

标准物质证书有效期的延长

2019年2月

由于开封样品的未知行为或一般责任限制，有证标准物质（CRM）证书的有效性是有限制的。

本应用说明解释用户应收集哪些信息，以便在证书上注明的有效日期之后继续使用有证标准物质。

作者：Thomas Linsinger

欧盟委员会 — 联合研究中心

Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgium

电子邮箱：thomas.linsinger@ec.europa.eu

简介

ISO 17034 要求标准物质（RM）生产商在其证书上载明有效期。证书的有效期到期并不一定意味着物质已退化。本应用说明对证书有效期的背景和概念予以解释，并解释用户在什么条件下可以继续使用有证标准物质（CRM）。

证书有效期与物质保存期的关系

需要注意的是，证书的有效期与物质保存期并不相同。证书的有效期是指特定单位的 CRM 的标准值。有效期到期意味着标准物质生产商不能再保证该物质的标准值继续有效。这并不意味着有证据表明物质已经退化，标准值不再有效。

对证书有效期加以限制的原因

未开封样品的未知行为

标准物质，特别是基体标准物质，通常是批量生产，并预计会持续使用数年。会选择可能会确保标准值在这些年中保持稳定的一种处理技术。标准物质的批次通常是唯一的，即使是用稍微不同的原材料和使用略有不同的工艺制成替代标准物质，也是如此。这意味着，与食品或药品的生产不同，标准物质生产商通常没有前一批物质的稳定性数据以据此进行有效性评估。CRM 生产期间进行的稳定性研究能够有所发现，但由于研究的持续时间有限（1-2 年），因此这些研究不能无限期地保证稳定性。因此，标准物质生产商必须对可能发生变化的所有标准值实施一个稳定性监测方案。这意味着标准物质生产商在分销时应确认标准值的稳定性。因为对未来行为的了解有限，标准物质生产商无法始一以贯之地保证其证书的有效性。

开封样品的未知行为

标准物质生产商采取特殊预防措施，以确保其物质的稳定性。可能会采取在氩中进行填充以避免氧化，或使用完全密封的容器（安瓿）等步骤，以确保稳定性。打开样品时，这种特殊保护被破坏了。标准物质生产商通常没有开封样本的稳定性数据，因为为了获取这样的数据，稳定性测试所需的资源可能会成倍增加。此外，标准物质生产商还无法控制客户所在场所的实际储存条件。原则上，这意味着标准物质生产商不能保证开封样品的标准值的稳定性。但是，根据关于类似材料的一般知识以及他们对认证属性的了解，标准物质生产商可以确信标准值在有限时间内的稳定性。

一般责任限制

JRC 程序规定，如果发现标准值发生变化，应向持有有效证书的客户通知确认标准值稳定性的最后一次稳定性试验的时间。对保存期加以限制，意味着从物质发布后，并非所有的客户都需要得到通知。

延长证书的有效期

由于标准物质生产商无法控制其客户所在场所的储存条件，并且通常没有已开封样品的稳定性数据，因此他们不能签发具有延长保存期的证书，或延长先前分发的证书的有效期。但是，如果用户有证据表明物质仍然稳定，他们可以决定继续使用他们的 CRM。为此，用户应采取以下两个步骤：

第 1 步：可能的稳定性状态的信息

在此步骤，应该核实证书上的标准值是否仍然稳定。这仅仅是一个初步的步骤，不能取代第 2 个步骤。以下问题是针对性的：

a) 指明的储存条件是否得到了满足？

所有证书都会指明必须满足的 CRM 储存条件。不满足这些储存条件，尤其是在更高的温度下储存，一般会使证书失效。

同样要注意的是，在较低的温度下储存会因为冻融循环、冷凝、冷冻浓缩等，导致物质退化。

b) 证书上是否有关于有限稳定性的声明？

对于某些物质，已对开封或重建物质的稳定性进行了测试，并在证书上特别予以说明。通常情况下，使用物质的时间不可以超过证书上给出的时间。

c) 该物质是否仍然在售？

如生产商仍在销售某种物质，则表明在相同条件下储存的未开封样品仍然是稳定的。然而，如上所述，这并不一定意味着重复使用后的样品仍然稳定。

d) 该物质是否仍然稳定？

技术评估应该能够回答材料是否应保持稳定这个问题。这取决于标准值的稳定性以及基体稳定性。在最简单的情况下，预计铜中的微量金属质量分数不会改变。如果每次测量都产生一个新的表面，物质应该是稳定的。另一方面，维生素等更不稳定的化合物更容易发生变化。

该评估还应考虑基体：例如，硝酸中校准标准中的微量金属离子不会改变，但浓度会因蒸发而变化，导致标准值不稳定。

第 2 步：收集可表明标准值稳定性的数据

这实际上是一个关键问题，a) 和 b) 给出了物质保持稳定的条件，c) 和 d) 提供了物质保存稳定的迹象，但只有以下这一点可证明物质仍然是稳定的。这些数据可以是

质量控制图

如果将物质用于质量控制图，并且数据中没有明显的趋势，那么物质仍然是稳定的。虽然标准值的变化可能与方法中的漂移相对应，但这是非常不可能的。

与其他 CRM 数据的比较

如果物质的结果与标准值一致，同时测量了另一种 CRM，则物质仍然稳定。理由是第二种 CRM 证明了方法的准确性，因此测量结果与标准值的一致性证实了稳定性。

如果所讨论的 CRM 是用于校准，这也是正确的：如果另一种 CRM 的结果一致，那么显然校准标准仍然有效。

当 CRM 与获得了满意结果的室内质量评价 (PT) 的样本一起测量时，道理也一样：PT 的满意结果证明了方法的准确性，测量结果与标准值的一致性证明了 CRM 的稳定性。

延长保存期的记录

在使用步骤 2 中收集的数据确定标准值稳定性后，必须记录有效性的延长。分析证书上写明新的有效期（当然要正式签署和注明日期），证书上增加延长有效期的原因（例如质量控制图的打印件）。通过这种方式，清楚地记录了证书有效期延长的时间和依据，以及由谁承担实施延长的责任。