

ERMi sertifikaatide ja ainete kasutamine

December 2008

Author: Thomas Linsinger

European Commission - Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and
Measurements (IRMM)

Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgium

Email: thomas.linsinger@ec.europa.eu

www.erm-crm.org

Käesolevas rakenduslehes kirjeldatakse mõningaid praktilisi aspekte, mis on seotud sertifitseeritud etalonainete (CRM) käitlemise ja kasutamisega laborites. Samuti selgitatakse sertifikaadil esitatavaid väärtusi, ainete korduskasutamist, niiskuskorrektsiooni kohaldamist ja jälgitavusavalduse tõlgendamist.

SISSEJUHATUS

Et saada etalonainete kasutamisest suurimat kasu, on vaja mõista nende ainete sertifikaatidel olevat teavet ja kasutada aineid õigesti. Käesolevas rakenduslehes selgitatakse ERMi sertifikaatide põhitervimeid ja esitatakse praktilised juhised ainete käitlemiseks.

SERTIFIKAADIL KASUTATAVAD TERMINID

Omistatavate väärtuste liigid

ERMi kaubamärki kandvatele etalonainetele omistatakse kolme liiki väärtusi:

Sertifitseeritud väärtused vastavad kõige rangematele usaldatavuse standarditele. Need on jälgitavad etalonini, mille jälgitavus on tõendatud, ning nende kohta on lisatud GUMi (ISO juhend 98 „Guide to the expression of uncertainty in measurement” – „Mõõtemääramatuse väljendamise juhend”) vastav laiendmääramatuse avaldus, mis kehtib ERM-CRMi kogu säilivusaja jooksul.

Indikatiivsed väärtused ei ole sertifitseeritud kas seetõttu, et nende määramatus on suurem kui kasutuse sihtotstarbe korral ette nähtud, või karakteriseerimisel kasutatud meetodite ebapiisava valiku tõttu. Seega ei sobi need andmed sertifitseerimiseks sellisel täpsuse tasemel, mis on nõutav sertifitseeritud väärtuste puhul.

Aine lisaandmed on sertifitseerimisprotseduuri käigus loodud väärtused, mis on saadud tavaliselt ainult ühe meetodi tulemusena ja näitavad pigem suurusjärku kui täpset väärtust.

Kokkuvõttes on sertifitseeritud väärtused sellised väärtused, millele sertifitseerimisasutus omistab täie kindlusega suurima täpsuse, indikatiivsete väärtuste korral on aga määramatused suuremad ja/või puudub avaldus täieliku jälgitavuse kohta. Kirjeldatud usaldatavuse hierarhiat illustreerib asjaolu, et ainult sertifitseeritud väärtused on esitatud sertifikaadi esilehel. Sellest järeldub, et sertifitseeritud väärtused on usaldusväärsemad kui indikatiivsed väärtused, mis omakorda on usaldusväärsemad kui aine lisaandmed.

Metrooloogilise jälgitavuse avaldus

Sertifitseeritud väärtustele ja indikatiivsetele väärtustele lisatakse avaldus jälgitavuse kohta. Nendes avaldustes on üheselt identifitseeritud mõõtesuurus ja sellele omistatud väärtuste jälgitavus (vt ka ERMi jälgitavuspõhimõtteid veebilehelt www.erm-crm.org). See teave esitatakse ühes või kahes sertifitseeritud või indikatiivsetes väärtusi ja mõõtesuursi käsitlevas allmärkuses (vt jooniseid 1 ja 2). Võimalikud on järgmised alternatiivid:

Mõõtesuurused võivad olla struktuuriliselt määratavad ehk ratsioonalsed, nagu näiteks üldkaadmiumi või ohratoksiin A korral, või protseduuriliselt määratavad ehk empiirilised, nagu toidu kiudaine, ekstraheeruva kaadmiumi või lõõgisitkuse korral, mis defineeritakse konkreetsete mõõteprotokollide abil.

Struktuuriliselt määratavate mõõtesuuruste puhul on ERMi põhimõtted rangemad kui ISO juhendite 34 ja 35 omad, nõudes vähemalt kahe täiesti sõltumatu meetodi abil saadud tulemuste olemasolu või primaarsete mõõtemetodite abil saadud tulemuste kinnitamist sõltumatu meetodiga tõendamaks, et omistatud väärtuste leidmisel ei esinenud meetodikavigu.

Mõõtesuurustele omistatud väärtused võivad olla jälgitavad Rahvusvahelise Mõõteühikute Süsteemi (SI) ühikute või artefaktini (empiiriline skaala). Esimesel juhul kalibreeritakse kõik sisendtegurid etalonidega, mille väärtused on jälgitavad SI-ühikute, teisel juhul aga kasutatakse vähemalt ühel kalibreerimisetapil suvalisi etalone (nt Maailma Terviseorganisatsiooni primaaretalonide valmistamine kliinilises keemias, *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW) keemilise nihke korral).

Varasematel ERMi sertifikaatidel oli see teave koondatud ühte allmärkusesse (joonis 1). Alates ERMi

ERM® - AD452/IFCC		
GAMMA-GLUTAMYLTRANSFERASE		
	Certified value ¹	Uncertainty ²
Catalytic concentration in reconstituted material	114.1 U/L 1.90 µkat/L	2.4 U/L 0.04 µkat/L
1) This value is the unweighted mean of 12 sets of results, independently obtained from 12 laboratories. It is traceable to the IFCC primary reference method at 37 °C. The material must be reconstituted according to the specified procedure (see below). Values were converted from U/L into µkat/L by multiplication with 0.01667.		

Joonis 1. ERM-AD452/IFCC jälgitavusavaldus. Mõõteühik on protsessuaalselt määratletud ja teostatud kõigi sisendtegurite õige kalibreerimine.

Ühtsete jälgitavuspõhimõtete vastuvõtmisest esitatakse nimetatud teave kahe allmärkusesse, millest üks on seotud mõõtesuursuse enda identifitseerimisega, teine aga täpsustab sellele omistatud väärtuste jälgitavust.

Proovi miinimumkogus

Iga aine on olemuslikult heterogeenne. Minimaalset ainekogust, mis on terve ühiku (pudel, vial vmt) suhtes representatiivne, nimetatakse proovi miinimumkoguseks (joonis 2). Proovi miinimumkogusest väiksemate alamproovide korral ei ole sertifitseeritud väärtust ja selle määramatust võimalik tagada.

Aegumiskuupäev

Etalonainete tootjad tagavad aine püsivuse ja sertifikaadi kehtivuse kindla aja jooksul (säilivusaeg) tingimusel, et aine mahuti on avamata ja seda säilitatakse soovitud hoiutingimustel. See ei tähenda tingimata, et kasutaja peab kasutamata proovi pärast säilivusaja lõppu ära viskama, kuid tootja ei saa siis enam tagada aine püsivust. Kasutajad võivad jätkata aine kasutamist oma vastutusel, kui neil on püsivuse kohta täiendavaid tõendeid (nt muutuste puudumine kvaliteedi kontrollgraafikutel, võrdlemine teiste ainetega), kuigi aine sertifikaat enam ei kehti.

ERM® - BC367		
RAPESEED (COLZA)		
Parameter	Certified value ¹	Uncertainty
Total glucosinolate (GSL)	99 mmol/kg	9 mmol/kg
Sulphur	10.3 g/kg	0.5 g/kg
1) The certified values for both GSL and S are the unweighted mean of the means of the accepted sets GSL and 7 for S). The values are traceable to SI. 2) Estimated expanded uncertainty U with a coverage factor $k = 2$, corresponding to a level of confidence of 95% as defined in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), ISO, 1995. Uncertainty arising from characterisation as well as from homogeneity and stability assessment were taken into consideration.		
This certificate is valid for one year after purchase. Sales date: The minimum sample intake is: - 500 mg for total glucosinolate (GSL) determination, - 20 g for sulphur calibration by XRF (preparation of discs), - 200 mg for sulphur determination after digestion.		

Joonis 2. Säilivusaeg ja proovi miinimumkogus märgitakse vastavalt sinise ja rohelisega.

Kui püsivuse kohta saadakse täiendavat informatsiooni, võib tootja säilivusaega pikendada. See kehtib siiski ainult uute, äsja ostetud proovide suhtes, kuid ei hõlma enne esialgse säilivusaja pikendamist turustatud proove.

Kasutusjuhendid

Kasutusjuhendites on esitatud iga aine üksikasjalik kirjeldus. Kirjeldustes võidakse käsitleda kuivmassi korrigeerimist (joonis 3), taastamisprotseduuri, väärtuste kasutamist, aine säilitamist jne. Kui neid juhendeid ei järgita, siis omistatud väärtused ei kehti.

INSTRUCTIONS FOR USE

The sample can be used as it is from the bottle. Before a bottle is opened, it should be shaken manually for 5 min so that the material is re-homogenised. The correction to dry mass should be made on a separate portion of 100 mg which should be dried in an oven at 102 °C for 3-4 h until constant mass is attained. The recommended minimum sample intake is 500 mg.

Joonis 3. Kuivmassi korrigeerimise definitsioon ERM-CE477 jaoks.

Palun pange tähele erinevaid proovi koguseid kuivmassi korrigeerimiseks ja sertifitseeritud mõõtesuursusi (antud juhul butüliinid), peegeldades homogeensuse erinevaid astmeid niiskuse ja butüliinide korral.

KÄITLEMISEGA SEOTUD KÜSIMUSED

Kasutatav mõõtemetod

Mõõtemetod peab määrama sama mõõtesuursust, mis on kirjeldatud sertifikaadil. See tähendab, et protseduuriliselt määratavate mõõtesuursuste korral tuleb kasutada sertifikaadil nimetatud meetodit. Struktuuriliselt määratavate mõõtesuursuste korral võib kasutada mis tahes meetodit, mille abil on võimalik antud mõõtesuursust määrata ja mis peaks andma moonutusteta tulemused.

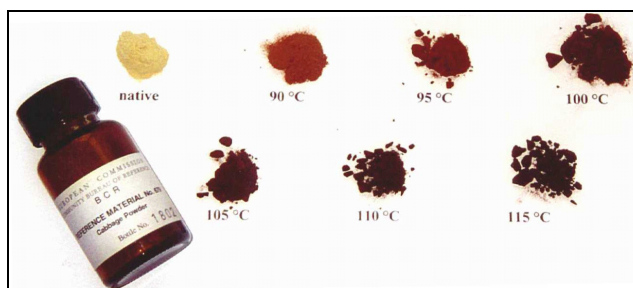
Kõik mõõtevahendid peavad olema nõuetekohaselt kalibreeritud, et tagada mõõtetulemuste jälgitavus sama etalonini nagu sertifitseeritud väärtus. Artefaktini jälgitavate tulemuste korral tuleb kasutada etaloni, mille väärtus on jälgitav sama artefaktini.

Avatud pudelite kasutamine

Avatud pudelis võib toimuda aine muundumine või isegi lagunemine, mida ei olnud sertifitseerimisprotseduuri käigus võimalik arvesse võtta. Seetõttu ei saa CRMide tootjad tagada omistatud väärtuste säilimist avatud mahutite korral. Kasutaja peab sellisel juhul ise hindama, kas ainet saab veel edaspidi kasutada, millistes tingimustes seda säilitada ja kuidas käidelda. Üldise juhise kohaselt tuleb aineid säilitada jahedas, kuivas, pimedas ja suletuna. Täiendavat teavet on tihti võimalik saada sertifitseerimisaruandest, mis on vabalt kättesaadav veebilehel www.erm-crm.org. Igal juhul tuleb avatud mahutites olevad ained võimalikult ruttu ära kasutada, et viia muutused miinimumini.

Niiskuskorreksioon

Paljud sertifitseeritud väärtused esitatakse sisaldusena proovi kuivmassi kohta. Kuna eri meetoditega (nt kuivatuskapp, Karl Fischeri tiitrimine, vaakumkuivati) saadavad tulemused võivad suuresti varieeruda, peab niiskuskorreksiooni meetodika olema sertifikaadil selgesti sätestatud (joonis 3) ning seda meetodit tuleb kasutada. Muude tingimuste kohaldamine võib ainet (joonis 4) ja saadavaid tulemusi märkimisväärselt muuta. Kuivmass tuleb määrata eraldi alamproovil.



Joonis 4. Erinevate kuivatustingimuste mõju kapsa etalonmaterjalile. Sertifikaadiga määratud kuivatustingimus: 16 tundi 70 °C juures.