

(SERTIFIOITUJEN) VERTAILUMATERIAALIEN VALINTA

Helmikuu 2020

Vertailumateriaalit (RM) ja sertifioidut vertailumateriaalit (CRM) ovat rajoitettuja, toisinaan kalliita, eivätkä ne aina sovi kaikkiin tarkoituksiin mittaussuureissa.

Tässä asiakirjassa tutustutaan asiaankuuluvien (C)RM:ien valintaan ja täten myös niiden oikeaan käyttöön.

Tekijä: Giovanni Emma

Euroopan komissio – Yhteinen tutkimuskeskus
Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgia

Sähköposti: giovanni.emma@ec.europa.eu

JOHDANTO

Vertailumateriaaleja (RM) ja sertifioituja vertailumateriaaleja (CRM) ei ole saatavilla suuria määriä niiden valmistajien vähäisen lukumäärän vuoksi. Lisäksi tiettyä (C)RM:ää voidaan käyttää vain yhteen tarkoitukseen tietyssä mittauksessa, ja sen sopivuus on aina tarkistettava. Tämä selittää, miksi (sertifioidun) vertailumateriaalin valintaprosessi on vaikea ja edellyttää joskus kompromisseja.

Valinnan helpottamista varten on kuitenkin olemassa ohjeita, joita tämä asiakirja kuvailee. Nämä voidaan esittää lyhyesti kolmessa vaiheessa:

1. Määritä (C)RM:n aiottu käyttötarkoitus
2. Tarkista kaikki saatavilla olevat tiedot
3. Varmista valitun (C)RM:n saatavuus alueellasi

1. MÄÄRITÄ (C)RM:N AIOTTU KÄYTTÖTARKOITUS

RM:iä ja (C)RM:ä voidaan käyttää useisiin tarkoituksiin mittaussuureissa. Näitä ovat muun muassa metrologisen jäljitettävyyden kalibrointi ja muodostaminen, menettelyn validointi (oikeellisuus ja tarkkuus), laadunvalvonta ja arvojen määrittäminen muille materiaaleille.

Ensimmäinen askel (C)RM:n valinnassa on siis aiottu käyttötarkoituksen tunnistaminen, etenkin koska kaikki materiaalit eivät sovellu kaikkiin erilaisiin käyttökohteisiin. Tärkeimmät seikat ovat mittaussuureen määrittäminen, suurearvo ja sen epävarmuus ja jäljitettävyys sekä materiaalin tyyppi (matriisi tai puhdas aine).

Mittaussuureen määrittäminen

Jotkin mittaussuureet määritellään rakenteellisesti (lyijy on lyijyä), mutta toiset määritellään tietyllä menettelyllä (esim. IFCC:n vertailumenettelyllä mitattu entsyymiaktiivisuus 37 °C:ssa tai teräksen iskulujuus ISO-148:n mukaan mitattuna). Mittaussuureen määrittäminen kuvaillaan (C)RM:n asiakirjassa. (C)RM:n mittaussuureen määrittäminen on

vastattava määrittelyä menettelylle, johon (C)RM:ää käytetään.

Suurearvo, epävarmuus ja jäljitettävyys

Laboratorioiden laatuajustelmien standardit, kuten ISO/IEC 17025 ja ISO 15189, edellyttävät, että mittaustulokset ovat metrologisesti jäljitettäviä. Metrologisen jäljitettävyyden muodostamista varten tarvitaan CRM, jossa on lausunto metrologisesta jäljitettävyydestä. Lausunnossa on identiteetin (mittaussyys) ja suurearvon määrittäminen. Tämä yhdistää CRM:n metrologiseen standardiin, joka voi olla joko SI (Kansainvälinen yksikköjärjestelmä) tai muu tavallinen asteikko (asteikot, jotka perustuvat CRM:ien määrittämiin arvoihin standardinmukaisissa erittelyissä, kansainvälisissä suosituksissa tai muissa vertailuasiakirjoissa).

Kun CRM:n sopivuus aiottuun käyttötarkoitukseen on varmistettu, on tärkeää varmistaa, että suurearvo ja sen epävarmuus ovat halutunlaiset. Suurearvon tulee olla menettelyn mittaustuloksen sisällä ja sen epävarmuuden tulee sopia tarkoitukseen, johon CRM:ää käytetään. On tärkeää pitää mielessä, että CRM:n epävarmuus sisältyy menettelyllä saavutetun tuloksen lopulliseen epävarmuuteen. Jos CRM:ää käytetään siis käyttökohteisiin, kuten kalibrointiin, arvojen määrittämiseen muille materiaaleille tai oikeellisuuden arviointiin, epävarmuuden tulee olla mahdollisimman pieni tai ihannetapauksessa pienempi kuin mikään muu epävarmuus. Muissa käyttökohteissa, kuten tarkkuuden arvioinnissa tai laadunvalvonnassa, riittää, kun (C)RM on riittävän homogeeninen.

(C)RM: puhdas aine tai matriisi

Puhtaan aineen CRM:ää käytetään normaalisti menettelyn mittaussuureen kalibrointiin tai arvojen määrittämiseen muille materiaaleille (yleiset käytännöt, jotka sisältävät kalibranttien valmistusmenetelmät). Puhtaille aineille on tunnusomaista niiden kemiallinen puhtaus ja muut fyysiset ominaisuudet. Joillekin

tekniikoille, kuten XRF ja ICP-AES, tarvitaan joskus matriisi-CRM. Näin on silloin, kun matriisilla on vaikutus analyttien mittaustulosten aikana.

Metrologisesti jäljitettäviä sertifioituja arvoja tarvitaan muissa tarkoituksissa, kuten menettelyn validoinnissa (oikeellisuuden ja tarkkuuden arviointi) ja laadunvalvonnassa. Matriisi-CRM on suositeltava vaihtoehto useimmissa toiminnoissa, koska se ei riko jäljitettävyysetkettä. Ihanteellisessa tapauksessa käytetty menettely sisältää CRM:n matriisin. Jos näin ei ole, on olemassa työkaluja, jotka opastavat loppukäyttäjää oikean matriisi-CRM:n tunnistamisessa. Yksi näistä on AOAC-rasva-proteiini-hiilihydraattikolmio, jota voidaan käyttää erilaisten ruokamatriisi-CRM:ien samankaltaisuuden arviointiin (Wolf and Andrews 1995; Philips et al., 2013).

2. TARKISTA KAIKKI SAATAVILLA OLEVAT TIEDOT

Toinen vaihe (C)RM:n valinnassa on kaikkien saatavilla olevien tietojen tarkistus. (C)RM:n sertifiointiin, sertifiointi-ilmoitukseen tai molempiin on sisällytettävä tiedot CRM:n epävarmuudesta, (C)RM:n stabiiliudesta, jäljitettävyysslausunnosta, laadunvalvonnasta, valmistusprosessista, mittauksista ja tietojen käsittelystä.

Kaikki ilmoitetut tiedot ovat tärkeitä, ja ne on tarkistettava huolellisesti ennen (C)RM:n hankintaa.

CRM:n lopullinen epävarmuus tulee olla laskettu mittausten epävarmuuden ilmaisun oppaan mukaisesti – GUM (ISO/IEC-ops 98-3) ISO-oppaan 35 mukaisesti. Tässä asiakirjassa on myös erityisohjeita homegeenisuuden, stabiiliuden ja määrittelyn tutkintaan (C)RM:ien sertifiointin aikana.

Stabiilius on tärkeä parametri, jos (C)RM:ää käytetään laadunvalvontaan, kuten hallintakaavioihin, sillä tässä tapauksessa materiaalia käytetään pidemmällä aikavälillä.

Jäljitettävyysslausunto on ilmoitettava selkeästi, ja siitä on käytävä ilmi CRM:n identiteetti ja suurearvon määrittely.

Laadunvalvontatietojen avulla on voitava varmistaa, että pätevä RM-valmistaja on valmistanut (C)RM:n. ISO/IEC 17025:n mukaan RM-valmistajan akkreditointi ISO 17034 -standardin (joka määrittää vaatimukset vertailumateriaalien valmistajien pätevyydelle) mukaisesti katsotaan todisteeksi pätevyydestä. Ei-akkreditoituilta valmistajilta tulee hankkia lisätodisteita tai vähintään varmistus ISO

17034:n noudattamisesta, jotta valmistajan laatujärjestelmä voidaan arvioida.

Lopuksi valmistusprosessin tietojen sekä mittausten ja tietojen käsittelyn on oltava avoimia, koska ne saattavat vaikuttaa materiaalin valintaan.

3. VARMISTA SAATAVUUS ALUEELLA

Viimeinen tärkeä vaihe (C)RM:n valinnassa on sen saatavuuden tarkistus. Tämä on varmistettava vertailumateriaalin valmistajalta ja/tai paikalliselta jälleenmyyjältä. Joidenkin, etenkin geneettisesti muunnelluista organismeista tai karjaeläimistä valmistettujen, materiaalien saatavuutta saattaa olla rajoitettu tietyissä maissa ja/tai ne voivat jäädä tulliin ei-ihanteellisiin säilytysolosuhteisiin.

(SERTIFIOITUJEN) VERTAILUMATERIAALIEN HANKINTA

RM:iä ja CRM:iä on

- vertailumateriaalien valmistajien luetteloissa, kuten <https://crm.jrc.ec.europa.eu>
- kemikaalivalmistajien luetteloissa
- online-tietokannoissa, kuten www.comar.bam.de

YHTEENVETO

Alla olevassa taulukossa on yhteenveto siitä, mitä RM-ominaisuuksia tarvitaan eri RM-käyttökohteissa:

	Menettelyn kalibrointi	Menettelyn validointi: oikeellisuus	Menettelyn validointi: tarkkuus	Rutiininomainen laadunvalvonta	Arvojen määrittäminen muihin materiaaleihin
Mittaussuureen määritelmä	Sama kuin käytetylle menettelylle	Sama kuin käytetylle menettelylle	Ei sovellu ¹⁾	Ei sovellu ¹⁾	Sama kuin käytetylle menettelylle
Suurearvo	Menettelyn mittausalueen sisällä	Menettelyn mittausalueen sisällä	Menettelyn mittausalueen sisällä	Menettelyn mittausalueen sisällä	Menettelyn mittausalueen sisällä
Epävarmuus	Mahdollisimman pieni	Ihanteellisessa tapauksessa pienempi kuin muut epävarmuudet	Homogeenisuus parempi kuin suorituskertojen välinen variaatio	Homogeenisuus parempi kuin suorituskertojen välinen variaatio	Mahdollisimman pieni
Määritetyn arvon jäljitettävyys	Sama kuin käytetylle menettelylle	Sama kuin käytetylle menettelylle	Ei sovellu ¹⁾	Ei sovellu ¹⁾	Sama kuin käytetylle menettelylle
Matriisi	Puhdas aine Matriisi-RM	Matriisi-RM	Matriisi-RM	Matriisi-RM	Puhdas aine Matriisi-RM
CRM vaaditaan vai riittääkö ei-sertifioitu RM?	CRM vaaditaan	CRM vaaditaan	Ei-sertifioitu RM riittää, CRM mahdollinen	Ei-sertifioitu RM riittää, CRM mahdollinen	CRM vaaditaan
Sertifikaatti tai tuotetiedot saatavilla?	Välttämätön	Välttämätön	Hyödyllinen	Hyödyllinen	Välttämätön
Muita tietoja saatavilla?	Erittäin hyödyllinen	Erittäin hyödyllinen	Erittäin hyödyllinen	Erittäin hyödyllinen	Erittäin hyödyllinen

¹⁾ Rutiininomaisen laadunvalvonnan ja tarkkuuden arvioinnin vertailuperustana on vertailla laboratorion saamaa keskimääräistä arvoa. Tästä syystä RM:n valmistajan antamien potentiaalisten arvojen määritelmä ja jäljitettävyys eivät ole oleellisia.

VIITTEET – KIRJALLISUUS

ISO Guide 33:2015, Reference materials – Good practice in using reference materials (vertailumateriaalit – hyvä käytäntö vertailumateriaalien käytössä), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland

ISO/IEC 17025:2017, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyyden yleisvaatimukset), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland

ISO 15189:2012, Medical laboratories – Requirements for quality and competence (lääketieteelliset laboratoriot – laatu- ja pätevyysvaatimukset), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland

W. R. Wolf and K. W. Andrews, A system for defining reference materials applicable to all food matrices. *Fresen J Anal Chem* (1995) 352:73-76

M. M. Phillips et al., Standard reference materials for food analysis. *Anal Bioanal Chem* (2013) 405:4325-4335

ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurements – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) (mittausten epävarmuus – osa 3: mittausten epävarmuuden ilmaisun opas), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland

ISO Guide 35:2017, Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability (vertailumateriaalit – ohjeet homogeenisuuden ja stabiiliuden määrittelyyn ja arviointiin), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland

ISO 17034:2016, General requirements for the competence of reference material producers (vertailumateriaalien valmistajien pätevyyden yleisvaatimukset), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland

J. S. Kane, The Use of Reference Materials: A Tutorial. *Geostand Geoanal Res* (2001) 25:7-22