



Ewa Müller

Ewa Müller, Barbara Bolibrzuch

# Spektralne certyfikowane materiały odniesienia



Barbara Bolibrzuch

Spektralne certyfikowane materiały odniesienia stanowią podstawę metrologiczną w pomiarach metodami spektrometrii emisyjnej.

## WYTWARZANE W INSTYTUCIE METALI NIEŻELAZNYCH (IMN) W GLIWICACH

Materiały certyfikowane służą przede wszystkim do kalibrowania spektrometrów, a stosowanie ich nabiera coraz większego znaczenia szczególnie w ostatnim czasie, gdy w laboratoriach przeprowadzane są procesy akredytacyjne i niezbędna staje się walidacja stosowanych w laboratoriach procedur pomiarowych.

Wytwarzane w IMN materiały odniesienia, tak jak wszystkie certyfikowane materiały odniesienia, muszą spełniać wymagania aktualnie obowiązujących norm i być zgodne z przewodnikami ISO: 31, 34 i 35.

Przewodniki te określają rygorystyczne wymagania, jakim powinny sprostać zarówno producenci certyfikowanych materiałów odniesienia, jak i wytwarzane certyfikowane materiały odniesienia i dotyczą odpowiednio:

- treści certyfikatów materiałów odniesienia
- wytycznych systemu jakości w produkcji materiałów odniesienia
- zasad ogólnych i analizy statystycznej wyników uzyskanych w procedurze certyfikacji materiałów odniesienia.

Zawarte w przewodnikach założenia poruszają między innymi problemy związane ze sposobem przeprowadzenia badań w celu oceny jednorodności materiału wzorcowego, jak również zagadnienie kryteriów wyboru metod badawczych i urządzeń pomiarowych stosowanych w badaniach. Istotne jest również określenie wymagań co do kwalifikacji personelu uczestniczącego w procesie wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia itp.

W Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach niemal od początku jego działalności zajmowano się i nadal zajmuje się wytwarzaniem i opracowywaniem certyfikowanych materiałów odniesienia głównie dla metali kolorowych i ich stopów, dla metali szlachetnych i ich stopów oraz dla rud cynkowo-olowiowych i miedziowych, ich odpadów i koncentratów uzyskiwanych w warunkach przemysłowych.

Proces wytwarzania i opracowywania certyfikowanych materiałów odniesienia jest procesem wieloetapowym. Podstawowe etapy wytwarzania szczególnie w odniesieniu do metali i stopów przedstawiają się następująco:

- zaplanowanie składu chemicznego zarówno składników matrycy, jak i zanieczyszczeń,
- opracowanie technologii topienia i odlewania,
- wytworzenie materiału na certyfikowane materiały odniesienia,
- wstępna ocena jednorodności i składu chemicznego,
- statystyczna ocena jednorodności,
- międzylaboratoryjna atestacja składników przewidzianych do certyfikacji,
- ustalenie składu chemicznego i statystyczna ocena wyników (wyznaczenie niepewności),
- konfekcjonowanie i opracowywanie certyfikatów.

W.L.ELECTRONICS  
 - SERVICE

### FT-IR

- spektrometry - kilkanaście typów
  - akcesoria i przystawki
  - mikroskopy IR
- spektrometry i mikroskopy ramanowskie
  - przystawki GC, TGA, TLC

### Kontrola Jakości (QA/QC)

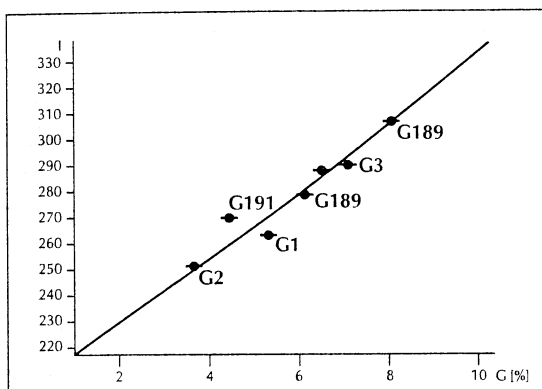
wraz z atestem GLP  
(Good Laboratory Practice)

- spektrometry NIR
- minispektrometry EPR
- minispektrometry NMR

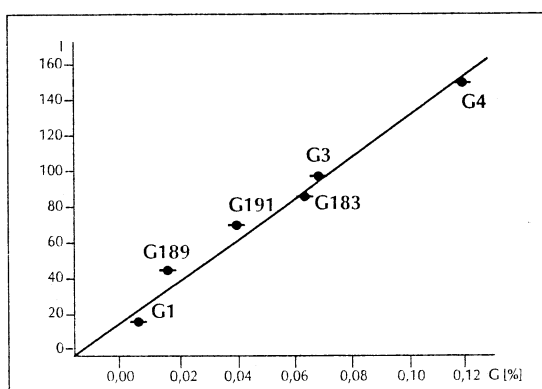
W.L.Electronics Bruker-Service  
 ul. Braniborska 25, 60-179 Poznań  
 tel. +48-61-8689008, fax +48-61-8689096  
 e-mail: brukerwl@man.poznan.pl, www.bruker.poznan.pl

Proces wytwarzania spektralnych certyfikowanych materiałów odniesienia jest bardziej złożony.

Pojawia się tu dodatkowy etap, a mianowicie – sprawdzenie jakości wytworzonej serii poprzez opracowanie



Rys. 1. Zależność intensywności linii Cu 327,400 nm od stężenia dla próbek wzorcowych stopów żelazkowych na bazie cyny (wysokie i niskie koncentracje Sb)  
Wzbudzenie: argonowa iskra niskowoltowa dla okresu przediskrzenia (5 s): 2  $\mu$ F; 0,5  $\Omega$ ; 20  $\mu$ H; 400 Hz; 350 V dla okresu ekspozycji (5 s): 2  $\mu$ F; 8  $\Omega$ ; 20  $\mu$ H; 400 Hz; 300 V



Rys. 2. Zależność intensywności linii Fe 238,210 nm od stężenia dla próbek testowych stopów żelazkowych na bazie cyny (wysokie i niskie koncentracje Sb)  
Wzbudzenie: argonowa iskra niskowoltowa dla okresu przediskrzenia (5 s): 2  $\mu$ F; 0,5  $\Omega$ ; 20  $\mu$ H; 400 Hz; 350 V dla okresu ekspozycji (5 s): 2  $\mu$ F; 8  $\Omega$ ; 20  $\mu$ H; 400 Hz; 300 V

na niej spektralnej metody analitycznej. Również zagadnienie prawidłowego zaplanowania składu chemicznego serii jest bardzo istotne i w wielu przypadkach stanowi między innymi o jej jakości.

Spektralne certyfikowane materiały odniesienia opracowywane w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach wytwarzane są wyłącznie jako serie. Seria składa się zwykle z pięciu do sześciu certyfikowanych materiałów odniesienia, a jej skład charakterystyczny dla danego gatunku stopu jest ustalany na podstawie polskich i zagranicznych norm, często modyfikowany na życzenie konkretnego odbiorcy. Cechami charakterystycznymi spektralnych certyfikowanych materiałów odniesienia wytwarzanych w Instytucie Metali Nieżelaznych jest ich „monolityczność” i „uniwersalność”.

Seria „monolityczna”, to znaczy możliwa do zastosowania w określonych powszechnie dostępnych w nowoczesnej aparaturze warunkach wzbudzenia, i „uniwersalna” – możliwa do zastosowania

w wielu warunkach wzbudzenia, lub w jednym źródle przy zastosowaniu różnych parametrów elektrycznych. Obie te cechy wiążą się z racjonalnym zaplanowaniem składu chemicznego serii. Można je osiągnąć poprzez wytworzenie serii charakteryzującej się jednolitą strukturą i zbliżoną twardością, nawet w przypadku niektórych złożonych stopów.

Żle zaplanowana seria certyfikowanych materiałów odniesienia może okazać się niemożliwa do zastosowania w żadnym z dostępnych czy też powszechnie stosowanych źródeł wzbudzenia.

Taka seria jest „niemonolityczna” i nie jest dopuszczana do sprzedaży. Stąd konieczność dodatkowego

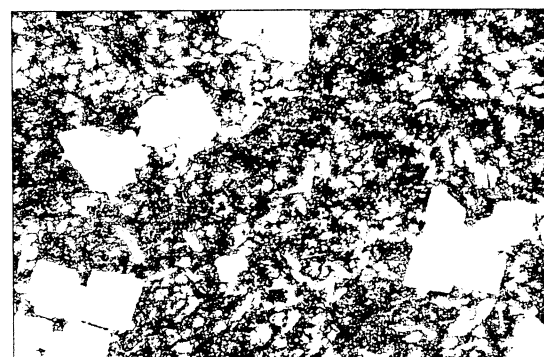
etapu, a mianowicie opracowania na nowo wytworzonej serii spektralnej metody analitycznej. Przyczyną „niemonolityczności” są pojawiające się efekty matrycowe. Zbyt wielkie na przykład rozszerzenie zakresów pierwiastków, tak zwanych składników stopowych, spowodować może takie zmiany we własnościach wzbudzanego materiału, że w efekcie nie otrzymuje się dla wszystkich badanych pierwiastków logicznych i prawidłowych krzywych analitycznych.

Z tego typu problemami spotykano się przy opracowywaniu serii certyfikowanych materiałów odniesienia przeznaczonych dla brązów aluminiowych BA1032, BA93, miedzi fosforowej czy też przy ostatnio opracowywanej serii dla stopów żelazkowych na bazie cyny.

Opracowanie tej ostatniej serii poprzedziły szczegółowe badania wykonane na serii próbnej, której celem była odpowiedź na pytanie, czy wszystkie dostępne na rynku gatunki stopów żelazkowych na bazie cyny można objąć jedną wspólną „monolityczną” serią certyfikowanych materiałów odniesienia.



Fot. 1. Zdjęcie zglądu metalograficznego struktury pr. nr 2 (powiększenie 120 x) 3,14% Sb



Fot. 2. Zdjęcie zglądu metalograficznego struktury pr. nr 4 (powiększenie 120 x) 10,57%

Spowodowało to konieczność wzięcia pod uwagę zakresu Sb od 2,5% – 13,5% i miedzi od 2,0% – 9%. Serię próbną po ustaleniu składu chemicznego wzbudzano w argonowej iskrze niskowoltowej w warunkach zapewniających stabilne wzbudzenie się materiału.

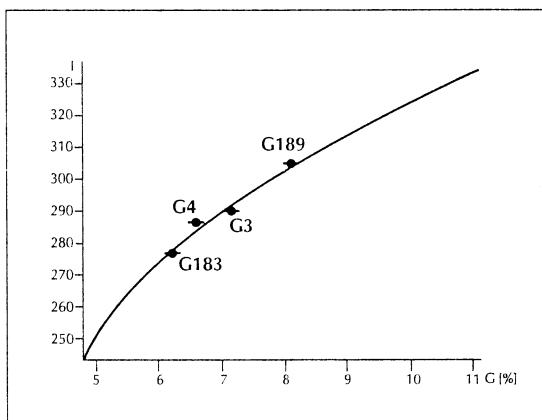
W efekcie nie dla wszystkich pierwiastków uzyskano logiczne krzywe analityczne (rys. 1, 2), co pokazano przykładowo dla miedzi i żelaza.

Przeprowadzone badania wykazały, że pojawiające się w trakcie wzbudzenia anomalie spowodowane są zbyt szerokim zakresem stężeń Sb.

Ten rozszerzony zakres Sb sprzyja pojawianiu się dwójakiego rodzaju struktur:

■ pierwszy rodzaj to struktura dwufazowa składająca się z fazy  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (igły) na tle osnowy złożonej z roztworu stałego  $\alpha$  antymonu w cynie. Taką strukturę posiadają stopy łożyskowe z niską do  $\sim 7\%$  zawartością Sb (fot. 1).

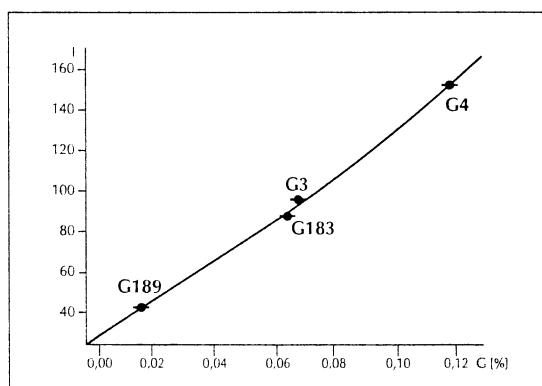
■ druga to struktura trójfazowa, składająca się z igieł związku międzymetalicznego  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , romboidalnych



Rys. 3. Wykres analityczny dla Cu 327,400 nm dla próbek testowych z wysokimi zawartościami Sb.

Wzbudzenie: argonowa iskra niskowoltowa

dla okresu przediskreczenia (5 s): 2  $\mu\text{F}$ ; 0,5  $\Omega$ ; 20  $\mu\text{H}$ ; 400 Hz; 350 V  
dla okresu ekspozycji (5 s): 2  $\mu\text{F}$ ; 8  $\Omega$ ; 20  $\mu\text{H}$ ; 400 Hz; 300 V



Rys. 4. Wykres analityczny dla Fe 238,210 nm dla próbek testowych z wysokimi zawartościami Sb.

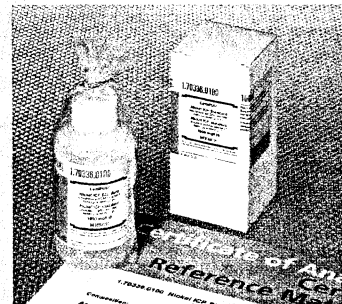
Wzbudzenie: argonowa iskra niskowoltowa

dla okresu przediskreczenia (5 s): 2  $\mu\text{F}$ ; 0,5  $\Omega$ ; 20  $\mu\text{H}$ ; 400 Hz; 350 V  
dla okresu ekspozycji (5 s): 2  $\mu\text{F}$ ; 8  $\Omega$ ; 20  $\mu\text{H}$ ; 400 Hz; 300 V

kryształów Sn-Sb oraz osnowy złożonej głównie z Sn. Jest to struktura charakterystyczna dla materiału o wysokiej (powyżej  $\sim 7\%$ ) zawartości Sb (fot. 2).

## Najwyższej jakości wzorce do spektroskopii atomowej

Przy pomiarach metodami instrumentalnymi osiągnięcie prawidłowych wyników wymaga kalibracji urządzeń. Co więcej, do uzyskania rzetelnych rezultatów niezbędne są wiarygodne wzorce. Oferujemy wysokiej klasy materiały wzorcowe do metod spektroskopii atomowej - wszystkie odniesione do materiału referencyjnego z NIST.



### wzorce do ICP

- jedno-pierwiastkowe o stężeniu 1000 mg/l w opakowaniach 100 ml
- wielo-pierwiastkowe m.in. dedykowane do kalibracji długości fali, do analizy wód powierzchniowych, do analizy osadów ściekowych i inne

### wzorce do AAS

- gotowe roztwory o stężeniu 1 000 mg/l (dla niektórych pierwiastków również 10 000 mg/l) w opakowaniach 100 lub 500 ml
- koncentraty (Titrisol®) w ampułkach do samodzielnego rozcieńczenia.

**Wszystkie wzorce do spektroskopii atomowej mają całkowity okres przydatności do użycia 3 lata.**

Merck Sp. z o.o.  
ul. Banderii 4  
01-164 Warszawa  
tel.: 0-22 53 59 700  
fax: 0-22 53 59 703  
e-mail: lpro.mm@merck.pl  
www.merck.pl

# MERCK

Odrzucenie próbek testowych z niską zawartością Sb dało logiczne i, jak wykazały dalsze badania, poprawne krzywe analityczne (rys. 3, 4).  
Mając na uwadze wyniki badań wstępnych, mniejsze

4381 oraz UNS-55193 i UNS-55189 według ASTM. W opracowanych dla serii ŁA warunkach analitycznych metody emisyjnej z zastosowaniem argonowej iskry niskowoltowej przeanalizowano kilka próbek

TABELA 1

Skład chemiczny serii certyfikowanych materiałów odniesienia dla stopów łożyskowych na bazie cyny					
Cert. mat. odn. Pierwiastek	ŁA1	ŁA2	ŁA3	ŁA4	ŁA5
Pb	3,18	2,17	1,19	0,41	0,070
Cd	1,41	0,88	0,50	0,096	0,011
Ni	0,011	0,094	0,28	0,45	0,53
As	0,012	0,092	0,24	0,43	0,54
Bi	0,014	0,033	0,059	0,085	0,099
Fe	0,012	0,018	0,059	0,080	0,096
Zn	0,0016	-	0,0095	-	0,020
Cu	2,45	3,84	8,13	6,35	5,45
Sb	6,79	7,81	10,22	11,66	13,58

TABELA 2

Zestawienie porównawcze wyników uzyskanych opracowaną metodą ze wzbudzeniem w iskrze niskowoltowej					
Pierw.	Próbka [%]	pr. 20	pr. 30	pr. 40	pr. 50
Pb	chem.	1,15	0,08	2,30	0,38
	ozn.	1,06	0,082	2,22	0,33
Cd	chem.	0,049	0,0097	-	0,012
	ozn.	0,041	0,011	-	0,015
Ni	chem.	0,25	0,05	-	-
	ozn.	0,27	0,047	-	-
As	chem.	0,35	0,026	0,58	0,097
	ozn.	0,34	0,020	0,57	0,085
Bi	chem.	0,049	0,016	0,064	0,083
	ozn.	0,040	0,010	0,057	0,073
Fe	chem.	0,069	0,12	0,069	0,017
	ozn.	0,075	0,10	0,075	0,014
Zn	chem.	0,0090	0,014	0,0070	0,0050
	ozn.	0,0094	0,015	0,0063	0,0052
Cu	chem.	7,17	6,62	6,23	8,17
	ozn.	7,11	6,31	5,99	8,17
Sb	chem.	12,45	10,57	7,30	8,12
	ozn.	12,31	10,80	7,44	8,30

zapotrzebowanie rynku na stopy z niską zawartością antymonu, trudniejszą do opanowania i bardziej kosztowną technologią ich wytwarzania opracowano serię certyfikowanych materiałów odniesienia (ŁA) dla gatunków charakteryzujących się wysokimi zawartościami antymonu (tab. 1).

W konsekwencji objęła ona swym zasięgiem następujące gatunki stopów łożyskowych na bazie Sn: Ł89, Ł83 i Ł83Cd według polskiej normy PN-ISO

przemysłowych. Uzyskano rezultaty potwierdzające dobrą jakość serii ŁA (tab. 2).

Na przykładzie stopów łożyskowych na bazie Sn pokazano, jak wielka jest skala trudności wytworzenia serii, która zdałaby egzamin w praktyce analitycznej. Stąd wielu producentów certyfikowanych materiałów odniesienia dla metali nieżelaznych i ich stopów poprzestaje na wytwarzaniu pojedynczych egzemplarzy.

Podstawową techniką wykorzystywaną w Instytucie Metali Nieżelaznych podczas opracowywania spektralnych certyfikowanych materiałów odniesienia jest technika optycznej spektrometrii emisyjnej z argonową iskrą niskowoltową do badania jednorodności i plazmą indukcyjnie sprzężoną zarówno do wstępnej oceny składu chemicznego, jak i końcowej atestacji.

Proces wzbudzenia za pomocą argonowej iskry niskowoltowej obejmuje stosunkowo niewielką powierzchnię, co pozwala na wykorzystanie tej techniki do bardzo precyzyjnego określenia jednorodności badanego materiału. Dzięki temu sprawdzone w ten sposób spektralne certyfikowane materiały odniesienia wykorzystywane mogą być nie tylko w metodach optycznej spektrometrii emisyjnej, lecz także we fluorescencji rentgenowskiej bądź też w metodach klasycznych.

W zakresie wytwarzania spektralnych certyfikowanych materiałów odniesienia Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach współpracował przez wiele lat z amerykańskim instytutem NIST-USA (National Institute of Standards and Technology). W ramach tej współpracy powstały trzy serie materiałów odniesienia typu SRMs (Standard Reference Materials) dla trzech różnych gatunków mosiądzów, jedna seria dla brązów cynowo-cynkowo-ołowiowych oraz seria przewidziana dla czystego srebra.

Do chwili obecnej w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach opracowano następujące serie spektralnych certyfikowanych materiałów odniesienia:

- certyfikowane materiały odniesienia dla mosiądzów różnego gatunku (26 serii),
- certyfikowane materiały odniesienia dla brązów różnego gatunku (10 serii),
- certyfikowane materiały odniesienia dla miedzionikli różnego gatunku (4 serie),
- certyfikowane materiały odniesienia dla miedzi o różnym stopniu czystości (15 serii),
- certyfikowane materiały odniesienia dla metali nieżelaznych i ich stopów (oprócz miedzi i metali szlachetnych – 23 serie),
- certyfikowane materiały odniesienia dla różnych stopów ferrowo, permaloje (5 serii),
- certyfikowane materiały odniesienia dla metali szlachetnych i ich stopów (7 serii).



Co oznacza, że wytworzono 90 serii spektralnych certyfikowanych materiałów odniesienia (atestowanych często na kilkanaście składników).
















Wytworzono ponadto 46 pojedynczych chemicznych certyfikowanych materiałów odniesienia dla rud, odpadów i koncentratów oraz czystych metali.

W opracowaniu znajdują się trzy serie certyfikowanych materiałów odniesienia przewidziane dla ołowiu rafinowanego i nowych gatunków stopów akumulatorowych.

Szczegółowe dane o naszej działalności znajdują się w katalogu „Spektralnych i Chemicznych Materiałów Odniesienia” wytworzonych w IMN.

Adres internetowy IMN: <http://www.imn.gliwice.pl> ■

**Spektrofotometri**

- UV-Vis

**Spektrometri**

- AAS
- ICP
- ICP-TOF-MS
- iskrowe (analiza stopów metali)
  - laboratoryjne i przenośne
  - przenośne
- XRF
  - laboratoryjne
  - przenośne (analiza stopów metali)
  - do badań grubości powłok

**Dyfraktometri**

- monokrystaliczne
- proszkowe
- urządzenie do badań rozproszenia rentgenowskiego (SAXS/WAXS)

**Chromatografy cieczone HPLC**

**Analizatory**

- TOC, TIC i TC
- AOX, EOX, POX i AOS
- C i/lub S

**Urządzenia do badań wytrzymałościowych**

- maszyny wytrzymałościowe
- młoty wahadłowe

**Defektoskopy rentgenowskie**

- kabiny radiacyjne
- oprzyrządowanie

**Urządzenia do przygotowywania próbek**

- młynki
- prasy
  - hydrauliczne
  - ręczne
- szlifierki
- frezarki

**Inne urządzenia laboratoryjne**

- zmywarki (do naczyń lab. stos. w analizie śladowej)
- destylarki (do otrzymywania ultraczystych kwasów)
- mineralizatory mikrofalowe
- zestawy do mineralizacji
- zestawy do destylacji z parą wodną
- zestawy do ekstrakcji
- zestawy do oznaczania ChZT
- zestawy do oznaczania BZTs
- zestawy do oznaczania biodegradacji
- zestawy do oznaczania elucji gleby

**Akcesoria do**

- UV-Vis
- AAS (lampy katodowe, deuterowe, super lampy)
- ICP i ICP-MS
- chromatografia gazowa
- chromatografia cieczowa
- XRF

**Wzorce i materiały referencyjne**

- wzorce spektralne
- roztwory wzorcowe, modyfikatory matrycy
- certyfikowane materiały referencyjne

**LABORATORIUM 2000**

- komputerowy system do zarządzania pracą laboratorium/laboratoriów

**Reometri**

**SELMAR**  
 Ośrodek Aparatury Analitycznej  
 i Urządzeń Laboratoryjnych  
 ul. Gliniana 40, 44-100 Gliwice, tel. 0342/250 43 34  
 fax 0342/250 43 30, e-mail: [osrodek@selmar.com.pl](mailto:osrodek@selmar.com.pl)  
 internet: <http://www.selmar.com.pl>