

Použitie ERM certifikátov a materiálov

December 2008

Táto žiadosť popisuje praktické aspekty spojené s manipuláciou a používaním Certifikovaných referenčných materiálov (CRM) v laboratóriách. Rovnako sú vysvetlené rôzne hodnoty, ktoré sú uvedené v certifikáte, opätovné použitie materiálov, korekcia vlhkosti a interpretácia správy výsledovateľnosti.

Autor: Thomas Linsinger

Európska Komisia - Spoločné výskumné centrum

Ústav referenčných materiálov a merania, (IRMM)

Betrieseweg 111, 2440 Geel, Belgium

Email: thomas.linsinger@ec.europa.eu

ÚVOD

Aby sa získal čo najväčší prínos z certifikátov referenčných materiálov, je potrebné pochopiť a správne použiť informácie ktoré tieto certifikáty obsahujú. Táto žiadosť vysvetľuje základné pojmy, ktoré sú používané v ERM certifikátoch a poskytuje pomoc pri praktickej manipulácii s materiálmi.

PODMIENKY UVEDENÉ V CERTIFIKÁTE

Druhy pridelených hodnôt

K referenčným materiálom označených ERM sú priradené tri kategórie hodnôt:

Certifikované hodnoty spĺňajú najvyššie štandardy spoľahlivosti. Sú zjavné v uvedených referenciách a sú sprevádzané GUM (ISO Guide 98 "Guide to the expression of uncertainty in measurement") správou kompatibility rozšírenej neistoty, ktorá platí po celú dobu skladovateľnosti ERM-CRM.

Indikatívne hodnoty nie sú certifikované buď vzhľadom na väčšiu neistotu, ktorá je požadovaná na určené použitie, alebo vzhľadom na nedostatok výberu metód použitých na charakterizáciu. Informácie sú preto nepoužiteľné na certifikáciu s vyžadovanou presnosťou požadovanou pri certifikovaných hodnotách.

Dodatočné dôležité informácie sú hodnoty vytvorené počas certifikačného cvičenia, ktoré je väčšinou výsledkom iba jednej metódy a indikuje postup dôležitosti a nie presnú hodnotu.

V súhrne, certifikované hodnoty sú také hodnoty, o ktorých si je spoločnosť, ktorá vykonáva certifikáciu istá, im že bude môcť priradiť najvyššiu presnosť, pričom indikatívne hodnoty zobrazujú vyššiu nepresnosť a/alebo im chýba kompletná správa dosledovateľnosti. Hierarchia spoľahlivosti je zobrazená faktom, s tým že na prvej strane certifikátu sú iba certifikované hodnoty. Z toho vyplýva, že certifikované hodnoty sú istejšie ako indikatívne hodnoty, ktoré sú istejšie ako dodatočné hlavné informácie.

Správa o metrologickej dosledovanosti

Certifikované a indikatívne hodnoty sú sprevádzané správou dosledovanosti. Tieto správy jasne identifikujú namerané, tak ako aj dosledovateľné hodnoty, ktoré sú priradené tejto meranej veličine (taktiež konzultujte politiku ERM o dosledovateľnosti na www.erm-crm.org). Tieto informácie sú uvedené v jednej alebo v dvoch poznámkach pod čiarou na certifikovaných alebo indikatívnych hodnotách a meraných veličinách (Vid' obrázky č. 1 a č. 2). Existujú nasledujúce alternatívy:

Merané veličiny môžu byť štruktúrne definované ako ("racionálne") ako napríklad pre celkové kadmium alebo ochratoxín alebo môžu byť procedurálne definované ako

(empirické), ako napríklad potravinová vlákna, extrahovateľné kadmium alebo rázová húževnatosť, ktoré sú definované špecifickými meracími protokolmi.

ERM princípy sú striktné pre štruktúrne definované merané veličiny ako tie pri ISO Guide 34 a 35, a požadujú dostupnosť výsledkov, ktoré boli získané z aspoň posledných dvoch úplne nezávislých metód alebo požadujú potvrdenie výsledkov primárnymi metódami merania nezávislou metódou, aby sa preukázala neprítomnosť akýchkoľvek systematických chýb priradených hodnôt.

Hodnoty, ktoré sú priradené meraným veličinám sa dajú dosledovať k International System of Units (SI) (Medzinárodný systém jednotiek) alebo k artefaktu (empirickej váhy). V predchádzajúcom prípade sú všetky vstupné faktory kalibrované so štandardmi, ktoré možno dosledovať k SI, pričom v neskorších prípadoch boli použité aspoň pri jednom kroku kalibrácie arbitrárne štandardy (napr. World Health Organisation primárna referencia prípravy v klinickej chémii, Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) pre chemickú premenu).

V skorších ERM certifikátoch boli tieto informácie uvedené v jednej poznámke pod čiarou (Obrázok č. 1). Po adopcii všeobecnej ERM politiky o dosledovateľnosti, tieto informácie sú uvádzané v dvoch poznámkach pod čiarou, jedna sa venuje identite samotnej meranej veličiny, druhá špecifikuje dosledovateľnosť hodnôt, ktoré sú jej priradené.

Minimálna skúšobná dávka

Každý materiál je skutočne heterogénny. Minimálne množstvo materiálu, ktoré je zastúpené v celej jednotke (fľaši, fľaštičke, atď.) je definované ako minimálna

ERM® - AD452/IFCC		
GAMMA-GLUTAMYLTRANSFERASE		
	Certified value ¹	Uncertainty ²
Catalytic concentration in reconstituted material	114.1 U/L	2.4 U/L
	1.90 µkat/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.

Obrázok č. 1: Správa výsledovateľnosti ERM-AD452/IFCC. Meraná veličina je procedurálne definovaná a predpokladá sa správna kalibrácia všetkých vstupných faktorov.

skúšobná dávka (Obrázok č. 2). Pri dávkach menších ako je minimálna skúšobná dávka sa nedá garantovať certifikovaná hodnota ani jej nepresnosť.

Dátum vypršania platnosti

Výrobcovia referenčných materiálov garantujú integritu materiálu a pravdivosť certifikátu na stanovené obdobie (známe ako skladovateľnosť), pričom sa predpokladá, že materiál nebol otvorený a bol skladovaný podľa podmienok doporučených na skladovanie. To neznamená, že používateľ musí nepoužitú skúšobnú dávku zahodiť po vypršaní dátumu platnosti, ale značí to, že výrobca už nemôže garantovať jej stabilitu. Používatelia môžu pokračovať v používaní materiálu na vlastnú zodpovednosť, ak majú dodatočné dôkazy o jeho stabilite (napr. na grafoch kontroly kvality sa nevyskytujú zmeny, porovnanie s inými materiálmi), avšak certifikát materiálu už nebude platný.

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 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.

Obrázok č. 2: *Skladovateľnosť a minimálna skúšobná dávka sú zobrazené modrou a zelenou, v tomto poradí.*

Výrobca môže predĺžiť skladovateľnosť, ak mu budú poskytnuté dodatočné informácie o stabilite. Avšak, toto sa vzťahuje iba na vzorky, ktoré boli nanovo zakúpené a nevzťahuje sa to na vzorky, ktoré boli distribuované pred predĺžením pôvodnej skladovateľnosti.

Pokyny na použitie

Pokyny na použitie poskytujú detailný popis každého materiálu. Tieto popisy sa vzťahujú na úpravu suchej hmoty (Obrázok č. 3), opätovné ustanovenie procesov, použitie hodnôt, skladovanie materiálu, atď. Ak nebudete postupovať podľa týchto pokynov, pridelené hodnoty nebudú platné.

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.

Obrázok č. 3: *Definícia úpravy suchej hmoty pre ERM-CE477. Prosím všimnite si, že doporučené skúšobné dávky na úpravu suchej hmoty a pre certifikované merané veličiny (v tomto prípade butyltín), odzrkadľujú rôzne stupne homogenity vlhkosti a butyltínov.*

OTÁZKA MANIPULÁCIE

Metódy, ktoré by mali byť použité na meranie

Metóda merania musí ustanoviť rovnakú meranú veličinu, aká je popísaná v certifikáte. Toto znamená, že pre procedurálne definované merané veličiny sa musí používať metóda, ktorá je špecifikovaná na certifikáte. Pri štruktúrne definovaných meraných veličinách môže byť použitá akákoľvek metóda, ktorá určí túto meranú veličinu a mala by uviesť objektívne výsledky.

Všetky nástroje by mali byť správne kalibrované, aby sa zabezpečilo, že všetky výsledky merania sa dajú dosledovať k rovnakej referencii akou je certifikovaná hodnota. Na výsledky, ktoré sa dajú dosledovať k artefaktu, musí byť použitý štandard, ktorého hodnota sa dá dosledovať k rovnakému artefaktu.

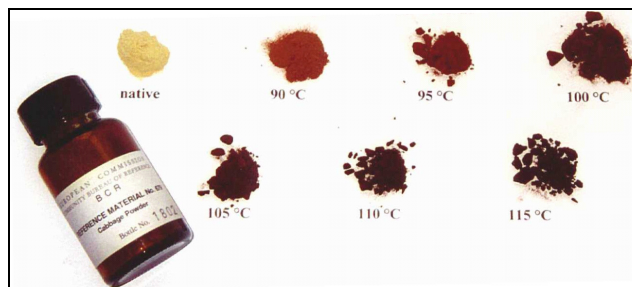
Použitie otvorených fliaš

Pri otvorených jednotkách môže dôjsť k zmene alebo dokonca k degradácii materiálu, s ktorými sa v procese certifikácie nepočíta. Preto, výrobcovia CRM nemôžu zaručiť pridané hodnoty otvorených jednotiek. Záleží na úsudku používateľa, či je možné tento materiál naďalej používať, alebo nie, a aké podmienky uskladnenia alebo aká úprava, sú potrebné. Ako všeobecná pomôcka, materiály by mali byť uskladnené na chladnom, suchom a tmavom mieste, a mali by byť zavreté. Ďalšie informácie sú väčšinou k dispozícii v certifikačnej správe, ktorá je k dispozícii na www.erm-crm.org. V každom prípade, materiály z otvorených nádob by mali byť po otvorení čo najskôr použité, aby sa minimalizovala zmena.

Úprava vlhkosti

Veľa certifikovaných hodnôt je uvedených ako obsah suchej skúšobnej dávky na deň. Keďže výsledky rôznych metód (napr. sušiacia pec, titrácia Karl Fischer, vákuová sušiacia pec) sa môžu

značne líšiť, proces úpravy vlhkosti musí byť jasne uvedený na certifikáte (Obrázok č. 3) a táto metóda musí byť použitá. Používanie rozdielnych podmienok môže značne zmeniť materiál (Obrázok č. 4) aj získané výsledky. Určenie suchej hmoty musí prebehnúť na samostatnej subvzorke.



Obrázok č. 4: *Účinok rôznych podmienok sušenia na referenčnom materiáli kapusty. Špecifikované podmienky sušenia na certifikáte: 16 hodín pri 70 °C*