

Wykorzystanie certyfikatów i materiałów ERM

Grudzień 2008r.

Autor: Thomas Linsinger

Komisja Europejska – Wspólne Centrum
Badawcze Instytut Materiałów Odniesienia i
Pomiarów (IRMM)

Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgium

Email: thomas.linsinger@ec.europa.eu

www.erm-crm.org

Niniejsza nota użytkowa przedstawia niektóre praktyczne kwestie dotyczące obchodzenia się z, oraz wykorzystania certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) w laboratoriach. Wyjaśniono tu także różne wartości przedstawione na certyfikacie, zagadnienie ponownego użycia materiałów, stosowanie poprawki na wilgotność oraz interpretację oświadczenia o identyfikowalności.

WPROWADZENIE

Zrozumienie informacji zawartych w certyfikatach materiałów odniesienia, jak również prawidłowe wykorzystanie tych materiałów, konieczne są do ich optymalnego wykorzystania. Niniejsza nota użytkowa wyjaśnia podstawowe terminy używane na certyfikatach ERM i podaje wskazówki dotyczące praktycznego postępowania z materiałami.

TERMINY UŻYWANE NA CERTYFIKATACH

Rodzaje przypisanych wartości

Materiałom odniesienia mającym certyfikat ERM przypisuje się 3 kategorie wartości:

Wartości certyfikowane spełniają najwyższe standardy niezawodności. Można dla nich ustalić przedstawione odniesienia i zaopatrzone są one w zgodne z Przewodnikiem do Wyrażeń Niepewności Pomiaru, rozszerzone oświadczenie o niepewności (ang. GUM - ISO Guide 98 "Guide to the expression of uncertainty in measurement"), ważne przez cały czas ważności certyfikatu ERM-CRM.

Wartości orientacyjne nie są certyfikowane ze względu na stopień niepewności większy od wymaganego dla zamierzonego sposobu użytkowania lub niedostateczne zróżnicowanie metod użytych w charakteryzacji. Informacje te są więc nieodpowiednie do certyfikacji ze względu na stopień dokładności wymagany dla certyfikowanych wartości.

Dodatkowe informacje dotyczące materiału to wartości uzyskane w trakcie procesu certyfikacji. Zazwyczaj są one uzyskane w wyniku użycia jednej tylko metody i wskazują raczej na rząd wielkości, a nie na dokładną wartość.

Podsumowując; wartości certyfikowane to te wartości, które według organu wydającego certyfikat na pewno określone zostały z najwyższą dokładnością, podczas gdy wartości orientacyjne przedstawiają wyższy stopień niepewności i/lub brak oświadczenia o identyfikowalności. Na tę hierarchię wiarygodności wskazuje fakt, że na pierwszej stronie certyfikatu widoczne są wyłącznie wartości certyfikowane. Tak, więc wartości certyfikowane są pewniejsze od orientacyjnych, które to z kolei są pewniejsze od dodatkowych informacji dotyczących materiału.

Deklaracja identyfikowalności pomiaru

Wartości certyfikowane i orientacyjne występują w powiązaniu z deklaracją identyfikowalności. Deklaracje te jednoznacznie określają wielkość mierzoną, jak również identyfikowalność wartości przypisanych do tej wielkości mierzonej (patrz zasady ERM dotyczące identyfikowalności www.erm-crm.org). Informacje te podane są w formie jednego lub dwóch przypisów do wartości certyfikowanych lub orientacyjnych oraz wielkości mierzonych (patrz rys. 1 i 2). Istnieją następujące alternatywy:

Wielkości mierzone mogą być zdefiniowane strukturalnie („wymierne”), jak w przypadku całkowitej zawartości kadmu lub ochratoksyny A, bądź zdefiniowane proceduralnie („empiryczne”), jak np. dla zawartości błonnika, ekstrahowanego kadmu, czy odporności udarowej, które są określone w drodze konkretnych protokołów pomiarowych.

Dla wielkości mierzonych zdefiniowanych strukturalnie, zasady ERM są surowsze niż w przypadku Przewodników ISO 34 oraz 35, i wymagają dostępności wyników pomiarów pochodzących z przynajmniej dwóch całkowicie niezależnych metod, bądź potwierdzenia wyników podstawowych metod pomiaru poprzez niezależną metodę, w celu wykazania braku jakiegokolwiek wpływu metody na przydzielone wartości.

Wartości przypisane do wielkości mierzonych mogą być identyfikowalne z Międzynarodowym Układem Jednostek

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.		

Rys 1: Oświadczenie o identyfikowalności produktu ERM-AD452/IFCC. Wielkość mierzona jest zdefiniowana proceduralnie i zakłada się odpowiednią kalibrację wszystkich czynników wejściowych.

Miar (Układ SI) bądź z artefaktem (skale empiryczne). W pierwszym przypadku wszystkie wskaźniki wejściowe są skalibrowane zgodnie ze standardami, których wartości są identyfikowalne zgodnie z Układem SI, podczas gdy w innych przypadkach, co najmniej na jednym etapie kalibracji stosowane są standardy arbitralne (np. podstawowa skala odniesienia w chemii klinicznej Światowej Organizacji Zdrowia czy też Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) dla przesunięcia chemicznego).

We wcześniejszych certyfikatach ERM informacje te były przedstawione w formie jednego przypisu (rys. 1). Od czasu przyjęcia wspólnej polityki ERM w zakresie identyfikowalności, informacje te przedstawiane są w formie dwóch przypisów; jednego związanego z tożsamością wielkości mierzonej i drugiego określającego identyfikowalność przypisanych do niej wartości.

Pobór minimalnej próbki

Każdy materiał jest wewnętrznie heterogeniczny. Minimalna ilość materiału reprezentatywna dla całej jednostki (butelki, fiolki, itd.) jest określana jako minimalna próbka (Rys. 2).

Wartość certyfikowana i jej niepewność nie mogą być zagwarantowane w przypadku próbek mniejszych niż próbka minimalna.

Data ważności

Producenci materiałów odniesienia gwarantują integralność materiału i ważność certyfikatu przez sprecyzowany okres czasu (nazywany dopuszczalnym okresem magazynowania), z zastrzeżeniem, że materiał nie zostanie otwarty oraz, że będzie przechowywany w zalecanych warunkach przechowywania. Nie oznacza to, że użytkownik musi automatycznie wyrzucić niewykorzystaną próbkę po upływie jej okresu magazynowania, ale że producent nie może po tym okresie zagwarantować stabilności produktu. Użytkownicy mogą dalej korzystać z produktu na własną odpowiedzialność, jeżeli mają dodatkowe dowody na potwierdzenie stabilności (np. brak zmian na kartach kontroli jakości, porównanie z innymi materiałami), aczkolwiek wystawiony dla materiału certyfikat będzie już nieważny.

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.		

Rys. 2: Dopuszczalny okres magazynowania i minimalna próbka oznaczone są odpowiednio kolorami niebieskim i zielonym.

Dopuszczalny okres magazynowania może zostać wydłużony przez producenta jeżeli udostępnione zostaną dodatkowe informacje na temat stabilności. Odnosi się to jednak tylko do nowozakupionych próbek, a nie do próbek zakupionych przed wydłużeniem dopuszczalnego okresu magazynowania.

Instrukcje użycia

Instrukcje użycia podają szczegółowy opis każdego materiału. Opisy te mogą odnosić się do korekty suchej masy (Rys. 3), procedury rekonstrukcji, wykorzystania

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.

Rys. 3: Definicja korekty suchej masy dla ERM-CE477. Prosimy zwrócić uwagę na różne ilości minimalnej próbki dla korekty suchej masy i certyfikowanej wartości mierzonych (w tym przypadku butylin) odzwierciedlające różne stopnie homogeniczności dla wilgoci i butylinów.

wartości, przechowania materiałów, itd. Nieprzestrzeganie tych instrukcji powoduje utratę ważności przypisanych wartości.

ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z OBSŁUGĄ

Właściwa metoda pomiaru

Metoda pomiaru musi określać tą samą wielkość mierzoną, która określona jest w certyfikacie. Oznacza to, że w przypadku wartości mierzonych zdefiniowanych proceduralnie, konieczne jest użycie metody podanej w certyfikacie. Dla wartości mierzonych określonych strukturalnie dopuszczalne jest użycie dowolnej metody określania tej wielkości mierzonych i powinna ona dawać obiektywne wyniki.

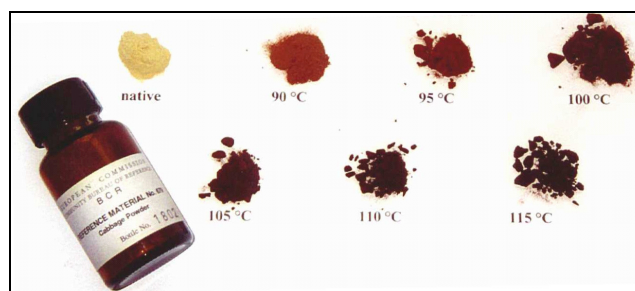
Wszystkie urządzenia pomiarowe muszą być odpowiednio skalibrowane w celu zapewnienia, że wyniki pomiaru będą spójne z tym samym źródłem odniesienia, co wartość certyfikowana. Dla wyników spójnych z artefaktem konieczne jest użycie standardu, którego wartość jest spójna z tym samym artefaktem.

Użycie otwartych butelek

W otwartych jednostkach może dojść do zmian lub nawet degradacji materiału, które mogły nie być brane pod uwagę w trakcie procesu certyfikacji. Dlatego też producenci CRM nie mogą gwarantować, że zawartość otwartych butelek będzie posiadać przypisane wartości. Od uznania użytkownika zależy to, czy korzystanie z takiego materiału będzie nadal możliwe oraz jakie warunki przechowywania i konserwacji są konieczne. Ogólnie zalecane jest przechowywanie w chłodnym, suchym i zamkniętym miejscu bez dostępu światła. Dalsze informacje dostępne są często na raportach certyfikacyjnych, które są ogólnie dostępne na stronie www.erm-crm.org. W każdym razie, aby zminimalizować zmiany, zawartość otwartych pojemników powinna być zużyta możliwie najszybciej od chwili otwarcia.

Korekta ze względu na stopień wilgotności

Wiele certyfikowanych wartości określa się, jako zawartość w suchej masie próbek. Ponieważ wyniki otrzymane przy zastosowaniu różnych metod (np. piec suszarniczy, miareczkowanie metodą Karla Fischera, suszenie próżniowe) mogą znacznie się różnić, procedura korekty ze względu na stopień wilgotności musi być wyraźnie określona na certyfikacie (Rys. 3) i ta metoda musi być



Rys. 4: Wpływ różnych warunków suszenia na materiał odniesienia kapusty. Warunki suszenia podane na certyfikacie: 16 h w temperaturze 70 °C

stosowana. Zastosowanie innych warunków może znacząco zmienić materiał (rys. 4) oraz uzyskane wyniki. Określenia suchej masy należy dokonać na oddzielnej podpróbce.