



dr Bolesław Jerzak

Skierowaniu
poniższych
rozważań do
redakcji „Analityki”
towarzyszyły
większe niż
zazwyczaj
wątpliwości.
Wynikały one
z przekonania, że
znaczną część
Czytelników uzna je
za jałowe dzielenie
włosa na czworo
(lub więcej).

Bolesław Jerzak

Ponownie o metrologii chemicznej

CZYLI O SPOSOBACH SPRAWDZANIA JAKOŚCI WŁASNYCH WYNIKÓW

Jednakże bezpośrednie kontakty z pracownikami akredytujących się laboratoriów utwierdziło mnie w przekonaniu, że warto zwrócić Państwa uwagę na pewne nieporozumienia dotyczące terminologii metrologii chemicznej. Poniższy tekst powstał przez zebranie i usystematyzowanie wyjaśnień, dotyczących materiałów odniesienia, jakie wysyłałszy do ich odbiorców w ostatnim czasie.

Praktycznie niemal wszystkie współcześnie stosowane metody analityczne są metodami porównawczymi, a więc wymagającymi stosowania materiałów nazywanych popularnie wzorcami analitycznymi, a zgodnie z aktualnymi wymaganiami noszącymi nazwę materiały odniesienia (Reference Materials, RM). W miarę upowszechniania się akredytacji laboratoriów rośnie wśród analityków świadomość konieczności stosowania takich materiałów o możliwie wysokiej jakości. Jednocześnie rośnie zapotrzebowanie na materiały umożliwiające potwierdzenie jakości pracy laboratorium, czyli na certyfikowane materiały odniesienia, materiały do codziennej kontroli jakości (tzw. materiały klasy QC – Quality Control) itp. Wprowadzanie tych materiałów wiąże się w niemal każdym laboratorium z wieloma pytaniami, dotyczącymi zarówno ich prawidłowego stosowania, jak i kwestii formalno-terminologicznych.

Problemy należące do pierwszej grupy użytkowników zazwyczaj rozwiązują sami kierując się swoją fachową wiedzą. Natomiast pytania dotyczące terminologii i wymagań formalnych wywołują często rozmaite wątpliwości. Znaczna ich część wynika z prób traktowania chemicznych certyfikowanych materiałów odniesienia jako wzorców jednostek układu miar SI. Koncepcja ta powraca ciągle w rozmaitych formach i trudno się temu dziwić, jest bowiem bardzo atrakcyjna. Uzyskanie stanu, w którym każdej analizie chemicznej przyporządkowany byłby certyfikowany materiał odniesienia, pozwoliłoby na podporządkowanie chemii analitycznej wszystkim regułom metrologii. Niestety, w odróżnieniu od pomiarów fizycznych pomiary chemiczne są problemem znacznie bardziej skomplikowanym. Wynika to z bardzo wielu przyczyn: skomplikowania technik pomiarowych, złożoności badanych próbek, bardzo niskich często zawartości analizowanych substancji, co powoduje konieczność

wielostopniowej obróbki próbek – jednym słowem z tego wszystkiego, co sprawia, że analiza chemiczna jest zajęciem tak pasjonującym.

Fakt odrębności pomiarów chemicznych został co prawda zauważony i odnotowany w dokumentach ISO, ale są to uwagi rozproszone i trudne do znalezienia. A ich pominięcie może prowadzić do stawiania wymagań, których spełnienie (przynajmniej obecnie) nie jest po prostu możliwe.

Rozważając problemy związane z materiałami odniesienia nie można pominąć dwóch podstawowych definicji. Zgodnie z jedną z nich (Przewodnik ISO, nr 30, „Terminy i definicje stosowane do określania materiałów odniesienia”, PKN, Warszawa 1997) materiał odniesienia jest to „materiał lub substancja, dla których uznano wartości jednej lub większej liczby właściwości za dostatecznie jednorodne i na tyle dobrze określone, aby mogły być stosowane do wzorcowania przyrządu, do oceny metody pomiarowej lub przypisania wartości właściwościom materiałów.

Uwaga! Materiał odniesienia może być ciałem czystym lub mieszaniną i występować pod postacią gazu, cieczy lub ciała stałego. Przykładami są [...] roztwory do wzorcowania w analizie chemicznej”.

Natomiast certyfikowany materiał odniesienia (Certified Reference Material, CRM) (źródło jw.) to „materiał odniesienia opatrzony certyfikatem, charakteryzujący się wartością lub wartościami danej właściwości, które certyfikowano zgodnie z procedurą zapewniającą odniesienie do dokładnej realizacji jednostki miary, w której wyrażane są wartości danej właściwości; każdej wartości certyfikowanej powinna być przy tym przypisana niepewność odpowiadająca określonemu poziomowi ufności”.

Nazwy „wzorzec pierwotny” (Primary Standard), „wzorzec wtórny” (Secondary Standard) zarezerwowane są dla wzorców jednostek miar. „Większość CRM mieści się w tej kategorii, ponieważ certyfikacja wartości właściwości jest zwykle prowadzona za pomocą procedury zapewniającej odniesienie do wzorców podstawowych. Pozycja CRM w hierarchii pomiarów nie stanowi wskazania co do jego przydatności do określonych celów. Tak więc, np. przy określaniu metali śladowych w matricach środowiskowych, CRM, które są wzorcami

wtórny, a przy tym zawierają metale związane w podobnych związkach chemicznych i znajdujące się w matrycy podobnej do próbki testowej, są preferowane częściej niż wzorce czystych metali. Techniki analityczne można uznać za wystarczająco wyspecjalizowane, aby uzasadnione było ich wyodrębnienie jako osobnej dziedziny pomiarowej, w której CRM można uznać za wzorce podstawowe" (źródło jw.). Zamieszczając tę uwagę w Przewodniku ISO, jego autorzy zasygnalizowali, że dostrzegają rozdzźwięk występujący pomiędzy klasyczną metrologią a metrologią chemiczną. Polega ona w największym skrócie na tym, że przy certyfikacji materiałów odniesienia stosowanych w analizach chemicznych nie jest w zasadzie możliwe zastosowanie się do jednego z wymagań przytoczonej powyżej definicji, a mianowicie certyfikacja „zgodnie z procedurą zapewniającą odniesienie do dokładnej wartości miary, w której wyrażone są wartości danych właściwości”. Pomiar chemiczny jest z reguły procesami bardzo skomplikowanymi, obejmującymi poza pobraniem próbki także jej obróbkę (rozcieńczanie, zateżnianie, destylacja, mineralizacja itd.), często wielostopniową, analizę końcową oraz przetwarzanie uzyskanego w tej analizie sygnału. Sprawą oczywistą jest, że na wynik pomiaru ogromny wpływ może mieć matryca, w której występuje oznaczany składnik. Wszystko to sprawia, że (jak stwierdzono w Przewodniku ISO, nr 35 „Certyfikacja materiałów odniesienia. Zasady ogólne i analiza statystyczna”, PKN, Warszawa 1997) w dziedzinie chemii analitycznej nie ma ustalonego systemu pomiarów zorganizowanego z udziałem laboratoriów wzorcowych i kalibracyjnych oraz z zastosowaniem wzorców dostępnych w obiegu, jak to ma miejsce w dziedzinie metrologii. Pojęcie dokładności jest w tej sytuacji trudniejsze do zdefiniowania, a spójność pomiarowa trudniejsza do realizacji.

W chemii kalibracji w potocznym znaczeniu tego słowa nie stanowią głównego źródła problemów, choć zadanie stojące przed chemikiem jest trudniejsze od zadania metrologa. [...]. Największy problem stanowi jednakże spójność pomiarowa całego procesu analitycznego: łańcuch powiązań z wzorcami przerywa się w każdym przypadku, gdy próbka ulega w procesie analizy modyfikacji fizycznej lub chemicznej”.

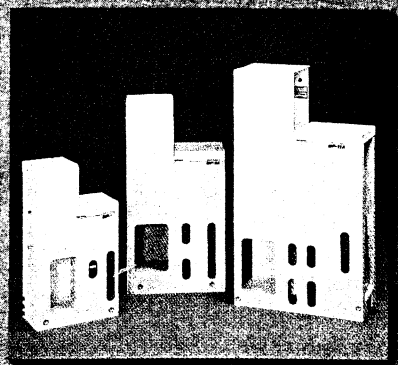
Jak więc widać, zarówno materiały odniesienia, jak i certyfikowane materiały odniesienia stosowane w chemii analitycznej odbiegają znacznie od swoich analogów używanych w innych dziedzinach. Dlatego w tej dziedzinie nie mogą mieć zastosowania wymagania Przewodnika ISO, nr 25, punkt 8 i 9, dotyczące materiałów odniesienia i zapewnienia odniesienia pomiarów do wzorców. Na przykład punkty 9.1. tego przewodnika: „Całe wyposażenie pomiarowe i badawcze, od którego zależy

dokładność albo wiarygodność wzorcowań lub badań, należy wzorcować i/lub sprawdzać przed włączeniem do eksploatacji” oraz 9.5: „Wzorce odniesienia powinny być wzorcowane przez jednostkę, która jest w stanie zapewnić ich odniesienie do wzorców państwowych. Powinien istnieć program wzorcowania i sprawdzania materiałów odniesienia” nie mogą być z przyczyn oczywistych stosowane do certyfikowanych materiałów odniesienia w chemii analitycznej – laboratoria pomiarowe i badawcze nie dysponują narzędziami ani metodami, pozwalającymi na przeprowadzenie takiego sprawdzenia, nie ma też na świecie jednostki, mogącej zapewnić ich odniesienie do wzorców państwowych”. W tej sytuacji odwołać się należy do punktu 9.3: „Jeżeli odniesienie do wzorców państwowych nie ma zastosowania, laboratorium powinno przedstawić wystarczający dowód korelacji wyników, np. przez uczestnictwo w odpowiednim programie badań międzylaboratoryjnych lub badania biegłości”.

Powyższe rozważania nie wyczerpują oczywiście całości zagadnienia, sygnalizują jedynie niektóre poruszane najczęściej problemy. Są one dyskutowane coraz częściej, jak jednak sądzę, minie jeszcze dużo czasu, zanim znaleziony zostanie kompromis pomiędzy chemikami i metrologami.

DESTYLARKI BARNSTEAD

MEGA-PURE



Automatyczne destylarki szklane:
- pracują bez ciągłej kontroli Użytkownika
- produkują wodę jałową i apirogenną
- 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