



Dr Bolesław Jerzak

Bolesław Jerzak

Certyfikowane materiały odniesienia – idealne czy użyteczne

Kilkakrotnie już próbowałem opisać kontrowersje, jakie panują pomiędzy metrologami, wytwórcami certyfikowanych materiałów odniesienia i chemikami na tematy związane z ich wytwarzaniem i użytkowaniem.

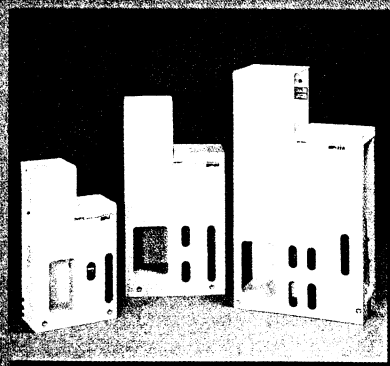
Dziś chciałbym powrócić do niektórych problemów rozważanych przez wytwórców oraz potencjalnych wytwórców matrycowych certyfikowanych materiałów odniesienia. Nie są to wyłącznie problemy teoretyczne. Słuszne wydaje się założenie, że zapotrzebowanie na certyfikowane materiały odniesienia będzie w najbliższym czasie w Polsce bardzo szybko rosło, a w związku z tym należy odpowiedzieć na pytanie, jakie to powinny być materiały. Ankietę dotyczącą niektórych aspektów tego problemu znaleźć Państwo mogli w poprzednim numerze „Analityki”, dotyczyła ona jednak spraw dość szczegółowych: rodzaju matryc, które powinny być w polskich warunkach uwzględnione najszybciej, gotowości polskich laboratoriów do współpracy przy wytwarzaniu i certyfikacji materiałów odniesienia itp. Można mieć nadzieję, że jej wyniki dostarczą interesującego materiału do dalszych rozważań i pozwolą na rozpoczęcie przygotowań do wytworzenia pewnych materiałów. Przedstawimy je Państwu na łamach „Analityki” niezwłocznie po zakończeniu zbierania i opracowywania napływających już odpowiedzi. Zanim to nastąpi, chciałbym przedstawić kilka kwestii o ogólniejszym charakterze, dyskutowanych intensywnie w światowej literaturze.

Jeden z głównych animatorów tej dyskusji, Paul De Bièvre, na łamach czasopisma „Accreditation and Quality Assurance” noszącego podtytuł: „Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement” wyraził kilkakrotnie podstawowy dla rozważań o materiałach odniesienia pogląd, że nabywając certyfikowany materiał odniesienia, analityk otrzymuje nie przedmiot materialny, ale wartość odwzorowywaną przez ten materiał. Wartość ta, podana z odpowiadającym jej zakresem niepewności, powinna zachowywać spójność pomiarową („traceability”) z podstawową jednostką układu SI, a więc z kilogramem (lub, według nowszych poglądów, z molem substancji). Z takim stanowiskiem trudno się nie zgodzić, kontrowersje zaczynają się dalej, a dotyczą głównie metod, jakimi wytwórca certyfikowanych materiałów odniesienia powinien określać takie wartości. Dość powszechnie wyrażany jest pogląd, że spójność pomiarowa wartości certyfikowanych uzyskiwana jest w wyniku

poddania materiałów (o potwierdzonej homogenności) badaniom międzylaboratoryjnym, których wyniki obrabiane są następnie statystycznie. Jednakże nie wszyscy są zwolennikami tego rozumowania. Cytowany już Paul De Bièvre argumentuje, że uzyskanie takiego samego lub bardzo zbliżonego wyniku w wielu laboratoriach jest co prawda faktem krzepiącym, nie pozwala jednak wnioskować o jego prawdziwości, w schemacie badań międzylaboratoryjnych brak bowiem elementu najważniejszego: niezależnego kryterium, pozwalającego powiązać wynik z oficjalnie uznanym wzorcem jednostki, w jakich wyrażony jest ów wynik. To jest istotą pojęcia „traceability”. Problemem jest jednak znalezienie takiego kryterium. W zasadzie naj-

DESTYLARKI BARNSTEAD

MEGA-PURE



Automatyczne destylarki szklane
- pracują bez ciągłej kontroli Użytkownika
- produkują wodę jałową i aplogenną
- czystość wody: powyżej 1 MOhm-cm
- wykonane ze szkła, kwarcu i Teflonu

AUTORYZOWANY DYSTRYBUTOR

LABO PLUS

02-640 Warszawa, ul. Woronicza 80
tel. 6467726, 6467727 fax 6467717

lepszym sposobem otrzymywania certyfikowanych materiałów odniesienia, odwzorowujących wartości zachowujące spójność pomiarową, byłoby dodanie ściśle znanych ilości analitu do homogennej matrycy i ponowna doskonała homogenizacja. Nawet jeżeli pominąć pytanie, czym w rzeczywistości jest czysta substancja (Werner Hässelbarth w niedawno wydanej książce „Reference Materials in Analytical Chemistry” napisał, że „czysta substancja jest oczywiście fikcją”), nie można nie zwracać uwagi na fakt, iż takie poprawne pod względem metrologicznym materiały byłyby znacznie mniej atrakcyjne dla analityków. Jedną z podkreślanych przez praktyków zalet certyfikowanych materiałów odniesienia otrzymywanych bez wzbogacania jest przecież możliwość uwzględnienia specyficznych oddziaływań analit – matryca, które mogą być całkiem inne w materiałach otrzymywanych syntetycznie lub sztucznie wzbogaczonych.

Inną próbą wyodrębnienia grupy materiałów odniesienia, dla których certyfikowane wartości zachowują spójność pomiarową, jest zaproponowanie terminu „pierwszorzędowe materiały odniesienia”. Pierwszorzędowy materiał odniesienia to taki, dla którego certyfikowane wartości otrzymano przy użyciu pierwszorzędowych (definitywnych) metod analitycznych, a więc metod spełniających wiele bardzo trudnych warunków. Dla metod definitywnych stechiometria i podstawy chemiczne powinny być całkowicie znane, całkowita niepewność wyniku powinna być wyrażona w jednostkach układu SI, a wyniki powinny być uzyskiwane bez potrzeby stosowania wzorców oznaczanej substancji. Koncepcja pierwszorzędowych materiałów odniesienia nie jest jednak powszechnie przyjęta i ma, podobnie jak poprzednia, wielu przeciwników. Niektórzy z nich kwestionują konieczność podporządkowania metrologii chemicznej idei spójności pomiarowej. (Na marginesie – przed kilku laty dopuszczano powszechnie stosowanie słowa „traceability” w znaczeniu nawiązywania do różnych układów, np. do dokumentacji, do poprzedniej partii analogicznego materiału itp. Obecnie proponuje się ograniczenie znaczenia tego terminu do zachowania spójności pomiarowej z podstawowymi jednostkami układu SI. Stąd potrzeba tworzenia nowych pojęć, np. Paul De Bièvre proponuje używanie słowa „trackability” na oznaczenie powiązania z miejscem wytworzenia materiału). Nie ulega wątpliwości, że system pomiarów, oparty na „traceability”, uporządkowałby wiele problemów chemii analitycznej, z drugiej jednak strony trudno w chwili obecnej wyobrazić sobie sposób jego wprowadzenia w wielu dziedzinach. Pierwszym, oczywistym przykładem są wszystkie analizy, których wyniki wyrażane są w jednostkach umownych „mocy”, „aktywności” itp. Choć odchodzi się od takich jednostek wszędzie tam, gdzie jest to możliwe, przy-

puszczalnie jeszcze przez długi czas będziemy mieli z nimi do czynienia. Innym przytaczanym przez sceptyków przykładem są pozornie proste analizy, np. oznaczanie tłuszczu w żywności. „Tłuszcz” nie jest przecież indywidualum chemicznym i próby podporządkowania wyników takich analiz regułom metrologii chemicznej nie wydają się rokować szans na szybkie powodzenie.

Tymczasem, jak pisze A. Zschunke („Accreditation and Quality Assurance” 1998, 3:339), coraz więcej decyzji podejmowanych globalnie w takich dziedzinach, jak: ekonomia, nauka, handel, ochrona zdrowia, ochrona środowiska, prawo i sport opiera się na wynikach analiz chemicznych. Wynika stąd pilna potrzeba dążenia do uzyskania globalnej porównywalności wyników tych analiz. W chwili obecnej układ SI gwarantuje taką porównywalność w dziedzinie pomiarów fizycznych, w analizie chemicznej najlepszymi znanymi obecnie sposobami uzyskania porównywalnych wyników są certyfikowane materiały odniesienia i międzylaboratoryjne badania biegłości. Przydatność obydwu sposobów kwestionowana jest jednak przez zwolenników ortodoksyjnego stosowania reguł metrologii w chemii analitycznej. Z jednej strony użytkownicy domagają się od wytwórców certyfikowanych materiałów odniesienia możliwie szybkiego poszerzenia oferty, z drugiej – wymagania teoretyczne mogą silnie ograniczyć liczbę dostępnych materiałów.

Na szczęście jest element, który zgodnie podkreślają zwolennicy różnych, często przeciwstawnych poglądów. Ten element to kompetencja, fachowość i doświadczenie analityków. To oni ponoszą odpowiedzialność za dobór metody analitycznej, dokładność wyniku, określenie jego niepewności i spójności pomiarowej, a więc także za dobór właściwszego w danej sytuacji materiału odniesienia. Analizy chemiczne wykonywane są w tak wielu najrozmaitszych dziedzinach, że trudno w chwili obecnej wyobrazić sobie zaproponowanie satysfakcjonujących wszystkich rozwiązań uniwersalnych. A więc w systemie pomiarów chemicznych jest miejsce zarówno dla zbliżonych do ideału certyfikowanych materiałów odniesienia, dla których certyfikowane wartości uzyskano przy pomocy metod definitywnych, jak i dla materiałów certyfikowanych w ramach programów badań międzylaboratoryjnych, a także dla materiałów „in-house”, wykonanych w danym laboratorium i służących badaniu powtarzalności jego pracy. Podstawowym problemem jest wysoki poziom kompetencji wśród:

- wykonawców i dystrybutorów materiałów odniesienia i certyfikowanych materiałów odniesienia,
- organizatorów międzylaboratoryjnych badań biegłości,
- chemików analityków, którzy są najważniejszym ogniwem systemu uzyskiwania rzetelnych i porównywalnych wyników.