

*Ewa MALEJCZYK
Główny Urząd Miar
Samodzielne Laboratorium Masy
Pracownia Gęstości i Lepkości*

CERTYFIKACJA MATERIAŁÓW ODNIESIENIA ZGODNIE Z ZALECENIAMI PRZEWODNIKA ISO 35 NA PRZYKŁADZIE WYBRANEGO CIEKŁEGO WZORCA GĘSTOŚCI

Do produkcji certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) stosuje się substancje stabilne, o dostatecznej jednorodności. Ocenę stabilności i jednorodności oraz wyznaczenie charakterystyki metrologicznej wzorca prowadzi się zgodnie z zaleceniami Normy PN-EN ISO 17034 [1] oraz Przewodnika PKN-ISO 35 [2]. Na podstawie przeprowadzonych badań oszacowano wkład niepewności, wynikający z niejednorodności i niestabilności heksanu, oraz potwierdzono przydatność tej substancji do produkcji CRM.

Słowa kluczowe: certyfikowane materiały odniesienia, gęstość, jednorodność, stabilność, niepewność.

1. WSTĘP

Produkcja materiałów odniesienia jest jednym z kluczowych elementów, mających na celu zapewnienie spójności pomiarowej i miarodajności wyników badań w laboratoriach na całym świecie. Materiały odniesienia wykorzystywane są m.in. do wzorcowania przyrządów pomiarowych, sterowania jakością wyników badań i pomiarów, walidacji metod pomiarowych. Proces certyfikacji materiału odniesienia polega na wyznaczeniu jego charakterystyki metrologicznej oraz wystawieniu certyfikatu, który zawiera m.in. informacje o wartości wielkości certyfikowanej wraz z towarzyszącą jej niepewnością, dacie ważności oraz spójności pomiarowej [2].

Producenci certyfikowanych materiałów odniesienia zobowiązani są postępować zgodnie z wymaganiami Normy PN-EN ISO 17034 [1], która przedstawia ogólne wymagania, dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia. Norma ta odwołuje się do Przewodnika PKN-ISO 35 [2], w którym przedstawiono dodatkowe wytyczne, dotyczące sposobu prowadzenia badań stabilności i jednorodności.

2. CIEKŁE WZORCE GĘSTOŚCI W GŁÓWNYM URZĘDZIE MIAR

Certyfikowane materiały odniesienia – wzorce gęstości (w tym heksan) wytwarza się w Głównym Urzędzie Miar od ponad 50 lat [4], zgodnie z przepisami metrologicznymi i procedurami. Obecnie wytwarza się 11 ciekłych wzorców gęstości. Ostatnio do oceny stabilności i jednorodności wzorca zastosowano zapisy znowelizowanego Przewodnika [2].

Wzorce konfekcjonuje się w zatopionych, szklanych ampulkach o wysokiej odporności hydrolitycznej.

Wartości gęstości wzorców, podawane w świadectwach materiału odniesienia Głównego Urzędu Miar, odniesione są do państwowego wzorca jednostki gęstości, który zapewnia spójność z Międzynarodowym Układem Jednostek Miar SI.

Laboratorium Głównego Urzędu Miar, zajmujące się pomiarami gęstości, potwierdza swoje kompetencje techniczne poprzez udział w porównaniach międzynarodowych.

3. BADANIE STABILNOŚCI I JEDNORODNOŚCI ZGODNIE Z ZALECENIAMI PRZEWODNIKA PKN-ISO 35

Stabilność i jednorodność są podstawowymi parametrami, na podstawie których można ocenić przydatność substancji do produkcji certyfikowanych materiałów odniesienia. Zgodnie z zaleceniami Normy [1] oraz Przewodnika [2] laboratoria wytwarzające certyfikowane materiały odniesienia zobowiązane są do badania:

- jednorodności partii wzorca,
- stabilności partii wzorca.

Według Przewodnika [2] należy badać dwa rodzaje jednorodności:

- jednorodność między opakowaniami,
 - jednorodność wewnątrz opakowania,
- oraz dwa rodzaje stabilności:
- stabilność długoterminową,
 - stabilność krótkoterminową (w warunkach transportu).

Analizę jednorodności i stabilności omówiono na przykładzie heksanu - jednego z ciekłych wzorców gęstości, wytwarzanych w Głównym Urzędzie Miar.

Pomiary gęstości przeprowadzono zgodnie z ustalonym schematem postępowania z użyciem wzorcowego gęstościomierza oscylacyjnego DMA 5000, produkcji Anton Paar.

3.1. Jednorodność między ampułkami

Analizę jednorodności między ampułkami wykonuje się w celu potwierdzenia, iż wartość gęstości wzorca we wszystkich ampułkach w danej partii materiału jest jednakowa w ramach niepewności, deklarowanej w świadectwie materiału odniesienia. Oznacza to, że wartość gęstości, wyznaczona dla jednej ampułki, może być przypisana każdej ampułce w partii.

W celu przeprowadzenia pomiarów wybrano reprezentatywny zestaw ampulek z badanej partii materiału odniesienia oraz wyznaczono minimalną ilość próbek z każdej ampułki.

Pomiary przeprowadzono w sposób umożliwiający wyeliminowanie dryfu przyrządu pomiarowego.

Istnienie dryfu przyrządu pomiarowego oraz dryfu związanego z procesem zamykania ampulek sprawdzono, stosując statystyczny sprawdzian zachodzenia liniowego związku, który wykazał brak istnienia dryfu. Do dalszej analizy wyników wykorzystano metodę jednoczynnikowej analizy wariancji, a następnie oszacowano składową niepewności, związaną z niejednorodnością między ampułkami.

3.2. Jednorodność wewnątrz ampułki

Przeprowadzenie analizy jednorodności wewnątrz pojedynczej ampułki jest zasadne wtedy, gdy z ampułki można pobrać więcej niż jedną próbkę. Tak jest w przypadku wzorców gęstości, wytwarzanych w Głównym Urzędzie Miar.

Ilość ampulek do analizy oraz ilość próbek z każdej ampułki wybrano w taki sposób, aby uzyskać co najmniej 5 stopni swobody podczas opracowywania wyników [2]. Do opracowania wyników wykorzystano metodę dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji, która posłużyła do oszacowania składowej niepewności, związanej z niejednorodnością wewnątrz ampułki.

3.3. Stabilność długoterminowa

Analiza stabilności długoterminowej ma na celu potwierdzenie, iż wzorzec zachowuje certyfikowaną wartość gęstości przez cały okres ważności wzorca, podany w świadectwie materiału odniesienia.

Stabilność długoterminową heksanu monitorowano przez cały okres istnienia badanej partii materiału. Pomiary wykonywano w regularnych odstępach czasu. Do uzyskanych wyników dopasowano model liniowy, który następnie przetestowano pod kątem istnienia trendu liniowego. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono składową niepewności, związaną ze stabilnością długoterminową.

3.4. Stabilność krótkoterminowa

Stabilność krótkoterminowa jest to stabilność w warunkach transportu, które mogą znacznie różnić się od warunków przechowywania, panujących w laboratorium.

W celu przeanalizowania stabilności krótkoterminowej badane próbki poddano działaniu czterech czynników, mogących występować w warunkach transportu:

- wysoka temperatura,
- niska temperatura dodatnia,
- temperatura poniżej 0 °C,
- światło słoneczne.

Poprzez dopasowanie do otrzymanych wyników modelu liniowego, a następnie przeprowadzenie testu statystycznego na zachodzenie liniowego związku, przetestowano wpływ powyższych czynników na stabilność heksanu, a następnie wyznaczono składową niepewności, związaną ze stabilnością krótkoterminową.

4. PODSUMOWANIE

Niepewność wartości wielkości certyfikowanej u_{CRM} jest kombinacją wielu składowych [3]. Niepewność ta może być wyrażona następującym równaniem:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{stab}^2}, \quad (1)$$

gdzie:

- u_{char} – niepewność standardowa, związana z wyznaczeniem charakterystyki metrologicznej,
- u_{hom} – niepewność standardowa, związana z niejednorodnością partii materiału,
- u_{stab} – niepewność standardowa, związana ze stabilnością partii materiału.

Niejednorodność i niestabilność mogą wносить istotny wkład do niepewności wartości wielkości certyfikowanej, a wielkość tego wkładu decyduje o przydatności materiału odniesienia.

Przeprowadzone badania dostarczają informacji na temat wpływu niejednorodności i niestabilności heksanu na wartość niepewności wartości certyfikowanej gęstości. Uzyskane rezultaty potwierdzają, że heksan jest wzorcem dostatecznie jednorodnym i stabilnym, i może być stosowany do produkcji certyfikowanych materiałów odniesienia – ciekłych wzorców gęstości.

LITERATURA

1. PN-EN ISO 17034:2017-03 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.
2. PKN-ISO Guide 35:2018-02 Materiały odniesienia - Wytyczne dotyczące charakteryzowania oraz oceny jednorodności i stabilności.
3. JCGM 100:2008 GUM 1995 with minor corrections. Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement.
4. Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w polskiej administracji miar – Przewodnik, GUM, 2012.