

JAK WYBRAĆ (CERTYFIKOWANE) MATERIAŁY ODNIESIENIA

Luty 2020 r.

Materiały odniesienia (RM) i certyfikowane materiały odniesienia (CRM) są ograniczone, czasami drogie i nie zawsze odpowiednie dla wszystkich celów w procesie pomiarowym.

Niniejsza nota aplikacyjna ma na celu zapoznanie użytkowników końcowych z wyborem odpowiednich (C)RM i tym samym wspieranie ich właściwego używania.

Autor: Giovanni Emma

Komisja Europejska - Wspólne Centrum
Badawcze

Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgia

Email: giovanni.emma@ec.europa.eu

WPROWADZENIE

Materiały odniesienia (RM) i/lub certyfikowane materiały odniesienia (CRM) nie są ogólnodostępne ze względu na ograniczoną liczbę producentów takich materiałów. Co więcej, dany (C)RM może być użyty tylko do jednego celu w konkretnym pomiarze, a jego przydatność powinna być zawsze sprawdzana. Wyjaśnia to, dlaczego proces wyboru (certyfikowanego) materiału odniesienia jest trudny i czasem wymaga kompromisów.

Istnieją jednak pewne wytyczne, których celem jest ułatwienie tego wyboru. W niniejszej notce podjęto próbę ich zebrania. Można je podsumować w następujących trzech krokach:

1. Określenie zamierzonego zastosowania (C)RM
2. Sprawdzenie wszystkich dostępnych informacji
3. Sprawdzenie dostępność wybranych (C)RM w swoim regionie.

1. OKREŚLENIE ZAMIERZONEGO ZASTOSOWANIA (C)RM

RM lub CRM mogą być wykorzystywane do kilku celów w procesie pomiarowym. Cele te obejmują kalibrację i ustanowienie zgodności metrologicznej z wzorcami, walidację metod (poprawności i precyzji), kontrolę jakości oraz przypisywanie wartości do innych materiałów.

Pierwszym krokiem w wyborze (C)RM jest zatem określenie zamierzonego zastosowania, zwłaszcza że nie wszystkie materiały są odpowiednie do różnych zastosowań. Kluczowe pytania to: definicja wielkości mierzonej, wartość wielkości z jej niepewnością i zgodnością z wzorcem oraz rodzaj materiału (matryca lub czysta substancja).

Definicja wielkości mierzonej

Podczas gdy niektóre wielkości mierzone są określone strukturalnie (ołów jest ołowiem), inne są określone za pomocą specjalnej metody (np. aktywność enzymatyczna mierzona zgodnie z procedurą referencyjną IFCC w 37 °C; udarność stali mierzona zgodnie z ISO-148). Sposób definiowania wielkości mierzonej opisany jest w

dokumentie towarzyszącym (C)RM. Definicja wielkości mierzonej w (C)RM musi być zgodna z definicją metody, w której należy stosować C(RM).

Wartość ilościowa, niepewność i zgodność z wzorcami

Normy dotyczące systemów jakości laboratoriów takie jak ISO/IEC 17025 lub ISO 15189 zawierają wymóg, aby wyniki pomiarów zapewniały zgodność metrologiczną z wzorcami. W celu ustanowienia zgodności metrologicznej z wzorcami wymagany jest CRM z oświadczeniem o zgodności metrologicznej z wzorcami. Oświadczenie to zawiera definicję tożsamości (wielkości mierzonej) oraz wartości ilościowej. Łączy to CRM z normą metrologiczną, którą może być SI (Międzynarodowy Układ Jednostek Miar) lub innymi konwencjonalnymi skalami (skalami arbitralnymi opartymi na przypisanych wartościach CRM określonych w specyfikacjach normy, zaleceniach międzynarodowych lub innych dokumentach referencyjnych).

Po sprawdzeniu, czy CRM jest odpowiedni do zamierzonego zastosowania, ważne jest, aby sprawdzić, czy wartość ilościowa i jej niepewność mają pożądane wielkości. Wartość ilościowa musi mieścić się w zakresie roboczym metody, a jej niepewność musi być odpowiednia do celu, w którym CRM będzie stosowany. Zawsze należy pamiętać, że niepewność CRM zostanie uwzględniona w ostatecznej niepewności wyniku uzyskanego tą metodą. Dlatego też, jeżeli CRM jest wykorzystywany do takich zastosowań, jak wzorcowanie, przypisywanie wartości do innych materiałów lub ocena poprawności, niepewność powinna być możliwie jak najmniejsza lub najlepiej mniejsza niż jakkolwiek inny element niepewności. W przypadku innych zastosowań, takich jak ocena dokładności lub kontrola jakości, wystarczy posiadać (C)RM o wystarczającej jednorodności.

Czysta substancja lub matryca (C)RM

Do kalibracji etapu pomiarowego danej metody lub do przypisywania wartości innym materiałom (szeroko rozpowszechnione praktyki, które obejmują metody przygotowywania kalibrantów), zwykle stosuje się czystą substancję CRM.

Czyste substancje charakteryzują się czystością chemiczną i innymi właściwościami fizycznymi. Czasami, do niektórych technik, takich jak XRF lub ICP-AES, wymagany jest matrycowy CRM. Dzieje się tak, gdy matryca ma wpływ na proces pomiaru analitów.

Do innych celów, takich jak walidacja metody (ocena poprawności i precyzji) oraz kontrola jakości, potrzebne są certyfikowane wartości o zgodności metrologicznej z wzorcem. Aby uniknąć przerwania łańcucha zgodności z wzorcem, w większości operacji preferowanym rozwiązaniem jest matrycowy CRM. Idealnie byłoby, gdyby zakres zastosowanej metody obejmował matrycę CRM. Jeśli tak nie jest, istnieją pewne narzędzia, które pomagają użytkownikom końcowym w identyfikacji prawidłowego matrycowego CRM. Jednym z nich jest trójkąt tłuszczowo-białkowo-węglowodanowy AOAC, który może być wykorzystywany do oceny podobieństwa różnych matryc żywnościowych CRM (Wolf i Andrews 1995; Philips i in., 2013).

2. SPRAWDZENIE WSZYSTKICH DOSTĘPNYCH INFORMACJI

Drugim krokiem w wyborze (C)RM jest sprawdzenie wszystkich dostępnych informacji. Informacje dotyczące niepewności CRM, stabilności (C)RM, oświadczenia o zgodności z wzorcem, zapewnienia jakości, procesu produkcji, pomiarów i przetwarzania danych powinny być zawarte w certyfikacie (C)RM, w raporcie certyfikacyjnym lub w obu tych dokumentach.

Wszystkie podane informacje są niezbędne i muszą być dokładnie sprawdzone przed nabyciem jakiegokolwiek (C)RM.

Ostateczna niepewność CRM musi być obliczona zgodnie z Przewodnikiem wyrażania niepewności w pomiarach - GUM (ISO/IEC Guide 98-3), jak przewidziano w Przewodniku ISO 35. Dokument ten zawiera również szczegółowe wytyczne dotyczące badań jednorodności, stabilności i charakterystyki podczas certyfikacji (C)RM.

Stabilność jest ważnym parametrem do rozważenia, jeśli (C)RM ma być używany do celów kontroli jakości, takich jak wykresy kontrolne, ponieważ w tym przypadku materiał jest używany przez dłuższy czas.

Oświadczenie o zgodności z wzorcem musi być wyraźnie podane i powinno pozwolić użytkownikom końcowym na określenie definicji tożsamości i wartości ilościowej danego CRM.

Informacje dotyczące zapewnienia jakości powinny umożliwić użytkownikom końcowym sprawdzenie, czy właściwy producent RM wyprodukował (C)RM. Zgodnie z normą ISO/IEC 17025, akredytacja producenta RM zgodnie z

normą ISO 17034 (normą określającą wymogi w zakresie kompetencji producentów materiałów odniesienia) jest uznawana za dowód kompetencji. W przypadku producentów nieakredytowanych należy uzyskać dodatkowy dowód, co najmniej zgodności z normą ISO 17034, aby umożliwić użytkownikom końcowym dokonanie oceny systemu jakości producenta.

Wreszcie należy zapewnić przejrzystość szczegółów procesu produkcyjnego, jak również pomiarów i przetwarzania danych, ponieważ mogą one mieć wpływ na wybór materiału.

3. WERYFIKACJA DOSTĘPNOŚCI W REGIONIE

Ostatnim ważnym krokiem w wyborze (C)RM jest sprawdzenie dostępności w regionie. Należy to zawsze sprawdzić u producenta materiału odniesienia lub lokalnego dystrybutora. Niektóre materiały, w szczególności te wyprodukowane z organizmów zmodyfikowanych genetycznie lub zwierząt gospodarskich, mogą podlegać ograniczeniom w niektórych krajach lub zostać blokowane w urzędach celnych w nieoptymalnych warunkach przechowywania.

GDZIE MOŻNA ZNALEŹĆ (CERTYFIKOWANE) MATERIAŁY ODNIESIENIA

RM lub CRM można znaleźć w:

- katalogach producentów materiałów odniesienia, np <https://crm.jrc.ec.europa.eu>
- katalogach dystrybutorów chemicznych
- bazach danych online, np www.comar.bam.de

PODSUMOWANIE

Poniższa tabela zawiera przegląd właściwości, które są wymagane dla różnych zastosowań RM:

	Kalibracja metody	Walidacja metody: poprawność	Walidacja metody: precyzja	Rutynowa kontrola jakości	Przypisywanie wartości do innych materiałów
Definicja wielkości mierzonej	Tak samo jak w przypadku stosowanej metody	Tak samo jak w przypadku stosowanej metody	Nie dotyczy ¹⁾	Nie dotyczy ¹⁾	Tak samo jak w przypadku stosowanej metody
Wartość ilościowa	W ramach zakresu roboczego metody	W ramach zakresu roboczego metody	W ramach zakresu roboczego metody	W ramach zakresu roboczego metody	W ramach zakresu roboczego metody
Niepewność	Możliwie jak najmniejsza	Najlepiej mniejsza niż inne elementy składowe niepewności	Jednorodność lepsza niż zmienność między blokami	Jednorodność lepsza niż zmienność między blokami	Możliwie jak najmniejsza
Zgodność przypisanej wartości z wzorcem	Tak samo jak w przypadku stosowanej metody	Tak samo jak w przypadku stosowanej metody	Nie dotyczy ¹⁾	Nie dotyczy ¹⁾	Tak samo jak w przypadku stosowanej metody
Matryca	Czysta substancja Matryca RM	Matrycowy RM	Matrycowy RM	Matrycowy RM	Czysta substancja Matryca RM
Wymagany CRM lub wystarczający niecertyfikowany RM?	Wymagany CRM	Wymagany CRM	Niecertyfikowany RM wystarczający, możliwy CRM	Niecertyfikowany RM wystarczający, możliwy CRM	Wymagany CRM
Dostępność certyfikatu lub karty informacyjnej produktu?	Istotna	Istotna	Korzystna	Korzystna	Istotna
Inne dostępne informacje?	Bardzo przydatne	Bardzo przydatne	Bardzo przydatne	Bardzo przydatne	Bardzo przydatne

¹⁾ Podstawą porównania w rutynowej kontroli jakości i ocenie precyzji jest porównanie średniej wartości uzyskanej przez laboratorium. Dlatego też definicja i zgodność potencjalnych wartości podanych przez producenta RM z wzorcem nie jest istotna.

ODNIESIENIA - DALSZE ODCZYTY

ISO Guide 33:2015, Reference materials - Good practice in using reference materials, Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna, Genewa, Szwajcaria

ISO/IEC 17025:2017, Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących, Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna, Genewa, Szwajcaria

ISO 15189:2012, Laboratoria medyczne - Wymagania dotyczące jakości i kompetencji, Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna, Genewa, Szwajcaria

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), Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna, Genewa, Szwajcaria

ISO Guide 35:2017, Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability, Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna, Genewa, Szwajcaria

ISO 17034:2016, Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia, Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna, Genewa, Szwajcaria

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