



Główny
Urząd
Miar

METROLOGIA I PROBIERNICTWO

ISSN 2300-8806

Biuletyn Głównego Urzędu Miar

vol. 27, nr 2/2021

Uzgodniona wartość masy międzynarodowego wzorca kilograma

Jednorodność i stabilność certyfikowanych materiałów odniesienia na przykładzie ciekłego wzorca gęstości

Cykl porównań międzylaboratoryjnych w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu organizowanych przez GUM w 2021 roku

100 lat historii metrologii w Urzędzie Miar w Białymstoku

Manometry do opon i systemy TPMS – bezpieczeństwo w transporcie

Grupa Wyszehradzka urzędów probierczych. Urząd Probierczy w Budapeszcie

Badanie bieguści w laboratoriach chemicznych polskich urzędów probierczych w programie Round Robin

Państwowy wzorzec jednostki miary lepkości kinematycznej w GUM



gum.gov.pl

Spis treści

Wydarzenia	3
Uzgodniona wartość masy międzynarodowego wzorca kilograma Paweł Fotowicz	9
Jednorodność i stabilność certyfikowanych materiałów odniesienia na przykładzie ciekłego wzorca gęstości Ewa Malejczyk	13
Cykl porównań międzylaboratoryjnych w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu organizowanych przez GUM w 2021 roku Piotr Janko	27
100 lat historii metrologii w Urzędzie Miar w Białymstoku Robert Pogorzelski	39
Manometry do opon i systemy TPMS – bezpieczeństwo w transporcie Wioletta Fabrycka	45
Grupa Wyszehradzka urzędów probierczych. Urząd Probierczy w Budapeszcie Maria Magdalena Ulaczyk	49
Badanie biegiwości w laboratoriach chemicznych polskich urzędów probierczych w programie Round Robin Aleksandra Górkiewicz-Malina, Paweł Kowalówka	59
Państwowy wzorec jednostki miary lepkości kinematycznej w GUM Adam Żeberkiewicz, Izabela Cękiel	67

Wydawca: Główny Urząd Miar
ul. Elektoralna 2, 00-139 Warszawa, tel. 22 581 95 18, 581 95 31, fax: 22 581 90 91.

Redakcja: dr inż. Paweł Fotowicz (red. naczelny), Adam Żeberkiewicz (sekretarz red.).

Skład: Piotr Ozga

Wszystkie prawa zastrzeżone.

Redakcja zastrzega sobie prawo do dokonywania skrótów i zmian tytułów zgłaszanych do publikacji artykułów.

Pytania i uwagi do redakcji: biuletyn@gum.gov.pl

Wydarzenia

07.06.2021 UROCZYSTE PODPISANIE AKTU EREKCYJNEGO POD BUDOWĘ KAMPUSU GUM W KIELCACH

Na placu budowy Świętokrzyskiego Kampusu Laboratoryjnego GUM w Kielcach nastąpiło uroczyste podpisanie aktu erekcyjnego. Podpisy pod dokumentem złożyli: Wiceprezes Rady Ministrów, Minister Rozwoju, Pracy i Technologii Jarosław Gowin, Minister Edukacji i Nauki Przemysław Czarnek, Prezes Głównego Urzędu Miar Jacek Semaniak, Rektor Politechniki Świętokrzyskiej Zbigniew Koruba, Wojewoda Świętokrzyski Zbigniew Koniusz, Marszałek Województwa Świętokrzyskiego Andrzej Bętkowski, Prezydent Miasta Kielce Bogdan Wenta oraz Prezes Zarządu Firmy Budowlanej ANNA-BUD Artur Bławat.

7-9.06.2021 PIĘTNASTE ZGROMADZENIE OGÓLNE EURAMET

Z udziałem przedstawiciela GUM odbyło się 15. Zgromadzenie Ogólne EURAMET. Ze względu na ograniczenia związane z pandemią COVID-19 spotkanie odbyło się w wersji online. Podczas spotkania podjęto kilka istotnych decyzji, związanych z funkcjonowaniem EURAMET, m.in.: przewodnictwo organizacji objął przedstawiciel PTB (Niemcy) Jörn Stenger, a w Radzie Dyrektorów EURAMET kolejną kadencję zasiadać będą przedstawiciele NMI Portugalii (IPQ) i Austrii (BEV). Zatwierdzono też powstanie dwóch nowych sieci metrologicznych, do których GUM zadeklarował przystąpienie – Advanced Manufacturing oraz Ionizing Radiation Protection. Sieci będą skupiać się na działaniach, które wykraczają poza możliwości jednej Krajowej Instytucji Metrologicznej i dążyć do kooperacji z europejskimi interesariuszami w zakresie ochrony radiologicznej oraz zaawansowanego przemysłu. Więcej informacji na stronie internetowej GUM.

21.06.2021 PODPISANIE UMOWY O WSPÓŁPRACY GUM Z TARGAMI KIELCE

W Kielcach Prezes GUM prof. Jacek Semaniak i Prezes Targów Kielce Andrzej Mochoń podpisali umowę o współpracy między Głównym Urzędem Miar a Targami Kielce. Po wybudowaniu Świętokrzyskiego Laboratorium Głównego Urzędu Miar w Kielcach, obie instytucje będą pomagać w rozwoju Kiel i regionu.

25.06.2021 PREZES GUM LAUREATEM NAGRODY „ŚWIĘTOKRZYSKA VICTORIA”

„Świętokrzyska Victoria”, nagroda Marszałka Województwa Świętokrzyskiego, od 13 lat trafia do podmiotów i osób pracujących na wizerunek województwa oraz jego rozwój. Profesor Jacek Semaniak, Prezes GUM, otrzymał nagrodę w kategorii „Osobowość”.

5.07.2021 ROZPOCZĘCIE WSPÓŁPRACY POMIĘDZY GUM A POLITECHNIKĄ BIAŁOSTOCKĄ

Główny Urząd Miar podpisał porozumienie o współpracy z Politechniką Białostocką. Pozwoli ono na inicjowanie i realizowanie wspólnych działań w obszarze metrologii i technik pomiarowych, między innymi monitorowanie stanu zanieczyszczeń środowiska, w szczególności zanieczyszczeń powietrza. Efektem współpracy może być opracowanie państwowego wzorca

jakości powietrza, dzięki któremu można wzorcować przyrządy do przepływowego pomiaru cząstek zawieszonych w powietrzu np. PM_{2,5} i PM₁₀. Dzięki takim pracom możliwe będzie sprawdzanie poprawności, czy też określenie dokładności badania jakości naszego powietrza.

– Mamy nadzieję, że nawiążemy bardzo efektywną współpracę w zakresie kształcenia kadry metrologicznej – mówi prof. Semaniak, prezes GUM – Ze swojej strony oferujemy atrakcyjne miejsca pracy zarówno w Warszawie, w naszym Świętokrzyskim Kampusie Laboratoryjnym w Kielcach, jak i w okręgowych jednostkach. Chcielibyśmy, żeby młodzi ludzie, którzy będą do nas przychodzili, mieli niezwykle atrakcyjną ścieżkę doskonalenia własnych umiejętności poprzez realizację doktoratów wdrożeniowych, których jestem pewien, część będzie realizowana w Politechnice Białostockiej.

3.08.2021 WIZYTA DELEGACJI GUM W PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT (PTB) W BRUNSZWIKU

Delegacja GUM w składzie: prof. Jacek Semaniak, Prezes GUM, dr Andrzej Kurkiewicz, p.o. Wiceprezesa GUM oraz dr Marcin Mikiel, naczelnik Wydziału Współpracy Międzynarodowej w Departamencie Współpracy Międzynarodowej i Analiz w Głównym Urzędzie Miar, uczestniczyła w spotkaniach w niemieckim odpowiedniku GUM, PTB. Podczas wizyty reprezentanci GUM spotkali się z przedstawicielami kierownictwa PTB, przedstawiając strukturę i zadania GUM oraz kładąc szczególny nacisk na omówienie powstającego w Kielcach Kampusu GUM, którego częścią będą nowoczesne laboratoria i zaplecze szkoleniowe. Ważnym punktem wizyty była dyskusja na temat możliwości dalszej współpracy pomiędzy oboma instytucjami w obszarze m.in. wzajemnych staży, wymiany pracowników oraz wspólnych projektów, jak również omówienie współpracy GUM z Europejskim Stowarzyszeniem Krajowych Instytucji Metrologicznych (EURAMET), którego sekretariat zlokalizowany jest w PTB w Brunszwiku.

30.08.2021 UTWORZENIE POLSKIEJ UNII METROLOGICZNEJ ORAZ PODPISANIE POROZUMIENIA O WSPÓŁPRACY NAUKOWO-BADAWCZEJ POMIĘDZY POLITECHNIKĄ LUBELSKĄ A GŁÓWNYM URZĘDEM MIAR

W Centrum Innowacji i Zaawansowanych Technologii Politechniki Lubelskiej Minister Edukacji i Nauki Przemysław Czarnek podpisał zlecenie dla Politechniki Lubelskiej na realizację zadania pod nazwą „Utworzenie i koordynowanie działalności Polskiej Unii Metrologicznej (PUM)”. Głównym celem utworzenia PUM jest sieciowanie i pozycjonowanie działań w obszarze polskiej metrologii, wyznaczanie kierunków badań i rozwoju oraz promocja innowacji i wsparcie rozwoju kadr, organizacja forów, konferencji i kongresów. Utworzenie PUM pozwoli na integrację, inicjowanie i realizowanie wspólnych działań wielu ośrodków naukowych i instytucji w obszarze metrologii i technik pomiarowych. Utworzenie Polskiej Unii Metrologicznej i ścisła współpraca z Głównym Urzędem Miar umożliwi również realizację zadań o charakterze badawczo-rozwojowym. Obszerne przedstawienie założeń programu znajduje się na stronie internetowej GUM.

Podczas konferencji nastąpiło uroczyste podpisanie Porozumienia o współpracy naukowo-badawczej pomiędzy Politechniką Lubelską a Głównym Urzędem Miar w zakresie wsparcia innowacji i postępu technologicznego w Polsce.

7.09.2021 GŁÓWNY URZĄD MIAR NA XXI MIĘDZYNARODOWYM SALONIE PRZEMYSŁU OBRONNEGO W KIELCACH

XXI Międzynarodowy Salon Przemysłu Obronnego w Kielcach to trzecia co do wielkości i rangi tego typu wystawa w Europie i największa tego typu impreza w Polsce. Targi Kielce już od 29 lat goszczą firmy z całego świata. W 2021 r. na targach zaprezentowało się ponad 400 wystawców z 27 krajów, z czego 215 wywodziło się z Polski, a jednym z wystawców był Główny Urząd Miar. Targi stanowią okazję do zapoznania się z największymi osiągnięciami technicznymi przemysłu obronnego. Można było oglądać śmigłowce, sprzęt pancerny i raketowy, materiały wybuchowe, sprzęt i materiały wojsk chemicznych. Podczas MSPO 2021 zaprezentowały się również firmy oferujące nowoczesną technikę łączności, sprzęt radioelektroniczny, optoelektroniczny, artykuły żywnościowe, urządzenia do przygotowywania posiłków, przechowywania i transportu żywności, mundury, sprzęt i materiały medyczne.

13-15.09.2021 53. MIĘDZYUCZELNIANA KONFERENCJA METROLOGÓW

Międzyuczelniana Konferencja Metrologów jest cykliczną konferencją naukową o wieloletniej tradycji, organizowaną przez środowisko naukowe polskich uczelni. W tym roku organizatorem była Politechnika Opolska. Ze względu na sytuację epidemiologiczną konferencja miała formułę hybrydową. Sesje stacjonarne odbywały się w siedzibie GUM.

16.09.2021 PODPISANIE POROZUMIENIA O WSPÓŁPRACY POMIĘDZY GŁÓWNYM URZĘDEM MIAR I UNIWERSYTETEM GDAŃSKIM

Porozumienie umożliwi ścisłą współpracę pomiędzy instytucjami w zakresie inicjowania i prowadzenia wspólnych prac badawczo-rozwojowych, wykorzystywania wiedzy i technologii z obszaru metrologii oraz transferu wiedzy poprzez współorganizowanie szkoleń, kursów i konferencji naukowych. Prezes Głównego Urzędu Miar prof. dr hab. Jacek Semaniak oraz Rektor Uniwersytetu Gdańskiego prof. dr hab. Piotr Stepnowski, którzy podpisali w Gdańsku umowę, podkreślają zyski płynące z jej zawarcia, tj. możliwości transferu wiedzy oraz organizacji staży i praktyk zawodowych zarówno dla uczelni, jak i urzędu. Współpraca w dalszej perspektywie przełoży się na rozwój gospodarczo-społeczny Polski.

21-23.09.2021 MIĘDZYNARODOWE TARGI PRZETWÓRSTWA TWORZYW SZTUCZNYCH I GUMY W KIELCACH

Na Międzynarodowych Targach Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Gumy spotkało się ponad 300 wystawców z 18 krajów. Jednym z nich był Główny Urząd Miar. Targi były okazją nie tylko do zaprezentowania oferty wystawców, ale również do dyskusji na temat zacieśnienia współpracy pomiędzy światem producentów i przetwórców m.in. podczas zaplanowanych dwóch spotkań: konferencji „Zamykamy obieg surowców – tworzywa sztuczne”, poruszającej temat rozszerzonej odpowiedzialności producenta, ekoprojektowania oraz dobrych przykładów związanych z recyklingiem, a także seminarium technicznego „Technologie przetwórstwa tworzyw sztucznych jako siła napędowa dla rozwoju przemysłu”, poświęconego potrzebom zwiększenia wiedzy o branży.

22.09.2021 PODPISANIE POROZUMIENIA O WSPÓŁPRACY POMIĘDZY GUM A GITD

Prezes Głównego Urzędu Miar prof. Jacek Semaniak oraz Główny Inspektor Transportu Drogowego Alvin Gajadhur podpisali porozumienie o współpracy w obszarze efektywniejszego nadzoru nad przestrzeganiem przepisów socjalnych w sektorze transportu drogowego, podnoszących poziom bezpieczeństwa w ruchu drogowym.

Współpraca będzie realizowana w szczególności w zakresie:

- wymiany wiedzy specjalistycznej oraz doświadczenia w zakresie obszaru tachografów, w tym wzajemnych konsultacji i porad eksperckich,
- wzajemnego konsultowania i doradztwa merytorycznego w postępowaniach prowadzonych przez Strony,
- transferu wiedzy poprzez współorganizację szkoleń i kursów,
- inicjowania i prowadzenia wspólnych działań zmierzających do likwidacji barier prawnych oraz biurokratycznych w funkcjonowaniu podmiotów w branży transportowej oraz warsztatów tachografów,
- inicjowania działań legislacyjnych wspierających zwiększenie bezpieczeństwa w transporcie drogowym,
- wymiany informacji dotyczących budowy, instalacji, użytkowania, sprawdzania i kontrolowania tachografów.

28.09.2021 WSPÓŁPRACA NAUKOWA POMIĘDZY GUM A INSTYTUTEM FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Główny Urząd Miar oraz Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk podejmą działania, mające na celu wsparcie innowacji i postępu technologicznego w Polsce, w tym rozwoju badań naukowych w obszarze metrologii elektrycznej. Współpraca naukowa pomiędzy GUM a IF PAN dotyczyć będzie m.in. kriogeniki, która jest podstawą odtworzenia efektów kwantowych. Porozumienie podpisali: Prezes Głównego Urzędu Miar prof. Jacek Semaniak oraz Dyrektor Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk prof. Roman Puźniak.

28.09.2021 WSPÓŁPRACA GUM Z NARODOWĄ SIECIĄ METROLOGII WSPÓŁRZĘDNOŚCIOWEJ (NSMET)

W siedzibie GUM odbyło się spotkanie Kierownictwa GUM z przedstawicielami Narodowej Sieci Metrologii Współrzędnościowej (NSMET), które stanowi konsorcjum czterech wiodących uczelni technicznych: Politechniki Krakowskiej (lidera konsorcjum), Politechniki Poznańskiej, Politechniki Świętokrzyskiej i Politechniki Warszawskiej. Rozmowy dotyczyły możliwości realizacji wspólnych projektów badawczych w zakresie zagadnień odnoszących się do metrologii współrzędnościowej.

14.10.2021 GUM PODPISAŁ „POROZUMIENIE SEKTOROWE NA RZECZ ROZWOJU GOSPODARKI WODOROWEJ W POLSCE”

Porozumienie podpisało łącznie 138 podmiotów, wśród których znajdują się przedstawiciele administracji rządowej, jednostek samorządu terytorialnego, a także środowiska badawczo-naukowego, organizacji branżowych i biznesu. Kluczowym celem porozumienia jest maksymalizacja udziału polskich zasobów produkcyjnych i usługowych w łańcuchu dostaw, w toku realizacji inwestycji wodorowych tzw. Local content. W ramach porozumienia zakłada się m.in. „aktualizację programów kształcenia w celu budowy wyspecjalizowanych kadr”, „wypracowanie optymalnych modeli produkcji, magazynowania i dostaw niskoemisyjnego i odnawialnego wodoru” czy „współpracę na rzecz reprezentacji interesów Polski w środowisku międzynarodowym”.

18.10.2021 KRAJOWE FORUM INTEGRACJI POLSKIEJ METROLOGII

Forum zainaugurowało działalność Polskiej Unii Metrologicznej (PUM), utworzonej w sierpniu br. W spotkaniu uczestniczyli przedstawiciele środowiska naukowego z całej Polski. Gośćmi honorowymi byli: Minister Edukacji i Nauki prof. Przemysław Czarnek, Prezes Głównego Urzędu Miar prof. Jacek Semaniak oraz JM Rektor Politechniki Lubelskiej prof. Zbigniew Pater. Głównym celem PUM jest realizacja wspólnych projektów badawczych, łączenie potencjału aparatury naukowej i budowanie wspólnych zespołów naukowych. Podczas Forum Minister Edukacji i Nauki Przemysław Czarnek zapowiedział uruchomienie specjalnego programu, który będzie wspierał różne obszary badań metrologicznych.

18–22.10.2021 16. KONFERENCJA OIML ORAZ 56. POSIEDZENIE CIML

W posiedzeniach organów kierowniczych Międzynarodowej Organizacji Metrologii Prawnej (OIML) wzięli udział przedstawiciele Głównego Urzędu Miar. Podczas spotkania omówiono szereg spraw z zakresu bieżącego funkcjonowania organizacji, jak również kwestie mające wpływ na przyszłe funkcjonowanie OIML. W trakcie posiedzeń zatwierdzono szereg dokumentów technicznych (zaleceń) OIML, dotyczących konkretnych przyrządów pomiarowych, takich jak analizatory wydechu (OIML R126).

19.10.2021 CONTROL-STOM W KIELCACH

Główny Urząd Miar uczestniczył w Targach Przemysłowej Techniki Pomiarowej CONTROL-STOM, organizowanych przez Targi Kielce w ramach „Przemysłowej Jesieni”. Program merytoryczny wydarzenia był bardzo bogaty w spotkania, seminaria oraz warsztaty. GUM przygotował panel: „Główny Urząd Miar dla nowoczesnej gospodarki. Oferta dla biznesu”.

19.10.2021 POROZUMIENIE O WSPÓŁPRACY POMIĘDZY GUM A OPI – PIB

Porozumienie, podpisane przez Prezesa GUM prof. Jacka Semaniaka oraz Dyrektora Ośrodka Przetwarzania Informacji – Państwowego Instytutu Badawczego (OPI – PIB) dr inż. Jarosława Protasiewicza, dotyczy prowadzenia badań naukowych oraz projektów badawczo-rozwojowych ze szczególnym uwzględnieniem zastosowań sztucznej inteligencji.

21–29.10.2021 GŁÓWNY URZĄD MIAR PARTNEREM VI ŚWIĘTOKRZYSKIEGO FORUM EKONOMICZNEGO W KIELCACH

VI Świętokrzyskie Forum Ekonomiczne to najbardziej prestiżowe wydarzenie gospodarcze w regionie. Podczas panelu „Horyzonty przyszłości”, inaugurującego VI Świętokrzyskie Forum Ekonomiczne w Kielcach, w rozmowie z Prezesem GUM prof. Jackiem Semaniakiem oraz wiceprezesem dr Andrzejem Kurkiewiczem poruszono kluczowe zagadnienia z punktu widzenia rozwoju polskiej metrologii:

- idea Polskiej Unii Metrologicznej i źródła jej finansowania,
- współpraca GUM z ośrodkami akademickimi w obszarze B+R na rzecz polskiego przemysłu,
- budowanie konkurencyjności polskiej metrologii naukowej i gospodarczej w wymiarze międzynarodowym.

23.10.2021 VIII EDYCJA UNIWERSYTETU DZIECIĘCEGO W MURACH UNIWERSYTETU JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH (UJK)

Podczas uroczystej inauguracji VIII edycji Uniwersytetu Dziecięcego w murach Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach (UJK) główny metrolog z Laboratorium Czasu i Częstotliwości GUM dr inż. Maciej Gruszczyński wygłosił do najmłodszych adeptów nauki wykład na temat czasu. Słuchaczki i słuchacze wspólnie zastanawiali się, czym jest czas i co zrobić, żeby go zobaczyć? Dowiedzieli się, że najlepszym sposobem „zobaczenia” czasu jest jego pomiar. Wykład spotkał się z dużym zainteresowaniem.

27–29.10.2021 TRANSEXPO Z UDZIAŁEM GŁÓWNEGO URZĘDU MIAR

Targi TRANSEXPO to najważniejsze wydarzenie branży transportu zbiorowego w Polsce, organizowane przez Targi Kielce. Wystawcy prezentują na nich rozwiązania dla przewozu osób zarówno w transporcie miejskim, jak i dalekobieżnym, np. systemy do zakupu biletów miejskich i parkingowych, pojazdy o napędzie elektrycznym, przeznaczone do przewozu osób, systemy monitoringu, oświetleniowe, informacyjne i inne. Wśród targowych wystawców był również Główny Urząd Miar, który udostępnił swoje stoisko w hali C6.

3–5.11.2021 DRUGIE POSIEDZENIE KOMITETU WELMEC Z UDZIAŁEM PRZEDSTAWICIELA GUM

Z udziałem przedstawiciela GUM odbyło się 2. posiedzenie Komitetu WELMEC e.V. (Europejska Współpraca w dziedzinie Metrologii Prawnej). Ze względu na wciąż trwającą pandemię COVID-19 posiedzenie odbyło się w formie zdalnej. Podczas spotkania omówiono szereg spraw dotyczących funkcjonowania WELMEC e.V., takich jak zatwierdzenie planów prac grup roboczych WELMEC, zajmujących się istotnymi dla społeczeństwa przyrządami pomiarowymi takimi jak wodomierze, liczniki energii elektrycznej czy taksometry.

10.11.2021 UMOWA O WSPÓŁPRACY GUM Z PWSZ W RACIBORZU

Do sfinalizowania porozumienia doszło w siedzibie Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej. Dzięki współpracy rozszerzona zostanie możliwość praktyk i staży dla studentów o praktyki oraz wizyty studyjne w filiach GUM w Rybniku czy Bielsku-Białej, a dla najlepszych studentów również w siedzibie GUM w Warszawie. GUM będzie też wspierać uczelnię w tworzeniu profesjonalnego laboratorium metrologicznego.

26.11.2021 DZIESIĄTE POSIEDZENIE RADY METROLOGII W GŁÓWNYM URZĘDZIE MIAR

W siedzibie Głównego Urzędu Miar odbyło się 10. posiedzenie Rady Metrologii, działającej przy Prezesie GUM. Ze względu na sytuację epidemiologiczną w kraju, posiedzenie przeprowadzono w trybie hybrydowym. Najważniejszym wydarzeniem 10. posiedzenia było podjęcie przez Radę Metrologii uchwały w sprawie zaopiniowania „Czteroletniego strategicznego planu działania Głównego Urzędu Miar 2022–2025”. Dokument uzyskał pozytywną opinię. Podczas spotkania Kierownictwo GUM przedstawiło informacje o postępach w realizacji projektu „Świętokrzyski Kampus Laboratoriów GUM” oraz o ustanowionym przez Ministra Edukacji i Nauki programie pod nazwą „Polska Metrologia”.

1.12.2021 EUROPEJSKIE PARTNERSTWO W DZIEDZINIE METROLOGII

1 grudnia 2021 r. oficjalnie rozpoczął się kolejny program badań z obszaru metrologii – Europejskie Partnerstwo w dziedzinie Metrologii (Metrology Partnership). To kolejny program, po Europejskim Programie na rzecz Innowacji i Badań w dziedzinie Metrologii (EMPIR), dotyczący zagadnień metrologicznych. Partnerstwo zostało zatwierdzone Decyzją Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) O221/2084 z dnia 24 listopada 2021 r. w sprawie uczestnictwa Unii w Europejskim Partnerstwie w dziedzinie Metrologii, podjętym wspólnie przez kilka państw członkowskich, opublikowaną w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej w dniu 30 listopada 2021 r. Partnerstwo w dziedzinie Metrologii jest jedynym partnerstwem zinstytucjonalizowanym programu ramowego Horyzont Europa, utworzonym w oparciu o Art. 185 Traktatu o funkcjonowaniu Unii Europejskiej. Uczestniczy w nim 25 państw członkowskich, w tym Polska, oraz kilka państw trzecich stowarzyszonych z UE (negocjacje jeszcze trwają).

Głównym celem jest stworzenie zrównoważonego i skutecznego systemu metrologicznego w Europie, na poziomie światowym, który będzie m.in.:

- dostarczał rozwiązania metrologiczne i metody pomiarowe, dopasowane do potrzeb, wspierające i stymulujące europejskie innowacje i odpowiadające na społeczne wyzwania,
- wspierał i umożliwiał skuteczne opracowywanie i wdrażanie regulacji i norm, stanowiących podstawę polityki społecznej.

Program przewidziany jest na lata 2021–2030 (ostatnie wezwanie zostanie ogłoszone w roku 2027).

17.12.2021 NOWE WZORCE PAŃSTWOWE W GUM

Prezes GUM podpisał decyzje potwierdzające przyjęcie nowych wzorców państwowych: wzorca jednostki miary mocy prądu elektrycznego przemiennego, złożonego z układu zsynchronizowanych multimetrów próbkujących, zestawu boczników, zsynchronizowanych źródeł prądowych i napięciowych oraz z wzorcowych liczników energii elektrycznej, a także wzorca jednostki miary gęstości, który tworzą monokryształ krzemu o nazwie WASO 9.2, w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 28 mm × 39 mm × 60 mm i masie 153 g oraz monokryształ krzemu o nazwie SILO2, w kształcie kuli o średnicy 94 mm i masie 997,3 g. Wzorce przechowywane są odpowiednio w: Zakładzie Elektryczności i Promieniowania oraz Zakładzie Chemii Fizycznej i Środowiska.

20.12.2021 PREZES GUM PRZYJĄŁ OD HARCERZY BETLEJEMSKIE ŚWIĄTŁO POKOJU

Prezes Głównego Urzędu Miar prof. Jacek Semaniak odebrał tradycyjnie, z rąk przedstawicieli Głównej Kwatery Związku Harcerstwa Polskiego: harcmistrza Piotra Stanisławskiego, podharcmistrza Małgorzaty Gazdy i harcerki Kingi Szczecińskiej, Betlejemskie Światło Pokoju. Prezes GUM pokreślił, że światło pozostanie zapalone i wszyscy pracownicy administracji miar będą mogli zanieść je do swoich domów w intencji spokojnych i zdrowych świąt. Światło symbolizuje uniwersalne wartości braterstwa i pokoju. Tradycyjnie zapalone jest w Grocie Narodzenia Pańskiego w Betlejem, następnie transportowane do Wiednia, gdzie w trakcie ekumenicznej uroczystości płomień przekazywany jest przedstawicielom organizacji skautowych.

Uzgodniona wartość masy międzynarodowego wzorca kilograma

Consensus value of mass for the international measurement standard of kilogram

Paweł Fotowicz
Główny Urząd Miar

Artykuł przybliży nowe podejście przy ustalaniu masy międzynarodowego wzorca kilograma po wdrożeniu nowej definicji jednostki masy SI. Omówiono w nim sposób wyznaczania wartości uzgodnionej związanej z kilogramem i wynikające stąd konsekwencje.

The article presents a new approach for determining the mass of the international measurement standard of kilogram after the implementation of the new definition of the SI unit of mass. It discusses the method for evaluating the consensus value for the kilogram and the resulting consequences.

Słowa kluczowe: wartość uzgodniona, masa, międzynarodowy wzorec kilograma

Keywords: : consensus value, mass, international measurement standard of kilogram

Wstęp

Redefinicja jednostek miar, która weszła w życie 20 maja 2019 roku, zmieniła sposób określania masy wzorców kilograma zarówno dotychczasowego międzynarodowego IPK (International Prototype of Kilogram), jak i wzorców państwowych będących w posiadaniu krajowych instytucji metrologicznych. Odniesieniem dla masy tych wszystkich wzorców stała się wartość uzgodniona (consensus value), określana przy użyciu metod pierwotnych wyznaczania jednostki miary masy, opierających się na wartości stałej Plancka. Komitet Doradczy ds. Masy i Wielkości Powiązanych (CCM) Międzynarodowego Komitetu Miar (CIPM) wskazał jak w praktyce należy realizować kilogram [1].

Praktyczna realizacja kilograma

Współczesna definicja kilograma odwołuje się do stałej fizycznej w postaci stałej Plancka. Definicja ta, podobnie jak pozostałe definicje jednostek miar SI, nie określa w jaki sposób należy ją realizować w praktyce. Tworzy to potrzebę wyselekcjonowania metod, które nie wyczerpują wszystkich możliwości, ale są możliwe do praktycznego wdrożenia. Ze względu na wieloletni wysiłek w obszarze metrologii masy, związany z przygotowaniem do redefinicji

kilogramu, CCM zaleca dwie metody realizacyjne (mise en pratique). Metody te nie są metodami bezpośredniego pomiaru masy, ale obie odwołują się do wartości stałej Plancka. Pierwsza z nich polega na wyznaczeniu nieznannej masy za pomocą specjalnie zaprojektowanej do tego celu wagi prądowej, zwanej wagą Kibble'a. W drugiej porównuje się nieznaną masę z masą pojedynczego atomu określonego izotopu, wyznaczając liczbę atomów w kryształ, w którym masa atomu jest dobrze znana, nazywana metodą XRCD (X-ray-crystal-density) [1].

Realizacja kilograma przy użyciu wagi Kibble'a

Waga prądowa zaprojektowana przez Bryana Kibble'a umożliwia wirtualne równoważenie mocy elektrycznej mocą mechaniczną. Wyznaczenie nieznannej masy m artefaktu odbywa się w dwóch trybach: trybie ważenia (statycznym) i trybie ruchomym [2]. Oba tryby mogą występować kolejno lub jednocześnie, w zależności od konfiguracji urządzenia. W trybie ważenia ciężar artefaktu jest zrównoważony przez siłę elektrodynamiczną wytwarzaną w okrągłej cewce wykonanej z drutu o długości l umieszczonej w polu magnetycznym o gęstości strumienia B , gdy

prąd I przepływa przez cewkę. Geometria magnesu i cewki jest zaprojektowana tak, aby wytwarzać siłę o kierunku zgodnym z kierunkiem przyspieszenia grawitacyjnego. Niezależnie mierzony jest prąd I płynący w cewce, jak i przyspieszenie ziemskie g działające na masę (wartość przyspieszenia ustalana jest w miejscu użytkowania wagi). Siła mechaniczna równoważona jest siłą elektryczną zgodnie z równaniem:

$$mg = I B l \quad (1)$$

Natomiast w trybie ruchomym mierzone jest napięcie U , które jest indukowane na zaciskach tej samej cewki poruszającej się pionowo z prędkością v przez ten sam strumień magnetyczny:

$$U = v B l \quad (2)$$

Równania (1) i (2), związane z oboma trybami pomiaru, łączy się w jedno, pomijając iloczyn $B l$ (eliminując w ten sposób konieczność pomiaru indukcji magnetycznej i długości cewki):

$$m g v = I U \quad (3)$$

Równanie powyższe przedstawia teoretyczne (wirtualne) równoważenie mocy natury mechanicznej, wyrażone iloczynem $m g v$, mocą natury elektrycznej, wyrażone iloczynem $I U$. Ponieważ jednostką mocy w układzie SI jest wat, często metodę tę nazywa się równoważeniem wata (watt balance).

Prąd I można określić za pomocą prawa Ohma, mierząc spadek napięcia na zaciskach stabilnego wzorcowego rezystora o wartości R . Napięcie mierzone jest w odniesieniu do stałej Josepha $K_J = 2e/h$, gdzie e jest ładunkiem elementarnym, a h stałą Plancka. Podobnie rezystancję R mierzy się w odniesieniu do stałej von Klitzinga $R_K = h/e^2$. Biorąc pod uwagę znany związek stałej Plancka h z powyższymi stałymi, w postaci $K_J^2 R_K = 4/h$, można zapisać:

$$m = h \frac{K_J^2 R_K I U}{4 g v} \quad (4)$$

Zależność powyższa określa bezpośredni związek pomiędzy masą a stałą Plancka. Mierzonymi parametrami są wielkości elektryczne: prąd i napięcie w cewce oraz mechaniczne: przyspieszenie ziemskie i prędkość ruchu masy.

Realizacja kilograma metodą XRCD

Metoda XRCD polega na określeniu masy czystej chemicznie substancji na podstawie wyznaczania średniej liczby jej atomów zawartej w próbce tej substancji o znanej

objętości [3]. Wykorzystuje się tu pomiar stałej sieci krystalicznej metodą interferometrii rentgenowskiej, z wykorzystaniem dyfrakcji Bragga, oraz metodę interferometrii optycznej, z wykorzystaniem interferometru sferycznego Fizeau, w celu wyznaczenia objętości próbki, na ogół ukształtowanej w postaci kuli. Materiałem próbki o masie zbliżonej do jednego kilograma jest monokryształ krzemu zawierający izotop ^{28}Si o wysokiej czystości chemicznej. Wykorzystuje się tu technologię hodowli kryształów opracowaną dla przemysłu półprzewodników. Technologia ta zapewnia uzyskiwanie stosunkowo dużych pojedynczych monokryształów, z których wycina się kilogramowe obiekty nadając im kształt kulisty z wysoką dokładnością, poprzez obróbkę powierzchniową. Pomiar stałej krystalicznej a_{Si} umożliwia wyznaczenie objętości komórki elementarnej kryształu, a pomiar uśrednionej na całym obwodzie średnicy kuli umożliwia wyznaczenie jej objętości V . W ten sposób można wyznaczyć średnią liczbę atomów zawartą we wzorcu masy:

$$N = \frac{8V}{a_{\text{Si}}^3} \quad (5)$$

gdzie 8 to liczba atomów w komórce elementarnej krzemu krystalicznego, będącej sześcianem.

Aby zrealizować definicję kilograma, masę kuli wyraża się iloczynem masy pojedynczego atomu krzemu m_{Si} i ich liczby zawartej we wzorcu kilograma:

$$m = N m_{\text{Si}} \quad (6)$$

Przyjmując jako stałą iloraz h/m_{Si} , znany z dużą dokładnością [4], można również zapisać powyższe równanie w postaci:

$$m = h N \left(\frac{m_{\text{Si}}}{h} \right) \quad (7)$$

które również określa, jak w poprzednim wypadku, bezpośredni związek pomiędzy masą a stałą Plancka:

$$m = h \frac{8V}{a_{\text{Si}}^3} \left(\frac{m_{\text{Si}}}{h} \right) \quad (8)$$

Porównania kluczowe kilograma

Pierwsze porównania kluczowe kilograma po redefinicji jednostki miary masy SI przeprowadzono w 2020 roku [5]. Brało w nich udział siedmiu uczestników, w tym Międzynarodowe Biuro Miar (BIPM) oraz sześć krajowych instytucji metrologicznych: NIST (USA), NRC (Kanada), KRIS (Korea), NIM (Chiny), NMIJ (Japonia) oraz PTB (Niemcy). W porównaniach zastosowano obydwie metody realizacji pierwotnej jednostki miary masy SI. Celem tego porównania było wyznaczenie, pierwszej w historii

jednostki miary masy SI, wartości uzgodnionej dla kilograma (Consensus Value for the Kilogram) [6]. Wartość ta stała się odniesieniem dla państwowych wzorców kilograma, aktualnie wzorcowanych w Międzynarodowym Biurze Miar, w tym również dla krajowego artefaktu nr 51 [7].

W porównaniu brały udział wzorce kilograma wykonane ze stopu platynowo-irydowego, ze stali nierdzewnej lub w postaci kuli krzemowej. Uczestnicy porównania określili masę swoich wzorców przenośnych w próżni na podstawie przeprowadzonych pomiarów zgodnie z jedną z dwóch omówionych *mise en pratique*. W ten sposób zapewniono realizację kilograma zgodnie z jego definicją, gdyż wartości masy przypisane do wzorców obliczono przy użyciu przyjętej wartości liczbowej stałej Plancka. Następnie wszystkie wzorce były porównywane w próżni, przez okres trzech miesięcy, z wzorcami roboczymi BIPM, które służyły jako wzorce odniesienia masy, spójne z międzynarodowym prototypem kilograma (IPK). Porównanie to pozwoliło na określenie różnic Δm_i między realizacjami kilograma przez uczestników w odniesieniu do IPK. Różnice te przedstawia tab. 1. wraz z przypisanymi im niepewnościami standardowymi $u(\Delta m_i)$.

Tab. 1. Wyniki porównania kluczowego przy realizacji kilograma [5]

Uczestnik porównania	Δm_i / mg	$u(\Delta m_i)$ / mg
BIPM	0,0064	0,0491
KRISS	0,0536	0,1072
NIM	-0,0305	0,0456
NIST	-0,0185	0,0270
NMIJ	-0,0166	0,0214
NRC	-0,0034	0,0118
PTB	-0,0399	0,0128
KCRV (wartość odniesienia porównania kluczowego)	-0,0189	0,0075

Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono wartość odniesienia porównania kluczowego Δm_{KCRV} (w postaci odchylenia od 1 kg) wraz z jej niepewnością standardową $u(\Delta m_{\text{KCRV}})$. Należy nadmienić, że wartość ta wyznaczana jest z poniższego wzoru, jako średnia ważona otrzymanych wyników porównań, których wagami są odwrotności wariancji w postaci kwadratów niepewności standardowych:

$$\Delta m_{\text{KCRV}} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta m_i}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{u^2(\Delta m_i)}} \quad (9)$$

Z kolei z wielkością powyższą związana jest niepewność standardowa wyznaczana na podstawie zależności:

$$\frac{1}{u^2(\Delta m_{\text{KCRV}})} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{u^2(\Delta m_i)} \quad (10)$$

Przedstawione wzory stosowane są przy ocenie porównań kluczowych [8]. Uzyskane na ich podstawie wartości odpowiednich parametrów porównania kluczowego przedstawiono w ostatnim wierszu tab. 1. Warto zauważyć, że otrzymana w powyższy sposób wartość niepewności standardowej jest zawsze niższa niż każda z niepewności uczestników porównania. Jest to o tyle uzasadnione, iż wiarygodność takiego uśrednionego wyniku, uwzględniającego niepewności wszystkich uczestników, jest większa niż każdego oddzielnego wyniku uzyskanego przez poszczególne uczestnika porównania.

Wartość uzgodniona dla kilograma

Na podstawie uzyskanego wyniku pierwszego porównania kluczowego, przeprowadzonego po wejściu w życie redefinicji kilograma, oraz wyniku uzyskanego przed wdrożeniem redefinicji w pilotażowym porównaniu wykonanym w 2016 roku, z uwzględnieniem przypisanej wartości IPK w momencie przyjętej redefinicji w 2019 roku, otrzymano aktualnie obowiązującą wartość dla kilograma wynoszącą: 1 kg – 2 μ g, wyznaczoną z niepewnością standardową 20 μ g [6]. Wartość ta została uzyskana jako wartość średnia arytmetyczna z wyników przedstawionych w tab. 2. Jako pierwsza wśród tych wyników jest podana wartość międzynarodowego wzorca kilograma IPK, równa 1 kg w dniu redefinicji, ale z przyjętą wartością niepewności standardowej, „przejętą” niejako ze stałej Plancka, która od tej chwili podawana jest jako wartość prawdziwa, bez przypisywanej jej wcześniej niepewności. Zgodnie z Rezolucją 26. Generalnej Konferencji Miar wartość tej niepewności w przyszłości ma być ustalana eksperymentalnie, a na dzień uchwalenia rezolucji jej wartość względną przyjęto jako 10^{-8} [9].

Tab. 2. Wyniki wykorzystane przy wyznaczeniu wartości uzgodnionej dla kilograma [6]

	Masa IPK m_{IPK}	Niepewność standardowa $u(m_{\text{IPK}})$
Przypisana wartość masy IPK w dniu redefinicji	1 kg	11,7 μ g
Pilotażowe porównanie przed redefinicją w 2016 roku	1 kg + 12,4 μ g	11,4 μ g
Pierwsze porównanie po redefinicji w 2020 roku	1 kg – 18,8 μ g	7,5 μ g
Wartość uzgodniona (consensus value) w 2021 roku	1 kg – 2,1 μ g	20 μ g

W tab. 2 zwraca uwagę stosunkowo duża wartość niepewności standardowej przypisanej *consensus value*, gdyż uwzględnia ona również niestabilność wzorców roboczych BIPM, przy użyciu których była ustalana, ponieważ w porównaniach nie używa się bezpośrednio IPK (poprzez wzorce robocze BIPM zapewniana jest spójność pomiarowa z IPK). Niesie to również określony skutek przy wzorcowaniu państwowych wzorców masy, w odniesieniu do IPK przy użyciu jego wartości uzgodnionej, utrzymywanych w krajowych instytucjach metrologicznych, w tym państwowego wzorca masy w Głównym Urzędzie Miar. Świadectwo wzorcowania, z 1993 roku, polskiego artefaktu kilograma podawało, że masa państwowego wzorca wynosiła: $1\text{ kg} + 227\text{ }\mu\text{g}$ i była wyznaczona z niepewnością standardową $2,3\text{ }\mu\text{g}$, a świadectwo wzorcowania z 2021 roku podaje, że masa wzorca wynosi: $1\text{ kg} + 255\text{ }\mu\text{g}$, którą wyznaczono aż w niepewnością standardową $21\text{ }\mu\text{g}$. Zauważalny jest wzrost niepewności prawie o rząd wielkości, co wynika z faktu uwzględnienia w budżecie niepewności składowych związanych z „przeniesieniem” niepewności ze stałej Plancka na IPK po redefinicji, czy uwzględnienie wspomnianej niestabilności masy wzorców odniesienia stosowanych przy wzorcowaniu w BIPM. Te istotne czynniki nie były uwzględniane przed redefinicją kilograma. Paradoksalnie istotny wzrost niepewności tylko uwiarygadnia przekazywanie jednostki masy w skali międzynarodowej, gdyż uniezależnia się od niestabilnej rzeczywistej masy IPK na rzecz uzgodnionej masy IPK. Wartość ta będzie weryfikowana w kolejnych porównaniach kluczowych realizowanych w przewidywanych cyklach dwuletnich [6].

Podsumowanie

Przyjęta redefinicja jednostek miar, która weszła w życie 20 maja 2019 roku, spowodowała potrzebę nowego podejścia, szczególnie przy realizacji jednostki masy SI [10 i 11]. Niezmienna w definicji kilograma stała Plancka zastąpiła, jako odniesienie, niestabilny międzynarodowy wzorzec materialny. Jednak praktycznym odniesieniem jest wartość uzgodniona dla kilograma, ustalana na podstawie przeprowadzanych regularnie porównań kluczowych. Porównania te będą przeprowadzane co dwa lata i oczekuje się, że uzyskane w ich wyniku wartości nie będą różniły się od siebie o więcej niż przypisana im niepewność [12].

Istotą porównań kluczowych jest to, że wartość uzgodniona dla kilograma ustalana jest na podstawie pomiarów wykonywanych metodami pierwotnymi, powiązаныmi ze stałą definiującą jednostkę miary masy SI. Umożliwia to w praktyce uniezależnienie, przy przekazywaniu jednostki masy, od niestabilności międzynarodowego artefaktu IPK, na rzecz stabilnej w czasie i przestrzeni stałej fizycznej.

Bibliografia

- [1] *Mise en pratique* for the definition of the kilogram in the SI. SI Brochure – 9th edition – Appendix 2. August 2020
- [2] I. Robinson, S. Schlamminger: The watt or Kibble balance: a technique for implementing the new SI definition of the unit of mass. *Metrologia* 53 (2016) A46-A74
- [3] K. Fujii, H. Bettin, P. Becker, E. Massa, O. Rienitz, A. Pramann, A. Nicolaus, N. Kuramoto, I. Busch, M. Borys: Realization of the kilogram by the XRCD method. *Metrologia* 53 (2016) A19-A45
- [4] P. Cladé, F. Biraben, L. Julien, F. Nez, S. Guellati-Khelifa: Precise determination of the ratio h/m_e : a way to link microscopic mass to the new kilogram. *Metrologia* 53 (2016) A75-A82
- [5] Report on the CCM key comparison of kilogram realizations CCM.M-K8.2019. 16 October 2020
- [6] Calculation of the Consensus Value for the Kilogram 2020. CCM Task Group on the Phases for the Dissemination of the kilogram following redefinition (CCM-TGPfD-kg). December 2020
- [7] Certificate for 1 kg mass prototype No. 51 belonging to Poland. BIPM Certificate No 1 February 2021
- [8] M. G. Cox: The evaluation of key comparison data. *Metrologia* 39 (2002) 589-595
- [9] Rezolucja 26. Generalnej Konferencji Miar. 13–16 listopada 2018 roku
- [10] H. Bettin, S. Schlamminger: Realization, maintenance and dissemination of the kilogram in the revised SI. *Metrologia* 53 (2016) A1-A5
- [11] M. Stock, S. Davidson, H. Fang, M. Milton, E. de Mirandés, P. Richard, C. Sutton: Maintaining and disseminating the kilogram following its redefinition. *Metrologia* 54 (2017) S99-S107
- [12] S. Davidson, M. Stock: Beginning of a new phase of the dissemination of the kilogram. *Metrologia* 58 (2021) 033002



Paweł Fotowicz

Doktor nauk technicznych, redaktor naczelny Biuletynu *Metrologia* i Probiernictwo i wykładowca w Głównym Urzędzie Miar. Prowadzący kursy szkoleniowe dotyczące podstaw metrologii i praktyki obliczania niepewności pomiaru. Autor ponad stu pięćdziesięciu publikacji dotyczących teoretycznych zagadnień metrologii, m. in. w międzynarodowych i krajowych czasopismach naukowych takich jak: *Metrologia*, *Measurement*, *Measurement Science and Technology*, *Metrology* and *Measurement Systems*, PAK czy PAR. Redaktor i współredaktor opracowań monograficznych: *Niepewność pomiarów w teorii i praktyce* oraz *Polska Administracja Miar – Vademecum*.

Jednorodność i stabilność certyfikowanych materiałów odniesienia na przykładzie ciekłego wzorca gęstości

Hemogeneity and stability assessment of certified reference materials on the example of the liquid density standard

Ewa Malejczyk
Główny Urząd Miar

Do produkcji certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) stosuje się substancje o dostatecznej jednorodności i stabilności. Ocenę jednorodności i stabilności oraz wyznaczenie charakterystyki metrologicznej wzorca wraz z niepewnością wartości wielkości certyfikowanej prowadzi się zgodnie z zaleceniami Normy PN-EN ISO 17034 oraz Przewodnika PKN-ISO Guide 35. Na przykładzie wybranego materiału odniesienia omówiono postępowanie podczas procesu badania jednorodności i stabilności. Do opracowania wyników wykorzystano analizę istotności statystycznej współczynnika nachylenia zależności liniowej dopasowanej do danych pomiarowych oraz metodę dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji, którą zastosowano w celu wyznaczenia składowych niepewności, związanych z jednorodnością i stabilnością materiału.

A candidate material for the production of certified reference materials (CRM) should be sufficiently homogeneous and stable. General requirements and more specific guidance for assessment of homogeneity, stability, characterization and uncertainty evaluation are provided in ISO Standard 17034 and ISO Guide 35. This article provides a detailed case study of homogeneity and stability assessment. Two statistical methods have been selected to analyze experimental data. One of them is linear regression analysis used to test statistical significance of the linear trend. The other method is two-way nested analysis of variance used to estimate a combined uncertainty consisting of the between-unit and within-unit heterogeneity contributions.

Słowa kluczowe: certyfikowane materiały odniesienia, ciekłe wzorce gęstości, jednorodność, stabilność
Keywords: certified reference materials, liquid density standard, homogeneity, stability

Wstęp

Produkcja materiałów odniesienia jest jednym z kluczowych elementów, mających na celu zapewnienie spójności pomiarowej i miarodajności wyników badań w laboratoriach na całym świecie. Materiały odniesienia wykorzystywane są między innymi do wzorcowania przyrządów pomiarowych, sterowania jakością wyników badań i pomiarów, walidacji metod pomiarowych. Proces certyfikacji materiału odniesienia polega na wyznaczeniu jego charakterystyki metrologicznej oraz wystawieniu certyfikatu, który zawiera informacje o wartości wielkości certyfikowanej wraz z towarzyszącą jej niepewnością, a także o dacie ważności oraz spójności pomiarowej [1, 2, 3].

Producenci certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) zobowiązani są postępować zgodnie z wymaganiami Normy PN-EN ISO 17034 [1], która przedstawia ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów

materiałów odniesienia. Norma ta odwołuje się do Przewodnika PKN-ISO Guide 35 [2], w którym przedstawiono dodatkowe wytyczne dotyczące sposobu prowadzenia badań jednorodności i stabilności.

W pracy przedstawiono szczegółowy schemat postępowania podczas badania jednorodności i stabilności certyfikowanych materiałów odniesienia – ciekłych wzorców gęstości wraz z interpretacją uzyskanych wyników. Do badań wybrano jeden z produkowanych od lat w Głównym Urzędzie Miar ciekłych wzorców gęstości – n-heksan.

Jednorodność i stabilność według zaleceń Przewodnika PKN-ISO Guide 35

Jednorodność i stabilność są podstawowymi parametrami, na podstawie których można ocenić przydatność substancji do produkcji CRM. CRM wytwarza się zazwyczaj jako partię materiału, podzieloną i spakowaną do mniejszych opakowań (np. buteleczek, ampułek, fiolek). Tak przygotowany materiał powinien charakteryzować się jednorodnością między opakowaniami oraz wewnątrz opakowań, a także stabilnością przez cały okres istnienia partii.

Analizę jednorodności między opakowaniami wykonuje się w celu potwierdzenia, że wartość wielkości certyfikowanej wzorca we wszystkich opakowaniach w danej partii materiału jest jednakowa w zakresie niepewności, deklarowanej w świadectwie materiału odniesienia. Oznacza to, że wartość wielkości certyfikowanej, wyznaczona dla jednego opakowania, może być przypisana każdemu opakowaniu w partii.

Analizę jednorodności wewnątrz pojedynczego opakowania przeprowadza się wtedy, gdy z opakowania można pobrać więcej niż jedną próbkę.

W przypadku oceny stabilności bada się stabilność długo- oraz krótkoterminową. Analiza stabilności długoterminowej ma na celu potwierdzenie, że wzorzec zachowuje wartość wielkości certyfikowanej w zakresie niepewności, deklarowanej w świadectwie materiału odniesienia przez cały okres ważności wzorca. Ocenę stabilności krótkoterminowej wykonuje się w celu sprawdzenia, czy CRM jest stabilny w warunkach, na które może być narażony podczas transportu od producenta do laboratorium klienta, a które mogą znacznie różnić się od warunków przechowywania panujących w laboratorium.

Ciekłe wzorce gęstości w Głównym Urzędzie Miar

Certyfikowane materiały odniesienia – ciekłe wzorce gęstości wytwarza się w Głównym Urzędzie Miar od ponad 50 lat [4, 5]. Obecnie wytwarza się 11 ciekłych wzorców gęstości w zakresie gęstości od 700 kg/m³ do 1600 kg/m³, w tym n-heksan (tab. 1).

Tab. 1. Wzorce gęstości wytwarzane w Pracowni Fizykochemii w Głównym Urzędzie Miar [4]

Numer katalogowy GUM	Wzorzec	Nominalna wartość gęstości w temperaturze 20 °C
1.1	n-Heksan	659 kg/m ³
1.2	n-Heptan	683 kg/m ³
1.3	l-zooktan	691 kg/m ³

Numer katalogowy GUM	Wzorzec	Nominalna wartość gęstości w temperaturze 20 °C
1.4	n-Nonan	717 kg/m ³
1.5	n-Oktan	702 kg/m ³
1.6	Metylocykloheksan	769 kg/m ³
1.7	Cykloheksan	778 kg/m ³
1.8	Toluen	866 kg/m ³
1.9	Chlorobenzen	1106 kg/m ³
1.10	2,4-Dichlorotoluen	1249 kg/m ³
1.11	Tetrachloroetylen	1623 kg/m ³

Wartości gęstości wzorców, podawane w świadectwach materiału odniesienia Głównego Urzędu Miar, odniesione są do państwowego wzorca jednostki miary gęstości, który zapewnia spójność pomiarową z Międzynarodowym Układem Jednostek Miar SI [6].

Ciekłe wzorce gęstości wykorzystuje się głównie do sprawdzania i wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych.

Konfekcjonowanie wzorców w ampułkach

Wzorce gęstości, wytwarzane w Głównym Urzędzie Miar, konfekcjonuje się w czystych, zatopionych ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolytycznej (rys. 1).

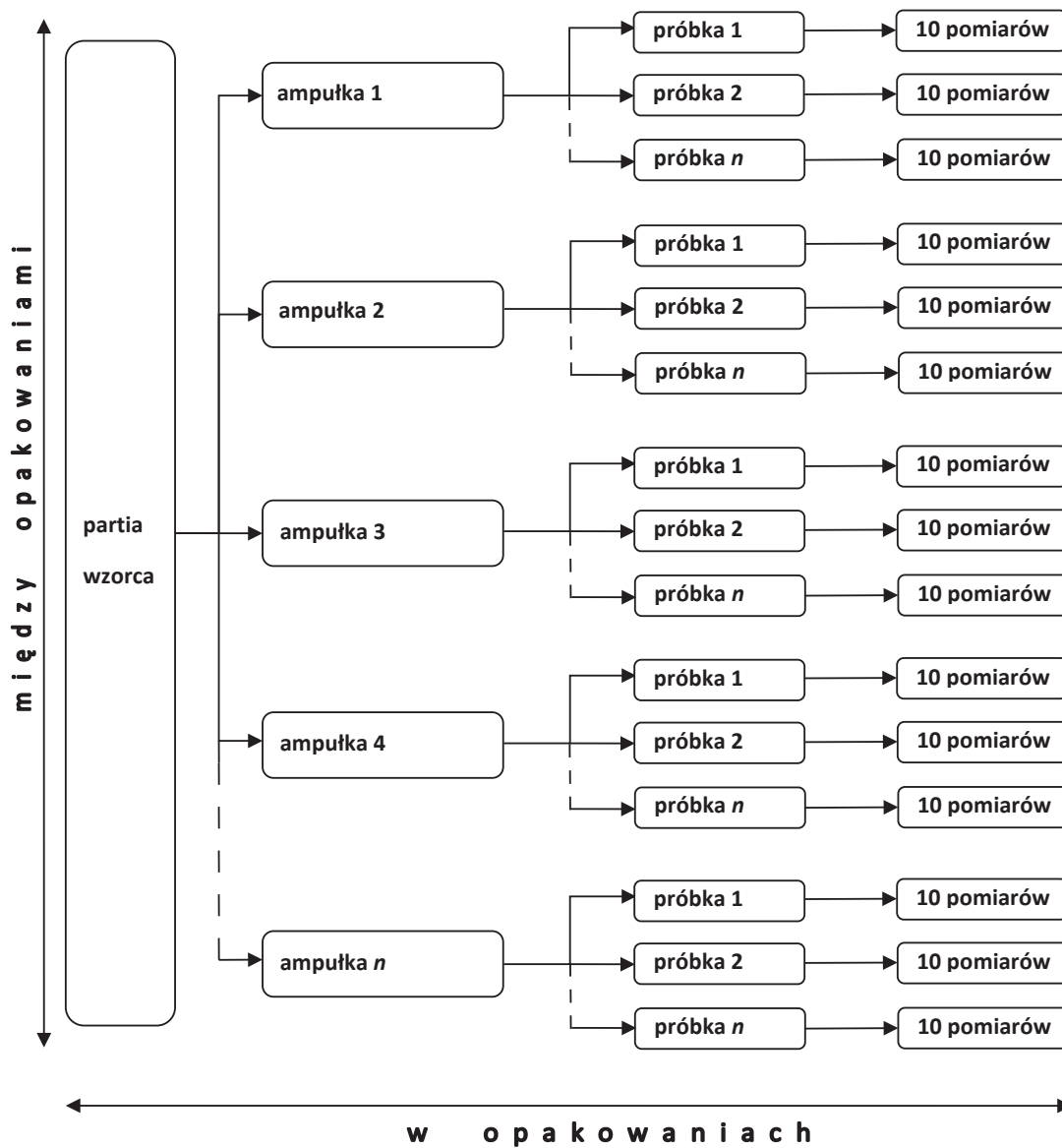
Wzorzec z opakowania zbiorczego dzieli się na mniejsze porcje, przelewa i zatapia w ampułkach. Ampułki przechowuje się w miejscu bez dostępu światła, zabezpieczone przed uszkodzeniem [7].

Schemat pobierania próbek

W celu przeprowadzenia analizy jednorodności oraz stabilności materiału odniesienia z badanej partii materiału wybrano reprezentatywny zestaw ampułek, z każdej ampułki pobrano komplet próbek do gęstościomierza i dla każdej próbki dokonano 10-krotnego pomiaru wartości gęstości, tak jak pokazano schematycznie na rys. 2. Przy badaniu jednorodności pomiary dla wszystkich ampułek wykonano w ciągu jednego dnia. W przypadku analizy stabilności procedura pobierania próbek wyglądała analogicznie, natomiast kolejne ampułki były mierzone w określonych odstępach czasowych.



■ Rys. 1. Wzorec gęstości konfekcjonowany w ampułkach



■ Rys. 2. Schemat pobierania próbek

Metoda pomiarowa

Pomiary gęstości przeprowadzono w temperaturze 20 °C za pomocą wzorcowego gęstościomierza oscylacyjnego typu DMA 5000 zgodnie z „Instrukcją wzorcowania – Wyznaczanie gęstości cieczy na stanowisku gęstościomierzy oscylacyjnych” [8].

Obliczenia wykonano za pomocą arkusza kalkulacyjnego Excel z wykorzystaniem dostępnych formuł i narzędzi. Opracowany do celów niniejszej pracy arkusz kalkulacyjny zwalidowano poprzez wykonanie obliczeń powtórnie za pomocą odrębnie wprowadzonych wzorów podstawowych. W przypadku obliczeń wykonanych z użyciem dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji dodatkowo przeprowadzono walidację, wykorzystując przykład ze strony internetowej NIST (National Institute of Standards and Technology), w którym przedstawiono dane pomiarowe oraz wykonaną na ich podstawie tabelę dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji (two-way nested analysis of variance) [9]. Dane pomiarowe poddano obliczeniom

Tab. 2. Numery ampułek wybranych do oceny jednorodności partii n-heksanu

Numer pomiaru	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Numer ampułki	5	23	46	62	84	12	36	53	75	91

Tab. 3. Numery ampułek wybranych do oceny jednorodności partii n-heksanu

		Ampułki									
		5	23	46	62	84	12	36	53	75	91
Próbka 1	1	0,659 718	0,659 718	0,659 716	0,659 715	0,659 715	0,659 719	0,659 715	0,659 715	0,659 716	0,659 715
	2	0,659 718	0,659 717	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 718	0,659 715	0,659 714	0,659 716	0,659 715
	3	0,659 718	0,659 717	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 718	0,659 715	0,659 714	0,659 716	0,659 715
	4	0,659 718	0,659 718	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 718	0,659 715	0,659 715	0,659 718	0,659 715
	5	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 715	0,659 717	0,659 719	0,659 715	0,659 715	0,659 717	0,659 715
	6	0,659 717	0,659 718	0,659 718	0,659 716	0,659 717	0,659 719	0,659 719	0,659 717	0,659 719	0,659 718
	7	0,659 717	0,659 718	0,659 718	0,659 715	0,659 718	0,659 719	0,659 718	0,659 717	0,659 719	0,659 718
	8	0,659 719	0,659 718	0,659 719	0,659 714	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 717	0,659 718	0,659 717
	9	0,659 718	0,659 718	0,659 717	0,659 717	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 716	0,659 718	0,659 717
	10	0,659 719	0,659 718	0,659 718	0,659 716	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 717	0,659 717	0,659 718
Próbka 2	1	0,659 720	0,659 717	0,659 716	0,659 716	0,659 717	0,659 719	0,659 715	0,659 715	0,659 716	0,659 716
	2	0,659 723	0,659 716	0,659 716	0,659 716	0,659 716	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 716	0,659 716
	3	0,659 723	0,659 716	0,659 717	0,659 716	0,659 717	0,659 719	0,659 715	0,659 716	0,659 717	0,659 716
	4	0,659 723	0,659 716	0,659 716	0,659 717	0,659 718	0,659 718	0,659 715	0,659 716	0,659 716	0,659 716
	5	0,659 724	0,659 715	0,659 717	0,659 716	0,659 719	0,659 719	0,659 715	0,659 715	0,659 716	0,659 716
	6	0,659 724	0,659 717	0,659 717	0,659 716	0,659 718	0,659 720	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 718
	7	0,659 724	0,659 717	0,659 718	0,659 716	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 719	0,659 718	0,659 717
	8	0,659 724	0,659 718	0,659 718	0,659 716	0,659 719	0,659 719	0,659 717	0,659 719	0,659 717	0,659 717
	9	0,659 724	0,659 718	0,659 716	0,659 717	0,659 719	0,659 720	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 718
	10	0,659 721	0,659 718	0,659 717	0,659 717	0,659 719	0,659 720	0,659 719	0,659 719	0,659 719	0,659 718

w walidowanym arkuszu i otrzymano takie same wyniki, jakie udostępnił NIST.

Niepewność CRM

Niepewność wartości wielkości certyfikowanej u_{CRM} jest kombinacją wielu składowych [2]. Niepewność ta może być wyrażona następującym równaniem:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{stab}^2} \quad (1)$$

gdzie:

u_{char} – niepewność standardowa związana z wyznaczeniem charakterystyki metrologicznej,

u_{hom} – niepewność standardowa związana z jednorodnością partii materiału,

u_{stab} – niepewność standardowa związana ze stabilnością partii materiału.

Niejednorodność i niestabilność materiału mogą wnosić istotny wkład do niepewności wartości wielkości certyfikowanej, a wielkość tego wkładu decyduje o przydatności materiału odniesienia.

W kolejnych rozdziałach niniejszej pracy dokonano statystycznej oceny jednorodności i stabilności partii n-heksanu oraz oszacowano ich udział w całkowitej niepewności odtwarzanej przez n-heksan wartości gęstości.

		Ampułki									
		5	23	46	62	84	12	36	53	75	91
Próbka 3	1	0,659 720	0,659 716	0,659 717	0,659 718	0,659 717	0,659 718	0,659 716	0,659 715	0,659 715	0,659 716
	2	0,659 720	0,659 717	0,659 717	0,659 718	0,659 716	0,659 718	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 716
	3	0,659 720	0,659 717	0,659 716	0,659 718	0,659 717	0,659 718	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 718
	4	0,659 721	0,659 718	0,659 717	0,659 719	0,659 717	0,659 718	0,659 717	0,659 716	0,659 716	0,659 717
	5	0,659 721	0,659 717	0,659 716	0,659 718	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 717	0,659 716	0,659 717
	6	0,659 721	0,659 719	0,659 717	0,659 718	0,659 718	0,659 719	0,659 719	0,659 717	0,659 718	0,659 719
	7	0,659 722	0,659 719	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 720	0,659 719	0,659 718	0,659 716	0,659 719
	8	0,659 720	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 720	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 719
	9	0,659 722	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 719	0,659 720	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 719
	10	0,659 721	0,659 719	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 720	0,659 718	0,659 719	0,659 718	0,659 719

Analiza jednorodności

Niepewność składowa u_{hom} , związana z jednorodnością partii materiału, może być rozłożona na dwa komponenty:

$$u_{\text{hom}} = \sqrt{u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{wb}}^2} \quad (2)$$

gdzie:

u_{bb} – niepewność standardowa związana z jednorodnością między ampułkami,

u_{wb} – niepewność standardowa związana z jednorodnością wewnątrz ampułki.

Wybór próbek

Do analizy jednorodności między ampułkami wybrano reprezentatywny zestaw 10 ampułek, stanowiący 10 % omawianej partii (zgodnie z zaleceniem Przewodnika [2]). Wybór ampułek przeprowadzono w następujący sposób: partię materiału podzielono na 10 równych części według lokalizacji w opakowaniu zbiorczym, a następnie z każdej części wybrano losowo jedną ampułkę. Minimalną liczbę próbek, pobraną z każdej ampułki, oszacowano na podstawie mocy testu przy poziomie ufności 95 %.

Liczbę ampułek do analizy jednorodności wewnątrz pojedynczej ampułki oraz liczbę próbek z każdej ampułki należy wybrać w taki sposób, aby uzyskać co najmniej 5 stopni swobody podczas opracowywania wyników [2]. Ponieważ z jednej ampułki ze wzorcem gęstości można pobrać nie więcej niż 5 próbek, co daje jedynie 4 stopnie swobody, należało zwiększyć liczbę ampułek. Ostatecznie eksperyment przeprowadzono, wykorzystując te same dane pomiarowe, które posłużyły do oceny jednorodności między ampułkami.

Do badania jednorodności z badanej partii wybrano 10 ampułek, z każdej ampułki pobrano po 3 próbki i dla każdej próbki dokonano 10-krotnego pomiaru wartości gęstości, tak jak pokazano schematycznie na rys. 2.

Do opracowania wyników wykorzystano metodę dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji, która

posłużyła do oszacowania składowych niepewności związanych z jednorodnością między ampułkami oraz z jednorodnością wewnątrz ampułki.

Sposób przeprowadzenia pomiarów

Analiza jednorodności między ampułkami ma na celu dostarczenie informacji na temat różnic gęstości, wynikających z niejednorodności partii materiału, ale także na temat możliwych trendów wynikających z procesu zamykania ampułek, które mogą być przyczyną niejednorodności. Ampułki powinny być mierzone w innej kolejności niż ich kolejność w partii materiału. Takie podejście umożliwia zidentyfikowanie ewentualnego trendu, związanego z dryfem przyrządu pomiarowego podczas wykonywania pomiarów, a w przypadku istnienia takiego trendu, zastosowanie poprawki w celu wyeliminowania jego wpływu na wyniki pomiarowe.

Z badanej partii materiału wylosowano ampułki o numerach: 5, 12, 23, 36, 46, 53, 62, 75, 84, 91. W tab. 2 podano kolejność, w jakiej ampułki zostały zmierzone.

Pomiary do analizy jednorodności zostały wykonane w warunkach powtarzalności: w ciągu jednego dnia, przez jednego operatora oraz z użyciem jednego gęstościomierza oscylacyjnego.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 3.

Opracowanie wyników pomiarów

Wyniki pomiarów gęstości dla poszczególnych ampułek w kolejności wykonywania pomiarów przedstawiono na wykresie (rys. 3). Na wykresie widać, że wyniki układają się w sposób losowy (wyjątek może stanowić pierwszy pomiar).

W celu potwierdzenia losowego charakteru rozrzutu wartości zmierzonej cechy przeprowadzono analizę istotności statystycznej współczynnika nachylenia zależności liniowej dopasowanej do danych pomiarowych [10].

Zależność liniową opisuje równanie

$$y_i = b_1 x_i + b_0 + \varepsilon \quad (3)$$

Tab. 4. Dwuczynnikowa zagnieżdżona analiza wariancji [9]

Źródło zmienności	Sumy kwadratów	Stopnie swobody	Średnie kwadraty	F
Czynnik A	$SSA = bn \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{y})^2$	$a - 1$	$MSA = \frac{SSA}{a - 1}$	$F = \frac{MSA}{MSB}$
Czynnik B (czynnik A)	$SSB = n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$a(b - 1)$	$MSB = \frac{SSB}{a(b - 1)}$	$F = \frac{MSB}{MSE}$
W obrębie podgrup	$SSE = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2$	$ab(n - 1)$	$MSE = \frac{SSE}{ab(n - 1)}$	
Ogólna	$SST = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y})^2$	$abn - 1$		

gdzie:

- y_i – wartość gęstości materiału w ampułce,
- b_1 – współczynnik nachylenia prostej,
- b_0 – wartość przecięcia prostej z osią y ,
- ε – powtarzalność (błędy losowe).

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad (5)$$

gdzie a to liczba ampułek, ($a = 10$)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^a x_i}{a} \quad (6)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^a y_i}{a} \quad (7)$$

Dryf przyrządu pomiarowego

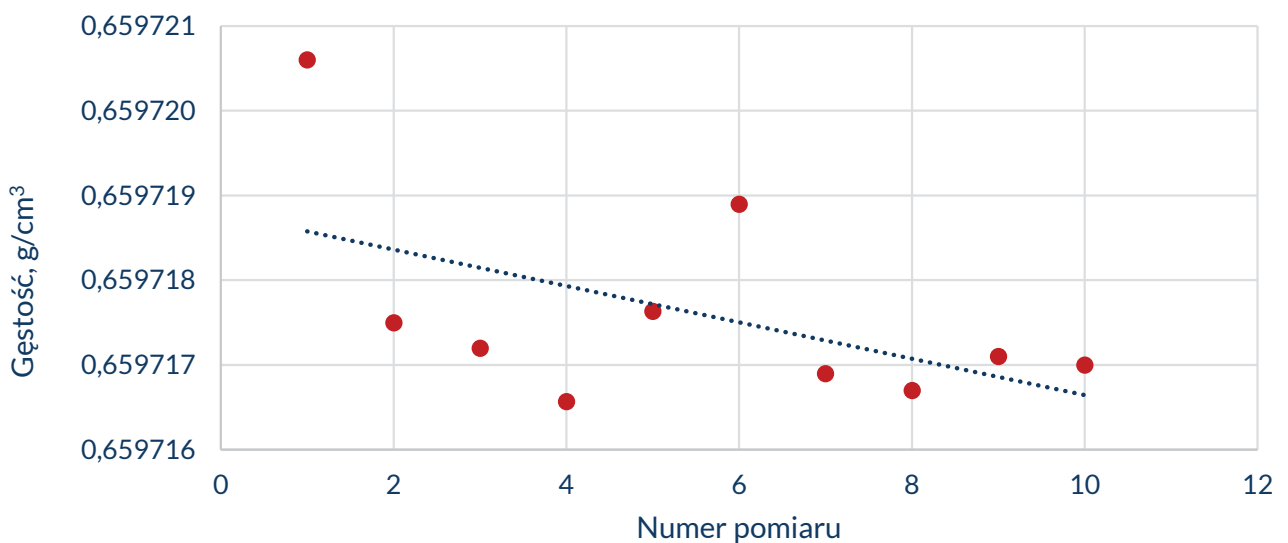
W przypadku analizy trendu związanego z dryfem gęstościomierza x_i oznacza numer pomiaru (tab. 2).

Wartości współczynników b_1 i b_0 wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów, w wariancie regresji liniowej zwykłej, stosując równania:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^a (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^a (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

Odchylenie standardowe współczynnika nachylenia s_{b_1} obliczono za pomocą równania:

$$s_{b_1} = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^a (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8)$$



Rys. 3. Wykres wartości gęstości dla ampułek zgodnie z kolejnością wykonywania pomiarów

Tab. 5. Wyniki dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji dla n-heksanu

Źródło zmienności	Sumy kwadratów	Stopnie swobody	Średnie kwadraty	F	F _{kryt}
Ampułka	$4,15 \times 10^{-10}$	9	$4,61 \times 10^{-11}$	4,12	2,39
Próbka (ampułka)	$2,24 \times 10^{-10}$	20	$1,12 \times 10^{-11}$	9,31	1,61
W obrębie	$3,25 \times 10^{-10}$	270	$1,20 \times 10^{-12}$		
Razem	$9,63 \times 10^{-10}$	299			

gdzie:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^a (y_i - b_1 x_i - b_0)^2}{a-2}} \quad (9)$$

Otrzymano następujące wartości współczynnika b_1 i jego odchylenia standardowego s_{b_1} :

$$b_1 = -2,15 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3 \text{ oraz } s_{b_1} = 1,23 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3.$$

Następnie postawiono hipotezę zerową H_0 zakładającą, że obserwowane nachylenie krzywej nie jest istotne przy prawdopodobieństwie 95 %, wobec hipotezy alternatywnej H_a zakładającej, że obserwowane nachylenie jest istotne:

$$H_0: b_1 = 0$$

$$H_a: b_1 \neq 0$$

Wartość statystyki $t = 1,74$ wyznaczono za pomocą równania:

$$t = \frac{|b_1|}{s_{b_1}} \quad (10)$$

Wartość krytyczna $t_{kryt} = 2,31$ została odczytana z tabeli rozkładu t -Studenta (wariant dwustronny testu) dla 8 stopni swobody i poziomu ufności 95 %.

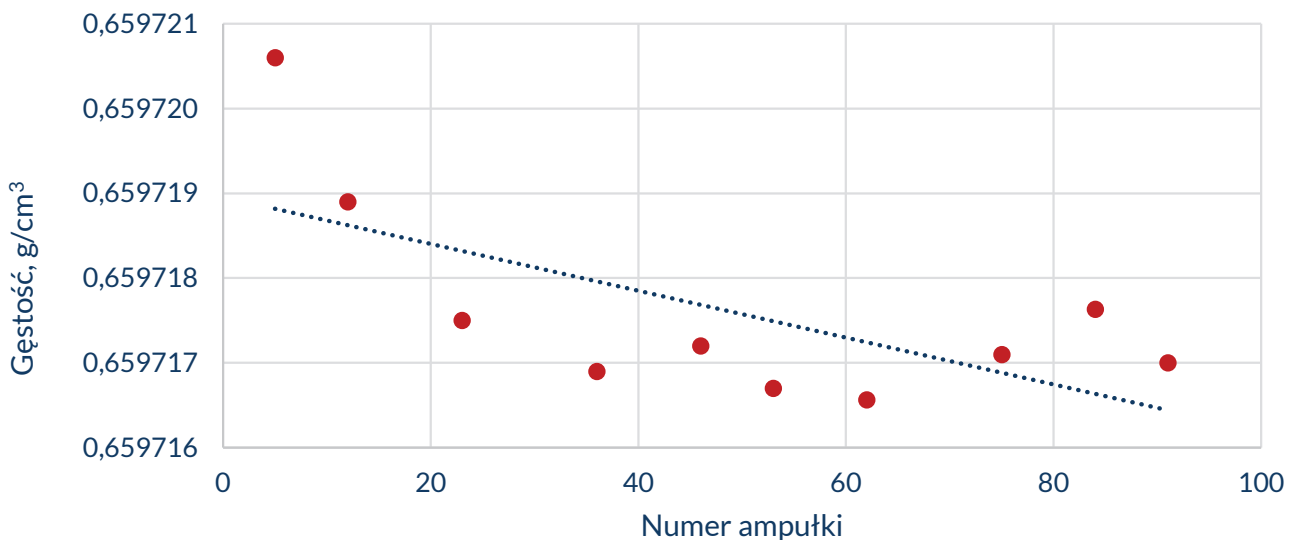
Obszar odrzucenia stanowią przedziały:

$$(-\infty, -t_{kryt}) \cup (t_{kryt}, \infty)$$

Wartość statystyki t znajduje się poza obszarem odrzucenia, więc brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Na tej podstawie dalszą analizę jednorodności wykonano dla wyników niewykazujących trendu związanego z dryfem gęstościomierza. Istnienie dryfu przyrządu pomiarowego z reguły powoduje zawyżenie wariancji związanej ze zróżnicowaniem wyników, dlatego w przypadku jego istnienia dalsza analiza byłaby bardziej złożona i wymagałaby uwzględnienia odpowiedniej poprawki.

Trend związany z procesem konfekcjonowania

Naniesienie na wykres wartości gęstości dla ampułek w kolejności ich zamykania pozwala wizualnie ocenić, czy proces konfekcjonowania miał wpływ na jednorodność między ampułkami. Analizując wykres na rys. 4,



■ Rys. 4. Wykres wartości gęstości dla ampułek zgodnie z kolejnością w partii materiału

Tab. 6. Dane pomiarowe do oceny stabilności długoterminowej n-heksanu

Data pomiaru	Wartość średnia gęstości n-heksanu kg/m ³
17.12.2010	659,577
27.07.2011	659,579
05.07.2012	659,585
25.10.2013	659,572
23.01.2014	659,580
28.01.2015	659,578
07.04.2015	659,580
28.08.2015	659,583
28.08.2015	659,584
10.06.2016	659,584
14.06.2016	659,583
07.09.2016	659,584
07.09.2016	659,583
26.07.2017	659,579

przedstawiający graficzną interpretację danych pomiarowych dla tak uszeregowanych ampułek, należy stwierdzić, że w początkowej fazie konfekcjonowania istnieje trend, który może być przyczyną niejednorodności partii materiału.

Istotność tego trendu sprawdzono, dopasowując model liniowy do danych pomiarowych, a następnie przeprowadzając test statystyczny na zachodzenie liniowego związku. Analogicznie, jak poprzednio, zależność liniową opisuje równanie (3). W przypadku analizy trendu, związanego z konfekcjonowaniem, x_i oznacza numer ampułki (tab. 2) w partii materiału.

Wartość współczynnika nachylenia prostej b_1 wyznaczono za pomocą równania (4), natomiast odchylenie standardowe współczynnika nachylenia s_{b_1} obliczono przy użyciu równania (8), otrzymując następujące wartości: $b_1 = -2,76 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^3$ i $s_{b_1} = 1,10 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^3$. Następnie postawiono hipotezy:

$$H_0: b_1 = 0$$

$$H_a: b_1 \neq 0$$

Wartość statystyki t , wyznaczona na podstawie równania (10), w tym przypadku wynosi 2,52, a wartość krytyczna $t_{kryt} = 2,31$ (dla 8 stopni swobody i poziomu ufności 95 %).

Ponieważ wartość statystyki t znajduje się w obszarze odrzucenia, odrzucono hipotezę zerową i przyjęto, że wyniki pomiarów wykazują istnienie trendu w miarę przebiegu procesu zamykania ampułek.

Należy pamiętać, że analiza trendu nie jest źródłem informacji na temat funkcyjnej postaci zmiany wartości certyfikowanej w partii materiału, ponieważ zmiana ta niekoniecznie musi być liniowa. Analizę trendu wykonuje się w celu stwierdzenia, czy w partii materiału istnieje tendencja do jednokierunkowej (rosnącej lub malejącej) zmiany wartości certyfikowanej w miarę postępu procesu konfekcjonowania.

Istnienie trendu związanego z procesem konfekcjonowania nie oznacza, że materiał nie nadaje się do użytku. Może on nadal być użyteczny, jeśli obserwowany trend jest uwzględniony w niepewności wartości certyfikowanej, a wielkość tej niepewności jest nadal akceptowalna z punktu widzenia użyteczności materiału odniesienia.

Szacowanie niepewności związanej z jednorodnością

Czynnikami różnicującymi uzyskane wyniki pomiarów gęstości (tab. 3) są:

- czynnik A (ampułka),
- czynnik B (próbka), zagnieżdżony w obrębie czynnika A (ampułka),
- powtarzalność (błędy losowe).

Zmienność uzyskanych wyników opisuje równanie:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_{j(i)} + \varepsilon_{ijk} \quad (11)$$

Tab. 7. Dane pomiarowe do oceny stabilności krótkoterminowej n-heksanu

Czynnik	Gęstość n-heksanu g/cm ³			
	0 dni	po 5 dniach	po 12 dniach	po 19 dniach
naświetlenie	0,659 718	0,659 715	0,659 722	0,659 717
temp. 40 °C	0,659 718	0,659 716	0,659 721	0,659 719
temp. 5 °C	0,659 718	0,659 716	0,659 719	0,659 718
poniżej 0 °C	0,659 718	0,659 717	0,659 724	0,659 718

gdzie:

μ – wartość prawdziwa,
 α_i – wartość zmierzona zróżnicowana efektem czynnika A,
 $\beta_{j(i)}$ – wartość zmierzona zróżnicowana efektem czynnika B zagnieżdżonego w obrębie czynnika A,
 ε_{ijk} – składnik losowy związany z wpływem działania przyczyn przypadkowych.

Do zbadania istotności różnic między ampułkami oraz między próbkami zagnieżdżonymi w obrębie ampułek wykorzystano metodę dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji.

W analizie wariancji rozproszenie wszystkich wyników wyrażone jest jako ogólna suma kwadratów i oznaczone symbolem SST [9]. Ogólną sumę kwadratów SST można rozłożyć na kilka składowych opisujących rozproszenie wyników na poszczególnych poziomach czynników A i B oraz wynikające z przyczyn losowych:

$$SST = SSA + SSB + SSE \quad (12)$$

gdzie:

SST – ogólna suma kwadratów,
 SSA – rozproszenie średnich, uzyskanych dla poszczególnych poziomów czynnika A, wokół średniej ogólnej ze wszystkich wyników,
 SSB – rozproszenie średnich, uzyskanych dla poszczególnych poziomów czynnika A i czynnika B, wokół średnich uzyskanych na poszczególnych poziomach czynnika A,
 SSE – rozproszenie wyników w obrębie podgrup (wyraża zmienność losową).

Podział ogólnej sumy kwadratów na powyższe składowe pozwala na odseparowanie od siebie poszczególnych oddziaływań, które wnoszą wkład do niepewności CRM.

Wyrażenia na poszczególne sumy kwadratów oraz średnie kwadraty podano w tab. 4, gdzie:

a – liczba wszystkich poziomów czynnika A (liczba ampułek), $a = 10$,

b – liczba wszystkich poziomów czynnika B (liczba próbek z pojedynczej ampułki), $b = 13$,

n – liczba wyników dla danego i -tego poziomu czynnika A i j -tego poziomu czynnika B (liczba pomiarów dla pojedynczej próbki), $n = 10$,

\bar{y} – średnia ogólna,

\bar{y}_{ij} – średnia w obrębie i -tego poziomu czynnika A i j -tego poziomu czynnika B,

\bar{y}_i – średnia w obrębie i -tego poziomu czynnika A,

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}}{abn} \quad (13)$$

$$\bar{y}_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n y_{ijk}}{n} \quad (14)$$

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}}{bn} \quad (15)$$

W przypadku nierównolicznych serii pomiarów dla kolejnych poziomów czynnika (np. gdy odrzuci się wyniki pomiarów obarczone błędami grubymi i otrzyma się różną liczbę pomiarów w poszczególnych próbkach lub różną liczbę próbek w poszczególnych ampułkach) stosuje się analizę wariancji w układzie nie zrównoważonym, gdzie wzory przybierają bardziej złożoną postać [11].

W tab. 5 przedstawiono wartości parametrów dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji uzyskane dla n-heksanu (tab. 3).

Istotność różnic między średnimi gęstościami w ampułkach oraz między średnimi gęstościami w próbkach, zagnieżdżonych w obrębie ampułek, zbadano za pomocą dwóch testów statystycznych. W pierwszym teście postawiono hipotezy zerową i alternatywną:

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_i = \dots = \alpha_a = 0,$$

$$H_a: \text{nie wszystkie } \alpha_i = 0.$$

Obszar odrzucenia: (F_{kryt}, ∞) (wartość $F_{kryt} = 2,39$ odczytano z tablic rozkładu F -Snedecora dla poziomu ufności 95 %).

Ponieważ wartość statystyki $F = 4,12$, wyznaczona na poziomie zróżnicowania wyników ze względu na ampułki, znajduje się w obszarze odrzucenia, więc średnie gęstości we wszystkich ampułkach nie są równe. Istnieją ampułki,

Tab. 8. Wartości współczynników i ich odchyłeń dla grup ampułek narażonych na działanie poszczególnych czynników

Czynnik	naświetlenie	temp. 40 °C	temp. 5 °C	poniżej 0 °C
$b_1/$ (g/cm ³)	$6,80 \times 10^{-8}$	$1,31 \times 10^{-7}$	$5,34 \times 10^{-8}$	$1,07 \times 10^{-7}$
$s_{b_1/}$ (g/cm ³)	$2,47 \times 10^{-7}$	$1,52 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$	$2,63 \times 10^{-7}$

Tab. 9. Wartości statystyk t dla grup ampułek narażonych na działanie poszczególnych czynników

Czynnik	naświetlenie	temp. 40 °C	temp. 5 °C	poniżej 0 °C
t	0,28	0,86	0,53	0,41

Tab. 10. Budżet niepewności

	u_{char}	0,000 010 g/cm ³
u_{hom}	u_{bb}	0,000 001 g/cm ³
	u_{wb}	0,000 001 g/cm ³
u_{stab}	u_{lts}	0,000 001 g/cm ³
	u_{sts}	–

w których wartość gęstości wzorca różni się istotnie od pozostałych, o czym wiadomo już z analizy trendu, związanej z konfekcjonowaniem. Materiał nie jest jednorodny.

W celu zbadania istotności różnic między próbkami, zagnieżdżonymi w obrębie ampułek, postawiono hipotezy:

$H_0: \beta_{j(i)} = 0$ dla wszystkich, $i = 1, \dots, a$ oraz $j = 1, \dots, b$

H_a : nie wszystkie $\beta_{j(i)} = 0$.

Obszar odrzucenia: (F_{kryt}, ∞) (wartość $F_{kryt} = 1,61$ odczytano z tablic rozkładu F -Snedecora dla poziomu ufności 95 %).

Ponieważ wartość statystyki $F = 9,31$, wyznaczona na poziomie zróżnicowania wyników ze względu na próbki zagnieżdżone w obrębie ampułek, znajduje się w obszarze odrzucenia, więc materiał nie jest jednorodny wewnątrz ampułek.

W oparciu o dane w tab. 5 obliczono za pomocą równania (16) niepewność standardową u_{bb} , związaną z niejednorodnością między ampułkami:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MSA - MSB}{bn}} \quad (16)$$

Niepewność ta wynosi: $u_{bb} = 0,000 001$ g/cm³.

W oparciu o dane w tab. 5 obliczono za pomocą równania (17) niepewność standardową u_{wb} , związaną z niejednorodnością wewnątrz ampułki:

$$u_{wb} = \sqrt{\frac{MSB - MSE}{n}} \quad (17)$$

Niepewność ta wynosi: $u_{wb} = 0,000 001$ g/cm³.

Niepewność związana z jednorodnością n-heksanu

Składowa niepewności, związana z jednorodnością n-heksanu, oszacowana za pomocą równania (2), wynosi: $u_{hom} = 0,000 001$ g/cm³.

W literaturze [12, 13 i 14] przedstawione są inne podejścia stosowane przy szacowaniu niepewności związanej z jednorodnością materiału odniesienia.

Analiza stabilności

Niepewność standardowa, związana ze stabilnością partii materiału, może być rozłożona na dwie składowe:

$$u_{stab} = \sqrt{u_{lts}^2 + u_{sts}^2} \quad (18)$$

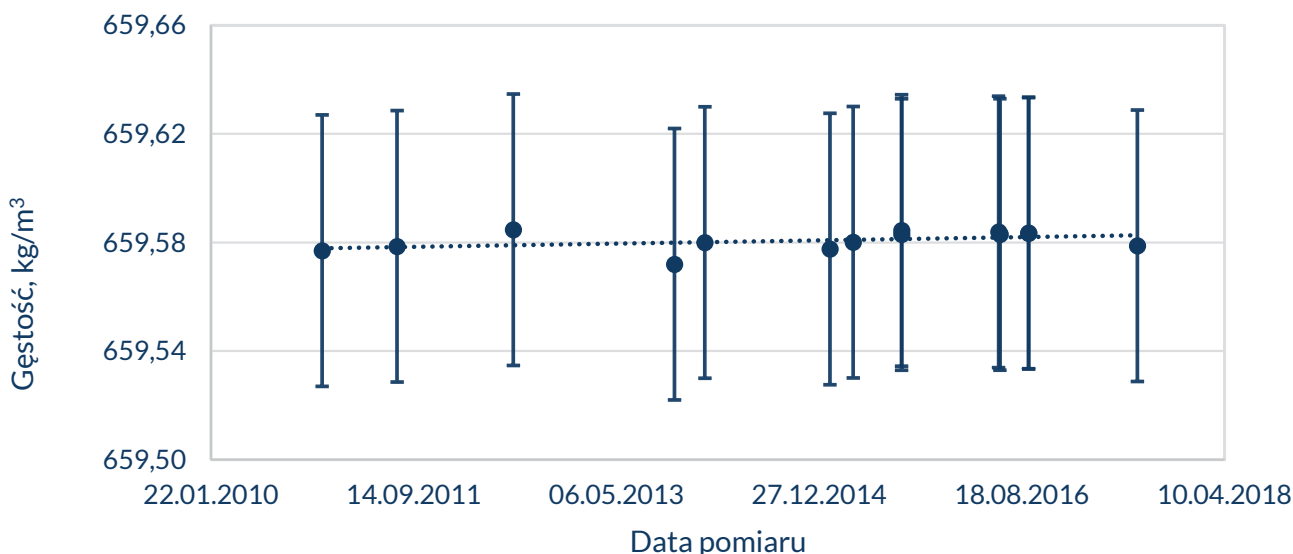
gdzie:

u_{lts} – niepewność standardowa związana ze stabilnością długoterminową,

u_{sts} – niepewność standardowa związana ze stabilnością krótkoterminową.

Ponieważ analiza stabilności krótkoterminowej ma na celu potwierdzenie, że nie istnieje istotny wpływ warunków transportu na wartość gęstości n-heksanu, a w przypadku ewentualnego istnienia tego wpływu – narzucenie takich warunków transportu, które nie będą wpływały na zmianę wartości gęstości n-heksanu, to w szacowaniu niepewności pomija się składową u_{sts} i równanie (18) upraszcza się do postaci:

$$u_{stab} = u_{lts} \quad (19)$$



Rys. 5. Gęstość materiału odniesienia w temperaturze 20 °C w poszczególnych punktach monitorowania stabilności długoterminowej. Punkty eksperymentalne reprezentują wartości średnie wraz z niepewnościami rozszerzonymi. Linie przerywane reprezentują dopasowanie punktów eksperymentalnych do modelu zależności liniowej

Pomiary stabilności zostały wykonane w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej.

Stabilność długoterminowa

Stabilność długoterminową n-heksanu monitorowano przez cały okres istnienia badanej partii materiału. Partia była przechowywana w warunkach otoczenia panujących w laboratorium. W wyznaczonych punktach pomiarowych monitorowania stabilności losowano z partii ampułkę i wyznaczano wartość średnią gęstości dla tej ampułki. Wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 6.

Na rys. 5 przedstawiono graficznie uzyskane wyniki pomiarów gęstości w zależności od czasu wykonania pomiaru. Ze wstępnej oceny wykresu można wysnuć wniosek, iż badana partia wzorca gęstości nie wykazuje tendencji do jednokierunkowej zmiany wartości gęstości wraz z upływem czasu. Aby potwierdzić przypuszczenie o stabilności partii, przeprowadzono analizę istotności statystycznej współczynnika nachylenia zależności liniowej dopasowanej do danych pomiarowych [10].

Zależność liniową wyznaczono zgodnie z równaniem (3). W tym przypadku symbole oznaczają:

- x_i – data pomiaru,
- y_i – wartość gęstości,
- b_1 – współczynnik nachylenia prostej,
- b_0 – wartość przecięcia prostej z osią y ,
- ε – powtarzalność (błędy losowe).

Wartości współczynników b_1 i b_0 wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów w wariancie regresji liniowej zwykłej, stosując równania (4) i (5), gdzie:

i – numeruje poszczególne punkty pomiarowe monitorowania stabilności w czasie, od 1 do a ,

a – liczba wszystkich punktów pomiarowych monitorowania stabilności.

Odchylenie standardowe współczynnika nachylenia prostej s_{b_1} obliczono na podstawie równania (8) i otrzymano następujące wartości współczynnika b_1 i jego odchylenia standardowego s_{b_1} : $b_1 = 1,92 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ oraz $s_{b_1} = 1,29 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$. Następnie sformułowano hipotezę zerową H_0 zakładającą, że obserwowane nachylenie krzywej nie jest istotne przy prawdopodobieństwie 95 %, wobec hipotezy alternatywnej H_a zakładającej, że obserwowane nachylenie jest istotne:

$$H_0: b_1 = 0$$

$$H_a: b_1 \neq 0$$

Wartość statystyki $t = 1,48$ wyznaczono za pomocą równania (10). Wartość krytyczna $t_{kryt} = 2,18$ została odczytana z tabeli rozkładu t -Studenta (wariant dwustronny testu) dla 12 stopni swobody i poziomu ufności 95 %.

Obszar odrzucenia stanowią przedziały:

$$(-\infty, -t_{kryt}) \text{ i } (t_{kryt}, \infty).$$

Ponieważ wartość statystyki t znajduje się poza obszarem odrzucenia, brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej zakładającej, że pomiary nie wykazują zależności liniowej w miarę upływu czasu. Badany wzorec jest stabilny. W przypadku gdy wzorec okazałby się niestabilny, należałoby przedsięwziąć odpowiednie działania. Problem niestabilności można rozwiązać na jeden z możliwych sposobów:

- skrócić termin ważności materiału odniesienia tak, aby zmiana wartości wielkości certyfikowanej w czasie ważności materiału odniesienia była technicznie nieistotna,

- zwiększyć niepewność CRM poprzez uwzględnienie zmiany wartości wielkości certyfikowanej w czasie ważności materiału odniesienia,
- wartość certyfikowaną i jej niepewność podać jako funkcję czasu,
- ewentualnie zastosować kombinację powyższych możliwości,
- można także rozpatrzyć zaniechanie certyfikacji tego materiału.

W przypadku wzorca gęstości, dla którego trend związany z niestabilnością okazał się nieistotny, oszacowano niepewność, związaną z możliwą niestabilnością wzorca, zgodnie z równaniem:

$$u_{\text{ITS}} = s_{b_1} (t_{m_1} + t_{\text{cert}}) \quad (20)$$

gdzie:

t_{m_1} – okres czasu pomiędzy wyznaczeniem wartości wielkości certyfikowanej a pierwszym punktem pomiarowym monitorowania stabilności (pół roku),

t_{cert} – okres ważności CRM deklarowany w świadectwie materiału odniesienia (rok).

Niepewność standardowa u_{ITS} , związana ze stabilnością długoterminową, wynosi:

$$u_{\text{ITS}} = 0,000\,001 \text{ g/cm}^3$$

Stabilność krótkoterminowa

Wytypowano cztery czynniki, które mogą wystąpić podczas transportu CRM do laboratorium klienta i które mogłyby mieć ewentualny wpływ na stabilność badanego wzorca gęstości:

- temperatura 40 °C,
- temperatura 5 °C,
- temperatura poniżej 0 °C,
- światło słoneczne.

Do badań wykorzystano 13 ampułek ze wzorcem, wybranych losowo z partii. Pierwszą ampułkę zmierzono na początku eksperymentu bez narażenia na jakikolwiek czynnik. Resztę ampułek podzielono na 4 grupy i każdą grupę, liczącą po 3 ampułki, poddano działaniu innego czynnika:

- pierwszą grupę umieszczono w suszarce w temperaturze 40 °C,
- drugą grupę umieszczono w lodówce, w której panowała temperatura 5 °C,
- trzecią grupę umieszczono w zamrażalniku,
- czwartą grupę umieszczono w nasłonecznionym miejscu.

Ponieważ, dotychczas, najdłuższy transport CRM do zagranicznego klienta trwał 10 dni, zaplanowano długość trwania eksperymentu na 19 dni. Po 5 dniach trwania eksperymentu wyjęto i poddano pomiarom pierwszą ampułkę

z każdej grupy. Kolejną ampułkę zmierzono 12 dnia trwania eksperymentu i ostatnią – 19 dnia.

W tab. 7 przedstawiono uzyskane wyniki gęstości dla poszczególnych ampułek z poszczególnych grup narażenia w zależności od czasu narażenia.

Wyniki pomiarów przedstawiono graficznie na rys. 6. Z wykresu wynika, że żaden z czynników nie wpływa na stabilność badanego materiału odniesienia. Wyniki oscylują wokół wartości średniej i nie wykazują tendencji do stałej zmiany gęstości w jednym kierunku wraz z upływem czasu narażenia na dany czynnik.

Powyższy wniosek udowodniono poprzez dopasowanie do danych pomiarowych modelu liniowego (dla każdej grupy ampułek), a następnie przeanalizowanie istotności statystycznej współczynnika nachylenia otrzymanej zależności liniowej [10].

Analogicznie jak w przypadku stabilności długoterminowej zależność liniową opisuje równanie (3).

Współczynniki nachylenia prostej b_1 wyznaczono za pomocą równania (4), natomiast ich odchylenia standardowe s_{b_1} obliczono na podstawie równania (8), których wartości przedstawiono w tab. 8.

Następnie sformułowano hipotezy zerową H_0 i alternatywną H_a :

$$H_0: b_1 = 0$$

$$H_a: b_1 \neq 0$$

Wartości statystyk t , wyznaczone dla poszczególnych grup ampułek na podstawie równania (10), przedstawiono w tab. 9.

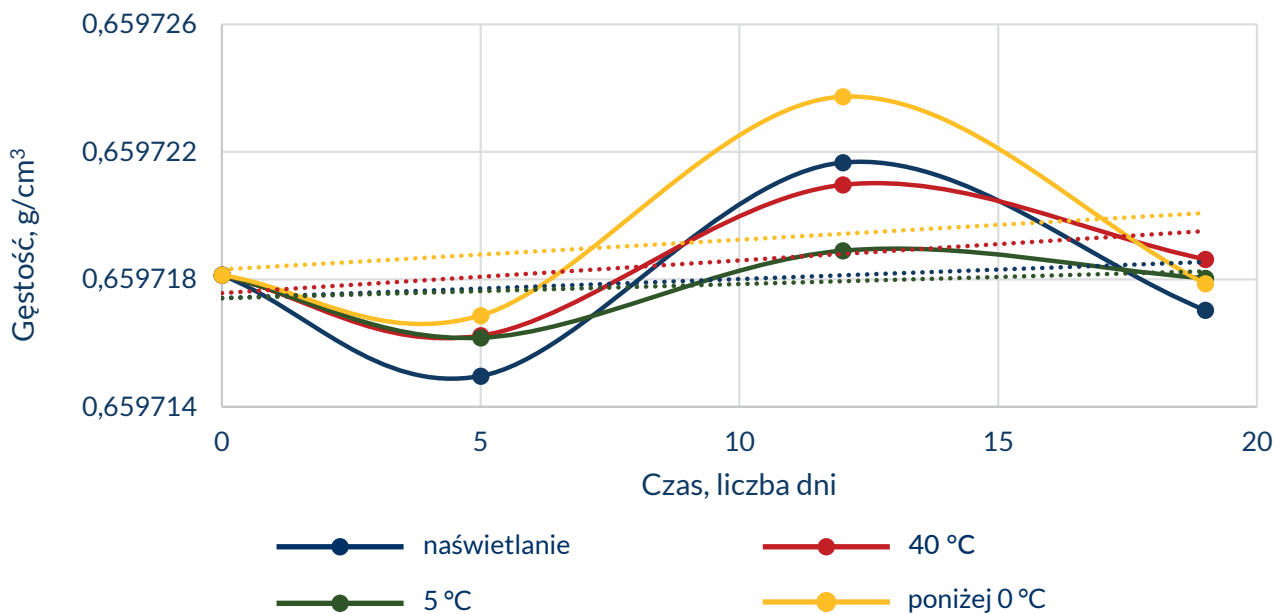
Wartość krytyczna $t_{\text{kryt}} = 4,30$ została odczytana z tabeli rozkładu t -Studenta (wariant dwustronny testu) dla 2 stopni swobody i poziomu ufności 95 %.

Obszar odrzucenia stanowią przedziały:

$$(-\infty, -t_{\text{kryt}}) \text{ i } (t_{\text{kryt}}, \infty).$$

Ponieważ wartość statystyki t znajduje się poza obszarem odrzucenia w każdym przypadku, brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej zakładającej, że pomiary nie wykazują zależności liniowej w miarę upływu czasu narażenia na którykolwiek czynnik. Wzorec jest stabilny w warunkach transportu.

Ponieważ warunki transportu nie przyczyniają się do istotnych zmian wartości gęstości, nie ma potrzeby uwzględniania ich wpływu na wartość niepewności wartości certyfikowanej. Składową związaną ze stabilnością krótkoterminową pomija się przy szacowaniu niepewności.



Rys. 6. Wykres wartości gęstości dla ampułek w zależności od czasu narażenia na dany czynnik

Niepewność związana ze stabilnością n-heksanu

Składowa niepewności, związana ze stabilnością n-heksanu, została oszacowana na podstawie równania (19) i wynosi:

$$u_{\text{stab}} = 0,000\,001 \text{ g/cm}^3$$

W literaturze [12, 15] przedstawione są dodatkowe informacje oraz inne podejścia stosowane przy ocenie stabilności materiału odniesienia.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania dostarczają informacji na temat wpływu jednorodności i stabilności n-heksanu na wartość niepewności wzorca. W tab. 10 zebrano składowe niepewności wchodzące do budżetu niepewności wartości gęstości certyfikowanej n-heksanu.

Niepewność rozszerzona n-heksanu, przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$ wynosi: $U = 0,000\,02 \text{ g/cm}^3$.

Uzyskane rezultaty potwierdzają, że n-heksan jest wzorcem dostatecznie jednorodnym i stabilnym, i może być stosowany do produkcji certyfikowanych materiałów odniesienia – ciekłych wzorców gęstości.

Bibliografia

- [1] PN-EN ISO 17034:2017. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.
- [2] PKN-ISO Guide 35:2018. Materiały odniesienia – Wytyczne dotyczące charakteryzowania oraz oceny jednorodności i stabilności.
- [3] PKN-ISO/IEC Guide 99:2010. Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM).
- [4] Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w polskiej administracji miar – Przewodnik.
- [5] Wzorce fizykochemiczne. Praca zbiorowa pod red. T. Plebańskiego. WNW Warszawa, 1979.
- [6] E. Lenard: Państwowy wzorec jednostki miary gęstości. Biuletyn GUM nr 3 (2007), s. 11-16.
- [7] Instrukcja postępowanie podczas sporządzania i przechowywania ciekłych materiałów odniesienia, znak systemowy IP1-M.D, wyd. 8 z dn. 04.01.2021 r.
- [8] Instrukcja wzorcowania – Wyznaczanie gęstości cieczy na stanowisku gęstościomierzy oscylacyjnych, znak systemowy IW5-M.D, wyd. 8 z dn. 04.01.2021 r.
- [9] Engineering Statistics Handbook. Strona internetowa NIST: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/ppc/section2/ppc233.htm>
- [10] W. Hyk, Z. Stojek: Analiza statystyczna w laboratorium. Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2016.
- [11] A. M. H. Van der Veen, J. Pauwels: Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 1.

Principles of analysis of variance, , Accreditation and Quality Assurance, vol. 5 (2000), s. 464-469.

- [12] T. P. J. Linsinger, J. Pauwels, A. M. H. Van der Veen, H. Schimmel, A. Lamberty: Homogeneity and Stability of Reference Materials. Accreditation and Quality Assurance, vol. 6 (2001), s. 20-25.
- [13] S. L. R. Ellison: Homogeneity studies and ISO Guide 35:2006. Accreditation and Quality Assurance, vol. 20 (2015), s. 519-528.
- [14] A. M. H. Van der Veen, T. P. J. Linsinger, J. Pauwels: Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study. Accreditation and Quality Assurance, vol. 6 (2001), s. 26-30.
- [15] A. M. H. Van der Veen, T. P. J. Linsinger, A. Lamberty, J. Pauwels: Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 3. Stability study. Accreditation and Quality Assurance, vol. 6 (2001), s. 257-263.



Ewa Malejczyk

Absolwentka kierunków Technologia Chemiczna Politechniki Warszawskiej oraz Ochrona Środowiska Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, ukończyła Studium Podyplomowe w zakresie Metrologii Chemicznej na Uniwersytecie Warszawskim. Obecnie główny metrolog w Pracowni Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii w Głównym Urzędzie Miar. Specjalizuje się w pomiarach gęstości i objętości statycznej. Odbyła szkolenia w Krajowych Instytucjach Metrologicznych w IPQ w Portugalii oraz w PTB w Niemczech. Obecnie uczestniczy w dwóch międzynarodowych projektach badawczych EMPIR: 16RPT02 AlcoRef „Certified forensic alcohol reference materials” oraz 17RPT02 rhoLiq „Establishing traceability for liquid density measurements”.

Cykl porównań międzylaboratoryjnych w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu organizowanych przez GUM w 2021 roku

Series of interlaboratory comparisons in the field of calibration of breath alcohol analyzers organized by GUM in 2021

Piotr Janko
Główny Urząd Miar

Badania biegłości (PT) i porównania międzylaboratoryjne (ILC) są podstawowym narzędziem zewnętrznego zapewnienia jakości wyników w laboratoriach badawczych i wzorcujących. PT/ILC jako jedyne mogą dostarczyć obiektywnej i niezależnej całościowej oceny rezultatów działalności laboratorium. Udział w PT/ILC jest ważnym elementem potwierdzenia kompetencji technicznych i miarodajności wyników laboratorium i jest obowiązkowy dla laboratoriów akredytowanych oraz ubiegających się o akredytację wg PN-EN ISO/IEC 17025. Pracownia Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii Głównego Urzędu Miar (GUM) organizuje porównania międzylaboratoryjne w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu, zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17043. W 2021 roku przeprowadzony został cykl porównań, w którym wzięło udział osiem laboratoriów. W artykule omówiono zasady i przebieg porównań, uzyskane przez uczestników porównań wyniki wzorcowania analizatora Draeger Alcotest 9510 IR+EC w czterech punktach pomiarowych i ich ocenę zgodnie z przyjętym kryterium. Wszystkie laboratoria uczestniczące w porównaniach uzyskały wyniki zadowalające, potwierdzając deklarowaną niepewność. Szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów powinna być przeprowadzana przez laboratoria uczestniczące, także w przypadku uzyskania wyników zadowalających jako element rozpatrywania ryzyk i szans, i może stanowić podstawę do podjęcia działań zapobiegawczych i doskonalących lub też do weryfikacji i poprawienia zdolności pomiarowej.

Proficiency testing (PT) and interlaboratory comparisons (ILC) are basic tools of the external quality assurance in testing and calibration laboratories. Only PT/ILC can provide an objective and independent comprehensive assessment of results of laboratory activities. PT/ILC plays an important role in confirmation of technical competence and validity of measurement results. The participation PT/ILC is mandatory for laboratories accredited or applying for accreditation to ISO/IEC 17025. Physicochemical Standards Section of Chemistry Laboratory of the Central Office of Measures (GUM) provides interlaboratory comparisons in the field of calibration of breath alcohol analyzers according to the ISO/IEC 17043. Series of bilateral comparisons, in which GUM was a reference laboratory, were conducted in 2021. Eight laboratories participated in these comparisons. This paper presents general rules and a course of the comparisons, the results of calibration by participants of the Draeger Alcotest 9510 IR+EC analyzer in four test points and laboratory performance evaluation according to the accepted criteria. All eight laboratories participating in comparisons obtained satisfactory results and confirmed the declared uncertainty. A detailed evaluation of performance should be conducted by participating laboratory even though performance is satisfactory as a part of risk assessment because lessons learned may lead to implementation of preventive actions or improvements and may allow to verify and improve of the laboratory measurement capability.

Słowa kluczowe: porównania międzylaboratoryjne, ocena wyników uczestników, analizatory wydechu
Keywords: : interlaboratory comparisons, participants' performance evaluation, breath alcohol analyzers

Wprowadzenie

Wśród wielu przedsięwzięć jakie laboratoria podejmują dla zapewnienia miarodajności (ważności) wyników badań, pomiarów i wzorcowań ważną rolę odgrywają metody wewnętrzne i zewnętrzne sterowania jakością pomiarów

QC (quality control). Wśród metod zewnętrznego sterowania jakością EQA (external quality assurance) największe znaczenie mają badania biegłości i porównania międzylaboratoryjne (PT/ILC). Są one ważne dla laboratorium i jego

klientów, gdyż jako jedyne mogą dostarczyć obiektywnej i niezależnej całościowej oceny rezultatów działalności laboratorium.

Porównanie międzylaboratoryjne ILC (interlaboratory comparison) – zorganizowanie, wykonanie i ocena pomiarów lub badań tego samego lub podobnych obiektów, przez co najmniej dwa laboratoria, zgodnie z uprzednio określonymi warunkami.

Badanie biegłości PT (proficiency testing) – ocena rezultatów działania uczestnika względem wcześniej ustalonego kryterium za pomocą porównań międzylaboratoryjnych [1].

Z przytoczonych definicji wynika, że każde badanie biegłości jest porównaniem międzylaboratoryjnym, ale odwrotnie już nie zawsze.

PT/ILC są cennym narzędziem zapewnienia miarodajności wyników badań i wzorcowań, udział w nich jest naturalną potrzebą i koniecznością dla każdego laboratorium. Laboratoria mające wdrożony system zarządzania zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17025 [2] powinny traktować uczestnictwo w PT i ILC jako jedno z narzędzi służących do zapewnienia miarodajności wyników, zgodnie z wymaganiami p. 7.7.2 tej normy: *Laboratorium powinno monitorować swoje działania poprzez porównanie z wynikami innych laboratoriów, jeżeli są one dostępne i właściwe. Monitorowanie ... powinno obejmować jedną lub obie z poniższych czynności:*

- a) *uczestnictwo w badaniach biegłości; (...organizatorzy badań biegłości spełniający wymagania normy ISO/IEC 17043 są uznawani za kompetentnych)*
- b) *uczestnictwo w porównaniach międzylaboratoryjnych innych niż badania biegłości.*

Jednostki akredytujące są zobowiązane do wymagania od akredytowanych laboratoriów uczestnictwa w programach PT lub innych porównaniach, jeśli są dostępne i właściwe. Odpowiednie zapisy znajdziemy w dokumentach międzynarodowych organizacji ds. akredytacji laboratoriów [3-5], formułujących politykę dotyczącą uczestnictwa laboratoriów, jaką powinny kierować się krajowe jednostki akredytujące laboratoria. Wymagania te zostały zaimplementowane przez Polskie Centrum Akredytacji (PCA) w dokumencie DA-05 [6].

Wychodząc naprzeciw potrzebom i oczekiwaniom laboratoriów krajowych wykonujących wzorcowania oraz innych zainteresowanych stron (klientów laboratoriów, jednostki akredytującej i organów kontrolnych) Główny Urząd Miar organizuje porównania międzylaboratoryjne w wielu dziedzinach pomiarowych. W 2020 roku wdrożono w pełni wymagania normy [1] w dokumentacji zintegrowanego systemu zarządzania GUM. Aktualna oferta GUM w zakresie programów porównań międzylaboratoryjnych jest dostępna na stronie GUM [7].

Analizatory wydechu są przyrządami stosowanymi do pomiaru stężenia masowego alkoholu w wydychanym powietrzu w celu określenia zawartości alkoholu

w organizmie, do kontroli trzeźwości badanej osoby. Analizatory wydechu są wzorcowane w Polsce [8] z zastosowaniem tzw. wilgotnych wzorców gazowych wytwarzanych *in situ* w symulatorach wydechu z wodnych roztworów wzorcowych etanolu sporządzonych metodą grawimetryczną [9]. Aby zapewnić równoważność swoich usług, laboratoria wzorcujące muszą porównać swoje wyniki z odniesieniem.

GUM potwierdził swoje możliwości pomiarowe w zakresie wzorcowania analizatorów wydechu poprzez udział w porównaniu w ramach projektu EURAMET TC-MC1112 w 2010 roku [10]. Od tego też roku GUM organizuje porównania międzylaboratoryjne w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu dla laboratoriów krajowych. W pierwszym cyklu porównań, które odbyły się w latach 2010–2011, uczestniczyło 6 akredytowanych wówczas laboratoriów. Należy pamiętać, że pojedynczy pozytywny wynik uczestnictwa w PT/ILC nie stanowi potwierdzenia kompetencji laboratorium, jak i pojedynczy wynik negatywny nie stanowi dowodu braku kompetencji. Stąd istotne jest, aby uczestnictwo w PT/ILC miało charakter regularny. W latach 2011–2014 w GUM zaprojektowano, zbudowano i poddano walidacji ulepszone stanowisko GUM do wzorcowania i badania analizatorów wydechu za pomocą wilgotnych wzorców etanolu do stosowania w porównaniach krajowych [11]. Drugi cykl porównań odbył się w okresie od grudnia 2014 roku do lipca 2016 roku. Uczestniczyło w nim 11 laboratoriów akredytowanych lub będących w trakcie przygotowań do uzyskania akredytacji PCA. Podobnie jak w pierwszym cyklu obiektem porównań był stacjonarny dowodowy analizator wydechu Intox II EC/IR produkcji Intoximeters Inc. (USA). Posumowanie wyników przedstawiono w [12] i [13]. W latach 2016–2020 porównania dwustronne z GUM były prowadzone w odpowiedzi na indywidualne potrzeby laboratoriów. Jako obiekt porównań wprowadzono nowy analizator Alcotest 9510 IR+EC firmy Draeger. W 2021 roku realizowany był przez Pracownię Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii „Program ILC w zakresie wzorcowania analizatora wydechu” nr ILC/GUM/EBA/2021/1 zgodnie z wdrożoną w GUM nową procedurą. Do uczestnictwa w porównaniach zgodnie z tym programem zgłosiło się 8 uczestników. Tożsamość uczestników ILC jest poufna i znana jedynie pracownikom GUM włączonym w realizację programu ILC, chyba że uczestnik odstąpiłby od poufności. W niniejszym artykule każdemu z uczestników przypisany został kod. Wszystkie informacje przekazywane przez uczestników do GUM traktowane są jako poufne.

Zasady przeprowadzenia porównań

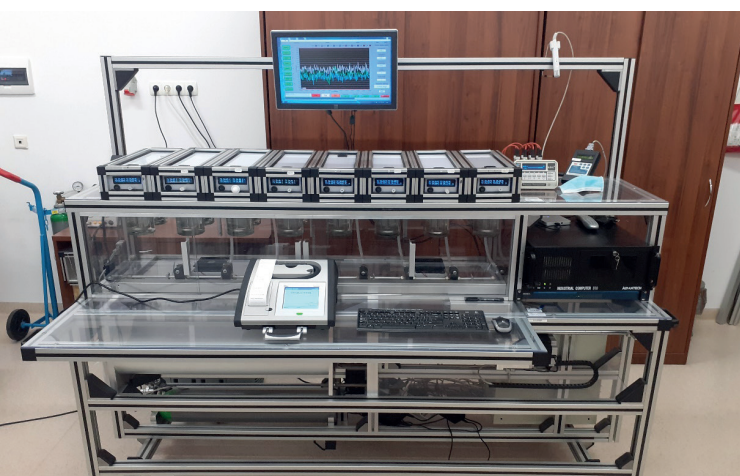
Porównania były realizowane według zasad normy [1], zgodnie z zatwierdzonym programem i protokołem

technicznym, który otrzymywał każdy uczestnik. W każdym z 8 porównań dwustronnych w cyklu uczestniczyli:

- koordynator techniczny i laboratorium odniesienia: Pracownia Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii;
- laboratorium uczestniczące.

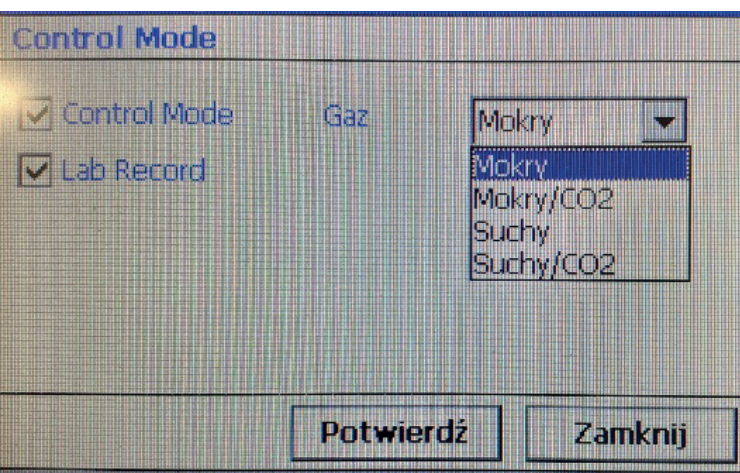
Obiekt porównań

Obiektem ILC był przenośny dowodowy analizator wydechu Alcotest 9510 IR+EC firmy Draeger (rys. 1), w którym do pomiaru wykorzystywana jest niedispersyjna spektrometria podczerwieni (NDIR) przy długości fali 9,5 μm oraz pomocniczo metoda elektrochemiczna (EC) z użyciem ogniwa paliwowego, w którym zachodzi utlenianie etanolu do kwasu octowego.



Rys. 1. Obiekt porównań podczas wzorcowania w GUM

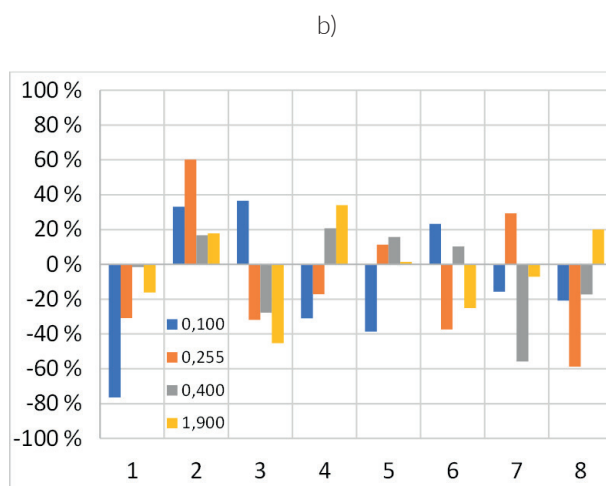
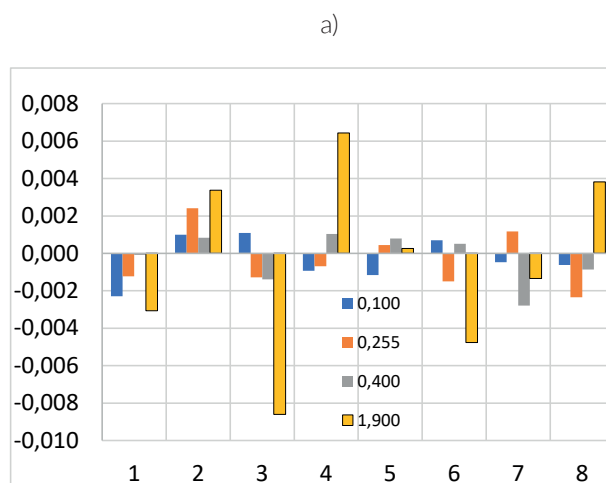
Analizator w tzw. trybie kontrolnym pozwala na odczyt wyników pomiaru do trzeciego miejsca po przecinku z obu układów pomiarowych NDIR i EC. Pozwala także na wybór rodzaju zastosowanego wzorca gazowego: wzorec suchy (etanol w sprężonym azocie), wzorec suchy z 5 % zawar-



Rys. 2. Menu trybu kontrolnego

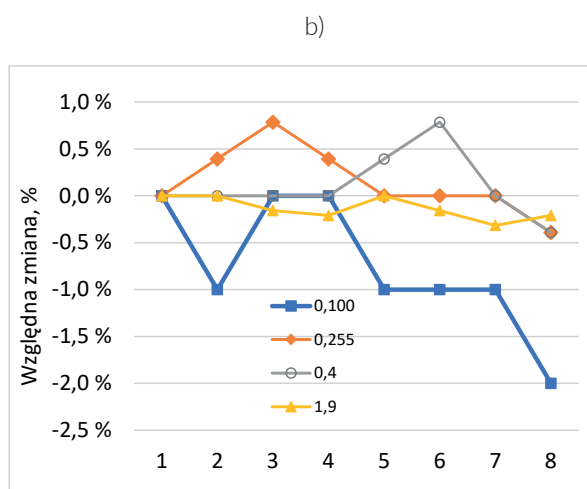
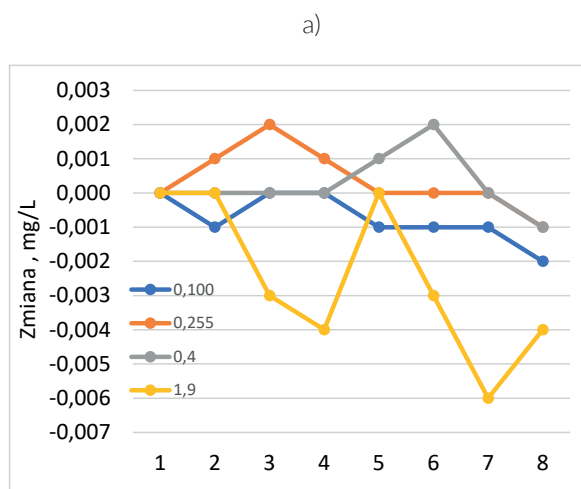
tością CO_2 , wzorec wilgotny oraz wzorec wilgotny z 5 % zawartością CO_2 (rys. 2). W porównaniach stosowano wzorec wilgotny bez CO_2 , tj. jako gaz nośny służyło sprężone powietrze.

Stabilność obiektu porównań była monitorowana w trakcie cyklu porównań i w trakcie każdego porównania dwustronnego. Zmiana wartości odniesienia w trakcie każdego z porównań dwustronnych w cyklu była uwzględniana w wyznaczeniu wartości przypisanej i jej niepewności. Na rys. 3 przedstawiono dryf wartości odniesienia (NDIR) w trakcie każdego z porównań dwustronnych cyklu (wg kolejności chronologicznej).



Rys. 3. a) dryf w trakcie kolejnych porównań dwustronnych (mg/L), b) dryf względem niepewności wartości przypisanej U_{ref} (%)

Wielkość dryfu w każdej z rund mieści się w niepewności wartości przypisanej (U_{ref}). Stabilność obiektu porównań, tj. wartości przypisanej w trakcie całego cyklu, przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. a) zmiana wartości przypisanej (odniesienia) w trakcie cyklu (mg/L),
b) względna zmiana wartości przypisanej (odniesienia) w trakcie cyklu (%)

Dryf wartości przypisanej w trakcie cyklu nie jest istotny ze względu na sposób jej wyznaczania jako średniej z dwóch wzorcowań (przed i po wzorcowaniu wykonanym przez uczestnika). Rozstęp wartości przypisanej (X) w kolejnych porównaniach w trakcie całego cyklu jest mniejszy niż niepewność wartości przypisanej (U_{ref}). Dodatkowo dryf ten jest mniejszy niż $1/3$ największego dopuszczalnego błędu wg OIML R126:2012, więc w pełni akceptowalny.

Zakres porównań

Zakres porównań obejmował wzorcowanie analizatora wydechu w zakresie stężenia masowego etanolu w powietrzu w granicach do 2,00 mg/L, za pomocą czterech wzorców gazowych o stężeniach masowych etanolu ok.: 0,10 mg/L, 0,255 mg/L, 0,40 mg/L i 1,95 mg/L, wytwarzanych z wodnych wzorców etanolowych w symulatorze wydechu. Przy doborze punktów, w których wykonywane było wzorcowanie, kierowano się następującymi przesłankami:

- zakres stężeń zgodny z zakresami akredytacji laboratoriów uczestniczących: do 2,00 mg/L,
- kluczowe, z punktu widzenia wymogów prawnych, stężenia: 0,10 mg/L i 0,25 mg/L, będące progami określającymi stan po użyciu alkoholu i stan nietrzeźwości (zgodnie z art. 46 ust. 2 i 3 ustawy z dnia 26 października 1982 roku o wychowaniu w trzeźwości i przeciwdziałaniu alkoholizmowi [14] oraz z art. 115 § 16 Kodeksu karnego [15]),

Cykl porównań był realizowany na tej samej zasadzie, co programy sekwencyjne PT – obiekt badania biegłości był kolejno przekazywany do pomiarów uczestnikom, a pomiędzy nimi wracał do organizatora badań biegłości.

Kolejność realizowanych działań

Kolejność realizowanych działań dla każdego z porównań dwustronnych określona została w „Protokole technicznym” dostarczonym uczestnikom. Przedstawiała się następująco:

- Działania realizowane przez GUM (początek porównania):
 - wzorcowanie analizatora laboratorium zgodnie z instrukcją „Wzorcowanie analizatorów wydechu” (IW1-EBA), z wykorzystaniem wzorców gazowych wytworzonych z wodnych roztworów etanolu przygotowanych metodą grawimetryczną zgodnie z instrukcją „Przygotowanie wodnych roztworów wzorcowych etanolu do wzorcowni analizatorów wydechu” (IW2-EBA);
 - przygotowywanie analizatora do odbioru przez przedstawiciela laboratorium uczestniczącego.
- Działania realizowane przez laboratorium uczestniczące:
 - osobisty odbiór analizatora z siedziby GUM. Przekazanie analizatora następowało wraz z protokołem (stanowiącym załącznik do protokołu technicznego), w którym strona przyjmująca podawała informacje o stanie przyrządu. Zgodnie z zaleceniem organizatora, zawartym w programie, warunki transportu analizatora powinny być właściwe, bezpieczne i gwarantować utrzymanie parametrów metrologicznych (stabilność). Ze względu na bezpieczeństwo wykluczono możliwość przesyłania analizatora wydechu pocztą kurierską. Transport analizatora przed i po wzorcowaniu w laboratorium uczestniczącym odbywał się z udziałem pracownika laboratorium – uczestnika porównań;
 - przygotowanie według własnych procedur wodnych roztworów wzorcowych etanolu do wytworzenia wilgotnych wzorców gazowych o stężeniach masowych etanolu podanych powyżej. Objętość przygotowanych wzorców miała zapewnić wykonanie wzorcowania oraz przekazanie do koordynatora także ok. 1 L próbek

każdego z przygotowanych wzorców i wody użytej do ich sporządzenia;

- wzorcowanie analizatora, zgodnie z własną procedurą wzorcowania, przy zachowaniu zasad określonych przez organizatora w protokole technicznym tj.:
 - użyty strumień objętości powietrza Q równy 18 L/min,
 - kolejność wzorcowania: 0,10 mg/L, 0,255 mg/L, 0,40 mg/L i 1,95 mg/L,
 - jedna poprawnie wykonana seria pomiarowa składająca się z 10 pomiarów dla każdego punktu pomiarowego,
 - w przypadku wystąpienia problemów wymagających powtórzenia serii pomiarowej dla danego stężenia należało zgłosić ten fakt organizatorowi – w przypadku dwóch laboratoriów odnotowano taki przypadek,
 - postępowanie przy wzorcowaniu zgodnie z instrukcją obsługi analizatora, stanowiącą załącznik do protokołu technicznego i przekazaną wraz z analizatorem,
 - wymiana ustnika przed każdym pomiarem (odpowiednia liczba ustników była przekazywana wraz z analizatorem);
- opracowywanie matematyczne wyników pomiarów wraz z oszacowaniem ich niepewności;
- wystawienie świadectwa wzorcowania i wypełnienie protokołu z pomiarów wykonanych w ramach porównań międzylaboratoryjnych, stanowiącego załącznik do protokołu technicznego;
- przekazanie do koordynatora:
 - analizatora (na zasadach i wraz z protokołem przekazania jak przy odbiorze),
 - próbek zastosowanych do pomiarów ciekłych wzorców etanolu (pobranych przed wykonaniem pomiarów) i wody użytej do ich sporządzenia (po ok. 1 L),
 - świadectwa wzorcowania i protokołu z pomiarów.

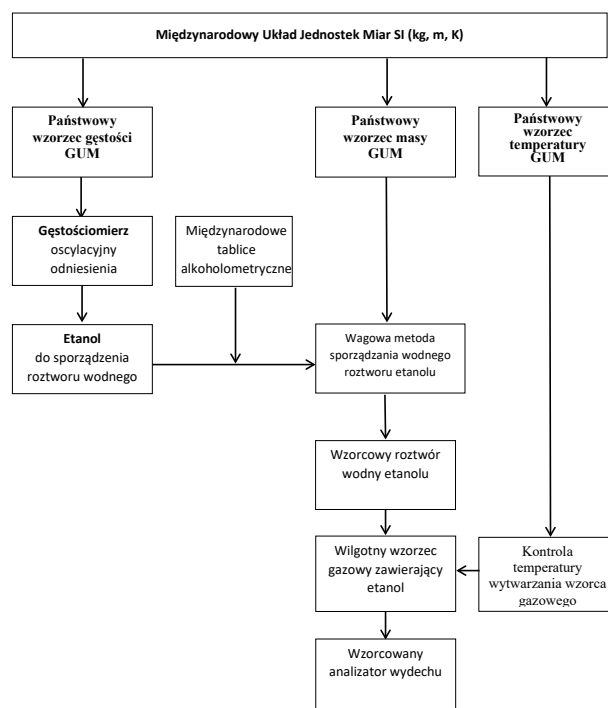
3. Działania realizowane w GUM (na końcu porównania):

- ponowne wzorcowanie analizatora;
- pomiary gęstości w 20 °C wzorców etanolowych $\rho_{wz(c)}$ i wody użytej do ich sporządzenia ρ_w , przekazanych przez uczestnika;
- wyznaczenie na podstawie różnic gęstości wzorców i wody $\Delta\rho$, przy wykorzystaniu tablic alkoholometrycznych [16] i równania Dubowskiego [17, 18], ułamka masowego w etanolu w roztworze wodnym i stężenia masowego β w 34 °C w wytworzonym wzorcu gazowym;
- wyznaczenie wartości przypisanej X jako średniej z wyników wzorcowania w GUM przed i po wzorcowaniu w laboratorium uczestniczącym wraz z niepewnością U_{ref} . Takie postępowanie miało na celu ograniczenie

wpływu dryfu przyrządu na ocenę wyników uczestnika.

Spójność pomiarowa wartości przypisanej

Wyniki wzorcowania zostały odniesione do państwowego wzorca jednostki miary masy oraz do państwowego wzorca jednostki miary temperatury, poprzez zastosowanie gazowego wzorca etanolu wytworzonego *in situ* z wodnego roztworu etanolu sporządzonego metodą grawimetryczną (rys. 5). Niepewność pomiaru została wyznaczona zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 [19]. Podana wartość niepewności stanowi niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$.



Rys. 5. Schemat spójności pomiarowej wyników wzorcowania w GUM

- ocena wyników porównań przeprowadzona zgodnie z normą [1], Załącznik B:
 - obliczenie różnicy:

$$D = x - X \quad (1)$$

- obliczenie statystycznego parametru oceny wyników porównań – wskaźnika E_n :

$$E_n = \frac{D}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (2)$$

gdzie:

x – wynik pomiaru uzyskany przez uczestnika,
 X – wartość przypisana – wynik otrzymany przez GUM,

U_{lab} – niepewność rozszerzona wyniku pomiaru uzyskanego przez uczestnika,

U_{ref} – niepewność rozszerzona wartości przypisanej,

- ocena rezultatów działania uczestnika z zastosowaniem wskaźnika E_n zgodnie z następującym kryterium:

$|E_n| \leq 1$ – wynik zadowalający,

$|E_n| > 1$ – wynik niezadowalający,

- sporządzenie raportu z porównania międzylaboratoryjnego i przekazanie go uczestnikowi porównania.

Raport ILC zawierał następujące informacje:

- 1) organizator ILC,
- 2) uczestnik,
- 3) obiekt i zakres ILC,
- 4) metoda pomiarowa,
- 5) wyniki ILC (wyniki pomiarów dostarczonych próbek roztworu etanolu),
- 6) wnioski końcowe (ocena wyników uzyskanych przez uczestnika zgodnie z przyjętym kryterium).

Uczestnicy i laboratorium odniesienia w ramach wzorcowania wykonali pomiary z zastosowaniem obu układów pomiarowych: NDIR we wszystkich 4 punktach pomiarowych oraz układu EC w pierwszych 3 punktach pomiarowych (bez najwyższego stężenia). Do oceny wyników uzyskanych w trakcie niniejszych porównań użyto wyłącznie wyników z układu NDIR. Ze względu na znaczący dryf spowodowany niestabilnością czujnika EC, wyniki z tego układu podano uczestnikom w Raportach ILC tylko do celów informacyjnych i nie są przedstawione w niniejszym opracowaniu.

Oprócz Raportu ILC, otrzymywanego bezpośrednio po każdym porównaniu dwustronnym, laboratoria uczestniczące otrzymały Suplement do ILC, w którym podsumowano cały cykl porównań, co pozwoliło uczestnikom na porównanie z wynikami innych laboratoriów.

Zestawienie i dyskusja wyników uzyskanych przez uczestników porównań

Wyniki uzyskane przez laboratoria uczestniczące w czterech punktach pomiarowych dla układu NDIR zestawiono w tab. od 1 do 4 i na rys. od 6 do 17, na których uszeregowano wyniki uczestników wg rosnącej wartości różnic $D_i = x - X$, gdzie x i X to odpowiednio wartość uzyskana przez uczestnika ILC i wartość przypisana w ILC. Laboratorium przypisano losowo kody – numery dwucyfrowe (ID) i we wszystkich punktach pomiarowych były one takie same. Numery te nie są związane z kolejnością uczestnictwa. Dodatkowe wskaźniki podano w tab. od 1 do 4:

- różnica względna:

$$D_{i\text{rel}} = \frac{D_i}{\beta} \quad (3)$$

gdzie: β – stężenie masowe etanolu we wzorcu gazowym (mg/L),

- procent dopuszczalnego błędu:

$$P_A = \frac{|D_i|}{\delta_E} 100 \% \quad (4)$$

gdzie: δ_E – największy dopuszczalny błąd analizatora określony w zaleceniu OIML R126:2012 [18].

Wartość wskaźnika P_A nie powinna przekraczać 100%.

Na rys. od 6 do 17 przedstawiono:

- zestawienie różnic D_i wraz z niepewnością U_{lab} deklarowaną przez uczestników porównania. Obszar zaznaczony kolorem szarym odpowiada niepewności wartości przypisanej U_{ref} .
- zestawienie uzyskanych przez uczestników wartości wskaźnika E_n wraz z granicami przedziału wartości zadowalających: $E_n = -1$ i $E_n = 1$,
- zestawienie uzyskanych przez uczestników wartości wskaźnika P_A .

Pierwszy punkt pomiarowy

W punkcie pomiarowym 0,100 mg/L wszystkie uczestniczące laboratoria uzyskały wyniki zadowalające, zgodnie z zastosowanym kryterium oceny ($E_n \leq 1$) oraz wartość wskaźnika P_A poniżej 100%. Wartość średnia oraz mediana z D_i znajdują się w przedziale niepewności wartości przypisanej i są bliskie zera.

Drugi punkt pomiarowy

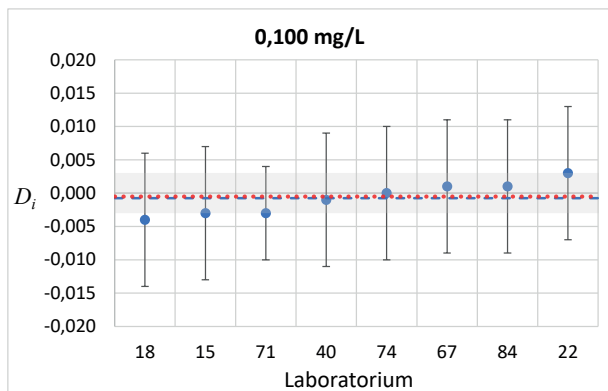
W punkcie pomiarowym 0,255 mg/L wszystkie laboratoria uczestniczące uzyskały wyniki zadowalające, zgodnie z zastosowanym kryterium oceny ($E_n \leq 1$) oraz wartość wskaźnika P_A poniżej 100%. Wartość średnia z D_i leży w przedziale niepewności wartości przypisanej, ale na jego granicy, zaś mediana z D_i nieco poza tym przedziałem, choć statystycznie nie różni się od zera. Może to jednak sugerować, że w tym punkcie wartość przypisana może być nieco zawyżona, chociaż bez wpływu na wynik oceny wyników uczestników.

Trzeci punkt pomiarowy

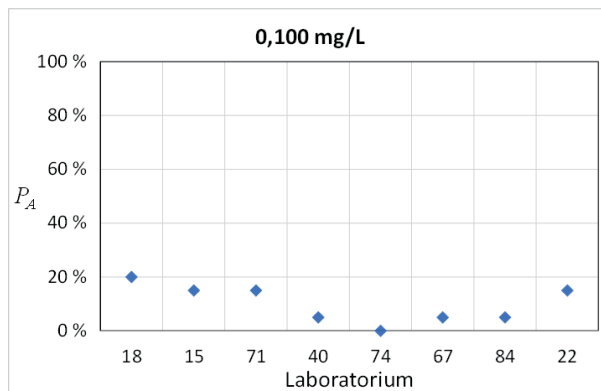
W punkcie pomiarowym 0,400 mg/L wszystkie laboratoria uczestniczące uzyskały wyniki zadowalające, zgodnie z zastosowanym kryterium oceny ($E_n \leq 1$) oraz wartość wskaźnika P_A poniżej 100%. Wartość średnia oraz mediana z D_i znajduje się w przedziale niepewności wartości przypisanej.

Tab. 1. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych dla poszczególnych uczestników w punkcie pomiarowym 0,100 mg/L (układ NDIR)

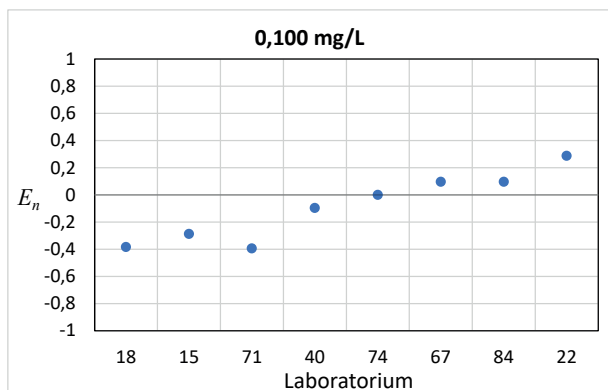
ID	Błędy wskazań analizatora wydechu				Ocena wyników uzyskanych przez uczestników			
	Laboratorium odniesienia		Laboratorium uczestniczące		D_i	$D_{i\text{rel}}$	E_n	P_A
	X	U_{ref}	x	U_{lab}				
	mg/L					%		%
18	-0,001	0,003	-0,005	0,010	-0,004	-4	-0,38	20
15	-0,002	0,003	-0,005	0,010	-0,003	-3	-0,29	15
71	-0,001	0,003	-0,004	0,007	-0,003	-3	-0,39	15
40	-0,002	0,003	-0,003	0,010	-0,001	-1	-0,10	5
74	-0,001	0,003	-0,001	0,010	0,000	0	0,00	0
67	-0,003	0,003	-0,002	0,010	0,001	1	0,10	5
84	-0,002	0,003	-0,001	0,010	0,001	1	0,10	5
22	-0,002	0,003	0,001	0,010	0,003	3	0,29	15
Średnia	-0,002		-0,003		-0,001	-0,8	-0,09	10
Mediana	-0,002		-0,003		-0,001	-0,5	-0,05	10
Rozstęp	0,002		0,006		0,007	-0	0,68	20



Rys. 6. Różnice D_i z niepewnością pomiaru U_{lab} deklarowaną przez uczestników: niepewność wartości przypisanej (obszar szary), wartość średnia (linia kreskowa) oraz mediana (linia punktowa) wyników uczestników dla punktu pomiarowego 0,100 mg/L



Rys. 8. Wartość wskaźnika P_A dla punktu pomiarowego 0,100 mg/L



Rys. 7. Wartość wskaźnika E_n dla punktu pomiarowego 0,100 mg/L

Czwarty punkt pomiarowy

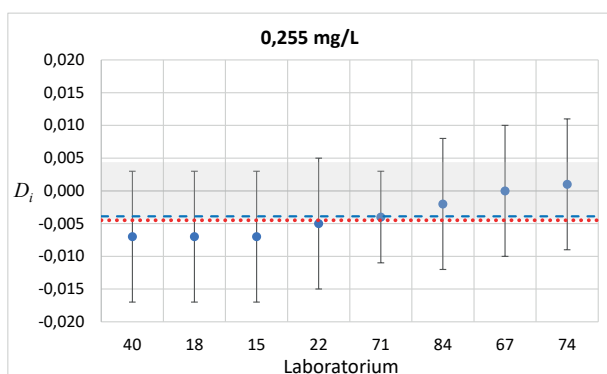
W punkcie pomiarowym 1,950 mg/L wszystkie laboratoria uczestniczące uzyskały wyniki zadowalające, zgodnie z zastosowanym kryterium oceny ($E_n \leq 1$) oraz wartość wskaźnika P_A poniżej 100%. Wartość średnia oraz mediana z D_i znajdują się w przedziale niepewności wartości przypisanej i są bliskie zera.

Wyniki pomiarów gęstości roztworów wzorcowych uczestników

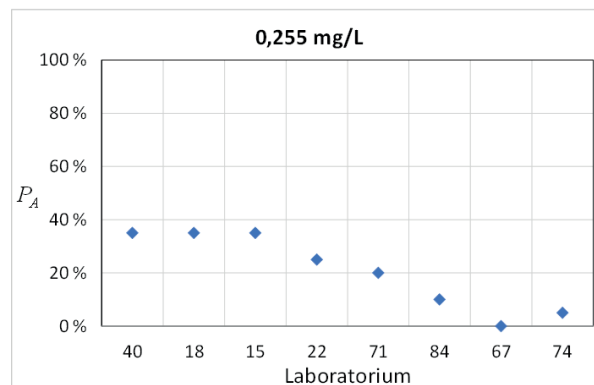
Uczestnicy dostarczyli próbki zastosowanych roztworów wzorcowych etanolu, dla których wyznaczono różnice gęstości próbek i wody użytej do ich przygotowania. Na tej podstawie obliczono ułamki masowe etanolu w roztworach (w), zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 roku w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody [16]

Tab. 2. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych dla poszczególnych uczestników w punkcie pomiarowym 0,255 mg/L (układ NDIR)

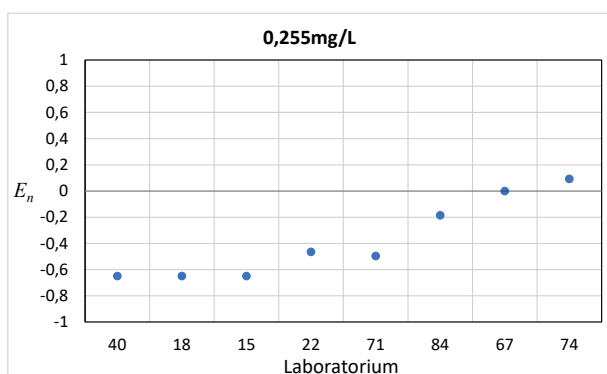
ID	Błędy wskazań analizatora wydechu				Ocena wyników uzyskanych przez uczestników			
	Laboratorium odniesienia		Laboratorium uczestniczące		D_i	$D_{i,rel}$	E_n	P_A
	X	U_{ref}	x	U_{lab}				
	mg/L					%		%
40	0,004	0,004	-0,003	0,010	-0,007	-1,8	-0,65	35
18	0,005	0,004	-0,002	0,010	-0,007	-1,8	-0,65	35
15	0,003	0,004	-0,004	0,010	-0,007	-1,8	-0,65	35
22	0,003	0,004	-0,002	0,010	-0,005	-1,3	-0,46	25
71	0,004	0,004	0,000	0,007	-0,004	-1,0	-0,50	20
84	0,003	0,004	0,001	0,010	-0,002	-0,5	-0,19	10
67	0,002	0,004	0,002	0,010	0,000	0,0	0,00	0
74	0,003	0,004	0,004	0,010	0,001	0,3	0,09	5
Średnia	0,003		-0,001		-0,004	-1,0	-0,38	21
Mediana	0,003		-0,001		-0,005	-1,1	-0,48	23
Rozstęp	0,003		0,008		0,008	2,0	0,74	35



Rys. 9. Różnice D_i z niepewnością pomiaru U_{lab} deklarowaną przez uczestników: niepewność wartości przypisanej (obszar szary), wartość średnia (linia kreskowa) oraz mediana (linia punktowa) wyników uczestników dla punktu pomiarowego 0,255 mg/L



Rys. 11. Wartość wskaźnika P_A dla punktu pomiarowego 0,255 mg/L



Rys. 10. Wartość wskaźnika E_n dla punktu pomiarowego 0,255 mg/L

oraz stężenia masowe etanolu w powietrzu, będącym w równowadze z dostarczonymi próbkami w temperaturze 34,0 °C (β) wg równania Dubowskiego [17, 18]. W tab. 5 i na rys. 18 przedstawiono różnice $\Delta\beta$ między wartością β wyznaczoną w GUM, na podstawie różnic $\Delta\rho$ gęstości wzorców i wody dostarczonych przez uczestnika, a wartością nominalną stężenia wzorca gazowego β_0 :

$$\Delta\rho = \rho'_{wz(c)} - \rho_w \quad (5)$$

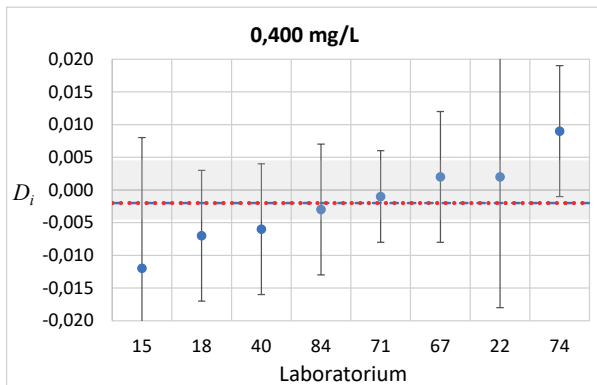
$$\rho_{wz(c)} = \Delta\rho + \rho_0 \quad (6)$$

$$w = f(\rho_{wz(c)}) \quad (7)$$

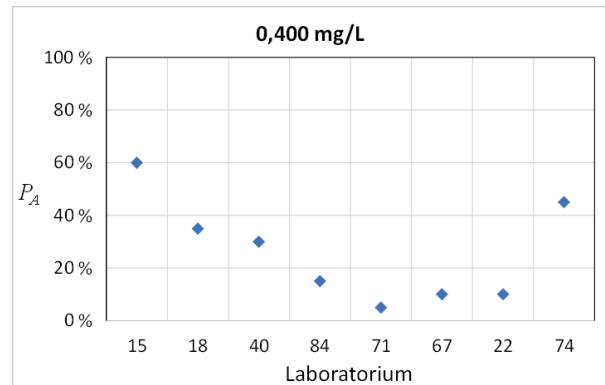
$$\beta = 0,04145 w \rho_{wz(c)} e^{0,06583t} \quad (8)$$

Tab. 3. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych dla poszczególnych uczestników w punkcie pomiarowym 0,400 mg/L (układ NDIR)

ID	Błędy wskazań analizatora wydechu				Ocena wyników uzyskanych przez uczestników			
	Laboratorium odniesienia		Laboratorium uczestniczące		D_i	$D_{i,rel}$	E_n	P_A
	X	U_{ref}	x	U_{lab}				
	mg/L					%		%
15	0,007	c	-0,005	0,020	-0,012	-3,0	-0,58	60
18	0,005	0,005	-0,002	0,010	-0,007	-1,8	-0,63	35
40	0,005	0,005	-0,001	0,010	-0,006	-1,5	-0,54	30
84	0,005	0,005	0,002	0,010	-0,003	-0,8	-0,27	15
71	0,005	0,005	0,004	0,007	-0,001	-0,3	-0,12	5
67	0,004	0,005	0,006	0,010	0,002	0,5	0,18	10
22	0,006	0,005	0,008	0,020	0,002	0,5	0,10	10
74	0,005	0,005	0,014	0,010	0,009	2,3	0,80	45
Średnia	0,005		0,003		-0,002	-0,5	-0,13	26
Mediana	0,005		0,003		-0,002	-0,5	-0,19	23
Rozstęp	0,003		0,019		0,021	5,3	1,43	55



Rys. 12. Różnice D_i z niepewnością pomiaru U_{lab} deklarowaną przez uczestników: niepewność wartości przypisanej (obszar szary), wartość średnia (linia kreskowa) oraz mediana (linia kropkowa) wyników uczestników dla punktu pomiarowego 0,400 mg/L



Rys. 14. Wartość wskaźnika P_A dla punktu pomiarowego 0,400 mg/L

$$\Delta\beta = \beta - \beta_0 \quad (9)$$

gdzie:

ρ_0 – wartość gęstości wody przyjęta w tablicach alkoholometrycznych,

$\rho'_{wz(e)}$ – wynik pomiaru gęstości roztworu wzorcowego uczestnika,

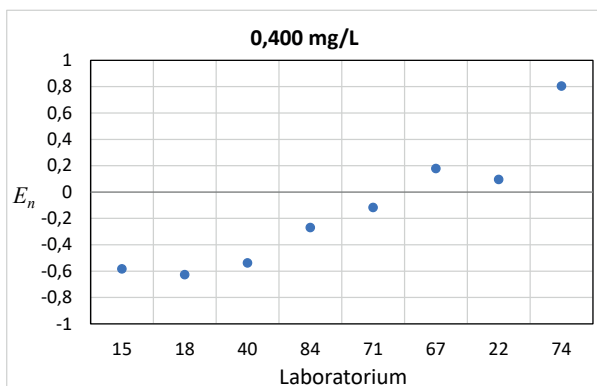
ρ_w – wynik pomiaru gęstości wody użytej przez uczestnika do sporządzenia roztworów wzorcowych,

$\rho_{wz(e)}$ – wyznaczona gęstość roztworu wzorcowego uczestnika,

w – ułamek masowy etanolu wyznaczony na podstawie danych z tablic alkoholometrycznych,

t – temperatura generowania wzorca gazowego (34 °C).

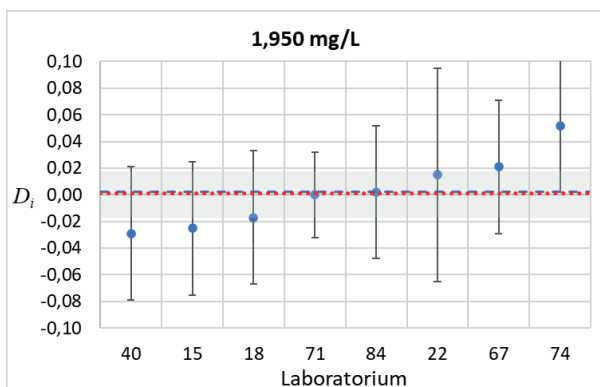
Wyniki przeprowadzonych pomiarów różnic gęstości roztworów wzorcowych etanolu i wody użytej do ich sporządzenia w odniesieniu do niepewności wyznaczonej wartości, wynoszącej od 0,004 mg/L do 0,005 mg/L, potwierdziły w większości przypadków prawidłowe sporządzenie



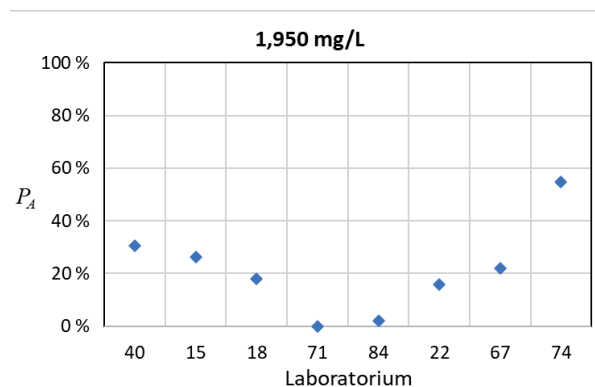
Rys. 13. Wartość wskaźnika E_n dla punktu pomiarowego 0,400 mg/L

Tab. 4. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych dla poszczególnych uczestników w punkcie pomiarowym 1,950 mg/L (układ NDIR)

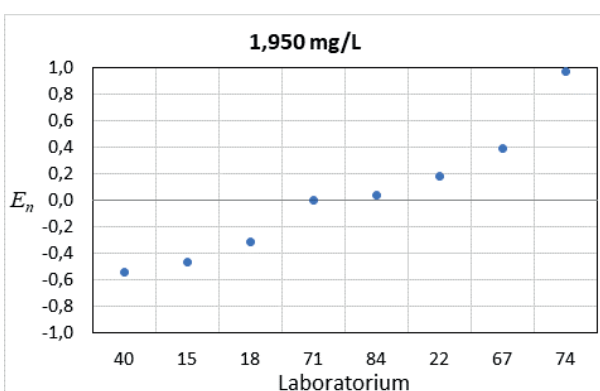
ID	Błędy wskazań analizatora wydechu				Ocena wyników uzyskanych przez uczestników			
	Laboratorium odniesienia		Laboratorium uczestniczące		D_i	$D_{i,rel}$	E_n	P_A
	X	U_{ref}	x	U_{lab}				
	mg/L					%		%
40	0,023	0,019	-0,006	0,050	-0,029	-1,5	-0,54	31
15	0,020	0,019	-0,005	0,050	-0,025	-1,3	-0,47	26
18	0,020	0,019	0,003	0,050	-0,017	-0,9	-0,32	18
71	0,019	0,019	0,019	0,032	0,000	0,0	0,00	0
84	0,017	0,019	0,019	0,050	0,002	0,1	0,04	2
22	0,023	0,019	0,038	0,080	0,015	0,8	0,18	16
67	0,019	0,019	0,040	0,050	0,021	1,1	0,39	22
74	0,023	0,019	0,075	0,050	0,052	2,7	0,97	55
Średnia	0,021		0,021		0,002	0,1	0,03	21
Mediana	0,020		0,020		0,001	0,1	0,02	20
Rozstęp	0,006		0,081		0,081	4,3	1,51	55



Rys. 15. Różnice D_i z niepewnością pomiaru U_{lab} deklarowaną przez uczestników: niepewność wartości przypisanej (obszar szary), wartość średnia (linia kreskowa) oraz medianą (linia kropkowa) wyników uczestników dla punktu pomiarowego 1,950 mg/L



Rys. 17. Wartość wskaźnika P_A dla punktu pomiarowego 1,950 mg/L



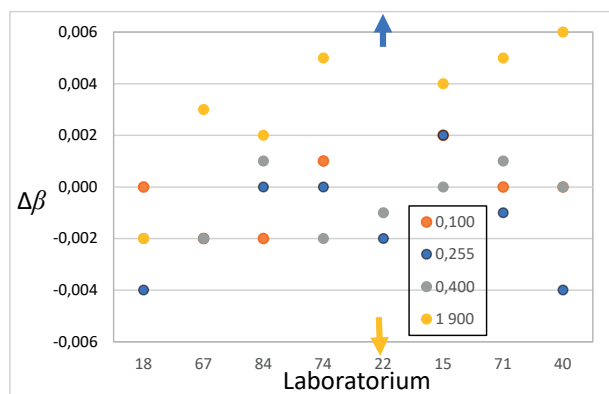
Rys. 16. Wartość wskaźnika E_n dla punktu pomiarowego 1,950 mg/L

roztworów przez laboratoria uczestniczące. Tylko w przypadku laboratorium 22 wyniki pomiarów w dwóch punktach wyraźnie odbiegają od wartości nominalnych. Wartości średnich i median $\Delta\beta$ dla każdego z 4 stężeń są mniejsze od wartości niepewności $U(\beta)$. Średnie wartości średnich i median $\Delta\beta$ z wszystkich czterech stężeń są zbliżone do zera, tj. są mniejsze od 0,001 mg/L. Ostateczna interpretacja należy do uczestników, po uwzględnieniu przez nich ewentualnych różnic między rzeczywistą zawartością etanolu w ich roztworach a wartością nominalną.

Metoda pomiarowa ma pewne ograniczenia – wymaga identycznej czystości wody w roztworach, jak i próbkę wody stanowiącej odniesienie. W przypadku zanieczyszczeń wody użytej do sporządzania roztworów lub różnic czystości wody w roztworach, jak i próbki wody, pomiary różnic gęstości do wyznaczenia zawartości etanolu

Tab. 5. Różnica $\Delta\beta$ pomiędzy stężeniem β obliczonym na podstawie wyniku pomiaru gęstości, a wartością nominalną wzorca gazowego β_0 dla dostarczonych próbek roztworów etanolu

ID	18	67	84	74	22	15	71	40	Średnia	Mediana
β_0	$\Delta\beta$ / mg/L									
0,100 mg/L	0,000	-0,002	-0,002	0,001	0,010	0,002	0,000	0,000	-0,0001	0,0000
0,255 mg/L	-0,004	-0,002	0,000	0,000	-0,002	0,002	-0,001	-0,004	-0,0014	-0,0015
0,400 mg/L	-0,002	-0,002	0,001	-0,002	-0,001	0,000	0,001	0,000	-0,0006	-0,0005
1,95 mg/L	-0,002	0,003	0,002	0,005	-0,021	0,004	0,005	0,006	-0,0001	0,0000
									Średnia z czterech stężeń	-0,0005
										-0,0003



Rys. 18. Różnica $\Delta\beta$ pomiędzy stężeniem β obliczonym na podstawie wyniku pomiaru gęstości, a wartością nominalną wzorca gazowego β_0 dla dostarczonych próbek roztworów etanolu (strzałki wskazują na wartości leżące poza obszarem wykresu)

w roztworze wodnym są problematyczne i ich prawidłowa interpretacja może być niemożliwa.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono zasady na jakich przeprowadzono 8 dwustronnych porównań międzylaboratoryjnych w zakresie wzorcowania analizatorów wydechu w 2021 roku oraz wyniki uzyskane przez laboratoria uczestniczące, jak również informacje dodatkowe (wyniki pomiarów gęstości).

Porównania obejmowały wzorcowanie analizatora Alcotet 9510 IR+EC firmy Draeger w czterech punktach pomiarowych oraz potwierdzenie poprawności przygotowania wzorców ciekłych na podstawie pomiarów gęstości. Bezpośrednio po każdym z porównań dwustronnych uczestnik otrzymywał Raport ILC i ocenę osiągniętych rezultatów, a dodatkowo po zakończeniu całego cyklu laboratoria uczestniczące otrzymały Suplement do ILC, w którym podsumowano cały cykl porównań, co pozwała uczestnikom na porównanie swoich wyników z wynikami innych laboratoriów.

Stabilność obiektu porównań w trakcie każdego z porównań dwustronnych i w trakcie całego cyklu porównań była odpowiednia do zastosowania. Wszystkie laboratoria uczestniczące w porównaniach uzyskały wszystkie wyniki

zadowalające, czym potwierdziły deklarowaną niepewność. Uzyskały też możliwość weryfikacji i poprawienia swojej zdolności pomiarowej. Wszystkie laboratoria uczestniczące uzyskały wartość wskaźnika PA poniżej 100 %.

Wartości średnie różnic D_i wyznaczonego błędu wskaźnika analizatora leżą w granicach przedziału niepewności wartości przypisanej U_{ref} we wszystkich punktach pomiarowych. W punkcie 0,255 mg/L wartość średnia z D_i leży blisko dolnej granicy przedziału niepewności U_{ref} , a mediana z D_i jest nieco niższa od dolnej granicy przedziału niepewności U_{ref} . Statystycznie wartość średnia mediany nie różni się od wartości 0. Tym niemniej można by postawić hipotezę, że w tym punkcie wartość przypisana może być nieco zawyżona. Nie wpłynęło to jednak na ostateczny wynik oceny rezultatów osiągniętych przez uczestników porównań.

Wartości średnich i median $\Delta\beta$ wyznaczonych na podstawie pomiarów gęstości wody i wzorców ciekłych dla wszystkich stężeń mieszczą się w granicach niepewności pomiaru gęstości w GUM i są bardzo bliskie zera. Pomiaru te dają laboratoriom wartość dodaną w postaci możliwości wykrycia poważnych błędów w przygotowaniu wzorców. Ograniczenie stanowi tu obecność i/lub niejednorodność innych zanieczyszczeń w wodzie użytej do sporządzenia wzorców ciekłych.

Szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów powinna być przeprowadzana przez laboratoria uczestniczące także w przypadku uzyskania wyników zadowalających. To po stronie uczestnika leży wyłączna odpowiedzialność za przeprowadzenie analizy wyniku porównań, zidentyfikowanie istniejących problemów lub przewidzenie potencjalnych problemów oraz wyciągnięcie wniosków odnośnie niezbędnych działań dla zapewnienia dalszej miarodajności wyników pomiarów.

Cykl porównań zostanie powtórzony w terminie nie dłuższym niż 4 lata, w zależności od potrzeby zgłaszanej przez laboratoria.

Bibliografia

- [1] PN-EN ISO/IEC 17043:2011 Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości
- [2] PN-EN ISO/IEC 17025:2018 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących
- [3] PN-EN ISO/IEC 17011:2018 Ocena zgodności – Wymagania ogólne dla jednostek akredytujących prowadzących akredytację jednostek oceniających zgodność
- [4] ILAC P-9:06/2014 Polityka ILAC dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości
- [5] EA-4/18:2010 Wytyczne dotyczące poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach biegłości
- [6] DA-05 Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości, PCA wyd. 8 z 18.06.2021
- [7] Strona internetowa: <https://gum.gov.pl/pl/uslugi/porownania-miedzylabora/452,Porownania-miedzylaboratoryjne.html>
- [8] P. Janko, R. Kordulasiński, J. Wasilewska, E. Lenard: Wzorcowanie analizatorów wydechu, Biuletyn GUM nr 3-4/2018, s. 17-26
- [9] P. Janko, R. Kordulasiński, J. Wasilewska, E. Lenard: Wodne roztwory etanolu do wzorcowania analizatorów wydechu sporządzane metodą wagową. Biuletyn GUM nr 3-4/2017, s. 17-26
- [10] EURAMET TC-MC Project 1112 (2016) Comparison on mixtures of ethanol in water-saturated air. PTB, Braunschweig, Germany <https://www.euramet.org>
- [11] R. Kordulasiński, P. Kolasiński, J. Wasilewska, E. Lenard, P. Janko, G. Ochman: Measuring facilities for testing breath analyzers in Poland. OIML Bulletin vol. LVII (2016), s. 12-15
- [12] P. Janko, R. Kordulasiński, J. Wasilewska, E. Lenard: Krajowe porównania międzylaboratoryjne w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu. Biuletyn GUM nr 3-4/2016, s. 14-28
- [13] P. Janko, R. Kordulasiński, J. Wasilewska, E. Lenard: National interlaboratory comparisons in the field of breath alcohol analyzers calibration, performed in Poland, 2014–2016. Accreditation and Quality Assurance vol. 22 (2017), s. 335-345
- [14] Ustawa z dnia 26 października 1982 r. o wychowaniu w trzeźwości i przeciwdziałaniu alkoholizmowi, z póź. zm., tekst jednolity. Dz. U. z 2018 r. poz. 2137
- [15] Ustawa z dnia 6 czerwca 1997 r. Kodeks karny. Dz. U. z 1997 r. Nr 88, poz. 553 z póź. zm., tekst jednolity Dz.U. 2020 poz. 1444
- [16] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody. Dz. U. z 2006 r. Nr 106, poz. 716
- [17] K. M. Dubowski: Breath-Alcohol Simulators: Scientific Basis and Actual Performance. J. Anal. Toxicol. vol. 3 (1979), nr 5, s. 177-182
- [18] OIML R126:2012 International Recommendations. Evidential breath analyzers
- [19] EA-4/02 M: 2013 Wyznaczanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu



Piotr Janko

Główny metrolog w Pracowni Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii. Absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, kierunek Chemia Podstawowa i Stosowana. Dziedziny pomiarowe którymi się zajmuje w GUM: analizatory wydechu (przyrządy do pomiaru stężenia masowego alkoholu w wydychanym powietrzu) - wzorcowanie, produkcja certyfikowanych materiałów odniesienia, organizacja porównań międzylaboratoryjnych; gęstość; objętość statyczna. Główny wykonawca w GUM w projekcie EMPIR 16RPT ALCOREF "Certified forensic ethanol reference materials".

100 lat historii metrologii w Urzędzie Miar w Białymstoku

100 years of history of metrology at the Białystok Office of Measures

Robert Pogorzelski

Okręgowy Urząd Miar w Białymstoku

Artykuł prezentuje historię metrologii na terenie białostockim oraz zmiany jakie zaszły w Urzędzie Miar w Białymstoku przez okres 100 lat. Administracja miar stoi na straży rzetelności pomiarów. Można powiedzieć, że urzędy miar „mierzą i chronią”. Na podstawie zgromadzonych materiałów przedstawiono zmiany jakie zaszły w strukturze urzędu, jak rozwijały się laboratoria oraz jak urząd dostosowywał się do rosnących wymagań klientów.

The article presents the history of metrology in Białystok and the changes that have taken place in the Office of Measures in Białystok over a period of 100 years. The administration of measures safeguards the reliability of measurements. It can be said that the offices of measurement “measure and protect”. On the basis of the collected materials, presented the changes that took place in the structure of the Office, how laboratories developed and how the Office adapted to the growing requirements of customers.

Słowa kluczowe: historia metrologii, Urząd Miar w Białymstoku,
Keywords: : history of metrology, Office of Measures in Białystok

Wstęp

Niewielu pewnie z nas zastanawia się komu zawdzięczamy miary. Panuje przekonanie, że miary, podobnie jak koło czy ogień, należą do tych wynalazków, za którymi nie kryje się konkretna osoba. Otóż tym, który wymyślił miary był biblijny Kain – syn Adama i Ewy, zabójca brata Abla, który jak pisze Józef Flawiusz „wynałazłszy miary i wagi, zmienił ową niewinną i szlachetną prostotę, w jakiej żyli ludzie, póki ich nie znali, w życie pełne oszustwa” [1].

Bardziej nowożytna historia miar w Polsce związana jest z Głównym Urzędem Miar oraz administracją terenową, które „stoją na straży metra i kilograma”. Technologie pomiarowe i metrologia leżą u podstaw rozwoju we wszystkich obszarach współczesnej gospodarki. Dotyczy to również zdrowia oraz bezpieczeństwa obywateli. Warto zwrócić uwagę, że polska instytucja metrologiczna działa i mierzy od ponad 100 lat. Dopiero okrągłe rocznie każą nam zatrzymać się i spojrzeć w przeszłość. Wszelkie jubileusze skłaniają do podsumowań, wspomnień, rozmaitych konkluzji. Rzucenie okiem z dystansem na to, co minęło, pozwala docenić minione osiągnięcia, a równocześnie zminimalizować niedociągnięcia czy porażki.

Niniejszy artykuł ma pokazać wieloletnią działalność urzędu przez pryzmat fachowych dokonań, unaocznic

zmiany jakie zaszły w strukturze samego urzędu, ile zrobiono w kwestii podniesienia efektywności i skuteczności pracy.

Początki Urzędu Miar w Białymstoku

Odrodzona władza państwowa po I wojnie światowej doskonale zdawała sobie sprawę z istoty legalności miar, narzędzi mierniczych oraz ich legalizacji. Dlatego, aby ujednolicić miary w odbudowującym się państwie polskim, w dniu 8 lutego 1919 roku w II Rzeczypospolitej, jako jeden z pierwszych aktów prawnych niepodległego państwa polskiego został wydany „Dekret o miarach”. Powoływał on Główny Urząd Miar i wprowadzał system metryczny w Polsce.

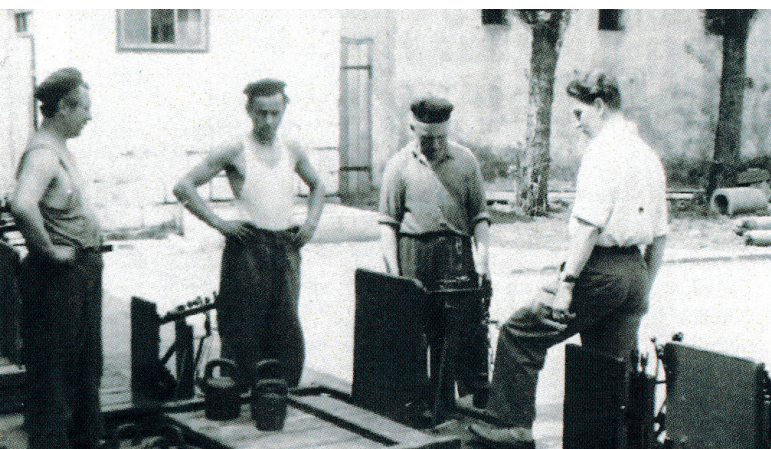
Utworzenie urzędu w Białymstoku opóźniło się, ze względu na niepewną sytuację polityczną na tym terenie. Po 1919 roku cała granica wschodnia państwa dalej była ogarnięta wojną z Armią Czerwoną i dopiero trzy lata po podpisaniu przez marszałka Józefa Piłsudskiego „Dekretu o Miarach”, w dniu 21 maja 1922 roku, na obszarze Okręgu Warszawskiego powstał Miejscowy Urząd Miar w Białymstoku z nadanym numerem 1RP6. Urząd mieścił się w budynku przy ul. Jurowieckiej 11, a pierwszym

kierownikiem i jedynym pracownikiem został Antoni Dyczewski [2]. 30 czerwca 1922 roku z rąk Zdzisława Rauszera odebrał nominację na kierownika urzędu. Gdy zaczęło przybywać pracy, do pomocy kierownikowi przyjechał z Warszawy legalizator Feliks Jankowski.



Rys. 1. Antoni Dyczewski – organizator administracji miar na Podlasiu

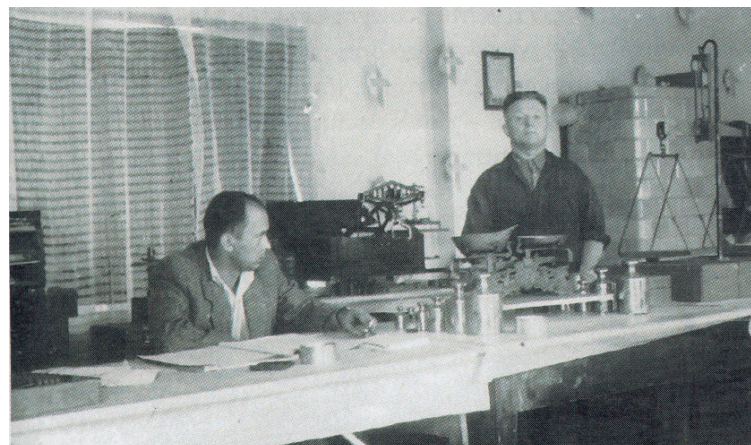
Początki działania urzędu były trudne i ograniczały się w większości do działalności informacyjnej oraz systematycznych kontroli „miejsc obrotu”, gdzie stosowano wagi nielegalne lub niedokładne. Ta sytuacja była spowodowana zamieszczeniem powojennym i komplikacjami wynikającymi z polsko-rosyjskiego systemu metrycznego, obowiązującego na tych terenach. W obrotach były różne narzędzia miernicze, także wywzorcowane w jednostkach rosyjskich, które wymagały ujednolicenia, porządkowania i dostosowania do nowego prawa o miarach. Kontrole przyczyniły się do zainteresowania użytkowników stanem narzędzi mierniczych i stosowaniem ich we właściwym stanie. Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu zabroniło ostatecznie, od 1 stycznia 1923 roku, posługiwania się jednostkami miar rosyjskich w obrocie publicznym.



Rys. 2. Antoni Rybotowicz (pierwszy z prawej) sprawdza wagi na Objazdowym Urzędzie Miar

W urzędzie do legalizacji zgłaszane były głównie wagi i odważniki. Z czasem poszerzono zakres działalności urzędu o sprawdzanie beczek piwnych, baniek do mleka, wodomierzy, wag dokładniejszych i wozowych. Z chwilą powstania w Białymstoku wytwórni odważników, rozpoczęto legalizację masowo zgłaszanych odważników. Początkowo legalizowano 10 000 sztuk, a później (od 1932 roku) 50 000 sztuk rocznie.

Gwałtowny wzrost ilości sprawdzanych narzędzi mierniczych spowodował zwiększenie obsady urzędu oraz uruchomienie lotnego urzędu miar tzw. objazdowego. Właściciele wag i odważników nie musieli odbywać długich wypraw do Białegostoku, co w tamtych czasach było niezwykle uciążliwe. Mogli zalegalizować je na miejscu. Dodatkowo za urzędem miar podążał zakład naprawy wag, co było wielkim ułatwieniem dla właścicieli tych przyrządów pomiarowych.



Rys. 3. Objazdowy Urząd Miar w Suwałkach. Widoczny zestaw wag i odważników. Na pierwszym planie na wypoziomowanej płycie sprawdzana jest waga szalkowa klienta, obok waga legalizacyjna dla odważników handlowych, z tytu waga podróżna Rueprechta w położeniu roboczym

W okresie międzywojennym pracownicy Miejscowego Urzędu Miar w Białymstoku obsługiwali także dwa punkty legalizacyjne. W Zakładzie Energetycznym legalizowano liczniki energii elektrycznej, a w Wodociągach Białostockich – wodomierze.

Wybuch II wojny światowej zahamował rozwój urzędu, ale działalność jego była prowadzona nadal pod nadzorem okupacyjnych władz sowieckich do roku 1941. Po zajęciu Białegostoku przez armię niemiecką, w czerwcu 1941 roku, działalność urzędu została zakazana. Budynek wraz z wyposażeniem znalazł się na terenie białostockiego getta i w czasie jego likwidacji (wybuch powstania) został zniszczony. Przed zajęciem urzędu przez Niemców, na polecenie kierownika Antoniego Dyczewskiego, cenniejsze wyposażenie metrologiczne zostało spakowane, wyniesione z budynku i schowane na strychu domu przy ulicy Warszawskiej 38, gdzie przeczekało okres okupacji.



Rys. 4. Budynek przy ul. Ciepłej 1

Rozwój urzędu w okresie powojennym

Ze względu na brak jakichkolwiek dokumentów oraz danych, niemożliwe jest określenie dokładnej daty ponownego rozpoczęcia działalności urzędu po II wojnie światowej. W 1945 roku wydobyto z ukrycia wyposażenie przechowywane przez cztery lata na strychu domu przy ulicy Warszawskiej 38. Uratowano wagi legalizacyjne stacjonarne, odważniki kontrolne oraz wagę podróżną firmy Rueprecht & Son.

Zapisy z pierwszych lat powojennych mówią o trzyosobowym składzie urzędu miar. Nową siedzibą był budynek przy ul. Ciepłej 1. Naczelnikiem został oczywiście Antoni Dyczewski, przedwojenny organizator i kierownik urzędu.

W pierwszych latach po wojnie urząd funkcjonował na podstawie „Dekretu o miarach”. W początkowym okresie zakres działalności urzędu był bardzo podobny do tego z 1922 roku. Sprawdzano przede wszystkim typowe, powszechnie występujące w obrocie przyrządy pomiarowe – odważniki zwyczajne i dokładniejsze, wagi wszystkich typów i udźwignów, wzrostomierze, beczki do piwa, wodomierze, gazomierze, odmierzacze paliw ciekłych, zbiorniki, ciśnieniomierze, taksometry, drogomierze, przymiary, liczniki energii elektrycznej 1 i 3 fazowe.

We wspomnieniach pracowników z tamtych lat, oprócz ciężkiej pracy, utrwalił się obraz przedwojennego urzędnika Włodzimierza Samoszonka noszącego stemple w specjalnej torebce zawieszanej na szyi. Zapamiętali także drewniany „królewski” fotel oraz łańcuch z orłem na piersi naczelnika, który w pomieszczeniach urzędu prowadził rozprawy karno-administracyjne i skazywał bądź uniewinniał łamiących prawo o miarach [2].

Urząd w Białymstoku, jak i cała administracja miar po II wojnie światowej, przechodził wiele zmian organizacyjnych. Działalność w dziedzinie metrologii była łączona z kontrolą jakości. 1 stycznia 1968 roku powstał przy urzędzie zespół kontroli jakości w przemyśle włókienniczym

i przemyśle metalowym. Zespół ds. kontroli analizował przede wszystkim jakość produkcji wyrobów na terenie ówczesnego województwa białostockiego, ale okresowo był też wykorzystywany do kontroli przemysłu w całym kraju. W związku z kolejną reorganizacją resortu w 1972 roku (rozpoczyna działalność Polski Komitet Normalizacji i Miar), zespół zaprzestał kontroli jakości procesów technologicznych i wyrobów, a zajął się kontrolą stosowania norm branżowych i polskich. W stanie wojennym zespół zajmował się komisyjnym odbiorem produkcji w wytypowanych zakładach produkcyjnych.

Z biegiem lat wraz z rozwojem gospodarczym kraju pojawiło się zwiększone zapotrzebowanie na typowe czynności legalizacyjne, a w związku z postępowaniem i rozwojem przemysłu pojawiło się zapotrzebowanie na nowe dziedziny pomiarowe (np. luksomierze czy zbiorniki wielkich pojemności). W latach 70. ubiegłego wieku, w związku z rozpoczęciem w białostockiej firmie Sonopan produkcji przyrządów pomiarowych w dziedzinie akustyki, OUM rozpoczęła legalizację mierników poziomu dźwięku.

Budowa nowej siedziby Urzędu Miar w Białymstoku

Rozwój o nowe dziedziny pomiarowe, legalizacja nowych przyrządów i rozrastanie się kadry urzędu stały się impulsem do rozważań o nowej siedzibie. Dzięki poparciu kierownictwa Polskiego Komitetu Normalizacji Miar i Jakości, a także wielkim staraniom Dyrektora Okręgowego Urzędu Miar w Warszawie inż. Haliny Pisarskiej, rozpoczęto budowę siedziby urzędu przy ulicy Kopernika 89. Przekazanie do eksploatacji nowej siedziby nastąpiło 25 listopada 1988 roku.

Wszystkie fakty dotyczące budowy nowego obiektu pracownicy urzędu spisali dla potomnych na pergaminie, dodając informację o składzie osobowym. Włożyli do butelki i zakopali pod pomnikiem odważnika, który stanął na trawniku przed wejściem do budynku.



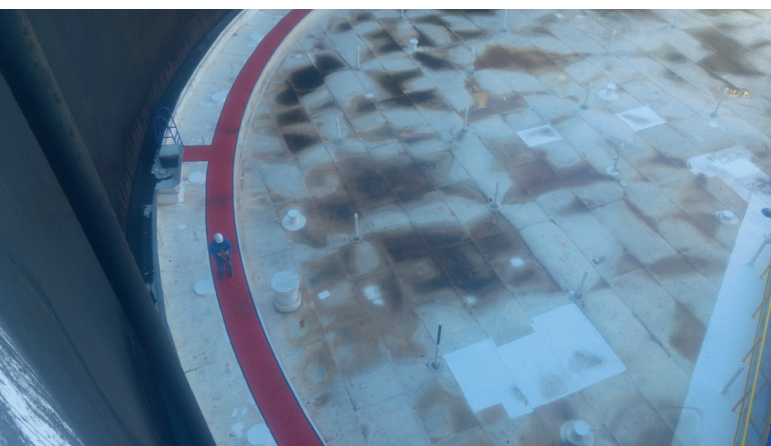
Rys. 5. Wkopywanie kamienia węgielnego pod „pomnik” odważnika

W nowej siedzibie Obwodowy Urząd Miar w Białymstoku mógł wreszcie rozwinąć się w pełni i zaspokoić rosnące z roku na rok wymagania regionalnych i krajowych klientów. Nowa siedziba urzędu stworzyła warunki do wyposażenia istniejących pracowni metrologicznych w wysokiej klasy sprzęt pomiarowy oraz umożliwiła powstanie nowych pracowni. Urząd wyposażony został w unikatowe pracownie pomiarowe. Może poszczycić się sprawnie funkcjonującą ciemnią fotometryczną, będącą odpowiedzią na zapotrzebowanie, jedyne poważnego producenta luksomierzy, działającego właśnie na terenie Białegostoku. Z firmą tą związana jest również pracownia akustyki.



Rys. 6. Ława fotometryczna do wzorcowania luksomierzy

Na naszym terenie działa także jeden z najbardziej licznych w kraju producentów przeliczników do gazomierzy. Dzięki ścisłej współpracy w firmie tej powstał także punkt legalizacyjny. Pracownicy urzędu obsługują również bazę zbiorników pomiarowych wielkopojemnościowych o objętości do 100 000 m³ na rurociągu naftowym PERN S.A.



Rys. 7. Legalizacja zbiornika o pojemności 100 000 m³ na bazie paliw PERN w Adamowie

Przy urzędzie wybudowano stację legalizacyjną, która stworzyła możliwości bezpiecznego i wygodnego

zabezpieczania (plombowania) taksometrów, drogomierzy oraz tachografów pojazdów samochodowych. Pochwalić się również można bardzo dobrze wyposażonym laboratorium towarów paczkowanych, jednym z trzech pierwszych w Polsce.

W okresie istnienia urzędu, współpracowały z nim oraz korzystały z jego pomocy różne instytucje. Urząd sąsiedował z laboratorium kontroli żywności Państwowej Inspekcji Handlowej. W budynku ma także siedzibę Obwodowy Urząd Probierczy w Białymstoku. Wcześniej w budynku urzędu miało swoją siedzibę jedyne w resorcie, a drugie w Polsce, laboratorium kontroli jakości zabawek oraz resortowe laboratorium kontroli jakości żywności.

Korzystne dla urzędu w Białymstoku było to, że pracowali w nim ludzie kreatywni, zawsze pełni nowych pomysłów i zapału, którzy chętnie angażowali się w działalność innowacyjną. Dlatego, aby nadążyć za obecnymi i przyszłymi oczekiwaniami klientów, uzyskaliśmy w 2005 roku Certyfikat Akredytacji Laboratorium Wzorcującego. Uzyskaliśmy akredytację na wzorcowanie luksomierzy, mierników poziomów dźwięku, kalibratorów akustycznych oraz wag nieautomatycznych. Pozwoliło nam to na wejście do krajowej elity laboratoriów wzorcujących. Jak widać na zdjęciu (rys. 8) zespół pracowników, dzięki któremu urząd otrzymał certyfikat akredytacyjny, to mieszanina rutyny i młodości. W historii urzędu było to spore wydarzenie, ponieważ była to podróż w nieznaną, w nowe wymagania, którym z dużym wysiłkiem udało się sprostać.



Rys. 8. Wręczenie certyfikatu akredytacyjnego

15 lutego 2007 roku zastępca dyrektora Okręgowego Urzędu Miar w Warszawie uroczystie otworzył dwa nowe stanowiska pomiarowe – legalizacji analizatorów spalin samochodowych oraz manometrów do pomiaru ciśnienia w ogumieniu pojazdów. Dzięki temu, jako jedyny organ administracji miar w Polsce, mamy możliwość zapewnienia kompletnej obsługi metrologicznej przyrządów wchodzących w skład stacji kontroli pojazdów w zakresie: legalizacji analizatorów spalin, legalizacji manometrów do pomiaru

ciśnienia w ogumieniu pojazdów oraz wzorcowania mierników poziomu dźwięku [4]. Cel oczywiście był jeden, by umożliwić stacjom kontroli pojazdów legalizację bądź wzorcowanie wszystkich przyrządów w jednym miejscu.



Rys. 9. Otwarcie nowej pracowni do legalizacji analizatorów spalin oraz manometrów. Po laboratorium oprowadza wieloletni naczelnik Urzędu Miar w Białymstoku – Marek Dębowski

W historii Urzędu Miar w Białymstoku naczelnikami począwszy od Antoniego Dyczewskiego byli kolejno: Antoni Rybołowicz, Eugeniusz Moskwa, Bazyl Sejnota, Borys Siemieniuk, Marek Dębowski, Mirosław Wnorowski i Krzysztof Baczewski.

Rozpoczęcie działalności przez Okręgowy Urząd Miar w Białymstoku

Główny Urząd Miar, widząc szeroki zakres usług oferowanych przez Urząd Miar w Białymstoku, profesjonalizm i oddanie pracowników, postanowił, zgodnie z zapisami rozporządzenia Ministra Przedsiębiorczości i Technologii z dnia 27 czerwca 2018 roku w sprawie określenia obszaru działania i siedzib okręgowych urzędów miar, uruchomić w dniu 1 stycznia 2019 roku Okręgowy Urząd Miar w Białymstoku wraz z wydziałami zamiejscowymi w Ełku, Ostrołęce i Suwałkach. Utworzenie OUM w Białymstoku postulowane było od lat przez lokalne środowiska, firmy produkcyjne i serwisowe na terenie województwa podlaskiego oraz NSZZ Solidarność. Jako ciekawostkę można wspomnieć, że urząd znajduje się przy jedynej w Polsce ulicy Metrologów.

Pierwszym Dyrektorem Okręgowego Urzędu Miar w Białymstoku, powołanym przez Prezesa Głównego Urzędu Miar, został Stanisław Dąbrowski, od lat związany z metrologią wojskową.

Oczekiwany skutkiem utworzenia nowego ośrodka administracji miar jest ułatwienie dostępu przedsiębiorcom oraz użytkownikom przyrządów pomiarowych do świadczonych usług, jak również zacieśnienie współpracy z lokalnymi instytucjami w zakresie rozwoju i badań.

Rozwój administracji miar w regionie podlaskim, poprzez rozbudowę katalogu świadczonych usług, będzie zachętą do inwestycji w regionie.



Rys. 10. Okręgowy Urząd Miar w Białymstoku

Mając świadomość, że tylko w kolektywnie można osiągać wyższe cele, OUM zaczął współpracować z Politechniką Białostocką, Uniwersytetem w Białymstoku oraz Państwową Wyższą Szkołą Zawodową im. prof. Edwarda F. Szczepanika w Suwałkach. Pojawiły się nowe pomysły, np. konkurs „Metroliga” dla studentów czy konkurs wiedzy o metrologii dla uczniów szkół technicznych. Trwają również prace nad utworzeniem nowego czwartego Laboratorium Fizykochemii i Elektryczności. Jest to odpowiedź na wzrost zainteresowania takimi usługami i próbą uregulowania sytuacji pomiarów zanieczyszczeń emitowanych przez gospodarstwa domowe i przemysł. Dodatkowo, aby wyjść do producentów sprzętu elektronicznego z całej Europy z ułatwianiem weryfikacji zgodności wyrobu z przepisami prawa w zakresie określonym przez dyrektywę UE, planowane jest stworzenie możliwości przeprowadzenia oceny zgodności dla wag nieautomatycznych i automatycznych dla pojedynczych ładunków. Ze względu na mocno rozwinięty ośrodek fotometrii, w urzędzie uruchomiono Centrum Kompetencyjne Fotometrii. Zadaniem centrum jest wsparcie klientów w zakresie wzorcowania przyrządów z dziedziny promieniowania optycznego oraz prowadzenie konsultacji w obrębie rozwiązywania problemów pomiarowych.

Podsumowanie

Obecna administracja miar nieprzerwanie od 100 lat stoi na straży rzetelności jednostek miar, stosowanych każdego dnia przez obywateli we wszystkich dziedzinach gospodarki narodowej. Aby podkreślić znaczenie metrologii w życiu codziennym, warto przytoczyć słowa pośła na sejm Rzeczypospolitej Andrzeja Wierzbickiego z 1926 roku, które padły podczas debaty sejmowej: *Urząd miar stwarza wokoło*

obrotu gospodarczego to „czyste powietrze”, którego nie czujemy, bo nim ciągle oddychamy, ale gdybyśmy je stracili – oddzilibyśmy, jakim jest błogostawieństwem. Nie zastanawiamy się nad działalnością Urzędu Miar bośmy się do niej przyzwyczaili i nie zdajemy sobie sprawy, że stwarza ona te najelementarniejsze przesłanki normalnego obrotu gospodarczego.

Z perspektywy czasu widać, że te słowa są bardzo celne, bo niewiele jest instytucji polskiego państwa o takiej tradycji które funkcjonują 100 lat. To też potwierdza, że metrologia choć niewidoczna, jest bardzo ważna w codziennym życiu każdego z nas. Urząd Miar w Białymstoku kontroluje dokładność wskazań przyrządów metrologicznych, aby zachowane były: uczciwość w obrocie, bezpieczeństwo publiczne oraz ochrona zdrowia i życia obywateli. Metrologia jest sercem przemysłu i motorem innowacyjności.

W roku 2022 Urząd Miar w Białymstoku będzie obchodzić okrągłą 100 rocznicę powstania. Wszelkie jubileusze pozwalają docenić minione osiągnięcia i są okazją do podsumowań. Niniejszy artykuł miał na celu przybliżenie znaczenia metrologii i pokazaniu jak na przestrzeni lat zmieniła się instytucja Urzędu Miar w Białymstoku. Dzięki zaangażowaniu, kompetencjom, a przede wszystkim poświęceniu pokoleń jego pracowników udało się stworzyć sprawną i nowoczesną instytucję, pracującą dla dobra wspólnego, wszystkich obywateli Rzeczypospolitej.

Bibliografia

- [1] J. Flafiusz: Starożytności żydowskie, Wydawca: Warszawa, 1962.
- [2] M. E. Dębowski: 85 lat Obwodowego Urzędu Miar w Białymstoku (1922–2007). Wydawca: Alicja Joanna Dębowska. Białystok, 2007.
- [3] Z. Wąsowicz: Dostosowanie działalności administracji miar do warunków związanych z przystąpieniem Polski do struktur Unii Europejskiej. Praca magisterska. Białystok, 2002.
- [4] R. Pogorzelski, M. Gwoździej: Prawna kontrola metrologiczna analizatorów spalin w silnikach iskrowych. Biuletyn GUM nr 4/2015, s. 42–46.



Robert Pogorzelski

Absolwent Politechniki Białostockiej - Wydział Elektryczny. Uczestnik studiów doktoranckich z zakresu sztucznej inteligencji i uczenia maszynowego. Autor kilku publikacji nt. legalizacji przyrządów pomiarowych, uczestnik kilku edycji Międzuczelnianej Konferencji Metrologów oraz konferencji "Zastosowanie komputerów w Elektrotechnice". W wolnym czasie fan programowania, pływania oraz gry w szachy.

Manometry do opon i systemy TPMS – bezpieczeństwo w transporcie

Tire pressure gauges and TPMS systems – safety in transport

Wioleta Fabrycka

Okręgowy Urząd Miar we Wrocławiu

W artykule przedstawiono zagadnienia dotyczące manometrów do opon, systemów ciągłego monitorowania ciśnienia TPMS oraz badania i wpływu ciśnienia w oponach na bezpieczeństwo uczestników ruchu drogowego i transportu.

The article presents issues related to tire pressure gauges, Tire Pressure Monitoring System, tire pressure tests and the impact of tire pressure on the safety of road users and transport.

Słowa kluczowe: system ciągłego monitorowania ciśnienia w oponach, ciśnienie, opony, bezpieczeństwo
Keywords: : Tire Pressure Monitoring System, pressure, tires, safety

Wstęp

Praktycznie codziennie jesteśmy uczestnikami ruchu drogowego – jako piesi, pasażerowie, kierowcy czy rowerzyści. Mijamy pojazdy osobowe, ciężarowe i jednoślady. Według badań prowadzonych przez firmę Michelin (akcja „Ciśnienie pod kontrolą” [1]) większość kierowców sprawdza ciśnienie w oponach rzadziej niż raz w miesiącu, a około 5 % nie sprawdza go w ogóle.

Zbyt niskie ciśnienie w oponach nie tylko ma wpływ na ekonomię jazdy, ale także na bezpieczeństwo na drodze [2]. Wydłuża bowiem drogę hamowania, zwiększa ryzyko nadsterowności/podsterowności pojazdu oraz zjawiska aquaplaningu. Spadek ciśnienia w oponie o 0,5 bara zmniejsza trwałość opony o 20 % do 30 %, powoduje szybsze ryzyko zużycie bieżnika oraz podwyższa ryzyko uszkodzenia opony. Według statystyk Biura Ruchu Drogowego Policji Komendy Głównej w Warszawie z 2020 roku, aż 17,1 % usterek technicznych stwierdzonych w pojazdach biorących udział w wypadkach drogowych to problemy z ogumieniem. W celu poprawy bezpieczeństwa na drodze UE wydało w 2014 roku dyrektywę nakładającą obowiązek zastosowania automatycznej kontroli ciśnienia w oponach, czyli systemu TPMS we wszystkich pojazdach

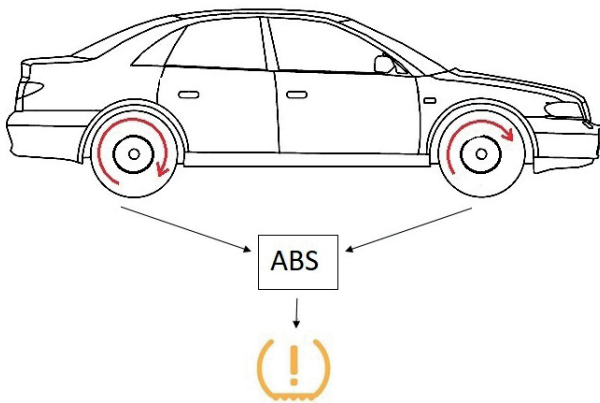
homologowanych po 1 listopada 2012 roku i nowych autach sprzedawanych po 1 listopada 2014 roku.

Systemy TPMS

TPMS (Tire Pressure Monitoring System) jest to system monitorujący ciśnienie w oponach. Potrzeba stosowania czujników w oponach pojawiła się po serii tragicznych wydarzeń w latach siedemdziesiątych XX w. Amerykańskie przedsiębiorstwo Firestone, będące głównym dostawcą dla firmy Ford, rozpoczęło produkcję opon radialnych o zwiększonej żywotności. Wewnętrzne testy ujawniły jednak wadę fabryczną spowodowaną produkcją w pośpiechu – opony ulegały rozwarstwieniu. Mimo tego opony nadal były produkowane. W wyniku serii wypadków życie straciło ponad 271 osób, a ponad 800 zostało rannych na skutek złej jakości bieżnika kół, niedopompowania opon oraz ich wybuchu na drodze. Dotyczyło to bezpośrednio wadliwych opon firmy Firestone. Wówczas Kongres Stanów Zjednoczonych uchwalił, jesienią 2000 roku, ustawę TREAD Act. nakazującą producentom samochodów obowiązkowe instalowanie systemu TPMS. Obecnie możemy podzielić je na dwa rodzaje [3 i 4].

1. System pośredni – iTPMS

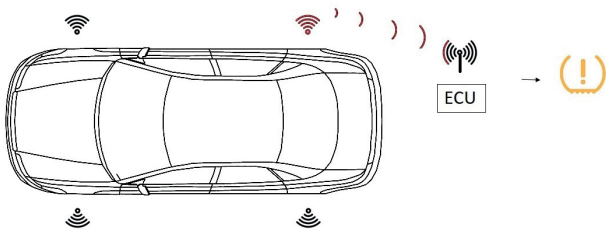
Monitorowanie ciśnienia odbywa się przez system ABS oraz system kontroli trakcji ESP. Spadek ciśnienia w oponie powoduje jej obracanie się z zupełnie inną prędkością niż odpowiednio napompowanej. Komputer pokładowy auta analizuje pomiary czujników ABS i oblicza spadek ciśnienia w każdej oponie. Opona o mniejszym ciśnieniu wykonuje więcej obrotów niż opona o ciśnieniu prawidłowym. Mierzenie tych wartości odbywa się również w oparciu o kąt wychylenia kierownicy i wskazania czujników obciążenia podwozia. System iTPMS jest tańszy, ponieważ nie wymaga dodatkowego komputera pokładowego oraz jest alternatywą dla systemu bezpośredniego. Systemy te nie są jednak tak dokładne jak systemy mierzące bezpośrednio. W ich przypadku ostrzeżenie pojawia się dopiero po spadku ciśnienia o ok. 30 % [4].



Rys.1. Działanie iTPMS

2. System bezpośredni (dTPMS)

Jest to system oparty na czujnikach montowanych bezpośrednio w każdym kole samochodu. Wszystkie czujniki posiadają własny mikronadajnik oraz baterię. Każdy czujnik niezależnie przesyła dane (ciśnienie i temperaturę) do komputera pokładowego sygnałem radiowym – to rozwiązanie charakteryzuje się bardzo dokładnymi pomiarami oraz łatwością obsługi. Czas działania, ze względu na konieczność wymiany baterii, szacuje się na 5 do 10 lat [4].



Rys. 2. Działanie dTPMS

Czujniki mogą być umieszczone wewnętrznej części opony, wewnątrz koła (wbudowane w obręcz) oraz w wentylu opony [5, 6 i 7].

System TPMS monitoruje spadek ciśnienia w kołach, ostrzega przed niebezpiecznymi zmianami ciśnienia i/lub temperatury w czasie rzeczywistym. Opona o prawidłowym ciśnieniu przylega do drogi pełną powierzchnią – wówczas bieżnik zużywa się równomiernie i zapewnia pełną przyczepność opony z powierzchnią. Właściwe ciśnienie w oponach przekłada się na takie korzyści jak:

- wysoki przebieg opon,
- minimalna droga hamowania,
- stabilność na zakrętach
- najlepszy komfort jazdy.



Rys. 4. Wpływ niskiego ciśnienia na zużycie opony [8, 9]

Zbyt wysokie ciśnienie w oponie może doprowadzić do jej wybuchu lub powstania guzów (wybuleń) po najechaniu na większą nierówność. Zbyt wysokie ciśnienie powoduje również to, że opona ma mniejszą powierzchnię styku, co może być przyczyną utraty przyczepności.

Spadek ciśnienia o 30 % od zalecanego powoduje gwałtowny wzrost ryzyka akwaplanacji (płynięcia) – to zjawisko występuje, gdy bieżnik nie jest w stanie odprowadzić wody, która jest pod oponą, a między oponą i powierzchnią styku tworzy się warstwa wody. Powoduje to zmniejszenie przyczepności pojazdu [8].

Testy wykazują także, że droga hamowania z prędkości 90 km/h do 70 km/h to 40 metrów przy 2,0 barach, a 45 metrów przy 1 barze, czyli o 5 m dłużej. Niższe ciśnienie powietrza w kołach powoduje wydłużenie drogi hamowania [8].

Tab. 1. Wpływ niskiego ciśnienia opon na zużycie paliwa i żywotność opon [8, 9]

Mniejsze ciśnienie powietrza opon od zalecanego	Wzrost zużycia paliwa	Skrócenie żywotności
10 %	2 %	15 %
20 %	4,5 %	28 %
30 %	6,25 %	37 %



Zbyt niskie ciśnienie nie sprawia, że auto lepiej trzyma się drogi. Zwiększa za to opory toczenia, co wywołuje większe zużycie paliwa, nawet do 6 % [8].

Manometry do opon

Wybór przyrządów do pomiaru ciśnienia w oponach jest ogromny. Wśród nich wyróżniamy dwie główne grupy: manometry elektroniczne i manometry sprężynowe. Ciśnienie w oponach powinniśmy badać chociażby raz w miesiącu i możemy to zrobić na każdej stacji diagnostycznej, na niektórych stacjach paliw, a także w domu przy pomocy małego manometru kieszonkowego.

Na stacjach kontroli pojazdów, warsztatach wulkanizacyjnych czy też serwisach wymiany opon najczęściej można spotkać przenośne manometry z rękojeścią i wężykiem podłączone do kompresora. Innym typem, który można spotkać w wyżej wymienionych miejscach, są manometry montowane do ściany, a ostatnim typem najłatwiej dostępnym dla użytkownika są manometry stacjonarne montowane na stacji paliw. Usługa sprawdzenia i ewentualnego dopompowania opony w zależności od stacji może być płatna lub bezpłatna.

Najczęściej spotykane i stosowane są nadal manometry sprężynowe. Ich budowa jest dość prosta i opiera się na rurce Bourdona. W manometrze tego typu jeden koniec rurki jest zamocowany do obudowy i przez niego doprowadza się do rurki ciśnienie, drugi zamknięty koniec połączony z przegubem. Rurka pełni tu rolę sprężyny. W wygiętej rurce ciśnienie wywiera większy nacisk na powierzchnię zewnętrzną łuku rurki, niż na powierzchnię wewnętrzną łuku, co powoduje, że rurka nieco się prostuje pod wpływem wzrostu ciśnienia. Zmiana wygięcia rurki powoduje przemieszczenie przegubu i ruch mechanizmu połączonego ze wskazówką [10].

Należy pamiętać, aby manometry do opon były regularnie sprawdzane i legalizowane. Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać manometry do opon pojazdów mechanicznych, dokładnie określa jakie warunki musi spełniać manometr, aby urządzenie miało być dokonane legalizacji. Istotnym jest, by na manometrze były zamieszczone w sposób trwały i czytelny w szczególności następujące oznaczenia [11]:

a) na podzielniku:

- symbol mierzonej wielkości – P_e ,
 - oznaczenie jednostki miary ciśnienia – bar,
 - symbol pozycji pracy manometru, w przypadku, gdy manometr ma być używany tylko w jednym położeniu;
- b) na podzielniku lub na obudowie:
- nazwa lub znak producenta,
 - znak identyfikacyjny manometru,
 - znak zatwierdzenia typu, np. F08 LNE-6951, PLT 07 97, RPT 98 22, D 08 18.08.01.

Aby manometr do opon pomyślnie przeszedł legalizację, błędy graniczne dopuszczalne manometru w zakresie temperatur odniesienia od 15 °C do 25 °C nie mogą przekraczać:

- 1) $\pm 0,08$ bar, gdy ciśnienie mierzone jest nie większe niż 4 bar,
- 2) $\pm 0,16$ bar, gdy ciśnienie mierzone jest większe niż 4 bar i nie większe niż 10 bar,
- 3) $\pm 0,25$ bar, gdy ciśnienie mierzone jest większe niż 10 bar.

Na manometrze powinno być także zapewnione miejsce na nałożenie cechy zabezpieczającej, która ma uniemożliwić dostęp do jego wnętrza oraz miejsce na nałożenie cechy legalizacji. Cecha legalizacji może być w formie naklejki lub plomb ołowianych (z umieszczonymi informacjami dotyczącymi miesiąca i roku ważności legalizacji oraz urzędu dokonującego legalizację).

Do legalizacji pierwotnej manometr do opon może być zgłoszony jedynie na wniosek producenta manometru (lub jego upoważnionego przedstawiciela) lub/oraz importera.

Legalizację ponowną manometru do opon możemy dokonać jako użytkownicy lub dokonać jej może wykonawca naprawy – warunkiem legalizacji ponownej jest to, aby przyrząd był już po legalizacji pierwotnej.

Manometry do opon nie spełniające powyższych warunków mogą podlegać jedynie sprawdzeniu lub wzorcowaniu.

Podsumowanie

Zarówno manometry jak i zaawansowane systemy elektroniczne monitorujące ciśnienie w oponach mogą ulegać awarii. Kierowcy regularnie powinni dbać o stan techniczny swoich pojazdów – w tym regularnie badać ciśnienie w oponach i sprawdzać stan przyrządów, którymi dokonują pomiarów ciśnienia. Niestosowanie ciśnienia zalecanego przez producenta, zablokowana wskazówka manometru, skokowy pomiar ciśnienia czy duży błąd we wskazaniach może stać się przyczyną tragicznych wydarzeń.



Wioleta Fabrycka

Mgr. inż. mechatronik, absolwentka Wydziału Mechanicznego Politechniki Opolskiej na kierunku Mechatronika o specjalności Mechatronika w pojazdach i maszynach. W Administracji Miar od 2019 r. Pracuje w Laboratorium Przepływów w Okręgowym Urzędzie Miar we Wrocławiu.

Bibliografia

- [1] Strona internetowa Instytutu Transportu Samochodowego na temat akcji Michelin „Ciśnienie pod kontrolą” <https://www.its.waw.pl/7794.pl,Cisnienie-pod-kontrola.html>
- [2] Strona internetowa <https://www.oponeo.pl/artikul/do-czego-prowadzi-zbyt-niskie-cisnienie-opon>
- [3] Strona internetowa <https://www.iparts.pl/artykuly/czujnik-cisnienia-w-oponach-moze-uratowac-ci-zycie,512.html>
- [4] Strona internetowa <https://www.hella.com/techworld/pl/Technologia/Elektryka-i-elektronika-samochodowa/System-monitorowania-cisnienia-w-oponach-RDKS-3370/>
- [5] A. Możdżonek: Czujniki TPMS. Rynek osobowy. Dział wyposażenia warsztatów i narzędzi, marzec 2015. Dodatek techniczny.
- [6] Goodyear TPMS: Twój pojazd zawsze trzyma się drogi https://www.goodyear.eu/pl_pl/images/GY_TPMS_Folder6p_POL_web.pdf
- [7] Strona internetowa <https://oponyalbert.pl/czujniki-tpms,219.html>
- [8] P. Olszowiec, M. Luft, B. Boczyński: Analiza systemów kontroli ciśnienia w pojazdach w odniesieniu do wymagań ekologicznych. *Autobusy* 6/2019, s. 229-233.
- [9] J. Jaworski: Ogumienie pojazdów samochodowych: budowa i eksploatacja. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności. Warszawa 1987.
- [10] R. Dindorf: Termodynamika Laboratorium. Wydawnictwo AGH, Kraków 2007 r.
- [11] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 23 maja 2007 r. w sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać manometry do opon pojazdów mechanicznych, oraz szczegółowego zakresu badań i sprawdzeń wykonywanych podczas prawnej kontroli metrologicznej tych przyrządów pomiarowych. Dz.U. 2007 nr 101 poz. 679.

Grupa Wyszehradzka urzędów probierczych. Urząd Probierczy w Budapeszcie

Visegrad Group of Assay Offices. Assay Office in Budapest

Maria Magdalena Ulaczyk
Okręgowy Urząd Probierczy w Warszawie

Artykuł informuje o współpracy urzędów probierczych, prowadzonej w ramach Grupy Wyszehradzkiej oraz przedstawia, wizytowany niedawno przez pracowników OUP w Warszawie, Urząd Probierczy w Budapeszcie. W artykule wskazano jego specyfikę i odrębności w odniesieniu do polskich urzędów probierczych.

The article informs about the cooperation between assay offices carried out within the Visegrad Group and presents the recently visited by employees of Warsaw Assay Office, Assay Office in Budapest. The article shows its specific and distinctiveness, in comparison to Polish assay offices.

Słowa kluczowe: Grupa Wyszehradzka, Urząd Probierczy w Budapeszcie
Keywords: : Visegrad Group, Assay Office in Budapest

Grupa Wyszehradzka

Od jesieni 1993 r. współpraca urzędów probierczych z państw Grupy Wyszehradzkiej przebiega w sposób zinstytucjonalizowany, tj. w ramach organizacji nazywanej „Wyszehradzką Czwórką” (lub inaczej „GV4”), powołanej z inicjatywy pana Jerzego Kutyla, ówczesnego dyrektora Urzędu Probierczego w Pradze, który do końca 2000 r. przewodniczył Grupie.

Celem działania GV4 jest wymiana doświadczeń technicznych z dziedziny probiernictwa, bieżąca konsultacja w sprawach nadzoru probierczego, gromadzenie i porównywanie danych statystycznych o liczbie oraz masie badanych i cechowanych wyrobów z metali szlachetnych, a także wymiana i szkolenie pracowników podczas wizyt studyjnych w urzędach probierczych. Posiedzenia przedstawicieli GV4 odbywają się raz w roku (wcześniej – do 2000 roku organizowano je dwa razy w roku).

Oprócz cyklicznych spotkań w ramach Grupy organizowane są tematyczne konferencje dotyczące metod badawczych, rozwijania technik cechowania i różnych problemów z dziedziny nadzoru probierczego, takich jak np. kontrola internetowa.

Dyrektorzy urzędów probierczych, współpracujących na forum Grupy Wyszehradzkiej, uzgadniają wspólne

stanowiska w istotnych sprawach, będących przedmiotem obrad na posiedzeniach Stałego Komitetu Konwencji o Kontroli i Cechowaniu Wyrobów z Metali Szlachetnych (tzw. „Konwencji Wiedeńskiej”), bowiem wszystkie kraje członkowskie GV4 należą do tej Konwencji.

Ważnym zadaniem realizowanym na forum GV4 jest interpretacja orzeczeń Europejskiego Trybunału Sprawiedliwości, dotyczących zasad obrotu wyrobami z metali szlachetnych. W pracach legislacyjnych, prowadzonych przez poszczególne kraje członkowskie, dąży się do uzyskania – w miarę możliwości – harmonizacji i spójności przepisów prawnych i procedur badawczych w ramach całej Grupy.

Od ponad 20 lat, z inicjatywy Czech, realizowany jest program badań biegiłości „Lab-test”, polegający na badaniu próbki stopu w wielu laboratoriach, w tym w laboratoriach urzędów GV4, w celu porównywania ich wyników.

Rosnące znaczenie krajów Grupy Wyszehradzkiej na forum Unii Europejskiej, które można zauważyć w ostatnich latach, daje się zaobserwować również w odniesieniu do tego niewielkiego, niszowego gremium, jakim jest opisywana organizacja urzędów probierczych. W tegorocznych debatach brukselskich, dotyczących zasad obrotu

metalami szlachetnymi na rynku europejskim, członkowie GV4 brali udział jako eksperci, a ich stanowisko miało istotny wpływ na pozytywną ocenę dotychczasowego systemu kontroli i oznaczania wyrobów przez niezależne instytucje.

Współpraca urzędów probierczych, zrzeszonych w Grupie Wyszehradzkiej, ma bardzo wszechstronny zakres i przynosi konkretne korzyści, takie jak na przykład możliwość nieodpłatnego korzystania z konsultacji i aparatury badawczej w innych krajach członkowskich. W przeszłości nietypowe stopy z Polski wysyłane były do Urzędu Probierczego w Pradze, w celu określenia zawartości metali szlachetnych metodami instrumentalnymi, którymi nie dysponowały wówczas krajowe urzędy probiercze. Czechy udzieliły nam istotnej pomocy na etapie wdrażania metody fluorescencji rentgenowskiej.

Członkowie Grupy Wyszehradzkiej nie uiszczają żadnych składek, ale każdy kraj jest zobowiązany raz na cztery lata zorganizować spotkanie Grupy. Ostatnie posiedzenie GV4, organizowane przez polskie urzędy, odbyło się w czerwcu 2017 r. w Sandomierzu. Jeżeli pozwolą na to warunki epidemiczne, przyszłoroczne posiedzenie również ma się odbyć w Polsce.

Poziom wyposażenia technicznego urzędów GV4 jest obecnie zbliżony, przepisy prawne są podobne, ale każdy urząd jest inaczej zorganizowany i odmiennie usytuowany w strukturach lokalnych organów państwowych. Wynika to z tradycji, sytuacji politycznej danego kraju oraz ze specyfiki i potrzeb miejscowych rynków obrotu wyrobami z metali szlachetnych. Na tle pozostałych trzech krajów członkowskich Grupy, Polska wyróżnia się dużym terytorium oraz znacznie wyższą od pozostałych państw liczbą ludności, co ma znaczący wpływ na organizację administracji probierczej oraz liczbę zadań, wynikających z potrzeb lokalnych przedsiębiorców.

Ostatnie posiedzenie GV4 zostało zorganizowane w dniach 13–14 października br. na Węgrzech, w miejscowości Egerszalok. W związku z panującą epidemią, termin tego spotkania został przesunięty o prawie półtora roku, co wygenerowało zwiększoną liczbę tematów i problemów wymagających omówienia i rozwiązania. Wyjazd na posiedzenie GV4 stanowił okazję do odwiedzenia Urzędu Probierczego w Budapeszcie i szczegółowego zapoznania się z jego strukturą organizacyjną, wyposażeniem oraz bieżącą pracą.

Urząd Probierczy w Budapeszcie

Pierwsza wizyta w tej instytucji odbyła się w 1991 r., podczas pobytu pracowników OUP w Warszawie i w Krakowie na konferencji „Most”. W kolejnych latach delegacje polskie wielokrotnie odwiedzały budapesztański urząd, obserwując liczne zmiany organizacyjne. Jedna

z wizyt miała charakter tygodniowego szkolenia dwóch pracowników OUP w Warszawie, przeprowadzonego w ramach programu „Argonauci”, finansowanego przez Krajową Szkołę Administracji Publicznej.

Historia, siedziba, struktura organizacyjna

Urząd Probierczy w Budapeszcie został prawnie powołany w 1918 roku, ale zaczął działać dopiero w 1926 roku, równocześnie z utworzeniem w tym mieście Węgierskiej Mennicy Królewskiej, z którą został funkcjonalnie powiązany. Wcześniej, od roku 1892, Węgry obsługiwała Mennica w Kremnicy, która po zmianach politycznych znalazła się na terytorium Słowacji.

W obecnej siedzibie, przy ulicy Blathy Otto 3, Urząd Probierczy działa od początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku, ale w najbliższych latach lokalizacja ma być zmieniona. Trwającej debacie na temat nowej siedziby towarzyszą zamiary dotyczące zwiększenia powierzchni i znaczącego podwyższenia standardów obsługi klientów, łącznie z ułatwieniem im dojazdu i zapewnieniem bezpiecznego parkowania.

Wpływ na działalność Urzędu Probierczego w Budapeszcie miały dokonywane tam częste zmiany organizacyjne i kadrowe. Po licznych przekształceniach, w odróżnieniu od większości europejskich urzędów probierczych, Urząd na Węgrzech funkcjonuje w Departamencie Handlu, Przemysłu Obronnego, Kontroli Eksportu i Badania Metali Szlachetnych w Urzędzie Miasta Stołecznego Budapeszt, a nadzór nad działalnością urzędu probierczego sprawowany jest przez Ministerstwo Innowacji i Technologii.

Czynności probiercze wykonują dwie komórki organizacyjne departamentu. Jedna z nich zajmuje się sferą badawczą, druga – obsługą klientów, oznaczaniem wyrobów, nadzorem probierczym, rejestracją znaków imiennych producentów oraz zwalczaniem zjawiska prania brudnych pieniędzy. Łącznie, w obydwu komórkach organizacyjnych Urzędu, zatrudnionych jest obecnie 43 pracowników, z czego w sekcji badawczej 23.

Część dochodów z działalności probierczej odprowadzanych jest do budżetu miasta, reszta stanowi dochody skarbu państwa. Fundusze na działalność przyznawane są w formie dotacji, ale Urząd nie posiada samodzielności finansowej. Wcześniej sytuacja była inna. W latach dziewięćdziesiątych węgierski Urząd Probierczy miał rangę instytutu, nadzorowanego bezpośrednio przez Ministerstwo Finansów. Otrzymywał wysokie dotacje na wyposażenie i działalność badawczą i wówczas jego poziom techniczny był znacznie wyższy niż w Polsce i w pozostałych krajach tego regionu Europy. Węgierski urząd był jednym z pierwszych urzędów probierczych wyposażonych w spektrometr ICP, jako jedyny posiadał urządzenie do badania

autentyczności cech probierczych. W instytucie organizowano pierwsze europejskie konferencje międzynarodowe, integrujące personel techniczny urzędów probierczych. Stan zatrudnienia wynosił wówczas około 70 osób, ale liczbę tę sukcesywnie zredukowano.

Na początku XXI wieku, w ramach struktury instytutu, eksperymentalnie utworzono samofinansującą się spółkę gospodarczą, która wykonywała czynności probiercze. Kryzys ekonomiczny, który zaczął się w 2009 r., udaremnił plany jej dynamicznego rozwoju i nie pozwolił na utworzenie filii w Szegedzie, na południu Węgier, co miało ułatwić klientom realizację zgłoszeń i ograniczyć rozwijający się wśród nich zwyczaj korzystania z usług innych europejskich urzędów probierczych (np. chorwackich lub słowackich).

Kilkuletnie zabiegi w sprawie organizacji filii, wspierane przez lokalne organizacje złotnicze, nie powiodły się, głównie z powodu braku funduszy na zakup wyposażenia, ale także ze względu na częste reorganizacje strukturalne probiernictwa. Węgierski Urząd Probierczy nie posiada zatem żadnych oddziałów, co powoduje sytuację, w której prawie wszystkie wyroby z metali szlachetnych przeznaczone na rynek węgierski, wymagające kontroli probierczej, są badane i oznaczane w Budapeszcie. „Prawie”, bowiem niektórzy producenci – porównując ceny i terminy wykonywania czynności probierczych – zgłaszają wyroby do urzędów w sąsiednich krajach, korzystając z obowiązującej na obszarze UE zasady wzajemnego uznawania cech probierczych.

System prawny, próby i cechy probiercze

Na Węgrzech funkcjonuje, ustawowo określony, obligatoryjny system probierczy. Z obowiązku oznaczania cechami probierczymi zwolnione są wyroby złote o masie mniejszej niż 1 g i srebrne o masie niższej od 2 g. W Polsce próg masy dla wyrobów złotych również wynosi 1 g, a dla srebrnych 5 g. Dodatkowa różnica polega na tym, że w polskim prawie zwolnienie to dotyczy całokształtu czynności probierczych, tzn. badania i cechowania. Oznacza to, że wyroby o masie niższej od określonych w ustawie progów mogą w ogóle nie być zgłaszane do urzędów probierczych, natomiast na Węgrzech przedmioty takie nie muszą być oznaczane, ale poddawane są badaniu zawartości metalu szlachetnego, czyli należy je zgłosić do urzędu.

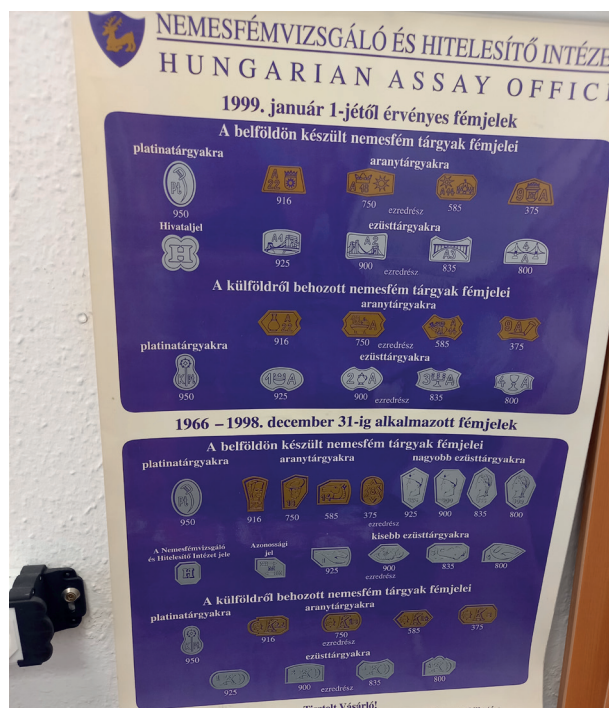
Jest to istotna różnica systemowa, zwiększająca ochronę konsumenta, gwarantująca że zakupione wyroby zostały zbadane przez urząd probierczy. Należy przy tym zaznaczyć, że badanie takie, poza potwierdzeniem właściwej zawartości metalu szlachetnego, może także wykryć i zastopować obrót wyrobami zawierającymi substancje niebezpieczne, takie jak nikiel lub kadm.

W węgierskim prawie probierczym przewidziano następujące próby:

- dla wyrobów złotych: 0,916; 0,750; 0,585; 0,375; (RP: 0,999; 0,950; 0,750; 0,585; 0,500; 0,375; 0,333)
- dla wyrobów srebrnych: 0,925; 0,900; 0,835; 0,800; (RP: 0,999; 0,925; 0,875; 0,830; 0,800)
- dla wyrobów platynowych: 0,950; 0,900; (RP: 0,950; 0,850;)
- dla wyrobów palladowych: 0,950; 0,500; (RP: 0,999; 0,850; 0,500)

Podobnie, jak w Polsce, wyroby ze stopów palladu występują bardzo rzadko.

Wizerunki węgierskich cech probierczych wielokrotnie się zmieniały. W 1999 r. do wizerunku cechy probierczej wprowadzono literę informującą o okresie umieszczenia cechy. W latach 1999–2005 była to litera „A”, następnie – od 2006 do 2015 r. litera „B”. Obecnie, od 2016 r. używana jest litera „C”. Podobny system występuje w Wielkiej Brytanii, ale tam litery przypisane są do konkretnego roku, a nie okresu. Ułatwia to identyfikację znaku i osadzenie go w konkretnych ramach czasowych, ale jest dość kosztowne, bo wymaga wymiany znaczników odpowiednio do terminu zmiany litery.



■ Wizerunki węgierskich cech probierczych

Nadzór probierczy

Nadzór probierczy na Węgrzech jest sprawowany przez przedstawicieli Urzędu Probierczego we współpracy z węgierską administracją podatkową i celną. Od 3 lutego 2007 roku, na podstawie upoważnienia przewidzianego w prawie handlowym, przedstawiciele urzędu probierczego

mogą nakładać kary administracyjne za wykroczenia w dziedzinie obrotu wyrobami z metali szlachetnych (w wysokości od 140 do 2900 euro). W Polsce urzędy probiercze nie posiadają takich uprawnień, za wykroczenia nakładane są grzywny w formie mandatów, a ich wysokość nie może przekraczać 500 złotych, co czasami stanowi rażąco małą karę w stosunku do popełnionego wykroczenia.

Współpraca ze służbą celną prowadzona jest na Węgrzech na co dzień, bo jej przedstawiciele uczestniczą bezpośrednio w czynności przyjmowania wyrobów do badania i oznaczania. Uprawniony urzędnik celny przebywa na terenie urzędu probierczego i kontroluje dokumenty przywozu i odprawy celnej.

Panująca epidemia zakłóciła nieco ten rytm stałej współpracy, zdarzały się odstępstwa od opisanej wyżej procedury, ale formalnie na Węgrzech wcześniejsza kontrola celna jest wymogiem przyjęcia wyrobu do oznaczenia cechami probierczymi. Jest to istotna różnica w prawnych kompetencjach polskiego i węgierskiego urzędu. Krajowe urzędy probiercze nie ingerują w sprawy legalności przywozu, ani w sprawy podatkowe, ale należy zaznaczyć, że i w innych europejskich urzędach nie ma tak ścisłej współpracy tych organów.

Podobieństw w tym zakresie można doszukiwać się jedynie w szwajcarskim systemie prawnym, który przewiduje równoczesną kontrolę probierczą i celną, a oddziały urzędów probierczych usytuowane są w niektórych portach lotniczych, np. w Genewie, Bazylei i Zurichu.

Ścisła współpraca różnych organów kontrolnych z całą pewnością podnosi bezpieczeństwo obrotu, ale też znacząco ogranicza jego swobodę i stanowi dodatkową barierę dla przedsiębiorców. Porównując dane, dotyczące liczby przeprowadzanych kontroli probierczych i odnosząc je do liczby ludności oraz liczby zarejestrowanych firm złotniczych, można stwierdzić, że przeciętny węgierski złotnik jest znacznie częściej i surowiej kontrolowany, niż to ma miejsce w Polsce. Zakres kontroli jest szerszy, a jej konsekwencje – w przypadku stwierdzenia nadużyć – surowsze. Ani na Węgrzech, ani w innych krajach GV4 nie ma obowiązku informowania przedsiębiorcy o zamiarze jej przeprowadzenia, czego wymaga polskie prawo.

Tryb zgłoszeń

Dokonanie czynności probierczych wymaga osobistego stawiennictwa klienta w siedzibie Urzędu, bowiem – w przeciwieństwie do większości państw europejskich – nie przyjęto w praktyce możliwości zgłoszenia wyrobów w trybie przesyłek pocztowych lub kurierskich. Nie sprzyja temu nie tylko opisywany wyżej wymóg przeprowadzenia kontroli celnej, ale także bardzo wysokie ceny ubezpieczenia tego rodzaju transportu. Konieczność osobistego zgłoszenia i odbioru wyrobów jest krytykowana przez

przedsiębiorców, bo jest to czasochłonne i generuje koszty, ale na razie nie są planowane zmiany w tym zakresie.

Zgłoszenia dokonywane są w okienkach podawczych i nawet w odniesieniu do wyrobów dostarczanych masowo nie jest praktykowane wpuszczanie klientów do pomieszczeń wewnętrznych, tak jak ma to miejsce w Polsce. Jedno z trzech okienek posiada zamontowany na ruchomej ramie wózek, który umożliwia bezpieczne przyjęcie większej liczby wyrobów i jest to rozwiązanie, które mogłoby znaleźć zastosowanie w krajowych OUP.



Okienka w poczekalni. W środkowe okienko wmontowany jest wózek



Wózek na wyroby o większej masie



Pojemniki w których przyjmowane są wyroby do badania i oznaczania

Płatności realizowane są gotówkowo i kartami płatniczymi. Dopuszczona jest płatność przelewem, ale w praktyce występuje to bardzo rzadko.

Poczekalnia budapesztańskiego Urzędu jest obszerna i wygodna, posiada wydzielone boksy pozwalające na dyskretne wypełnienie formularzy zgłoszeń oraz wykonanie czynności sprawdzających wyroby przed zgłoszeniem i po ich odbiorze. Każdemu zgłoszeniu, podobnie jak w OUP w Warszawie, nadawany jest kod kreskowy, co ułatwia i przyspiesza identyfikację zgłoszenia oraz zmniejsza ryzyko pomyłki. Zgłaszane wyroby umieszczane są w standaryzowanych pojemnikach, które przechowywane są na, przystosowanych do ich rozmiarów, statywach. Pojemniki różnią się kolorami, które mają funkcję informacyjną – dotyczącą rodzaju metalu oraz trybu zgłoszenia. Zgłoszenia pilne, dodatkowo płatne, wyróżnia czerwony kolor pojemnika. System zgłoszeń, realizowanych w trybie ekspresowym, jest w Budapeszcie stosowany od dawna. Jednak zawsze budził on kontrowersje, bo zwiększony koszt realizacji tego typu zgłoszeń może stanowić pole do nadużyć. Sprawę tę wielokrotnie omawiano na forum Grupy Wyszehradzkiej, ponieważ inne urzędy probiercze nie stosują takich praktyk. W obligatoryjnych systemach probierczych zgłoszenie wyrobu do badania i oznaczania jest obowiązkiem przedsiębiorcy, a różnicowanie wysokości opłat w zależności od tempa pracy urzędu nie wydaje się być słuszne.

Pracownicy Urzędu w Budapeszcie

Liczba zgłoszeń do Urzędu jest znacząca i zwykłe terminy bywają odległe (w przypadku dużych partii do 10 dni), ale i tak są to terminy krótsze, niż w polskich urzędach. Z porównania danych wynika jednak, że w 2019 r. roczne obciążenie pracownika polskiego urzędu probierczego wynosiło 42 085 sztuk wyrobów z metali szlachetnych, a urzędnika w Budapeszcie – 32 411. Jest to istotna różnica, która ilustruje przyczyny długich terminów wyznaczanych w Polsce i świadczy o istniejących u nas brakach w zatrudnieniu. Porównano dane z 2019 r., bo 2020 r., ze

względu na epidemię, nie jest miarodajny, ale liczby dotyczące tego roku są podobne w ujęciu proporcjonalnym.

Pracownicy węgierskiego Urzędu Probierczego, podobnie jak pracownicy polskich OUP, mają szeroki zakres kompetencji i zleczanych zadań. Nadzór probierczy sprawowany jest przez osoby, które na co dzień zajmują się także rejestracją znaków imiennych oraz oznaczaniem wyrobów. Zmniejszenie zatrudnienia spowodowało ograniczenie liczby pracowników administracyjnych, ale ze względu na obecną strukturę i sposób zarządzania, sprawy kadrowe, finansowe i dotyczące gospodarowania mieniem są wykonywane przez odpowiednie komórki organizacyjne urzędu miasta.

Po likwidacji instytutu i działającej w jego ramach spółki, płace personelu uległy dużemu obniżeniu i ten stan utrzymuje się nadal. Średnia płaca jest zbliżona do wysokości pensji, jaką otrzymują pracownicy krajowych OUP i dlatego występują trudności w zatrudnieniu młodej, wykształconej kadry. Wśród personelu zatrudnionego w Budapeszcie dominują osoby ze średnim wykształceniem technicznym, a średnia ich wieku sięga 50 lat.

Urząd oferuje dobre warunki socjalne, dopłatę do posiłków, dofinansowanie wyjazdów wakacyjnych. Pracownicy korzystają z dużego pomieszczenia socjalnego. Mają całkowity zakaz noszenia biżuterii i tego rodzaju przedmioty muszą pozostawiać w specjalnych szafkach usytuowanych przy wejściu do Urzędu.

W związku z panującą epidemią, w pobliżu wszystkich stanowisk pracy znajdują się preparaty do odkażania rąk. W początkowej fazie epidemii odnotowano na Węgrzech pewien spadek liczby zgłoszeń wyrobów, ale obserwując dane statystyczne można stwierdzić, że obciążenie węgierskiego Urzędu jest bardziej równomierne niż w Polsce.

Uznawanie cech probierczych krajów UE na terytorium Węgier

W związku z brakiem odpowiedniej dyrektywy UE, zasady wzajemnego uznawania cech probierczych określone są w orzecznictwie Europejskiego Trybunału Sprawiedliwości. Cechy te muszą być umieszczone przez niezależny organ, powinny być ekwiwalentne z cechami kraju, na obszarze którego wyroby są sprzedawane, i zrozumiałe dla konsumentów. Wymagania te nie są jednoznaczne i stwarzają możliwość różnych interpretacji. Niektóre kraje, między innymi Polska, Słowacja, Łotwa, Hiszpania nie tworzą żadnych barier rynkowych, natomiast wiele państw ustanawia dodatkowe procedury wewnętrzne utrudniające obrót. Najwięcej tego rodzaju barier rynkowych funkcjonowało w praktyce na Litwie, w Portugalii, w Czechach, a także w Wielkiej Brytanii, przed jej wystąpieniem z Unii.

Zgodnie z procedurą przyjętą na Węgrzech, nie stosowaną w innych krajach UE, uznawanie cech probierczych danego kraju członkowskiego odbywa się tu na podstawie uchwały dyrektora Urzędu Probierczego. Wydanie takiej uchwały poprzedza analiza systemu prawnego danego państwa i ustalanie ekwiwalentności cech probierczych tego kraju z cechami obowiązującymi na Węgrzech. Ocena dotyczy metod badawczych poprzedzających umieszczenie cech, ich zgodności z normami europejskimi, braku tolerancji ujemnej przy badaniach oraz zgodności obowiązujących prób. Pozytywny wynik tej analizy pozwala na przyjęcie uchwały w sprawie dopuszczenia do obrotu wyrobów oznaczonych takimi cechami.

Uchwała dotycząca polskich cech została podjęta 25 maja 2005 r., a wnioskodawcą ze strony RP był Prezes Głównego Urzędu Miar. Od tamtego czasu wyroby oznaczone polskimi cechami probierczymi mogą być sprzedawane na Węgrzech bez ponownej kontroli. Podobne uchwały podjęto w odniesieniu do innych państw GV4. Wymagane jest jednak, żeby wyroby zwolnione z ponownej kontroli probierczej, poza cechami, posiadały również znaki imienne wytwórców. W codziennej praktyce często zdarzają się konsultacje pomiędzy urzędem w Budapeszcie a innymi urzędami probierczymi GV4. Dotyczą one identyfikacji tych znaków oraz potwierdzenia autentyczności cech probierczych. Sprzyja temu współpraca prowadzona w ramach Grupy Wyszehradzkiej.

Badania zawartości metali szlachetnych

Laboratorium chemiczne Urzędu w Budapeszcie, poza wyrobami jubilerskimi, bada zawartość metali szlachetnych w sztabach, surowcach, półfabrykatakach, odpadach, katalizatorach i złomie. Jest to znacznie szerszy zakres działania, niż to ma miejsce w polskich urzędach probierczych. W świetle polskiego prawa wszelkie materiały surowcowe są zwolnione z kontroli probierczej, a koncepcja zmian w tym zakresie została odrzucona w prowadzonym obecnie procesie nowelizacji prawa krajowego.

W przeciwieństwie do niektórych urzędów europejskich, w których można zaobserwować niepokojący trend w postaci rezygnacji z metod analitycznych na rzecz metod nieniszczących, na Węgrzech konsekwentnie utrzymywany jest system badań określonych w normach ISO. Badania wstępne przeprowadza się metodą fluorescencji rentgenowskiej, w celu ustalenia, czy badany wyrób lub partia wyrobów są wykonane z jednorodnych stopów, a także w celu wyselekcjonowania próbek materiału do analizy chemicznej. Sporadycznie wykorzystywana jest także metoda przybliżona, na kamieniu probierczym, ale jej zastosowanie w budapesztańskim Urzędzie jest znacznie mniejsze niż w Polsce.

Laboratorium chemiczne wyposażone jest w kilka pieców kupelacyjnych, intensywnie eksploatowanych. Podczas wizyty w Urzędzie uruchomione były równolegle trzy piece, co świadczy o dużej liczbie wykonywanych analiz stopów złota. Przyjęto tam praktykę, nie spotykaną w innych urzędach, odrębnego badania stopów białych i żółtych, i wykorzystuje się do tego oddzielne piece. Ma to związek z różnicami w temperaturze, ale nie ma potrzeby powielania tego zwyczaju, tym bardziej, że piece kupelacyjne zużywają bardzo dużo energii elektrycznej.



■ Laboratorium – piece kupelacyjne

Stopy srebra badane są przy użyciu dwóch urządzeń potencjometrycznych. Ze względu na wspomniane różnice w limitach masy wyrobów zwolnionych z obowiązku oznaczania, średnia masa wyrobu srebrnego, badanego w Urzędzie w Budapeszcie, jest znacznie niższa niż w Polsce.

Poza produkcją pochodzącą od lokalnych złotników, dużo badanych wyrobów pochodzi z Turcji i Włoch. Mniejszy, niż w innych krajach GV4, jest import z Dalekiego Wschodu.

Na Węgrzech, podobnie jak w Polsce, występuje problem badania stopów platyny. Pochodzący z lat dziewięćdziesiątych, niegdyś bardzo nowoczesny, spektrometr ICP nie zapewnia obecnie pożądanej dokładności badań i wymaga wymiany. Planowany jest zakup nowego urządzenia i gromadzone są obecnie oferty dostawców. Omawiano ten problem na posiedzeniu GV4, bowiem koszty zakupu takiej aparatury są bardzo wysokie, a jej wykorzystanie – rzadkie. W tej sytuacji inwestowanie może się wydawać nieracjonalne, szczególnie w sytuacji kiedy konieczne jest stałe uzupełnianie wyposażenia urzędów w spektrometry fluorescencji rentgenowskiej, potencjometry, wagi analityczne i urządzenia do umieszczania cech. Przyjmuje się



■ Określenie zawartości srebra metodą potencjometryczną

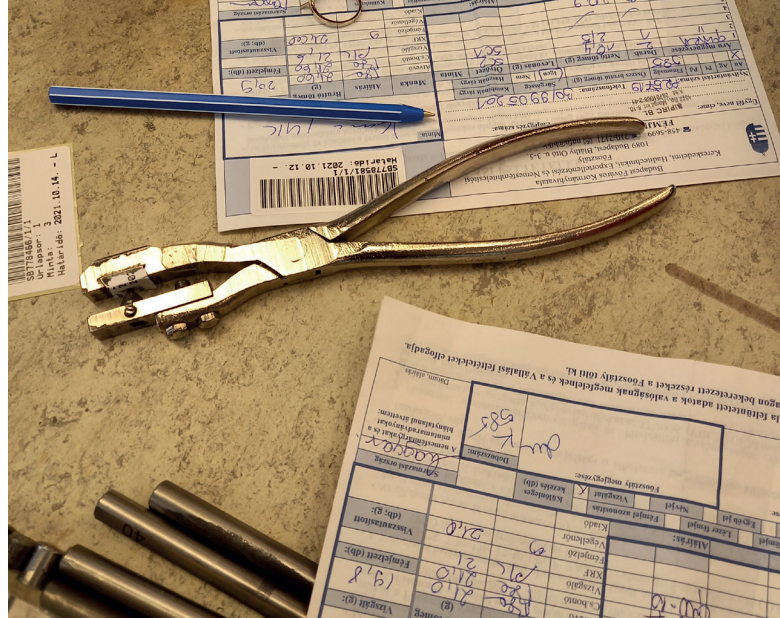
jednak, że funkcjonujący współcześnie urząd probierczy nie może być pozbawiony możliwości badania stopów platyny, tym bardziej, że badania takie przewidziane są w systemach prawnych. W ramach międzynarodowych programów badawczych, w których biorą udział urzędy probiercze Grupy Wyszehradzkiej, również emitowane są próbki stopów platyny, co dodatkowo uzasadnia konieczność wyposażania urzędów w spektrometry ICP.

Oznaczanie wyrobów

Cechowanie wyrobów wykonywane jest w Budapeszcie metodami tradycyjnymi, przy użyciu młotków probierczych. Urząd wyposażony jest także w czeskie urządzenia mechaniczne, jakich używa się we wszystkich urzędach Grupy Wyszehradzkiej oraz na Litwie, Cyprze i Łotwie.



■ Pomieszczenie, w którym odbywa się oznaczanie wyrobów

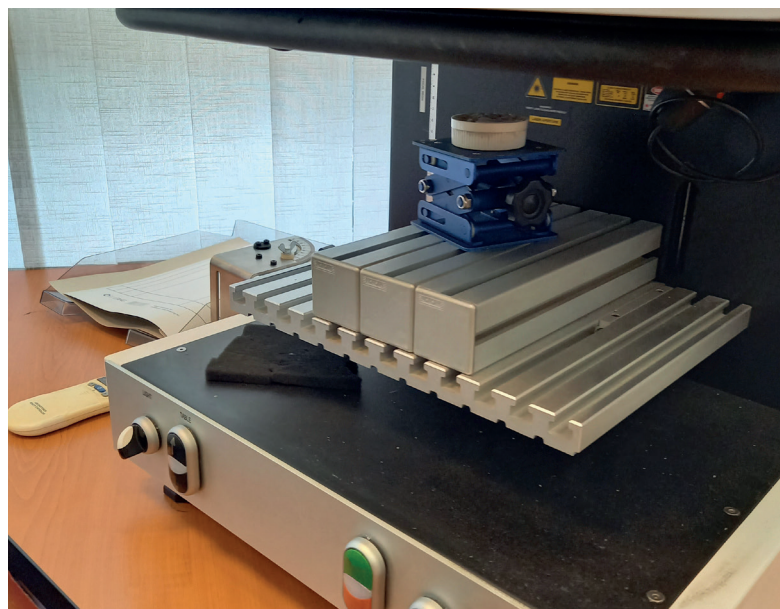


■ Szczypce używane do oznaczania obrączek

Obrączki oznaczane są cechami probierczymi przy pomocy specjalnych szczypiec, które, jak dotychczas, nie były stosowane w polskich urzędach, ale należałoby wdrożyć próby ich wykorzystania.

W przeciwieństwie do pozostałych krajów Grupy Wyszehradzkiej oraz innych krajów europejskich, na Węgrzech rzadko stosuje się laserową metodę cechowania, a liczba umieszczonych cech laserowych, w porównaniu z innymi państwami, jest znikoma. Ilustrują to przykładowe dane porównawcze z Polski i Węgier, przedstawione na końcu artykułu.

Z relacji węgierskich kolegów wynika, iż przyczyną małego zainteresowania takim sposobem oznaczania są dodatkowe koszty, niechętnie ponoszone przez klientów Urzędu oraz ich wątpliwości dotyczące trwałości cech.



■ Laserowe urządzenie do oznaczania wyrobów

Ten sposób oznaczania wykorzystywany jest głównie w przypadkach, kiedy, ze względów technicznych, nie można umieścić cech w sposób tradycyjny i jedyną alternatywą jest wydanie świadectwa badania. Tam gdzie możliwe jest cechowanie ręczne, laser nie jest używany.

W innych urządzeniach probierczych wdrażanie i doskonalenie laserowej metody cechowania jest bardzo dynamiczne i są urzędy, np. w Wielkiej Brytanii, gdzie powoli wypiera ona inne sposoby umieszczania cech.

Podsumowanie

Utrzymywanie tradycyjnych sposobów cechowania wyrobów to zjawisko potwierdzające pewną odrębność węgierskiego Urzędu Probierczego. Świadczy o tym zarówno tradycyjne podejście do sprawy badań i dokładności ich wyników, jak też stosowanie, jako nadrzędnej, zasady ochrony konsumenta i bezpiecznego obrotu.

Trudno jednoznacznie ocenić tę sytuację oraz perspektywę jej utrzymania w przyszłości. Wymaga to na pewno dużej konsekwencji i determinacji autorów lokalnego prawa oraz umiejętności ochrony jego zasad podczas procedur notyfikacyjnych. Wydaje się też, że węgierscy przedsiębiorcy z branży złotniczej, w porównaniu z polskimi wytwórcami, wykazują mniejszą determinację w walce o swoje prawa i zapewnienie swobody działalności gospodarczej. Godzą się na ingerencję w sferę legalności działania, na częste kontrole, stosowanie niszczących metod badawczych oraz dodatkowe opłaty za przyspieszenie tempa badań.

Oceniając węgierskie prawo i funkcjonujący tam Urząd przez pryzmat trzydziestoletnich kontaktów można powiedzieć, że jest to instytucja, która cieszy się niesłabnącym autorytetem, rzetelnie wykonuje swoje zadania, będąc wiarygodną i budzącą zaufanie. Laboratorium Urzędu jest od lat akredytowane i systematycznie audytowane, zgodnie z wymaganiami normy ISO 17025. Uzyskuje dobre wyniki w emitowanym przez Stały Komitet Konwencji Wiedeńskiej programie Round Robin oraz w Lab-teście. Można zaobserwować znacznie większe, niż w Polsce, wykorzystywanie w Budapeszcie cechy konwencyjnej CCM (common control mark). Mimo limitów finansowych, aparatura badawcza jest systematycznie modernizowana i wymieniana. Można mieć nadzieję, że kierownictwu Urzędu uda się zrealizować plan zmiany siedziby, choć obecne warunki lokalowe są dobre.

Mimo nietypowego usytuowania Urzędu w strukturach Departamentu Urzędu Miasta oraz podziału czynności probierczych pomiędzy dwie odrębne sekcje, można powiedzieć, że działalnością w zakresie probierstwa na Węgrzech faktycznie zarządza od lat pan Arpad Antal Szucks. Długoletni pracownik, dawny szef Wydziału Nadzoru, od lat reprezentujący Węgry na forum Konwencji

Wiedeńskiej. Kompetentny i doświadczony, jest obecnie najlepszym kandydatem na stanowisko Przewodniczącego Grupy Wyszehradzkiej, który będzie wybierany na najbliższym spotkaniu. Delegacja polska będzie mu sprzyjać i życzyć tego wyboru.



Dyrektor Urzędu Probierczego w Budapeszcie przed siedzibą Urzędu



Maria Magdalena Ulaczyk

Dyrektor Okręgowego Urzędu Probierczego w Warszawie. Zastępca Przewodniczącego Konwencji o kontroli i cechowaniu wyrobów z metali szlachetnych. Przewodnicząca Europejskiego Stowarzyszenia Urzędów Probierczych w latach 2001-2003. Prawnik, absolwentka Wydziału Prawa i Administracji UW oraz studiów podyplomowych na Wydziale Zarządzania UW. Autorka licznych publikacji i opracowań z dziedziny probierstwa.

Dane porównawcze

Węgry

Liczba i masa (podana w gramach) wyrobów zgłaszanych do badania i cechowania w latach 2015–2020

Rok	Au (szt.)	Au (masa)	Ag (szt.)	Ag (masa)	Wyroby ogółem	Masa ogółem	Średnia masa wyrobu	
							Au	Ag
2015	440 395	1 388 308	974 978	4 179 355	1 415 373	5 567 663	3,15	4,29
2016	462 172	1 525 221	966 008	4 257 660	1 428 180	5 782 881	3,30	4,41
2017	521 490	1 625 996	956 644	4 414 869	1 478 134	6 040 865	3,12	4,61
2018	619 757	1 999 257	845 617	4 217 325	1 465 374	6 216 582	3,23	4,99
2019	616 828	2 005 632	776 864	3 934 877	1 393 692	5 940 509	3,25	5,07
2020	506 084	1 613 608	679 992	3 365 673	1 186 076	4 979 281	3,19	4,95

Polska

Liczba i masa (podana w gramach) wyrobów zgłaszanych do badania i cechowania w latach 2015–2020

Rok	Au (szt.)	Au (masa)	Ag (szt.)	Ag (masa)	Wyroby ogółem	Masa ogółem	Średnia masa wyrobu	
							Au	Ag
2015	2 036 388	7 061 804	2 975 959	22 260 537	5 012 347	29 322 341	3,47	7,48
2016	2 150 096	8 330 576	3 112 171	22 575 812	5 262 267	30 906 388	3,87	7,25
2017	2 343 129	6 068 241	2 776 714	20 533 754	5 119 843	26 601 995	2,59	7,39
2018	2 465 406	6 005 413	2 801 321	21 150 490	5 266 727	27 155 903	2,44	7,55
2019	2 487 723	5 865 559	3 083 773	21 088 549	5 571 496	26 954 108	2,35	6,83
2020	2 039 953	4 846 426	1 981 547	14 339 318	4 021 500	19 185 744	2,37	7,23

Węgry

Wyroby oznaczone cechą konwencyjną w latach 2019–2020

Rok	Au	Ag
2019	30 854	6 442
2020	33 501	1 138

Polska

Wyroby oznaczone cechą konwencyjną w latach 2019–2020

Rok	Au	Ag
2019	1 535	596
2020	987	4 132

Węgry

Wyroby oznaczone cechą laserową w latach 2019-2020

Rok	Au	Ag
2019	4 805	1 037
2020	5 318	1 318

Polska

Wyroby oznaczone cechą laserową w latach 2019-2020

Rok	Au	Ag
2019	476 379	177 084
2020	392 701	127 539

Węgry

Kontrole probiercze w latach 2015-2020

Rok	Liczba kontroli
2015	850
2016	839
2017	819
2018	877
2019	893
2020	715

Polska

Kontrole probiercze w latach 2015-2020

Rok	Liczba kontroli
2015	776
2016	798
2017	822
2018	795
2019	801
2020	133

Badanie biegłości w laboratoriach chemicznych polskich urzędów probierczych w programie Round Robin

Proficiency testing in chemical laboratories of Polish assay offices at the Round Robin program

Aleksandra Górkiewicz-Malina, Paweł Kowalówka
Okręgowy Urząd Probierczy w Krakowie

Tematem artykułu jest porównanie i ocena wyników badań uzyskanych przez laboratoria chemiczne krajowych urzędów probierczych, uczestniczących w dwóch edycjach (2020 oraz 2021) międzynarodowego programu badań biegłości Round Robin, w zakresie badania zawartości metali szlachetnych w stopach jubilerskich. Przeprowadzone badania biegłości obejmowały analizę próbek testowych techniką spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej oraz metodami chemicznymi, w oparciu o które krajowe urzędy probiercze ustalają próby stopów jubilerskich i podejmują decyzje o umieszczaniu cech probierczych na wyrobach z metali szlachetnych. Stopy złota, srebra oraz platyny zostały zbadane przez laboratoria chemiczne okręgowych urzędów probierczych w Krakowie i w Warszawie oraz ich wydziałów zamiejscowych.

The main topic of this article is comparison and evaluation of test results obtained by chemical laboratories of national assay offices participating in two editions (2020 and 2021) of Round Robin proficiency testing program on testing of precious metals concentrations in jewelry alloys. The conducted proficiency testing covered analyses of test samples using X-ray fluorescence spectrometry technique and chemical methods, used by national assay offices to determine fineness of jewelry alloys and make decisions on hallmarking of precious metal articles. The gold, silver and platinum alloys were tested by chemical laboratories of Regional Assay Offices in Krakow and Warsaw and their Local Branch.

Słowa kluczowe: badania biegłości, stopy jubilerskie, technika spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej
Keywords: : proficiency testing, jewelry alloys, X-ray fluorescence spectrometry technique

Wprowadzenie

Członkostwo Polski w Konwencji o kontroli i cechowaniu wyrobów z metali szlachetnych daje możliwość udziału w od lat prowadzonym programie badania biegłości Round Robin (RR), organizowanym przez Stałą Grupę Techniczną (STG), funkcjonującą przy Stałym Komitecie (SC) Konwencji. Służy on do monitorowania kompetencji urzędów probierczych, które posługują się wspólnym znakiem kontroli (CCM). Do testów przekazywane są urzędom probierczym stopy specjalnie wykonane na zlecenie organizatora badań biegłości. Próbki stopów złota i srebra są przedmiotem badań corocznie, natomiast próbki stopów platyny i palladu badane są co najmniej raz na 5 lat. Każda edycja programu obejmuje badanie próbek tego samego stopu w pierwszym etapie metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej, a następnie metodami chemicznymi. Próbki do analizy chemicznej udostępniane są uczestnikom dopiero po przekazaniu organizatorowi wyników pomiarów próbek metodą XRF.

Uczestnicy programu Round Robin

Udział w programie badań Round Robin jest obligatoryjny dla urzędów probierczych państw członkowskich Konwencji, co upoważnia je do umieszczania CCM na badanych wyrobach, natomiast dla obserwatorów oraz gości z innych państw, niebędących członkami Konwencji (ponad 40 % uczestników), jest dobrowolny.

W tab. 1 zamieszczono informacje o liczbie uczestników w poszczególnych seriach badań. Zauważyć można, że np. w RR47 (2020) liczba laboratoriów, w przypadku polskich urzędów probierczych, stanowi 28,5 % w odniesieniu do członków Konwencji i 15 % w odniesieniu do liczby wszystkich uczestników programu. Dane te dotyczą badań analitycznych.

Do 2019 r. w międzynarodowym programie porównań międzylaboratoryjnych RR brały udział wyłącznie laboratoria chemiczne okręgowych urzędów probierczych z Krakowa i Warszawy. Ich udział w programie obejmował zarówno badania z zastosowaniem metody spektrometrii

Tab. 1. Liczba uczestników programów badawczych

	2020						2021								
	RR47: Au			RR48: Ag			RR49: Au			RR50: Ag			RR51: Pt		
	Polska	Konwencja	Wszyscy uczestnicy	Polska	Konwencja	Wszyscy uczestnicy	Polska	Konwencja	Wszyscy uczestnicy	Polska	Konwencja	Wszyscy uczestnicy	Polska	Konwencja	Wszyscy uczestnicy
Analiza chemiczna	10	35	67	10	34	65	10	35	65	10	34	61	1	12	27
XRF	2	36	62	2	36	60	2	34	58	2	34	58	2	30	53

fluorescencji rentgenowskiej XRF, jak również badań analitycznych, obligatoryjnych dla złota i srebra.

Od 2020 r. obowiązkiem wykonywania badań stopów złota i srebra metodami analitycznymi zostały również objęte wszystkie laboratoria chemiczne wydziałów zamiejscowych przy okręgowych urzędach probierczych w Krakowie i w Warszawie. Przyczyną była konieczność sprawdzenia poprawności uzyskiwanych przez nie wyników badań, gdyż wszystkie te wydziały mają uprawnienia do umieszczania CCM na zbadanych wyrobach ze stopów metali szlachetnych.

Warianty składu stopów w programie Round Robin w latach 2020 i 2021

Do badań wykonywanych w pięciu prowadzonych w tym okresie programach wytypowano następujące stopy metali szlachetnych:

edycja 2020

- RR 47 – czteroskładnikowy stop złota (Au-Ag-Cu-Zn),
- RR 48 – trójskładnikowy stop srebra (Ag-Cu-Zn),

edycja 2021

- RR 49 – trójskładnikowy stop złota (Au-Ag-Cu),
- RR 50 – dwuskładnikowy stop srebra (Ag-Cu),
- RR 51 – dwuskładnikowy stop platyny (Pt-Cu).

Procentowe zawartości zarówno składnika podstawowego, jak również dodatków stopowych zamieszczono w tab. 2.

Kryteria oceny wyników

Podstawą oceny wyników uzyskanych przez uczestników jest wielkość różnicy pomiędzy uzyskanym wynikiem oznaczenia zawartości składnika głównego a wartością przypisaną badanej próbki. Do tego celu używany jest parametr z-score, zdefiniowany jako:

$$z = (x - x_{pt})/\sigma_{pt} \quad (1)$$

gdzie:

x – wynik uczestnika (średnia arytmetyczna z 4 indywidualnych wyników),

x_{pt} – wartość przypisana,

σ_{pt} – odchylenie standardowe do oceny biegłości (SDPA).

Wartość przypisana wyznaczana jest jako konsensus wyników uczestników uzyskanych na drodze analizy chemicznej danego stopu. Odchylenie standardowe do oceny biegłości wyznaczane jest na podstawie rozrzutu wyników uczestników w danej rundzie. Obie wartości obliczane są za pomocą odpornych metod statystycznych (Algorytm A według normy ISO 13528).

Tab. 2. Skład chemiczny badanych stopów w poszczególnych edycjach

RR	Metal szlachetny	Zawartość w stopie ‰	Pozostałe składniki ‰
47	Au	586,22	Ag: 100; Cu: 235; Zn: 80
48	Ag	925,65	Cu: 45; Zn: 30
49	Au	749,92	Ag: 220,29; Cu: 30
50	Ag	899,92	Cu: 100,08
51	Pt	949,86	Cu: 50,08

Tab. 3. Interpretacja wyników badania biegłości na podstawie parametru z-score

z-score	Ocena	Oczekiwana reakcja
$ z \leq 2$	wynik satysfakcjonujący	dalszy monitoring
$2 < z \leq 3$	wynik wątpliwy	sygnał ostrzegawczy
$ z > 3$	wynik niesatysfakcjonujący	wymagane działanie

W programie Round Robin oceniana jest także wewnętrzzlaboratoryjna powtarzalność uzyskanych wyników. Dla każdego zbioru indywidualnych wyników obliczane jest odchylenie standardowe oraz wariancja. Uzyskanie odchylenia standardowego wyższego od wartości σ_{pt} traktowane jest jako sygnał ostrzegawczy, wymagający podjęcia stosownych działań zapobiegawczych.

Niezależnie od jednakowych procedur i instrukcji stosowanych przez wszystkie urzędy probiercze w Polsce w zakresie oznaczania zawartości metali szlachetnych w stopach, istnieje ryzyko przekroczenia dopuszczalnej granicy błędów, co może skutkować uzyskaniem wyniku badania nieodpowiadającego rzeczywistej próbie stopu. Międzynarodowy program badań biegłości umożliwia zatem regularną kontrolę, pozwalającą na wyeliminowanie przyczyn skutkujących powstawaniem rozbieżności pomiędzy uzyskanym wynikiem oraz wartością prawdziwą.

Metoda spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF)

Jedną z metod badania zawartości metali szlachetnych w ich stopach jest metoda fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Jest to analiza ilościowo-jakościowa. W oparciu o uzyskane zapisy można określić nie tylko zawartość procentową metalu szlachetnego w stopie, ale również zawartość występujących w nim dodatków stopowych. Jest to metoda nieniszcząca, wymagająca jedynie odpowiedniego przygotowania (oczyszczenia) badanej powierzchni.

Wywołane oddziaływaniem wiązki fotonów promieniowania rentgenowskiego z atomami próbki zjawisko fluorescencji jest źródłem promieniowania wtórnego, rejestrowanego przez detektor. Zapis powstałego widma jest wykresem zliczeń fotonów na jednostkę czasu w funkcji ich energii. Charakterystyczne dla każdego pierwiastka układy linii umożliwiają identyfikację składników stopu, natomiast wzajemny stosunek ich intensywności stanowi podstawę analizy ilościowej. Dokładność tej metody uzależniona jest od klasy stosowanych spektrometrów fluorescencji rentgenowskiej, ich wyposażenia oraz możliwości kalibracji.

Dzięki przeprowadzonemu wspólnemu przetargowi udało się zakupić dla wszystkich urzędów probierczych w kraju spektrometry Fischerscope X-RAY XAN 250, co umożliwia dokonywanie pomiarów na porównywalnej aparaturze i przy identycznym oprogramowaniu.

Aktualnie, w badaniach XRF na ww. spektrometrach dla próbek złota, srebra i platyny (RR 47, 48, 49, 50 i 51) uczestniczą tylko okręgowe urzędy probiercze w Krakowie i w Warszawie. Polskie urzędy probiercze umieszczają CCM tylko po zbadaniu wyrobów metodami analitycznymi, więc udział wydziałów zamiejscowych w badaniach przeprowadzanych metodą XRF nie jest obowiązkowy.



Rys. 1. Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej Fischerscope – Ray XAN 250

Metoda kupelacyjna – stopy złota

Do oznaczania zawartości złota w jego stopach stosowana jest obligatoryjnie metoda kupelacyjna (metoda ogniowa), zgodnie z obowiązującą normą PN-EN ISO 11426. Jest to metoda wymagająca pobrania próbki wyrobu, co wiąże się z jego zniszczeniem.

Kupelacja jest metodą wagową, aktualnie uważaną za najdokładniejszą z metod przy podejmowaniu decyzji o próbce dla stopów złota. Polega ona na stapianiu badanej próbki z ołowiem oraz dodatkiem srebra (inkwarcja), w atmosferze utleniającej, w piecu oporowym. Znajdujące się w stopie złota metale nieszlachetne (Cu, Pb, Ni i szereg innych pierwiastków) ulegają utlenieniu i wsiąkają w porowaty tygiel magnezytowy (kupelka). Tak oczyszczone ziarno, zawierające złoto i srebro, poddawane jest obróbce mechanicznej, a następnie wygotowaniu w rozcieńczonym kwasie azotowym (33 %, a następnie 49 %). Oddzielone w taki sposób czyste złoto – po przepłukaniu wodą destylowaną oraz wyżarzeniu – jest ważone. Jego masa odniesiona jest do początkowej masy odważki analitycznej, co umożliwia ustalenie próby stopu. Dokładność



Rys. 2. Piec kupelacyjny do analizy stopów złota (metoda ogniowa)

uzyskiwanych wyników uzależniona jest od wielu czynników zarówno od sposobu przygotowania próbki, jak również od przebiegu kolejnych etapów badania metodą kupelacji.

Metoda potencjometrycznego miareczkowania – stopy srebra

Do badania stopów srebra stosowana jest obligatoryjnie metoda potencjometryczna, zgodnie z normą ISO 11427. Jest to również metoda niszcząca, która polega na miareczkowaniu roztworzonej w rozcieńczonym kwasie azotowym (33 %) próbki stopu srebra roztworem bromku potasu, podczas którego zachodzi reakcja strącania nierozpuszczalnego w wodzie bromku srebra. Proces kontrolowany jest przy użyciu kombinowanej elektrody srebrowej, której wskazania zależą od aktualnego stężenia jonów srebrowych w badanym roztworze. Na podstawie przebiegu krzywej mierzonego napięcia w funkcji objętości dodanego titrantu, znajomości jego miana oraz masy odważki analitycznej, wyznacza się próbę stopu.

W laboratoriach krajowych urzędów probierczych oznaczenia tą metodą wykonuje się przy użyciu zestawów do automatycznego miareczkowania potencjometrycznego Mettler Toledo lub Metrohm.



Rys. 3. Potencjometr z automatycznym podajnikiem próbek do analizy stopów srebra firmy Mettler Toledo

Metoda spektrometrii emisji optycznej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) – stopy platyny i palladu

Do oznaczania zawartości platyny oraz palladu w ich stopach jubilerskich wykorzystuje się w Laboratorium Analiz Chemicznych OUP w Warszawie technikę ICP-OES. Awaria aparatury uniemożliwia obecnie wykonywanie analiz z zastosowaniem tej metody. Metoda polega na porównaniu intensywności wybranych linii emisyjnych składnika

głównego próbki z liniami próbki o znanym stężeniu, przy wykorzystaniu itru jako wzorca wewnętrznego. Roztworzoną i odpowiednio rozcieńczoną próbkę analityczną wprowadza się przy użyciu pompy perystaltycznej, poprzez nebulizer, do plazmy argonowej, gdzie następuje jonizacja atomów próbki. W wyniku rekombinacji elektronów powstaje emisja światła o długościach fali charakterystycznych dla pierwiastków obecnych w próbce. Uzyskane widmo jest układem linii, których intensywność jest proporcjonalna do zawartości składników w próbce badanego stopu, co jest podstawą analizy ilościowej wykonywanej tą metodą.

Zestawienie wyników badań stopów złota, srebra i platyny w programie Round Robin – edycja 2020 i 2021

Wyniki oznaczeń zawartości metali szlachetnych w próbkach badanych w poszczególnych rundach programu, wraz z wartościami parametru z-score, przedstawiono w tab. 4–12.

Wyniki badań stopów złota – metoda kupelacyjna

W badaniu stopu złota RR 47 (edycja 2020) metodą kupelacyjną dziewięć na dziesięć laboratoriów należących do polskich urzędów probierczych uzyskało satysfakcjonujące wyniki. Analiza przyczyn uzyskania niesatysfakcjonującego wyniku ($z = -3,05$) przez laboratorium w Częstochowie (tab. 4) ujawniła problemy z piecem kupelacyjnym. Podjęto skuteczne działania w celu ich eliminacji. Laboratorium we Wrocławiu, pomimo poprawnego wyniku oznaczenia, uzyskało niezadowalający poziom precyzji, co zostało potraktowane jako sygnał ostrzegawczy.

W edycji 2021 wszystkie laboratoria polskiej administracji probierczej, uczestniczące w badaniu biegłości w zakresie oznaczania zawartości złota metodą kupelacyjną, uzyskały satysfakcjonujące wyniki. Jedynie powtarzalność indywidualnych wyników laboratorium w Gdańsku była słabsza od odtwarzalności międzylaboratoryjnej w rundzie (tab. 5). W tym przypadku należy mieć jednak na uwadze wyjątkowo niski rozrzut wyników uczestników badania – precyzja wyników gdańskiego laboratorium nadal mieści się poniżej progu wymaganej powtarzalności zdefiniowanej w normie ISO 11426 (0,5 ‰). Tak wysoka odtwarzalność wyników jest najprawdopodobniej spowodowana zastosowaniem w rundzie klasycznego, trójskładnikowego stopu złota.

Wyniki badań stopów złota – metoda XRF

Reprezentujące polską administrację probierczą w zakresie badań próbek stopów złota techniką XRF laboratoria OUP w Krakowie i w Warszawie uzyskały wyniki

Tab. 4. Wyniki RR 47 – analiza chemiczna stopu złota,
 $x_{pt} = 586,23\%$, $\sigma_{pt} = 0,37$

Wydział OUP	Nr	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Wynik 4	Średnia	s	z-score
Kraków	1	585,9	585,9	585,7	585,7	585,80	0,12	-1,16
Warszawa	2	586,4	586,4	586,1	586,1	586,25	0,17	0,05
Białystok	3	586,3	586,4	586,4	586,4	586,38	0,05	0,39
Łódź	4	586,2	586,6	586,6	586,7	586,53	0,22	0,80
Bydgoszcz	5	586,0	586,3	586,3	586,5	586,28	0,21	0,12
Gdańsk	6	586,8	586,8	586,7	586,8	586,78	0,05	1,47
Chorzów	7	586,2	586,1	586,4	586,5	586,30	0,18	0,19
Częstochowa	8	585,7	585,0	585,0	584,7	585,10	0,42	-3,05
Poznań	9	586,5	586,5	586,4	586,5	586,48	0,05	0,66
Wrocław	10	586,0	586,7	586,3	586,9	586,48	0,40	0,66

Tab. 5. Wyniki RR 49 – analiza chemiczna stopu złota,
 $x_{pt} = 749,99\%$, $\sigma_{pt} = 0,14$

Wydział OUP	Nr	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Wynik 4	Średnia	s	z-score
Kraków	1	750,0	749,9	750,0	750,1	750,00	0,08	0,07
Warszawa	2	750,0	750,1	750,0	750,0	750,03	0,05	0,25
Białystok	3	749,8	749,8	749,9	750,0	749,88	0,10	-0,82
Łódź	4	750,1	749,9	749,9	750,1	750,00	0,12	0,07
Bydgoszcz	5	749,8	749,9	750,0	750,1	749,95	0,13	-0,29
Gdańsk	6	749,9	749,9	750,1	750,2	750,03	0,15	0,25
Chorzów	7	750,1	750,1	750,3	750,3	750,20	0,12	1,5
Częstochowa	8	749,9	750,1	750,1	750,2	750,08	0,13	0,61
Poznań	9	750,0	750,0	750,0	750,0	750,00	0,00	0,07
Wrocław	10	750,1	749,9	750,0	750,1	750,03	0,10	0,25

Tab. 6. Wyniki RR 47 – analiza XRF stopu złota,
 $x_{pt} = 586,23\%$, $\sigma_{pt} = 1,99$

Wydział OUP	Nr	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Wynik 4	Średnia	s	z-score
Kraków	1	585,8	585,7	586,1	586,0	585,90	0,18	-0,17
Warszawa	2	586,8	586,3	586,9	587,1	586,78	0,34	0,27

Tab. 7. Wyniki RR 49 – analiza XRF stopu złota,
 $x_{pt} = 749,99\%$, $\sigma_{pt} = 0,97$

Wydział OUP	Nr	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Wynik 4	Średnia	s	z-score
Kraków	1	750,1	750,6	750,7	750,6	750,5	0,27	0,53
Warszawa	2	750,0	751,3	749,5	750,0	750,2	0,77	0,22

satisfakcjonujące w obu rundach. Należy zwrócić także uwagę na bardzo wysoką precyzję wyników OUP, charakteryzujących się dokładnością i powtarzalnością. Dokładność i precyzja pomiarów metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) dla stopów złota oraz

srebra jest na ogół znacznie gorsza w porównaniu z wynikami uzyskanymi metodami chemicznymi. W tym przypadku uzyskane wyniki są na niemal porównywalnym poziomie.

Tab. 8. Wyniki RR 48 – analiza chemiczna stopu srebra,
 $x_{pt} = 925,70 \%$, $\sigma_{pt} = 0,91$

Wydział OUP	Nr	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Wynik 4	Średnia	s	z-score
Kraków	1	925,0	925,1	924,9	924,8	924,95	0,13	-0,82
Warszawa	2	925,7	925,8	925,9	925,8	925,80	0,08	0,11
Białystok	3	925,4	925,8	925,8	926,0	925,75	0,25	0,05
Łódź	4	925,4	925,2	924,7	924,8	925,03	0,33	-0,74
Bydgoszcz	5	924,3	924,9	925,0	925,1	924,83	0,36	-0,96
Gdańsk	6	925,2	925,4	925,9	926,1	925,65	0,42	-0,05
Chorzów	7	925,5	925,3	925,7	925,7	925,55	0,19	-0,16
Częstochowa	8	924,6	924,6	924,3	924,4	924,48	0,15	-1,35
Poznań	9	925,0	925,0	925,0	925,1	925,03	0,05	-0,74
Wrocław	10	924,5	924,4	923,7	924,0	924,15	0,37	-1,70

Tab. 9. Wyniki RR 50 – analiza chemiczna stopu srebra,
 $x_{pt} = 899,88 \%$, $\sigma_{pt} = 0,36$

Wydział OUP	Nr	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Wynik 4	Średnia	s	z-score
Kraków	1	899,7	899,8	899,6	899,8	899,73	0,1	-0,43
Warszawa	2	899,3	899,1	899,2	899,1	899,18	0,1	-1,96
Białystok	3	899,7	899,8	899,9	900,2	899,90	0,22	0,06
Łódź	4	900,2	899,5	899,4	899,8	899,73	0,36	-0,43
Bydgoszcz	5	899,6	900,1	900,4	900,4	900,13	0,38	0,68
Gdańsk	6	899,9	900,2	900,2	900,5	900,20	0,24	0,89
Chorzów	7	899,8	899,5	899,5	899,9	899,68	0,21	-0,57
Częstochowa	8	899,3	899,8	900,0	900,2	899,83	0,39	-0,15
Poznań	9	900,0	900,1	900,0	900,0	900,03	0,05	0,40
Wrocław	10	899,8	899,4	899,5	899,9	899,65	0,24	-0,64

Tab. 10. Wyniki RR 48 – analiza XRF stopu srebra,
 $x_{pt} = 925,70 \%$, $\sigma_{pt} = 1,96$

Wydział OUP	Nr	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Wynik 4	Średnia	s	z-score
Kraków	1	926,8	926,8	927,2	927,0	926,95	0,19	0,64
Warszawa	2	928,0	927,2	928,5	927,5	927,80	0,57	1,07

Tab. 11. Wyniki RR 50 – analiza XRF stopu srebra,
 $x_{pt} = 899,88 \%$, $\sigma_{pt} = 1,97$

Wydział OUP	Nr	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Wynik 4	Średnia	s	z-score
Kraków	1	899,6	899,7	898,9	898,6	899,20	0,54	-0,35
Warszawa	2	900,6	900,3	901,6	899,8	900,58	0,76	0,35

Wyniki badań stopów srebra – metoda potencjometryczna

W przypadku oznaczeń srebra metodą potencjometryczną, w obu rundach wszystkie krajowe laboratoria uzyskały wyniki satysfakcjonujące.

W rundzie RR 50 dwa laboratoria (w Bydgoszczy oraz w Częstochowie) uzyskały gorszą precyzję w porównaniu do σ_{pt} . Podobnie, jak w przypadku rundy RR 49, wyjątkowo niski rozrzut średnich wyników uczestników związany jest najprawdopodobniej z wyborem klasycznego, jedynie

Tab. 12. Wyniki RR 51 – analiza XRF stopu platyny,
 $x_{Pt} = 949,83 \%$, $\sigma_{Pt} = 1,11$

Wydział OUP	Nr	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Wynik 4	Średnia	s	z-score
Kraków	1	951,9	950,6	951,0	951,8	951,33	0,63	1,35
Warszawa	2	950,3	949,7	950,0	949,4	949,85	0,39	0,02

dwuskładnikowego stopu (Ag + Cu) jako przedmiotu badań w roku 2021. Rozrzut pomiędzy skrajnymi wynikami tych laboratoriów mieści się w wymaganej przez normę ISO 11427 precyzji, wynoszącej 1 %.

Wyniki badań stopów srebra – metoda XRF

Rezultaty pomiarów XRF próbek stopów srebra, przeprowadzonych przez laboratoria chemiczne OUP w Warszawie i w Krakowie, w obu edycjach są poprawne.

Wyniki badań stopu platyny – metoda ICP-OES

Poważna awaria sprzętu w Laboratorium Analiz Chemicznych Okręgowego Urzędu Probierniczego w Warszawie uniemożliwiła przeprowadzenie analizy próbki testowej stopu platyny (RR 51). W chwili obecnej planowany jest zakup nowego spektrometru ICP.

Wyniki badań stopu platyny – metoda XRF

Laboratoria okręgowych urzędów probierniczych w Krakowie i w Warszawie, uczestniczące w badaniu stopu platyny metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF, uzyskały wyniki satysfakcjonujące. Powtarzalność wewnątrzlaboratoryjna wyników pomiarów znajduje jest również na bardzo dobrym poziomie.

Podsumowanie

Regularne uczestnictwo laboratoriów okręgowych urzędów probierniczych w Krakowie i w Warszawie oraz ich wydziałów zamiejscowych w badaniach biegłości jest ważnym elementem sterowania jakością badań wykonywanych przez te laboratoria. Zapewnia ono możliwość zewnętrznego monitorowania poprawności uzyskiwanych wyników oznaczeń, co ułatwia identyfikację problemów mogących wystąpić w procesie analitycznym oraz podjęcie stosownych działań korygujących lub zapobiegawczych.

Wyniki uzyskane w dwóch ostatnich edycjach programu RR 2020 i 2021 potwierdzają kompetencje laboratoriów krajowych urzędów probierniczych zarówno w zakresie pomiarów stopów metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF), jak i oznaczania zawartości składnika głównego w stopach metali szlachetnych (Au i Ag) metodami chemicznymi. Należy również podkreślić, że poprawność wyników uzyskiwanych przez poszczególne

laboratoria polskich urzędów probierniczych jest wyrównana i nie ustępuje laboratoriom zagranicznym.

Wykryte i wyeliminowane dzięki udziałowi w programie Round Robin problemy w procesie analitycznym potwierdzają przydatność tego narzędzia w systemie zarządzania jakością w laboratoriach badawczych oraz zasadność kontynuacji uczestnictwa.

Udział w badaniach biegłości to nie tylko weryfikacja poprawności wykonywanych badań dla stopów metali szlachetnych, które są najczęściej stosowane przez producentów biżuterii, ale również źródło cennych informacji dla tych urzędów i laboratoriów. Z uwagi na specyfikę regionu i wyrobów zgłaszanych na co dzień do badań, laboratoria te nie mają możliwości zapoznania się ze stopami o różnych, nieraz nietypowych, składach.

Bibliografia

- [1] PMC INF 01 2020 Report on the Compilation of Round Robins 47 & 48 for precious metal alloys (Test Programme 2020).
- [2] PMC INF 44 2021 Report on the Compilation of Round Robins 49 & 50 & 51 for precious metal alloys (Test Programme 2021).



Aleksandra Górkiewicz-Malina

Magister inżynier metalurg, absolwentka Wydziału Metali Nieżelaznych AGH, zatrudniona w OUP w Krakowie od 1987 r. jako Naczelnik Wydziału Probierczo-Cechowniczego, od 1996 r. na stanowisku Dyrektora OUP w Krakowie.



Paweł Kowalówka

Magister inżynier, absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska. Zatrudniony od 2008 roku w Wydziale Technicznym Okręgowego Urzędu Probierczego w Krakowie. Aktualnie na stanowisku Specjalista ds. Jakości.

Państwowy wzorzec jednostki miary lepkości kinematycznej w GUM

The national measurement standard of kinematic viscosity at GUM

Adam Żeberkiewicz
Izabela Cękiel
Główny Urząd Miar

17 maja 2021 r. Prezes GUM podpisał Decyzję nr 22 w sprawie uznania wzorca jednostki miary lepkości kinematycznej za państwowy wzorzec jednostki miary lepkości kinematycznej. W rozmowie z Izabelą Cękiel, głównym metrologiem w Laboratorium Wzorców Fizykochemicznych w Zakładzie Chemii Fizycznej i Środowiska, przedstawiamy bliżej budowę wzorca, a także historię i perspektywy rozwoju dziedziny lepkości kinematycznej.

On May 17, 2021, the President of GUM signed the Decision No. 22 on recognizing the standard of the kinematic viscosity measurement unit as the national standard of the kinematic viscosity measurement unit. We present the structure of the standard, as well as the history and development prospects for the field of kinematic viscosity in an interview with Izabela Cękiel – the chief metrologist in the Laboratory of Physicochemical Standards at the Department of Physical and Environmental Chemistry.

Słowa kluczowe: państwowy wzorzec pomiarowy, lepkość kinematyczna
Keywords: national measurement standard, kinematic viscosity

Adam Żeberkiewicz: Jak opisać prostymi słowami pojęcie lepkości kinematycznej?

Izabela Cękiel: Odpowiadając na pytanie dotyczące lepkości najlepiej jest się posłużyć przykładem. Weźmy plastikowy lub styropianowy kubek z otworem w dnie. Jeśli wlejemy do kubka miód, przekonamy się, że wypływa on bardzo powoli. Dzieje się tak, ponieważ lepkość miodu jest duża w porównaniu z lepkością innych płynów. Jeśli na przykład napełnimy ten sam kubek wodą, kubek opróżni się bardzo szybko. Innymi słowy, lepkość kinematyczna jest miarą własnego oporu przepływu płynu, gdy nie działa na niego żadna siła zewnętrzna, z wyjątkiem siły grawitacji. Płyn o dużej lepkości jest odporny na ruch, ponieważ jego skład molekularny zapewnia mu duże tarcie wewnętrzne. Płyn o niskiej lepkości płynie łatwo, ponieważ jego skład powoduje bardzo małe tarcie, gdy jest w ruchu. Gazy również mają lepkość, chociaż w zwykłych warunkach nieco trudniej ją zauważyć.

A. Ż.: Jak widzimy, stanowisko wzorca jednostki miary lepkości kinematycznej jest złożone z kilku elementów i wygląda dość skomplikowanie.

I. C.: Wzorzec jest złożony z kompletu wzorcowych wiskozymetrów kapilarnych szklanych typu Ubbelohde o równomiernie rosnących średnicach, zestawu przyrządów

do precyzyjnego pomiaru temperatury, łaźni wiskozymetrycznej oraz wzorca pierwotnego – wody dwukrotnie destylowanej o przypisanych tabelarycznych wartościach lepkości kinematycznej i dynamicznej.

A. Ż.: Od jak dawna w metrologii możemy mówić o lepkości kinematycznej? Proszę powiedzieć coś o historii tej dziedziny – kiedy się narodziła i została zdefiniowana? Od kiedy ta wielkość jest mierzona?

I. C.: Każdy, kto zaczyna interesować się pomiarami w dziedzinie lepkości, powinien zacząć od zapoznania się z definicjami cieczy newtonowskich i nienewtonowskich. Zostały tak nazwane na cześć fizyka Sir Isaaca Newtona. Newton, wśród swoich wielu dobrze znanych osiągnięć (w tym odkrycia grawitacji), odkrył również podstawowe zasady lepkości. Newton przeprowadził obserwacje, które doprowadziły go do przekonania, że lepkość płynu była po prostu funkcją naprężenia ścinającego i temperatury – i że pozostanie niezmienną bez względu na szybkość ścinania.

Prawa rządzące lepkością zostały odkryte w XIX wieku przez francuskiego fizyka Jeana Léonarda Marie Poiseuille. Sformułował on równanie pozwalające na określenie lepkości wszystkiego, od ludzkiej krwi po stopioną lawę.

A. Ż.: Jakie warunki muszą być stworzone w laboratorium dla utrzymania wzorca?

I. C.: Jedynym czynnikiem wywierającym wpływ na pomiary realizowane w laboratorium jest temperatura otoczenia. W sposób ciągły jest ona monitorowana w trakcie pomiarów wiskozymetrycznych. Aby zapewnić stałą temperaturę, pomieszczenia laboratorium wyposażone są w klimatyzację.

A. Ż.: Przez dość długi czas w GUM utrzymywany był wzorzec odniesienia lepkości kinematycznej, który w 2021 roku otrzymał status wzorca państwowego. Czy konstrukcja wzorca również się zmieniała?

I. C.: Zasadniczo konstrukcja przez lata nie uległa zmianie. Wymieniane były elementy, których działanie w znaczący sposób wpływało na wynik lepkości kinematycznej. Wymiana ta wynikała z potrzeby doskonalenia metod pomiarowych. Obecna, unikalna na skalę światową konstrukcja, bazuje na elementach, które pochodzą z lat 60. ubiegłego wieku, jednak znaczna część została zastąpiona urządzeniami o znacznie lepszych parametrach technicznych.

Kontrola temperatury jest najważniejszym pojedynczym parametrem, umożliwiającym uzyskanie dokładnego i precyzyjnego pomiaru lepkości kinematycznej. Niewielka zmiana temperatury może mieć duży wpływ na lepkość cieczy. Aby w łaźni wiskozymetrycznej uzyskać równomierny rozkład temperatury, zakupiony został nowy termostat. W ostatnich latach termometry rtęciowe zostały zastąpione przez bardziej czułe i precyzyjne rezystancyjne czujniki temperatury.

A. Ż.: Jakie zastosowanie ma wzorzec, np. w procesach produkcyjnych?

I. C.: Lepkość kinematyczna jest jedną z najważniejszych właściwości płynu i odgrywa znaczącą rolę w przemyśle naftowym. Lepkość ropy naftowej wpływa na zdolność wypompowywania jej z gruntu; lepkość i lotność paliwa

wpływa na łatwość jego rozpylenia we wtryskiwaczu paliwa; lepkość środka smarowego wpływa na jego zdolność do ochrony silnika. Jest to ważna cecha pomiarowa w przemyśle spożywczym, farbiarskim, powłok polimerowych i innych gałęziach przemysłu, w których przepływ jest krytyczną cechą produktu lub zastosowania.

A. Ż.: Jakie przyrządy są wzorcowane w Laboratorium Wzorców Fizykochemicznych?

I. C.: W Laboratorium Wzorców Fizykochemicznych wzorcowane są wszystkie przyrządy do pomiaru lepkości. Wymienię tu najpopularniejsze: wiskozymetry kapilarne szklane np. Pinkiewicz, Ubbelohde, Cannon Fenske, Cannon Fenske z odwróconym przepływem, kubki wypływowe (min. z dnem płaskim, stożkowym, Zahn), wiskozymetry z opadającą kulką oraz wiskozymetry rotacyjne.

A. Ż.: Jakie są perspektywy rozwoju dziedziny i wzorca zarówno na świecie, jak i w GUM? Czy można go jeszcze udoskonalać, rozwijać konstrukcyjnie?

I. C.: W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie rozwojem kompaktowych i prostych technologii umożliwiających pomiar i identyfikację zarówno cieczy, jak i gazów. Różne typy lepkościomierzy, dostępne na rynku i powszechnie stosowane, służą do pomiaru cieczy, podczas gdy techniki dotyczące pomiaru lepkości w fazie gazowej są nadal badane. W związku z tym nie jest dostępna żadna metoda umożliwiająca pomiar lepkości zarówno cieczy, jak i gazów – dwóch zasadniczo różnych faz płynnych. W przyszłości poszukiwane będą tego typu urządzenia.

W przemyśle naftowym bardzo dobrze zbadana jest lepkość w temperaturze o zakresie od 20 °C do 100 °C, natomiast słabo znana jest lepkość w niższych temperaturach. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie pomiarami w ujemnych temperaturach. To zainteresowanie niejako wymusiło zaplanowanie porównań kluczowych w niskich temperaturach, już w niedalekiej przyszłości.

A. Ż.: Dziękuję za rozmowę.



Biuletyn Głównego Urzędu Miar „Metrologia i Probiernictwo” przedstawia w możliwie obszerny sposób działalność polskiej administracji miar, jak również administracji probierczej. Dzięki temu czytelnicy mają okazję poznać dorobek laboratoriów pomiarowych, a także dowiedzieć się więcej o zadaniach realizowanych przez terenową administrację miar. W Biuletynie prezentowane są zagadnienia związane z techniką i pomiarami, prawną kontrolą metrologiczną czy współpracą w zakresie międzynarodowych programów naukowo-badawczych. Swoje miejsce w publikacji znajduje również przegląd najważniejszych wydarzeń w krajowej metrologii.

Staramy się być blisko wszystkiego, co ważne w metrologii. Przekazujemy treści interesujące zarówno dla profesjonalistów, jak też i dla osób nie zajmujących się metrologią. Stąd też w Biuletynie pojawiają się artykuły na temat aktualnych zagadnień dotyczących metrologii i probiernictwa, ale także wywiady i artykuły popularyzatorsko-historyczne. Artykuły zostały poprzedzone krótkimi opisami zawartości w języku angielskim.

The bulletin of the Central Office of Measures “Metrology and Hallmarking” presents as broadly as possible the activity of the Polish administration of measures and hallmarking administration as well. Thanks to this fact the readers have the opportunity to familiarize themselves with the output of the measurement laboratories and learn more about tasks fulfilled by the local administration of measures. In the bulletin there are presented issues connected with technology, measurements, legal metrological control and cooperation in the field of the international research and development programs as well. In the publication there is also place for review of the important events in the national metrology.

We try to be close to everything what is important for metrology. We transfer contents interesting for both professionals and persons who deal not with metrology. Hence in the bulletin there appear papers on current issues in metrology and hallmarking, interviews and contributions with promoting and historical contents. The contributions are introduced by abstracts in English.

METRO LOGO GIA

