

# Chemia w Głównym Urzędzie Miar – wczoraj, dziś i jutro

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

## Rys historyczny

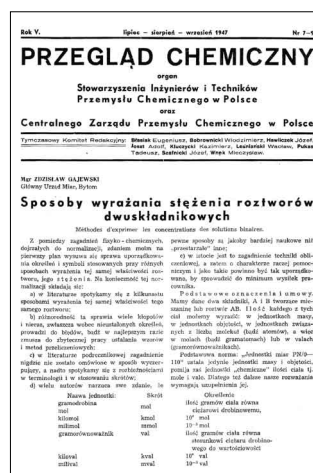
Przed II Wojną Światową, w latach 1922 – 1930, tematyka prac prowadzonych w Głównym Urzędzie Miar w dziedzinie fizykochemii i chemii była ograniczona praktycznie do zagadnień związanych z alkoholometrią. Rozpoczęte wtedy prace były kontynuowane także po odtworzeniu pracowni ze zniszczeń wojennych w 1945 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)

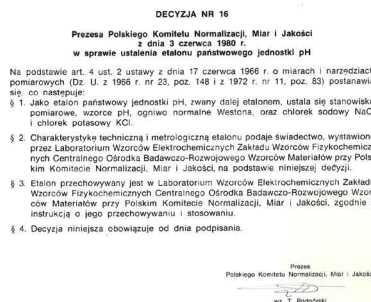
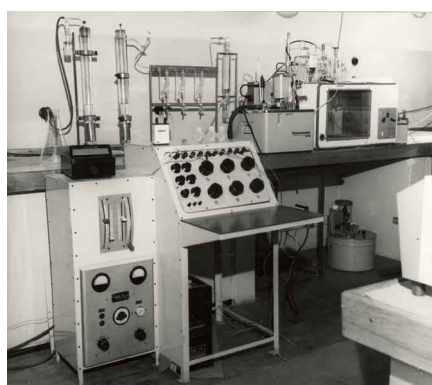
spektrometrię rentgenofluorescencyjną, mikroanalizę laserową, chromatografię, termoanalitikę oraz metody analizy klasycznej.

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 skręcenia 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

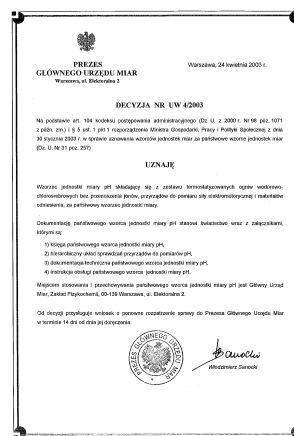
Metrologia chemiczna w Głównym Urzędzie Miar jest rozwijana głównie w trzech laboratoriach Zakładu Fizykochemii kierowanych przez mgr inż. Teresę Stachurską: Laboratorium Elektrochemii, Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia i Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej.



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, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>, 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<sup>+</sup> 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 (CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> 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.