

...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. 3<sup>rd</sup> 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.

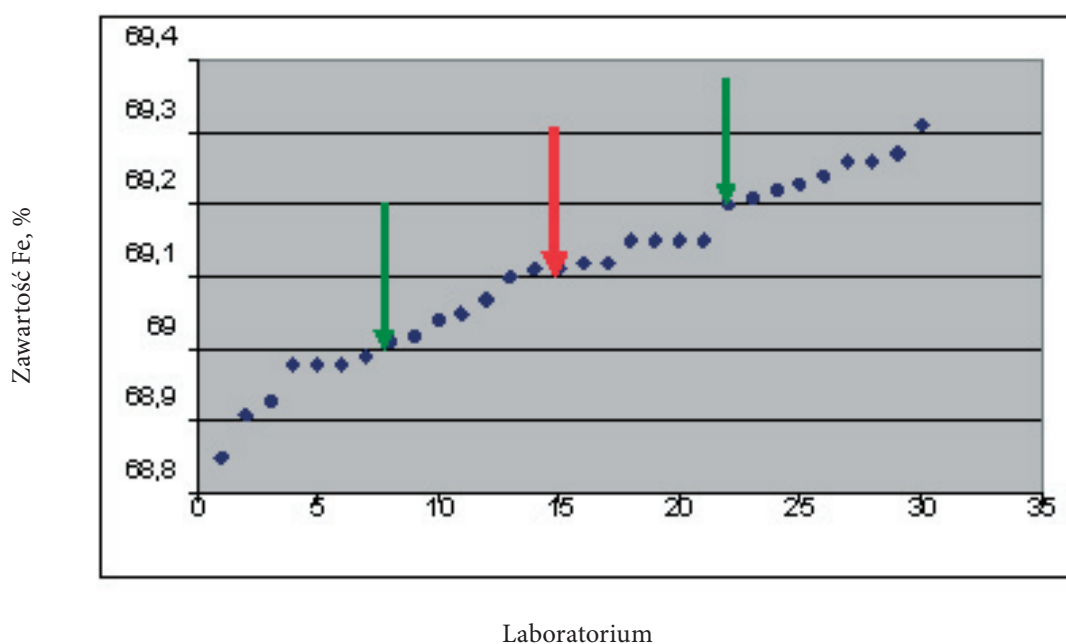
### *Kontrolny certyfikowany materiał odniesienia*

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*