

W bieżącym numerze:

<i>Słowo wstępne</i> – J. M. Popowska, Prezes GUM	3
<i>Przesłanie Dyrektora BIPM Prof. M. Kühne z okazji Światowego Dnia Metrologii i Międzynarodowego Roku Chemii</i> – M. Kühne	4
<i>Przesłanie Dyrektora BIML S. Patoray'a z okazji Światowego Dnia Metrologii i Międzynarodowego Roku Chemii</i> – S. Patoray	7
<i>Wspólny komunikat prasowy BIPM i OIML z okazji Światowego Dnia Metrologii w 2011 r.: Pomiary chemiczne dla naszego życia, naszej przyszłości</i>	9
<i>Maria Skłodowska-Curie, uczona, kobieta, Polka, obywatelka świata</i> – M. Sobieszczak-Marciniak	11
<i>Historia odkrycia promieniotwórczości</i> – E. Kaczorowska, A. B. Knyziak	20
<i>Pomiary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą podstawową</i> – J. Dumańska-Kulpa, I. Grzybowska	31
<i>Gazowe materiały odniesienia: wytwarzanie, zastosowanie, spójność pomiarowa</i> – D. Cieciora, G. Ochman	38
<i>Chemia w Głównym Urzędzie Miar – wczoraj, dziś i jutro</i> – A. Zoń, Wł. Kozłowski, D. Cieciora	47
<i>Materiały odniesienia i ich rola w metrologii</i> – T. Stachurska	56
<i>Monografia – Niepewność pomiarów w teorii i praktyce</i>	62
<i>Podpisanie porozumienia Głównego Urzędu Miar z Centralnym Instytutem Ochrony Pracy</i>	64

Szanowni Państwo,

oddajemy w Państwa ręce szczególnie numer „Metrologii – Biuletynu Głównego Urzędu Miar”, w całości poświęcony obchodom Światowego Dnia Metrologii w Międzynarodowym Roku Chemii. Tegoroczne obchody odbywają się w roku niezwykle ważnym dla nauki polskiej, w 100-lecie otrzymania przez naszą wielką rodaczkę Marię Skłodowską-Curie Nagrody Nobla w dziedzinie chemii.

Jak ważne jest to wydarzenie świadczy fakt, że zarówno w Sejmie, jak i Senacie Rzeczypospolitej Polskiej przyjęto uchwały w sprawie ustanowienia roku 2011 Rokiem Marii Skłodowskiej-Curie, pierwszej w historii dwukrotnej laureatki Nagrody Nobla, która jako jedyna w dziejach otrzymała ją w dwóch odrębnych dziedzinach nauk przyrodniczych: fizyce i chemii.

Również Główny Urząd Miar pragnie wnieść wkład w krajowe obchody Roku Marii Skłodowskiej-Curie, łącząc je z obchodami Światowego Dnia Metrologii, który w tym roku poświęcony jest pomiarom chemicznym.

Mam nadzieję, że wystąpienia – między innymi Pani Małgorzaty Sobieszczak-Marciniak, dyrektora Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie oraz Pana Roberta Wielgosza, dyrektora Wydziału Chemii Międzynarodowego Biura Miar pozwolą przybliżyć zarówno zagadnienia metrologii chemicznej jak i postać oraz dokonania naszej wielkiej rodaczki, Marii Skłodowskiej-Curie.

Z okazji Światowego Dnia Metrologii pragnę złożyć wszystkim pracownikom administracji miar serdeczne podziękowania za pracę na rzecz polskiej metrologii.

*Prezes Głównego Urzędu Miar
Janina Maria Popowska*

Przesłanie Dyrektora BIPM Profesora Michael'a Kühne

z okazji Światowego Dnia Metrologii – 20 maja 2011 r.
i Międzynarodowego Roku Chemii

Organizacja Narodów Zjednoczonych ogłosiła rok 2011 Międzynarodowym Rokiem Chemii, wzywając do zorganizowania na całym świecie obchodów celem uczczenia dokonań w dziedzinie chemii i jej wkładu do dobrobytu ludzkości. Pomiary chemiczne mają bardzo istotny wpływ na nasze życie codzienne i przynoszą wiele korzyści, chociaż często jest to niedostrzegane. Ogólnie rzecz ujmując, metrologia jest zasadniczym, choć w znacznym stopniu ukrytym aspektem funkcjonowania nowoczesnego społeczeństwa. Motyw przewodni tegorocznych obchodów Światowego Dnia Metrologii, który brzmi **Pomiary chemiczne dla naszego życia, naszej przyszłości** odzwierciedla uznanie dla wielkiego znaczenia pomiarów w tej dziedzinie.



Obchody Międzynarodowego Roku Chemii w 2011 r. związane są z uczczeniem setnej rocznicy przyznania Nagrody Nobla w dziedzinie chemii Pani Marii Skłodowskiej-Curie za odkrycie przez nią dwu pierwiastków chemicznych, radu i polonu. Na naszej stronie internetowej można znaleźć wykonane w BIPM w 1904 r. fotografie Marii Curie, jej męża Pierre'a Curie oraz ich córki Irène Curie wraz z Charles-Edouard'em Guillaume, który w owym czasie był zastępcą Dyrektora, a następnie Dyrektorem BIPM. Wszystkie te cztery osoby albo już były laureatami Nagrody Nobla, albo otrzymały Nagrodę Nobla później (w przypadku Marii Curie – dwukrotnie). BIPM był depozytariuszem pierwszego wzorca radowego, przygotowanego przez Marię Curie i wykorzystywanego do pierwszych na świecie porównań w dziedzinie promieniowania jonizującego. Dziś, chociaż ów pierwszy wzorec radowy już nie istnieje, BIPM utrzymuje międzynarodowe wzorce odniesienia w dziedzinie promieniowania jonizującego, wykorzystywane zarówno w dozymetrii, jak i w pomiarach aktywności promieniotwórczej.

Międzynarodowy Układ Jednostek Miar (*International System of Units, SI*) dobrze odzwierciedla wielkie znaczenie pomiarów chemicznych. W roku 1971 podjęto decyzję, aby włączyć „liczność materii” i „mol” do układu SI, odpowiednio jako wielkość podstawową i jednostkę podstawową SI, mając w tym względzie poparcie Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (*International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*), Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej (*International Union of Pure and Applied Physics, IUPAP*) oraz Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (*International Organization for Standardization, ISO*).

Wymiana towarów i informacji we współczesnej gospodarce odbywa się w skali globalnej, a podróże międzynarodowe i transport transgraniczny zwierząt hodowlanych i produktów rolnych stały się czymś powszechnym. Ten trend jest nieodłącznie związany ze współczesnym rozkwitem gospodarczym i niewątpliwie będzie nadal trwać. Nasza pomyślność zależy także od innych kwestii mających wpływ na jakość naszego życia, takich jak opieka zdrowotna, stan środowiska naturalnego i jakość żywności. Prężna międzynarodowa infrastruktura pomiarowa i system wzorców ma zasadnicze znaczenie dla zapewnienia zgodności wyrobów i usług z wymogami, co warunkuje rzetelność w handlu i wspiera wysoką jakość życia.

Stwierdzenie mówiące że „jeżeli nie możesz czegoś zmierzyć, to nie możesz tego kontrolować” jest dziś równie prawdziwe, jak było zawsze. W dziedzinie pomiarów chemicznych, certyfikowane materiały odniesienia (CRMs), wzorce pomiarowe i wartości referencyjne pomiarów stanowią ustalone odniesienia, do których laboratoria analityczne mogą odnieść wyniki swych pomiarów. Spójność pomiarowa wyników pomiarów z ustalonymi i uznanymi wartościami odniesienia, wraz z ich określonymi niepewnościami, stanowi – zgodnie z wymogami ISO/IEC 17025 – podstawę ich porównywalności i akceptowalności w skali globalnej.

Sprostanie zapotrzebowaniu na wiarygodne i odtwarzalne pomiary chemiczne oraz na certyfikowane materiały odniesienia jest ważnym zadaniem międzynarodowej społeczności metrologicznej i Krajowych Instytutów Metrologicznych (*National Metrology Institutes*, NMI). Już od wczesnych lat 1990, istotną część misji niektórych Krajowych Instytutów Metrologicznych stanowiło przygotowanie materiałów odniesienia dla własności chemicznych. Działalność ta nasiliła się po utworzeniu Komitetu Doradczego ds. Liczności Materii BIPM (*Consultative Committee for Amount of Substance, CCQM*), zajmującego się metrologią w chemii, który opracował kompleksowy program porównań pomiarów chemicznych. Porównania te obejmują szeroki zakres zdolności pomiarowych, dotycząc na przykład: cholesterolu i glukozy, narkotyków, skażenia żywności niebezpiecznymi substancjami, zanieczyszczenia środowiska naturalnego oraz jakości powietrza.

Dążenie do uzyskania lepszego zrozumienia zmian klimatycznych uwydatnia szczególnie wyraziście potrzebę prowadzenia długofalowych, wiarygodnych i odtwarzalnych pomiarów, potrzebę potwierdzoną przez poważne ciała międzyrządowe i organizacje międzynarodowe zajmujące się tym problemem, takie jak Światowa Organizacja Meteorologiczna (*World Meteorological Organization, WMO*), Międzyrządowy Panel ds. Zmian Klimatu (*Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*) oraz agencje ONZ. Rzeczywiście, w dziedzinie monitorowania zmian klimatu, rzetelność pomiarów jest warunkiem wstępnym wiarygodnego kontrolowania zawartości gazów cieplarnianych w atmosferze w długim horyzoncie czasowym, wykorzystania danych pomiarowych w modelach opisujących absorpcję promieniowania i zmiany klimatyczne oraz monitorowania efektywności działań podejmowanych celem zmniejszenia zachodzących zmian klimatycznych. Dobrym przykładem tego, jak współpraca międzynarodowa przyczyniła się do zmniejszenia niepewności pomiarów jest pomiar stężenia ozonu przy powierzchni. Szkodliwe skutki zwiększonego stężenia ozonu w niskich warstwach atmosfery są dobrze udokumentowane, w szczególności w związku z obawami dotyczącymi przedwczesnych zgonów spowodowanych schorzeniami dróg oddechowych oraz z powodu szkód ponoszonych w uprawach. Ponadto, z najlepszego oszacowania wzrostu absorpcji promieniowania słonecznego przez ozon troposferyczny, obejmującego okres od czasów pre-industrialnych aż do roku 2005 (IPCC AR4) wynika, że ozon troposferyczny należy do ważnych gazów cieplarnianych. Obawy związane z powyższymi efektami i potrzeba ich kontrolowania należą do najważniejszych czynników skłaniających do zagwarantowania wysokiej dokładności takich pomiarów w długich okresach czasu.

Kluczowa rola pomiarów chemicznych w zapewnieniu zdrowej żywności jest wyraźnie zaakcentowana w przepisach prawnych i znajduje wyraz w międzynarodowych programach pomiarowych. Konieczne jest, by materiały odniesienia i metody pomiarowe wspierały szeroki zakres analiz żywności, włącznie z analizą zanieczyszczeń, analizą dodatków odżywczych wzbogacających żywność (w tym witamin), oraz analizą szkodliwych pozostałości. Pozostałości w artykułach żywnościowych mogą pochodzić z celowego dodawania do żywności substancji zakazanych, z nieprawidłowego stosowania środków ochrony roślin lub leków weterynaryjnych, które podlegają regulacjom prawnym, lub z nieumyślnego skażenia w trakcie procesu produkcyjnego. Podlegające regulacjom prawnym pomiary zawartości niektórych substancji w żywności wymagają wysokiej jakości pomiarów chemicznych z określoną niepewnością, tak aby zapewnić, iż wyniki pomiarów spełniają kryteria jakościowe.

Bezpieczeństwo wód jest przedmiotem troski na całym świecie, a regulacje prawne wprowadzane są po to, by zapewnić dobrą jakość wód powierzchniowych, gruntowych i przybrzeżnych. Przeprowadzanie porównań w tej dziedzinie, które rozpoczęły się w Europie, a które CCQM rozprzestrzeniło na cały świat, przyczynia się do zrównoważonego rozwoju systemu spójności pomiarowej i przekazywania jednostek miar, co zapewnia porównywalność wyników pomiarów w dziedzinie monitorowania jakości wody. Jednym z priorytetów w badaniach jakości wody jest zawartość w niej analitów nieorganicznych znajdujących się w wykazie substancji określających jakość wody (nikiel, kadm, ołów, rtęć), których pomiary muszą być wiarygodne przy granicznych stężeniach dopuszczalnych dla tych substancji.

Na całym świecie obserwuje się tendencję do zwiększania efektywności wykorzystania paliw kopalnych celem zmniejszenia ich wpływu na środowisko naturalne, a aspekt ochrony środowiska jest przedmiotem troski także przy składowaniu odpadów produkcyjnych. Kluczowym elementem w rozwiązywaniu takich problemów są dokładne pomiary chemiczne. Największą uwagę zwracano niegdyś na pomiary zawartości siarki w paliwach i systemach spalania, ale obecnie główna uwaga regulacji prawnych skupia się na emisji rtęci, a to z powodu zagrożenia, jakie stanowi ona dla zdrowia ludzi. Również pomiary emisji tlenków węgla są coraz ważniejsze, gdyż wchodzą w życie przepisy umożliwiające handel takimi emisjami, które wprowadzono w celu zwalczania efektu pochłaniania promieniowania słonecznego przez dwutlenek węgla uwalniany do atmosfery.

Wraz z niepokojącą perspektywą wyczerpania się zasobów energetycznych ze źródeł nieodnawialnych, wzrasta zainteresowanie odnawialnymi źródłami energii, co wiąże się z nowymi wyzwaniami. Na przykład, biopaliwa mają znacznie bardziej zróżnicowany skład chemiczny niż paliwa kopalne, które zastępują, co wymaga opracowania całego szeregu nowych wzorców pomiarowych oraz certyfikowanych materiałów odniesienia (CRMs), które będą wspierać zarówno kontrolę jakości, jak i handel tymi paliwami.

W dziedzinie ochrony zdrowia, wiarygodne pomiary są niezbędne zarówno w terapii, jak i w diagnostyce. Wprowadzone niedawno regulacje prawne w dziedzinie diagnostyki wymagają, by „spójność pomiarowa wartości przypisanych wzorcom i/lub materiałom kontrolnym musi być zapewniona poprzez dostępność procedur odniesienia dla pomiarów i/lub dostępność materiałów odniesienia wyższego rzędu”. Doprowadziło to do powstania bazy danych materiałów odniesienia wyższego rzędu oraz metod pomiarowych i usług, która rozwijana jest pod auspicjami Komitetu Wspólnego ds. Spójności Pomiarów w Medycynie Laboratoryjnej (*Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine, JCTLM*) zarządzanej przez BIPM, Międzynarodową Federację Chemii Klinicznej (*International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine, IFCC*) oraz Międzynarodową Współpracę ds. Akredytacji Laboratoriów (*International Laboratory Accreditation Cooperation, ILAC*). Ta baza danych stanowi unikatowe źródło wiedzy o dostępnych materiałach odniesienia wyższego rzędu oraz metodach i usługach pomiarowych w medycynie laboratoryjnej, która wspiera sektor diagnostyki medycznej *in vitro*, prawodawców oraz działalność osób zajmujących się medycyną laboratoryjną. Ułatwiając wdrożenie i ujednoczenie krajowych i regionalnych wymogów dotyczących spójności pomiarowej, owa baza danych pomaga zapobiegać powstawaniu barier technicznych w handlu.

Podsumowując, wiarygodne pomiary chemiczne były i będą niezbędne, by sprostać takim globalnym wyzwaniom, jak czystość powietrza, czystość wody, odnawialne źródła energii, zdrowa żywność, materiały zaawansowane technologicznie i skuteczne leki.

Pomiary chemiczne wnoszą wkład do dobrobytu i pomyślności całej ludzkości, a spójność takich pomiarów z SI jest i pozostanie kamieniem węgielnym ich wiarygodności, zarówno teraz, jak i w przyszłości.

Przekład: dr W. T. Chyla

Przesłanie Dyrektora BIML Stephen'a Patoray'a

z okazji Światowego Dnia Metrologii – 20 maja 2011 r.
i Międzynarodowego Roku Chemii

Kadencję Dyrektora Międzynarodowego Biura Metrologii Prawnej (*International Bureau of Legal Metrology*, BIML) rozpocząłem w dniu 1 stycznia 2011 r. Ta nowa funkcja daje mi wiele okazji, aby wykorzystać swe dotychczasowe doświadczenia oraz nauczyć się czegoś nowego. Moja praktyka zawodowa była związana głównie z wagami i przyrządami ważącymi. Dlatego też, gdy po raz pierwszy dowiedziałem się, jaki jest motyw przewodni obchodów Światowego Dnia Metrologii (*World Metrology Day*, WMD) w 2011 r., a mianowicie **Pomiary chemiczne dla naszego życia, naszej przyszłości** (*Chemical measurements for our life, our future*), moją pierwszą myślą było: jakież może być mój udział i co metrologia prawna ma wspólnego z chemią? To pierwsze wrażenie szybko minęło, gdy zastanowiłem się nad licznymi powiązaniem Międzynarodowej Organizacji Metrologii Prawnej (*International Organization of Legal Metrology*, OIML) z chemią. A później, gdy porozmawiałem o tym z kilku kolegami, uświadomiłem sobie istnienie jeszcze większej liczby powiązań między obu tymi dziedzinami; jest teraz dla mnie całkowicie jasne, że związki OIML i metrologii prawnej z pomiarami w chemii mają już długą tradycję, która jest i będzie kontynuowana.



Powiązania między działalnością OIML a pomiarami chemicznymi sięgają dalekiej przeszłości. Rzeczywiście, już kilka pierwszych Rekomendacji, zatwierdzonych w 1968 r., dotyczy takich pomiarów, np. R 4 *Kolba miarowa z jednym znacznikiem pojemności* (*One mark flask*) i R 8 *Wzorcowa metoda legalizacji przyrządów do pomiarów wilgotności zbóż* (*Standard method for the verification of instruments for the measurement of humidity in grains*). Ale na tym prace te nie zakończyły się, a w ciągu minionych lat OIML opracował i zatwierdził ponad dwadzieścia pięć Rekomendacji obejmujących szeroki zakres metod i przyrządów pomiarowych, które stosują się bezpośrednio do pomiarów chemicznych. OIML opracował te Rekomendacje, aby sprostać takim ważnym globalnym wyzwaniom jak czystość dostarczanej nam wody (R 83, R 100 i R 116), bezpieczna i zdrowa żywność (R 59, R 82, R 108 i R 112), czyste powietrze (R 99, R 113, R 123 i R 143), bardziej spójne normy dotyczące win (R 22 i R 124), egzekwowanie prawa (R 126) oraz opieka zdrowotna (R 135). Chciałbym poprosić Państwa o to, byście poświęcili trochę swego czasu i przejrzyli niektóre z owych Rekomendacji oraz zastanowili się, w jaki sposób mogą one przydać się Państwu w waszej codziennej działalności.

Powiązania chemii z metrologią prawną stały się dla mnie jeszcze bardziej oczywiste, gdy zacząłem zastanawiać się nad moją poprzednią pracą związaną z badaniem wilgotności ziarna i jego składu. W wielu kontraktach dotyczących zbóż konieczne są pomiary stopnia zawilgocenia ziarna oraz zawartości białka i skrobi w ziarnie. Pomiary te są następnie bezpośrednio wykorzystywane do ustalania ceny tych towarów. Dlatego wymagania dotyczące pomiarów tego rodzaju, jak również przyrządy stosowane w takich pomiarach są w wielu

krajach regulowane przepisami prawa. Dokładny pomiar wilgotności ziarna jest konieczny również do zapewnienia właściwego sposobu jego przechowywania. Technologia i oprzyrządowanie niezbędne do wykonywania takich pomiarów jest niezwykle złożone. OIML opracował kilka Rekomendacji dotyczących owych zagadnień i nadal pracuje w tej dziedzinie, aby zapewnić, że istnieją odpowiednie normy regulujące te istotne zagadnienia mające bezpośredni związek z handlem.

Dbłość o stan środowiska naturalnego wymaga nie tylko uzgodnienia wzorców i norm, ale także stosowania przyrządów pomiarowych dających zgodne wskazania. Maksymalne emisje zanieczyszczeń gazowych są w wielu krajach regulowane prawnie, a jednym z takich powszechnych zanieczyszczeń są emisje spalin samochodowych. Pojazdy samochodowe, których emisja spalin nie mieści się w ustalonych limitach mogą wymagać regulacji, a ich właściciele mogą być ukarani mandatem, zaś w niektórych przypadkach takie pojazdy mogą być wycofane z użytku. Przyrządy pomiarowe, za pomocą których wykonywane są takie pomiary, są objęte Rekomendacją OIML R 99 *Przyrządy pomiarowe do analizy spalin pojazdów (Instruments for measuring vehicle exhaust emissions)*.

Innym zagadnieniem wartym przedyskutowania jest zawartość alkoholu we krwi kierowcy w trakcie prowadzenia pojazdu. Ten aspekt jest uregulowany prawnie w większości państw całego świata i jest on, niestety, jedną z najpowszechniejszych przyczyn wypadków drogowych. Jednakże dokładny pomiar poziomu zawartości alkoholu we krwi nie jest łatwy, a do wykonania tego zadania stosuje się wiele różnych typów przyrządów pomiarowych. Rekomendację OIML R 126 *Analizatory oddechu do wykonywania pomiarów mających moc dowodu prawnego (Evidential breath analyzers)* opracowano, aby określić wymagania, które takie przyrządy pomiarowe muszą spełniać, celem zapewnienia wiarygodności wyników pomiarów i by działania podjęte na ich podstawie były właściwe.

Mógłbym z łatwością przytaczać dalsze przykłady bezpośredniego zastosowania pomiarów chemicznych w metrologii prawnej oraz wkładu OIML do tej dziedziny. Mam jednak nadzieję, że tych kilka podstawowych przykładów, które już przedstawiłem, wystarczy by zastanowili się Państwo nad rolą pomiarów chemicznych w sferze waszej własnej aktywności zawodowej.

Mam nadzieję, że Światowy Dzień Metrologii w roku 2011 stanie się dla Państwa okazją do spojrzenia na nowo na związek waszej pracy z pracą innych osób oraz zainspiruje do podejmowania wspólnych wysiłków, które polepszą nasze życie i zapewnią pomyślną przyszłość.

Przekład: dr W. T. Chyla

Wspólny komunikat prasowy BIPM i OIML



z okazji Światowego Dnia Metrologii w 2011 r. *Pomiary chemiczne dla naszego życia, naszej przyszłości*

Światowy Dzień Metrologii (*World Metrology Day*, WMD) utrwalił się już jako coroczne wydarzenie, podczas którego ponad osiemdziesiąt państw obchodzi uroczyste wpływy pomiarów na nasze życie codzienne, którego żaden aspekt nie pozostaje nietknięty przez ten zasadniczy, choć przeważnie niedostrzegany aspekt funkcjonowania nowoczesnego społeczeństwa. Motywy przewodnie WMD w ubiegłych latach obejmowały takie tematy jak: pomiary a innowacyjność, pomiary w sporcie, środowisko naturalne, medycyna oraz handel.

UNESCO i IUPAC podjęły wspólną decyzję, aby ogłosić rok 2011 Międzynarodowym Rokiem Chemii (*International Year of Chemistry*, IYC 2011) i wezwały do organizowania na całym świecie obchodów celem uczczenia osiągnięć chemii i jej wkładu do dobrobytu ludzkości. Pod wspólnym hasłem **Chemia – nasze życie, nasza przyszłość** (*Chemistry – our life, our future*) IYC 2011 zaoferuje szereg interaktywnych, atrakcyjnych przedsięwzięć o charakterze edukacyjnym, adresowanych do wszystkich grup wiekowych. Rok 2011 zbiega się z setną rocznicą przyznania Pani Marii Curie Nagrody Nobla z chemii – co daje sposobność uczczenia wkładu kobiet do nauki.

Chemia jest nauką twórczą, która ma zasadnicze znaczenie dla utrzymania i polepszenia naszego stylu życia. Cała otaczająca nas materia składa się z czystych pierwiastków chemicznych lub cząsteczek składających się z tych pierwiastków. Zrozumienie materialnej natury naszego świata wywodzi się z naszej wiedzy chemicznej. Reakcje chemiczne odgrywają zasadniczą rolę w produkcji artykułów spożywczych, leków, paliw, metali – tzn. wszystkich właściwie wyrobów przemysłowych i produktów przetworzonych.

Przesłanie Światowego Dnia Metrologii w 2011 r., **Pomiary chemiczne dla naszego życia, naszej przyszłości** (*Chemical measurements for our life, our future*) wynika z motywu przewodniego IYC 2011. Chemia i związki chemiczne stanowią szczególnie interesujące wyzwanie dla społeczności metrologów: trzeba mierzyć własności tysięcy związków chemicznych, a zakres stężeń, w jakim niektóre związki muszą być wiarygodnie wykryte i oznaczone ilościowo, co jest w niektórych przypadkach regulowane przepisami prawnymi, rozciąga się do tak małych wartości, że są one mierzone w częściach na bilion (lub nawet trylion). Dlatego zdolność wykonywania odpowiednio dokładnych i wiarygodnych pomiarów chemicznych ma ogromne znaczenie dla naszej gospodarki, dla naszego środowiska naturalnego i naszego osobistego dobrobytu; mówiąc krótko, nie wolno nam nie doceniać znaczenia **Pomiarów chemicznych dla naszego życia, naszej przyszłości**.

Krajowe systemy metrologiczne muszą opierać się na uzgodnionych wzorcach i normach, jednostkach miar i technikach pomiarowych, aby wykonywane pomiary były spójne, odtwarzalne i dokładne. Wszystkie krajowe systemy wzorców pomiarowych i laboratoriów są częścią globalnej sieci koordynowanej przez Międzynarodowe Biuro Miar (*International*

Bureau of Weights and Measures, BIPM). Sieć ta daje społeczeństwu dostęp do dokładnych pomiarów, tak aby można było sprostać współczesnym wyzwaniom w dziedzinie ochrony zdrowia, ochrony środowiska naturalnego oraz w rozwoju nowych technologii i procesów. W przemyśle i handlu system ten pomaga zapewnić wysoką jakość wyrobów, interoperacyjność, eliminuje marnotrawstwo, podnosi produktywność oraz ułatwia handel oparty na uzgodnionych pomiarach i testach. System ten umożliwia także stosowanie przez naukowców wspólnego języka fachowego ułatwiającego współpracę na całym świecie i zapewnia, iż osiągnięcia naukowe mogą być dokładnie odtworzone i wykorzystane w przedsiębiorstwach bez względu na ich lokalizację.

Krajowe i regionalne regulacje prawne w dziedzinie metrologii muszą być oparte na uzgodnionych wymaganiach technicznych, co pomaga uniknąć lub wyeliminować techniczne bariery w handlu, zapewnić rzetelność w handlu, zatroszczyć się o środowisko naturalne i utrzymać zadowalający system opieki zdrowotnej. Międzynarodowa Organizacja Metrologii Prawnej (*International Organization of Legal Metrology*, OIML) rozwinęła międzynarodową strukturę techniczną, za pomocą której dostarcza swym członkom Rekomendacje i Dokumenty o charakterze technicznym, jak również Przewodniki, Słowniki i inne publikacje. Włączając wymagania zawarte w odpowiednich publikacjach OIML do swego prawodawstwa, kraje członkowskie OIML mogą zapewnić, iż krajowa legislacja i przepisy prawne dotyczące metrologii spełniają wyżej wymienione cele.

Dyrektorzy Międzynarodowego Biura Miar (BIPM) i Międzynarodowego Biura Metrologii Prawnej (BIML) wystosowali w tym roku przesłania skierowane do środowiska metrologów, do rządów, przedsiębiorców, społeczności akademickiej, a także do wszystkich innych ludzi, w których podkreślili, że wielkie znaczenie we współczesnym świecie mają dokładne, wiarygodne i akceptowalne na arenie międzynarodowej pomiary chemiczne, które pomagają sprostać wielkim wyzwaniom współczesności.

Przekład: dr W. T. Chyla

Maria Skłodowska-Curie

– uczona, kobieta, Polka, obywatelka świata

Małgorzata Sobieszczak-Marciniak

Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie, ul. Freta 16, 00-227 Warszawa

Ktoś kiedyś powiedział, że życie Marii Skłodowskiej-Curie było drogą; wędrówką przez meandry trudnego okresu dzieciństwa w kraju, który nie cieszył się niepodległością; młodości skazanej na pracę poza domem i studiami z konieczności odbywanymi za granicą, z dala od najbliższych i przyjaciół; dorosłości najeżonej trudnościami związanymi z przesądami moralnymi i tradycyjnym pojmowaniem odrębności świata mężczyzn i kobiet; wreszcie dojrzałości w poczuciu spełnionego obowiązku i postawionych sobie zadań. Gdy spojrzymy na losy Marii Skłodowskiej-Curie w ten sposób, widzimy życie odważne, trudne, ale pełne, wartościowe i chyba szczęśliwe, bo według jej własnych zasad. Ona sama streściła je następująco. *„Urodziłam się w Warszawie, w rodzinie profesorskiej, wyszłam za mąż za Piotra Curie. Miałam dwoje dzieci. Dzieło moje naukowe wykonałam we Francji”*. Te niezwykle lapidarne słowa zamieszczone są przez uczoną w jej autobiografii.

Początki

Zacznijmy więc od początku. Warszawa, II połowa XIX wieku, stolica nieistniejącej na mapach Europy Polski, a raczej Królestwa Polskiego, obszaru będącego po trzecim rozbiore we władaniu Rosji. Trzydzieści siedem lat od wielkiego zrywu narodowego – Powstania Listopadowego, i tylko cztery od kolejnego – Powstania Styczniowego. Oba powstania zakończyły się klęską, po obu odbywały się egzekucje i deportacje na Syberię niepokornych Polaków, szlachty, inteligentów, chłopów. Mijał następny rok niewoli w atmosferze prześladowań, strachu, rusyfikacji. W takiej Warszawie, 7 listopada 1867 roku przyszła na świat Maria Skłodowska, Anciupecio, Maniusia, jak zdrobniale nazywali ją najbliżsi. Urodziła się na Nowym Mieście, w kamienicy przy ul. Freta 16 (1). Nazwa ulicy ma dość ciekawe pochodzenie, mianowicie na tym obszarze od XVII wieku kwitł handel nie podlegający regułom i opłatom obowiązującym w mieście; wtedy też nadano mu nazwę „freta”. Bardzo szybko miejsce to stało się częścią rozrastającej się i rozwijającej Warszawy. Ulica miała charakter rzemieślniczy i kupiecki aż do wybuchu II wojny światowej. Skupiły się tu warsztaty szewskie, krawieckie, apteki, zakłady fotograficzne.

W XVII wieku znany ówczesny architekt, Szymon Zug wybudował dla warszawskiego bankiera Łyszkiewicza reprezentacyjną klasycystyczną kamienicę przy ul. Freta 16, z pięknymi podcieniami i balkonem. Od 1839 roku stała się ona siedzibą pensji i internatu dla dziewcząt, uchodzącą w tym czasie za jedną lepszych w mieście, a prowadzoną przez Eleonorę Kurhanowicz. Na pierwszym piętrze dwupiętrowego budynku znajdowały się klasy szkolne, wyżej zaś pokoje uczennic, właścicielki pensji i nauczycieli.

Jedną z uczennic w owej pensji była Bronisława Boguska, później Skłodowska, matka Marii Skłodowskiej. W 1860 roku została przełożoną i właścicielką pensji. Ojciec zaś, Władysław Skłodowski, nauczyciel fizyki i matematyki w rządowych gimnazjach, ukończył Uniwersytet w Petersburgu. Obie rodziny miały pochodzenie szlacheckie, Skłodowscy wy-

wodzili się z drobnej szlachty herbu Dołęga, z okolic Łomży, Boguscy zaś legitymowali się herbem Topór. Wśród przodków Marii po obu stronach znajdowali się ludzie niezwykli, uczestnicy powstań narodowych, posłowie na Sejm, biskupi, ludzie pióra. Dziadek, Józef Skłodowski, opuścił rodzinny majątek w Skłodach i został dyrektorem męskiego gimnazjum w Lublinie; stanowisko to piastował aż do wcześniejszej emerytury, na którą został wysłany przymusowo przez władze za wspieranie młodzieży w jej dążeniach niepodległościowych.

Maria Skłodowska przyszła więc na świat w rodzinie inteligentnej, o silnych tradycjach i dążeniach niepodległościowych i patriotycznych. O ile wzorami ideologicznymi jej rodziców byli wielcy romantycy, o tyle ona sama widziała rzeczywistość raczej oczami pozytywistów. Choć na rodzinnych spotkaniach czytano utwory wieszczów romantycznych, o czym uczona wspomina w swojej autobiografii z sentymentem i dumą (lubiała szczególnie Adama Mickiewicza, Juliusza Słowackiego i Zygmunta Krasińskiego), to jednak wskazówkami dla niej samej były teksty Elizy Orzeszkowej, Bolesława Prusa czy Alojzego Świętochowskiego, czołowych polskich pozytywistów. Jej przodkowie identyfikowali się z filozofią polskiego romantyzmu, z walką narodowowyzwoleńczą jako głównym jej duchem. Władysław Skłodowski i sama Maria upatrywali odzyskanie wolności poprzez kształcenie i to kształcenie także warstw najuboższych, poprzez pracę u podstaw i pracę organiczną oraz poprzez podnoszenie świadomości społecznej Polaków.

Po ukończeniu nauki w rządowym gimnazjum, Maria realizuje marzenie wielu wykształconych dziewcząt. Zostaje guwernantką, najpierw w Warszawie, potem w oddalonych o ponad 100 km Szczukach, w majątku Krasińskich, zarządzanym przez państwa Żórawskich. Rodzina Żórawskich odegra niezwykle ważną rolę w jej życiu, ponieważ tu właśnie, w Szczukach, niedaleko cukrowni i pośród pól buraków, które rozciągają się wszędzie, gdzie sięgnie okiem, Maria po raz pierwszy się zakocha. Jej uczucie odwzajemnił syn zarządcy majątku, student matematyki na Uniwersytecie w Warszawie, Kazimierz Żórawski, (późniejszy profesor matematyki i rektor Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie). Niezmiernie interesująca wydała mu się ta młoda dziewczyna z Warszawy, która za zgodą ojca uczy wiejskie dzieci polskiego, historii, rachunków, narażając w ten sposób na zsyłkę na Syberię siebie i zarządcę majątku; pogłębia własną wiedzę z zakresu fizyki oraz wywiązuje się doskonale z obowiązków guwernantki dla młodych Żórawskich, a oprócz tego pięknie tańczy. Kazimierz zaś jest dla Marii wspaniałym partnerem do rozmów, snucia marzeń i planów związanych z jej akademicką przyszłością i szczęściem. Na drodze do spełnienia marzeń o osobistym szczęściu i małżeństwie z Kazimierzem stają jego rodzice, choć właściwie nie należało się spodziewać innej reakcji. Przecież Maria Skłodowska to tylko guwernantka, cóż z tego, że świetna, odpowiedzialna i profesjonalna, cóż z tego, że można polecić ją znajomym, cóż wreszcie z tego, że wywodzi się ze szlachty, ale przecież musi pracować i to stawia ją w oczach Żórawskich na dużo niższym poziomie w hierarchii społecznej. Na poziomie zbyt niskim dla ich syna. Maria bardzo mocno przeżyła ten pierwszy miłosny zawód, tym bardziej, że jako osoba dumna i honorowa poczuła się poniżona i zraniona tym brakiem tolerancji i zwycięstwem zaściankowych poglądów. Pisała wtedy w liście do siostry Heleny w grudniu 1886 r. *„Plany moje są żadne, albo jeżeli chcesz zbyt proste i banalne by o nich mówić warto było. Belfrować póki się da, a jak się już nie da, to puścić świat kantem i mała szkoda, krótki żal będzie po mnie jak po tylu innych. Są to jedyne moje plany obecne, niektórzy ludzie utrzymują jednak naiwnie, że mimo to muszę przejść przez rodzaj gorączki zwanej zakochaniem. Ta absolutnie nie wchodzi w moje zamiary; jeżeli zaś dawniej miałam inne, to poszły z dymem, pogrzebano, pochowano, przypieczętowano i zapomniano, bo jak Ci wiadomo mur zawsze mocniejszy od głowy, która go przebić pragnie.”* Życie jednak pokazało,

że początkowa porażka może pomóc osiągnąć późniejszy sukces. Wyobraźmy sobie bowiem jak potoczyłyby się losy Marii Żórawskiej z domu Skłodowskiej; niewątpliwie zostałaby Panią Profesorową Żórawską, żoną wielkiego matematyka, światowej sławy uczonego, prowadziłaby elegancki, inteligentny dom i wychowywała dzieci. A co z jej marzeniami, ze studiami, pracą naukową, odkryciami? Z tym na pewno mogłaby się pożegnać. Polon i rad na pewno odkryłby ktoś inny, nagrodę Nobla też wręczono by komuś innemu, ale nie kobiecie, nie Polce, nie jej, Marii Skłodowskiej-Curie.

Marzenia

Młoda Maria na własnej skórze przekonała się jaki był ówczesny świat, jakie bariery i przesady społeczne musiała pokonać nawet wykształcona dziewczyna. Kiedy po powrocie ze Szczuk po raz drugi angażuje się w zajęcia tajnej, nielegalnej uczelni, jaką był Uniwersytet Latający, odczuwa jakby powiew wolności, swobody jaką niesie oświecony umysł i nieskrępowana myśl. *„Bardzo żywe wspomnienie zachowałam z owych zebrań. Pamiętam ich miłą atmosferę koleżeństwa i współpracy intelektualnej (...) do dzisiaj sądzę, że idee, którymi kierowaliśmy się wówczas, są jedyną podstawą na jakiej można budować postęp społeczny. Nie można bowiem mieć nadziei na skierowania świata ku lepszym drogom, o ile się jednostek nie skieruje ku lepszemu. W tym celu każdy z nas powinien pracować nad udoskonaleniem się własnym, jednocześnie zdając sobie sprawę ze swej osobistej odpowiedzialności za całokształt tego, co się dzieje w świecie, i z tego, że obowiązkiem bezpośrednim każdego z nas jest dopomagać tym, którym możemy stać się najbardziej użyteczni.”* Uniwersytet Latający zapisał się w historii polskiej kultury wspaniałymi zgłoskami. Zajęcia i wykłady odbywały się w prywatnych mieszkaniach, a ich adresy zmieniały się dość często z powodów bezpieczeństwa. Wykładowcami byli najczęściej profesorowie o wysokich kwalifikacjach, a studenci stanowili małe grupy, aby w razie niebezpieczeństwa ze strony carskiej kontroli wszyscy mogli spokojnie i szybko rozejść się. Nauczano biologii, anatomii, chemii, ale także prawa i socjologii, zgodnie z pozytywistycznym duchem Spencera, Comte'a, Pasteur'a czy Darwina, który docierał z zachodniej Europy także do nas.

Zanim w listopadzie 1891 roku Maria Skłodowska wyjechała do Paryża, zrealizowała swe pierwsze, wielkie marzenie; po raz pierwszy przekroczyła próg prawdziwego laboratorium. Po tym marzeniu przyjdzie kolej na realizację kolejnych pragnień. Było to laboratorium w Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie, gdzie pracownię fizyczną prowadził Jerzy Boguski, kuzyn Marii, uczeń Dymitra Mendelejewa, późniejszy profesor Politechniki Warszawskiej, chemiczną zaś, Napoleon Milicer. *„Zazwyczaj szłam tam dopiero wieczorem, po kolacji, albo w niedzielę. Na ogół zresztą zostawiano mnie samej sobie, próbowałam więc tylko przerabiać doświadczenia, opisane w moich podręcznikach fizyki i chemii.”* O tym jak ważne były to chwile i jak bardzo zaważyły na przyszłości, niech świadczą słowa uczonej wypowiedziane po wielu latach *„(...) gdyby mnie w Warszawie dobrze nie nauczyli analizy prof. Milicer i doktor Kossakowski, nie wydzieliłabym radu.”*

Przyszedł w końcu czas na realizację największego marzenia: podjęcia studiów na Sorbonie. Było to możliwe tylko dzięki jej uporowi i pomocy najbliższych. Wydawało się, że wyjeżdża na krótko, na kilka lat zaledwie, że po skończeniu studiów wróci i odda swe siły, mądrość i serce ojczyźnie. Gdy zapisała się na wydział przyrodniczy Sorbony, okazało się, że jest jedyną studentką; koledzy zwracali się do niej „Madame Skłodowska”, a jej uroda i pewna tajemniczość budziły powszechne zainteresowanie. Jako dowód tego zainteresowania pozostał do dziś jej portrecik namalowany podczas zajęć przez nieznanego wielbi-

ciela. Rozpoczęła studia właściwie dobrze do nich przygotowana, choć jak sama mówiła miała pewne kłopoty z językiem francuskim (choć władała lepiej lub gorzej 5 językami) i matematyką (ale przecież ukończyła studia z II lokatą właśnie z matematyki). Po przyjeździe do Paryża zamieszkała z siostrą Bronisławą, absolwentką medycyny na Sorbonie i jej mężem, Kazimierzem Dłuskim, także lekarzem. Zbliżyła się wówczas do środowiska młodych Polaków przebywających w Paryżu i studiujących na Sorbonie, zaprzyjaźniła z początkującym pianistą, późniejszym wirtuozem i premierem rządu polskiego, Ignacym Janem Paderewskim oraz ze Stanisławem Wojciechowskim, późniejszym Prezydentem wolnej Polski, brała czynny udział w życiu Polaków studiujących na Sorbonie.

Rozpoczął się dla niej całkowicie nowy etap. *„Od razu, już w pierwszej chwili, gdy Mania cokolwiek odurzona męczącą i niewygodną podróżą, zeszła ze stopni wagonu na mroczny peron dworca Północnego, rozluźniła się, pękła obręcz, co dotąd ścisnęła jej serce, spadł ciężar, który gniótł jej barki. Po raz pierwszy w życiu Mania oddycha powietrzem wolnego kraju! I wszystko tutaj wydaje się cudowne. Cudowne jest to, że każdemu na ulicy wolno głośno mówić, co myśli. Że w księgarni można kupić każdą książkę.”*

Dość szybko jednak zaczęła jednak zdawać sobie sprawę, że nie to jest jej głównym celem, że nie po to tu przyjechała. Pomimo protestów najbliższych, wyprowadza się od siostry i wynajmuje mieszkanie, w jakich mieszkała wówczas większość niezamożnych studentów w Paryżu; tanie, niewygodne, słabo ogrzewane zimą i potwornie gorące latem, na mansardzie. Mebluje to swoje królestwo bardzo skromnie, ustawiając żelazne łóżko, materac przywieziony z Warszawy, drobne przedmioty codziennego użytku. Większość czasu na szczęście spędza w bibliotece czy laboratorium. Jej jadłospis, jak pokaże niedaleka przyszłość, też jest niezwykle skromny, prosty i wygodny, ale też niezbyt zdrowy. Co prawda wiśnie, rzodkiewki i czekolada spożywane czasem jako śniadanie, czasem jako obiad, są pewnie smaczne, ale nie dość pożywne z pewnością. Całkowicie poświęca się nauce i studiom, choć znajduje czas i drobne sumy pieniędzy aby czasem pójść do teatru czy wyjechać za miasto.

Życie

W roku 1894 Maria Skłodowska ukończyła studia, zrobiła dwa licencjaty i rozpoczęła pierwszą pracę zleconą. Towarzystwo Popierania Przemysłu Krajowego zamówiło u niej pracę o właściwościach magnetycznych stali, ale laboratorium G. Lippmana, gdzie prowadziła doświadczenia, nie mogło pomieścić dużej ilości sprzętu i próbek. Ale od czego ma się przyjaciół? Profesor fizyki, Polak wykładający na Uniwersytecie we Fryburgu, Józef Wierusz Kowalski zaproponował Marii pomoc. *„Gdy weszłam, Piotr Curie stał w drzwiach balkonowych. Wydał mi się bardzo młody, chociaż miał już wtedy trzydzieści pięć lat – uderzył mnie wyraz jasnego spojrzenia i pewien pozór zaniedbania w jego wysokiej postaci. Jego prostota, uśmiech zarazem poważny i młody, sposób w jaki mówił – dość powoli i z namysłem – wzbudziły moją ufność.”* Piotr Curie, francuski fizyk o którym głośno już było za granicą, był prawie zupełnie nieznanym we Francji. Pracuje jako asystent na wydziale matematyczno-przyrodniczym Sorbony, wraz z bratem, Jakubem Curie, także fizykiem i prowadzi samodzielne badania. Ich efektem jest odkrycie ciekawego zjawiska piezoelektryczności i skonstruowanie aparatu wykorzystującego piezokwarc, służącego do pomiarów bardzo słabych napięć elektrycznych. W roku 1883 Piotr objął stanowisko adiunkta w Szkole Fizyki i Chemii Przemysłowej w Paryżu. Piotr konstruuje także nowy typ niezwykle precyzyjnej wagi zwanej „wagą Curie” i rozpoczyna badania nad magnetyzmem, które doprowadzą

do sformułowania „prawa Curie”. Właśnie Piotr Curie miałby pomóc Marii Skłodowskiej w znalezieniu większego laboratorium na terenie Szkoły Fizyki i Chemii Przemysłowej. Tak się rzeczywiście stało, ale tych dwoje ludzi, którzy cały swój czas i wszystkie siły postanowili poświęcić nauce, którzy wyrzucili ze swoich serc i umysłów plany założenia rodziny, którzy wreszcie mając w pamięci przykre przeżycia nie chcieli wiązać się z nikim, zostali niejako sobą porażeni. *„Jakże jest dziwne – myśli [Piotr] – mówić z kobietą o pracach, które się kocha, mogąc przy tym używać terminów technicznych i skomplikowanych wzorów, jakże jest dziwne widzieć, że młodziutka i urocza kobieta rozumie to, przejmuje się tym i sama zaczyna niektóre szczegóły omawiać z przenikliwością po prostu niezawodną! Jakże to dziwne jest i jakie miłe ...”*.

Po zdaniu ostatniego egzaminu, Maria pragnie natychmiast wrócić do Polski, do rodziny, przyjaciół, miejsc, które kocha. Wyjeżdża, a listy Piotra podróżują jej śladem; Warszawa, Kraków, Szwajcaria, Lwów. Stają się z czasem coraz bardziej osobiste, otwarte, coraz częściej pojawia się w nich temat powrotu Marii do Francji, pracy w Paryżu i wspólnego życia. *„Obiecaliśmy sobie (prawda?) przynajmniej wielką wzajemną przyjaźń. Oby Pani nie zmieniła zdania! Są to bowiem rzeczy, których sobie nakazać nie można i obietnice nic tutaj nie znaczą. A jednak jakżeby pięknie było – nawet nie mogę w to uwierzyć, gdybyśmy spędzili życie razem, zapatrzeni w nasze ideały: Pani ideał patriotyczny – nasz ideał ogólnoludzki i pracy naukowej.”* Urzeka Marię ten ton, to ciepło, tolerancja i poszanowanie jej społecznych i politycznych poglądów, a także ta delikatna nieustępliwość w przekonywaniu jej, że opuszczenie ojczyzny i realizacja marzeń, zarówno tych osobistych i tych naukowych nie jest niczym złym, przeciwnie – marnowanie swych zdolności, jest dopiero poważnym zaniedbaniem. Kończą się wakacje, a wraz z nimi rozwiewają się marzenia o pracy w ojczyźnie; ani w Krakowie, ani w Warszawie nikt nie chce zatrudnić tej najlepszej studentki ani w laboratorium, ani na Uniwersytecie. Cóż, nie tak dawno przecież Maria opuściła Warszawę, bo dla poszukujących wiedzy dziewcząt nie było miejsca na żadnym uniwersytecie, a dla tych co zdobyły tę wiedzę za granicą, także nie.

W dniu 26 lipca 1895 roku „uparty” Piotr dopiął swego. W merostwie w Sceaux koło Paryża, w miasteczku, w którym mieszkała rodzina Piotra Curie, odbyła się skromna ceremonia ślubna, bez obrączek, bez białej sukni, bez przyjęcia, ale za to w gronie najbliższych. W zupełnie nieszablony sposób, z czego Maria tak bardzo się cieszyła, spędzą też państwo młodzi podróż poślubną – na otrzymanych w prezencie rowerach pojedą podziwiać piękne okolice Ile-de France, budząc zresztą tym faktem nie lada sensację wśród mieszkańców regionu.

Wspólna praca

Przychodzi moment w życiu każdej kobiety pracującej zawodowo kiedy trzeba dokonać wyboru, podjąć decyzję; praca zawodowa – czy życie rodzinne i macierzyństwo. Okazuje się jednak, że młoda mężatka, Maria Skłodowska-Curie ani przez chwilę nie zadaje sobie takiego pytania; nie chce i nie będzie rezygnować z niczego, ani z posiadania dzieci, ani z życia rodzinnego, ani oczywiście z pracy w laboratorium, ani także z wykładów w szkołach średnich i seminariach. Znowu, dzięki swemu uporowi, wspaniałej organizacji czasu, pracowitości i niepoprawnej wierze, że wszystko można osiągnąć jeśli się tego bardzo pragnie, uczona rodzi dwie córki, uczy się prowadzić dom i gotować (jej przepis na rosół staje się sławny wśród przyjaciół ponieważ potrzebne do jego ugotowania warzywa, mięso, etc. opisuje jak w dzienniku laboratoryjnym, dzieląc je na produkty i substraty reakcji) nie zanie-

dbując przy tym swoich naukowych obowiązków. Oczywiście, zapewne coś lub ktoś cierpi jednak trochę wobec tak „zachłannego” postawienia sprawy, ale taka właśnie była Maria Skłodowska-Curie, uparta, nieustępliwa i „zwycięska”.

Wspólna praca w laboratorium, wspólne zainteresowania, wspólni przyjaciele, wreszcie rodzina zbliża ludzi niezwykle; Maria wielokrotnie podkreślała, że to co łączy ją z Piotrem to nie tylko miłość, rodzinne więzy czy praca. To coś jakby braterstwo dusz, przyjaźń, która choć czasem trudna i porowata, to jednak trwała i wspierająca.

W 1903 roku Szwedzka Akademia Nauk przyznała nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki w połowie małżonkom Curie, w połowie francuskiemu fizykowi, Henri Becquerelowi. Była to sytuacja bez precedensu; pierwsza kobieta w historii została nominowana do tego najwyższego naukowego wyróżnienia. Już w 1901 roku została zgłoszona, oprócz kandydatur Piotra Curie i Henri Becquerela także osoba Marii, potem jednak kilku uczonych pominęło celowo jej wkład w badaniach prowadzących do odkrycia radioaktywności. Może to dziwić tym bardziej, że jednym z nich był Gabriel Lippmann, dawny profesor Marii na Sorbonie, a w liście wysłanym do Szwedzkiej Akademii Nauk pisano także, że niemożliwe jest oddzielenie nazwisk obu fizyków, co może odnosić się do nazwisk Marii i Piotra. Dopiero bardzo zdecydowany w swej wymowie list Piotra Curie skierowany do wpływowego członka Szwedzkiej Akademii Nauk, matematyka, Gustava Mittag-Lefflera doprowadził do powstania nowego raportu na temat pracy trojga uczonych. *„Jeśli to prawda, że moja kandydatura jest poważnie brana pod uwagę, pragnąłbym, przez wzgląd na nasze wspólne badania nad ciałami radioaktywnymi, by rozpatrywano ją wspólnie z kandydaturą Madame Curie.”*

W roku 1911, kiedy to do Nagrody Nobla, tym razem w dziedzinie chemii, nominowano samą Marię Skłodowską-Curie, nie było już takich dyskusji; potwierdziło to geniusz uczoney, jedynego naukowca w historii, który dwukrotnie otrzymał to wyróżnienie w różnych dziedzinach naukowych. Warto dodać w tym miejscu, że na dyplomie noblowskim wręczonym uczoney w 1911 roku figuruje jej pełne nazwisko – Maria Skłodowska-Curie.

Dla innych

„Kochana Ireno, kochana Ewo!

Zdaje się, że sprawy przybierają zły obrót; z godziny na godzinę spodziewamy się mobilizacji. Nie wiem czy będę mogła wyjechać, bo nie będę gotowa prędzej niż w poniedziałek, a komunikacja może być przerwana. Nie wpadajcie w popłoch. Zachowajcie spokój i bądźcie dzielne.”

Gdy 1 sierpnia 1914 roku wybuchła I wojna światowa, siedemnastoletnia Irena i dziesięcioletnia Ewa przebywały na wakacjach w l’Arcouest pod opieką przyjaciół Marii. Przez kilka miesięcy miały nie zobaczyć się z matką. Dziewczynki źle znosiły tę rozłąkę, Ewa pisała do Marii dramatyczne kartki i choć znalazła nowych przyjaciół do zabawy, tęskniła bardzo. Irena zaś, starsza i bardzo podobna do matki z chęci działania i potrzeby bycia użyteczną, codziennie błagała Marię o pozwolenie na powrót do Paryża. Maria Skłodowska-Curie pozostała w opuszczonym Paryżu, gotowy już był przecież Instytut Radowy, a w nim znajdowały się cenne próbki radu. Tych skarbów należało strzec. Rząd ogłosił, że rad znajdujący się w rękach Pani Curie stanowi dobro narodowe i jako takie należy je chronić. Uczona otrzymała rozkaz przetransportowania go na czas wojny do Bordeaux. W kilka dni potem w towarzystwie przedstawiciela rządu przewiozła rad w bezpieczne miejsce. Dla Marii Skłodowskiej-Curie wojna, która była rzeczą okropną i zupełnie niezrozumiałą metodą rozwiązywania konfliktów, stała się także szansą dla Polski. Tej myśli dała wyraz w wystąpieniu na łamach

gazety francuskiej „Le Temps” pisząc, że jest to pierwszy krok na drodze do rozwiązania bardzo ważnej kwestii zjednoczenia Polski i pogodzenia jej z Rosją.

Dalej pisze: „Wszyscy Polacy, dla których Francja jest, tak jak dla mnie, przybraną ojczyzną i którzy czują się z nią złączeni silnymi więzami miłości i wdzięczności, pragną by ich rodacy zjednoczyli się i połączyli swe siły z Francuzami w walce przeciwko Niemcom.” Była osobą upartą, której byle trudności nie zawrócą z raz obranej drogi. Dlatego swe siły i swój czas w tym okresie poświęciła działalności społecznej. Jak pisze S. Quinn w cytowanej już książce, spisy wydatków (które sumiennie prowadziła od czasu studiów) zawierają informacje o licznych darowiznach na cele dobroczynne, regularnie łożyła na rzecz Polski, na pomoc dla żołnierzy (podobno nawet robiła dla nich szkapety na drutach), na przytułki dla ubogich, na różne sprawy o polsko brzmiących nazwach. Ta działalność nie satysfakcjonowała jednak uczonej. Gdy dowiedziała się od francuskiego radiologa, że brakuje aparatury do prześwietleń, a ta, którą dysponują jest w opłakanym stanie, stwierdziła, że odnalazła swe powołanie. Będąc fizykiem i chemikiem, umiała wytwarzać promienie X; postanowiła zakładać pracownie radiologiczne i wykorzystywać sprzęt zalegający w laboratoriach. Z czasem jednak okazało się, że w wielu punktach sanitarnych brakuje wykwalifikowanego personelu. Tak powstał pomysł utworzenia ruchomej służby rentgenologicznej – samochodów radiologicznych. Powstały liczne tzw. „petite curie”, czyli samochody, w których przewożono aparaturę rentgenowską i prześwietlano na froncie rannych żołnierzy. Uczona wielokrotnie osobiście prowadziła samochód, a do służby sanitarnej włączyła także niecierpliwą Irenę. W 1916 roku w Paryżu powstała szkoła dla kobiet techników-radiologów, którą do końca wojny opuściło ok. 150 wykształconych kobiet. Maria Skłodowska-Curie oczywiście osobiście prowadziła szkolenia.

„Moim najgorętszym marzeniem jest ...”

Od 1914 roku w Paryżu działał Instytut Radowy, wybudowany i wyposażony dzięki staraniom uczonej, a w nim także doskonale wyposażone laboratoria. W jego murach prowadzili badania stypendyści i uczeni z całego świata, także z Polski. Maria Skłodowska-Curie objęła kierownictwo laboratorium do badań nad promieniotwórczością, zaś lekarz, prof. Klaudiusz Regaud prowadził laboratorium poświęcone biologii i Curieterapii (jak później nazywano tę metodę walki z rakiem). Uczona osobiście uczestniczy w rysowaniu planów, w których pojawiłyby się wielkie okna, nowoczesne, przestronne sale, tak aby mogły służyć jeszcze za dwadzieścia, trzydzieści lat. Projektuje także piękny ogród, sadi lipy, platany, kwiaty, których zieleń ma cieszyć pracujących w Instytucie ludzi. Do tej pory rosną one przed balkonem Instytutu przy Rue Pierre et Marie Curie. Myśli o tym wszystkim i cieszy się jak dziecko, gdy nad drzwiami pojawia się napis *Institut du Radium, Pavillon Curie*. Oprócz uczucia radości jest jednak także smutek: jakże szkoda, że Pierre nie dożył tych chwil, jakże szkoda, że nie pojawi się w drzwiach laboratorium.

Maria Skłodowska-Curie ma jednak wiele innych marzeń, wśród nich to, o którym mówi „najgorętsze”. Wybudować i wyposażać Instytut Radowy w Warszawie, bliźniaczą placówkę do tej, którą stworzyła w Paryżu, który byłby zarazem ośrodkiem prac badawczych i leczenia nowotworów. Rozpoczyna więc starania, w dla niej charakterystyczny, uparty sposób. Sprawa jest jednak bardziej skomplikowana niż w przypadku Instytutu w Paryżu. Polska to kraj po 123 latach zaborów, wyniszczona wojną, uboga, bez odpowiedniego zaplecza. Od czego ma się jednak przyjaciół i rodzinę, którzy kierują się w życiu podobnymi wartościami. Siostra, Bronisława Dłuska i brat Józef Skłodowski, obydwójce leka-

rze, zakładają Towarzystwo Instytutu Radowego i Komitet Daru Narodowego dla Marii Skłodowskiej-Curie, który gromadzi fundusze; od rządu polskiego otrzymują w darze plac przy ul. Wawelskiej 15 pod budowę nowego gmachu. Społeczeństwo polskie choć zrujnowane i biedne przekazuje środki dla swej dzielnej rodaczki. Ludzie kupują tzw. „cegiełki”, które wspierają budowę, ofiarowują mniejsze i większe datki. Organizacje kobiece z całego świata przyłączają się do zbiórki. Uczona także i tym razem bierze czynny udział w planowaniu budowy, prowadzi rozmowy z architektami. Już w 1925 roku przyjeżdża do Warszawy aby położyć cegłę i kamień węgielny pod budowę Instytutu Radowego. Spotyka się wtedy z Prezydentem Polski, przyjacielem z czasów studiów, Stanisławem Wojciechowskim; on to kładzie pierwszą cegłę pod budowę, Maria zaś układa tę drugą. Fundusze płyną nadal, ale jest ich zbyt mało, aby wyposażyć Instytut. W Paryżu, uczona i prof. Regaud kształcą stypendystów rządu polskiego, przysyłanych pracowników Instytutu. W 1921 roku Maria Skłodowska była w Ameryce, skąd przywiozła rad oraz środki i aparaturę dla Instytutu Radowego w Paryżu. W roku 1929 jedzie do USA po raz drugi; teraz będzie orędowniczką sprawy polskiej. Sytuacja finansowa jest teraz gorsza niż wówczas; zbliża się Wielki Kryzys ekonomiczny, trudniej jest uzyskać pieniądze. Pani Meloney, przyjaciółka sprzed lat nie zawodzi i tym razem. Uczona mieszka w Białym Domu pod opieką Prezydenta USA Herberta Hoovera, który przecież wspierał Polskę finansowo po I wojnie światowej, spotyka się z uczonymi. Otrzymuje od Stowarzyszenia Kobiet Polskich zamieszkałych w Ameryce pieniądze, od innych przyrządy laboratoryjne i ampułki z radonem. Znowu udaje się zakupić dzięki pomocy Amerykanów drugi gram radu.

W maju 1932 roku odbywa się uroczystość otwarcia i poświęcenia Instytutu Radowego w Warszawie. Wykończony jest tylko szpital; na wykończenie i wyposażenie pracowni naukowych zabrakło środków. Uczona jest jednak szczęśliwa; wie, że na laboratoria też znajdą się środki. Może jednak należało kiedyś opatentować odkrycie i czerpać z niego korzyści majątkowe, byłoby teraz łatwiej. Taka myśl z pewnością jednak nie pojawia się w głowie uczoney, sama przecież kiedyś powiedziała „*Rad odkryłam, nie stworzyłam, nie należy więc do mnie lecz do całej ludzkości*”. Przyjeżdża do Warszawy, aby w obecności kolejnego Prezydenta Polski otworzyć Instytut; tym prezydentem jest chemik, kolega Marii, prof. Ignacy Mościcki. W czasie ceremonii sadi trzy pamiątkowe drzewka, jedno od siebie, drugie w imieniu Pani Meloney, która tak zażarcie pomagała uczoney w zbieraniu funduszy, trzecie zaś dedykuje swej przyjaciółce, żonie Prezydenta Mościckiego, która zmagając się z chorobą nie może uczestniczyć w uroczystości, a która całym sercem wspierała inicjatywę Marii.

W 1995 roku prochy Marii Skłodowskiej-Curie i Piotra Curie spoczęły w paryskim Panteonie, przeniesione z małego cmentarzyka w Sceaux koło Paryża. Jako jedyna nie urodzona we Francji spoczywa w Panteonie obok innych zasłużonych dla Francji, uhonorowanych w ten sposób osób; jest także jedyną kobietą pochowaną tam za własne zasługi naukowe.

„*W nauce nie powinniśmy interesować się ludźmi tylko faktami*” powiedziała kiedyś uczona. Gdyby jednak tak się działo, coś wiedzielibyśmy o tej niezwykłej kobiecie, o człowieku, który był wzorem niezłomności i dążenia do celu, o tej, o której Albert Einstein napisał, że była jedyną, której nie zniszczyła sława.

Muzeum

Jest w Warszawie takie miejsce, szczególne i magiczne, jak mówią niektórzy, kamienica przy ul. Freta 16, na Nowym Mieście. Dom, w którym urodziła się Maria Skłodowska.

Zbudowany w XVIII wieku dla znanego warszawskiego bankiera, przy ulicy, która słynęła z rozwijającego się tam handlu i rzemiosła. W wieku XIX mieściła się tam wspomniana szkoła dla dziewcząt. W latach trzydziestych XX wieku warszawiacy wmurowali tablicę ku czci swej rodaczki, dwukrotnej laureatki nagrody Nobla, odkrywczyni polonu i radu. W czasie II wojny światowej, szczególnie w czasie Powstania Warszawskiego, w sierpniu 1944 roku teren Starówki, Nowego Miasta był miejscem walk powstańczych. Budynek został zniszczony, choć nie całkowicie, zachowała się tablica pamiątkowa, wejście, ściany boczne.

W 1967 roku w setną rocznicę urodzin Marii Skłodowskiej-Curie powstało tu biograficzne muzeum uczonej. Utworzyło je Polskie Towarzystwo Chemiczne, stowarzyszenie działające nieprzerwanie od 1919 roku, zrzeszające polskich chemików, nauczycieli, studentów. Maria Skłodowska-Curie była członkiem honorowym tego towarzystwa. W muzeum prezentowana jest stała ekspozycja, która oczywiście zmieniana jest co jakiś czas, prezentowane są rzeczy osobiste uczonej, fotografie, notatki, sprzęty laboratoryjne. Prowadzone są bardzo liczne spotkania z młodzieżą, a nawet dziećmi, które interesują się naukami przyrodniczymi, ale także historią. Na wykłady, pokazy, doświadczenia, czy spotkania przychodzi bardzo wiele osób. Wśród zwiedzających są goście z całego świata, wśród których bardzo dużą liczbę stanowią turyści z Azji. Panuje tam bowiem swoisty kult Marii Skłodowskiej-Curie, podziw dla jej zaangażowania, hartu ducha, odwagi i uporu w realizowaniu swoich planów, nawet kosztem własnej wygody.

Historia odkrycia promieniotwórczości

Ewa Kaczorowska, Adrian Bożydar Knyziak

Zakład Promieniowania i Wielkości Wpływających, Główny Urząd Miar

Promieniotwórczością (radioaktywnością) naturalną nazywamy przekształcanie się nietrwałych izotopów jednego pierwiastka chemicznego w izotopy innego pierwiastka, czemu towarzyszy emisja pewnych cząstek – promieniowanie alfa (jądra helu), promieniowanie beta (elektrony) i promieniowanie gamma (krótkofalowe promieniowanie elektromagnetyczne). Zjawisko promieniotwórczości naturalnej odkrył francuski fizyk Henri Antoine Becquerel w 1896 roku. Uznając je za mało interesujące przekazał badania tego zjawiska Marii Skłodowskiej-Curie. W roku 1898 Maria Skłodowska-Curie wraz z mężem Piotrem Curie odkryli dwa nowe pierwiastki promieniotwórcze, polon i rad. W 1903 roku otrzymali wspólnie nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki, dzieląc ją z Becquerelem.

W 1911 roku Maria Skłodowska-Curie otrzymała drugą nagrodę Nobla, tym razem w dziedzinie chemii, za badania dotyczące radu.

Odkrycie promieniotwórczości uranu

Publikacja pracy Wilhelma Conrada Röntgena 28 grudnia 1895 roku wzbudziła powszechną sensację i zainteresowanie we wszystkich środowiskach. W pracy tej Röntgen podał najważniejsze wyniki dotyczące właściwości nowych promieni: prostoliniowe rozchodzenie się, zdolność przenikania przez różne substancje, zdolność do wywoływania fluorescencji platynocyjanku baru, jak również innych substancji, działanie na kliszę fotograficzną, brak widocznego załamania w pryzmacie i skupiania w soczewkach, interferencji i polaryzacji.

Henri Poincare przedstawił odkrycie Röntgena na posiedzeniu Francuskiej Akademii Nauk w Paryżu 20 stycznia 1896 roku. Podczas prezentacji wysunął własną hipotezę dotyczącą promieni X. Henri Poincare twierdził, że zdolność emisji promieni X ma zapewne związek ze zjawiskiem fosforescencji, czyli opóźnionego wysyłania światła po naświetleniu danej substancji. Na posiedzeniu tym był obecny **Henri Antoine Becquerel**. Ten wybitny fizyk francuski żyjący w latach 1852 – 1908 był kontynuatorem rodzinnej tradycji. Jego dziad Antoine Cesar Becquerel (1788 – 1878) i ojciec Alexandre Edmund Becquerel (1820 – 1891) byli znanymi fizykami, członkami Francuskiej Akademii Nauk. Prowadzili badania z dziedziny optyki, elektryczności i magnetyzmu.

Henri Antoine Becquerel ukończył paryską École Polytechnique, a następnie École des Ponts et Chaussées, gdzie zdobył wykształcenie inżynierskie. W 1875 roku zaczął pracować jako inżynier w administracji dróg i mostów. Równocześnie prowadził badania fizyczne w pracowni ojca, profesora w Muzeum Historii Naturalnej. Po śmierci ojca został tam profesorem, mając jednocześnie katedrę w Conservatoire National des Arts et Métiers. Za osiągnięcia w badaniach nad polaryzacją światła w wyniku działania pola magnetycznego, nad



Henri Antoine Becquerel

fosforescencją i absorpcją światła w kryształach, został w 1889 roku wybrany na członka Francuskiej Akademii Nauk.

W swojej pracowni Becquerel sprawdził hipotezę Poincarego. Poddał próbkę siarczanu uranylowo-potasowego, znanego jako substancja o silnej fosforescencji, działaniu światła słonecznego. Następnie położył ją na pewien czas na kliszy fotograficznej, owiniętej w czarny papier. Spowodowało to jej znaczne zaczernienie a tym samym potwierdzenie hipotezy Poincarego. Na posiedzeniu Francuskiej Akademii Nauk 24 lutego 1896 r. Becquerel przedstawił otrzymany wynik. W trakcie prowadzenia dalszych prac pogoda popsua się. Mało było dni słonecznych w Paryżu. Becquerel czekając na poprawę pogody przechowywał mało naświetlony siarczan uranylowo-potasowy w szufladzie razem z kliszą. Po paru dniach oczekiwania, w niedzielę 1 marca 1896 roku, zdecydował się wywołać kliszę. Ze zdumieniem stwierdził, że zaczernienie kliszy jest bardzo duże. Zatem wniosek poprzednio wysunięty był błędny i w dniu 2 marca 1896 r. ogłosił, że sól uranylowa sama z siebie wysyła nieznaną, przenikliwe promieniowanie. Błędna hipoteza Poincarego i zbieg okoliczności ze złą pogodą doprowadziły Becquerela do odkrycia promieniotwórczości naturalnej.

Becquerel zbadał dokładniej właściwości nowoodkrytego promieniowania i zauważył, że promienie wysyłane przez siarczan uranylowo-potasowy, trzymany w ciemności przez kilka dni, mają zdolność rozładowywania elektroskopu listkowego po przejściu przez płytę aluminiową o grubości 2 mm. Stwierdził też, że te niewidzialne promienie mogą ulegać odbiciu i załamaniu. Wniósł na to podstawie prowadzonych przez siebie eksperymentów konsekwentnie opartych na metodzie klisz fotograficznych. Na osłoniętej kliszy umieścił warstwę soli uranowej, a u góry nad połową kliszy ustawił wypolerowane zwierciadło stalowe. Po 55 godzinach wywołał kliszę i stwierdził wyraźne różnice w zaczernieniu obu połówek. Był to według Becquerela dowód na to, że promienie uranowe odbijają się od zwierciadła. Następnie przeprowadził eksperyment ze zwierciadłem sferycznym. Otrzymał podobny wynik. Do badania załamania promieni uranowych użył pryzmatu ze szkła crown, który zamykał jeden koniec rury szklanej wypełnionej azotanem uranu. Klisza fotograficzna była umieszczona za pryzmatem. Po trzech dniach Becquerel wywołał kliszę i zobaczył na niej efekt załamania promieni, taki jak dla światła widzialnego. Te i inne eksperymenty przeprowadzone przez Becquerela wykazywały, że promienie uranowe mają podobne właściwości jak zwykłe światło. W konsekwencji nie były one tak interesujące jak promienie Röntgena. Podanie przez Becquerela 23 maja 1896 roku informacji, że metaliczny uran wysyła promieniowanie niewidzialne z natężeniem czterokrotnie większym niż wcześniej badane sole uranu nie wzbudziło większego zainteresowania.

Kiedy jesienią 1896 roku holenderski fizyk Pieter Zeeman odkrył w Lejdzie rozszczepienie linii widmowych w polu magnetycznym, wielu fizyków od razu zdecydowało się zająć tym od dawna poszukiwanym zjawiskiem. Wśród nich był także Henri Antoine Becquerel, który swe prace na temat zjawiska Zeemana i efektu Faradaya aż siedem razy przedstawiał na posiedzeniach Francuskiej Akademii Nauki. Becquerel porzucił nieciekawą tematykę promieni uranowych i zajął się tym zagadnieniem, które wówczas elektryzowało wszystkich.

Becquerel był znanym i cenionym fizykiem, którego doświadczenia były starannie przemyślane i wykonane, toteż wyników prezentowanych w publikacjach nikt nie poddawał w wątpliwość. Dziś wiemy, że wyniki te, dowodzące rzekomego odbicia, załamania i polaryzacji promieni uranowych, uzyskane zawodną metodą badania zaczernienia kliszy fotograficznej, były błędne i przyczyniły się do wyraźnego spadku zainteresowania ówczesnych środowisk nowymi promieniami.

Odkrycie polonu i radu

Maria Salomea Skłodowska urodziła się 7 listopada 1867 roku w Warszawie jako piąte dziecko w rodzinie nauczycielskiej, wywodzącej się z drobnej szlachty (herbu Dołęga). Jej dziadek, Józef Skłodowski był szanowanym lubelskim pedagogiem, zaś jej ojciec, Władysław Skłodowski, był nauczycielem fizyki i matematyki oraz dyrektorem kolejno dwóch warszawskich gimnazjów męskich. Matka, Bogusława z Boguskich, była przełożoną warszawskiej pensji dla dziewcząt z dobrych domów. Chorowała na gruźlicę i zmarła, gdy Maria miała 11 lat. Maria Skłodowska rozpoczęła naukę w wieku 10 lat na pensji dla dziewcząt, którą wcześniej prowadziła jej matka, gdy była jeszcze zdrowa. Następnie kształciła się w III Gimnazjum Żeńskim, które ukończyła 12 czerwca 1882 roku otrzymując złoty medal. Kolejny rok spędziła na wsi u ziemiańskiej rodziny jej ojca, a następnie w roku 1883 kontynuowała przez dwa lata naukę w nielegalnym „Latającym Uniwersytecie”. W tym czasie trudniła się okazjonalnym udzielaniem korepetycji. Maria Skłodowska zawarła umowę ze swoją starszą siostrą Bronisławą, że będzie ją wspierać finansowo w trakcie jej studiów medycznych w Paryżu, w zamian za podobne wsparcie za 2 lata. W związku z tą umową podjęła posadę guwernantki najpierw w prawniczej rodzinie z Krakowa, a następnie u ziemiańskiej rodziny Żórawskich, krewnych jej ojca, z którą to rodziną związała się na dwa lata. W trakcie pracy u rodziny Żórawskich zakochała się z wzajemnością w Kazimierzu Żórawskim, przysłym wybitnym matematyku. Rodzice Kazimierza stanowczo odrzucili pomysł ślubu ich syna z ubogą krewną, a sam Kazimierz nie potrafił się sprzeciwić rodzinie. Zaistniała sytuacja skończyła się dla Marii Skłodowskiej utratą posady guwernantki. Znalazła nową posadę w Sopocie u rodziny Fuchsów, gdzie spędziła kolejny rok, stale wspierając finansowo siostrę Bronisławę. W roku 1889 wróciła do Warszawy, gdzie dokształcała się z chemii i fizyki, korzystając z laboratorium Muzeum Przemysłu i Rolnictwa.



Maria Skłodowska-Curie

Na początku 1890 roku, zgodnie z wcześniejszą umową, Bronisława zaprosiła Marię do siebie do Paryża. Ze względu na fakt, że Marii Skłodowskiej nie było stać na czesne, a także mając nadzieję poślubienia Kazimierza Żórawskiego, z którym widywała się w Warszawie, powróciła do rodzinnego domu. Przebywała u ojca do jesieni 1891 roku trudniąc się udzielaniem korepetycji. Stanowczy list Kazimierza Żórawskiego, w którym zrywał z Marią, oraz ustawiczne nalegania siostry sprawiły, że Maria Skłodowska w październiku 1891 roku wyjechała do Paryża.

W Paryżu Maria Skłodowska zdała w roku 1891 jako pierwsza kobieta w historii egzaminu wstępne na Wydział Fizyki i Chemii Sorbony. Studiowała i pracowała. Zarabiała jako korepetytorka. W roku 1893 uzyskała licencjat z fizyki i podjęła pracę laborantki w przemysłowym laboratorium zakładów Lippmana. W tym czasie studiowała nadal na Sorbonie, uzyskując drugi licencjat z matematyki w roku 1894. W tym też roku poznała o osiem lat starszego fizyka francuskiego Pierre'a Curie, który był doktorantem w laboratorium Becquerela, z którym zawarła związek małżeński w 1895 roku.

Pierre Curie urodził się 15 maja 1859 roku w Paryżu. Tam też ukończył studia fizyczne i od roku 1878 pracował w Szkole Fizyki i Chemii. Jego badania dotyczyły magnetyzmu i kryształów. Wspólnie ze swoim bratem, Jacques'em, odkrył zjawisko piezoelektryczne w roku 1880. W roku 1895 ustalił zależność namagnesowania paramagnetyków od tempera-



Pierre Curie

ture (prawo Curie). W tym też roku otrzymał doktorat i poślubił Marię Skłodowską, która przyjęła obywatelstwo francuskie.

W grudniu 1897 roku Maria Skłodowska-Curie napisała pracę dyplomową, a tym samym ogłosiła swoją pierwszą pracę naukową, na temat właściwości magnetycznych hartowanej stali. W tym też roku urodziła pierwsze dziecko, córkę Irene.

Narodziny dziecka nie przerwały ani nie zatrzymały kariery Marii. Pierre Curie zarekomendował Marię Skłodowską-Curie, Henri'emu Becquerelowi, który zaproponował jej podjęcie badań na podstawie których mogłaby uzyskać doktorat. Pod opieką Becquerela Maria miała zbadać, dlaczego natężenie nowych promieni niektórych rodzajów rudy uranowej jest wyższe, niż wynikałoby to z udziału w niej czystego uranu. Zatem dostała niezbyt atrakcyjny, a zarazem pracochłonny temat. Rozpoczęła prace z pomocą robiącego licencjat młodego chemika André-Louisa Debierne. Pierwszym etapem pracy było żmudne rozdzielanie rudy uranowej na poszczególne związki chemiczne i poszukiwanie substancji emitującej nowe promieniowanie z większym natężeniem.

Pierwsza praca Marii Skłodowskiej-Curie na temat promieniotwórczości – termin zaproponowany przez Marię – stanowiła prawdziwe zerwanie z praktykami ówczesnych badaczy nowych promieni. Po pierwsze, Maria Skłodowska-Curie użyła do badań precyzyjnego i czułego elektrometru – zamiast metody fotograficznej, która ze względu na jakość ówczesnych klisz dawała tylko wyniki jakościowe, mało powtarzalne i często błędne. Ponadto postanowiła przeprowadzić systematyczne badania dostępnych minerałów, skał i innych substancji.

Użycie w badaniach bardzo precyzyjnego i czułego elektrometru przyniosło od razu przełomowy wynik. Okazało się, że natężenie promieniowania w różnych minerałach zawierających uran nie jest proporcjonalne do zawartości tego pierwiastka. Na tej podstawie Maria Skłodowska-Curie wysunęła śmiałą hipotezę, że istnieje nowy, nieznan pierwiastek promieniotwórczy. W trakcie tych badań stwierdziła, że promieniotwórczość wykazuje także tor (niezależnie odkrycia tego dokonał niemiecki fizyk Gerhard Carl Schmidt). Wyniki swojej pracy Maria Skłodowska-Curie przedstawiła 12 kwietnia 1898 roku na posiedzeniu Francuskiej Akademii Nauk w Paryżu. Oto ważny fragment z jej tekstu:

„Badalam przewodnictwo powietrza pod wpływem promieni uranowych odkrytych przez Pana Becquerela i poszukiwalam innych, poza solami uranowymi, ciał, które byłyby zdolne do czynienia powietrza przewodnikiem elektryczności. W badaniach tych stosowałam kondensator płaski, którego jedna z płytek była pokryta jednorodną warstwą uranu lub innej sproszkowanej substancji. Między płytkami była utrzymywana różnica potencjałów 100 woltów. Absolutna wartość prądu przepływającego przez kondensator była wyznaczona za pomocą elektrometru i kwarcu piezoelektrycznego. Zbadalam dużą liczbę metali, soli, tlenków i minerałów (...).

Wszystkie badane związki uranu są bardzo aktywne; są one w ogólności tym bardziej aktywne, im więcej zawierają uranu. Bardzo aktywne są związki toru. Tlenek toru przewyższa aktywnością tor metaliczny. Należy zauważyć, że dwa najbardziej aktywne pierwiastki, uran i tor, to te o największym ciężarze atomowym... Dwie rudy uranu, blenda smolista (tlenek uranu) i chalkolit (fosfat miedzi i uranu), są znacznie bardziej aktywne niż sam uran. Jest to fakt zdumiewający i nasuwa się przypuszczenie, że minerały te mogą zawierać pier-

wiastek znacznie bardziej aktywny od uranu (...). W celu wyjaśnienia spontanicznego promieniowania uranu i toru można sobie wyobrazić, że cała przestrzeń jest bezustannie przeszzywana przez promienie podobne do promieni Röntgena, lecz dużo bardziej przenikliwe, które mogą być pochłaniane tylko przez niektóre pierwiastki o dużym ciężarze atomowym, jak uran i tor”.

Niespodziewane wyniki podane w tej pracy, ogłoszonej drukiem w maju 1898 roku, ponownie skierowały uwagę badaczy na promienie Becquerela. Do badań nad promieniami Becquerela dołączył się mąż Marii, Pierre. Maria Skłodowska-Curie tak napisała o tym we wstępie do swojej rozprawy doktorskiej:

„Okazało się, że wyniki, do jakich mnie ta praca doprowadziła, odsłaniają widoki tak ciekawe, że pan Curie, odstępując od swych robót, będących w biegu, przyłączył się do mnie i odtąd wspólnie nasze usiłowania skierowaliśmy ku wydobyciu nowych ciał promieniotwórczych i ich zbadaniu”.



Maria i Pierre Curie w laboratorium

W lipcu 1898 roku małżonkowie Curie donieśli o odkryciu polonu, a w grudniu tego samego roku o odkryciu radu. W komunikacie o odkryciu polonu, przedstawionym w Francuskiej Akademii Nauk w dniu 18 lipca 1898 roku, znalazło się zdanie o wydźwięku politycznym, zwracającym uwagę na pozostającą pod zaborami Polskę:

„Niektóre rudy, zawierające uran i tor (blendy smoliste, chalkolit, uranit) są bardzo aktywne pod względem emisji promieni Becquerela. W poprzedniej pracy jedno z nas wykazało, że ich aktywność jest nawet większa od aktywności uranu i toru i wyraziło opinię, że fakt ten należy przypisać jakiejś innej, nadzwyczaj aktywnej substancji, która znajduje się w tych rudach w bardzo nieznacznej ilości (...) Przypuszczamy, że ciało, które wyodrębniliśmy z blendy smolistej, zawiera nieznaną jeszcze metal, zbliżony do bizmutu pod względem właściwości chemicznych. Jeśli istnienie tego metalu się potwierdzi, proponujemy dla niego nazwę „polon” – od nazwy ojczyzny jednego z nas.”

W roku 1903 Maria Skłodowska-Curie, jako pierwsza kobieta w historii otrzymała stopień doktora fizyki. W tym samym roku małżonkowie Curie otrzymali wspólnie Nagrodę Nobla z fizyki, dzieląc ją z Becquerelem. W tym okresie kobietom odmawiano wielu praw. Miały trudności w dostaniu się na wyższe uczelnie, a także odmawiano im możliwości studiowania nauk ścisłych. Wielu ludziom wydawało się mało prawdopodobne by na pomysł badania promieniotwórczości mogła wpaść młoda kobieta, do tego Polka. Wśród Francuzów częste było wtedy przekonanie, że to wybitny uczyony Pierre Curie podsunął swojej żonie Marii temat badań i czuwał nad nimi. Uważano, że pełniła tylko rolę pomocniczą. Jednak wszystkie znane fakty świadczą o tym, że jest to przekonanie nieprawdziwe i niesprawiedliwe. Maria Skłodowska-Curie zawsze podkreślała, że odkrycia w dziedzinie promieniotwórczości są wspólnym dziełem jej i jej męża.

Pierre Curie, po otrzymaniu Nagrody Nobla, otrzymał zgodę na założenie własnego laboratorium i przyznany mu został tytuł profesora. W laboratorium tym, Maria Skłodowska-Curie została kierownikiem badań. W tym też czasie urodziła drugą córkę Ewę.

W dniu 19 kwietnia 1906 r. Pierre Curie zginął tragicznie pod kołami ciężkiego powozu konnego na ulicy w Paryżu. 13 maja tego samego roku rada wydziałowa postanowiła utrzymać katedrę, stworzoną przez Pierre'a Curie, i powierzyła ją Marii Skłodowskiej-Curie. Maria stała się pierwszą kobietą-profesorem Sorbony i po śmierci męża kontynuowała badania. W roku 1911 otrzymała drugą nagrodę Nobla, tym razem z chemii, za badania dotyczące radu. Nagroda ta przekonała rząd francuski do przyznania środków na budowę prywatnego Instytutu Radowego – *Institute du radium* (obecnie *Institut Curie*), który został wzniesiony w 1914 r. i w którym prowadzono badania z zakresu chemii, fizyki i medycyny. Instytut ten stał się kuźnią noblistów – wyszło z niego jeszcze czterech laureatów nagrody Nobla, w tym córka Marii Skłodowskiej-Curie, Irène, i zięć Frédéric Joliot-Curie.

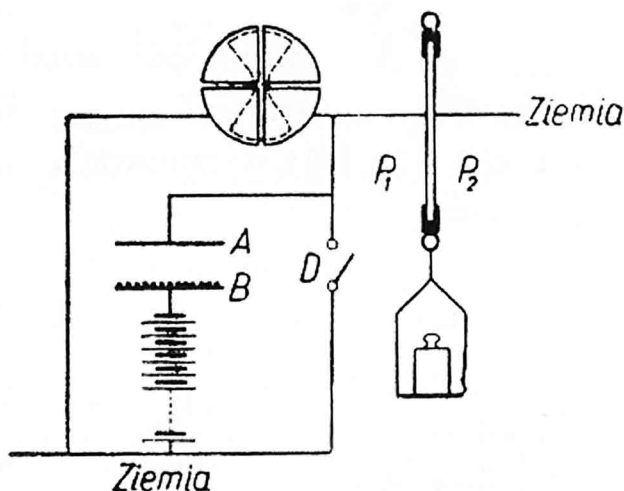
W trakcie I wojny światowej Maria Skłodowska-Curie była szefem wojskowej komórki medycznej zajmującej się organizacją polowych stacji rentgenograficznych. Po zakończeniu wojny Maria nadal szefowała Instytutowi Radowemu w Paryżu. Jeździła po świecie i pomagała poprzez swoją fundację zakładać medyczne instytuty leczenia chorób nowotworowych. W 1932 roku, z pomocą Prezydenta RP Ignacego Mościckiego, jeden z pierwszych takich instytutów został założony w Warszawie (obecnie Centrum Onkologii – Instytut im. Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie). Jego pierwszym szefem została siostra Marii Skłodowskiej-Curie, Bronisława. Maria ofiarowała nowej placówce gram radu, będący jej własnością. Był on podstawą rozpoczęcia działalności Instytutu, zarówno naukowej jak i medycznej.

Oznaczenie ilości radu w źródle radowym, odbywało się najczęściej drogą pomiarów promieniowania gamma. W celu ujednoczenia pomiarów wykonywanych w różnych krajach Komisja Wzorców wybrana w Brukseli w 1910 r. postanowiła utworzyć wzorzec międzynarodowy radu. Wzorzec ten został sporządzony w sierpniu 1911 roku przez Marię Skłodowską-Curie. Była to cienkościenna rurka szklana, zawierająca 21,99 mg bardzo czystego chlorku radu. W Wiedeńskim Instytucie Radowym sporządzono inny wzorzec zawierający 31,17 mg chlorku radu jako wzorzec pomocniczy. W 1912 roku komisja dokonała porównania obu wzorców i stwierdziła ich zupełną zgodność. Międzynarodowy wzorzec był przechowywany w Międzynarodowym Biurze Miar w Sèvres pod Paryżem, skąd przenosiło się go do Instytutu Radowego w Paryżu w celu sprawdzania wzorców wtórnych. Wzorce wtórne powinny być porównywane z wzorcem międzynarodowym i z wzorcem pomocniczym z dokładnością do 0,2 % i są one przeznaczone dla instytucji metrologicznych różnych krajów. Zalecano, aby Laboratorium pomiarów promieniotwórczości instytucji metrolo-

gicznej danego kraju posiadało kilka wzorców o różnej zawartości radu, których wartości wzajemnych stosunków były dokładnie znane. Zalecano również, by do oznaczenia ilości radu stosować metodę pomiarów elektrometrycznych zamiast ważenia.

Metoda badawcza

W badaniach promieniotwórczości związków uranu i toru, Maria Skłodowska-Curie stosowała precyzyjny, czuły elektrometr. Szkic układu badawczego, przedstawiony jest na rysunku poniżej, a budowę i zasadę działania tego układu pomiarowego tak opisała w swojej rozprawie doktorskiej:



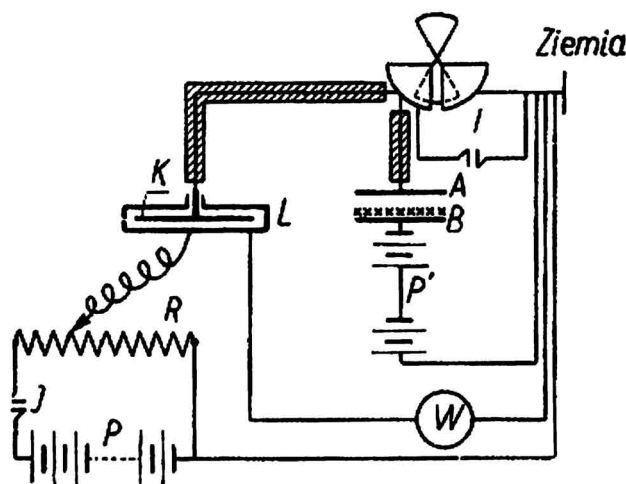
Schemat układu badawczego do pomiarów promieniotwórczości metodą piezoelektryczną

„Przyrząd używany przeze mnie w tym celu, składa się głównie z kondensatora o dwu talerzach AB. Substancja czynna, drobno sproszkowana, jest umieszczona na talerzu B; nadaje ona własność przewodzenia warstwie powietrza między talerzami. Chcąc zmierzyć przewodnictwo, doprowadzamy talerz B do wysokiego potencjału, łącząc go z jednym z biegunów baterii małych akumulatorów P, której biegun drugi jest połączony z ziemią, zatem pomiędzy temi talerzami wytwarza się prąd elektryczny. Potencjał talerza A jest wskazywany przez elektrometr E. Jeżeli zerwiemy połączenie z ziemią w punkcie C, talerz A ładuje się, a ładunek jego odchyła elektrometr. Szybkość tego odchylenia jest proporcjonalna do siły prądu i może służyć do jego mierzenia. Lepiej jednak dokonywać tego pomiaru, kompensując ładunek talerza A tak, żeby elektrometr pozostawał na punkcie zero. Ładunki, o które tu idzie, są nadzwyczaj słabe; mogą one być kompensowane za pomocą kwarcu piezoelektrycznego Q, którego jedno uzbrojenie jest złączone z talerzem, drugie zaś - z ziemią. Błaskę kwarcową poddajemy wyciąganiu, którego wielkość jest znana i oznaczona przez ciężarki, umieszczone na talerzyku π ; obciążenia dokonywa się stopniowo, a następstwem tego jest stopniowe wytworzenie pewnej znanej ilości elektryczności w ciągu czasu, który mierzymy (...)”.

Inną metodą proponowaną przez Marię Skłodowską-Curie w jej książce pt. „Promieniotwórczość” jest zmiana ładunku kondensatora. Prąd kompensacyjny jest dostarczany drogą stopniowego ładowania kondensatora o znanej pojemności C aż do znanego

potencjału V lub też drogą postępowania odwrotnego. Jeżeli czas trwania kompensacji wynosi t , natężenie I prądu posiada wartość bezwzględną:

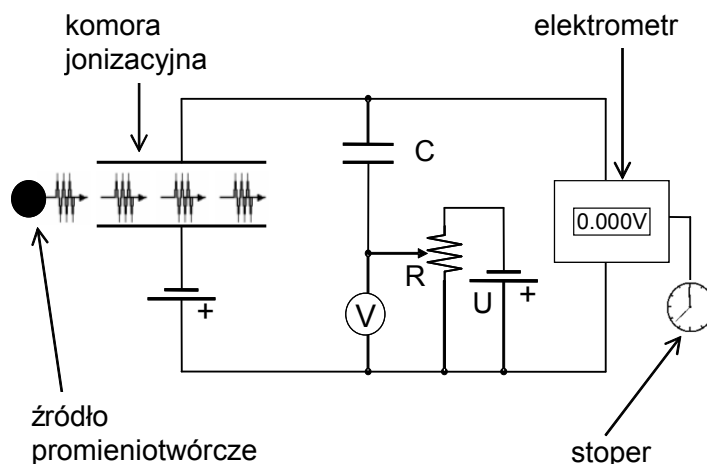
$$I = \frac{C \Delta V}{\Delta t}$$



Schemat układu pomiarowego do badań promieniotwórczości metodą kompensacyjną

Wewnętrzna okładka K kondensatora połączona jest z układem izolowanym, okładka zewnętrzna L z suwakiem ruchomym wzdłuż wielkiego oporu R włączonego w obwód ogniwa P , którego jeden z biegunów jest uziemiony. Zmieniając położenie suwaka zmieniamy potencjał L od 0 do V ; potencjał ten mierzymy za pomocą woltomierza W .

W Głównym Urzędzie Miar wykorzystuje się do dnia dzisiejszego metodę kompensacyjną przedstawioną przez Marię Skłodowską-Curie w jej pracy. Jest to tzw. metoda kompensacji Townsenda, w której przyrost ładunku elektrycznego, wywołany prądem jonizacyjnym, jest manualnie wyrównywany przez doprowadzenie do układu takiego samego ładunku. Układ ten schematycznie przedstawia poniższy rysunek.



Schemat kompensacyjnego układu pomiarowego stosowanego w GUM

Elektrometr w tym układzie użyty jest jako wskaźnik zera. Jedna z okładek kondensatora C ładowana jest prądem jonizacyjnym z komory jonizacyjnej, natomiast do drugiej okładki przykładamy napięcie kompensacji V poprzez potencjometr R ze źródła napięcia U . Prąd jonizacyjny I wyrażony jest zależnością:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

Prąd ten przenosi na okładkę kondensatora ładunek ΔQ w czasie Δt . Równy, co do wartości bezwzględnej, lecz przeciwnego znaku ładunek doprowadzany jest do niej, gdy przez przesunięcie suwaka potencjometru zmienimy napięcie drugiej okładki kondensatora o ΔU tak, aby:

$$\Delta Q = C\Delta U$$

W chwili obecnej względna złożona niepewność pomiaru prądu jonizacyjnego w GUM wynosi ok. 0,06 %.

Podsumowanie

Maria Skłodowska-Curie zmarła 4 lipca 1934 roku w alpejskiej klinice Sancellemoz w Passy na białaczkę spowodowaną najprawdopodobniej wysokimi dawkami promieniowania pochłoniętymi podczas badań nad promieniotwórczością. W uznaniu zasług dla Francji, spoczęła wraz z mężem Pierre'em w paryskim Panteonie. Ich ciała zostały tam przeniesione w 1995 roku z francuskiego miasteczka Sceaux z inicjatywy François Mitterranda. Uroczystości przewodniczył Prezydent Rzeczypospolitej Lech Wałęsa, a uczestniczyła 91-letnia wówczas Ewa Curie – druga córka Marii.

Myślmy, że najlepszym podsumowaniem dokonań Marii Skłodowskiej-Curie są słowa jej córki Ireny Joliot-Curie zawarte we wstępie do książki Marii pt. „Promieniotwórczość”, napisanej tuż przed jej śmiercią:

„Rozwój nauki o promieniotwórczości można podzielić na trzy wielkie okresy. W pierwszym okresie, zawierającym w przybliżeniu 15 lat początkowych, jesteśmy świadkami szybko po sobie następujących wielkich podstawowych odkryć: odkrycie promieniotwórczości przez Becquerela w r. 1896, odkrycie polonu i radu przez Piotra i Marię Curie w r. 1898 – i potem – odkrycie prawie wszystkich naturalnych pierwiastków promieniotwórczych. Badanie tych tajemniczych ciał pasjonuje zarówno fizyków, jak i chemików: odkrywają oni podstawowe właściwości promieni alfa, beta, gamma, wysyłanych przez pierwiastki promieniotwórcze, jak również zależności między wysyłaniem promieni a przemianą promieniotwórczą; ustalają prawa tych przemian, samoistnych przekształceń się atomów – pierwszych, jakie obserwowano. Badanie pochłaniania promieni alfa w substancjach doprowadza do odrzucenia używanego wówczas modelu atomu i zastąpienia go obecnym pojęciem atomu jako układu planetarnego.

Jednocześnie, już od pierwszych lat, ta nowa wiedza odślania ludziom pracującym w różnych dziedzinach nauki wspaniałe perspektywy i pobudza silnie wyobraźnię szerokich mas. W kilka lat po odkryciu radu dostrzega się działanie biologiczne jego promieniowania i dokonywa się pierwszych prób zastosowania go w medycynie. Odkrycie ciepła wydzielanego przez pierwiastki promieniotwórcze zmienia gruntownie pojęcia fizyków, dotyczące ewolucji cieplnej kuli ziemskiej; pomiary ilości ołowiu zawartego w minerałach promieniotwórczych

pozwalają ustalić pierwszą, względnie dokładną metodę określania wieku epok geologicznych. Jednak tym, co głównie pobudza wyobraźnię zarówno szerokiej publiczności, jak i uczonych, jest zjawisko zasadnicze, nowy, świeżo odkryty fakt podstawowy: atomy są złożone i zawierają energię.

Gdy Becquerel odkrył promieniowanie wysyłane przez uran, zaobserwował on po raz pierwszy 'energię atomową', o której tyle się mówi obecnie. Prawdę mówiąc pierwiastki promieniotwórcze, nawet najbardziej aktywne, wytwarzają energię w tak małych ilościach, iż można by sądzić, że mało kto zda sobie sprawę z ważności tego odkrycia. A jednak od pierwszych lat naszego wieku spotykane w powieściach opisy fantastycznych maszyn poruszanych radem jako paliwem wykazują, że wielkie znaczenie tego zdumiewającego faktu naukowego było całkowicie doceniane.

Po tym okresie zadziwiającej ewolucji, mniej więcej w okresie wojny 1914 – 1918 zmienia się charakter badań promieniotwórczości: pogłębia się wiadomości zebrane pośpiesznie w ciągu pierwszych lat; przeprowadza się dokładne badania promieniowania wysyłanego przez każdy pierwiastek promieniotwórczy. Można było mniemać, że nauka o promieniotwórczości osiągnęła już takie stadium, w którym nie ma miejsca na nowe, wielkie odkrycia w tej dziedzinie, można tylko precyzować uprzednio otrzymane rezultaty. Było to jednak złudzenie: w roku 1919 następuje odkrycie przez Rutherforda pierwszych przemian wywołanych sztucznie – spełniają się marzenia dawnych alchemików. Jeżeli jednak promieniotwórczość naturalna ukazała energię jądrową w niezmiernie małych ilościach, to przemiany sztuczne otrzymywane w tym czasie przy pomocy ciał promieniotwórczych – są jeszcze trudniejsze do obserwowania. Podczas gdy rad w ciemności świeci w sposób widoczny, wytwarza jonizację łatwą do zmierzenia, powoduje niebezpieczne oparzenia lub daje wyraźne efekty lecznicze – przemiany badane w latach 1920 – 1930 są zjawiskami tak rzadko występującymi, że stają się dostępne tylko fizykom zaopatrzonemu w najszybsze aparaty, przy czym badanie ich wymaga wiele trudu i jest o tyle powolne, o ile badanie pierwiastków promieniotwórczych naturalnych było szybkie.

Poczynając od roku 1930 wiele odkryć prawie jednoczesnych daje nowy rozmach fizyce jądrowej; jest to odkrycie neutronu, elektronu dodatniego, przemian dokonywanych pod wpływem cząstek sztucznie przyspieszanych, wreszcie odkrycie sztucznej promieniotwórczości.

Zarówno Fryderykowi Joliot, jak i mnie, radość wielką sprawia świadomość, że nasze odkrycie jest jakby dalszym ciągiem odkrycia Piotra i Marii Curie. W ciągu kilku lat dzięki coraz potężniejszym przyrządom przyspieszającym cząstki wytworzono dziesiątki sztucznych pierwiastków promieniotwórczych. Widzimy w tym czasie zadziwiająco szybki rozwój chemii jądrowej. Chciałabym tutaj zacytować słowa Fryderyka Joliot, wygłoszone w grudniu 1935 r. z okazji przyznania nagrody Nobla: 'Jeżeli zwróceni ku przeszłości rzucimy spojrzenie na rosnący coraz bardziej postęp nauki, stwierdzimy, iż badacze tworzący i rozbijający według swej woli pierwiastki będą mogli wytworzyć przemiany o charakterze wybuchowym, prawdziwe chemiczne reakcje łańcuchowe. Jeżeli takie przemiany będą się mogły rozwijać w substancjach, to można się spodziewać wyzwolenia olbrzymich ilości energii użytecznej'. Wystarczyło kilku lat zaledwie, żeby się te słowa proroctwa sprawdziły, przy czym właśnie prace Fryderyka Joliot i jego współpracowników wielce się przyczyniły do wyzwolenia energii jądrowej. Tak szybkiego rozwoju nie sposób było wyobrazić sobie w owej chwili, gdy na początku naszego stulecia uczeni marzyli o następstwach odkrycia zjawiska promieniotwórczości.

Niestety rozwój ten nie został skierowany, tak jak być powinno, do wykorzystywania wiadomości naukowych jedynie w służbie ludzkości. Wielkim ciosem dla Piotra i Marii byłoby pierwsze zastosowanie energii jądrowej: bomba atomowa. Wydaje się, że z tej okropnej

możliwości zdali sobie oni sprawę w krótkim czasie po swym odkryciu, gdyż już w roku 1903 Piotr Curie kończył swe przemówienie z okazji przyznania nagrody Nobla następującymi słowami:

‘Można sobie wyobrazić, że w rękach zbrodniczych rad może się stać bardzo niebezpieczny i można by tutaj zadać pytanie, czy poznanie tajemnic przyrody przynosi ludzkości pożytek, czy jest ona na tyle dojrzała, żeby je odpowiednio wykorzystać – czy też znajomość ta okaże się dla niej szkodliwa. Przykład odkrycia Nobla jest charakterystyczny; silne środki wybuchowe pozwoliły ludziom dokonać dzieł godnych podziwu. Są one jednak również strasznym narzędziem zniszczenia w rękach zbrodniarzy, którzy pociągają narody do wojny. Jestem jednym z tych, którzy jak Nobel wierzą, że z nowych odkryć ludzkość wydobędzie więcej dobra niż zła.’

Te, jak to obecnie widzimy, po prostu prorocze słowa, zabarwione jednak optymizmem, wyrażały również przekonania Marii Curie; przywiązywała ona do nich taką wagę, że umieściła je na wstępie napisanej przez siebie małej biografii Piotra Curie. Maria Curie miała głęboki wstręt do wojny i za profanację uważała zastosowanie nauki do celów wojennych. Żadne racje polityczne nie byłyby dla niej dostatecznym wytłumaczeniem użycia bomby atomowej i uporczywego poszukiwania coraz potężniejszych środków zniszczenia.”

Literatura

- [1] Maria Skłodowska-Curie: *Promieniotwórczość*, PWN, Warszawa 1953.
- [2] Andrzej Kajetan Wróblewski: *Historia fizyki*, PWN, Warszawa 2009.

Pomiary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą podstawową

Joanna Dumańska-Kulpa, Izabela Grzybowska

Laboratorium Elektrochemii, Zakład Fizykochemii, Główny Urząd Miar

W artykule przedstawiono metodę podstawową pomiarów przewodności elektrycznej właściwej roztworów elektrolitów, która obecnie jest rozwijana w Laboratorium Elektrochemii Głównego Urzędu Miar. Opisano podstawy teoretyczne zjawiska przewodności elektrycznej w roztworach elektrolitów oraz omówiono budowę zestawu do pomiarów przewodności elektrycznej właściwej z wykorzystaniem tłokowego naczynia konduktometrycznego. Głównym celem wdrożenia metody podstawowej jest zapewnienie spójności pomiarowej GUM bezpośrednio do jednostek układu SI oraz wytwarzanie podstawowych konduktometrycznych materiałów odniesienia.

Primary method of measurements for the evaluation of electrolytic conductivity

This paper presents a primary method for the evaluation of electrolytic conductivity that is currently being developed in the Laboratory of Electrochemistry in the Central Office of Measures. The theory and practice of measurement principles are described. The article gives specific information on the primary system and details of the measurement that uses the piston type cell. The main use of this method is to provide reliability and traceability of conductometric measurements directly to the SI and preparation of primary standards for electrolytic conductivity.

1. Wprowadzenie

Przewodność elektryczna właściwa roztworu elektrolitu jest miarą jego zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego. Pierwsze pomiary przewodności elektrolitów przeprowadził pod koniec XIX wieku niemiecki fizyk Friedrich Kohlrausch, który przyczynił się do poznania podstawowych praw opisujących to zjawisko [1].

Obecnie pomiary przewodności elektrycznej właściwej roztworów wodnych są wykorzystywane w wielu dziedzinach nauki i technologii. Na podstawie pomiaru przewodności można oszacować stężenie jonów obecnych w roztworze, w przypadku kiedy nie jest konieczna znajomość stężenia poszczególnych jonów, a jedynie ich całkowita zawartość. Pomiary przewodności elektrycznej właściwej zastępują kosztowną i pracochłonną analizę chemiczną wody przeznaczonej do spożycia, wody morskiej, wody stosowanej w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym oraz są wykorzystywane w monitoringu środowiska [2, 3, 4].

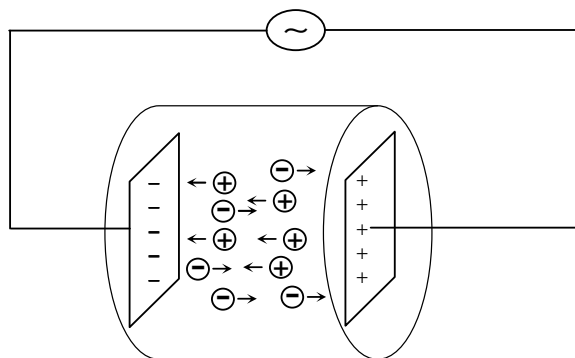
2. Podstawy teoretyczne

Przewodność elektryczną właściwą roztworu elektrolitu κ wyznacza się mierząc rezystancję roztworu elektrolitu R pomiędzy dwoma elektrodami naczynia konduktometrycznego. Na skutek przyłożonej różnicy potencjałów E w roztworze elektrolitu następuje przepływ prądu, który dokonuje się poprzez przemieszczanie się anionów i kationów obecnych w roztworze, odpowiednio w kierunku anody i katody. Schematycznie ruch jonów w roztworze przedstawiono na rys. 1.

Podstawowa zależność pomiędzy przewodnością elektryczną właściwą roztworu a rezystancją R [Ω] wyraża się wzorem:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot K \quad (1)$$

gdzie K jest stałą naczynia konduktometrycznego. W metodzie podstawowej stałą K wyznacza się przez obliczenie geometrycznych wymiarów naczynia, zaś w metodzie wtórnej korzystając z roztworów o znanej przewodności elektrycznej właściwej (podstawowych certyfikowanych materiałów odniesienia). Jednostką przewodności elektrycznej właściwej elektrolitu jest $S \cdot m^{-1}$.



Rys. 1. Ruch jonów w roztworze elektrolitu pod wpływem przyłożonej różnicy potencjałów: aniony (-) przemieszczają się w kierunku anody (+), zaś kationy (+) w kierunku katody (-)

3. Metoda podstawowa pomiaru przewodności elektrycznej właściwej

Pomiary przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą podstawową (bezwzględną) są wykonywane w naczyniu, którego stała została wyznaczona teoretycznie. Najważniejszym przeznaczeniem takich naczyń (*primary cells*) jest wzorcowanie podstawowych materiałów odniesienia przewodności elektrycznej właściwej.

Po raz pierwszy metoda podstawowa pomiaru przewodności elektrycznej właściwej roztworów elektrolitów została zastosowana w National Institute of Standards and Technology (NIST) w USA pod koniec lat 80. ubiegłego wieku [5, 6, 7]. W pomiarach wykorzystuje się następującą zależność pomiędzy mierzoną rezystancją roztworu i stałą naczynia $K = l/A$, a przewodnością elektryczną właściwą:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} \quad (2)$$

Zmiana odległości l pomiędzy elektrodami, przy stałej wartości powierzchni elektrody A , skutkuje zmianą mierzonej rezystancji. W naczyniach stosowanych w NIST (typu Jonesa), zmianę odległości między elektrodami dokonuje się poprzez usunięcie lub wstawienie centralnej części naczynia, co powoduje odpowiednio obniżenie lub wzrost wartości rezystancji. Znając wymiary geometryczne części centralnej (l , A) oraz różnicę pomiędzy rezystancją R a R_0 , zmierzona odpowiednio z częścią centralną i bez niej, możliwe jest określenie przewodności elektrycznej właściwej badanego roztworu, którą można opisać następującym wzorem:

$$\kappa = \frac{K}{R - R_0} \quad (3)$$

4. Naczynie tłokowe

W latach 90. XX wieku w niemieckim instytucie Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) do pomiarów przewodności elektrycznej metodą podstawową zastosowano tłokowe naczynie konduktometryczne (*primary piston cell*) [8, 9]. W Głównym Urzędzie Miar jest obecnie wprowadzana podstawowa metoda pomiaru przewodności elektrycznej właściwej z wykorzystaniem takiego właśnie, tłokowego naczynia zakupionego w PTB (rys. 2).



Rys. 2. Tłokowe naczynie konduktometryczne przeznaczone do pomiarów przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów metodą podstawową (GUM)

W naczyniu tłokowym odległość pomiędzy elektrodami może być bardzo dokładnie regulowana, bez konieczności rozmontowywania naczynia. Dolna elektroda jest zamontowana na stałe, górna natomiast może się poruszać dzięki zastosowaniu siłownika. Zmiana odległości pomiędzy elektrodami mierzona jest za pomocą precyzyjnego układu do pomiaru odległości. Budowa naczynia tłokowego została schematycznie przedstawiona na rys. 3. Główną część naczynia tłokowego stanowi cylinder, którego średnica została zwymiarowana z dokładnością $\pm 0,0001$ mm. Cylinder jest wykonany ze szkła borokrzemianowego o wysokiej czystości (Duran Glass), odpornego chemicznie, o niskim współczynniku liniowej rozszerzalności cieplnej ($\alpha \sim 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [10]. Elektrody są wykonane z platyny napyłonej na materiał ceramiczny, który również charakteryzuje się niskim współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej ($\alpha \sim 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [8]. Szklany cylinder wraz z dolną elektrodą jest zamocowany w stalowym korpusie. Górna elektroda natomiast, na podobieństwo tłoka, jest poruszana w kierunku pionowym za pomocą siłownika.

Przewodność elektryczna właściwa badanego roztworu elektrolitu jest obliczana zgodnie z następującym wzorem:

$$\kappa = \frac{4 \cdot \Delta l}{(R_0 - R_u) \cdot \pi \cdot D^2} \quad (4)$$

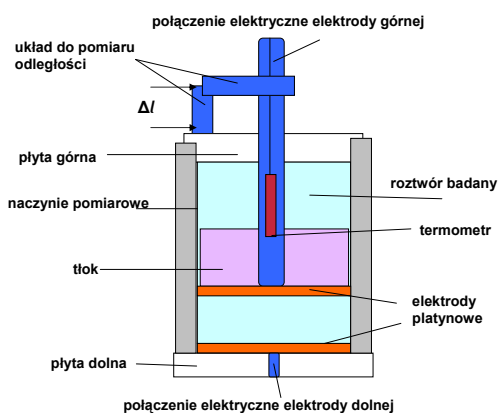
gdzie:

Δl – odległość pomiędzy dolną a górną pozycją elektrody ($l_0 - l_u$),

R_0 – rezystancja roztworu zmierzona, gdy elektroda znajduje się w dolnej pozycji,

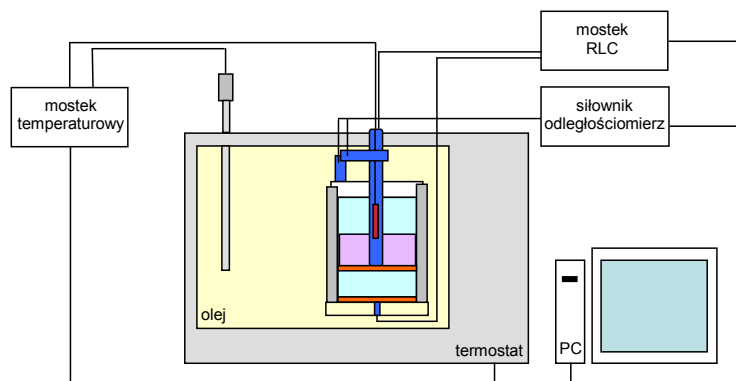
R_u – rezystancja roztworu zmierzona, gdy elektroda znajduje się w górnej pozycji,

D – średnica szklanego cylindra.



Rys. 3. Schemat budowy naczynia tłokowego

W skład zestawu do pomiarów przewodności elektrycznej właściwej metodą podstawową, obok naczynia tłokowego, siłownika i odległościomierza, wchodzi: termostat, rezystancyjny mostek temperaturowy, rezystancyjne czujniki temperatury, mostek *RLC* oraz komputer. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Schemat stanowiska pomiarowego, które składa się z naczynia tłokowego, mostka *RLC*, mostka temperaturowego, czujników temperatury, siłownika i odległościomierza oraz komputera

Roztwory elektrolitów charakteryzują się wysokim temperaturowym współczynnikiem zmian przewodnictwa (około 2 %/°C) [11]. Konieczne jest zatem zapewnienie stabilności temperatury podczas wykonywania pomiarów oraz dokładne wyznaczenie jej wartości. W tym celu naczynie tłokowe jest termostatyzowane w oleju mineralnym. Do pomiaru temperatury w termostacie oraz bezpośrednio w naczyniu tłokowym będą wykorzystane dwa rezystancyjne czujniki temperatury oraz mostek temperaturowy.

Pomiary będą sterowane automatycznie za pomocą komputera, służącego jednocześnie do rejestracji wyników z mostka temperaturowego i mostka *RLC*, termostatu i odległościomierza.

5. Niepewność pomiaru przewodności elektrycznej właściwej metodą podstawową

Szacowanie niepewności pomiaru przewodności elektrycznej właściwej zgodnie z przewodnikiem GUM oraz ISO/IEC 17025 wymaga uwzględnienia wszystkich istotnych składowych niepewności dla każdego etapu procesu pomiarowego [12, 13].

Dotychczas przeprowadzone porównania międzynarodowe [14, 15], w których pomiary konduktometryczne wykonano metodą pierwotną z użyciem naczynia tłokowego wskazują, że największy wpływ na niepewność pomiaru mają następujące czynniki:

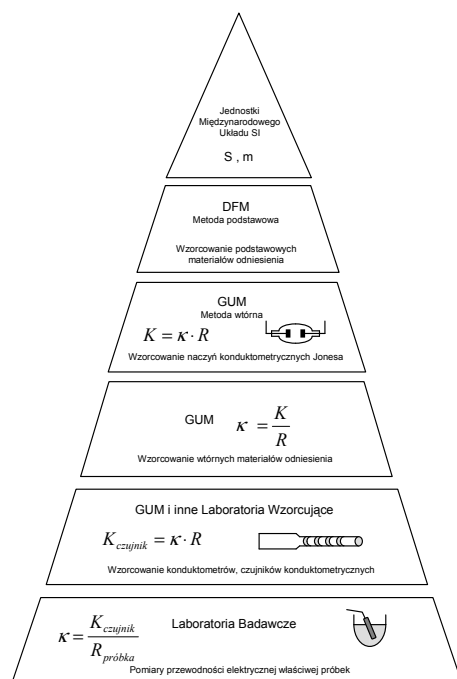
- pomiar średnicy naczynia,
- pomiary odległości pomiędzy elektrodami,
- pomiary składowych impedancji charakteryzujących rezystancję roztworu,
- powtarzalność i odtwarzalność pomiaru,
- pomiar temperatury i jej stabilność.

Największy udział w złożonej niepewności standardowej pomiarów przewodności elektrycznej właściwej roztworów, stanowi powtarzalność oraz odtwarzalność pomiaru (około 80 %) [16, 17]. Jest więc niezwykle ważne, aby było możliwe automatyczne sterowanie pomiarem i rejestrowanie mierzonych parametrów.

Względna niepewność pomiaru przewodności elektrycznej właściwej wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia wytwarzanych w Głównym Urzędzie Miar za pomocą wtórnych naczyń Jonesa wynosi 0,1 %. Metoda podstawowa z zastosowaniem zwymiarowanego geometrycznie naczynia konduktometrycznego, precyzyjnych pomiarów impedancji oraz zmian odległości pomiędzy elektrodami pozwoli na uzyskanie względnej złożonej niepewności standardowej pomiaru przewodności elektrycznej właściwej nie wyższej niż 0,02 % ÷ 0,03 % przy poziomie ufności ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k = 2$ [9, 16, 18].

6. Spójność pomiarów przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów

Obecnie, spójność pomiarowa w Laboratorium Elektrochemii jest zapewniana poprzez odniesienie wyników pomiarów przewodności elektrycznej właściwej do wzorców podstawowych wytwarzanych w Danish Institute of Fundamental Metrology (DFM). Aktualny schemat spójności przedstawiono na rys. 5. Podstawowe wzorce duńskie, są wzorcowane



Rys. 5. Schemat spójności w pomiarach przewodności elektrycznej właściwej

w oparciu o pomiar rezystancji elektrolitu w naczyniu ze zwymiarowaną geometrycznie wymienną częścią centralną [5, 19]. Podstawowe konduktometryczne materiały odniesienia DFM są stosowane w Laboratorium Elektrochemii GUM do wzorcowania naczyń typu Jonesa. Naczynia Jonesa o stałych nominalnych od około $0,1 \text{ cm}^{-1}$ do około 100 cm^{-1} są używane do wzorcowania wtórnych konduktometrycznych materiałów odniesienia w zakresie przewodności właściwej od $0,015 \text{ S/m}$ do $11,5 \text{ S/m}$.

Wzorcowanie konduktometrycznych materiałów odniesienia za pomocą metody podstawowej, opartej na geometrycznym wyznaczeniu stałej naczynia K i pomiarze składowych impedancji roztworu, zapewnia spójność mierzonej przewodności elektrycznej właściwej κ do jednostek układu SI: simensa i metra.

Aktualnie potwierdzony przez porównania międzynarodowe zakres wartości przewodności elektrycznej właściwej wzorców podstawowych wynosi od 5 mS/m do powyżej 5 S/m [2, 20]. Obecnie, istotnym zagadnieniem analizowanym przez instytuty metrologiczne, w których prowadzone są pomiary przewodności metodą podstawową, jest zapewnienie spójności pomiarowej dla pomiarów roztworów o przewodności poniżej $0,1 \text{ mS/m}$ [21].

7. Podsumowanie

Opisana metoda podstawowa pomiaru przewodności elektrycznej właściwej zapewnia pomiar przewodności na najwyższym poziomie metrologicznym.

Budowane w Zakładzie Fizykochemii GUM stanowisko państwowego wzorca jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej, realizującego metodę bezwzględną pomiaru z wykorzystaniem naczynia z tłokiem, pozwoli na osiągnięcie poziomu metrologicznego czołowych NMI (Krajowych Instytutów Metrologicznych, *National Metrology Institutes*) w dziedzinie konduktometrii. Ponadto, zastosowanie metody podstawowej zmniejszy niepewność wykonywanych pomiarów przewodności elektrycznej właściwej oraz zapewni rozszerzenie zakresu mierzonych wartości.

Dotychczas w Laboratorium Elektrochemii przeprowadzono wstępne pomiary przewodności elektrycznej właściwej przy wykorzystaniu naczynia tłokowego dla wybranych wtórnych konduktometrycznych wzorców Głównego Urzędu Miar. Aktualnie prowadzone są badania charakterystyki częstotliwościowej impedancji w funkcji odległości elektrod pomiarowych i przewodności elektrycznej właściwej elektrolitów oraz czynione są starania mające na celu zapewnienie stabilności pomiarów temperatury.

Literatura

- [1] F. Kohlrausch: *The Fundamental Laws of Electrolytic Conduction*, Harper & Brothers Publishers, s. 85, 1899.
- [2] P. Arquint, H. Bühler, S. Worbs: *Traceable standards for electrolytic conductivity measurements required for pharmaceutical production*, *Chimia*, 63, No. 10, s. 647-649, 2009.
- [3] P. Spitzer, P. Fiscaro, S. Seitz: *pH and electrolytic conductivity as parameters to characterize bioethanol*, *Accred. Qual. Assur.*, 14, s. 671-676, 2009.
- [4] Farmakopea Polska, Wydanie V, Tom V, Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, Warszawa, 1999.
- [5] Y. C. Wu, K. W. Pratt, W. F. Koch: *Determination of the absolute specific conductance of primary standard KCl Solutions*, *J. Solution Chem.*, 18, 515-528, 1989.
- [6] Y. C. Wu, W. F. Koch, K. W. Pratt: *Proposed New Electrolytic Conductivity Primary Standards for KCl Solutions*, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 96, 1991, s. 191.

- [7] R. H. Shreiner, K. W. Pratt: *Primary Standards and Standard Reference Materials for Electrolytic Conductivity*, NIST Special Publication 260-142, 2004 Ed.
- [8] F. Löffler: *Design and production of the electric conductivity cell*, PTB, Braunschweig, s. 51.
- [9] P. Spitzer, U. Sudmeier: *Electrolytic conductivity – a new field of activities at PTB*, PTB-report PTB-ThEx-15, PTB, Braunschweig, s. 37, 2006.
- [10] <http://www.schott.com/>
- [11] J. J. Barron, C. Ashton: *The Effect of Temperature on Conductivity Measurements*, http://www.reagecon.com/PerspectiveCMS/uploads/Effect_of_Temperature_TSP-07_Issue3.pdf.
- [12] JCGM 100:2008, *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurements*, GUM 1995 with minor corrections.
- [13] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”.
- [14] CCQM Electrochemical Analysis WG, Key Comparison CCQM-K36, PTB Measurement Report.
- [15] Pilot study CCQM-P83, *Measurement of low conductivity (0.5 and 10 mS m⁻¹) in glycerol based solutions*, 2009.
- [16] I. C. S. Fraga, P. R. G. Couto, P. P. Borges, B. S. R. Marques, W. B. Silva Junior, C. M. Ribeiro, J. C. Lopes, S. P. Sobral, J. C. Dias, V. S. Cunha: *Uncertainty Budget for Primary Electrolytic Conductivity Measurements Comparing Different Methods*, 1st IMEKO TC23 Conference on Food and Nutritional Measurements, Hungary, 2008.
- [17] H. D. Jensen, P. Hyllested, DFM report on CCQM K36 Measurements: *Electrolytic Conductivity at 0,5 S/m and 0,005 S/m*, Danish Fundamental Metrology, 2006.
- [18] F. Brinkmann, N. E. Dam, F. Durbiano, E. Ferrera, J. Fükö, H. D. Jansen, M. Máriássy, R. H. Shreiner, P. Sudmeier, M. Surdu, L. Vyskočil: *Primary methods for the measurement of electrolytic conductivity*, *Accred. Qual. Assur.* 8, 346-353, 2003.
- [19] H. D. Jansen, J. Sørensen: *Electrolytic conductivity at DFM-results and experiences*. DFM-99-P6, 3215 HDJ, 1999.
- [20] S. Seitz, P. Spitzer, P. T. Jakobsen, H. D. Jensen: *Metrological Traceability Concept for Electrolytic Conductivity and pH*. *Chimia*, 63, No.10, 640-642, 2009.
- [21] S. Seitz, A. Manzin, H. D. Jensen, P. T. Jakobsen, P. Spitzer: *Traceability of electrolytic conductivity measurements to the International System of Units in the sub mS m⁻¹ region and review of models of electrolytic conductivity cells*, *Electrochimica Acta*, 55, 6323-6331, 2010.

Gazowe materiały odniesienia: wytwarzanie, zastosowanie, spójność pomiarowa

Dariusz Cieciora, Grzegorz Ochman

Zakład Fizykochemii, Główny Urząd Miar

Przedstawiono metody stosowane do wytwarzania wzorców gazowych. Zwrócono uwagę na ich ograniczenia i źródła niepewności określenia zawartości składników mieszaniny. Oprócz tego opisano zastosowanie i spójność pomiarową gazowych materiałów odniesienia realizowaną przy ich wytwarzaniu i wzorcowaniu w Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM.

The gas reference materials: preparation, application, traceability

The methods for gas standards preparation are presented. The attention is drawn to the restriction of those methods and to the sources of uncertainty in determination of concentration of constituent gases. Additionally, application and traceability of gas reference materials are described, based on practice in preparation and calibration of gas mixtures in the Laboratory of Gas Reference Materials of the GUM.

1. Wstęp

Zastosowanie gazowych materiałów odniesienia oraz różne właściwości składników mieszanin gazowych doprowadziły do opracowania wielu metod ich otrzymywania. Podstawowym podziałem metod wytwarzania mieszanin gazowych jest podział na metody statyczne i dynamiczne.

Do metod statycznych zaliczamy metodę grawimetryczną, objętościową i ciśnieniową (manometryczną). Natomiast metody dynamiczne, a dokładniej dynamiczne metody objętościowe, dzielą się na metody wykorzystujące:

- pompy objętościowe,
- ciągle wstrzykiwanie składników do strumienia gazu,
- okresowe wstrzykiwanie składnika do strumienia gazu,
- kapilarne urządzenia do wzorcowania,
- zwężki krytyczne,
- termiczne regulatory przepływu masowego,
- dyfuzję,
- zjawisko przenikania (permeację),
- wytwarzanie elektrochemiczne.

W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM wzorcowe mieszaniny gazowe wytwarzane są metodą grawimetryczną (podstawową) oraz metodą dynamicznych rozcieńczeń przy użyciu masowych regulatorów przepływu oraz metodą permeacyjną.

2. Metody wytwarzania mieszanin gazowych

2.1 Metody statyczne

2.1.1 Metoda grawimetryczna

Metoda grawimetryczna wytwarzania mieszanin gazowych polega na kolejnym dodawaniu składników mieszaniny gazowej do zbiornika ciśnieniowego przy jednoczesnej kon-

troli masy dodawanych składników. W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia masę wprowadzonego składnika do zbiornika ciśnieniowego określa się przy użyciu wagi legalizacyjnej lub komparatora mas.

Podczas planowania wytwarzania mieszaniny gazowej należy wziąć pod uwagę:

- ciśnienia dostępnych gazów i możliwość kondensacji,
- maksymalne ciśnienie napełnienia używanego cylindra,
- składy mieszanin pośrednich i mieszaniny końcowej,
- metodę napełnienia (bezpośrednia, wielokrotne rozcieńczenie, metoda ubytku masy),
- charakterystykę użytej wagi (rozdzielczość, udźwig),
- wymagania co do końcowego składu i niepewności pomiaru.

W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia wzorce gazowe wytwarza się w butlach o pojemności wodnej 5 dm³ lub 10 dm³ przy maksymalnym ciśnieniu końcowym 15 MPa. Przy obliczaniu składu uwzględnia się ciśnienie skraplania poszczególnych składników mieszaniny gazowej. Do wytworzenia mieszanin gazowych wieloskładnikowych i o niskich zawartościach składników wykonuje się pre-mieszaniny, które następnie rozcieńcza się dożądanego poziomu stężeń.

Stabilność wytwarzanej mieszaniny gazowej zależy m.in. od tego czy poszczególne składniki mieszaniny gazowej nie będą reagować ze sobą, z materiałem butli gazowej czy też z zaworem butlowym. Aby tego uniknąć należy stosować butle gazowe odpowiednie do składników mieszaniny. W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia stosuje się butle gazowe stalowe oraz aluminiowe, które mogą być z ochronnymi powłokami wewnętrznymi lub bez nich. Wewnętrzne powłoki ochronne gwarantują stabilność mieszanin zawierających składniki wysoce reaktywne, takie jak tlenek azotu, ditlenek azotu i siarki oraz mieszanin z niskimi zawartościami składników, np. zawierającymi 10 · 10⁻⁶ mol/mol tlenku węgla.

Czystość gazów używanych do wykonywania mieszanin gazowych wpływa na dokładność określenia składu mieszaniny gazowej wytworzonej metodą grawimetryczną. Zanieczyszczenia znajdujące się w gazach stanowią znaczący wkład do budżetu niepewności mieszaniny końcowej. Udział niepewności zależy od ilości zanieczyszczeń w czystych gazach i dokładności ich wyznaczenia.

Skład mieszaniny gazowej, według normy ISO 6142 [1], wyrażony ułamkiem molowym oblicza się z równania:

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)} \quad (1)$$

gdzie:

x_i – jest ułamkiem molowym składnika i w mieszaninie końcowej, $i = 1, \dots, n$,

m_A – masa gazu A wyznaczona z ważenia, $A = 1, \dots, P$,

M_i – masa molowa składnika i , $i = 1, \dots, n$,

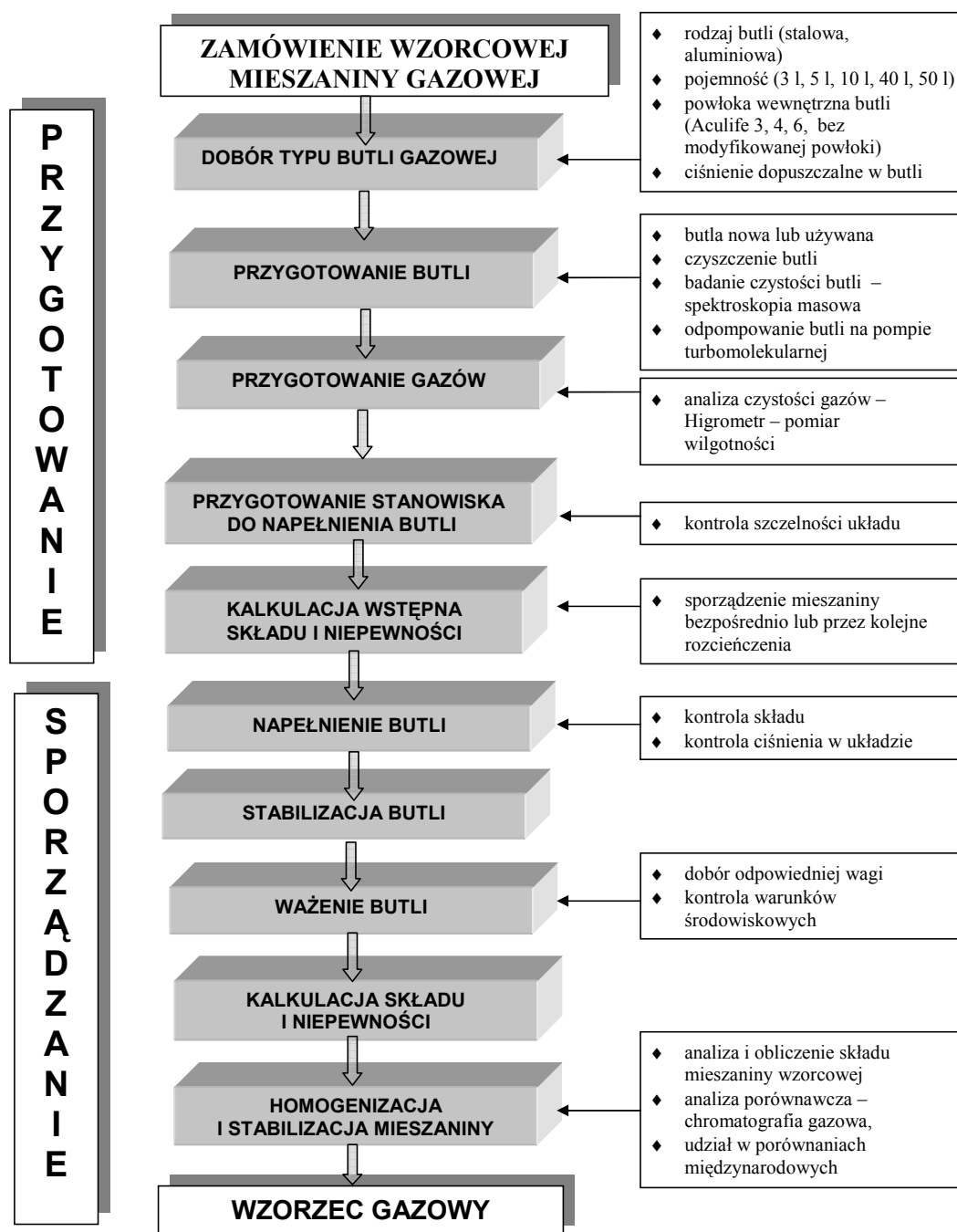
$x_{i,A}$ – ułamek molowy składnika i , $i = 1, \dots, n$ w gazie wejściowym A , $A = 1, \dots, P$,

P – liczba gazów wejściowych (z pre-mieszanin),

n – liczba składników w mieszaninie końcowej.

Zgodnie z normą ISO 6142 walidację składu mieszaniny gazowej można przeprowadzić poprzez: udział w porównaniach międzynarodowych, wzorcowanie mieszaniny gazowej w innym instytucie metrologicznym lub sprawdzenie metodą analityczną z innymi wzorcami gazowymi. Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM bierze udział w porównaniach międzynarodowych dotyczących wytwarzania i wzorcowania mieszanin gazowych.

Bieżące sprawdzenie składu i zawartości poszczególnych składników mieszaniny gazowej przeprowadza się zgodnie z normą ISO 6143 metodą chromatografii gazowej lub przy użyciu analizatorów gazów.



Rys. 1. Schemat wykonania wzorca gazowego metodą grawimetryczną

2.1.2 Statyczna metoda objętościowa

Metoda ta pozwala wytwarzać mieszaniny gazowe w zakresie zawartości ($10^{-8} \div 10^{-1}$) mol/mol ze względną niepewnością zawierającą się pomiędzy 0,5 % a 2 %.

Metoda polega na wprowadzeniu do zbiornika składnika o dokładnie znanej objętości. Objętość zbiornika w którym wykonywana jest mieszanina, określona jest innymi pomiarami. Podczas sporządzania mieszaniny przeprowadza się pomiary ciśnienia i temperatury wewnątrz zbiornika. Po wprowadzeniu składnika do zbiornika, wprowadzany jest gaz dopełniający. Po mechanicznym wymieszaniu można pobrać określoną ilość utworzonej mieszaniny i tą samą metodą rozcieńczyć ją w kolejnym zbiorniku.

Liczbę moli gazu w zbiorniku można obliczyć z równania:

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (2)$$

gdzie:

n – liczba moli,

R – stała gazowa,

p, V, T – ciśnienie, objętość i temperatura gazu w zbiorniku.

Ponieważ:

$$c_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

dla $T = \text{const}$ uzyskujemy: $c_i = \frac{p_0 V_0}{p_1 V_1}$ (indeks 0 odnosi się do parametrów wprowadzanego gazu, a indeks 1 oznacza parametry wytworzonej mieszaniny).

Uwzględniając zawartość składników we wprowadzanym gazie otrzymamy:

$$c_i = c_0 \frac{p_0 V_0}{p_1 V_1} = c_0 D_1 \quad (4)$$

gdzie:

c_0 – zawartość składnika we wprowadzanym gazie,

D_1 – stopień rozcieńczenia.

Celem uzyskania niskiej zawartości składników można stosować wielokrotne rozcieńczenie wytworzonej mieszaniny.

W przedstawionej metodzie, na niepewność określenia zawartości składników istotnie wpływa niepewność pomiaru: objętości zbiornika, objętości wprowadzanego gazu, ciśnienia gazu, stopnia czystości wprowadzanych składników.

Przyczyną znacznych błędów może być również sorpcja składników na wewnętrznych ściankach zbiornika oraz niecałkowita homogenizacja mieszaniny.

2.1.3 Metoda manometryczna

Metoda polega na wprowadzaniu do naczynia kolejnych składników z równoczesnym pomiarem ciśnienia i temperatury mieszaniny. Pozwala ona na przygotowanie mieszanin gazowych o zawartości składników ($10^{-6} \div 10^{-1}$) mol/mol, przy niepewności względnej nie lepszej niż 1 %.

W metodzie manometrycznej stosuje się dozowanie gazów pod wysokimi ciśnieniami. W tych warunkach mogą występować odstępstwa od równania stanu gazu doskona-

tego. Miarą niedoskonałości jest wartość współczynnika ściśliwości Z nazywanego stałą Anageta:

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (5)$$

gdzie v oznacza objętość molową gazu.

Stała Z jest podawana w tablicach i jest określana z teorii opisujących stan gazów rzeczywistych. Uwzględniając wartość Z , liczbę moli wprowadzanego gazu określa się z zależności:

$$n_i = \frac{V}{RT} \left(\frac{p_2}{Z_2} - \frac{p_1}{Z_1} \right) \quad (6)$$

gdzie indeks 1 oznacza stan przed wprowadzeniem składnika i , a indeks 2 po wprowadzeniu gazu do zbiornika.

Na niepewność określenia składu w metodzie manometrycznej wpływa niepewność wyznaczenia wartości Z , pomiarów ciśnień i temperatury. Tak jak we wszystkich metodach statycznych należy w ocenie niepewności uwzględnić adsorpcję składników na powierzchni wewnętrznej butli oraz niestabilność związaną z możliwością przemian chemicznych lub reakcji pomiędzy składnikami mieszaniny.

2.2 Metody dynamiczne

Metody te polegają na zmieszaniu kilku strumieni gazu. W przypadku mieszania strumienia gazu rozcieńczanego A i strumienia gazu rozcieńczającego B uzyskuje się strumień gazu o zawartościach składników określonych następująco:

$$c_{i,m} = c_{i0,A} \left(\frac{q_A}{q_A + q_B} \right) \quad (7)$$

gdzie:

$c_{i,m}$ – zawartość i -tego składnika w końcowej mieszaninie,

$c_{i0,A}$ – zawartość i -tego składnika w gazie A,

q_A – strumień objętościowy gazu A,

q_B – strumień objętościowy gazu B.

2.2.1. Metoda z wykorzystaniem pomp objętościowych

Metoda polega na zmieszaniu dwóch strumieni gazu dozowanych przez zsynchronizowane pompy tłokowe. Strumień objętościowy gazu płynącego przez pompę określony jest zależnością:

$$q = VN \quad (8)$$

gdzie:

V – objętość cylindra pompy,

N – liczba obrotów na jednostkę czasu (częstotliwość).

Pomimo możliwości dokładnego określenia objętości cylindrów pompy metoda ta pozwala na wytwarzanie mieszanin gazowych ze względną niepewnością określenia zawartości składników nie lepszą niż 0,5 %.

2.2.2 Metoda ciągłego wstrzykiwania składnika do strumienia gazu

Zasada tej metody polega na wprowadzaniu strzykawką do strumienia gazu medium rozcieńczonego. Tłoczek strzykawki poruszany jest mechanizmem z regulowaną szybkością przesuwu. Istnieje możliwość stosowania jednocześnie wielu strzykawk z różnymi składnikami.

Niepewność względną tej metody ocenia się na 5 %. O tej wartości decyduje niepewność związana z pomiarem szybkości dozowania medium.

2.2.3 Metoda periodycznego wstrzykiwania składnika do strumienia gazu

Wprowadzane do strumienia gazu medium (gaz, ciecz) dozowane jest przez periodycznie załączaną pętlę dozującą z gazem rozcieńczanym. Dla uzyskania jednorodnej mieszanki niezbędna jest odpowiednia objętość mieszalnika.

2.2.4 Metoda z wykorzystaniem kapilarnych urządzeń do wzorcowania

Metoda ta polega na pomiarze strumienia objętości gazów poprzez pomiar różnicy ciśnień przed i za kapilarą, przez którą płyną mierzone media. Strumień objętościowy gazu określa zależność:

$$q_A = \frac{\pi r^2 (p_1 - p_2)}{8\eta L} \quad (9)$$

gdzie:

- r – promień kapilary,
- L – długość kapilary,
- p_1, p_2 – ciśnienie przed i za kapilarą,
- η – lepkość dynamiczna gazu.

Wartości charakteryzujące kapilarę wyznaczane są z oddzielnych pomiarów. W trakcie pomiaru mierzy się ciśnienie przed i za kapilarą oraz temperaturę gazu mającą wpływ na wartość lepkości dynamicznej.

2.2.5 Metoda z wykorzystaniem zwężek krytycznych

Wartość strumienia masowego q_A gazu ulegającego rozprężeniu w zwężce krytycznej wyraża równanie:

$$q_A = AC \frac{p}{\sqrt{T}} \sqrt{\frac{M}{R} \gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (10)$$

gdzie:

- A – pole przekroju zwężki,
- C – współczynnik przepływu,
- p – ciśnienie przed zwężką,
- M – masa molowa gazu,
- γ – stosunek ciepł właściwych c_p/c_v .

Dla wybranego gazu i ustalonej dyszy strumień masowy gazu zależy wyłącznie od wartości ciśnienia i temperatury gazu przy zachowaniu warunków dla przepływu krytycznego, tj. dla stosunku ciśnień przed i za dyszą większego od 2 i stosunku średnicy dyszy do średnicy rury w której płynie gaz poniżej 0,2. Oba strumienie gazu, rozcieńczony i rozcieńczający przepływają przez odpowiednio dobrane zwężki. Po wymieszaniu uzyskuje się mieszaninę której zawartość składnika można określić z niepewnością około 0,5 %.

2.2.6 Metoda z wykorzystaniem termicznych regulatorów przepływu masowego

W metodzie tej do regulacji strumienia gazu wykorzystywany jest masowy regulator przepływu. Jest on zazwyczaj sprzężony z regulatorem i zaworem wykonawczym. W ten sposób uzyskuje się możliwość kontroli i nastawy oczekiwanej wartości przepływu.

Wartość strumienia masowego gazu określa zależność:

$$q_A = \frac{\Delta T}{c_p k} \quad (11)$$

gdzie:

ΔT – różnica temperatur przed i za grzałką umieszczoną na przewodzie z płynącym gazem,

c_p – ciepło właściwe gazu pod stałym ciśnieniem,

k – stała przetwarzania.

Niepewność wytworzenia mieszaniny związana jest z niepewnością pomiaru strumienia gazu i stabilnością układu regulacji. Przyjmuje się, że wartość względnej niepewności określenia składu nie jest lepsza niż 1 %.

2.2.7 Metoda z wykorzystaniem dyfuzji

Pary cieczy dyfundują z naczynia przez rurkę dyfuzyjną. Wartość strumienia objętościowego gazu określona jest wzorem:

$$q_A = \frac{AD}{L} \ln \left(\frac{p}{p_A} \right) \quad (12)$$

gdzie:

A – powierzchnia przekroju rurki dyfuzyjnej,

L – długość rurki,

D – współczynnik dyfuzji,

p – ciśnienie w naczyniu dyfuzyjnym,

p_A – ciśnienie cząstkowe dyfundującego składnika.

Zarówno współczynnik dyfuzji jak i ciśnienie cząstkowe dyfundującego składnika są zależne od temperatury. Zmiany temperatury naczynia dyfuzyjnego pozwalają na zmianę strumienia objętościowego gazu. W metodzie tej można stosować wiele naczyń dyfuzyjnych i w ten sposób wytwarzać wieloskładnikowe mieszaniny gazów.

2.2.8 Metoda z wykorzystaniem zjawiska przenikania (permeacyjna)

W tej metodzie strumień gazu regulowany jest szybkością przenikania przez porowatą przegrodę. Szybkość przenikania związana jest z właściwościami przegrody (grubość, powierzchnia, porowatość) oraz ciśnieniem par wewnątrz naczynia permeacyjnego. Dla danej

substancji ciśnienie wewnątrz naczynia permeacyjnego zależy od temperatury. Zmieniając temperaturę można zmieniać ilość substancji przenikającej przez przegrodę. Również zmiana strumienia gazu rozcieńczającego ma wpływ na zawartość składników w gazie wyjściowym.

Niepewność tej metody ograniczona jest niepewnością pomiaru szybkości zmian masy naczynia permeacyjnego oraz niepewnością pomiarów strumienia gazu rozcieńczającego.

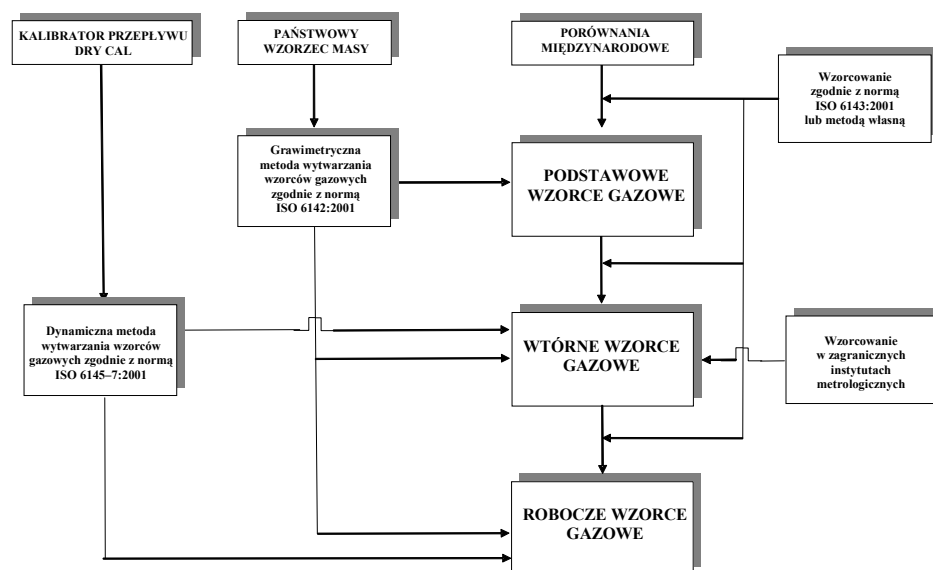
2.2.9 Wytwarzanie elektrochemiczne

Metoda ta służy do wytwarzania mieszanin zawierających takie gazy jak: tlen (O_2), wodór (H_2), cyjanowodór (HCN), siarkowodór (H_2S), chlor (Cl_2), brom (Br_2), ditlenek chloru (ClO_2), amoniak (NH_3), tlenek azotu (NO), azot (N_2), ditlenek węgla (CO_2), fosforowodór (PH_3), arsenowodór (AsH_3) i ozon (O_3). Wytworzenie mieszaniny gazowej tą metodą polega na przepuszczeniu gazu nośnego (dozowanego przez masowy regulator przepływu) przez celę zawierającą elektrolit z elektrodami. Ilość wytworzonego gazu wzorcowego jest proporcjonalna do ładunku, który przepłynął między elektrodami. Zaletą jest szybkie przygotowanie mieszaniny – w ciągu kilku minut.

3. Zastosowanie i spójność pomiarowa gazowych materiałów odniesienia

Analiza gazów jest wykorzystywana w kontroli jakości pomiarów fizykochemicznych, w kontroli procesów, ocenie ich wydajności oraz w monitoringu zanieczyszczeń środowiska (m.in. gazami cieplarnianymi). Odbiorcami materiałów odniesienia wyprodukowanych w Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia są m.in. laboratoria z branży samochodowej, przemysłu wydobywczego, chemicznego, farmaceutycznego oraz laboratoria naukowo-badawcze. Gazowe materiały odniesienia wykorzystywane są do:

- wzorcowania i sprawdzania analizatorów gazów (w tym do prawnej kontroli metrologicznej analizatorów spalin samochodowych),
- wzorcowania metodą chromatograficzną,
- kontroli zanieczyszczeń imisyjnych i emisyjnych powietrza,



Rys. 2. Schemat spójności pomiarowej w Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM

- kontroli warunków na stanowiskach pracy,
- kontroli jakości powietrza w kopalniach,
- kontroli jakości gazu ziemnego,
- kontroli warunków procesów technologicznych.

Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia używa wzorce gazowe wykonane metodą grawimetryczną, która pozwala na zapewnienie spójności pomiarowej z państwowym wzorcem jednostki masy. Wzorce najwyższego rzędu (podstawowe wzorce gazowe) wykorzystywane są w trakcie kluczowych porównań międzynarodowych. Wtórne wzorce gazowe także wytwarzane są metodą grawimetryczną lub metodą dynamicznych rozcieńczeń i walidowane przy użyciu podstawowych wzorców gazowych oraz mieszanin gazowych wzorcowanych w zagranicznych instytutach metrologicznych. Zawartości składników w roboczych wzorcach gazowych wyznaczone są na podstawie wtórnych wzorców gazowych wykorzystując metodę wielopunktowej kalibracji zgodną z ISO 6143.

4. Literatura

- [1] PN-EN ISO 6142:2010 – Analiza gazu – Przygotowanie gazowych mieszanin wzorcowych – Metoda wagowa.
- [2] PN-EN ISO 6143:2010 – Analiza gazu – Metody porównawcze do określania i sprawdzania składu gazowych mieszanin wzorcowych.
- [3] PN-EN ISO 6144:2006 – Analiza gazu – Przygotowanie gazowych mieszanin wzorcowych – Statyczna metoda objętościowa.
- [4] Seria norm PN-EN ISO 6145 – Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych z zastosowaniem dynamicznych metod objętościowych.
- [5] G. Ochman, M. Kowalczyk, P. Kolasiński, D. Cieciora: *Gazowe materiały odniesienia wykonywane metodami dynamicznymi – zakres i metodyka wytwarzania, budżet niepewności*. Materiały V Kongresu Metrologii, Łódź, 6-8 września 2010 r.

Chemia w Głównym Urzędzie Miar – wczoraj, dziś i jutro

Agnieszka Zoń, Władysław Kozłowski, Dariusz Cieciora
Zakład Fizykochemii, Główny Urząd Miar

Rys historyczny

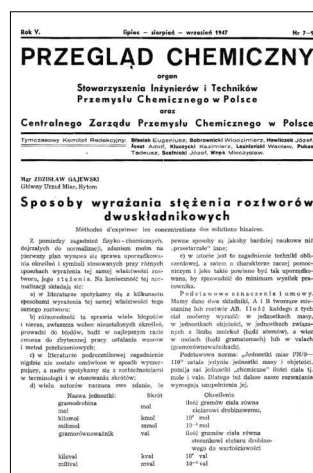
Przed II Wojną Światową, w latach 1922 – 1930, tematyka prac prowadzonych w Głównym Urzędzie Miar w dziedzinie fizykochemii i chemii była ograniczona praktycznie do zagadnień związanych z alkoholometrią. Rozpoczęte wtedy prace były kontynuowane także po odtworzeniu pracowni ze zniszczeń wojennych w 1945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

1 grudnia 1961 r. w GUM został utworzony Zakład Metrologiczny Fizykochemii z laboratoriami: Gęstości, Wiskozymetrii, Pomiarów Wilgotności, Elektrochemii oraz Analizy Instrumentalnej i Chemicznej. Twórcą i pierwszym dyrektorem tego Zakładu był prof. **Tomasz Plebański**,



Prof. Tomasz Plebański

uczeń znakomitego polskiego fizykochemika prof. Wojciecha Świątosławskiego. Członek tytularny Komisji Danych i Wzorców Fizykochemicznych IUPAC (w latach 1961 – 1969 i 1973 – 1977), członek zespołu ds. Densymetrii i Alkoholometrii OIML, wiceprzewodniczący Międzynarodowego Komitetu ds. Danych w Nauce i Technologii (CODATA) przy Międzynarodowej Radzie Unii Naukowych (ISCU), przewodniczący Komitetu Metrologii i Aparatury Naukowej PAN, stypendysta UNESCO w Narodowym Biurze Wzorców (NBS, obecnie NIST) w USA, przyczynił się do utworzenia Komitetu ds. Materiałów Odniesienia (REMCO) w ramach Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO), członek Międzynarodowego Komitetu Miar (m.in. to dzięki jego aktywnym staraniom Grupę Roboczą ds. Metrologii w Analizie Chemicznej przekształcono w Komitet Doradczy ds. Liczności Materii, CCQM). Należy podkreślić w tym miejscu, że od początku istnienia Zakładu, na równi z rozwojem fizykochemicznych metod pomiarów wprowadzane były zagadnienia obecnie nazwane metrologią w chemii (lub chemiczną), bowiem prof. Plebański był gorącym rzecznikiem objęcia metrologią analizy chemicznej. W Laboratorium Analizy Instrumentalnej i Chemicznej pod tym kątem rozwijano następujące techniki pomiarowe: konduktometrię, pehametrię, spektrometrię UV-VIS-IR, fotokolorymetrię, atomową spektrometrię absorpcyjną, spektrografię średniej i dużej dyspersji,



Tytułowa strona pracy Zdzisława Gajewskiego



Pracownicy w laboratorium Zakładu Fizykochemii (1967 r.) od prawej: W. Wnukowski, Z. Łukasiewicz, M. Tarasiuk, H. Siemińska (Szwed), A. Michalik, W. Trąbczyński, E. Milewska (zdjęcie z archiwum A. Barańskiego)

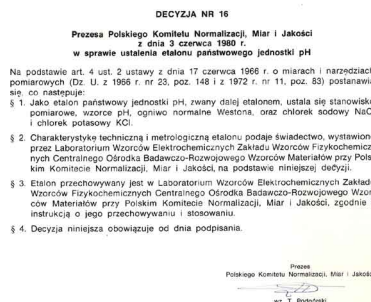
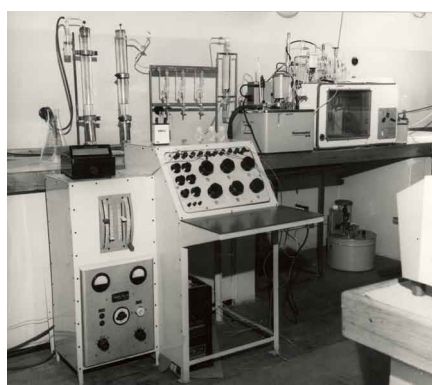
spektrometrię rentgenofluorescencyjną, mikroanalizę laserową, chromatografię, termoanalizę oraz metody analizy klasycznej.

W 1978 r. Zakład Metrologiczny Fizykochemii został przekształcony w Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Wzorców Materiałów WZORMAT w Warszawie, który miał swój oddział w Łodzi. Do głównych zadań WZORMAT-u należało wytwarzanie materiałów odniesienia oraz wykonywanie ustawowych zadań administracji miar w zakresie kontroli metrologicznej przyrządów pomiarowych. WZORMAT dostarczał swoim klientom 192 różne typy fizykochemicznych i chemicznych materiałów odniesienia dla 17 wielkości mierzalnych i 8 technik analitycznych, powiązane z państwowymi wzorcami jednostek miar. Były to między innymi materiały odniesienia: pehametryczne (w tym również wzorce kliniczne), konduktometryczne, jonometryczne, refraktometryczne, polarymetryczne, fizykochemicznych właściwości wody, spektrofotometryczne (absorbancji, transmitancji, długości fali i liczb falowych), spektrometryczne (stężenia masowego do atomowej spektrometrii absorpcyjnej, ASA), kompleksometryczne, polarograficzne oraz amperometryczne. Rocznie WZORMAT dostarczał ok. 7500 sztuk materiałów odniesienia krajowym i zagranicznym laboratoriom działającym w sektorze produkcji leków i kosmetyków, ochronie zdrowia i środowiska naturalnego, produkcji i badaniu żywności, różnych gałęziach przemysłu oraz laboratoriom prowadzącym badania naukowe. WZORMAT prowadził także ścisłą współpracę z innymi wytwórcami materiałów odniesienia w kraju (tj. z instytutami naukowo-badawczymi lub jednostkami gospodarczymi), z wieloma zagranicznymi instytutami metrologicznymi (tu warto wspomnieć o współpracy z NBS, obecnie NIST, dotyczącej wytworzenia materiałów odniesienia dla gleb i mosiądzów), a także z międzynarodowymi organizacjami metrologicznymi i normalizacyjnymi. W latach 70. i 80. XX w. wielu pracowników WZORMAT-u pełniło także funkcję wykładowców i promotorów prac dyplomowych w Policealnym Studium Zawodowym o specjalności Metrologia Fizykochemiczna.



Stanoisko do pomiarów aktywności jonów oraz wzorce aktywności jonów (lata 70 XX w.)

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



Stanoisko Pomiarowe do wyznaczania wartości pH za pomocą ogni Harneda oraz decyzja Prezesa PKNMIJ z 1980 r. w sprawie ustalenia etalonu państwowego jednostki pH

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



Pani Anna Michalik

uruchomione w 1993 r. Po kilku latach szybkiego rozwoju znalazło się ono w czołówce europejskich laboratoriów gazoanalitycznych, prowadząc działalność metrologiczną i zapewniając spójność pomiarową między innymi w dziedzinach takich, jak pomiary zanieczyszczeń powietrza i ochrona środowiska.



Stanowisko do wzorcowania mieszanin gazowych metodą chromatograficzną oraz stanowisko do wytwarzania wzorców gazowych metodą grawimetryczną (1997 r.)

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



Pan Jacek Lipiński

Podsumowując aktywność pracowników Głównego Urzędu Miar na polu badań chemicznych prowadzonych w poprzednim okresie warto odnotować, iż w latach 1919 – 2003 opublikowali oni w polskich i zagranicznych czasopismach fachowych łącznie ok. 130 artykułów, wygłosili na krajowych i zagranicznych konferencjach 57 referatów, wykonali 64 projekty prac badawczych, a także byli autorami 8. patentów i 1. wzoru użytkowego.

Sytuacja obecna

Metrologia chemiczna w Głównym Urzędzie Miar jest rozwijana głównie w trzech laboratoriach Zakładu Fizykochemii kierowanych przez mgr inż. Teresę Stachurską: Laboratorium Elektrochemii, Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia i Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej.



Dyrektor Teresa Stachurska i pracownicy Zakładu Fizykochemii GUM (2011 r.)

Do najważniejszych zadań Zakładu Fizykochemii GUM w dziedzinie metrologii chemicznej należą:

- utrzymywanie i doskonalenie państwowego wzorca jednostki miary pH (odtworzącego jednostki miary pH w zakresie od 1 do 11, w zakresie temperatur od 5 °C do 50 °C) oraz przekazywanie jednostki miary od wzorca państwowego do przyrządów pomiarowych w oparciu o wzorcowania podstawowych materiałów odniesienia, prowadzone w temperaturze 25 °C, charakteryzujące się wartościami względnej rozszerzonej niepewności standardowej od 0,002 do 0,007 dla $k = 2$ (zdolności pomiarowe potwierdzone wpisami CMC);



Stanowisko państwowego wzorca jednostki miary pH odtwarzającego wartość pH metodą podstawową oraz decyzja Prezesa GUM o jego uznaniu z 2003 r.

- utrzymywanie gazowych wzorców odniesienia GUM zawierających: CO, CO₂, C₃H₈, O₂, NO w azocie;



Stanowisko do wzorcowania mieszanin gazowych metodą chromatograficzną oraz stanowisko do wytwarzania wzorców gazowych metodą grawimetryczną (2011 r.)

- utrzymywanie wzorca odniesienia jednostki liczb falowych w zakresie promieniowania podczerwonego;
- świadczenie usług w zakresie wzorcowania, badania i ekspertyz przyrządów pomiarowych, takich jak: tlenomierze, analizatory CO₂, pehametry, symulatory pH, elektrody pehametryczne i in. (rocznie ok. 1000 wzorcowań);

- ▶ wytwarzanie i wzorcowanie następujących materiałów odniesienia: wzorców mieszanin gazowych, wzorców konduktometrycznych, wzorców pH, jednopierwiastkowych wzorców stężenia masowego oraz wzorców liczb falowych w zakresie promieniowania podczerwonego (rocznie ok. 3000 szt.);



Wzorce konduktometryczne, wzorce pH i wzorce stężenia masowego wytwarzane w Zakładzie Fizykochemii GUM

- ▶ opracowywanie i wdrażanie nowych metod pomiarowych, jak np. metoda wytwarzania i wzorcowania wzorców gazu ziemnego;
- ▶ tworzenie nowych stanowisk pomiarowych, jak np. stanowiska pomiarowego do badań mieszanin gazowych i analizatorów gazów w zakresie zanieczyszczeń imisyjnych i emisyjnych powietrza;
- ▶ udział w porównaniach międzynarodowych:
 - EUROMET proj. 300 – „Porównanie definicyjnych metod pomiaru pH – pH \approx 4,0 i pH \approx 6,9”
 - EUROMET proj. 370 – „Porównanie podstawowych wzorców pomiarowych pH – pH \approx 4,0 i pH \approx 7,4”
 - EUROMET proj. 424 – „Porównanie podstawowych wzorców pomiarowych pH – pH \approx 9,2 i pH \approx 10,0”
 - CCQM-K9 – „Wyznaczenie wartości pH dwóch buforów fosforanowych za pomocą pomiarów w ogniach Harneda – pH \approx 6,8 i pH \approx 7,0”
 - CCQM-K17 – „Wyznaczenie wartości pH buforu ftalanowego za pomocą pomiarów w ogniach Harneda – pH \approx 4,0”
 - CCQM-P37 – „Fundamentalne badania wzorców pH – pH \approx 6,8”
 - CCQM-K19 – „pH buforu boranowego – pH \approx 9,0”
 - CCQM-K18 – „pH buforu węglanowego – pH \approx 10,0”
 - CCQM-K20 – „pH buforu szczawianowego – pH \approx 2,0”
 - CCQM-P22 – „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: \approx 0,1 S/m i \approx 1,28 S/m”
 - CCQM-P47 – „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: \approx 0,05 S/m i \approx 0,005 S/m”
 - CCQM-K36 – „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: \approx 0,5 S/m (CCQM-P36 a) i \approx 0,005 S/m (CCQM-K36 b)”
 - CIPM-P111 – „Wyznaczenie, z zapewnieniem spójności pomiarowej, zasolenia oraz zawartości głównych składników wody morskiej”
 - CCQM-P83 – „Przewodność elektryczna właściwa elektrolitów: \approx 10 mS/m i \approx 0,5 mS/m”
 - CCQM-P19 – „Określenie zawartości kwasu solnego \approx 0,01 m/kg”
 - CCQM-P19.1 – „Określenie zawartości kwasu solnego \approx 0,01 m/kg”
 - CCQM-P32 – „Mono-anionowe roztwory kalibracyjne”

- CCQM-P36 – „Określenie zawartości wodoroftalanu potasowego”
- CCQM-K29 – „Anionowe roztwory kalibracyjne”
- CCQM-K73/CCQM-P19.2 – „Określenie zawartości H⁺ w kwasie solnym”
- CCQM-K3 – „W zakresie pomiarów mieszanin gazowych do legalizacji analizatorów spalin samochodowych”
- CCQM-P23 – „W zakresie wzorcowania i wytworzenia metodą grawimetryczną mieszanin gazowych zawierających tlenek węgla w azocie”
- CCQM-P49 – „W zakresie wzorcowania i wytworzenia metodą grawimetryczną mieszanin gazowych o składzie gazu ziemnego typ IV i V”
- CCQM-P41 – „W zakresie pomiarów mieszanin gazów cieplarnianych (CH₄ i CO₂ w powietrzu)”
- CCQM-K23a/K23b/K23c – „W zakresie wzorcowania i wytworzenia metodą grawimetryczną mieszanin gazowych o składzie gazu ziemnego”
- EUROMET.QM-K1c – „W zakresie pomiarów mieszanin gazowych zawierających tlenek azotu w azocie”
- CCQM-K51 – „W zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazowych zawierających tlenek węgla w azocie”
- CCQM-K76 – „W zakresie wzorcowania i wytwarzania mieszanin gazowych zawierających ditlenek siarki w azocie”
- CCQM-K 87 – „Jednopierwiastkowe roztwory kalibracyjne (Cr, Co, Pb)”.

W chwili obecnej w dziedzinie „liczności materii” Laboratoria Zakładu Fizykochemii posiadają łącznie: 13 wpisów CMC w kategorii 6 (pH), 2 wpisy CMC w kategorii 7 (przewodność elektryczna właściwa) oraz 8 wpisów CMC w kategorii 4 (gazy). Pracownicy Zakładu Fizykochemii aktywnie uczestniczą w konferencjach i sympozjach ogólnopolskich wygłaszając referaty lub prezentując postery związane tematycznie z zagadnieniami metrologii w chemii (w latach 2003 – 2011 było to łącznie 11 wystąpień). Swoje osiągnięcia w zakresie pomiarów chemicznych prezentują także w ramach seminariów odbywających się w Głównym Urzędzie Miar, a także seminariów w Zakładzie Fizykochemii (w latach 2007 – 2011 brali udział jako prelegenci w 26 seminariach). Warto także odnotować fakt, iż w trakcie Międzynarodowej Wystawy Wynalazców „Innowacje 2005” pracownicy Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia zdobyli brązowy medal w kategorii „Ochrona Środowiska, Ekologia” za „Metodę wzorcowania tlenomierzy” oraz puchar wojewody Pomorskiego za „Implementację nowych metod pomiarowych”. Swoją wiedzę poszerzają także poprzez udział w stażach zagranicznych (dwa 3-miesięczne staże w BIPM w roku 2006 i 2008). Zdobytą wiedzę i doświadczenie przekazują w trakcie specjalistycznych szkoleń metrologicznych organizowanych przez GUM, a także w ramach zajęć ze studentami studiów podyplomowych, współpracując z Centrum Metrologii Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Zakład aktywnie działa na arenie międzynarodowej, a jego przedstawiciele biorą udział w pracach następujących organizacji międzynarodowych lub regionalnych: Komitetu Doradczego ds. Liczności Materii (CCQM) przy Międzynarodowym Biurze Miar (BIPM), Komitetu Technicznego „Metrologia w Chemii” (TC METCHEM) Europejskiego Stowarzyszenia Krajowych Instytutów Metrologicznych (EURAMET), Komitetu ds. Materiałów Odniesienia (REMCO) Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO) oraz Międzynarodowego Banku Danych o Materiałach Odniesienia (COMAR).

Plany na przyszłość

Najbliższe plany rozwoju Laboratoriów Zakładu Fizykochemii GUM w dziedzinie metrologii chemicznej są sprecyzowane i obejmują następujące zadania:

- dalszy udział w kluczowych porównaniach międzynarodowych potwierdzających zdolności pomiarowe, co umożliwi rozszerzenie dotychczasowych lub umieszczenie w bazie KCDB nowych wpisów CMC,
- budowa państwowego wzorca jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej – S/m, opartego na metodzie podstawowej pomiarów rezystancji elektrolitu za pomocą zwymiarowanego geometrycznie „tłokowego” naczynia konduktometrycznego,



Stanowisko państwowego wzorca jednostki miary przewodności elektrycznej właściwej – S/m, wykorzystujące „tłokowe” naczynie konduktometryczne (w trakcie budowy)

- budowa państwowego wzorca jednostki miary liczności materii – mola, przy wykorzystaniu metody podstawowej określania zawartości substancji poprzez precyzyjne kulometryczne miareczkowanie substancji chemicznych w połączeniu z oznaczaniem zawartości śladów zanieczyszczeń w analizowanej próbce substancji metodą chromatografii jonowej,



Stanowisko państwowego wzorca jednostki miary liczności materii – mola, wyposażone w urządzenie do precyzyjnego miareczkowania kulometrycznego oraz w chromatograf jonowy (planowane do zakupu)

- opracowanie metod wytwarzania gazowych materiałów odniesienia metodami dynamicznymi,

- modernizacja stanowiska pomiarowego do wzorcowania mieszanin gazowych metodą chromatograficzną,
- modernizacja stanowisk pomiarowych i metod pomiarowych dotyczących badań czystości gazów.

Literatura

- [1] Z. Gajewski: Przegląd Chemiczny, nr 7-9, 1947, 175-181.
- [2] M. Klaner-Śniadowska, B. Piotrowska: *Słownik biograficzny pracowników Głównego Urzędu Miar*, GUM 2007.
- [3] M. Nowak (red.): *Bibliografia publikacji pracowników Polskiej Administracji Miar 1919 – 1993*, GUM 1994.
- [4] *Bibliografia publikacji pracowników Polskiej Administracji Miar 1994 – 2003*, praca zbiorowa, GUM 1994.
- [5] T. Plebański (red.): *Wzorce fizykochemiczne* (Informator WZORMAT-u), Wydawnictwo Normalizacyjne 1979.
- [6] E. Bulska, J. Lipiński, et al.: *Metrology in Chemistry: Status report of Poland*, EUR 19915 EN, 2001.
- [7] A. Zoń: *Metrologia*, Biuletyn Informacyjny Głównego Urzędu Miar, 1(9), 2008, 3-14:
- [8] D. Kosińska i D. Cieciora: *Metrologia dziś i jutro* (red. W. Kiciński i L. Swędorowski), Politechnika Gdańska 2009, 301-315.
- [9] G. Ochman, M. Kowalczyk, P. Kolasiński i D. Cieciora: *Materiały V Kongresu Metrologii*, Politechnika Łódzka 2010, 256-258.

*...materiały odniesienia powinny odgrywać
w chemii analitycznej taką samą rolę,
jak metr w pomiarach długości i kilogram
w pomiarach masy*

Międzynarodowy Kongres Chemików, Chicago, 1888 r.

Materiały odniesienia i ich rola w metrologii

Teresa Stachurska

Zakład Fizykochemii, Główny Urząd Miar

1. Wprowadzenie

Metrologia to dziedzina wiedzy obejmująca wszystkie zagadnienia teorii i praktyki pomiarowej, niezależnie od poziomu dokładności pomiarów i niezależnie od dziedzin nauki i techniki, w których są one prowadzone. Towarzysząca człowiekowi od czasów antycznych, w miarę rozwoju nauki i techniki, pozwoliła stworzyć oparty na podstawach naukowych i właściwościach natury system jednostek miar do jakościowej i ilościowej oceny właściwości materii. W roku 1799, we Francji, w oparciu o własności natury: wymiary Ziemi i objętość wody, ustanowiono pierwsze platynowe wzorce miary metra i kilograma, tworząc podstawę nowoczesnego systemu metrycznego, dostępnego, jak głosi napis umieszczony na pamiątkowym medalu wybitym z okazji ustanowienia pierwszych międzynarodowych prototypów metra i kilograma, „Po wszystkie czasy – dla wszystkich ludów”. W miarę rozwoju międzynarodowego układu jednostek miar zyskiwał on ogólnościową akceptację, usankcjonowaną w 1875 r. podpisaniem Konwencji Metrycznej i powołaniem Międzynarodowego Biura Miar (BIPM) w Paryżu.

Kilkanaście lat później idea, aby wyniki pomiarów nie były zależne od czasu ani miejsca ich wykonania, znalazła uznanie również w środowiskach chemików. Na Międzynarodowym Kongresie Chemików w Chicago w 1888 r. podjęto rezolucję, stanowiącą motto tego artykułu *materiały odniesienia powinny odgrywać w chemii analitycznej taką samą rolę, jak metr w pomiarach długości i kilogram w pomiarach masy*. Po stwierdzeniu, że analizy tych samych lub podobnych materiałów wykonywanych przez różne hutnicze laboratoria analityczne dają wyniki istotnie rozbieżne, zaproponowano opracowanie we współpracy międzynarodowej serii tzw. „próbek standardowych” dla różnych gatunków materiałów hutniczych, przebadanych z najwyższą osiągalną ówczesnie dokładnością. Te próbki standardowe, nazywane obecnie materiałami odniesienia, miały być swoistymi wzorcami dla laboratoriów analitycznych.

Można więc przyjąć, że historia materiałów odniesienia rozpoczyna się w ostatniej dekadzie XIX w. Dotyczy to zwłaszcza specyficznej, aczkolwiek największej (także i dziś), grupy tzw. chemicznych materiałów odniesienia. Inne, związane z fizycznymi i fizykochemicznymi własnościami substancji i materiałów, znane były już wcześniej, ale zaliczono je raczej do kategorii „tradycyjnych” wzorców miar [1].

W literaturze wzmianki o materiałach, mających pełnić funkcję wzorców (materiałów odniesienia), można spotkać już pod koniec XIX w. Pierwsze z nich, o zastosowaniu materiałów odniesienia, ukazały się w latach: 1870 (Szwecja – kolorymetrycznie oznaczanie węgla w stali), 1889 (Niemcy – materiały dla analizy żeliwa i stali), 1900 (USA – materiały dla analizy żeliwa). Wiele z tych materiałów służyło dla zaspokojenia potrzeb konkretnych zakładów przemysłowych, głównie branży metalowej.

W Polsce historia materiałów odniesienia sięga lat 1922 ÷ 1936, kiedy to prof. Wojciech Świętosławski prowadził prace dotyczące wprowadzenia zasady pomiarów porównawczych względem zunifikowanych wzorców fizykochemicznych. W 1926 r. powstają pierwsze opracowane przez niego międzynarodowe wzorce fizykochemiczne, zalecane przez IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej). W 1947 r. Instytut Odlewnictwa w Krakowie opracowuje pierwsze materiały odniesienia dla stopów odlewniczych; w 1950 r. Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach – wzorce stali; w 1955 r. Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach – pierwsze materiały odniesienia dla metali nieżelaznych i ich stopów, a Instytut Szkła i Ceramiki w Warszawie – pierwsze materiały odniesienia dla szkła, ceramiki i surowców szklarskich.

Główny Urząd Miar pojawia się w historii materiałów odniesienia w 1961 r., kiedy to z inicjatywy prof. Tomasza Plebańskiego i przy wydatnym poparciu prof. Wojciecha Świętosławskiego, w dniu 1 grudnia powstaje Zakład Metrologiczny Fizykochemii, z Laboratoriami: Gęstości, Wiskozymetrii, Pomiarów Wilgotności, Elektrochemii oraz Analizy Instrumentalnej i Chemicznej. W latach 1965 ÷ 1969 następuje rozszerzenie tematyki działania Zakładu na fizykochemiczne wzorce miar (materiały odniesienia): densymetryczne, wiskozymetryczne, pehametryczne, higrometryczne, refraktometryczne, polarymetryczne i spektrofotometryczne. Już w roku 1967 następuje zgłoszenie, opracowanych i wytwarzanych w Zakładzie, wzorców fizykochemicznych GUM do międzynarodowego katalogu IUPAC. Katalog ten wydano w 1969 r., a następnie w 1987 r. Od 1971 r. zagadnieniami metrologii chemicznej zajmuje się również Okręgowy Urząd Miar w Łodzi, gdzie w 1991 r. utworzono Wydział Chemii Analitycznej (obecnie Wydział Chemii Analitycznej i Fizykochemii).

2. Rola materiałów odniesienia w metrologii

Współczesne materiały odniesienia odgrywają coraz większą rolę w metrologii. Odtwarzają miary różnorodnych wielkości fizycznych: mechanicznych, optycznych, elektrycznych i magnetycznych, najszerzej są jednak stosowane w chemii analitycznej jako tzw. wzorce chemiczne (analityczne), odtwarzające zawartości składników (pierwiastków i związków) w różnych materiałach i substancjach. W pomiarach pełnią one tę samą rolę co „tradycyjne” wzorce miar, takie jak odważnik, przymiar, czy opornik wzorcowy.

Dlaczego materiały odniesienia są tak ważne, szczególnie w czasach nam współczesnych? Różne działania wchodzące w skład systemu zapewnienia jakości w analizach powinny zagwarantować wysoką wiarygodność wyników uzyskiwanych w poszczególnych laboratoriach i doprowadzić do spójności metrologicznej w skali światowej. Certyfikowane materiały odniesienia zajmują w tym systemie kluczową rolę.

Materiały odniesienia (RM) i certyfikowane materiały odniesienia (CRM) umożliwiają przenoszenie wartości wielkości zmierzonych lub przypisanych (fizycznych, chemicznych i innych) z miejsca na miejsce. Podstawową funkcją CRM jest więc przenoszenie dokładności i zapewnienie spójności oznaczeń analitycznych w skali globalnej.

Certyfikowane materiały odniesienia uznawane są za najlepsze źródło spójności pomiarowej oraz za ważny element zarówno walidacji nowych metod pomiarowych, jak również porównywania różnych metod. Materiały te są stosowane powszechnie do:

- 1) wzorcowania przyrządów pomiarowych,
- 2) walidacji nowych metod analitycznych,
- 3) porównywania różnych metod,
- 4) zapewnienia spójności pomiarowej,

- 5) zapewnienia stabilnej jakości pomiarów,
- 6) potwierdzenia umiejętności laboratorium lub analityka.

Aby materiał odniesienia (RM) mógł spełnić powyższą rolę, musi spełniać następujące kryteria [2]:

- sam RM i odtwarzana przez niego wartość (wartości) właściwości powinny być stabilne w możliwym do zaakceptowania okresie, w możliwych do zrealizowania warunkach przechowywania, transportu i użytkowania,
- RM powinien być dostatecznie jednorodny, tak aby wartość (wartości) właściwości zmierzona dla jednej części partii materiału odnosiła się do dowolnej innej części partii w możliwych do przyjęcia granicach niepewności; w przypadku niejednorodności dużej partii, może stać się konieczne certyfikowanie każdej próbki z partii,
- wartość (wartości) danej właściwości RM powinna być ustalona z precyzją i dokładnością wystarczającą do końcowego zastosowania (zastosowań) RM,
- powinna być dostępna przejrzysta dokumentacja dotycząca RM i jego ustalonej (ustalonych) właściwości. Wskazane jest przeprowadzenie certyfikacji wartości, żeby dokumentacja mogła zawierać certyfikat, przygotowany zgodnie z Przewodnikiem ISO nr 31.

3. Instytucje i organizacje metrologiczne związane z tematyką materiałów odniesienia

Wytwarzaniem i certyfikacją materiałów odniesienia zajmują się instytucje metrologiczne wielu krajów oraz organizacje międzynarodowe. Koncepcja utworzenia międzynarodowej organizacji zajmującej się zagadnieniami materiałów odniesienia powstała już w latach 60. ubiegłego wieku, głównie na skutek bardzo szybkiego rozwoju instrumentalnych metod analizy chemicznej, wymagających stosowania odpowiednich wzorców do kalibracji aparatury analityczno-pomiarowej. W 1975 roku, w wyniku rekomendacji 6. organizacji międzynarodowych (BIPM, ISO, IEC, OIML, IUPAC, IFCC) i 12. krajów, w tym Polski (w osobie śp. prof. Tomasza Plebańskiego, ówczesnego dyrektora Zakładu Fizykochemii GUM), powstaje Komitet ds. Materiałów Odniesienia przy Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej ISO/REMCO. Głównym celem działalności REMCO jest ujednolicenie terminologii, metod wytwarzania i zapewnienia jakości, certyfikacji oraz stosowania materiałów odniesienia, głównie poprzez opracowywanie przewodników, m.in.:

Przewodnik nr 30 – Terminy i definicje stosowane do określania materiałów odniesienia;

Przewodnik nr 31 – Treść certyfikatów materiałów odniesienia;

Przewodnik nr 32 – Wzorcowanie w analizie chemicznej;

Przewodnik nr 33 – Stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia;

Przewodnik nr 34 – Wytyczne systemu jakości w produkcji materiałów odniesienia;

Przewodnik nr 35 – Certyfikacja materiałów odniesienia.

Coraz większą uwagę poświęca materiałom odniesienia Międzynarodowe Biuro Miar (BIPM). Utworzony w 1993 r. Komitet Doradczy ds. Liczności Materii systematycznie rozszerza zakres działalności związanej z metrologią w chemii.

W ramach regionalnych organizacji metrologicznych problematyką wzorców właściwości fizykochemicznych i chemicznych zajmują się komitety techniczne – w Europie jest to Komitet Techniczny ds. Metrologii w Chemii, EURAMET – Grupa METCHEM.

Powołany w ramach Unii Europejskiej Instytut Materiałów Odniesienia i Pomiarów (IRMM) obchodził już swoje 50-lecie.

3. Historia materiałów odniesienia w Polsce [3]

Kalendarium

1922 – 1936

Prof. Wojciech Świętosławski prowadzi prace dotyczące wprowadzenia zasady pomiarów porównawczych względem zunifikowanych wzorców fizykochemicznych.

1926

Pierwsze międzynarodowe wzorce fizykochemiczne opracowane przez prof. Świętosławskiego zalecane przez IUPAC.

1936

12 Kongres IUPAC – prof. Świętosławski przedstawia cykl referatów nt. wzorców fizykochemicznych.

1947

Instytut Odlewnictwa w Krakowie – pierwsze materiały odniesienia dla stopów odlewniczych, potem tylko żeliwo.

Huta Baildon – pierwsze materiały odniesienia dla stali.

1955

Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach – pierwsze materiały odniesienia dla metali nieżelaznych i ich stopów.

Instytut Szkła i Ceramiki w Warszawie – pierwsze materiały odniesienia dla szkła, ceramiki i surowców szklarskich („branżowe”).

1958

Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach – utworzenie Laboratorium Wzorców Chemicznych.

W latach 1960 – 1962 opracowano 62 typy materiałów odniesienia stali.

1960

Utworzenie Komisji Metod Badań Wzorców Analitycznych przy Komitecie Chemii Analitycznej PAN.

1961

Utworzenie z inicjatywy Instytutu Metalurgii Żelaza Międzynarodowej Komisji Współpracy w dziedzinie produkcji wzorców analitycznych.

Kraje członkowskie: Polska, NRD, Węgry, Czechosłowacja.

Utworzenie w Głównym Urzędzie Miar, z inicjatywy prof. Tomasza Plebańskiego, Zakładu Metrologicznego Fizykochemii. Wydatnego poparcia udzielił prof. Świętosławski.

1965

Niezależne przedsięwzięcia kilku organów RWPG w dziedzinie wspólnego opracowywania materiałów odniesienia.

1966

Ustawa *O miarach i narzędziach pomiarowych* powierza państwowej administracji miar nadzór metrologiczny nad materiałami odniesienia produkowanymi w kraju i importowanymi.

1967

Kongres IUPAC w Pradze: zgłoszenie wzorców fizykochemicznych produkowanych przez GUM do międzynarodowego katalogu IUPAC (1969, 1987).

1970 – 1990

Współpraca w ramach RWPG. Międzynarodowa certyfikacja ok. 600 typów materia-

łów odniesienia dla: metalurgii, geologii, ochrony środowiska, rolnictwa, fizykochemii oraz kilkanaście dokumentów normatywno-technicznych.

1972

Program rozwoju materiałów odniesienia wprowadzony do tematyki II Kongresu Nauki Polskiej.

1973

Symposium OIML-ISO w NBS (obecnie NIST) w Waszyngtonie. Przedstawienie polskiego programu rozwoju materiałów odniesienia. Podjęcie decyzji o utworzeniu ISO/REMCO. Prof. Plebański jednym z inicjatorów.

1974

Utworzenie Grupy Roboczej RWPG ds. materiałów odniesienia. Stały udział przedstawiciela Polski.

1975

Utworzenie Komitetu ISO/REMCO. Polska członkiem-obszernikiem.

1977 – 1992

Polska obejmuje prowadzenie Podkomitetu Technicznego OIML *Porównywanie materiałów odniesienia* oraz współpracuje z pozostałymi 7. Podkomitetami zajmującymi się tematyką materiałów odniesienia.

1978 – 1991

Powstaje WZORMAT – Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Wzorców Materiałów w Warszawie (na bazie Zakładu Metrologicznego Fizykochemii GUM). Oddział WZORMATU w Łodzi. Stały program produkcji – ponad 200 typów materiałów odniesienia dla fizykochemii i chemii analitycznej.

1982

Utworzenie Komisji Wzorców Miar i Materiałów przy Komitecie Metrologii i Aparatury Pomiarowej PAN.

1986

Przedstawienie programu rozwoju materiałów odniesienia na III Kongresie Nauki Polskiej.

1987

Ostatnie wydanie rekomendacji IUPAC – zalecane są również wzorce fizykochemiczne GUM.

1989

Polska uzyskuje status członka rzeczywistego w ISO/REMCO. Na Symposium REMCO w Pekinie przedstawiono polski program działań w zakresie materiałów odniesienia.

1989 – 1995

Współpraca GUM – IMN Gliwice – NIST

- 5 glebowych materiałów odniesienia (2 GUM, 3 NIST);
- 5 materiałów odniesienia IMN dla mosiądzu ze statusem SRM NIST.

1991

Likwidacja WZORMATU. Reaktywowanie Zakładu Fizykochemii i utworzenie Wydziału Chemii Analitycznej w OUM Łódź.

1991 – 2000

KOOMET (COOMET). „Spadkobierca” Sekcji Metrologii RWPG ze strukturą EUROMETU (UE). W dziedzinie *Materiały odniesienia* certyfikowano kilkadziesiąt typów.

1996

Utworzenie w GUM centrum informacyjno-konsultacyjnego COMAR (międzynarodowa baza danych o materiałach odniesienia: www.comar.bam.de).

2007

1 lipca 2007 r. powstaje nowa Regionalna Organizacja Metrologiczna – sukcesor EUROMETU - EURAMET. Opracowaniem i doskonaleniem materiałów odniesienia zajmuje się Grupa METCHEM.

2010

Aktualizacja danych o polskich certyfikowanych materiałach odniesienia zawartych w Międzynarodowej Bazie Danych o Materiałach Odniesienia COMAR. W związku z pracami aktualizacyjnymi prowadzonymi przez sekretariat COMAR krajowe centrum kodowania, którego rolę w Polsce pełni Zakład Fizykochemii GUM, zebrało aktualne informacje dotyczące umieszczonych w tej bazie danych o certyfikowanych materiałach odniesienia (CRM), wytwarzanych przez następujące ośrodki w Polsce: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, Instytut Metalurgii Żelaza w Gliwicach, Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie, Zakład Doświadczalny CHEMIPAN w Warszawie, Instytut Przemysłu Organicznego w Warszawie, LabStand Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Usługowe Laboratorium Pehametrii i Wiskozymetrii w Poznaniu, LGC Standards Sp. z o.o. z Dziekanowa Leśnego, Okręgowy Urząd Miar w Łodzi oraz Główny Urząd Miar w Warszawie.

Łączna ilość wszystkich certyfikowanych materiałów odniesienia umieszczonych w bazie COMAR wynosi 10 100 szt., w tym 796 szt. to materiały odniesienia wytwarzane w Polsce.

Obecnie w Głównym Urzędzie Miar są wytwarzane i wzorcowane następujące materiały odniesienia:

- wzorce konduktometryczne,
- wzorce pH,
- ciekłe wzorce gęstości,
- wzorce napięcia powierzchniowego,
- ciekłe wzorce lepkości,
- wzorce stężenia masowego (ASA),
- wzorce liczb falowych w zakresie promieniowania podczerwonego,
- wzorce mieszanin gazowych,
- wzorce polarymetryczne,
- wzorce refraktometryczne.

Pracownia Wzorców Chemicznych (PWCh) Wydziału Chemii Analitycznej i Fizykochemii Okręgowego Urzędu Miar w Łodzi posiada w swojej ofercie ponad 100 typów CRM przeznaczonych do różnych metod analizy chemicznej.

Literatura

- [1] J. Lipiński: *Materiały Odniesienia*. Metrologia – Biuletyn Informacyjny GUM Nr 2/2008.
- [2] *Certyfikacja Materiałów Odniesienia – Zasady ogólne i analiza statystyczna*. Przewodnik ISO 35:1992/AMD 1:2008.
- [3] J. Lipiński: *Materiały odniesienia w metrologii*. Prezentacja na Targach EuroLab 2006.

Monografia

NIEPEWNOŚĆ POMIARÓW w teorii i praktyce

Monografię pt. *Niepewność pomiarów w teorii i praktyce* wydał Główny Urząd Miar (GUM) w Warszawie pod redakcją **Pawła Fotowicza** i **Dobrosławy Sochockiej** z GUM oraz **Stefana Kubisy** i **Stanisława Moskowicza** z Zakładu Metrologii Wydziału Elektrycznego Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (ZUT) w Szczecinie. Wydaniem monografii zaowocowały Sympozja nt. *Niepewności Pomiaru* organizowane corocznie przez wspomnianych pracowników ZUT (dawniej – Politechniki Szczecińskiej) od 2002 r. – najpierw w Międzyzdrojach, a następnie w Świnoujściu. Ostatnie, X Sympozjum odbyło się w Świnoujściu w dniach 14 – 18 lutego 2011 r.

Sympozja wzbudziły znaczne zainteresowanie środowiska metrologów polskich, zarówno praktyków z urzędów miar (głównego i okręgowych), z wojskowych służb metrologicznych, z laboratoriów przemysłowych i akredytowanych, jak i teoretyków z wyższych uczelni i innych instytucji badawczych. Oczywiście podział na praktyków i teoretyków jest umowny – prace o charakterze praktycznym i teoretycznym z różnym natężeniem prowadzą wszystkie instytucje metrologiczne.

Patronatem objął Sympozja Prezes Głównego Urzędu Miar – jest to wyrazem szczególnego zainteresowania GUM problematyką Sympozjów i docenienia ich roli w doskonaleniu kwalifikacji metrologicznych pracowników urzędów miar, którzy stanowili znaczącą grupę ok. 10 uczestników przy ich ogólnej liczbie 40 (średnio).

Można uznać, że Sympozja odniosły sukces. W dużym stopniu wynika on z konsekwentnie przestrzeganej formuły – ograniczania liczby wystąpień i przeznaczania dostatecznej ilości czasu na dyskusję. W praktyce oznaczało to 7 ok. 3-godzinnych sesji naukowych przy łącznej liczbie referatów od ok. 15 do ok. 20, czyli ponad 1 godzinę na wystąpienie wraz z dyskusją. Stanowi to zasadniczą różnicę w stosunku do większości konferencji naukowych, podczas których ten łączny czas rzadko przekracza 20 minut. W programie Sympozjów przewidywano też zwykle dyskusję tzw. „okrągłego stołu”.

Unikanie pośpiechu sprzyjało pogłębionej analizie poruszanych zagadnień. Jest to szczególnie ważne w metrologii – nauce, w której rzetelne wyniki otrzymuje się nie tyle dzięki zastosowaniu aparatu matematycznego imponującego stopniem skomplikowania i abstrakcji, co aparatu matematycznego adekwatnie modelującego rzeczywiste obiekty i zjawiska, często o znacznym stopniu złożoności. Warto przytoczyć tu powiedzenie, przypisywane Albertowi Einsteinowi, że „nie ma nic bardziej praktycznego, niż dobra teoria”. W odniesieniu do metrologii, a w szczególności do analizy niedokładności pomiaru, której częścią jest analiza niepewności, oznacza to, że modelowanie matematyczne procedury pomiarowej musi uwzględniać wszystkie istotne zjawiska, występujące w tej procedurze. Ta „drobiazgowość” podejścia charakteryzowała szereg wystąpień „praktyków”. „Teoretycy” z natury mają tendencję do uproszczeń i uogólnień. Wzajemne kontakty bez wątpienia przyniosły korzyść i jednemu, i drugiemu – podczas trwania kolejnych Sympozjów referaty teoretyczne w coraz większym stopniu uwzględniały „drobiazgi”, a referaty praktyczne – korzystały z uogólnień.

Podczas dyskusji zamykającej IX Sympozjum w lutym 2010 r. narodził się pomysł podsumowania dorobku dziewięciu edycji tych spotkań wydaniem monografii. Zespół redaktorów zaproponował opracowanie rozdziałów monografii ok. 30 autorom prac, przedstawionych podczas Sympozjów. Założeniem było, że rozdziały mają prezentować zainteresowania autorów i stanowić syntezę ich osiągnięć. Redakcja otrzymała ponad dwadzieścia prac, które skierowała do zaopiniowania uznanym recenzentom. Rekomendację do opublikowania w monografii uzyskało dwadzieścia spośród nich.

W ten sposób powstała książka, której rozdziały mają charakter autonomiczny. Podzielono ją na cztery części. Pierwsza dotyczy ogólnych zagadnień oceny niepewności pomiaru, zaś pozostałe – oceny niepewności w pomiarach biomedycznych i fizykochemicznych, w pomiarach wielkości elektrycznych i w pomiarach wielkości geometrycznych.

Wyczerpujące przedstawienie problematyki oceny niepewności pomiaru nie wydaje się możliwe w niezbyt pokaźnej objętościowo książce ze względu na wielką różnorodność zagadnień pomiarowych. Próby uogólnień przeplatają się tutaj z opisami sposobów oceny dokładności w konkretnych pomiarach. Te sposoby nie w każdym przypadku nawiązują w pełni do zaleceń znanego dokumentu *Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik*, wydanego przez GUM w roku 1999 i stanowiącego tłumaczenie (przez J. M. Jaworskiego) zaleceń międzynarodowych pt. *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM), wydanych przez siedem organizacji międzynarodowych w 1993 r., bo dokument ten nie może uwzględnić całego bogactwa problematyki pomiarów. Uwidacznia się to szczególnie w przypadku pomiarów biomedycznych i fizykochemicznych.

Zadaniem metrologa jest wyszukanie wszystkich przyczyn niepewności wyniku pomiaru i oszacowanie niepewności według adekwatnie dobranej miary – nawet wtedy, gdy nie jest możliwe pełne dostosowanie się do zaleceń *Przewodnika*. Mamy nadzieję, że ta monografia ułatwi wykonanie tego zadania.

Obok wydania monografii w postaci książkowej treść jej zostanie udostępniona na stronach internetowych GUM.

Redaktorzy

Podpisanie porozumienia Głównego Urzędu Miar z Centralnym Instytutem Ochrony Pracy

W dniu 24 marca 2011 r. w gmachu Głównego Urzędu Miar w Warszawie odbyło się spotkanie Kierownictwa i przedstawicieli Głównego Urzędu Miar z przedstawicielami Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego.

Uczestnicy spotkania mając na uwadze współczesne oczekiwania nauki, techniki i handlu oraz ochrony zdrowia i życia, jak również konieczność zapewnienia wzajemnej zgodności i określonej dokładności wyników pomiarów przeprowadzanych w Polsce oraz ich zgodności z międzynarodowym systemem miar, jak również prowadzenie badań naukowych i prac rozwojowych prowadzących do nowych rozwiązań technicznych i organizacyjnych w zakresie ochrony pracy w dziedzinie bezpieczeństwa i higieny pracy, podpisali porozumienie o współpracy.



W imieniu Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego porozumienie podpisała Dyrektor Instytutu, Pani prof. dr hab. med. Danuta Koradecka, zaś ze strony Głównego Urzędu Miar, Prezes Urzędu, Pani Janina Maria Popowska.

Wydawca: Główny Urząd Miar

Prezes

JANINA MARIA POPOWSKA
tel. (22) 581 95 45, fax 620 84 11,
e-mail: prjp@gum.gov.pl

Wiceprezes do spraw metrologii naukowej

WŁODZIMIERZ POPIOŁEK
tel. (22) 581 95 49, fax 620 84 11, e-mail: vprwp@gum.gov.pl

Wiceprezes do spraw metrologii prawnej

DOROTA HABICH
tel. (22) 581 93 26, fax 624 25 73,
e-mail: vprdh@gum.gov.pl

Dyrektor Generalny Urzędu

ELŻBIETA SOIKA
tel. (22) 581 93 78, fax 624 02 68, e-mail: dgu@gum.gov.pl

Redakcja: **Dobrosława Sochocka** tel. (22) 581 92 93, e-mail: d.suchocka@gum.gov.pl
Paweł Fotowicz tel. (22) 581 94 37, e-mail: uncert@gum.gov.pl