



METROLOGIA

Biuletyn Informacyjny Głównego Urzędu Miar

Nr 2(10)

maj 2008



Szanowni Państwo

W roku bieżącym – roku Igrzysk Olimpijskich – już po raz kolejny obchodzimy *Światowy Dzień Metrologii* powszechnie uznawane święto metrologów przypadające 20 maja w rocznicę podpisania Konwencji Metyrycznej.

Dlatego hasło tegorocznych obchodów *Światowego Dnia Metrologii* brzmi „**Nie ma igrzysk bez pomiarów**”.

Z okazji obchodów *Światowego Dnia Metrologii*, Profesor Andrew Wallard, Dyrektor Międzynarodowego Biura Miar, wystosował specjalne przesłanie do metrologów na całym świecie oraz także do tych, którzy korzystają z efektów ich codziennej pracy. Treść tego przesłania publikujemy na naszych łamach. Profesor Andrew Wallard dziękuje nam wszystkim za nasze wsparcie i entuzjazm w popularyzacji zagadnień metrologii w tym szczególnym dla sportowców roku.

Metrologia w sporcie związana jest z różnymi dziedzinami pomiarów i różną skalą trudności ich realizacji, co obrazowo przedstawia plakat przygotowany na tegoroczny *Światowy Dzień Metrologii*, Główny Urząd Miar przyłączył się do obchodów przygotowując polską wersję plakatu.

Pomiary w sporcie nie sprowadzają się już tylko do prostego stwierdzenia, kto dalej, szybciej, wyżej..., ale to także pomiary uwzględniające lokalne warunki, szybkość wiatru, temperaturę, pozwalające porównać bardzo dokładnie osiągnięte wyniki, często różniące się od siebie setnymi częściami mierzonych wielkości. Rezultaty w sporcie można przypisać lepszym metodom szkoleniowym i lepszym technologiom użytym do produkcji sprzętu sportowego. Ustanawianie nowych rekordów związane jest często z doskonaleniem metod ich pomiaru. Przykładem niech będzie krótka historia ustanawiania kolejnych światowych rekordów w sprincie. Na przestrzeni 65 lat – od 1912 roku do 1976 roku – rekord ten był bity 7-krotnie, gdyż dokładność pomiaru ręcznego wynosiła wów-

czas zaledwie 0,1 s. Wprowadzenie pomiaru elektronicznego i zwiększenie dokładności pomiaru do 0,01 s spowodowało, że na przestrzeni tylko 15 lat – od 1993 roku do 2007 roku – został on pobity już 8-krotnie.

Mówiąc o rezultatach osiągniętych w sporcie nie możemy pominąć tak ważnego aspektu, jak obecność w organizmie sportowców środków dopingujących. Międzynarodowe Biuro Miar (BIPM) współpracuje ze Światową Organizacją Antydopingową (WADA) w zakresie włączenia krajowych instytucji metrologicznych (NMI) do uczestnictwa w międzynarodowych porównaniach pomiarów środków dopingujących. Wiąże się z tym problem spójności pomiarowej materiałów odniesienia do prób analitycznych i oczywiście zagadnienia niepewności pomiaru takich badań.

Plakat wydany z okazji *Światowego Dnia Metrologii 2008* zwraca uwagę na wpływ wielu czynników, często zupełnie nieoczekiwanych, które należy kontrolować. Obecnie bezspornym wydaje się znaczenie wzorców odniesienia jednostek miar jak również jednoznaczna ocena niepewności pomiarów. Stwierdzenie, czy prędkość, masa lub poziom środków farmakologicznych w organizmie sportowca mieszczą się, czy też nie, w przyjętych granicach, nabiera istotnego znaczenia dla każdego sportowca i jest wyzwaniem stojącym przed metrologią.

Szanowni Państwo,

Z okazji *Światowego Dnia Metrologii* składam Państwu najserdeczniejsze życzenia dalszych sukcesów na rzecz polskiej metrologii, a także powodzenia w realizacji planów zarówno zawodowych, jak i osobistych.

Janina Maria Popowska
Prezes Głównego Urzędu Miar

ŚWIATOWY DZIEŃ METROLOGII

Przesłanie 2008

NIE MA IGRZYSK BEZ POMIARÓW

Drodzy Przyjaciele i Koledzy Metrologicy na całym świecie,

Gdy byłem młodym człowiekiem, biegałem na dystansie połowy mili. Wówczas, jako osiemnastolatka, interesowała mnie jedynie metrologia, która dotyczyła tego czy uzyskałem czas krótszy niż 2 minuty, a moje sporadyczne krótkotrwałe obawy odnosiły się do tarcia między bieżnią i moimi butami sportowymi. Dzisiaj we wszystkich dziedzinach sportu metrologia liczy się bardziej niż kiedykolwiek przedtem. Ponieważ rok 2008 jest rokiem olimpijskim, z okazji Światowego Dnia Metrologii obchodzonego w maju musimy wszyscy rozpowszechnić przesłanie o tym, że dokładny pomiar ma fundamentalne znaczenie w dzisiejszym sporcie i rzeczywiście jest ważny dla dzisiejszych sportowców.

Wszyscy wiemy, że konkurencja w sporcie zarówno amatorskim, jak i zawodowym, nieustannie wzrasta, a sportowcy trenują swoje umysły i mięśnie w celu uzyskiwania coraz to lepszych wyników. Pomiar, a także zdjęcia fotograficzne, odgrywają dużą rolę w ocenie wyników. Wyścig można przegrać o setne części sekundy, a rzuty i skoki o ułamki milimetra. Zdjęcie zrobione na finiszu może obrazowo uchwycić ułamkową chwilę i może być wykorzystane do wydania decyzji o tym, kto jest zwycięzcą, lecz nie pomaga nam przy porównaniu wyników sportowca z jego własnym najlepszym wynikiem ani z wynikami innych sportowców uzyskanymi w trakcie innych zawodów. W rzeczywistości to dokładny pomiar wzbudza nasze zaufanie do uczciwie prowadzonej grze. Należy przy tym uwzględniać lokalne warunki, tak aby, na przykład, sportowcy nie uzyskiwali nieuzasadnionych korzyści dzięki szybkości wiatru i temperaturze. Stosowany sprzęt – czy to sztangi, rowery wyścigowe, czy nawet piłki nożne – musi być dokładnie sprawdzany. Można przypisać lepsze czasy uzyskiwane na bieżni: lepszym butom, lepszym powierzchniom bieżni, lepszym szkoleniom, lecz nikt nie zasugerowałby, że sekunda jest dłuższa teraz niż była w przeszłości lub, że metr jest krótszy. Przyjmujemy za pewnik, że nasze jednostki miar są stałe w przestrzeni i w czasie.



Metrologia związana z Igrzyskami Olimpijskimi wiąże się oczywiście z różną skalą trudności i ma różne znaczenie, jak pokazują to wyraźnie plakaty przygotowane na tegoroczny Światowy Dzień Metrologii. Może najtrudniejsze i najbardziej kontrowersyjne problemy wiążą się z kontrolą środków dopingujących. Jeśli sportowcowi udowodni się branie takich środków lub stwierdzi się, że dopuścił się on oszustwa, jego kariera może być zniszczona, a posiadane przez niego medale mogą być w sposób upokarzający odebrane. W Międzynarodowym Biurze Miar (BIPM) pracujemy razem ze Światową Organizacją Antydopingową (WADA) i Australijskim Krajowym Instytutem Pomiarowym (NMIA) nad umożliwieniem wielu krajowym instytucjom metrologicznym (NMI) uczestnictwa w międzynarodowych porównaniach pomiarów poziomów środków



Andrew Wallard biegnący na dystansie pół mili w 1970 r.



Australian Government
National Measurement
Institute

dopingujących. Działania te potwierdziły, że można osiągnąć wysoki poziom zaufania odnośnie do procedur pomiarowych, jeśli takie pomiary przeprowadza się starannie w akredytowanych, dobrze wyposażonych laboratoriach. Konieczność badania poziomu środków dopingujących jest niestety jednym z mniej przyjemnych „niesportowych” aspektów współczesnego współzawodnictwa. Losowe pobieranie próbek krwi i moczu stało się powszechne – coś co dawniej nawet nie przyszłoby na myśl. Dysponując lepszymi pomiarami i bardziej czułymi procedurami pomiarowymi możemy wszyscy mieć nadzieję, że ten aspekt życia sportowego można znacznie ograniczyć, a nawet, pewnego dnia, wyeliminować.

Jednakże przesłanie na Światowy Dzień Metrologii 2008 (WMD 2008) sięga jeszcze głębiej podstaw sportu. Rzetelność i porównywalność wyników są dwoma podstawowymi kryteriami, na których opiera się współzawodnictwo, a ich istotę stanowią staranne pomiary dotyczące prawie każdego aspektu sportu. Bez wątplenia podstawowe pojęcia czasu, wysokości i odległości są oczywistymi elementami lekkoatletyki, pływania, kolarstwa, żeby wymienić tylko kilka dyscyplin sportowych. Jesteśmy przekonani o oczywistości metrologii podstawowej, lecz wszyscy musimy uwzględniać wiele dodatkowych czynników, które mają wpływ na wyniki. Temperatura wody w basenie ma istotny wpływ na długość toru. Lekkie oszczepki stosowane przez lekkoatletów mogą zwiększać odległości rzutów, co może decydować o zdobyciu medali złotego i srebrnego. Jak nam wiadomo z praktyki w sporcie motorowym Formuła 1, nowoczesne materiały mogą powodować ogromne różnice. Umiejętności kierowcy są wspomagane wiedzą inżyniera. W ostatnich latach obserwujemy stosowanie nowoczesnych materiałów w produkcji tyczki używanej w skoku o tyczce, wiosel i łodzi używanych w zawodach wioślarskich lub lekkiego roweru, w przypadku którego projekt inżynierski stworzył maszyny, które są eleganckie, a jednocześnie szybkie. Sport zawsze był zainteresowany nowymi przyszłościowymi materiałami, jak na przykład, włóknami węglowymi, które znalazły jedno z pierwszych zastosowań w kijach golfowych w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku.

Plakat i broszura wydane z okazji Światowego Dnia Metrologii 2008 zwracają uwagę na to, że istnieje dużo więcej znaczących czynników, czasami mniej spodziewanych, które należy kontrolować i sprawdzać w stosunku do odniesień. Chociaż metrologia sportowa nie zawsze jest tak złożona lub wymagająca jak ma to miejsce w innych dziedzinach, w których pomiary są ważne, tym niemniej wymaga ona podstawowej wiedzy na temat dokładnego pomiaru, tzn. dotyczącej dokładnych wzorców odniesienia jednostek miar oraz oceny niepewności. Dziś faktycznie wydaje się, że znaczenie wzorców odniesienia jednostek miar jest szeroko uznawane, lecz one stanowią jedynie część kwestii – bardziej problematyczna jest natomiast niepewność pomiarów. Będzie należało udzielić definitywnej odpowiedzi na następujące pytanie. Czy prędkość wiatru, masa, ewentualny poziom środków farmakologicznych mieszczą się czy też nie w akceptowanych granicach? Jest to trudne wyzwanie dla nas metrologów, którzy starają się wprowadzać akceptację niepewności dotyczącej naszych pomiarów. Wiemy, że nigdy nie ma pomiaru pozbawionego błędu, lecz często trudno jest przekonać o tym ustawodawców, organy wykonawcze i inne – lub nawet uświadomić im fakt, że w życiu brak dokładności jest rzeczą naturalną. W sporcie, być może, poziomy akceptowanej dokładności nie muszą osiągać najwyższych poziomów metrologicznych, tym niemniej musimy dążyć do ich uzyskania. Gdzie indziej w ustawodawstwie i obszarze regulacyjnym kwestia może być wyraźniej ograniczona.

W szerszej perspektywie BIPM współpracuje intensywnie z innymi organizacjami międzynarodowymi. Chcemy się zorientować, w jaki sposób możemy pomóc w powyższej kwestii, zwłaszcza wykorzystując dane dotyczące dokładności i niepewności, które gromadzimy dzięki porównaniom międzynarodowym i niepewności, które NMI i laboratoria od nich zależne wiążą z przeprowadzanymi przez nich wzorcowaniami. Współpracujemy z instytucjami zajmują-

cymi się akredytacją i instytucjami, takimi jak Międzynarodowa Federacja Chemii Klinicznej (IFCC), Światowa Organizacja Meteorologiczna (WMO), Światowa Agencja ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) i wieloma innymi, które posiadają specjalistyczną wiedzę w określonych dziedzinach w celu większego skupienia uwagi ich samych i środowisk, które reprezentują, na spójności i niepewności pomiarów. Osiągnęliśmy już znaczące sukcesy i zainteresowaliśmy tematem nowych partnerów i współpracowników, lecz mamy świadomość, że należy zrobić jeszcze dużo więcej. Przyjmujemy z zadowoleniem nawiązanie kontaktów i współpracę ze wszystkimi, którzy pragną przyczynić się do poprawy praktyki pomiarowej w określonych dziedzinach. Mam nadzieję, że nie grzeszemy nadmiarem pewności siebie twierdząc, że w większości dziedzin fizyki i inżynierii prawie osiągnęliśmy ten cel. Nowe wyzwania stojące przed nami dotyczą, na przykład, metrologii chemicznej i spójności pomiarów w dziedzinie żywności czy nauk sądowych i medycznych.



W minionym roku temat „Pomiary dotyczące naszego środowiska naturalnego” wzbudził ogromne zainteresowanie NMI i instytucji międzynarodowych. Światowy Dzień Metrologii obchodzono w trakcie 85 imprez krajowych zorganizowanych w 63 państwach

członkowskich i stowarzyszonych, a także w państwach, które jeszcze nie mają formalnych związków z BIPM. We współpracy z Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) w Niemczech i National Metrology Institute of South Africa (NMISA) BIPM stworzył plakat z okazji Światowego Dnia Metrologii 2007, który dzięki współdziałaniu wielu NMI został przetłumaczony na 18 języków, co skutkowało wydaniem 32 wersji plakatu. Wiem, że w przypadku plakatu na 2008 rok znacznie przekroczymy tę liczbę języków. Jest to wyjątkowy sukces, daleko wykraczający poza wszystko o czym mogłem marzyć, gdy wystosowałem moje pierwsze przesłanie z okazji Światowego Dnia Metrologii w 2004 roku.



W 2008 roku naszym nowym partnerem jest National Physical Laboratory (NPL) z Wielkiej Brytanii, który dokonał aktualizacji poprzedniej wersji broszury „Pomiary w sporcie” i ma zamiar publicznie ją promować. Broszurę tę, tak jak miało



Plakaty na Światowy Dzień Metrologii 2007 i 2008



中国计量科学研究院
National Institute of Metrology (NIM), China

to miejsce z innymi materiałami dotyczącymi Światowego Dnia Metrologii, można otrzymać w celu jej przetłumaczenia. Cieszymy się również ze współpracy z Międzynarodową Organizacją Metrologii Prawnej (OIML) i Krajowym Instytutem Metrologicznym (NIM) w Chinach oraz życzymy naszym chińskim kolegom – jako gospodarzom Igrzysk Olimpijskich – wielu sukcesów.



Ci nowi partnerzy współpracowali z nami na rzecz zwiększania sukcesów i znaczenia Światowego Dnia Metrologii w latach ubiegłych i jestem pewien, że obchody w roku 2008 będą kontynuowane przez dziesiątki tysięcy metrologów na całym świecie, a także przez wielu innych w trakcie krajowych dni metrologii lub innych inicjatyw.



Kilka stron/plakatów z broszury Światowy Dzień Metrologii 2008

Nasze motto na rok 2008 – „Nie ma igrzysk bez pomiarów” – zawiera być może treść oczywistą, lecz wszyscy wiemy, że pomiary są ważne w prawie wszystkich aspektach życia społecznego. Wykorzystajcie zatem Światowy Dzień Metrologii 2008, aby przekazać nasze przesłanie konkretnym środowiskom, z którymi zwykle mamy mały kontakt, mając nadzieję, że docenią one co robimy dla nich! Miejmy wszyscy nadzieję, że będą oni nadal doceniać znaczenie dobrych pomiarów w szerszym kontekście w naszym świecie.

Życzę Wam sukcesów i wszystkiego najlepszego z okazji Światowego Dnia Metrologii ...
A gdzie ja zostawiłem te stare sportowe buty?

Andrew Wallard

Andrew Wallard
Dyrektor BIPM

Tłumaczyła Anna Otczyk

...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

Na podjęcie rezolucji stanowiącej motto niniejszego artykułu niewątpliwie miało wpływ przełomowe dla metrologii wydarzenie, mające miejsce kilkanaście lat wcześniej, a mianowicie podpisanie w roku 1875 Konwencji Metrycznej oraz powołanie Międzynarodowego Biura Miar (BIPM). Idea metrologów wyrażona jeszcze w 1799 r. w postaci sentencji: *a tous les temps – a tous les peuples* (po wszystkie czasy – dla wszystkich ludów), a oznaczająca w istocie żądanie, aby wyniki pomiarów nie były zależne od czasu ani miejsca ich wykonania, znalazła uznanie również w środowiskach chemików. Bezpośrednią przyczyną podjęcia wspomnianej rezolucji było stwierdzenie, że w owym czasie analizy tych samych lub podobnych materiałów wykonywanych przez hutnicze laboratoria analityczne dają wyniki istotnie rozbieżne. Na Kongresie w 1888 roku zaproponowano więc 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 mniej więcej w ostatniej dekadzie XIX w. Dotyczy to jednak specyficznej, aczkolwiek największej (także i dziś), grupy tzw. chemicznych materiałów odniesienia. Inne, związane z fizycznymi i fizykochemicznymi własnościami substancji i materiałów były znane już wcześniej, ale zaliczano je raczej do kategorii wzorców miar.

Definicja materiału odniesienia

Pierwsza definicja materiału odniesienia uzgodniona na forum międzynarodowym pojawiła się dopiero w 1981 roku w Przewodniku ISO 30. Po kilku zmianach brzmi ona obecnie następująco: *materiał odniesienia* – materiał dostatecznie jednorodny i stabilny pod względem jednej lub wielu specyficznych własności, przygotowany w celu zastosowania go w procesie pomiarowym. Definicja nie jest w pełni jednoznaczna, bowiem dla przykładu ciecz termometryczna albo gaz w lampie spektralnej (jako wzorzec miary długości) spełniają tę definicję, ale materiałami odniesienia nie są. Analogiczna definicja pojawiła się w tym samym czasie w trzecim wydaniu Międzynarodowego Słownika VIM (International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms. 3rd edition). Niestety, różnice mają nie tylko charakter redakcyjny, nad czym można by przejść do porządku. Zasadniczą trudność powoduje wprowadzenie do Przewodnika ISO pojęć własności „ilościowej” i własności „jakościowej”, co implikuje pomiar „ilościowy” i pomiar „jakościowy”, podczas gdy VIM toleruje jedynie ten pierwszy. Z drugiej jednak strony VIM

wprowadza pojęcie własności „nominalnej”, czyli właśnie jakościowej, a więc takiej, która jest mierzona w nominalnej skali pomiarowej, co do istnienia której wielu metrologów wyraża poważne wątpliwości (w skali tej wyniki pomiarów nie są liczbami, a niepewność jest prawdopodobieństwem).

Ze względu na to, że materiały odniesienia spełniają w pomiarach takie same funkcje jak wzorce miar i *de facto* są ich specyficzną kategorią, wydawałoby się najbardziej naturalnym, aby definicję materiału odniesienia wywieść bezpośrednio od definicji wzorca miary, np. *materiał odniesienia* – wzorzec miary wielkości charakteryzującej daną właściwość materiału (substancji) lub *materiał odniesienia* – wzorzec miary w postaci materiału (substancji). W pierwszej z powyższych definicji występują dwa skojarzone terminy: „wzorzec miary” i „miara wielkości”. O ile „wzorzec miary” jest terminem w pełni usankcjonowanym, to „miara wielkości” nie ma definicji i we współczesnych dokumentach metrologicznych nie występuje. Jest tak od roku 1966, kiedy to na posiedzeniu Sekretariatu A2 OIML Terminologia (prowadzonego przez Polskę), pojęcie miary wielkości zostało z metrologii usunięte. W ten sposób pozbyto się fundamentalnego pojęcia metrologicznego. Miało to miejsce w Głównym Urzędzie Miar. Druga definicja nie wyszła poza fazę projektu i została zapomniana wraz z porzuceniem przez OIML tematyki materiałów odniesienia. Obie omawiane definicje mają tę zaletę, że od razu sytuują jednoznacznie materiały odniesienia w klasyfikacji, ogólnie mówiąc, „środków pomiarowych” (termin obecnie nie zdefiniowany). Definicja współczesna tej cechy nie ma.

Certyfikowane materiały odniesienia

Określenie „certyfikowany” bardzo dobrze pasuje do opisu materiału odniesienia oznacza bowiem „coś, co wykonano w sposób pewny, niezawodny, szczególnie staranny” itp. (łac. *certus facere*). W tym sensie jest ono także adekwatne do opisu wzorca miary, ponieważ określenia „certyfikowany” i „wzorcowy” są sobie znaczeniowo bardzo bliskie. Nie ma jednak certyfikowanych wzorców miar (ani innych przyrządów pomiarowych) i brak ten nie jest odczuwalny nawet w najmniejszym stopniu. Wprost przeciwnie, w środowiskach metrologów pojęcie certyfikacji kojarzy się raczej z systemami jakości, niż z pomiarami. Ponadto, termin pochodny „certyfikat” ma współcześnie znaczenie bardzo szerokie i może oznaczać jakiegokolwiek świadectwo lub zaświadczenie. Z tych powodów od czasu do czasu pojawiają się opinie, że termin „certyfikowany materiał odniesienia” jest zbędny. Formalnie jednak został on zdefiniowany w VIM, a nawet uzyskał tam rangę wzorca jednostki miary (etalonu). Z definicji wynika, że certyfikowany materiał odniesienia, poza wymaganiami dla „zwykłego” materiału odniesienia, musi spełniać jeszcze następujące:

- wartość wielkości odtwarzanej (zwana w tym przypadku wartością certyfikowaną) musi być wyznaczona przez zastosowanie metrologicznie uzasadnionej procedury,
- musi być zaopatrzony w świadectwo (certyfikat) zawierające:
 - wartość certyfikowaną wraz z jej niepewnością,
 - udokumentowanie spójności pomiarowej.

Można więc powiedzieć, że certyfikowane materiały odniesienia przedstawiają sobą „wyższą jakość metrologiczną”, z drugiej jednak strony w wielu przypadkach nie jest możliwe określenie wyraźnej granicy pomiędzy nimi, a pozostałymi materiałami odniesienia. Świadczy o tym m.in. fakt, że przez całe dziesięciolecia nie dokumentowano w świadectwach (certyfikatach) tych wymagań, które obecnie formalnie obowiązują (np. nie podawano niepewności wartości odtwarzanej), a gwarancją wysokiej jakości tych materiałów były choćby nazwiska badaczy, niekiedy wybitnych naukowców, którzy je opracowali.

Można zaproponować następującą gradację materiałów odniesienia pamiętając jednakże o jej dużym stopniu umowności:

- certyfikowane materiały odniesienia (komercyjne),
- nie certyfikowane materiały odniesienia (komercyjne),
- nie certyfikowane materiały odniesienia wytwarzane „domowym sposobem” na własny użytek (ang. „in-house” production).

Relacje: wzorzec miary – wzorzec jednostki miary (etalon) – materiał odniesienia

W słowniku VIM terminy „materiał odniesienia” i „certyfikowany materiał odniesienia” są zdefiniowane w rozdziale 5 pt. „Wzorce jednostek miar (etalony)”, natomiast „wzorzec miary” jest zdefiniowany w rozdziale 3 pt. „Urządzenia pomiarowe” i tu, jako jeden z przykładów wzorca miary jest wymieniony certyfikowany materiał odniesienia. W poprzednim wydaniu słownika VIM, a także w Przewodniku ISO 30 zawarte jest *explicite* twierdzenie, że każdy certyfikowany materiał odniesienia jest wzorcem jednostki miary (etalonem). Nie wdając się w tym miejscu w dyskusję ze słownikiem należy stwierdzić, że twierdzenie to jest nieprawdziwe. Materiał odniesienia, certyfikowany lub nie, może być użyty jako wzorzec jednostki miary, ale może też spełniać w pomiarach inne funkcje: może być użytkowym (roboczym) przyrządem pomiarowym, a także kontrolnym przyrządem pomiarowym.

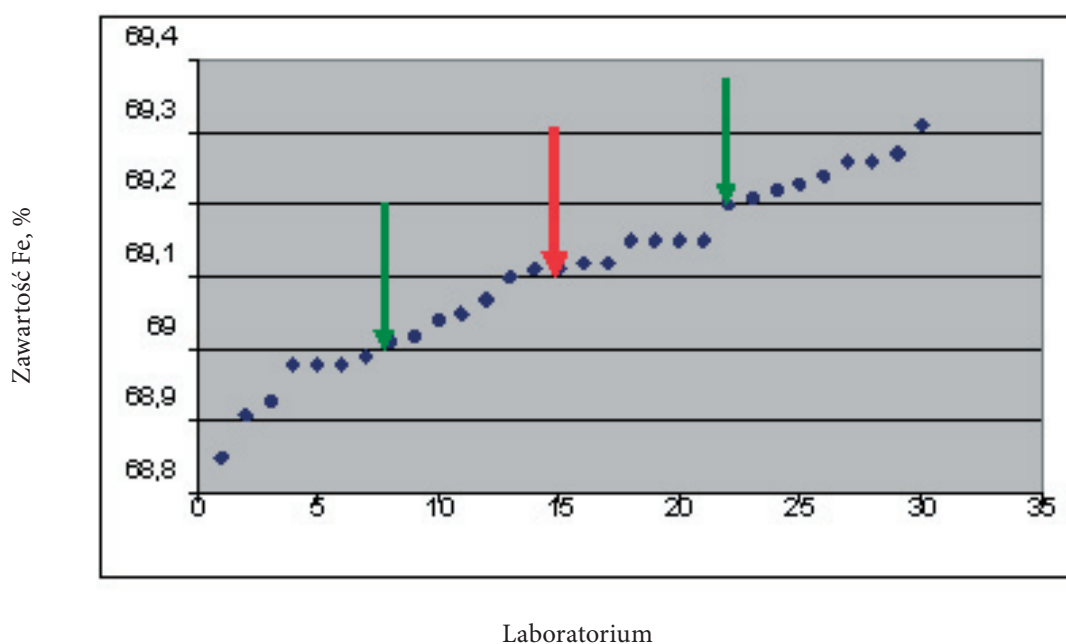
Kontrolny certyfikowany materiał odniesienia

Poniższy przykład jest typowy dla zastosowań materiałów odniesienia w analizie chemicznej. Oznaczana jest zawartość żelaza w rudzie metodą wagową. Otrzymano w laboratorium A wynik 69,15 %. Czy jest to wynik poprawny? Odpowiedź może dać tylko zastosowanie materiału odniesienia wykonanego i certyfikowanego wcześniej z możliwie najwyższą dokładnością. W danym przykładzie certyfikowana zawartość żelaza w materiale odniesienia wynosi $(69,11 \pm 0,10)$ % czyli mieści się w przedziale ufności 69,01 % ÷ 69,21 %. Dane te pochodzą ze świadectwa. Zawartość żelaza w materiale odniesienia, użytego do kontroli, wyznaczono w dokładnie takich samych warunkach, w jakich badano próbkę, i otrzymano wynik 69,18 %. Jest to wynik poprawny, ponieważ mieści się w przedziale ufności dla wartości certyfikowanej. Wniosek jest zatem taki, że wynik dla badanej próbki rudy jest również poprawny, ponieważ nie ma żadnych przesłanek, aby sądzić inaczej. Należy zwrócić uwagę, że w tego rodzaju zastosowaniu materiał odniesienia w ogóle nie uczestniczy w procesie

pomiarowym, któremu poddana jest próbka. Nie przekazuje on próbce żadnej wartości, a więc nie spełnia on roli wzorca jednostki miary. Prawie wszystkie chemiczne, kontrolne materiały odniesienia są stosowane w ten właśnie sposób.

Niepotrzebna niepewność. Paradoks Jorhema

Wróćmy jeszcze do ostatniego przykładu. Podano tam wynik otrzymany w laboratorium A. Ale tę samą próbkę rudy badało też laboratorium B i otrzymało dla próbki wynik 69,17 %, a dla materiału kontrolnego wynik 69,27 %. Nie mieści się on w przedziale ufności, a zatem należy go uznać za niepoprawny. Czy rzeczywiście? Tak się powszechnie uważa, ale nie musi tak być. Świadczy o tym tzw. paradoks Jorhema zilustrowany na poniższym wykresie.



Paradoks Jorhema. Zawartość żelaza w rudzie Sibley została wyznaczona niezależnie przez 30 laboratoriów stosujących różne metody analityczne. Na wykresie przedstawiono wszystkie wyniki, które uznano za poprawne (akceptowalne), ponieważ nie było podstaw statystycznych ani merytorycznych do odrzucenia wyników krańcowych. Wartość certyfikowaną pokazuje strzałka czerwona, a granice przedziału ufności, wyznaczone na podstawie niepewności wartości certyfikowanej, pokazują strzałki zielone. Jeżeli ten materiał odniesienia zostanie użyty do kontroli wyników analizy rudy Sibley, to każdy uzyskany wynik poniżej i powyżej granic przedziału ufności zostanie uznany za błędny. W danym przypadku poza przedziałem ufności leży połowa wszystkich uzyskanych wyników uznanych wcześniej jako poprawne. Takie sytuacje są typowe dla materiałów odniesienia tzw. matrycowych (materiały geologiczne, biologiczne, metalurgiczne, środowiskowe itp.), które są certyfikowane przez zespół niezależnych laboratoriów.

Jacek Lipiński
Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej,
Zakład Fizykochemii GUM

WZORZEC TEMPERTURY W INSTYTUCIE NISKICH TEMPERATUR I BADAŃ STRUKTURALNYCH PAN WE WROCŁAWIU

Dnia 28 marca 2001 r. Prezes Głównego Urzędu Miar, wydał decyzję w sprawie ustanowienia państwowego wzorca jednostki miary temperatury w zakresie od 13,8033 K do 273,16 K w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Fakt ten został potwierdzony Świadectwem nr 14. Decyzję tę podtrzymał Prezes GUM w 2003 r. wydając nowe Świadectwo nr 16, po wprowadzeniu znowelizowanych przepisów prawnych odnoszących się do państwowych wzorców jednostek miar.

Dlaczego termometria niskotemperaturowa rozwinęła się osiągając najwyższy poziom – poziom wzorca państwowego – we Wrocławiu?

Historia polskiej termometrii niskotemperaturowej

Długa, bo ponad stuletnia jest historia polskiej termometrii niskotemperaturowej. Sięga końca XIX wieku, kiedy Karol Olszewski i Zygmunt Wróblewski skroplili w 1883 r. po raz pierwszy w świecie tlen i azot, a nieco później także argon. Do pomiaru temperatury badanych substancji Olszewski stosował termometry gazowe własnej konstrukcji, w których używał różnych gazów – między innymi wodoru i helu. Wyznaczył zależność temperatury skroplonych gazów (cieczy) od ciśnienia pary nasyconej; zależność ta stanowi podstawę działania termometrów kondensacyjnych – interpolacyjnych termometrów zastosowanych do wyznaczania temperatury Międzynarodowej Skali Temperatur z 1990 r. (MST-90) w zakresie najniższych temperatur od 0,65 K do 5 K.

Gazowy termometr Olszewskiego został zakupiony w okresie międzywojennym XX wieku przez wrocławskie środowisko naukowe. Spuściznę po przedwojennym laboratorium kriogenicznym przejęła w 1945 r. Politechnika Wrocławska. W 1954 r. – młody wówczas chemik, Bohdan Staliński, późniejszy dyrektor INTiBS PAN, skroplił na Politechnice wodór. W 1960 r. Wrocław miał ciekły hel; dzięki staraniom prof. Józefa Mazura została kupiona skraplarka helu. We Wrocławiu utworzono Zakład Niskich Temperatur, który początkowo organizacyjnie związany był z Instytutem Fizyki PAN w Warszawie, a w 1966 r. stał się trzonem nowo powstałego Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk. Podstawową dziedziną rozwijaną w INTiBS PAN była, i jest nadal, fizykochemia ciała stałego. 40 lat temu prowadzenie badań naukowych w Polsce wymagało samodzielnego opracowania i wykonania odpowiednich urządzeń pomiarowych, dlatego

w Instytucie obok zakładów naukowych utworzony został Zakład Kriotechniki z dużym zapleczem warsztatowym. W zakładzie tym projektowano, wykonywano, testowano, udoskonalano oryginalną aparaturę badawczą. Podstawowym elementem tej aparatury był oczywiście termometr. W zakresie najniższych temperatur stosowano początkowo helowe termometry kondensacyjne z manometrami rtęciowymi. Pierwsze termometry na bazie rezystorów węglowych opracowali B. Sujak i J. Rafałowicz. W Zakładzie Kriotechniki wykonano kilkadziesiąt sztuk rezystancyjnych termometrów krzemowych dla zakresu temperatur od 2 K do około 100 K, których autorem był L. Lipiński. Natomiast A. Szmyrka zainspirowana pojawiającymi się w literaturze naukowej doniesieniami, wyselekcjonowała spośród półprzewodnikowych diod krzemowych dostępnych w handlu takie, które charakteryzowały się monotoniczną, odtwarzalną zależnością napięcia od temperatury w bardzo szerokim zakresie temperatur od 4 K aż do temperatur pokojowych (300 K). Termometry diodowe przez szereg lat służyły do monitorowania temperatury zbiorników z cieczami kriogenicznymi oraz sterowania regulatorami temperatury produkowanymi w kooperacji z Instytutem przez Zakład Doświadczalny „Kriopan”. Termometry diodowe stały się też punktem wyjścia do współpracy z Instytutem Metrologii im. G. Colonnetti (IMGC) w Turynie, gdzie także prowadzono badań własności termometrycznych diod półprzewodnikowych. Miało to miejsce dokładnie 30 lat temu, w czerwcu 1978 r. Współpraca ta rozwija się do chwili obecnej. W IMGC pracownicy INTiBS po raz pierwszy zetknęli się z wzorcami temperatury najwyższej dokładności, w tym z pierwotnym termometrem gazowym oraz metodami realizacji międzynarodowej skali temperatury. Mieli także dostęp do szerokiego spektrum literatury naukowej, której brak było w Polsce. Zdobywane w IMGC doświadczenie przenoszono na grunt INTiBS.

Realizacja skali temperatury

W okresie od 1968 do 1990 r. obowiązywała Międzynarodowa Praktyczna Skala Temperatury z 1968 r. (MPST-68), której dolną granicą był punkt potrójny wodoru o temperaturze 13,81 K. Intensywny rozwój badań naukowych w zakresie jeszcze niższych temperatur, aż do ułamków milikelwina, wymagał wprowadzenia wzorców temperatury definiujących możliwie najniższe jej wartości. W 1976 r. Międzynarodowe Biuro Miar zarekomendowało Tymczasową Skalę Temperatury z 1976 r. dla zakresu od 0,5 K do 30 K (TST-76). W literaturze zachodniej skala ta znana jest pod nazwą EPT-76 (skrót pochodzi od nazwy skali w języku francuskim *Echelle Provisoire de Temperature de 1976 entre 0,5 K et 30 K*). TST-76 definiowała szereg punktów stałych, przy czym w przypadku tych, które wprowadziła już wcześniej MPST-68, uściślała liczbowe wartości ich temperatury przybliżając je do temperatury termodynamicznej. TST-76 wprowadziła też nowe punkty stałe definiowane przez temperatury przejścia w stan nadprzewodzący czystych metali. W INTiBS H. Manuszkiewicz opracował oryginalną metodę preparowania próbek do realizacji nadprzewodnikowych punktów stałych, a ich parametry termometryczne badał we współpracy z B. Fellmuthem w ASMW – ośrodku metrologicznym Berlina Wschodniego. Już w latach 80. TST-76 realizowana była w INTiBS zgodnie z zaleceniami Międzynarodowego Biura Miar.

Po wprowadzeniu TST-76 jeszcze kilkanaście lat trwały prace, których celem było ustanowienie nowej międzynarodowej skali temperatury. W 1987 r. XVIII Generalna Konferencja Miar zleciła Komitetowi Doradczemu dla Termometrii (CCT) opracowanie ostatecznej wersji skali temperatury, którą w 1989 r. Międzynarodowy Komitet Miar zatwierdził jako obowiązującą od 1 stycznia 1990 r. Skala nosi nazwę: Międzynarodowa Skala Temperatury z 1990 r. – MST-90. W Polsce MST-90 obowiązuje od 1 stycznia 1997 r. W tym czasie Instytut był już wyposażony w niezbędną do jej realizacji w zakresie niskich temperatur aparaturę. Dzięki współpracy z IMGC dysponował komórkami do realizacji punktów stałych MST-90 – punktu potrójnego wodoru 13,8033 K, neonu 24,5561 K, tlenu 54,3584 K i argonu 83,8058 K. Kilka kolejnych projektów badawczych sfinansowanych przez Komitet Badań Naukowych, a później Ministerstwo Nauki pozwoliło na zakup urządzeń pomiarowych – termometrów rezystancyjnych z czujnikami platynowymi, precyzyjnego mostka do pomiaru rezystancji tych termometrów, regulatorów temperatury, oporników wzorcowych itp. Wykonano także odpowiednie urządzenia kriogeniczne dostosowując ich konstrukcje do potrzeb wzorcowej termometrii niskotemperaturowej.

Gdy 1997 r. zachodnie instytuty metrologiczne przystąpiły do porównań parametrów metrologicznych wzorcowych komórek termometrycznych Instytut został zaproszony do wzięcia udziału w tych porównaniach. Porównania wykonywane były pod auspicjami EUROMETu (projekt EUROMET T nr 377 – *Star Intercomparison of Low-Temperature Fixed Points using Sealed Triple-Point Cells*), koordynatorem projektu był PTB w Berlinie. Dla Instytutu miały one bardzo istotne znaczenie, bowiem po raz pierwszy pokazały, że dokładność pomiarów osiągnięta w INTiBS jest porównywalna do dokładności w wiodących ośrodkach metrologicznych w świecie. Pozwoliły także traktować stanowisko i system pomiarowy jako wzorcowy dla zakresu niskich temperatur.

Dla realizacji MST-90 poniżej 273,16 K do 13,8033 K, gdzie temperatura definiowana jest za pomocą interpolacyjnego termometru rezystancyjnego z czujnikiem platynowym – typu kapsułkowego – wymagane jest wyznaczenie wartości rezystancji tego termometru w sześciu punktach stałych. Oprócz czterech wymienionych wyżej także w punkcie potrójnym rtęci o temperaturze 234,3156 K i w punkcie potrójnym wody. W INTiBS opracowano własną konstrukcję miniaturowej komórki do realizacji punktu potrójnego rtęci a jej parametry weryfikowano w porównaniach prowadzonych w IMGC i PTB. Natomiast punkt potrójny wody przez wiele lat realizowany był w komórce wykonanej w National Physical Laboratories. W 2002 r. przeprowadzono porównania międzylaboratoryjne komórek wody w GUM i INTiBS.

Państwowy wzorzec jednostki miary temperatury dla zakresu od 13,8033 K do 273,16 K

Badania nad realizacją MST-90 w zakresie niskich temperatur prowadzone w INTiBS były uzupełnieniem prac nad realizacją skali i opracowaniem państwowego wzorca jednostki miary temperatury w zakresie temperatur wyższych wykonywanych w Laboratorium Temperatury Głównego Urzędu Miar. Przy dużym zaangażowaniu pracowników GUM w INTiBS opracowano w 2000 r. wymaganą dla wzorca państwowego dokumentację i wy-

stąpiono do Prezesa GUM o uznanie wzorca temperatury dla zakresu niskich temperatur za państwowy wzorzec jednostki miary temperatury. Decyzja o uznaniu wzorca opracowanego w INTiBS za wzorzec państwowy zapadła 28 marca 2001 r.



Świadcstwo państwowego wzorca jednostki miary nr 14

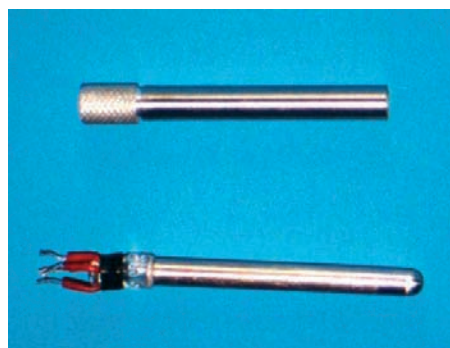
Państwowy wzorzec jednostki miary temperatury w zakresie od 13,8033 K do 273,16 K składał się z:

- komórek termometrycznych do realizacji punktów stałych MST-90,
- termometru rezystancyjnego z czujnikiem platynowym typu kapsułkowego,
- precyzyjnego mostka prądu elektrycznego zmiennego do pomiaru rezystancji termometru oraz oporników wzorcowych,
- termostatu i kriostatu do uzyskiwania niskich temperatur.

Niepewność rozszerzona U pomiaru temperatury została oszacowana na 0,0004 K do 0,002 K i zależała od realizowanego punktu stałego.



Komórka do realizacji punktu potrójnego tlenu



Miniaturowa komórka rtęci i termometr platynowy

Modernizacja państwowego wzorca jednostki miary

W 2005 r. Laboratorium Wzorca Temperatury w INTiBS otrzymało dotację finansową z funduszy strukturalnych na przeprowadzenie modernizacji wzorca i budowę stanowisk pomiarowych umożliwiających wykonywanie prac usługowych w celu zapewnienia spójności pomiarowej między wzorcem państwowym a wzorcowymi termometrami – projekt nr WKP_1/1.4.2/1/2004/1/1/2/2005 *Modernizacja i wyposażenie Laboratorium Wzorca Jednostki Temperatury dla zakresu niskich temperatur.*

Modernizacja objęła wymianę:

- komórek do realizacji punktów stałych;
 - pojedyncze komórki do realizacji punktu potrójnego wodoru, neonu, tlenu i argonu zastąpiono zestawem nazwanym „multicells”, zawierającym wszystkie substancje wzorcowe,

Jest to urządzenie nowej generacji opracowane przez europejskie instytuty metrologiczne w ramach projektu 5. Programu Ramowego nr G6RD-CT-1999-00114 *Improvement of European traceability in temperature measurements below 0 °C using permanently-sealed transportable multicell standards – MULTICELLS*. W realizacji projektu uczestniczył także INTiBS;



Multicells

- komórki do realizacji punktu potrójnego rtęci. Zakupiono komórkę wzorcową firmy ISOTECH wraz z termostatem. W komórce tej mogą być wzorcowane zarówno termometry platynowe typu kapsułkowego jak i termometry z długą nóżką stosowane w wyższym zakresie temperatur;
 - komórki do realizacji punktu potrójnego wody. Komórkę z NPL zastąpiono komórką wody firmy ISOTECH o znanym składzie izotopowym. Ponadto zakupiono termostat, w którym równocześnie można umieszczać i badać cztery komórki wody;



Termostaty do realizacji punktu potrójnego wody i rtęci

- mostek prądu elektrycznego zmiennego, model ASL F18, zastąpiono mostkiem prądu stałego, model MI 6015 T, o większej dokładności pomiaru – niepewność 0,02 ppm wraz z zestawem termostatowanych oporników wzorcowych firmy Tinsley;



Mostek MI 6015 T do pomiaru rezystancji termometrów platynowych

- zastosowano dwa termometry rezystancyjne z czujnikami platynowymi, które biorą udział w porównaniach kluczowych CCT-K2.4 koordynowanych przez National Research Council w Kanadzie;
- udoskonalono konstrukcję kriostatu adiabaticznego do uzyskiwania niskich temperatur, w którym znacznie zmniejszono pasożytnicze dopływy ciepła do komórek termometrycznych.



Kriostat adiabaticzny

Szacowana niepewność pomiaru U w nowym stanowisku wzorca państwowego wynosi od 0,25 mK dla punktu potrójnego wody do 0,43 mK dla punktu potrójnego tlenu.

Najlepsze możliwości pomiarowe Laboratorium znajdują się w bazie danym CMC Międzynarodowego Biura Miar.

Porównania międzynarodowe

14 października 1999 r. podpisano *Porozumienie o wzajemnym uznawaniu* państwowych wzorców jednostek miar oraz świadectw wzorcowania i świadectw pomiarów wydawanych przez państwowe instytuty metrologiczne, które znane jest jako porozumienie MRA, od nazwy w języku angielskim *Mutual Recognition Arrangement*. Sygnatariuszem porozumienia jest też Polska. Obok Głównego Urzędu Miar porozumieniem objęty jest Ośrodek Radioizotopów POLATOM w Świerku i Laboratorium Wzorca Temperatury INTiBS. Dla celów porozumienia przyjęto, że stopień równoważności wzorców jednostek miar oznacza,

do jakiego stopnia wzorce te są zgodne z wartościami odniesienia określonymi na podstawie porównań kluczowych. Najważniejszymi porównaniami kluczowymi w termometrii są:

CCT-K1: *Realizacja MST-90 od 0,65 K do 24,6 K,*

CCT-K2: *Realizacja MST-90 od 13,8 K do 273,16 K,*

CCT-K3: *Realizacja MST-90 od 83,8058 K do 933,473 K,*

CCT-K5: *Realizacja MST-90 między 962 °C i 1700 °C,*

CCT-K7: *Porównania komórek punktu potrójnego wody.*

Podział taki związany jest z definicją MST-90 i jej praktyczną realizacją.

Pierwsza seria porównań CCT-K1 przeprowadzona została w latach 1997 – 2001. Kontynuacją tych porównań są porównania kluczowe EUROMET.T-K1.1: Realizacja MST-90 w zakresie temperatur od 2,4 K do 24,5561 K przy użyciu termometrów rezystancyjnych ze stopu rod-żelazo prowadzone z inicjatywy PTB od 2007 r. Biorą w nich udział instytuty metrologiczne z Włoch (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica – INRiM), Holandii (Nederlands Meetinstituut–Van Swinden Laboratorium – NMi-VSL), Anglii (National Physical Laboratory – NPL) oraz z Francji (Laboratoire National de Métrologie et d’Essais, Francja – LNE-INM/CNAM), a także INTiBS z Polski.

CCT-K2 to porównania równoważności pomiarów temperatury wykonywanych za pomocą interpolacyjnych termometrów rezystancyjnych z czujnikiem platynowym typu kapsułkowego, wzorcowanych w niskotemperaturowych punktach stałych poczynając od punktu potrójnego wodoru do punktu potrójnego wody. Pierwsze porównania kluczowe CCT-K2, w których uczestniczyło 7 instytutów metrologicznych, przeprowadzone zostały w latach 1997 – 1999. Do chwili obecnej pięć serii porównań CCT-K2 zostało zarejestrowanych w bazie danych BIPM; w porównaniach o numerze CCT-K2.4 uczestniczy INTiBS.

Fundamentalnymi dla termometrii porównaniami kluczowymi są porównania CCT-K7, a obecnie EUROMET.T-K7: *Porównania komórek punktu potrójnego wody.* Punkt potrójny wody jest podstawowym definicyjnym punktem MST-90, z realizacją którego ściśle związana jest dokładność realizacji jednostki miary temperatury – kelwina. W porównaniach EUROMET.T-K7 Polskę reprezentuje GUM, bowiem zgodnie z przyjętą procedurą porównań kluczowych w porównaniach może uczestniczyć tylko jeden przedstawiciel danego kraju. Dla komórek wody wchodzących w skład wzorca państwowego w INTiBS przeprowadzono w 2002 r. bilateralne porównania z GUM, które dawały powiązanie z CCT-K7, natomiast w latach 2006 – 2007 INTiBS przeprowadził bilateralne porównania komórek do realizacji punktu potrójnego wody z instytutem metrologii w Turynie (INRiM). W maju 2008 r. zostaną przeprowadzone porównania także w GUM.

Laboratorium Wzorca Temperatury INTiBS uczestniczy we wszystkich aktualnie prowadzonych międzynarodowych porównaniach wzorców temperatury, których celem jest określenie dokładności realizacji Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 r. w zakresie niskich temperatur oraz stopnia równoważności polskiego wzorca z wzorcami międzynarodowymi, tym samym wypełnia zalecenia Międzynarodowego Biura Miar zawarte w porozumieniu MRA.

Dr hab. Anna Szmyrka-Grzebyk
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Wydawca: **Główny Urząd Miar**

Redakcja: **Stanowisko ds. Koordynacji Współpracy Naukowej**

Dobrosława Sochocka tel. (22) 581 92 93, e-mail: d.suchocka@gum.gov.pl

Paweł Fotowicz tel. (22) 581 94 37, e-mail: uncert@gum.gov.pl

Prezes

JANINA MARIA POPOWSKA

tel. 581 95 45, fax 620 84 11,

e-mail: prjp@gum.gov.pl

Wiceprezes odpowiedzialny za sprawy

metrologii naukowej

BARBARA LISOWSKA

tel. 581 95 49, fax 620 84 11, e-mail: vprbl@gum.gov.pl

Wiceprezes odpowiedzialny za sprawy

metrologii prawnej

DOROTA HABICH

tel. 581 93 26, fax 624 25 73,

e-mail: vprdh@gum.gov.pl

Dyrektor Generalny Urzędu

ELŻBIETA SOIKA

tel. 581 93 78, fax 624 02 68, e-mail: dgu@gum.gov.pl