Główny Urząd Miar w projekcie EMPIR 14RPT03 ENVCRM „Matrycowe materiały odniesienia dla ochrony środowiska”

dr Agnieszka ZOŃ, mgr inż. Beata WARZYWODA

Główny Urząd Miar, Pracownia Analiz Nieorganicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii

e-mail: agnieszka.zon@gum.gov.pl, beata.warzywoda@gum.gov.pl

The EMPIR initiative is co-funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and the EMPIR Participating States

Wprowadzenie

W 2014 roku w ramach Programu Ramowego UE „Horyzont 2020” rozpoczął się **Europejski Program Metrologiczny dla Innowacyjności i Badań (EMPIR)**. Przewidziano w nim 7 cykli zgłoszeń do wspólnych projektów badawczych, na które przeznaczono w sumie 600 mln €. Działania w ramach EMPIRu dotyczą 4 modułów: rozwoju nauk podstawowych w metrologii, wspierania innowacyjności, współpracy merytorycznej przy tworzeniu dokumentów nowych norm europejskich, a także budowania metrologicznych zdolności pomiarowych na przyszłość. Uczestnikami programu EMPIR mogą zostać laboratoria krajowych instytutów metrologicznych (NMIs) i instytutów desygnowanych w dziedzinie metrologii (DIs), a także laboratoria uniwersyteckie lub specjalistycznych instytutów naukowo-badawczych. Interdyscyplinarne współdziałanie tych jednostek w trakcie realizacji poszczególnych projektów uwzględniające zagadnienia innowacyjności, zasobów energetycznych, ochrony zdrowia oraz ekologii ma na celu zapewnienie zrównoważonego rozwoju podtrzymującego wzrost gospodarczy we wszystkich krajach członkowskich UE.

W dziedzinie ekologii dla krajów członkowskich UE kluczowe znaczenie ma spełnienie wymagań **Ramowej Dyrektywy Wodnej (WFD)**, która ustanawia ramy prawne umożliwiające przywrócenie zasobów czystej wody w Europie oraz zapewnienie ich długotrwałego i zrównoważonego wykorzystania. Odnoszą się one do wód śródlądowych, powierzchniowych, przybrzeżnych oraz podziemnych. Dyrektywa definiuje „dobry stan ekologiczny i chemiczny” dla wód w ujęciu zdrowego ekosystemu oraz niskich poziomów zanieczyszczeń chemicznych. Zgodnie z jej ustaleniami państwa członkowskie powinny dążyć do osiągnięcia dobrego stanu wszystkich części wód powierzchniowych i podziemnych. W przypadku wód powierzchniowych uzyskanie tego celu jest określone za pomocą limitów stężenia poszczególnych substancji zanieczyszczających mających znaczenie dla UE, znanych jako substancje priorytetowe. Z pośród **45 substancji priorytetowych (w tym między innymi Ni i Pb oraz ich związków), 13** oznaczono jako **priorytetowe substancje niebezpieczne (w tym Cd i jego związki)** ze względu na ich trwałą obecność, bioakumulację i toksyczność. Celem WFD jest redukcja ich emisji do wód oraz ich całkowite wycofanie w ciągu kilku najbliższych lat. Państwa członkowskie są odpowiedzialne za monitorowanie stężeń substancji priorytetowych w wodach powierzchniowych. Wyspecjalizowane laboratoria zajmujące się badaniem jakości wód potrzebują wobec powyższego odpowiednich certyfikowanych materiałów odniesienia dedykowanych do stosowanych przez nie metod pomiarowych. Odpowiedzią na tego typu zapotrzebowanie było zgłoszenie w ramach pierwszego cyklu programu **EMPIR** wspólnego europejskiego projektu badawczego **14RPT03 ENVCRM „Matrycowe materiały odniesienia dla potrzeb analizy związanej z ochroną środowiska”**.

Projekt EMPIR 14RPT03 ENVCRM

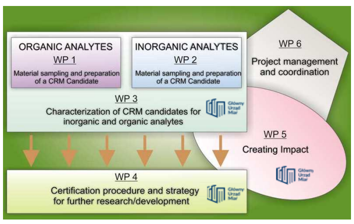
Projekt ten był związany z rozwojem potencjału badawczego 7 europejskich instytutów metrologicznych (NMIs i DIs) oraz 2 europejskich placówek naukowych, które utworzyły w tym celu wspólne **konsorcjum**.
Prace dotyczące realizacji projektu rozpoczęły się 01.06.2015 r. i trwały do 30.05.2018 r., a ich zakres obejmował proces wytwarzania, badania i certyfikacji nowych typów matrycowych materiałów odniesienia (CRMów), które znajdą swoje zastosowanie w europejskich laboratoriach monitorujących stan środowiska naturalnego.
W ramach projektu wyodrębniono 6 różnych pakietów roboczych (WPs):

WP1 – przygotowanie matrycowych CRMów zawierających związki organiczne,
WP2 – przygotowanie matrycowych CRMów zawierających związki nieorganiczne,
WP3 – badanie charakterystyki matrycowych CRMów,
WP4 – procedura certyfikacji i opracowanie strategii badań dla przyszłych matrycowych CRMów,
WP5 – transfer wiedzy,
WP6 – zarządzanie projektem.

EnvCRM

Partnerzy w konsorcjum:

TUBITAK - NMI / Turcja (koordynator),
NTUA – Politechnika Ateńska / Grecja,
MoE – NMI / Serbia,
IMBiH – NMI / Bośnia i Hercegowina,
IJS – DI / Słowenia,
BAM – DI / Niemcy,
GUM – NMI / Polska
CNBCh – Uniwersytet Warszawski / Polska,
SYKE – DI / Finlandia.



Zgodnie z założeniami projektu realizując zadania WP1 i WP2 wytworzono i przebadano pod względem jednorodności oraz stabilności (krótko- i długoterminowej) następujące trzy typy kandydatów na matrycowe certyfikowane materiały odniesienia:

EnvCRM 01 – zawierający związki organiczne (kwas perfluorooktanowy – PFOA i perfluorooktanosulfonian - PFOS) w matrycy wód gruntowych;

EnvCRM 02 – zawierający związki nieorganiczne (śladowe zawartości pierwiastków: Cd, Ni, Pb, As oraz Se) w matrycy wody rzecznej;

EnvCRM 03 – zawierający związki nieorganiczne (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn) w matrycy gleb.

Porównanie międzylaboratoryjne EURAMET.QM-S11 „Pierwiastki w wodzie rzecznej”

Metrology in Chemistry

Jednym z istotnych etapów projektu EMPIR 14RPT03 ENVCRM był proces certyfikacji wytworzonych kandydatów na matrycowe CRMy. Badanie charakterystyki jednego z kandydatów zostało realizowane poprzez organizację porównania międzynarodowego w ramach Komitetu Technicznego „Metrologia w Chemii” (TC-MC) Europejskiego Stowarzyszenia Krajowych Instytutów Metrologicznych (EURAMET). Było to porównanie typu uzupełniającego EURAMET.QM-S11, którego koordynatorem był turecki krajowy instytut metrologiczny (TUBITAK UME) we współpracy z NMI z Bośni i Hercegowiny (IMBIH). Charakteryzowany w porównaniu materiał to naturalna woda rzeczna, pochodząca ze strumienia zasilającego Darlik Dam - zbiornik wody pitnej dla Istambułu, zawierająca związki nieorganiczne na poziomie śladowym (od 0,1 do 20 µg/kg w zależności od rodzaju pierwiastka) z dodatkiem 2% (v/v) kwasu azotowego (V).

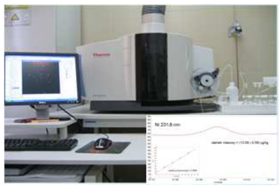
Pierwiastek	Zakres wartości ułamka masowego (µg/kg)
As	2 – 20
Cd	0.1 – 5
Ni	2 – 20
Pb	2 – 20
Se (opcjonalnie)	2 – 20

(As, Cd, Ni, Pb – Główny Urząd Miar)

Prezentowane wyniki oznaczania As, Cd, Ni, Pb otrzymano w Pracowni Analiz Nieorganicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii GUM metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazma wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) przy zastosowaniu nebulizacji pneumatycznej dla następujących długości fal: As = 189,0 nm; Cd = 214,4 nm; Ni = 231,6 nm i Pb = 220,3 nm. Pomiary prowadzono na spektrometrze typu iCAP 6500 DUO w systemie osiowej (axial) obserwacji obszaru wzbudzenia plazmy. Wyniki uzyskano przy wykorzystaniu roztworów jednopierwiastkowych materiałów odniesienia o numerach B03, B08, B24 i B26 certyfikowanych przez Słowacki Instytut Metrologiczny (SMU) oraz matrycowego materiału odniesienia SRM 1640a Trace Elements in Natural Water certyfikowanego przez Państwowy Instytut Wzorców i Technologii - NIST. Badania prowadzone były zgodnie z wymaganiami opisanymi w przewodniku ISO Guide 35:2017, a także z zapisami normy PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie”.

Measurement Results

Bottle No.	Run No.	Sample mass (g)	Mass fractions (µg/kg) As	Cd	Ni	Pb
Supplementary (S) or Pilot (P)						
1023	1	41,9329	15,16	0,45	13,05	11,62
	2		14,97	0,50	12,86	11,99
	3		14,93	0,47	12,98	11,87
	4		16,64	0,44	13,15	12,62
	5		14,94	0,53	13,21	12,43
	6		14,31	0,46	13,59	12,03
	7		15,50	0,43	13,16	12,49
	8		14,97	0,52	13,20	13,03
	9		15,05	0,47	13,15	11,98
	10		15,47	0,48	12,93	12,61
0391	1	49,7991	15,49	0,44	13,22	12,11
	2		14,74	0,49	13,03	12,03
	3		15,09	0,45	13,32	11,08
	4		14,50	0,49	12,97	12,69
	5		13,47	0,47	13,09	11,69
	6		14,38	0,50	12,98	12,55
	7		16,52	0,48	13,01	12,16
	8		15,29	0,52	12,63	12,16
	9		15,18	0,50	13,32	12,81
	10		14,48	0,46	12,88	11,95
Mean			15,05	0,48	13,09	12,20
Standard Deviation			0,71	0,03	0,20	0,46
Combined standard uncertainty (u_c)			0,85	0,04	0,29	0,56
Coverage factor (k)			2	2	2	2
Expanded uncertainty (U)			1,69	0,08	0,58	1,13



Uncertainty Budget

Model equation used for the calculation of the mass fraction of analyte.	$w_x = \frac{y-b}{a}$ where: w_x - mass fraction of the analyte in sample; b - y-intercept of the calibration curve; a - slope of the calibration curve; y - signal intensity of the analyte in sample				
Contributions from the major uncertainty sources.	Source	As	Cd	Ni	Pb
	y	0,71	0,03	0,20	0,46
	b	-0,16	-0,01	-0,06	-0,09
	a	-0,14	0,00	-0,05	-0,07
	CRM	0,06	0,01	0,04	0,04
	S_{wx}	0,11	0,01	0,04	0,06
	Rec	0,36	0,01	0,18	0,27
	$s(\bar{w}_x)$	0,16	0,01	0,05	0,10
	(u_c)	0,85	0,04	0,29	0,56

Wnioski

Dzięki udziałowi w projekcie EMPIR 14RPT03 ENVCRM „Matrycowe materiały odniesienia dla potrzeb analizy związanej z ochroną środowiska” Pracownia Analiz Nieorganicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii GUM uzyskała następujące korzyści:

- zdobyła nową wiedzę dotyczącą metod wytwarzania, badania i certyfikacji matrycowych materiałów odniesienia wykorzystywanych do badań wód, osadów i gleb zgodnie z wymaganiami normy ISO 17034:2016, a w początkowej fazie jego realizacji - przewodnika ISO Guide 34:2009;
- przystąpiła do udziału w międzynarodowym porównaniu laboratoryjnym uzupełniającym EURAMET.QM-S11 „Pierwiastki w wodzie rzecznej”. Uzyskane przez GUM wyniki oznaczania śladowych ilości As, Cd, Ni i Pb w matrycy wód rzecznych zostały wykorzystane do wyznaczenia wartości odniesienia KCRV dla tego matrycowego materiału odniesienia. Po zaaprobowaniu jego raportu końcowego będzie można ubiegać się o uzyskanie wpisu w tabelach CMC w nowej kategorii 5 – „Woda”.
- dzięki transferowi teoretycznej i praktycznej wiedzy pomiędzy partnerami konsorcjum oraz wizytom technicznym w ich laboratoriach zdobyto wiele cennych informacji na temat metod wytwarzania i certyfikowania matrycowych materiałów, które następnie będą wykorzystywane w dalszych pracach naukowo-badawczych nad innymi nowymi typami CRMów.

Podsumowanie

W związku z realizacją projektu EMPIR 14RPT03 ENVCRM oraz rosnącym zainteresowaniem dotyczącym nowych typów materiałów odniesienia Konsultacyjny Zespół Metrologiczny GUM ds. Środowiska i zmian klimatycznych przeprowadził na przełomie marca i kwietnia 2017 r. ankietę wśród polskich laboratoriów badawczych. 41% spośród 100 ankietowanych laboratoriów wyraziło swoje zainteresowanie zastosowaniem w pomiarach CRMów będących przedmiotem badań w tym projekcie. Wytworzone i przebadane w ramach projektu EMPIR 14RPT03 ENVCRM matrycowe certyfikowane materiały odniesienia będą dostępne dla laboratoriów zajmujących się monitoringiem jakości wód i gleb w Polsce oraz innych krajach Unii Europejskiej, a wszelkie informacje w języku angielskim związane z jego realizacją są udostępnione za pośrednictwem specjalnie przygotowanej strony internetowej: **www.envcrm.com**