ppm) – Gravimetry”,
 - CCQM-P49 “Natural gas type IV i V”,
 - CCQM-P41 “Greenhouse gases CO₂, CH₄ – ambient levels”,
 - CCQM-K23a/K23b/K23c “Natural gas type I/type II/type III”,
 - EUROMET.QM-K1c “Exhaust emission gases: Nitrogen monoxide in Nitrogen”,
 - CCQM-K51 “Carbon monoxide (CO) in Nitrogen (N₂)”,
 - CCQM-K76 “Analytical comparison of standards of sulfur dioxide in nitrogen”,
 - EURO.QM-S5/1166 “Carbon dioxide in Nitrogen”,
 - EURAMET QM-K26a/Project 1183 “Reactive gases: Nitrogen monoxide in Nitrogen”,
 - EURAMET.QM-K111 “Propane in nitrogen”.

2. Analizy elektrochemiczne

2.1. pH

- Utrzymywanie i doskonalenie państwowego wzorca jednostki miary pH (odtworzącego jednostkę miary pH w zakresie od 1 do 11, w zakresie temperatur od 5 °C do 50 °C).
- Odtwarzanie i przekazywanie jednostki miary pH od wzorca państwowego (metoda podstawowa) do przyrządów pomiarowych w oparciu o wzorcowania pierwotnych materiałów odniesienia charakteryzujących się wartościami niepewności rozszerzonych ($k = 2$) od 0,002 do 0,007 w temperaturze 25 °C (potwierdzone zdolności pomiarowe – 6 wpisów CMC).
- Przekazywanie jednostki miary pH metodami wtórnymi poprzez wtórne certyfikowane materiały odniesienia pH oraz poprzez wzorcowanie metodą wtórną przyrządów pomiarowych, takich jak pehametry, elektrody pehametryczne, materiały odniesienia pH.
- Udział w porównaniach międzynarodowych (CIPM CCQM):
 - CIPM CCQM-K9 „pH determination on two phosphate buffers by Harned cell measurements”,
 - CIPM CCQM-K17 „pH determination of an unknown phthalate buffer by Harned-Cell measurements”,
 - CIPM CCQM-K19 „pH measurement of borate buffer solution”,
 - CIPM CCQM-K18 „pH measurement of carbonate buffer solution”,
 - CIPM CCQM-K20 „pH measurement of tetraoxalate buffer solution”,
 - CIPM CCQM-K91 „pH measurement of phthalate buffer solution”,
 - CIPM CCQM-K99 „pH measurement of phosphate buffer solution”,
 - CIPM CCQM-K18.2016 “pH of carbonate buffer”,
 - CIPM CCQM-P37 “Fundamental studies of pH standards”,
 - EUROMET proj. 300 „Intercomparison of definitive method for pH measurement” (pH \approx 4,0 and pH \approx 6,9),
 - EUROMET proj. 370: „Intercomparison of primary standard measurement devices for pH (pH \approx 4,0 and pH \approx 7,4),”
 - EUROMET proj. 424: „Comparison of primary standard measurement devices for pH (pH \approx 9,2 and pH \approx 10,0)”.
- Prowadzenie prac badawczo-rozwojowych w zakresie pomiarów pH.

2.2. Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów

- Utrzymywanie i doskonalenie państwowego wzorca jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów (metoda podstawowa) odtwarzającego jednostkę miary przewodności elektrycznej właściwej w zakresie od 0,005 S · m⁻¹ do 20 S · m⁻¹.
- Odtwarzanie i przekazywanie jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej metodą podstawową poprzez pierwotne materiały odniesienia, służące do odtwarzania wartości wielkości przewodności elektrycznej właściwej oraz poprzez wzorcowanie metodą podstawową.
- Przekazywanie jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej metodą wtórną poprzez wtórne certyfikowane materiały odniesienia oraz poprzez wzorcowanie metodą wtórną (2 wpisy CMC),

- Przekazywanie jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej poprzez wzorcowanie przyrządów pomiarowych, takich jak konduktometry, czujniki konduktometryczne, wzorce konduktometryczne.
- Udział w porównaniach międzynarodowych (CIPM CCQM):
 - CIPM CCQM-P22 “Electrolytic conductivity. KCl in H₂O. 0,1 S/m and 1,285 S/m (0,1D)”
 - CIPM CCQM-P47 “Electrolytic conductivity at 0,05 S/m and 0,005 S/m”
 - CIPM CCQM-K36 “Electrolytic conductivity at 0,5 S/m and 5 mS/m”
 - CIPM CCQM-P83 “Electrolytic conductivity in glycerol based solutions with conductivity 0,5 mS/m and 10 mS/m”
 - CIPM CCQM-P111 “Traceable determination of Practical Salinity and mass fraction of major seawater components”
 - CIPM CCQM-K92 “Electrolytic conductivity at 0,05 S/m and 20 S/m”
 - CCQM-K105 “Electrolytic conductivity at 5,3 S · m⁻¹”
 - CIPM CCQM-K36.2016 “ Electrolytic conductivity at 0,5 S/m and 5 mS/m”
 - CIPM CCQM-P142 “Equivalence of conductance ratio measurement results of seawater”
 - CIPM CCQM-P143 “Preparative pilot study for electrolytic conductivity CRMs”
 - CIPM CCQM-P153 “Electrolytic conductivity of bioethanol”.
- Prowadzenie prac badawczo-rozwojowych w zakresie pomiarów przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów.

3. Analizy substancji nieorganicznych

- Zapewnienie spójności pomiarów analitycznych za pomocą CRM substancji chemicznych nieorganicznych o wysokiej czystości poprzez:
 - utrzymywanie i modernizację stanowisk pomiarowych, służących do odtwarzania i przekazywania jednostki miary liczności materii, mol, metodą podstawową (metoda precyzyjnego miareczkowania kulometrycznego wraz z metodą chromatografii jonowej),
 - odtwarzanie i przekazywanie jednostki miary liczności materii, mol, metodą podstawową poprzez pierwotne CRM oraz poprzez wzorcowanie substancji o wysokiej czystości.
- Prowadzenie prac badawczo-rozwojowych w zakresie pomiarów zawartości substancji nieorganicznych o wysokiej czystości.
- Przekazywanie jednostki miary w dziedzinie nieorganicznej analizy pierwiastkowej poprzez wytwarzanie 33 typów jednopierwiastkowych roztworów wzorcowych stężenia masowego na poziomie 1,0000 g/dm³, charakteryzujących się wartościami niepewności rozszerzonej od 0,0012 g/dm³ do 0,0020 g/dm³ dla następujących pierwiastków:
 - arsen, bar, bizmut, cynk, ind, kadm, kobalt, lit, magnez, mangan, miedź, nikiel, ołów, potas, rtęć, sód, srebro, stront, tal, wapń, żelazo w roztworze kwasu azotowego,
 - antymon, chrom, cyna, cyrkon, gal, glin, lantan w roztworze kwasu solnego,
 - german, molibden, wanad, wolfram w roztworze amoniaku,
 - bor w roztworze wodnym.
- Udział w porównaniach międzynarodowych (CIPM CCQM):
 - CIPM CCQM-P19 “Assay of 0,01 mol/kg hydrochloric acid”
 - CIPM CCQM-P32 “Anion calibration solutions”

- CIPM CCQM-P19.1 “Assay of 0,01 mol/kg hydrochloric acid”,
- CIPM CCQM-P36 “Assay of potassium hydrogen phthalate”,
- CIPM CCQM-K29 “Anion calibration solutions”,
- CIPM CCQM-K73/CCQM-P19.2 “Amount content of H⁺ in hydrochloric acid”,
- CIPM CCQM-K114/CCQM-K48.2014 “Assay of potassium chloride”,
- CIPM CCQM-K122 “Anionic impurities (Bromide, Sulfate) and Lead in salt solutions”,
- CIPM CCQM-P135.1 “Anionic impurities (nitrate) in salt solutions”,
- CIPM-K34.2016 “Assay of potassium hydrogen phthalate”,
- CIPM CCQM-K87 “Mono-elemental calibration solutions”.

Dziedzina metrologii chemicznej związana z analizą substancji organicznych nie była dotychczas realizowana przez Laboratoria Głównego Urzędu Miar. Uznając potrzebę podjęcia działań w tym kierunku, ale nie dysponując wymaganym sprzętem pomiarowym oraz wiedzą specjalistyczną z dziedziny chemii organicznej i biochemii, 20 maja 2014 r. podpisano Porozumienie o współpracy w dziedzinie metrologii chemicznej pomiędzy Głównym Urzędem Miar a Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Ścisła i interdyscyplinarna współpraca sygnatariuszy porozumienia w tej dziedzinie ma na celu przygotowanie odpowiedzi na potrzeby gospodarki krajowej w zakresie certyfikowanych materiałów odniesienia o najwyższej klasie jakości, zapewniających spójność pomiarową dla nowoczesnych metod stosowanych w laboratoriach badawczych i diagnostycznych oraz realizację projektów w zakresie budowy, utrzymywania i modernizacji krajowych wzorców pomiarowych w obszarze chemii organicznej i biochemii. Wzajemne udostępnianie infrastruktury pomiarowej stosowanej do nowoczesnych badań, wzorcowań i prowadzenia zaawansowanych prac naukowych, zapewni partnerom porozumienia możliwość dalszego rozwoju oraz transferu zdobywanej wiedzy metrologicznej.

Jednym z obecnie realizowanych przez Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW zadań w dziedzinie analiz związków organicznych jest udział we wspólnym projekcie EMPIR 14RPT03 ENVCRM „Matrycowe materiały odniesienia dla analizy związanej z ochroną środowiska”. W projekcie tym są wytwarzane, badane i certyfikowane matrycowe materiały odniesienia zawierające związki organiczne (pestycydy, PAHs, PCBs i in.) w matrycy wód gruntowych. Wytworzone i przebadane w ramach projektu matrycowe certyfikowane materiały odniesienia mają następnie znaleźć zastosowanie do badań jakości wód prowadzonych przez laboratoria zajmujące się monitoringiem ochrony środowiska naturalnego w krajach Unii Europejskiej, w tym Polski.

Drugim z obecnie realizowanych przez CNBCh UW zadań związanych z analizą substancji organicznych, a w szczególności biochemicznych, jest udział ich Analitycznego Centrum Eksperckiego w międzynarodowym porównaniu pilotażowym CCQM-P164 dotyczącym oznaczania ludzkiego hormonu wzrostu w surowicy krwi.

4. Transfer wiedzy

Do zadań Laboratorium Chemii Głównego Urzędu Miar należy także rozpowszechnianie i popularyzowanie wiedzy z zakresu metrologii chemicznej, realizowane poprzez:

- organizowanie i prowadzenie zajęć dla słuchaczy studium podyplomowego „Metrologia chemiczna”, prowadzonego przez Centrum Metrologii Chemicznej przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,
- szkolenia dla terenowej administracji miar, podmiotów akredytowanych i przedstawicieli przemysłu, w tym: „Wzorcowanie analizatorów gazów (również wzorcowanie analizatorów spalin samochodowych)”, „Wzorcowanie mieszanin gazowych”, „Legalizacja analizatorów spalin samochodowych”, „Wzorcowanie przyrządów pomiarowych z dziedziny pH i konduktometrii”,
- udział/prezentacje w konferencjach i targach, np. konferencja „Jakość w Chemii Analitycznej”, „Kongres Metrologii”, konferencja „Podstawowe Problemy Metrologii”, konferencja „Zastosowanie metod AAS, ICP-AES i ICP-MS w analizie środowiskowej”, General Assembly EUROLAB/POLLAB czy Targi Eurolab,
- czynny udział w seminariach organizowanych w GUM,
- publikacje, np. artykuły w biuletynie GUM „Metrologia i Probiernictwo”, współautorstwo publikacji „Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w polskiej administracji miar – Przewodnik”, udział w tworzeniu publikacji: „Polska Administracja Miar – Vademecum”, autorstwo rozdziału w publikacji „Niepewność pomiarów w teorii i praktyce”.

5. Współpraca krajowa i zagraniczna

Metrologia chemiczna wiąże się również ze współpracą na arenie międzynarodowej. Zadania są realizowane poprzez czynne uczestnictwo w organizacjach międzynarodowych i regionalnych:

- Komitet doradczy ds. Liczności Materii (CCQM) przy Międzynarodowym Biurze Miar (BIPM),
- Komitet Techniczny „Metrologia w Chemii” (TC METCHEM) Europejskiego Stowarzyszenia Krajowych Instytutów Metrologicznych (EURAMET e.V.),
- Komitet ds. Materiałów Odniesienia (REMCO) Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO),
- Międzynarodowy Bank Danych o Materiałach Odniesienia (COMAR).

Współpraca krajowa to uczestnictwo w pracach Komitetów PKN (ds. analiz chemicznych i ds. materiałów odniesienia) oraz Zespołu Chemometrii i Metrologii Chemicznej Komitetu Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk. Przedstawiciel CNBCh UW aktywnie współpracuje na arenie międzynarodowej z Podkomitetem Technicznym ds. Analiz Organicznych (SCOA) METCHEM EURAMET oraz w Grupie Roboczej ds. Analiz Białek (PAWG) Komitetu Doradczego ds. Liczności Materii (CCQM), a na arenie krajowej z Zespołem Chemometrii i Metrologii Chemicznej Komitetu Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk.

V Kierunki rozwoju Metrologii w Chemii w Głównym Urzędzie Miar

Fundamentalną potrzebą metrologii w chemii są materiały odniesienia o wysokiej czystości (stałe, gazowe) i roztwory wzorcowe, które zapewnią spójność pomiarową z jednostkami układu SI, oraz opracowanie nowych metod pomiarowych o większej dokładności i niższych granicach wykrywalności. Kierunki rozwoju gazoanalitik, analiz elektrochemicznych i nieorganicznych w GUM wynikają z potrzeb ujętych w:

- Mapach Drogowych EURAMET TC-MC:
 - Basic Science for Metrology in Chemistry,
 - Energy,
 - Ensuring environmental sustainability to underpin future growth in Europe,
 - Metrology Innovation and Research for Healthcare,
 - Industrial needs for innovation.
- Dyrektywach Unii Europejskiej, Rozporządzeniach, Zaleceniach:
 - Dyrektywa 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Ramowa Dyrektywa Wodna UE),
 - Dyrektywa 2008/100/WE z dnia 28 października 2008 r. w sprawie wartości odżywczej środków spożywczych,
 - Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy,
 - Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy,
 - Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. (z późniejszymi zmianami) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi,
 - Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego,
 - „Zalecenie Komitetu ds. Liczności Materii CCQM Q4(2011): „O potrzebie podtrzymania ustanowionych technik pomiarowych ważnych dla metrologii analiz nieorganicznych oraz wzorców podstawowych”

oraz z potrzeb szerokiego kręgu odbiorców usług metrologicznych z obszarów przemysłu, energetyki, ochrony zdrowia i środowiska.

Rozwój metrologii chemicznej w GUM planuje się między innymi poprzez rozbudowę infrastruktury badawczej w dziedzinach przedstawionych poniżej.

1. Analiza gazów

- Budowa stanowisk pomiarowych do analiz zapylenia powietrza atmosferycznego we współpracy z partnerami zajmującymi się monitoringiem zanieczyszczeń powietrza (Instytut Fotonowy, GIOŚ).
- Opracowanie metod pomiarowych w zakresie pomiarów składników szkodliwych dla zdrowia i środowiska w powietrzu atmosferycznym np. siarkowodoru, amoniaku, formaldehydów, BTX (benzen, toluen, ksylen), VOC (lotne związki organiczne), utrzymywanie i ciągły rozwój wzorców gazowych, wykorzystywanych do zapewnienia spójności pomiarowej w badaniach zmian klimatycznych oraz zanieczyszczeń powietrza związkami szkodliwymi dla środowiska naturalnego – zgodnie m.in. z polityką Międzynarodowego Biura Miar (BIPM), utworzenie stanowisk pomiarowych w zakresie pomiarów siarkowodoru (H_2S), amoniaku (NH_3), formaldehydów, BTX (benzen, toluen, ksylen), VOC (lotne związki organiczne).
- Opracowanie metod pomiarowych w zakresie kontroli parametrów produktów paliw płynnych i gazowych (PGNiG, PIMOT, HAIK, Messervice, Autostoma, Mechanika Precyzyjna).
- Prace badawczo-rozwojowe w zakresie wykrywania biomarkerów w wydychanym powietrzu, rozwój i doskonalenie metod wytwarzania i metod analitycznych etanolowych wzorców „suchych” w związku z rozwojem przemysłu wytwarzającego analizatory wydechu (AWAT, UW, VIGO System).
- Badania w zakresie pozyskiwania metanu ze złóż węgla kamiennego, rozwój wzorców odniesienia w zakresie gazów wykorzystywanych w badaniach jakości powietrza w kopalniach i na stanowiskach pracy (CIOP, ZOK, CSRG, PGNiG).
- Współdziałanie w opracowaniu nowych technologii w zakresie budowy przyrządów pomiarowych do analiz gazów (Ewimar, Elmetron, Gazex, Alter).

2. Analizy elektrochemiczne

2.1. pH

- Opracowanie materiałów odniesienia oraz metod pomiarowych z zapewnieniem spójności z jednostkami Układu SI, związane z potrzebami ochrony zdrowia i stanowiskiem JCTLM (Wspólnego Komitetu ds. Spójności Pomiarowej w Laboratoriach Medycznych) o nawiązaniu współpracy z NMIs w dziedzinie pH i parametrów gazometrii krwi, a także potrzebami producentów urządzeń pomiarowych i materiałów odniesienia do diagnostyki.
- Opracowanie materiałów odniesienia oraz metod pomiarowych do pomiarów pH wody morskiej, co ma stanowić wsparcie metrologiczne dla instytucji zajmujących się ochroną środowiska oraz monitorujących i prognozujących zmiany klimatyczne.
- Opracowanie metod pomiarowych oraz CRMs aktywności jonów we współpracy z przemysłem medycznym i farmaceutycznym oraz z laboratoriami prowadzącymi badania kliniczne.

2.2. Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów

- Opracowanie metod pomiarowych na poziomie niskich przewodności, woda czysta i ultraczysta, dla potrzeb przemysłu farmaceutycznego i elektronicznego, do kontroli procesów technologicznych i oceny jakości produktów.
- Opracowanie metod wzorcowania i materiałów odniesienia o niskiej przewodności, m.in. do oceny jakości biopaliw.

3. Analizy substancji nieorganicznych

- Opracowanie nowych pierwotnych materiałów odniesienia o wysokiej czystości dla zapewnienia spójności pomiarowej i polepszenia porównywalności wyników pomiarów uzyskiwanych przez laboratoria kontrolne i badawczo-rozwojowe z przemysłu chemicznego, farmaceutycznego i spożywczego.
- Opracowanie metod pomiarowych do analizy śladowych ilości zanieczyszczeń w lekach, kosmetykach i produktach spożywczych w celu zapewnienia spójności pomiarowej, możliwości walidacji metod pomiarowych oraz badania parametrów jakościowych i ilościowych nowo syntetyzowanych substancji.
- Opracowanie wieloskładnikowych materiałów odniesienia dostosowanych do nowych technik pomiarowych i kalibracji urządzeń pomiarowych.
- Opracowanie materiałów odniesienia do analiz specyjalnych, umożliwiających oznaczanie form analitu (np. na różnym stopniu utlenienia), toksycznych dla żywych organizmów i człowieka – kluczowe znaczenie w monitorowaniu zmian klimatu, badaniach zanieczyszczeń środowiska (woda, gleby, powietrze) oraz gospodarce wodno-ściekowej.
- Opracowanie metod wytwarzania, badania i certyfikacji nowych wielopierwiastkowych wodnych i matrycowych roztworów wzorcowych do nieorganicznej analizy metodami AAS, ICP OES oraz ICP MS, wykorzystywanymi w przemyśle.
- Opracowanie procedur wytwarzania, badania i certyfikacji nowych ciekłych (niewodnych) roztworów wzorcowych do badań zanieczyszczeń paliw i biopaliw.

Plan rozwoju współpracy krajowej i zagranicznej obejmuje:

- udział w projektach EMPIR – w miarę możliwości technicznych i kadrowych,
- udział/organizowanie porównań międzynarodowych i krajowych,
- rolę GUM jako źródła spójności pomiarowej dla innych NMI (podstawowe metody pomiaru, pierwotne materiały odniesienia).

VI Podsumowanie

Przedstawiono dziedzinę: Metrologia w Chemii i jej specyfikę w porównaniu z dziedziną pomiarów fizycznych. Omówiono także ważną rolę MiC dla funkcjonowania współczesnej gospodarki (w prawie każdej dziedzinie), dla jej rozwoju i dla jakości życia społeczeństwa.

Przedstawiono aktualnie realizowane zadania w Głównym Urzędzie Miar i osiągnięcia w MiC na najwyższym poziomie, m.in. ustanowienie dwóch wzorców państwowych realizujących metody podstawowe pomiarów (trzeci wzorzec w trakcie procesu legislacyjnego), CMC, udział w wielu porównaniach międzynarodowych i projektach badawczych. Omówiono także plany rozwoju tej dziedziny metrologii, które jednak będą wymagały nakładów inwestycyjnych na sprzęt pomiarowy i inwestycji w personel laboratoriów (m.in. szkolenie, staże w czołowych NMI i DI w danej dziedzinie pomiarowej, zatrudnienie nowych pracowników).

Stanowiska pomiarowe

Państwowy wzorzec jednostki miary pH

Stanowisko pomiarowe służy do odtwarzania jednostki miary pH w roztworach wodnych, w zakresie pH od 1 do 13 (w zakresie temperatur od 5 °C do 50 °C) i jej przekazywania. Stanowisko składa się z zestawu termostatyzowanych ogni wodorowo-chlorosrebrowych, przyrządów do pomiaru siły elektromotorycznej, temperatury i ciśnienia oraz naboru danych i obróbki wyników pomiarów oraz pierwotnych pehametrycznych materiałów odniesienia. Na stanowisku pomiarowym jest realizowana metoda podstawowa pomiaru pH, oparta na pomiarach siły elektromotorycznej ogni wodorowo-chlorosrebrowych bez przenoszenia jonów (tzw. ogniwa Harneda), zawierających wzorzec pH (pierwotny materiał odniesienia pH) z dodatkami niewielkiej ilości jonów chlorokowych. Niepewność rozszerzona wartości pH pierwotnych materiałów odniesienia wyznaczanych na tym stanowisku, w zakresie pH od 1 do 11 (w temperaturze 25 °C), zawiera się w granicach od 0,002 do 0,007.



Stanowisko pomiarowe do odtwarzania i przekazywania jednostki miary pH

Stanowisko pomiarowe realizujące metodę podstawową pomiaru pH funkcjonuje już od początku lat 70. XX wieku, a w roku 1980 uzyskało status wzorca państwowego jednostki miary pH. Decyzja ta została potwierdzona kolejnymi decyzjami w latach 1999 oraz 2003, wynikającymi ze zmian prawnych.



Pierwotne pehametryczne certyfikowane materiały odniesienia

Stanowisko pomiarowe do przekazywania jednostki miary pH



Stanowisko pomiarowe do przekazywania jednostki miary pH

Zakres pH wzorcowanych wtórnych pehametrycznych materiałów odniesienia zawiera się w granicach od 1,68 do 12,4. Niepewność rozszerzona wtórnych pehametrycznych materiałów odniesienia wynosi od 0,01 do 0,1.

Stanowisko pomiarowe wywzorcowane za pomocą pierwotnych pehametrycznych materiałów odniesienia służy do przekazywania jednostki miary pH do wtórnych pehametrycznych materiałów odniesienia.



Wtórne pehametryczne certyfikowane materiały odniesienia

Państwowy wzorzec jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów

Stanowisko pomiarowe służy do odtwarzania i przekazywania jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów w zakresie od 0,005 S/m do 20 S/m. Stanowisko jest układem



Stanowisko pomiarowe do odtwarzania i przekazywania jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów

pomiarowym złożonym z: termostatyzowanego zwymiarowanego geometrycznie dwuelektrodowego tłokowego naczynia konduktometrycznego, układu do precyzyjnego ustawienia położenia elektrody tłokowej oraz do automatycznego pomiaru zmian odległości pomiędzy elektrodami, mostka RLC do pomiaru impedancji, przyrządów do precyzyjnego pomiaru temperatury oraz pierwotnych materiałów odniesienia służących do odtwarzania wartości wielkości przewodności elektrycznej właściwej. Niepewność rozszerzona pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia zawiera się w granicach od 0,07 % do 0,11 %.

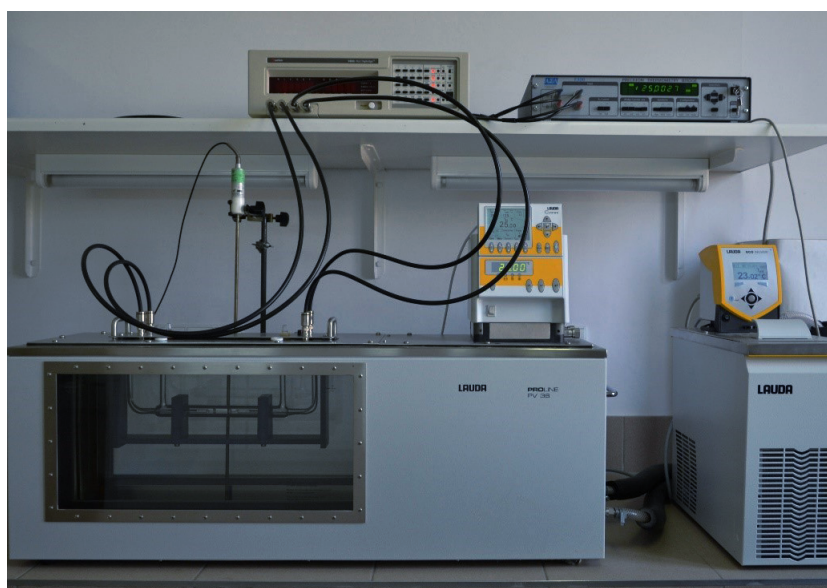


Pierwotne konduktometryczne certyfikowane materiały odniesienia

Jednostka miary przewodności elektrycznej właściwej ($S \cdot m^{-1}$) jest przekazywana za pomocą państwowego wzorca jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów poprzez pierwotne konduktometryczne certyfikowane materiały odniesienia (CRM), wywzorcowane na stanowisku wzorca państwowego jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów oraz poprzez wzorcowanie roztworów elektrolitów (wzorców) klientów metodą podstawową.

Stanowisko pomiarowe do przekazywania jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów

Stanowisko pomiarowe służy do przekazywania jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej poprzez wzorcowania, za pomocą pierwotnych konduktometrycznych materiałów odniesienia, naczyń konduktometrycznych typu Jonesa oraz poprzez wzorcowania, za pomocą



Stanowisko pomiarowe do przekazywania jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów

ww. naczyń, wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia.

Stanowisko składa się z termostatyzowanych naczyń typu Jonesa o stałych nominalnych $0,25\text{ cm}^{-1}$, $0,77\text{ cm}^{-1}$ i $5,76\text{ cm}^{-1}$, mostka RLC do pomiaru impedancji i przyrządów do precyzyjnego pomiaru temperatury.

Zakres przewodności elektrycznej właściwej wzorcowanych wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia zawiera się w granicach od $0,015\text{ S/m}$ do $11,5\text{ S/m}$. Niepewność rozszerzona względna wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia wynosi od $0,3\%$ do $0,1\%$.



Wtórne konduktometryczne certyfikowane materiały odniesienia

Stanowisko pomiarowe do przekazywania jednostki miary pH i jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów

Stanowisko pomiarowe służy do przekazywania jednostki miary pH i przewodności elektrycznej właściwej za pomocą wtórnych pehametrycznych materiałów odniesienia oraz wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia: wzorcowania pehametrycznych układów pomiarowych (elektrody pH, pehametry) oraz konduktometrycznych układów pomiarowych (czujniki konduktometryczne, konduktometry).

Stanowisko pomiarowe składa się z termostatyzowanych naczyń pomiarowych, pehametru, konduktometru oraz przyrządu do precyzyjnego pomiaru temperatury. Wzorcowania wykonywane są w zakresie od $1,5$ do $12,5$ oraz od $0,015\text{ S/m}$ do $11,5\text{ S/m}$, odpowiednio dla pH oraz przewodności elektrycznej właściwej.



Stanowisko pomiarowe do przekazywania jednostki miary pH i jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów

Stanowisko pomiarowe do odtwarzania i przekazywania jednostki miary licznosci materii

Wzorzec odniesienia (w trakcie procedury uznania za wzorzec państwowy)



Stanowisko pomiarowe do odtwarzania i przekazywania jednostki miary licznosci materii: mol

Stanowisko pomiarowe służy do odtwarzania i przekazywania jednostki miary licznosci materii: mol. Stanowisko jest układem pomiarowym złożonym z: zestawu do precyzyjnych analiz kulometrycznych, wag nieautomatycznych elektronicznych (ultramikrowagi i wagi analitycznej), wzorców masy, zestawu do oznaczania jonów metodą chromatografii jonowej oraz pierwotnych materiałów odniesienia służących do odtwarzania i przekazywania jednostki miary.

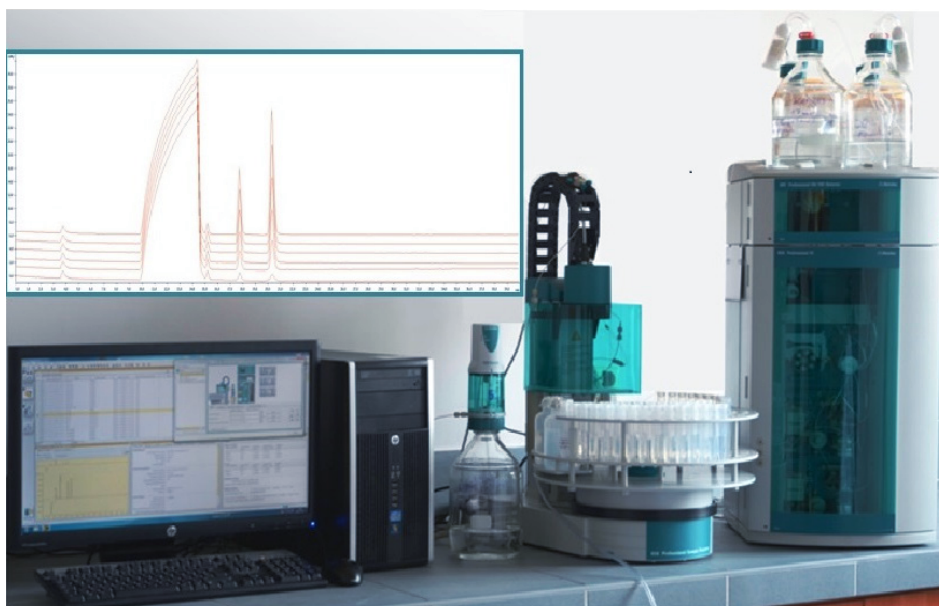
Na stanowisku jest realizowana precyzyjna stałoprądowa metoda miareczkowania kulometrycznego (metoda podstawowa) z potencjometryczną i amperometryczną detekcją punktu końcowego miareczkowania. Metoda ta zapewnia odtwarzanie jednostki miary licznosci materii (mol), za pomocą jednostki miary natężenia prądu (amper), jednostki miary czasu (sekunda), jednostki miary masy (kilogram) i stałej Faradaya. Oprócz oznaczeń zawartości substancji w certyfikowanych materiałach odniesienia wykonywane są oznaczenia jonowych śladów zanieczyszczeń metodą chromatografii jonowej.

Jednostka miary licznosci materii jest odtwarzana w zakresie: od 0,001 mol do 0,01 mol (substancje stałe), od 0,0001 mol do 0,01 mol (substancje ciekłe). Niepewność rozszerzona względna zawiera się w granicach od 0,01 % do 0,05 %.



Chlorek potasu – pierwotny materiał odniesienia

Stanowisko pomiarowe do oznaczania jonów metodą chromatografii jonowej



Stanowisko pomiarowe do oznaczania jonów metodą chromatografii jonowej

Stanowisko pomiarowe służy do oznaczania śladowych zawartości zanieczyszczeń jonów w roztworach. Składa się z chromatografu jonowego 850 Professional IC AnCat (Metrohm AG) wraz z w pełni zautomatyzowanym podajnikiem próbek 858 Sample Processor. Chromatograf jest wyposażony w dwa detektory konduktometryczne do oznaczeń kationów i anionów oraz detektor UV/VIS.

Analiza jest oparta na rozdzieleniu składników substancji na kolumnie chromatograficznej, a następnie ich analizie jakościowej na podstawie czasów retencji (t_R) odpowiednich dla każdego jonu oraz analizie ilościowej z wykorzystaniem detekcji konduktometrycznej lub UV/VIS. Możliwość oznaczania stężeń od 1 $\mu\text{g/l}$.

Na stanowisku są obecnie oznaczane zawartości anionów w kwasie solnym (roztwór o stężeniu ok. 0,01 mol/kg), stosowanym na stanowisku państwowego wzorca jednostki miary pH do wyznaczania potencjału elektrod chlorosrebrowych oraz w chlorku potasu o wysokiej czystości (pierwotny materiał odniesienia), wywzorcowanego na stanowisku do odtwarzania i przekazywania jednostki miary licznosci materii.

Stanowisko pomiarowe do wzorcowania roztworów stężenia masowego pierwiastków

Stanowisko służy do przekazywania wartości stężenia masowego odniesionego do jednostki miary masy z zachowaniem spójności pomiarowej za pomocą jednopierwiastkowych certyfikowanych materiałów odniesienia, przeznaczonych do stosowania w spektralnej analizie atomowej (pierwiastkowej).

Jednopierwiastkowe roztwory wzorcowe stężenia masowego są wytwarzane w postaci 33 różnych roztworów metodą grawimetryczną poprzez odważenie odpowiedniej ilości substancji wejściowej (zazwyczaj metal, jego tlenek lub sól posiadające wysoki, min. 99 %, stopień czystości) i rozpuszczenie jej w roztworze odpowiedniej matrycy (ultra czysta woda o przewodności elektrycznej właściwej ok. $0,056 \mu\text{S}/\text{cm}$ w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ z dodatkiem kwasu nieorganicznego, przeważnie HNO_3 lub HCl o spektralnej czystości).



Waga analityczna wraz z wzorcami stężenia masowego

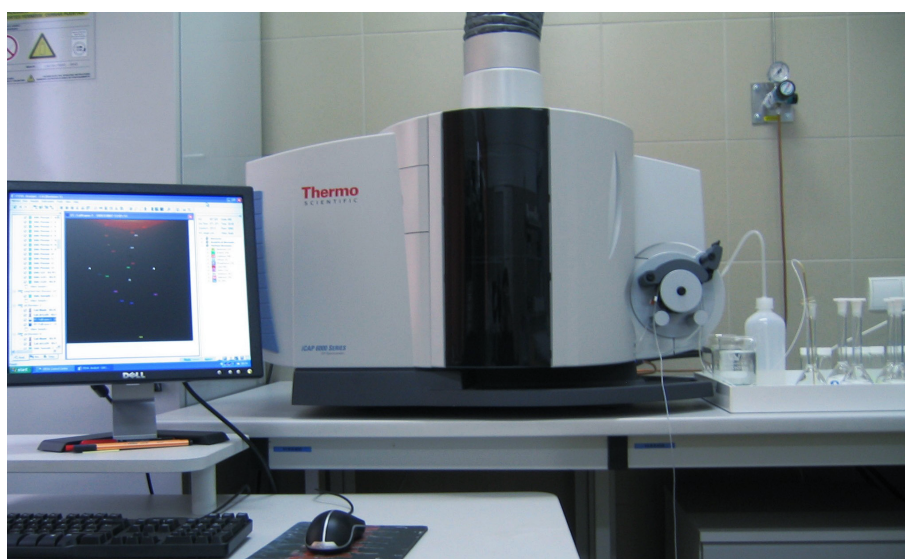


Wzorcowe roztwory stężenia masowego

Wartość stężenia masowego wynosi 1 g jonów metalu w 1 dm^3 roztworu. Niepewność rozszerzona zawiera się w granicach od $0,0012 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $0,0020 \text{ g}/\text{dm}^3$.

W procesie certyfikacji wytwarzanych materiałów odniesienia wykorzystuje się metodę optycznej spektrometrii emisyjnej w plazmie wzbudzonej indukcyjnie (ICP-OES).

Wartość stężenia masowego wynosi 1 g jonów metalu w 1 dm^3 roztworu. Niepewność rozszerzona zawiera się w granicach od $0,0012 \text{ g}/\text{dm}^3$ do $0,0020 \text{ g}/\text{dm}^3$.



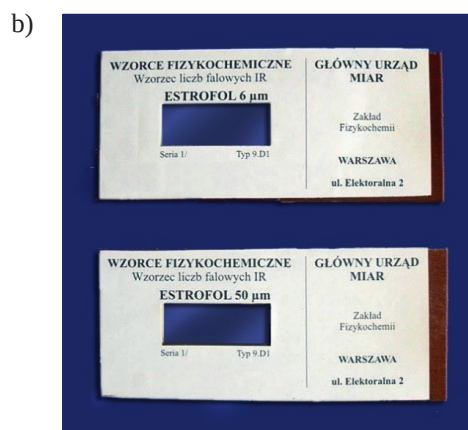
Optyczny spektrometr emisyjny z plazmą wzbudzoną indukcyjnie

Stanowisko pomiarowe do wytwarzania i wzorcowania spektrofotometrycznych wzorców liczb falowych dla zakresu podczerwieni (IR)

Stanowisko służy do wyznaczania i sprawdzania wartości liczb falowych (długości fal) stałych spektrofotometrycznych wzorców liczb falowych dla zakresu podczerwieni. Wytwarzane na tym stanowisku materiały odniesienia to zestawy 2 folii o grubości 6 μm i 50 μm , o nazwie handlowej ESTROFOL, odtwarzające wartości liczb falowych w zakresie promieniowania podczerwonego ($4000 \div 400$) cm^{-1} . Podstawowym przyrządem pomiarowym wykorzystywanym na stanowisku jest spektrofotometr IR „SPECTRUM 2000” firmy PERKIN ELMER. Spójność pomiarową zapewnia wzorcowanie spektrofotometru za pomocą wzorców gazowych, uznanych przez Komisję Spektroskopii i Struktury Molekularnej Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) jako wzorce podstawowe dla zakresu podczerwieni, a następnie sprawdzenie skali liczb falowych za pomocą wzorca NIST.



Stanowisko pomiarowe do wzorcowania spektrofotometrycznych wzorców liczb falowych (długości fal) dla zakresu podczerwieni



Stałe wzorce liczb falowych w zakresie podczerwieni:
a) filtr polistyrenowy NIST SRM 1921b, b) Estrofol wytwarzany w GUM

Stanowisko do wzorcowania mieszanin gazowych metodą chromatograficzną

Stanowisko do wzorcowania mieszanin gazowych metodą chromatograficzną służy do wzorcowania mieszanin gazowych metodą porównawczą z wzorcami gazowymi wytworzonymi metodą grawimetryczną lub wzorcami referencyjnymi. Stanowisko składa się z chromatografów gazowych (z detektorami TCD, FID oraz PDD), przy pomocy których jest określana zawartość składnika w mieszaninie wzorcowanej poprzez porównanie powierzchni pola piku próbki i wzorca. Stanowisko jest wykorzystywane do wzorcowania mieszanin gazowych mających zastosowanie przy legalizacji analizatorów spalin samochodowych oraz mieszanin zawierających: metan ($0,0005 \text{ mol/mol} \div 0,98 \text{ mol/mol}$), etan ($0,005 \text{ mol/mol} \div 0,20 \text{ mol/mol}$), eten ($0,01 \text{ mol/mol} \div 0,05 \text{ mol/mol}$), propan ($0,00001 \text{ mol/mol} \div 0,05 \text{ mol/mol}$), wodór ($0,005 \text{ mol/mol} \div 0,02 \text{ mol/mol}$), tlenek węgla ($0,001 \text{ mol/mol} \div 0,20 \text{ mol/mol}$), ditlenek węgla ($0,001 \text{ mol/mol} \div 0,20 \text{ mol/mol}$), tlen ($0,005 \text{ mol/mol} \div 0,42 \text{ mol/mol}$) i syntetyczny gaz ziemny. Najlepsza względna niepewność wzorcowania wynosi 1 %.



Stanowisko do wzorcowania mieszanin gazowych metodą chromatograficzną

Stanowisko do wytwarzania mieszanin gazowych metodą grawimetryczną

Stanowisko do wytwarzania mieszanin gazowych metodą grawimetryczną służy do sporządzania mieszanin gazowych zgodnie z normą ISO 6142, która polega na wprowadzeniu do butli porcji kolejnych składników mieszaniny. Stanowisko składa się z tablicy do napełnień z pompą turbomolekularną, wagi legalizacyjnej, komparatora masy, wagi laboratoryjnej oraz wzorców masy I rzędu. Spójność pomiarowa jest zapewniona poprzez użycie wzorców masy odniesionych do państwowego wzorca jednostki miary masy.



Stanowisko do wytwarzania mieszanin gazowych metodą grawimetryczną: a) tablica do napełnień z pompą turbomolekularną, b) waga legalizacyjna WL 25.2

Na stanowisku są wytwarzane mieszaniny gazowe zawierające ditlenek węgla, tlenek węgla, tlenek azotu, ditlenek azotu, ditlenek siarki, metan, etan, eten, propan, butan, pentan, heksan, etanol, wodór, tlen w azocie lub powietrzu syntetycznym. Zakres zawartości składników w mieszaninie gazowej zawiera się w granicach od 0,000 001 mol/mol do 0,98 mol/mol. Względna niepewność rozszerzona wytwarzania wzorców gazowych wynosi w granicach od 0,16 % do 1,2 %.

Stanowisko do wzorcowania mieszanin gazowych przy użyciu analizatorów gazów

Stanowisko służy do wzorcowania mieszanin gazowych przy użyciu analizatorów gazów metodą bezpośredniego porównania z wzorcami gazowymi z zastosowaniem krzywej wzorcowania, zgodnie z normą ISO 6143 (składników takich jak: tlen, tlenek węgla, ditlenek węgla, ditlenek siarki i tlenki azotu). Badanie zawartości tlenku węgla i ditlenku węgla w mieszaninach gazowych i w powietrzu z otoczenia przeprowadza się za pomocą analizatorów gazowych NDIR, wykorzystujących metodę niedyspersyjnej absorpcji w podczerwieni. Badanie zawartości tlenków azotu w mieszaninach gazowych przeprowadza się przy użyciu analizatora chemiluminescencyjnego, który pozwala na jednoczesny ciągły pomiar zawartości NO_x w mieszaninach gazowych. Badanie zawartości ditlenku siarki w mieszaninach gazowych przeprowadza się przy użyciu analizatora fluorescencyjnego.

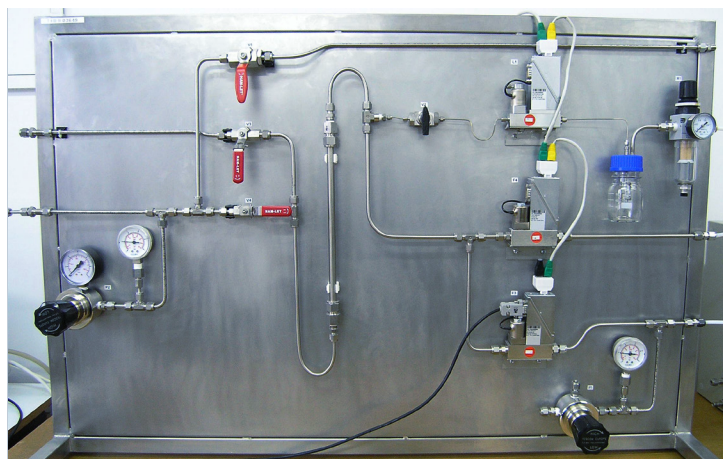
Stanowisko jest wykorzystywane do wzorcowania mieszanin gazowych zawierających: tlenek węgla (0,000 001 mol/mol ÷ 0,05 mol/mol), ditlenek węgla (0,0004 mol/mol ÷ 0,20 mol/mol), tlenek azotu (0,000 000 1 mol/mol ÷ 0,001 mol/mol), ditlenek azotu (0,000 000 1 mol/mol ÷ 0,0005 mol/mol), ditlenek siarki (0,000 000 1 mol/mol ÷ 0,001 mol/mol). Najlepsza względna niepewność wzorcowania wynosi 1 %.



Stanowisko do wzorcowania mieszanin gazowych przy użyciu analizatorów gazów

Stanowisko do wzorcowania analizatorów gazów

Stanowisko służy do wzorcowania tlenomierzy z sondą pomiarową oraz analizatorów gazów przy użyciu wzorców gazowych w zakresie pomiarów tlenku węgla, ditlenku węgla, tlenków azotu oraz gazów wysypiskowych. Stanowisko składa się z systemu rozcieńczeń mieszanin gazowych oraz z systemów doprowadzania wzorca gazowego do badanego analizatora. Wzorcowanie



Stanowisko do wzorcowania analizatorów gazów

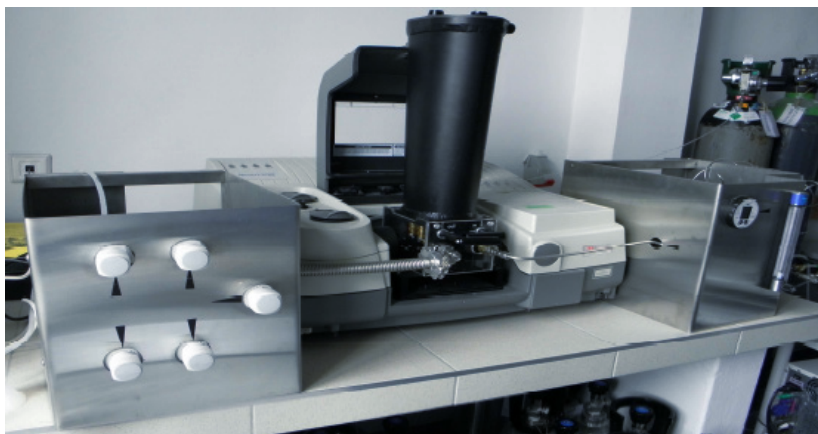
polega na bezpośrednim porównaniu wzorców gazowych ze wskazaniem badanego przyrządu. Stanowisko jest wykorzystywane do wzorcowania analizatorów gazów w zakresie pomiarów: tlenku węgla ($0,000\,001\text{ mol/mol} \div 0,05\text{ mol/mol}$), ditlenku węgla ($0,0004\text{ mol/mol} \div 1\text{ mol/mol}$), tlenku azotu ($0,000\,000\,1\text{ mol/mol} \div 0,001\text{ mol/mol}$), ditlenku azotu ($0,000\,000\,1\text{ mol/mol} \div 0,0005\text{ mol/mol}$), ditlenku siarki ($0,000\,000\,1\text{ mol/mol} \div 0,001\text{ mol/mol}$), metanu ($0,0005\text{ mol/mol} \div 1\text{ mol/mol}$), tlenu ($0,005\text{ mol/mol} \div 0,42\text{ mol/mol}$). Najlepsza względna niepewność wzorcowania wynosi 1 %.

Stanowisko pomiarowe do badania czystości gazów

Na stanowisku pomiarowym do badania czystości gazów oznaczana jest czystość gazów stosowanych przy wzorcowaniu i wytwarzaniu materiałów odniesienia. Stanowisko składa się ze spektrometru FT-IR oraz kalibratora punktu rosy.

Na stanowisku może być badana zawartość pary wodnej w gazach „czystych”, np. azocie 6.0 oraz oznaczane zanieczyszczenia, takie jak ditlenek węgla i tlenek węgla w gazach „czystych”.

a)



b)



Stanowisko do badania czystości gazów: a) spektrometr FT-IR, b) kalibrator punktu rosy



Warszawa, 2018