

# Efekty udziału GUM w projekcie EMPIR 16RPT02 ALCOREF: rozszerzenie oferty o nowe certyfikowane materiały odniesienia – wodne wzorce etanolu

Results of GUM participation in EMPIR 16RPT02 ALCOREF project: GUM offer extended by new certified reference materials – ethanol aqueous solutions

Piotr Janko, Ewa Malejczyk, Michał Nawotka  
Główny Urząd Miar

Analizatory wydechu, przyrządy do pomiaru stężenia masowego alkoholu (etanolu) w powietrzu wydychanym, są wzorcowane w Polsce za pomocą wilgotnych wzorców gazowych wytwarzanych *in situ* w symulatorze wydechu z wodnych roztworów wzorcowych etanolu. Do wyznaczenia stężenia etanolu w wytworzonym wzorcu gazowym niezbędna jest znajomość wartości ułamka masowego etanolu w roztworze. Opisano przeznaczone do stosowania w symulatorach wydechu do wzorcowania i badania analizatorów wydechu nowe materiały odniesienia etanolu w roztworze wodnym, certyfikowane zgodnie z normą PN-ISO/IEC 17034:2017 i przewodnikiem PKN/ISO 35:2017 oraz zapewniające spójność pomiarową wartości certyfikowanej.

Breath alcohol analyzers are instruments for the determination of alcohol (ethanol) mass concentration in exhaled air. These instruments are calibrated in Poland using wet gas standards produced *in situ* from aqueous standard solutions in breath simulators. The value of the mass fraction of ethanol in solution is necessary to determine the concentration of ethanol in the produced gas standard. New reference materials of ethanol in an aqueous solution intended for use in breath simulators for calibration and testing of breath alcohol analyzers were described. They were certified following standard ISO 17034:2015 and Guide ISO 35:2017 ensuring traceability of certified values.

**Słowa kluczowe:** certyfikowane materiały odniesienia, wodne wzorce etanolowe, analizatory wydechu, projekt EMPIR

**Keywords:** certified reference materials, breath alcohol analyzers, aqueous ethanol standards, EMPIR project

## Wprowadzenie

Analizatory wydechu, czyli przyrządy do pomiaru stężenia masowego alkoholu w wydychanym powietrzu, są używane do kontroli trzeźwości przez policję i inne służby mające zapewnić przestrzeganie prawa. W powszechnym obiegu funkcjonują pod nazwą „alkometry”. Mimo tendencji spadkowej, wciąż w wielu wypadkach drogowych uczestniczą użytkownicy dróg będący pod działaniem alkoholu (w 2019 roku 9 % ogółu wypadków, w tym jako sprawcy 6,9 % ogółu) [1]. Aby zapewnić skuteczne egzekwowanie prawa, konieczne jest stosowanie urządzeń zapewniających miarodajne wyniki pomiarów stężenia alkoholu w wydychanym powietrzu. Ze względu na konsekwencje związane z wynikiem pomiaru ważne jest zapewnienie ich odpowiedniej dokładności. W Polsce analizatory wydechu są wzorcowane z użyciem wilgotnych wzorców gazowych, wytwarzanych *in situ* w symulatorach wydechu, w oparciu o prawo Henry’ego [2, 3].

Z prawa tego wynika, że w warunkach równowagi przy stałej temperaturze  $t$  stężenia w fazie gazowej i ciekłej pozostają w stałej relacji. Zgodnie z zaleceniem Międzynarodowej Organizacji Metrologii Prawnej (OIML) R126 [4], jako zależność wiążącą stężenia etanolu w fazie wodnej  $\gamma$  i w fazie gazowej  $\beta$  przyjmuje się tzw. równanie Dubowskiego:

$$\beta_t = 0,04145 \gamma_t e^{0,06583t} \quad (1)$$

Po przekształceniach można otrzymać równanie:

$$\beta_t = 0,04145 \left[ A_1 w + \sum_{k=2}^{12} A_k w^k + w \sum_{k=1}^6 B_k (t-20)^k + \left( \sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^{11} C_{j,k} w^{k+1} (t-20)^j \right) \right] e^{0,06583t} \quad (2)$$

w którym stężenie w wytworzonym wzorcu gazowym jest funkcją dwóch zmiennych niezależnych: temperatury generowania gazu  $t$  oraz ułamka masowego etanolu w roztworze  $w$ . Stąd wniosek, że do wyznaczenia stężenia  $\beta$  w wilgotnym wzorcu gazowym musi być znany ułamek masowy etanolu w roztworze. Czyli, do wytworzenia wzorca gazowego konieczne są wodne roztwory wzorcowe etanolu o znanej wartości ułamka masowego etanolu obarczonej jak najmniejszą niepewnością. Aby wyjść naprzeciw tej potrzebie podjęto działania w celu rozszerzenia swojej oferty. Wytwarzanie certyfikowanych materiałów odniesienia etanolu w wodzie do wzorcowania analizatorów wydechu zostało zapisane jako jedno z zadań w strategii Głównego Urzędu Miar. Realizacja tego zadania nastąpić miała w wyniku uczestnictwa GUM w projekcie ALCOREF w ramach Europejskiego Programu na Rzecz Innowacji i Badań w Dziedzinie Metrologii (EMPIR).

### Projekt EMPIR 16RPT02 ALCOREF

Program EMPIR [5] jest programem badawczym w ramach Programu Ramowego Unii Europejskiej na rzecz Badań i Rozwoju „HORYZONT 2020”. Program EMPIR, zarządzany przez EURAMET (Europejskie Stowarzyszenie Krajowych Instytucji Metrologicznych), jest przewidziany na 10 lat (2014–2023). Budżet programu to 600 mln EUR, w połowie finansowany przez państwa członkowskie i w połowie przez Komisję Europejską z zastosowaniem Art. 185 Traktatu. Program jest skierowany przede wszystkim do krajowych instytucji metrologicznych (NMI) i instytutów desygnowanych (DI), choć możliwy jest też udział innych instytucji naukowych. Główne cele programu to wsparcie europejskiego systemu badań i rozwoju, wdrożenie nowoczesnych rozwiązań pomiarowych i technologicznych, co ma zapewnić UE konkurencyjność w skali globalnej, zdrowie obywateli, trwałość i zrównoważony rozwój. Program EMPIR obejmuje szereg grup tematów, w ramach których realizowane są wspólne projekty (JRP): przemysł, środowisko, zdrowie, energia, metrologia podstawowa, normalizacja, potencjał badawczy, wzmocnienie efektów zakończonych projektów. Projekty realizowane w ramach modułu budowania potencjału badawczego (RPT) mają dać podstawy: spójnego, efektywnego, trwałego i zintegrowanego rozwoju europejskiego potencjału metrologicznego i zbudowanie możliwości badawczych w słabiej rozwiniętych NMI i DI.

Projekt 16RPT02 ALCOREF został zgłoszony w ramach modułu budowy potencjału badawczego wezwania z 2016 roku, a jego realizacja rozpoczęła się 1 września 2017 roku. Projekt przewidziany był na 3 lata, tj. do 31 sierpnia 2020 roku, ale na skutek komplikacji wywołanych pandemią COVID-19 został przedłużony

o 6 miesięcy, tj. do 28 lutego 2021 roku. Ogólnym celem projektu jest umożliwienie krajowym instytucjom metrologicznym lub instytutom desygnowanym zdobycia wiedzy potrzebnej do budowy ich potencjału badawczego w zakresie wytwarzania i wprowadzenia do swojej oferty nowych certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM). Są nimi wodne roztwory etanolu do wzorcowania analizatorów wydechu za pomocą wilgotnych wzorców gazowych etanolu. Podstawą do formułowania wymagań dla tych CRM jest zalecenie OIML R126-2012 [4]. W efekcie powstać ma nowa regionalna infrastruktura metrologiczna dotycząca CRM do celów kontroli poziomu alkoholu w powietrzu wydychanym.

Do realizacji projektu powołano konsorcjum, w którego skład wchodziło 11 podmiotów z 10 krajów, w tym 8 NMI/DI:

1. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) – Niemcy; DI w dziedzinie metrologii chemicznej (koordynator projektu – Dr Rosemarie Philipp),
2. Institutul National De Metrologie (INM-RO) – Rumunia,
3. Centro Español de Metrología (CEM) – Hiszpania,
4. Główny Urząd Miar (GUM) – Polska,
5. Institut za mjeriteljstvo Bosne i Hercegovine (IMBiH) – Bośnia i Hercegowina,
6. Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) – Francja,
7. Дирекција за мере и драгоцене метале (DMDM) – Serbia,
8. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Arastırma Kurumu (TUBITAK) – Turcja,
9. Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras (FTMC) – Litwa,
10. Independent Authority for Public Revenue (IAPR) – Grecja,
11. Uniwersytet Warszawski (UW) – Polska.

Projekt podzielony został na 5 pakietów roboczych (WP), w których aktywnie uczestniczył także GUM, w tym trzy techniczne.

Celem pakietu WP1 było osiągnięcie zdolności do wytwarzania metodą grawimetryczną CRM – wodnych roztworów etanolu, zgodnie z normą [6] i przewodnikami ISO serii 30 [7-9], zapewniając spójność pomiarową wartości certyfikowanych wielkości. Pakiet obejmował także opracowanie metod wyznaczania czystości etanolu – wielkości, której niepewność ma dominujący udział w budżecie niepewności procesu przygotowania CRM.

Pakiet WP2 obejmuje studium wykonalności certyfikowania wytworzonych roztworów wodnych etanolu jako CRM, czyli wdrożenie metody analitycznej do oznaczania etanolu w wodnym roztworze i zastosowanie jej do badania jednorodności oraz stabilności długo

i krótkoterminowej. Efektem WP2 są opracowane procedury wytwarzania i certyfikacji RM (w GUM opracowano dwie instrukcje postępowania [10 i 11]) oraz oznaczania etanolu (w GUM opracowano dwie instrukcje wzorcowania [12 i 13]).

W ramach pakietu WP3 odbyły się trzy porównania międzylaboratoryjne, w celu potwierdzenia kompetencji uczestników projektu w zakresie oceny czystości etanolu oraz wytwarzania i certyfikowania CRM. Pierwsze z nich było tylko wewnętrznym porównaniem w ramach projektu, a dwa następne zorganizowano w ramach TC-MC EURAMET jako oficjalnie zatwierdzone przez CCQM OAWG. Porównania EURAMET.QM-S13: *Comparison of value assigned forensic alcohol in water reference materials* oraz EURAMET.QM-S14: *Measurement capabilities for the quantification of ethanol in water* zostały zarejestrowane w bazie porównań kluczowych (KCDB BIPM). Na podstawie otrzymanych wyników możliwe jest staranie się o uzyskanie wpisów CMC w KCDB BIPM dotyczących wytwarzania CRM i oznaczania etanolu w roztworach wodnych.

Pakiet WP4 dotyczy oddziaływania projektu, czyli obejmuje transfer wiedzy i rozpowszechnianie informacji o projekcie i jego wynikach oraz szkolenia dla uczestników projektu w zakresie wytwarzania CRM i metod oznaczania etanolu. W ramach tego pakietu zostały

przedstawione przez pracowników GUM referaty i plakaty na konferencjach [15-19] i na spotkaniu podkomitetu TC17/SC7 OIML [20] oraz publikacja [21].

W ramach pakietu WP5 „Zarządzanie projektem” odbyło się szereg spotkań partnerów projektu oraz dostarczono dokumenty wymagane przez EURAMET: sprawozdania techniczne i finansowe.

## Rezultaty projektu uzyskane przez GUM

Materiały odniesienia (RM) są jednym z rodzajów wzorców pomiarowych i są ważnym elementem walidacji metod, zapewnienia spójności pomiarowej i ważności wyników w pomiarach chemicznych. Zgodnie z definicją RM to *materiał dostatecznie jednorodny i stabilny, jeżeli chodzi o określone właściwości, który przyjęto jako odpowiedni do zamierzonego jego wykorzystania w procesie pomiarowym*. Certyfikowany materiał odniesienia CRM to RM o *jednej lub wielu określonych właściwościach scharakteryzowanych przez metrologicznie poprawną procedurę, któremu towarzyszy certyfikat podający wartość określonej właściwości, związaną z nią niepewność oraz stwierdzenie o spójności pomiarowej* [6]. W dalszej treści artykułu przedstawiono wyniki uzasadniające, że wytwarzane CRM etanolu, spełniają wymagania powyższej definicji CRM oraz normy [6] i przewodników [7-9].



Rys. 1. Uczestnicy projektu ALCOREF na spotkaniu w połowie trwania projektu, w czerwcu 2019 roku, w Belgradzie (organizator DMDM)



## Wytwarzanie materiałów odniesienia

Wytwarzane są certyfikowane materiały odniesienia (CRM) – wodne roztwory etanolu przeznaczone do stosowania w symulatorach wydechu do wzorcowania i badania analizatorów wydechu. Dla zapewnienia definicyjnego wymogu, aby RM był *odpowiedni do zamierzonego jego wykorzystania w procesie pomiarowym*, poziomy zawartości etanolu w roztworach RM ustalono zgodnie z wymaganiami Zalecenia OIML R126 [4]. Przedstawia je tab. 1. Trzy „najważniejsze” poziomy wyróżniono w tabeli pogrubionym drukiem. Pierwsze dwa odpowiadają ustawowym poziomom definiującym stan po użyciu alkoholu i stan nietrzeźwości [22], a trzeci to podstawowe stężenie wymagane przez Zalecenie [4] w badaniach do zatwierdzenia typu. Zalecenie [4] stanowiło także podstawę do wyznaczenia docelowych niepewności rozszerzonych  $U_{trg}$  (rozumianych jako maksymalne dopuszczalne) certyfikowanej wartości ułamka masowego etanolu. Zastosowano przy tym popularną regułę 1/3, przyjmując niepewności docelowe  $U_{trg}$  jako 1/9 największych błędów dopuszczalnych (MPE) określonych w Zaleceniu [4]. Wyznaczone w ten sposób  $U_{trg}$  zostały zastosowane do określenia kryteriów akceptacji wyników uzyskanych w badaniach certyfikacyjnych. CRM są wytwarzane jako *powtarzalne partie* (p. 6.15 w [9]) zgodnie ze ściśle określoną procedurą. Produkcja CRM jest realizowana w *małych partiach* (p. 7.4.1.3 w [9]) po wpłynięciu zamówienia ze strony klienta.



Rys. 2. Stanowisko do grawimetrycznego wytwarzania RM i widok naczynia do ważenia etanolu

Tab. 1. Wykaz wytwarzanych wodnych roztworów wzorcowych etanolu (CRM)

Nr GUM	Ułamek masowy etanolu w roztworze (g/kg)	Odpowiadające stężenie masowe etanolu w wilgotnym wzorcu gazowym w 34 °C (z równania Dubowskiego) (mg/l)	Docelowa względna niepewność rozszerzona (%)	Docelowa niepewność rozszerzona (g/kg)
12.1	0,129 4	0,050	4,40	$5,8 \times 10^{-3}$
<b>12.2</b>	<b>0,258 8</b>	<b>0,100</b>	<b>2,20</b>	<b><math>5,8 \times 10^{-3}</math></b>
<b>12.3</b>	<b>0,647 0</b>	<b>0,250</b>	<b>0,89</b>	<b><math>5,8 \times 10^{-3}</math></b>
<b>12.4</b>	<b>1,035 2</b>	<b>0,400</b>	<b>0,56</b>	<b><math>5,8 \times 10^{-3}</math></b>
12.5	1,812	0,700	0,56	$1,0 \times 10^{-2}$
12.6	2,459	0,950	0,56	$1,4 \times 10^{-2}$
12.7	3,884	1,500	0,56	$2,2 \times 10^{-2}$
12.8	5,051	1,950	0,56	$2,8 \times 10^{-2}$

## Procedura wytwarzania materiałów odniesienia

Materiały odniesienia są wytwarzane z zastosowaniem procedury wagowej (grawimetrycznej), polegającej na zmieszaniu odważonych ilości, tzw. bezwodnego etanolu o wyznaczonej czystości i wody demineralizowanej

– gatunku 1 wg [23]. Procedura została oparta na stosowanej dotąd w GUM procedurze do wytwarzania roztworów do wzorcowania analizatorów wydechu [14]. Ze względu na lotność i higroskopijność etanolu jego ważenie odbywa się w zamkniętym naczyniu otwieranym wewnątrz zamkniętego pojemnika z wodą, dzięki żyłce przymocowanej do korka (rys. 2).



Rys. 3. Aplikacja wspomagająca produkcję CRM (LabView)

Roztwory przygotowywane są w 5 L lub 10 L pojemnikach HDPE, po czym są mieszane i pozostawione do następnego dnia.

Aplikacja wspomagająca wytwarzanie roztworów, napisana w środowisku LabView, została całkowicie przebudowana i rozszerzona o nowe funkcjonalności (rys. 3). Umożliwia ona obecnie równoległe wykonywanie wielu roztworów i monitorowanie stanu zaawansowania przygotowania każdego z nich, uwzględnia też bieżące sprawdzanie wag, których wyniki są automatycznie zapisywane w protokole z wytworzenia wzorca i w karcie kontrolnej w arkuszu Excel.

Przygotowane roztwory są konfekcjonowane do opakowań jednostkowych, tj. do butelek z HDPE o pojemności 1 L lub 0,5 L. Jako rezultat oceny ryzyka wdrożono działanie ograniczające ryzyko zmian składu roztworu podczas rozlewania do kolejnych butelek. Wprowadzono konfekcjonowanie z kompensacją strat etanolu do fazy nadpowierzchniowej i z ciągłym mieszaniem z zastosowaniem opracowanego układu przedstawionego na rys. 4. Zamiast świeżego powietrza z otoczenia wprowadza się do pojemnika z roztworem RM powietrze o tym samym stężeniu etanolu. Wykorzystuje się opisaną wyżej zasadę, na jakiej działają symulatory wydechu w oparciu o prawo Henry'ego. Bezprzewodowym przyciskiem jednocześnie uruchamiana jest pompa oraz otwierane są dwa elektrozawory. Przechodząc przez



Rys. 4 Układ dozowania CRM do opakowań jednostkowych



Rys. 5. Butelka z CRM i butelka umieszczona w torebce strunowej



pełniącą rolę naczynia barbotażowego płuczkę Dreschla z roztworem o tym samym stężeniu etanolu co dozowany, powietrze nasycane jest parami alkoholu i wprowadzane do pojemnika z roztworem konfekcjonowanym. Mieszadło magnetyczne zapewnia ciągłe mieszanie roztworu podczas dozowania do butelek [21, 24].

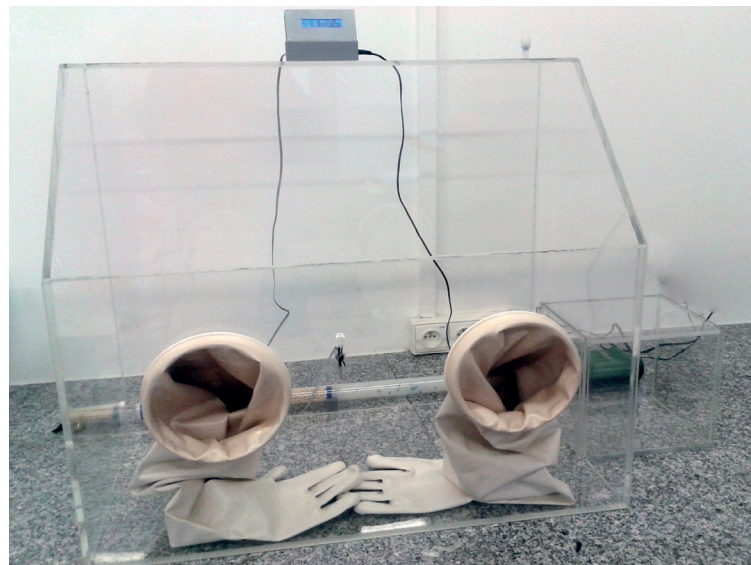
Butelki są zamykane nakrętką z pierścieniem samopłombującym, owijane folią *Parafilm*, następnie umieszczane w zgrzewanej aluminiowej torebce strunowej, aby uniknąć transpiracji przez polietylenowe ścianki podczas przechowywania (rys. 5).

Wytwarzanie RM, jako *powtarzalnych partii* zgodnie ze ściśle określoną procedurą, pozwala na wykorzystanie opisanych w dalszej części wyników z kampanii certyfikacyjnej (certification campaign) do kolejno wytwarzanych partii. Aby to jednak było możliwe, wymagana jest stała kontrola stabilności procesu produkcyjnego [9]. Jednorodność oraz wartość certyfikowana każdej partii są zatem weryfikowane przez pomiar gęstości. Do sprawdzenia jednorodności pobierane są dwie próbki na początku i na końcu konfekcjonowania roztworu. Wyniki pomiaru gęstości obu próbek są porównywane. Powinno być spełnione jedno z dwóch kryteriów: brak statystycznie istotnej różnicy (test dwustronny *t*-Studenta) lub różnica mniejsza niż niepewność pomiaru. Do sprawdzenia poprawności wartości certyfikowanej dodatkowo pobierana jest próbka wody użytej do przygotowania roztworu. Na podstawie różnicy gęstości wody i próbki roztworu, stosując międzynarodowe tablice alkoholometryczne

[25], wyznaczany jest ułamek masowy etanolu  $w_1$  i  $w_n$  w każdej z próbek [13]. Wartość średnia powinna być zgodna z wartością wynikającą z wyników ważenia  $w_{char}$  w granicach niepewności pomiaru. Kontrola ta została włączona do udokumentowanej procedury wytwarzania RM [10].

## Wyznaczanie czystości etanolu

Jak wspomniano wcześniej, do sporządzenia roztworu używa się etanolu o wyznaczonej uprzednio czystości. Wyznaczenie czystości etanolu jest warunkiem



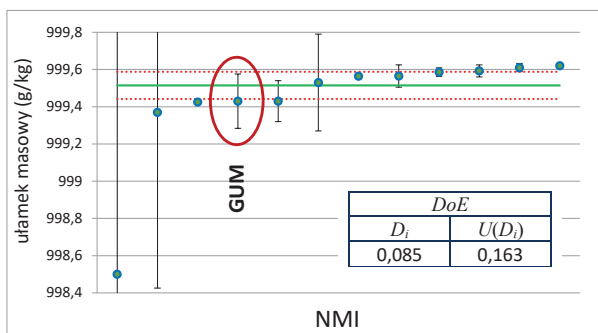
Rys. 6 Komora rękawicowa (sucha komora) wykonana w GUM

Tab. 2. Przykład zapisu wyników z kontroli produkcji (potwierdzających spełnienie wszystkich założonych kryteriów)

Kontrola produkcji -sprawdzenie jednorodności	$w_1$	1,8083 g/kg
	$w_n$	1,8059 g/kg
	$\Delta w =  w_n - w_1 $	0,0023 g/kg
	$t$	0,13
	<b>Kryteria akceptacji</b>	
	$\Delta w = \leq 0,01$ g/kg	TAK
	$t_{crit}(n-2, 0,05)$	2,10
	$t \leq t_{crit}(n-2, 0,05)$	TAK
	Partia jednorodna?	TAK
Kontrola produkcji - sprawdzenie poprawności	$w = (w_1 + w_n)/2$	1,8071 g/kg
	$ w - w_{char} $	0,0048 g/kg
	<b>Kryterium akceptacji</b>	
	$ w - w_{char}  \leq 0,01$ g/kg	TAK
	wartość certyfikowana poprawna?	TAK

koniecznym do zapewnienia spójności pomiarowej wartości certyfikowanej. Realizowane jest to poprzez pomiar gęstości na gęstościomierzu oscylacyjnym i obliczenie ułamka masowego etanolu z użyciem międzynarodowych tablic alkoholometrycznych [25]. Ze względu na dużą higroskopijność etanolu, otwarcie oryginalnego opakowania i pobranie próbki do naczynka oraz jego zamknięcie septą i kapsłem z użyciem kapsłownicy, odbywa się w zbudowanej w tym celu w GUM komorze rękawicowej (rys. 6), zapewniającej kontrolowane warunki suchej atmosfery ( $RH < 20\%$ ) [26].

Metoda pomiaru gęstości nie jest specyficzna dla etanolu, *a priori* zakłada, że jest to mieszanina dwuskładnikowa, a inne zanieczyszczenia niż woda są zanedbywalne. Z pomocą partnera w projekcie (Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego) potwierdzono, że to podejście jest uprawnione. Analiza zanieczyszczeń organicznych wykonana w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas potwierdziła, że są one zanedbywalne. Skoro jedynym istotnym zanieczyszczeniem jest woda, to oznaczenie wody i wyznaczenie czystości etanolu metodą bilansu mas jest powszechnie stosowaną alternatywą dla pomiaru bezpośredniego. Porównanie wyników czystości wyznaczonej na podstawie pomiaru gęstości z wynikami miareczkowania KF wskazuje na niewielki ujemny błąd systematyczny, który jednak nie podważa przydatności metody do zamierzonego zastosowania. Potwierdzeniem przydatności metody stosowanej przez GUM jest wynik uzyskany w organizowanym, w ramach projektu ALCOREF, porównaniu międzylaboratoryjnym. Jako wartość przypisaną w porównaniu  $w_{cv}$  przejęto średnią (odporną), wyznaczoną wg algorytmu A normy [27]. Do oceny rezultatu uzyskanego przez uczestnika zastosowano, wzorem porównań kluczowych BIPM, tzw. *stopień równoważności (DoE)*. Składają się nań dwa elementy: różnica między wynikiem uczestnika i wartością odniesienia  $D_i = w_i - w_{cv}$  oraz niepewność rozszerzona wyznaczenia tej różnicy  $U(D_i)$ . Wynik GUM przedstawiono na rys. 7. Ponieważ  $|D_i| < U(D_i)$ , to uzyskany przez GUM wynik należy uznać za zadowalający [28].



Rys. 7. Wyniki porównania wyznaczenia czystości etanolu

## Certyfikacja RM

Certyfikowanie RM przeprowadzono zgodnie z wytycznymi przewodnika ISO Guide 35 [9], co przedstawiono w dalszej części artykułu.

## Charakteryzowanie

Wielkością odtwarzaną przez RM jest ułamek masy etanolu w roztworze wodnym. Norma [6] i przewodnik [9] wymieniają cztery metody charakteryzowania RM w jednym laboratorium, czyli 4 sposoby przypisywania wartości wielkości. W przypadku opisywanego RM do przypisywania wartości ułamka masowego etanolu zastosowano sposób podany w p. 9.3.4. w [9] i p. 7.12.3 e) w [6]. Może być on traktowany jako szczególny przypadek metody polegającej na zastosowaniu procedury pomiarowej odniesienia [30], którą w tym wypadku jest procedura grawimetryczna. Przypisanie wartości  $w_{char}$  następuje na podstawie mas obu użytych składników, z uwzględnieniem korekcji wpływu siły wyporu powietrza na wskazania wag oraz czystości użytego etanolu, zgodnie ze wzorem:

$$w_{char} = w_c \left( 1 + f_{cv} \frac{(m_w^{r1} - m_w^{r0}) \left( 1 - \frac{\rho_p}{\rho_c} \right)}{(m_c^{r1} - m_c^{r0}) \left( 1 - \frac{\rho_p}{\rho_w} \right)} \right)^{-1} \quad (3)$$

gdzie:

$\rho_p, \rho_c, \rho_w$  – gęstości powietrza, etanolu i wody w warunkach ważenia (g/l),

$m_e^{r1}$  – wyniki ważenia naczynka z etanolem i pustego naczynka (g),

$m_w^{r1}$  – wyniki ważenia pojemnika z wodą i pustego pojemnika (g),

$f_{cv}$  – poprawka uwzględniająca wynikające z prawa Henry'ego straty etanolu do fazy nadpowierzchniowej w pojemniku i w butelce.

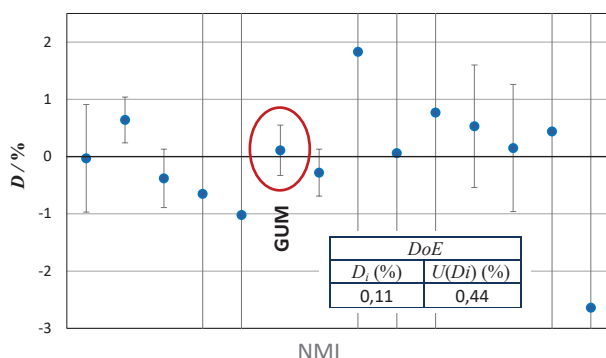
Względna niepewność standardowa pochodząca z charakteryzowania, wyznaczona jak w [14] wynosi 0,056 %. Główny udział w niepewności ma składowa związana z czystością etanolu i jej zmianami podczas ważenia.

Wstępne potwierdzenie kompetencji GUM do wytwarzania materiałów odniesienia i przypisywania wartości  $w_{char}$  wraz z jej niepewnością standardową złożoną  $u_c(w_{char})$  uzyskano z pomocą partnera w projekcie: BAM. W tym celu przygotowane w GUM roztwory zostały przesłane do BAM do analizy techniką chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo jonizacyjną (GC-FID). Wyniki potwierdzające bardzo dobrą zgodność przestawia tab. 3.

Tab. 3. Wyniki pomiarów w BAM roztworów przygotowanych w GUM

Identyfikacja	GUM wartość przypisana (g/kg)	BAM GC-FID		Odzysk (%)
		Wynik (g/kg)	Niepewność rozszerzona (g/kg)	
0.70.2018.07.06APJ	1,811 9	1,812 0	0,009 1	<b>100,0</b>
0.40.2018.07.19APJ	1,035 2	1,033 6	0,005 2	<b>99,8</b>
0.25.2018.07.06APJ	0,646 96	0,647 9	0,003 2	<b>100,1</b>

Ostatecznym potwierdzeniem kompetencji w tym zakresie jest wynik uzyskany w porównaniu międzylaboratoryjnym EURAMET.QM-S13. Wyniki porównania [31] opracowano z zastosowaniem analizy statystycznej z wykorzystaniem podejścia częstościowego [32] oraz bayesowskiego [33]. Na rys. 8 przedstawiono wyniki analizy wg podejścia częstościowego, analogicznie do przedstawienia wyników w porównaniu CCQM K-79 [34].



Rys. 8. Wyniki porównania EURAMET.QM-S13 (analiza częstościowa)

## Ocena jednorodności

Przewodnik [9] daje wskazówki, kiedy badanie jednorodności jest istotne, a kiedy nie, każda wyprodukowana partia musi być badana. Wodne roztwory wzorcowe etanolu są podane w p. 7.3 jako przykład sytuacji, gdy nie jest to konieczne.

Przeprowadzono ocenę jednorodności między opakowaniami jednostkowymi (butelkami), do których jest konfekcjonowany sporządzony roztwór. Ze względu na przewidziane zastosowanie i sposób użycia RM (tj. zużycie całej objętości RM zaraz po otwarciu butelki) oraz ze względu na charakter wodnego roztworu etanolu i zawarcie w dokumentacji CRM, w instrukcji postępowania z RM, wymogu starannego wymieszania przed otwarciem butelki, nie wykonano badania jednorodności wewnątrz opakowania i nie było też celowe wyznaczenie najmniejszej reprezentatywnej porcji RM.

Przygotowano partie roztworów po 10 butelek o pojemności 1 L, o następujących zawartościach etanolu: 0,129 g/kg, 0,259 g/kg, 0,670 g/kg, 1,035 g/kg i 5,051 g/kg, obejmujących cały zakres planowanych RM (w tym 3 najważniejsze wspomniane na początku). Butelki zostały ponumerowane zgodnie z kolejnością ich napełniania. Strategia pobierania próbek do badania jednorodności (p. 7.4.1, p. 7.4.3 w [9]) polegała na użyciu do badania wszystkich 10 butelek wytworzonego roztworu (tj. 100 % partii). Wymagania dla metody pomiarowej, co do odchylenia standardowego powtarzalności  $s_r$ , określone są równaniem (p. 7.5.1 w [9]):

$$\frac{s_r}{\sqrt{n_{al}}} \leq \frac{u_{trg}}{3} \quad (4)$$

gdzie  $n_{al}$  to liczba powtórzeń pomiaru.

Do oznaczania etanolu w roztworze zastosowano metodę polegającą na wytworzeniu wilgotnego wzorca gazowego z badanego roztworu na stanowisku GUM do wzorcowania analizatorów wydechu [3, 26] i pomiarze stężenia etanolu w wytworzonym gazie jednym z dwóch dowodowych analizatorów wydechu: Intox II EC/IR (Intoximeters Inc.) oraz Alcotest 9510 (Draeger) (rys. 9). Do wszystkich pomiarów dla danego poziomu zawartości etanolu stosowano ten sam kanał (tor) pomiarowy stanowiska, a wymiana roztworu na kolejny następowała po wykonaniu wszystkich 8. powtórzeń pomiaru dla danej butelki. Roztwory analizowano w kolejności losowej butelek (ponumerowanych zgodnie z kolejnością ich napełniania podczas konfekcjonowania), ale innej niż kolejność ich napełniania. Schemat sekwencji pomiarowej przedstawia rys. 10.





Rys. 9. Stanowisko GUM do wytwarzania wilgotnych wzorców gazowych etanolu

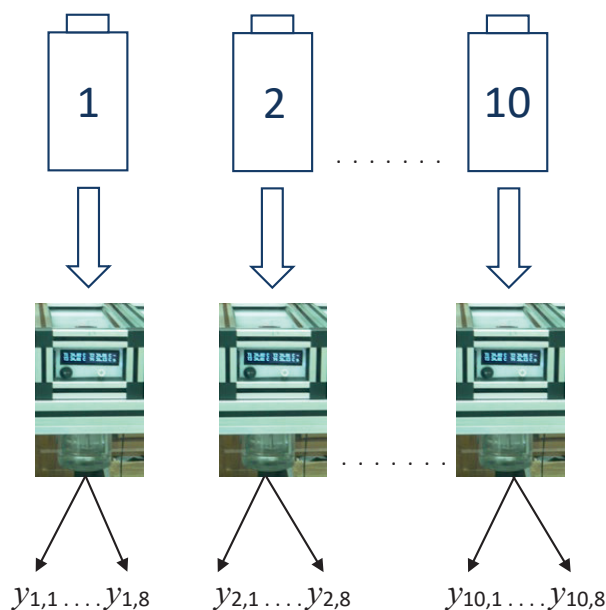
Przydatność metody do zamierzonego zastosowania (tj. badania jednorodności i stabilności) została potwierdzona w procesie walidacji. W tab. 4 zestawiono podstawowe parametry metody [12].

Tab. 4. Charakterystyka metody oznaczania etanolu

Parametr	Wartość wymagana	Wartość z walidacji	Spełnienie wymagań
LOD	$\leq 0,01$ g/kg	0,005 g/kg	Tak
LOQ	$\leq 0,05$ g/kg	0,02 g/kg	Tak
Powtarzalność ( $s_r$ )	$\leq 0,25$ % wzgl. w zakresie 0,25 g/kg do 5,05 g/kg	(0,2 – 0,25) %	Tak
Poprawność (odzysk)	(99 – 101) %	(99,5 – 101) %	Tak
Niepewność pomiaru	$\leq 1$ %	0,50 %	Tak

Tab. 5. Potwierdzenie poprawności wyników (metoda z zastosowaniem analizatora wydechu) [12]

ID	CRM BAM	Wyniki pomiarów GUM					Użyty analizator wydechu
	Stężenie masowe w 20 °C g/l	Ułamek masowy g/kg	Niepewność rozszerzona g/kg	Względna niepewność rozszerzona %	Wyznaczone stężenie masowe w 20 °C g/l	Odzysk %	
K-003	0,610 0 ± 0,000 6	0,611 1	0,002 5	0,40	0,610 0	100,0	Intox II EC/IR
K-001	1,029 3 ± 0,001 0	1,031 1	0,005 0	0,49	1,029 0	100,0	
K-006	1,820 0 ± 0,001 8	1,831 7	0,009 4	0,51	1,827 8	100,4	



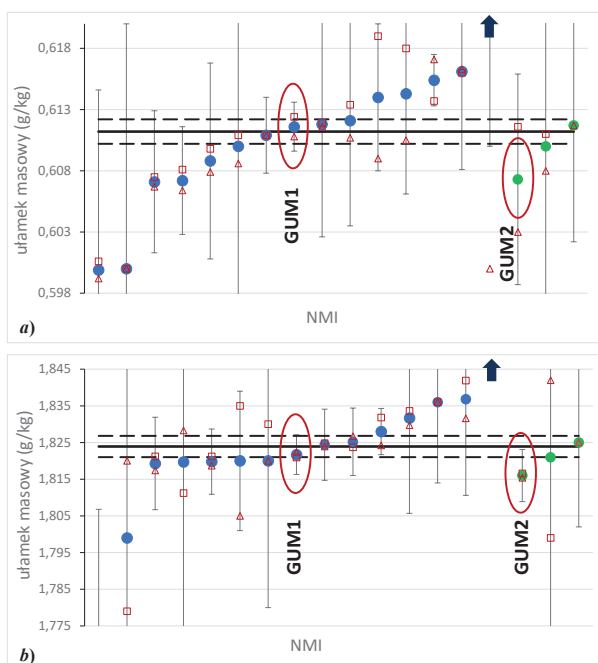
Rys. 10. Schemat sekwencji pomiarów do oceny jednorodności (na rysunku numery na butelkach oznaczają kolejność pomiarów, a nie kolejność napełniania)

Potwierdzono poprawność wyników uzyskanych zarówno metodą zastosowaną do badań certyfikacyjnych, jak i wcześniej wspomnianą metodą przeznaczoną do kontroli produkcji, analizując CRM wyprodukowane przez BAM. Wyniki zestawiono w tab. 5 i 6.

Tab. 6. Potwierdzenie poprawności wyników (metoda pomiaru gęstości) [13]

ID	CRM BAM	Wyniki pomiarów GUM				
	Stężenie masowe w 20 °C g/l	Ułamek masowy g/kg	Niepewność rozszerzona g/kg	Względna niepewność rozszerzona %	Wyznaczone stężenie masowe w 20 °C g/l	Odzysk %
K-003	0,610 0 ± 0,000 6	0,611 7	0,010	1,6	0,610 5	100,1
K-001	1,029 3 ± 0,001 0	1,026 4	0,010	1,0	1,024 3	99,5
K-006	1,820 0 ± 0,001 8	1,820 4	0,010	0,6	1,816 4	99,8

Zdolności pomiarowe w zakresie oznaczania etanolu w roztworze wodnym potwierdzono wynikiem uzyskanym w porównaniu międzylaboratoryjnym, organizowanym w ramach projektu jako oficjalne porównanie EURAMET.QM-S14. Wstępne rezultaty porównania przedstawiono na rys. 11 [35].



Rys. 11. Wyniki porównania EURAMET.QM-S14. a) poziom 0,61 g/kg b) poziom 1,82 g/kg. GUM1 - metoda wg [12], GUM2 - metoda wg [13]

Przy opracowaniu wyników pomiaru zastosowano procedurę opisaną poniżej.

- Obliczono wartości względne, dzieląc wskazanie analizatora przez stężenie we wzorcu gazowym:

$$y_{i,j,rel} = \frac{I_{i,j}}{\beta_{i,j}} \quad (5)$$

gdzie:

$I_{ij}$  – wskazania analizatora dla pomiaru  $j$  ( $j = 1...n$ ) w butelce  $i$  (gdzie  $i = 1...m$ ,  $i$  oznacza kolejność, w jakiej analizowane są butelki, a nie kolejność napełniania butelek),

$\beta_{ij}$  – stężenie masowe etanolu w wytworzonym wilgotnym gazie, obliczone z równania Dubowskiego.

- Obliczono wartości znormalizowane, dzieląc wartości względne przez wartość średnią:

$$y_{i,j,norm} = \frac{y_{i,j,rel} \cdot n \cdot m}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n y_{i,j,rel}} \quad (6)$$

- Obliczono wartość średnią dla każdej butelki:

$$\bar{y}_i = \frac{y_{i,j,norm} \cdot n}{\sum_{j=1}^n y_{i,j}} \quad (7)$$

- Wykonano test Grubbsa w celu wykrycia pojedynczej wartości odstającej  $\bar{y}_i$  dla poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ . Jeżeli wykryta wartość odstająca znajduje wyjaśnienie wynikające z przebiegu pomiarów, wynik odrzuca się.

- Sprawdzono, czy nie ma trendu wynikającego z kolejności wykonania pomiarów, czyli obliczono współczynniki kierunkowe prostej (linii trendu) stosując analizę regresji:

$$\bar{y} = b \cdot i + a \quad (8)$$

a następnie stosując dwustronny test  $t$ -Studenta zweryfikowano hipotezę o braku trendu:  $H_0: b = 0$ , wobec hipotezy alternatywnej  $H_1: b \neq 0$  ( $b$  – nachylenie prostej). W przypadku odrzucenia  $H_0$  dokonano

korekcji trendu pomiarowego. Skorygowane wartości  $\bar{y}'_i$  obliczono na podstawie wzoru:

$$\bar{y}'_i = \frac{y_i - a}{b \cdot i} \quad (9)$$

i po korekcji dryfu przyrządowego ponownie wykonano test Grubbsa w celu wykrycia pojedynczej wartości odstającej  $\bar{y}'_i$  dla poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ .

- f) Sprawdzono, czy nie ma trendu wynikającego z kolejności napełniania butelek, czyli obliczono współczynniki kierunkowe prostej (linii trendu) stosując analizę regresji:

$$\bar{y} = b \cdot k + a \quad (10)$$

gdzie:  $k$  oznacza numery butelek zgodnie z kolejnością ich napełniania, a następnie stosując dwustronny test  $t$ -Studenta zweryfikowano hipotezę o braku trendu:  $H_0: b = 0$ , wobec hipotezy alternatywnej  $H_1: b \neq 0$  ( $b$  – nachylenie prostej).

- g) Stosując jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) obliczono składową odchylenia standardowego, związaną ze zróżnicowaniem wyników między butelkami  $s_{bb}$ , zgodnie z p. 7.7.3, równanie (3) w [9]:

$$s_{bb} = \sqrt{\max\left(\frac{M_{\text{between}} - M_{\text{within}}}{n_0}, 0\right)} \quad (11)$$

gdzie:

$M_{\text{between}}$  – międzygrupowy średni kwadrat odchyień (zmiennosc między butelkami),

$M_{\text{within}}$  – wewnątrzgrupowy średni kwadrat odchyień (powtarzalność),

$n_0$  – liczba powtórzeń obliczona, zgodnie z p. B.1, równanie (B.4) w [9]:

$$n_0 = \frac{1}{a-1} \left( \sum_{i=1}^a n_i - \frac{\sum_{i=1}^a n_i^2}{\sum_{i=1}^a n_i} \right) \quad (12)$$

gdzie:

$a$  – liczba butelek,  $n_i$  – liczba powtórzeń dla butelki  $i$ . Wyznaczono wartość statystyki  $F$  oraz wartość krytyczną  $F_{\text{crit}}$  i stosując test  $F$  sprawdzono,

Tab. 7. Wyniki oceny jednorodności

Ułamek masowy etanolu (g/kg)	0,129 4	0,258 8	0,647 0	1,035 2	5,050 6
Zastosowany analizator	Intox II EC/IR				Alcotest 9510
Wartości odstające	0	0	1	0	0
Trend pomiarowy wykryto i skorygowano	Tak				Nie
$M_{\text{between}}$	0,000 000 180 8	0,000 000 415 6	0,000 002 087	0,000 006 728	0,000 174 59
$M_{\text{within}}$	0,000 000 301 7	0,000 000 451 0	0,000 001 585	0,000 003 851	0,000 079 58
$s_{bb}$ (g/kg)	0	0	0,000 24	0,000 57	0,003 4
$u'_{bb}$ (g/kg)	0,000 080	0,000 091	0,000 18	0,000 27	0,001 3
$s_r$ (g/kg)	0,000 55	0,000 67	0,001 3	0,002 0	0,008 9
$s_r / \sqrt{n_0}$ (g/kg)	0,000 19	0,000 23	0,000 43	0,000 66	0,003 2
$1/3 u_{\text{trg}}$ (g/kg)	0,000 96	0,000 96	0,000 96	0,000 96	0,004 7
Kryterium dla $s_r$ (4)	spełnione				spełnione
$F$	0,60	0,92	1,32	1,75	2,19
$F_{\text{kryt}}$	2,017	2,002	2,072	2,002	2,017
Kryterium $F < F_{\text{kryt}}$	spełnione	spełnione	spełnione	spełnione	nie spełnione
$u_{bb} = \max(s_{bb}, u'_{bb})$ (%)	0,062	0,035	0,037	0,055	0,068
$u_{bb} = \max(s_{bb}, u'_{bb})$ (g/kg)	0,000 080	0,000 091	0,000 24	0,000 57	0,003 4
$1/3 u_{\text{trg}}$ (g/kg)	0,000 96	0,000 96	0,000 96	0,000 96	0,004 7
Kryterium dla $u_{bb}$ ( $u_{bb} < 1/3 u_{\text{trg}}$ )	spełnione	spełnione	spełnione	spełnione	spełnione



czy spełniony jest warunek  $F < F_{crit}$  na poziomie ufności 95 %, w celu oceny, czy niejednorodność nie jest istotna statystycznie. Obliczono odchylenie standardowe powtarzalności  $s_r$ , zgodnie z p. C.1, równanie (C.3) w [9]:

$$s_r = \sqrt{M_{within}} \quad (13)$$

i sprawdzono, czy spełniony jest warunek równania (4). Obliczono w alternatywny sposób, przewidziany dla metod o niewystarczającej precyzji, składową niepewności w postaci (p. 7.8 i p. C.2, równanie (C.6) w [9]):

$$u'_{bb} = \sqrt{\frac{M_{within}}{n_0}} \sqrt{\frac{2}{v_M}} \quad (14)$$

gdzie  $v_M$  oznacza liczbę stopni swobody.

- h) Jako oszacowanie niepewności standardowej, wynikającej z niejednorodności  $u_{hom}$ , przyjęto większą z wartości  $u'_{bb}$  oraz  $s_{bb}$  (zgodnie z zaleceniem w p. C.2 w [9]):

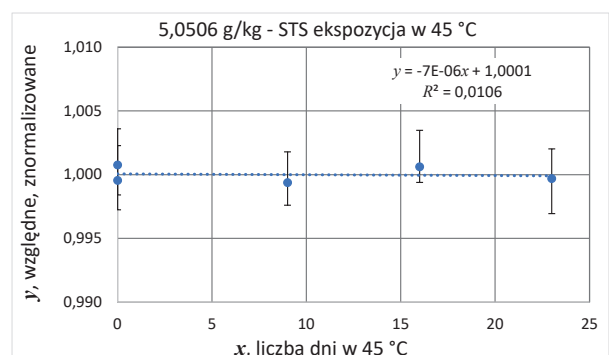
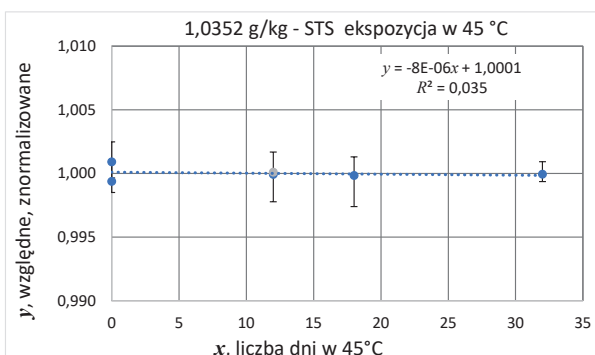
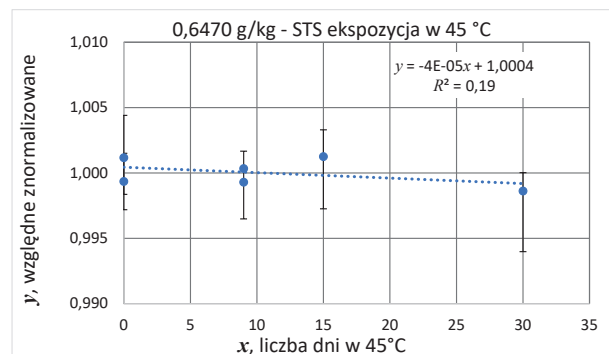
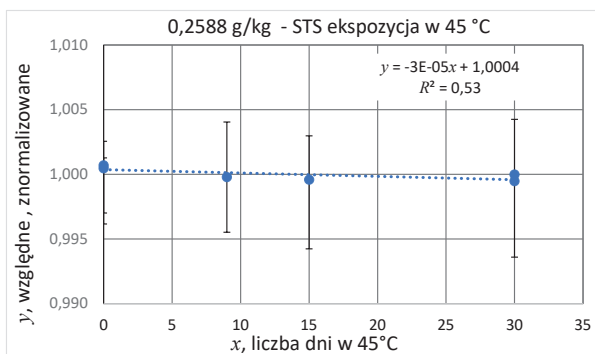
$$u_{hom} = \max(s_{bb}, u'_{bb}) \quad (15)$$

Wyniki przeprowadzonej w opisany wyżej sposób oceny jednorodności podsumowano w tab. 7.

Nie stwierdzono trendu wynikającego z kolejności napełniania butelek. Wyniki oceny jednorodności potwierdziły, że nie ma znaczącej niejednorodności między butelkami. Ustalone kryteria dla  $s_r$  i  $u_{bb}$  zostały spełnione. Tak wyznaczone wartości  $u_{bb}$  uwzględniono jako składowe  $u_{hom}$  w budżecie niepewności wartości certyfikowanej. Składowa niepewności związana z niejednorodnością jest wprawdzie mała w porównaniu do niepewności docelowej  $u_{trg}$ , ale jako że nie jest spełniony warunek  $u_{bb} < 1/3 u_{char}$ , nie można jej zaniedbać.

## Ocena stabilności krótkoterminowej

Badanie stabilności krótkoterminowej (STS) wykonano w celu wykrycia niestabilności w warunkach transportowania. Test miał na celu wykazanie, że transport nie wpływa znacząco na ułamek masowy etanolu w roztworze i nie jest konieczne uwzględnianie składowej niepewności związanej ze stabilnością krótkoterminową w budżecie niepewności wartości certyfikowanych ([9] p. 8.3.4.1. Uwaga). Do badań STS wybrano 4 poziomy zawartości etanolu: 0,2588 g/kg, 0,6470 g/kg, 1,0352 g/kg oraz 5,0506 g/kg, reprezentatywne dla



■ Rys. 12. STS – względna zmiana zawartości etanolu w zależności od czasu ekspozycji

Tab. 8. STS – wyniki analizy regresji

Ułamek masowy etanolu (g/kg)	0,258 8	0,647 0	1,035 2	5,050 6
Zastosowany analizator	Intox II EC/IR			Alcotest 9510
Trend pomiarowy wykryty i skorygowany	Tak			Nie
$b$ (%)	-0,002 6	-0,004 2	-0,000 78	0,000 65
$s_b$ (%)	0,001 2	0,004 4	0,002 4	0,003 7
$ t $	2,12	0,96	0,33	0,18
$t_{kryt}$	2,78	2,78	3,18	3,18
Kryterium $ t  < t_{kryt}$	spełnione	spełnione	spełnione	spełnione

zakresu planowanych CRM. Roztwory sporządzono analogicznie jak w przypadku badań do oceny jednorodności, przy czym butelki umieszczono w aluminiowych torebkach strunowych.

Zastosowano izochroniczny plan badania: roztwory przechowywano w warunkach odniesienia (2 °C do 8 °C w lodówce), a następnie kolejne butelki przenoszono w warunki ekspozycji (45 °C w cieplarni laboratoryjnej Binder) na około 1, 2, 4 tygodnie, pozostawiając dwie z nich w warunkach odniesienia (czas ekspozycji = 0 tygodni). Po ekspozycji w temperaturze 45 °C butelki z roztworem o danej zawartości etanolu analizowano tego samego dnia w jednej serii analiz, co pozwoliło wyeliminować wpływ niedostatecznej odtwarzalności metody pomiarowej. Podczas eksperymentu przestrzegano zasady, aby kolejność wynikająca z czasu ekspozycji nie była zgodna z kolejnością napełniania butelek, a kolejność mierzonych butelek była różna od kolejności napełniania butelek i kolejności wynikającej z czasu ekspozycji.

Przy opracowaniu wyników pomiaru zastosowano następującą procedurę.

- Wykonano obliczenia w sposób opisany przy ocenie jednorodności w p. od a) do f).
- Sprawdzono, czy nie ma trendu wynikającego z czasu ekspozycji, obliczając współczynniki kierunkowe prostej (linii trendu) przy użyciu analizy regresji:

$$\bar{y} = b \cdot t_d + a \quad (16)$$

gdzie  $t_d$  oznacza czas ekspozycji wyrażony liczbą dni. Stosując dwustronny test  $t$ -Studenta zweryfikowano hipotezę o braku trendu:  $H_0: b = 0$ , wobec hipotezy alternatywnej  $H_1: b \neq 0$  ( $b$  – nachylenie prostej).

Brak podstaw do odrzucenia  $H_0$  stanowiło podstawę do uznania braku wpływu warunków transportu na

wartość ułamka masowego etanolu w roztworze. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 12 i zestawiono w tab. 8.

Wyniki testu  $t$ -Studenta wykazują, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej, że nachylenie  $b = 0$ . Zatem przyjęto, że RM są stabilne w warunkach transportu. Wyniki oceny STS wykazały, że transport nie wpływa znacząco na ułamek masowy etanolu w roztworze i nie jest konieczne uwzględnianie składowej niepewności związanej ze stabilnością krótkoterminową w budżecie niepewności wartości certyfikowanych. Jako maksymalny czas transportu przyjęto 2 tygodnie.

### Ocena stabilności długoterminowej

Badanie stabilności długoterminowej (LTS) wykonano w celu wykrycia niestabilności w czasie przechowywania. Według danych literaturowych roztwory wodne etanolu są materiałem stabilnym w czasie [35-39]. Do badań LTS wybrano te same 4 poziomy zawartości etanolu co do badań STS. Roztwory sporządzono analogicznie i zastosowano także izochroniczny plan badania. Roztwory przechowywano w warunkach odniesienia (od 2 °C do 8 °C), a następnie przenoszono w warunki ekspozycji (warunki otoczenia) na około 3, 6, 9, 12 miesięcy, pozostawiając dwa z nich w warunkach odniesienia (czas ekspozycji = 0 miesięcy). Po ekspozycji w temperaturze pokojowej butelki z roztworem o danej zawartości etanolu analizowano tego samego dnia w jednej serii analiz. Zasady pomiarów były analogiczne jak w przypadku oceny STS. Kolejność wynikająca z czasu ekspozycji nie była zgodna z kolejnością napełniania butelek, a kolejność mierzonych butelek była różna od kolejności napełniania butelek i kolejności wynikającej z czasu ekspozycji. Butelki o czasie ekspozycji 12 miesięcy były analizowane bezpośrednio po sobie.

Przy opracowaniu wyników pomiaru zastosowano procedurę jak poniżej.

- Sprawdzono, czy wartości średnie  $\bar{y}_0$  i  $\bar{y}_{12}$  z pomiarów roztworów przechowywanych w warunkach odniesienia i w temperaturze pokojowej przez 12 miesięcy różnią się istotnie (dwustronny test  $t$ -Studenta).
- Wykonano obliczenia w sposób opisany przy ocenie STS w p. a).
- Sprawdzono, czy nie ma trendu wynikającego z czasu przechowywania, obliczając współczynniki kierunkowe prostej (linii trendu) stosując analizę regresji:

$$\bar{y} = b \cdot t_m + a \quad (17)$$

gdzie  $t_m$  oznacza czas ekspozycji wyrażony liczbą miesięcy. Stosując dwustronny test  $t$ -Studenta zweryfikowano hipotezę o braku trendu:  $H_0: b = 0$ , wobec hipotezy alternatywnej  $H_1: b \neq 0$  ( $b$  – nachylenie prostej).

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 13 i zestawiono w tab. 9.

Wyniki testu  $t$ -Studenta wykazują, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej, że nachylenie  $b = 0$ . Wyniki oceny LTS wykazały, że nie ma wpływu czasu na materiał w warunkach przechowywania (temperatura pokojowa) w ciągu 12 miesięcy.

Składowa niepewności przypisana do niestabilności w trakcie przechowywania  $u_{LTS}$  została obliczona ze

wzoru (18) (zgodnie z p. 8.7.3, równanie (10) w [9]) dla okresu ważności certyfikatu  $t_{cert} = 6$  miesięcy. Wyznaczone niepewności  $u_{LTS}$  spełniają przyjęte kryteria. Składowa ta ( $u_{stab}$ ) została następnie uwzględniona w budżecie niepewności wartości certyfikowanej.

$$u_{stab} = u_{LTS} = s_b \cdot t_{cert} \quad (18)$$

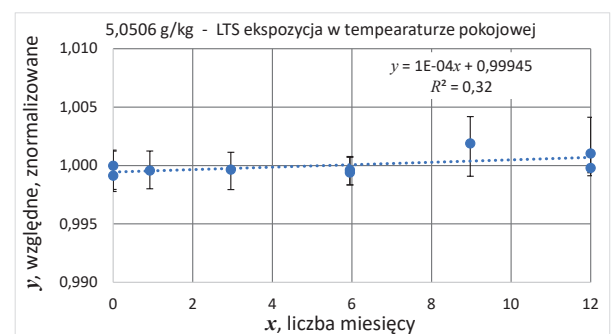
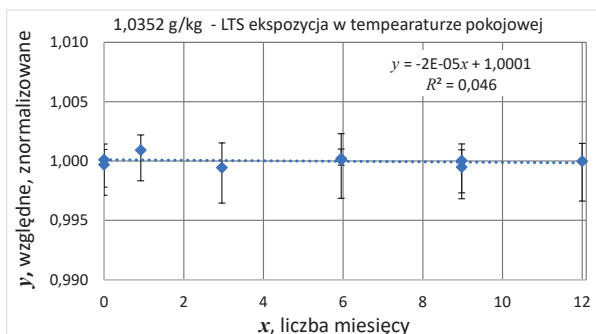
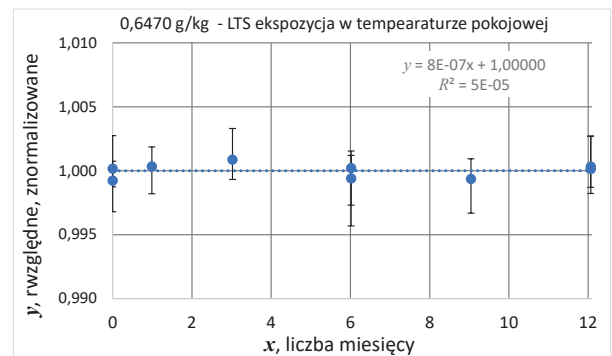
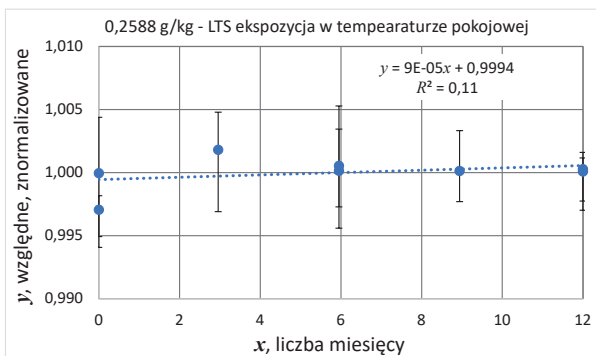
gdzie  $s_b$  to odchylenie standardowe współczynnika regresji  $b$  obliczone ze wzoru:

$$s_b = \sqrt{\frac{\left(\frac{n}{n-2}\right) \sum_{i=1}^n (x_i - a - b \cdot t_i)^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}} \quad (19)$$

gdzie  $n$  to liczba butelek.

## Monitorowanie stabilności

Oprócz oceny stabilności, dokonanej w ramach kampanii certyfikacyjnej, wymagane jest też jej monitorowanie. Przyjęty sposób postępowania przewiduje sprawdzenie 1 raz na pół roku, przez porównanie aktualnie wytworzonego CRM z CRM pozostawionym w tym celu 6 miesięcy wcześniej. Oznaczenie etanolu odbywa się metodą z użyciem analizatora wydechu [12]. Do oceny wyniku stosowane jest kryterium przedstawione w równaniu poniżej (zgodnie z p. 8.10.3.2 równanie (11) w [9]):



Rys. 13. LTS – względna zmiana zawartości etanolu w zależności od czasu przechowywania



Tab. 9. LTS – wyniki badania stabilności podczas przechowywania

Ułamek masowy etanolu (g/kg)	0,258 8	0,647 0	1,035 2	5,050 6
Zastosowany analizator	Intox II EC/IR			Alcotest 9510
$y_0$	0,999 951	1,002 083	1,000 712	0,999 976
$y_{12}$	1,000 087	1,002 470	1,002 058	1,001 033
$ t $	0,18	0,60	0,47	1,49
$t_{kryt}(2n-2; 0,05)$	2,14	2,14	2,14	2,14
Kryterium $ t  < t_{kryt}$	spełnione	spełnione	spełnione	spełnione
Trend pomiarowy wykryty i skorygowany	Nie	Tak	Tak	Nie
$b$ (%)	0,009	0,000 08	-0,002	0,010
$s_b$ (%)	0,011	0,004 3	0,003 7	0,005 7
$ t $	0,87	0,02	0,58	1,82
$t_{kryt}(n-2, 0,05)$	2,45	2,36	2,36	2,36
Kryterium $ t  < t_{kryt}$	spełnione	spełnione	spełnione	spełnione
$u_{LTS} = s_b \cdot t_{cert}$ (%)	0,064	0,026	0,022	0,034
$u_{LTS} = s_b \cdot t_{cert}$ (g/kg)	0,000 17	0,000 17	0,000 23	0,001 7
Kryterium $u_{LTS} < 1/3 u_{trg}$	spełnione	spełnione	spełnione	spełnione

$$|w_{CRM} - w_{mon}| \leq k \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2} \quad (20)$$

gdzie:

$w_{CRM}$  – wartość certyfikowana w badanym RM,

$w_{mon}$  – wynik pomiaru w punkcie monitorowania stabilności,

$k = 2$  – współczynnik rozszerzenia,

$u_{CRM}, u_{mon}$  – niepewności standardowe związane z wartością certyfikowaną i wynikiem pomiaru w punkcie monitorowania stabilności.

## Wartość certyfikowana

Zgodnie z definicją wartość certyfikowana to wartość przypisana do właściwości materiału odniesienia, której towarzyszy stwierdzenie o niepewności i spójności pomiarowej, określona w certyfikacie materiału odniesienia [6]. Przypisanie wartości do właściwości i określenie jej niepewności następuje w procesie połączenia wyników uzyskanych w badaniach jednorodności i stabilności z wynikami charakteryzowania [9]. Liczbowo wartość certyfikowana ułamka masowego etanolu  $w_{CRM}$  jest równa wartości wynikającej z charakteryzowania  $w_{char}$ .

## Przypisanie niepewności wartości certyfikowanej

Niepewność wartości certyfikowanej została wyznaczona zgodnie z prawem propagacji niepewności [40 i 41]. Przy wyznaczaniu niepewności posłużono się równaniem pomiaru (zgodnie z 10.2 w [9]):

$$w_{CRM} = w_{char} + \delta_{hom} + \delta_{stab} \quad (21)$$

gdzie:

$\delta_{hom}$  – poprawka uwzględniająca błąd wynikający z niejednorodności,

$\delta_{stab}$  – poprawka uwzględniająca wpływ niestabilności w warunkach przechowywania,

$$u(w_{CRM}) = \sqrt{u^2(w_{char}) + u^2(\delta_{hom}) + u^2(\delta_{stab})} \quad (22)$$

co również można zapisać w postaci (zgodnie z 10.2 w [9]):

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{stab}^2} \quad (23)$$

gdzie:

$u(w_{char})$  lub  $u_{char}$  – niepewność standardowa wartości ułamka masowego etanolu w roztworze sporządzonym metodą wagową,

$u(\delta_{hom})$  lub  $u_{hom}$  – składowa niepewności określona w wyniku oceny jednorodności,

$u(\delta_{\text{stab}})$  lub  $u_{\text{stab}}$  – składowa niepewności określona w wyniku oceny stabilności.

W całym zakresie zawartości etanolu przyjęto wartości niepewności:

$$u_{\text{CRM}} = \max(0,001 \cdot w_{\text{CRM}}; 0,00024) \text{ g/kg} \quad (24)$$

Niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia  $k = 2$  oblicza się ze wzoru:

$$U_{\text{CRM}} = k \cdot u_{\text{CRM}} \quad (25)$$

W tab. 10 podano wartości składowych niepewności, wyznaczoną niepewność standardową złożoną i niepewność rozszerzoną dla 4 poziomów zawartości etanolu. Osiągnięta względna niepewność rozszerzona w zakresie

od 0,258 8 g/kg do 5,050 6 g/kg wynosi  $\leq 0,2 \%$ , czyli jest znacząco niższa niż wymagana w tab. 1.

Dla porównania w tab. 11 zestawiono zdolności pomiarowe instytucji metrologicznych posiadających wpisy CMC dla CRM etanolu w bazie porównań kluczowych Międzynarodowego Biura Miar. Jak widać jedynie BAM uzyskał wpis CMC w KCDB, o niższej niepewności, ale tylko dla jednego poziomu zawartości etanolu. Wiele CMC nie spełnia wymagań przedstawionych dla niepewności docelowej w tab. 1. Ponadto, albo objętości nie są odpowiednie do stosowania w symulatorach, albo mimo wpisów w KCDB próżno ich szukać w obecnej ofercie NMI. Na tym tle uzyskana względna niepewność rozszerzona na poziomie 0,2 % jest dobrym osiągnięciem.

Tab. 10. Wyznaczone niepewności wartości certyfikowanych

w (g/kg)	Niepewność względna (%)					Niepewność (g/kg)				
	$u_{\text{char}}$	$u_{\text{hom}}$	$u_{\text{LTS}}$	$u_{\text{CRM}}$	$U_{\text{CRM}} (k=2)$	$u_{\text{char}}$	$u_{\text{hom}}$	$u_{\text{LTS}}$	$u_{\text{CRM}}$	$U_{\text{CRM}} (k=2)$
0,258 8	0,056	0,035	0,064	0,092	<b>0,18</b>	0,000 14	0,000 091	0,000 17	0,000 24	<b>0,000 48</b>
0,647 0	0,056	0,037	0,026	0,072	<b>0,14</b>	0,000 36	0,000 24	0,000 17	0,000 47	<b>0,000 93</b>
1,035 2	0,056	0,055	0,022	0,082	<b>0,16</b>	0,000 58	0,000 57	0,000 23	0,000 85	<b>0,001 7</b>
5,050 6	0,056	0,068	0,034	0,095	<b>0,19</b>	0,002 83	0,003 4	0,001 7	0,004 8	<b>0,009 6</b>

Tab. 11. Zdolności pomiarowe NMI/DI dla CRM etanolu w KCDB BIPM

NMI/DI	Ułamek masowy (g/kg)	Względna niepewność rozszerzona (%)	Objętość (L)	Identyfikacja
Niemcy, BAM	1,02 do 1,04	0,1	4,15	BAM-K001
Peru, INCAL	0,5 do 5	1 do 3	0,5	MRC 018, MRC 019, MRC 029, MRC 030, MRC 031
Brazylia, INMETRO	0,5 do 5	1,4	0,5	CRM MRC01
Egipt, NIS	0,2 do 5	0,7 do 1,8	b. d.	NIS-CRM-ORG-01, NIS-CRM-ORG-02
RPA, NMISA	0,05 do 5	1 do 7	0,05; 0,5 i 1	NML-ORG-001
Argentyna, INTI	0,2 do 5	1 do 1,6	b. d.	b. d.
UK, LGC	0,20 do 2,00	0,3 do 3	0,025; 0,050	ERM AC401, AC402 AC403, AC409
Chiny, NIM	0,8	3	b. d.	BW3449
Francja, LNE	0,13 do 8	0,8 to 3,3	1 i 5	b. d.
Australia, NMIA	0,6 do 5	1	0,5	ETOH-YY-01, -02, -03, -04, -05
Rosja, VNIIM	0,1 do 6	0,5	b. d.	PRM SRM 07.22.001
USA, NIST	0,2 do 3	0,8 do 4	1,2 ml	SRM 2891, SRM 2892, SRM 2893, SRM 2894, SRM 2895, SRM 2896, SRM 1828

## Spójność pomiarowa wartości certyfikowanej

Spójność pomiarowa jest warunkiem zapewnienia porównywalności wyników pomiarów [9]. Norma [6] wymaga, aby przy produkcji CRM była ustanowiona spójność pomiarowa wartości certyfikowanych zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025 [43], a producent RM (RMP) przedstawił dowody jej zapewnienia. RMP może ją zapewnić stosując zwalidowane procedury pomiarowe, wzorcowane wyposażenie pomiarowe i zapewniając właściwe warunki lub poprzez weryfikację z użyciem materiału o znanej wartości [9].

Spójność pomiarowa jest *właściwością wyniku pomiaru, przy której wynik może być powiązany z odniesieniem*. Odniesieniem może być definicja jednostki miary poprzez jej praktyczną realizację, procedura pomiarowa zawierająca jednostkę miary lub wzorzec pomiarowy [44]. Certyfikowana wartość wielkości i jej niepewność są kombinacją wyników wielu pomiarów, które powinny spełniać wymagania odnośnie spójności pomiarowej. Sposób formułowania deklaracji nt. spójności pomiarowej wartości certyfikowanej zależy od typu menzurandu i podejścia zastosowanego do certyfikacji [45 i 46].

W przypadku omawianych CRM etanolu zapewniona jest spójność pomiarowa poprzez odniesienie do państwowego wzorca masy (przez zastosowanie wzorcowanych w GUM wag lub wzorców masy) oraz do państwowego wzorca gęstości (przez zastosowanie wzorcowanego w GUM gęstościomierza oscylacyjnego).

## Podsumowanie

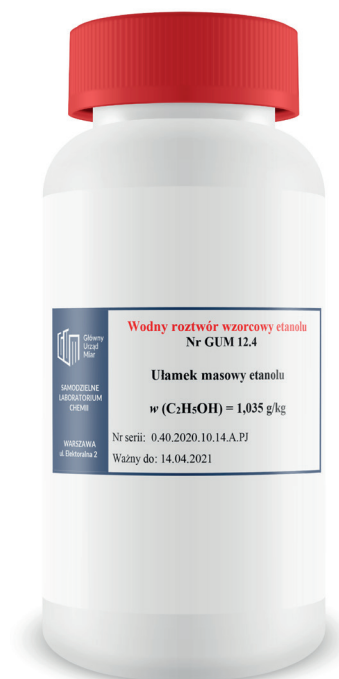
Przedstawiono rezultaty uzyskane przez GUM w ramach uczestnictwa w projekcie 16RPT02 EMPIR ALCOREF. Założone cele zostały osiągnięte. Potwierdzono przydatność metody, opartej na pomiarze gęstości do określania czystości etanolu, z użyciem międzynarodowych tablic alkoholometrycznych [25]. Mimo stwierdzenia niewielkiego ujemnego błędu systematycznego dla tej metody, nie podważa to jej przydatności, co potwierdził wynik uzyskany w porównaniu międzylaboratoryjnym dla uczestników projektu.

Wybrana strategia charakteryzowania na podstawie wagowego przygotowania RM zapewnia spójność pomiarową wartości certyfikowanej. W ramach kampanii certyfikacyjnej wykonano badania jednorodności i stabilności materiału. Wyniki oceny jednorodności potwierdziły, że nie ma znaczącej niejednorodności między opakowaniami jednostkowymi (butelkami). Wyznaczone wartości składowej niepewności przypisanej niejednorodności między butelkami spełniają założone kryteria i zostały uwzględnione w budżecie niepewności wartości certyfikowanych. Wyniki badania stabilności

krótkoterminowej potwierdziły, że warunki transportu nie mają wpływu na wartość certyfikowaną w ciągu czterech tygodni, więc nie jest wymagane zwiększenie niepewności wartości certyfikowanych. Jako najdłuższy dopuszczalny okres transportu RM przyjęto dwa tygodnie. Wyniki badania stabilności długoterminowej potwierdziły, że nie ma znaczącej niestabilności spowodowanej warunkami przechowywania przez okres 12 miesięcy. Zdecydowano o sześciomiesięcznym okresie ważności świadectwa CRM, składowa niepewności związana z niestabilnością podczas przechowywania została wyznaczona dla tego okresu i uwzględniona w budżecie niepewności wartości certyfikowanej.

Niepewność wartości certyfikowanej została wyznaczona z uwzględnieniem trzech podstawowych składowych. Wartość niepewności spełnia kryteria ustanowione dla niepewności docelowej. Kompetencje w zakresie wytwarzania i przypisywania wartości właściwości CRM zostały potwierdzone wynikiem uzyskanym w porównaniu EURAMET QM-S13, a kompetencje do oznaczania etanolu w roztworach wodnych wynikiem uzyskanym w porównaniu EURAMET QM-S14. Stanowią one podstawę umożliwiającą wnioskowanie o uzyskanie wpisów CMC w KCDB BIPM.

Opracowane materiały odniesienia są odpowiednie do przewidywanego zastosowania. W rezultacie udziału GUM w projekcie oferta GUM została rozszerzona o nowe certyfikowane materiały odniesienia, wodne roztwory wzorcowe etanolu.



■ Rys. 14. Opakowanie z etykietą CRM



## Bibliografia

- [1] Symon E.: Wypadki drogowe w Polsce w 2019 roku. Komenda Główna Policji, Biuro Ruchu Drogowego, 2020.
- [2] Dubowski K. M.: Breath-Alcohol Simulators, Scientific Basis and Actual Performance. *J. Anal. Toxicol.* vol. 3 (1979), s. 177-182.
- [3] Janko P., Kordulasiński R., Wasilewska J., Lenard E.: Wzorcownie analizatorów wydechu. *Biuletyn GUM* nr 2 (2018), s. 16-25.
- [4] OIML R126:2012 International Recommendations. Evidential breath analyzers.
- [5] European Metrology Programme for Innovation and Research (EMPIR) <https://www.euramet.org/research-innovation/research-empir/> (dostęp: 30.10.2020).
- [6] PN-EN ISO 17034:2017 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.
- [7] ISO Guide 30:2015 Reference materials – Selected terms and definitions.
- [8] PKN-ISO Guide 31:2018-02 Materiały odniesienia – Zawartość certyfikatów, etykiet i dokumentacji towarzyszącej.
- [9] PKN-ISO Guide 35:2018-02 Materiały odniesienia – Wytyczne dotyczące charakteryzowania oraz oceny jednorodności i stabilności.
- [10] Postępowanie przy wytwarzaniu certyfikowanych materiałów odniesienia – etanolu w roztworze wodnym (IP1-EBA), GUM, 2019.
- [11] Postępowanie przy certyfikacji materiałów odniesienia etanolu w roztworze wodnym (IP2-EBA), GUM, 2019.
- [12] Oznaczanie etanolu w dwuskładnikowych roztworach wodnych z zastosowaniem analizatora wydechu (IW3-EBA), GUM 2020.
- [13] Oznaczanie etanolu w dwuskładnikowych roztworach wodnych na podstawie pomiaru gęstości (IW4-EBA), GUM 2020.
- [14] Janko P., Kordulasiński R., Wasilewska J., Lenard E.: Wodne roztwory wzorcowe etanolu do wzorcowania analizatorów wydechu sporządzane metodą wagową. *Biuletyn GUM* nr 3-4 (2017), s. 17-27.
- [15] Janko P.: Udział Głównego Urzędu Miar w projekcie badawczym 16RPT02 ALCOREF „Certyfikowane materiały odniesienia etanolu w wodzie” w Ramach Europejskiego Programu EMPIR. 8 Konferencja Jakość w Chemii Analitycznej, 22-24.11. 2017, Mory.
- [16] Janko P.: Certyfikowane materiały odniesienia etanolu w wodzie – planowane rozszerzenie oferty GUM (udział w projekcie EMPIR 16RPT02 ALCOREF). Pierwsza krajowa konferencja nt. materiałów odniesienia RM'19, 29.06.2019, Warszawa.
- [17] Janko P.: Certyfikacja nowych materiałów odniesienia – wodnych roztworów etanolu do badania i wzorcowania analizatorów wydechu (projekt EMPIR 16RPT02 ALCOREF). Pierwsza krajowa konferencja nt. materiałów odniesienia RM'19, 29.06.2019, Warszawa.
- [18] Janko P., Malejczyk E., Nawotka M.: Opracowanie nowych certyfikowanych materiałów odniesienia – wodnych roztworów wzorcowych etanolu. Rezultaty udziału GUM w projekcie EMPIR 16RPT02 ALCOREF. 9 Konferencja Jakość w Chemii Analitycznej, 20-22.11.2019, Mory.
- [19] Malejczyk E., Janko P., Karasiński J., Torres Elguera J. C.: Ocena jednorodności i stabilności w procesie certyfikacji wodnych wzorców etanolowych. 9 Konferencja Jakość w Chemii Analitycznej, 20-22.11.2019, Mory.
- [20] Janko P.: EMPIR project 16RPT02 ALCOREF „Certified forensic alcohol reference materials”. OIML TC17/SC7 Breath Alcohol Analyzers Meeting, 16.02.2018, Warszawa.
- [21] Janko, P.: Budowa układu konfekcjonowania certyfikowanych materiałów odniesienia w postaci wodnych roztworów etanolu do opakowań jednostkowych. *Biuletyn GUM* nr 2 (2019), s. 17-23.
- [22] Ustawa z dnia 26 października 1982r. o wychowaniu w trzeźwości i przeciwdziałaniu alkoholizmowi (Dz. U. 1982 Nr 35 poz. 230 z. późn. zm., tekst jednolity Dz. U. z 2019 r. poz. 2277).
- [23] PN-EN ISO 3696:1999 Woda stosowana w laboratoriach analitycznych – Wymagania i metody badań.
- [24] Janko, P.: Budowa układu dozowania roztworów etanolu (CRM) do opakowań jednostkowych., Sprawozdanie z Pracy Badawczo-Rozwojowej, GUM, 2019.
- [25] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody. Dz. U. nr 106 poz. 716, 2006. OIML R22:1975 International Alcoholometric Tables.
- [26] Janko P., Nawotka M.: Budowa komory rękawicowej (suchej komory). Sprawozdanie z Pracy Badawczo-Rozwojowej, GUM 2018.
- [27] ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.
- [28] Report on the comparison of ethanol purity between partners and other NMIs/DIs using methods developed in the project. EMPIR 16RPT02 ALCOREF Project deliverable D5, LNE, 2019.

- [29] Kordulasiński R., Wasilewska J., Kolasiński P., Lenard E., Janko, P., Ochman, G.: The measuring facilities for breath analyzers testing in Poland. *OIML Bulletin* vol. LVII (2016), s. 12-15.
- [30] Linsinger T. P. J., Botha A.: Principles for the characterization and the value assignment of the candidate reference material in the new ISO Guide 35:2017. *Accred. Qual. Assur.* vol. 24 (2019), s. 157-161.
- [31] Lalere B. i in.: EURAMET.QM-S13: Comparison of value assigned forensic alcohol in water reference materials. Track A Model 2 Key Comparison. Report Draft A, September 2020.
- [32] Duewer D. L., Gasca-Aragon H., Lippa K. A., Toman, B.: Experimental design and data evaluation considerations, for comparisons of reference materials". *Accred. Qual. Assur.* vol. 17 (2012), s. 567-588.
- [33] Toman B. Duewer D. L., Gasca-Aragon, H., Guenther, F. R., Rhoderick G. C.: A Bayesian approach to the evaluation of comparisons of individually value assigned reference materials. *Anal. Bioanal. Chem.* vol. 403 (2012), s. 537-548.
- [34] Hein S., Philipp R., Duewer D. L., Gasca-Aragon H., Lippa K. A., Toman, B.: Final report on CCQM-K79: Comparison of value-assigned CRMs and PT materials: Ethanol in aqueous matrix. *Metrologia* vol. 50 (2013), 08005.
- [35] Philipp R.: EURAMET.QM-S14: Measurement capabilities for the quantification of ethanol in water. Preliminary summary of results, January 2020.
- [36] Dubowski K. M., Goodson E. E., Sample M.: Storage stability of simulator ethanol solutions for vapor-alcohol control tests in breath-alcohol analysis. *J. Anal. Toxicol.*, vol. 26 (2002), s. 406-410.
- [37] Chow B. L. C., Wigmore J. G.: Qn Stability of Aqueous Alcohol Standard used in Breath Alcohol Testing after Twenty-Six Years Storage. *Can. Soc. Forensic Sci. J.*, vol. 38 (2005), s. 21-24.
- [38] de Souza V., Rodrigues J. M., Cunha Bandeira R. D. da C., das Neves Valente L. A., Barreto Sousa M. V., da Silva V. F., Lemos da Silva R. A.: Evaluation of the stability of ethanol in water certified reference material: measurement uncertainty under transport and storage conditions. *Accred. Qual. Assur.* vol. 12 (2008), 717-721.
- [39] Kucmanic J.: Long-Term Stability of Ethanol Solutions for Breath-Alcohol Tests. *J. Anal. Toxicol.* vol. 33 (2009), s. 328-331.
- [40] JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- [41] Dokument EA-4/02 M:2013 Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu.
- [42] KCDB <https://www.bipm.org/kcdb/> (dostęp: 30.10.2020).
- [43] PN-EN ISO/IEC17025:2018-02 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- [44] PKN-ISO/IEC Guide 99:2010 Międzynarodowy słownik metrologii – Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM).
- [45] ISO/TR 16476:2016 TECHNICAL REPORT Reference materials – Establishing and expressing metrological traceability of quality values assigned to reference materials.
- [46] Koeber, R., Linsinger, T. P. J., Emons, H.: An approach for more precise statements of metrological traceability on reference material certificates. *Accred. Qual. Assur.* vol. 15 (2010), s. 255-262.

## Podziękowania

Autorzy składają podziękowania dr Rosemarie Philipp z BAM za udostępnienie CRM produkcji BAM oraz za wykonanie analiz techniką GC-FID przygotowanych w GUM roztworów RM oraz dr Jakubowi Karasińskiemu i dr Julio Torresowi z zespołu prof. dr hab. Ewy Bulskiej z CNBCh UW za wykonanie analiz techniką GC-MS.

Projekt ALCOREF jest finansowany z Programu EMPIR współfinansowanego przez kraje członkowskie oraz z Programu Ramowego Unii Europejskiej na rzecz Badań i Rozwoju „HORYZONT 2020”.



The EMPIR initiative is co-funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and the EMPIR Participating States



**Piotr Janko**

Główny metrolog w Pracowni Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii. Absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, kierunek Chemia Podstawowa i Stosowana. Dziedziny pomiarowe którymi się zajmuje w GUM: analizatory wydechu (przyrządy do pomiaru stężenia masowego alkoholu w wydychanym powietrzu) - wzorcowanie, produkcja certyfikowanych materiałów odniesienia, organizacja porównań międzylaboratoryjnych; gęstość; objętość statyczna. Główny wykonawca w GUM w projekcie EMPIR 16RPTALCOREF "Certified forensic ethanol reference materials".



**Ewa Malejczyk**

Absolwentka kierunków Technologia Chemiczna Politechniki Warszawskiej oraz Ochrona Środowiska Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, ukończyła Studium Podyplomowe w zakresie Metrologii Chemicznej na Uniwersytecie Warszawskim. Obecnie główny metrolog w Pracowni Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii w Głównym Urzędzie Miar. Specjalizuje się w pomiarach gęstości i objętości statycznej. Odbyła szkolenia w Narodowych Instytutach Metrologicznych w IPQ w Portugalii oraz w PTB w Niemczech. Obecnie uczestniczy w dwóch międzynarodowych projektach badawczych EMPIR: 16RPT02 AlcoRef „Certified forensic alcohol reference materials” oraz 17RPT02 rhoLiq „Establishing traceability for liquid density measurements”.



**Michał Nawotka**

Absolwent Wydziału Elektroniki i Telekomunikacji Wojskowej Akademii Technicznej, specjalność Systemy Informacyjno-Pomiarowe. Na co dzień zajmuje się tworzeniem oprogramowania kontrolno-pomiarowego w środowisku LabView dla stanowisk pomiarowych oraz prototypowaniem elementów z wykorzystaniem technologii druku 3D. Bierze udział w projektach Europejskich AlcoREF, RhoLIQ i AdOSSIG w ramach programu EMPIR. Interesuje się elektroniką, programowaniem systemów EMBEDDED i fotografią.