

Anwendung von ERM-Zertifikaten und -Materialien

Dezember 2008

Verfasser: Thomas Linsinger

European Commission - Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and
Measurements (IRMM)

Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgien

E-Mail: thomas.linsinger@ec.europa.eu

www.erm-crm.org

Dieser Anwendungshinweis beschreibt einige praktische Aspekte in Bezug auf den Umgang mit zertifiziertem Referenzmaterial (ZRM) und dessen Verwendung in Labors. Die verschiedenen im Zertifikat angegebenen Daten, die Wiederverwendung von Material, das Durchführen einer Korrektur des Feuchtegehalts sowie das richtige Lesen der Erklärung zur Rückführbarkeit werden ebenfalls erklärt.

EINLEITUNG

Das Verstehen der in den Zertifikaten für Referenzmaterial enthaltenen Information sowie eine korrekte Anwendung desselben sind für erstklassige Ergebnisse bei der Verwendung unerlässlich. Dieser Anwendungshinweis erklärt die in den Zertifikaten benutzten Grundbegriffe und gibt eine Anleitung für den praktischen Gebrauch des Materials.

BEGRIFFE IM ZERTIFIKAT

Art der zertifizierten Werte

Die Werte des ERM-Referenzmaterials sind in drei Kategorien unterteilt:

Zertifizierte Werte genügen höchsten Ansprüchen an Zuverlässigkeit. Sie sind auf bestätigte Referenzen zurückzuführen und werden von einer erweiterten, gemäß GUM (ISO-Leitfaden 98 zu Messungenauigkeiten, „Guide to the expression of uncertainty in measurement“) ausgestellten Messungenauigkeitserklärung begleitet, welche für die gesamte Haltbarkeitsdauer des ERM-ZRM Gültigkeit hat.

Richtwerte können entweder aufgrund ihrer für den Einsatzbereich zu großen Unsicherheit oder wegen einer zu geringen Anzahl der verschiedenen, zur Charakterisierung angewandten Verfahren nicht zertifiziert werden. Die Information entspricht hier nicht der für einen zertifizierten Wert notwendigen Genauigkeit.

Zusätzliche Information bezeichnet Werte, die während des Zertifizierungsprozesses festgestellt wurden. Normalerweise liegt diesen Werten nur ein einziges Verfahren zugrunde und sie geben eher eine Größenordnung als einen exakten Wert an.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zertifizierte Werte diejenigen sind, bei denen die Zertifizierungsstelle die höchste Genauigkeit bescheinigt. Richtwerte dagegen bergen eine höhere Unsicherheit und/oder haben keine vollständige Erklärung zur Rückführbarkeit. Diese Rangordnung der Genauigkeit wird dadurch zum Ausdruck gebracht, dass auf der ersten Seite des Zertifikats ausschließlich zertifizierte Werte verzeichnet sind. Daraus folgt, dass zertifizierte Werte sicherer sind als Richtwerte, welche ihrerseits wiederum sicherer sind als zusätzliche Information.

Erklärung zur messtechnischen Rückführbarkeit

Zertifizierte Werte sowie Richtwerte werden mit einer Erklärung zur Rückführbarkeit angegeben. Diese Erklärungen definieren eindeutig die Messgröße und die Rückführung der sich aus dieser ergebenden Werte (siehe auch die ERM Richtlinien zur Nachvollziehbarkeit, „policy on traceability“ auf www.erm-crm.org). Diese Information wird in ein oder zwei Fußnoten zu den zertifizierten Werten oder Richtwerten und Messgrößen angegeben (siehe Bild 1 und 2). Es gibt folgende Möglichkeiten:

Messgrößen können wie für Gesamt-Cadmium oder Ochratoxin A nicht empirisch („rational“) oder aber empirisch sein, wie für Ballaststoffe, extrahierbares Cadmium oder Schlagzähigkeit, welche durch die Einhaltung bestimmter Messprotokolle bestimmt werden.

Die ERM-Vorschriften für strukturell definierte Messgrößen sind strenger als die der ISO-Leitfäden 34 und 35. Sie fordern Ergebnisse aus mindestens zwei völlig unabhängigen Verfahren oder die Bestätigung der Ergebnisse aus Primärmessmethoden durch ein unabhängiges Messverfahren um jegliche Verfahrensfehler bei den betreffenden Werten auszuschließen.

Den Messgrößen zugeordnete Werte sind auf das Internationale Einheitensystem (SI) oder auf ein Artefakt (empirische Skala) zurückführbar. Im ersten Fall werden alle Faktoren nach SI-Standards geeicht, während im letzteren Fall für mindestens einen Schritt bei der Eichung willkürliche Standards zugrunde gelegt werden (z. B. Vorbereitung der Primärreferenz in klinischer Chemie der Weltgesundheitsorganisation, Vienna Standard Mean Ocean Water = VSMOW für chemische Verschiebung).

In älteren ERM-Zertifikaten wurde diese Information in einer einzigen Fußnote angegeben (Bild 1). Seit Einführung der einheitlichen ERM-Vorschriften zur Rückführbarkeit wird diese Information in zwei Fußnoten angegeben, einmal in Verbindung mit der Messgröße selbst und zur Bestimmung der Rückführbarkeit der sich auf sie beziehenden Werte.

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.		

Bild 1: Erklärung zur Rückführbarkeit von ERM-AD452/IFCC. Die Messgröße ist prozedural (empirisch) definiert und die korrekte Eichung aller beteiligten Faktoren wird vorausgesetzt.

Minimalprobe

Jedes Material ist an sich heterogen. Das Mindestmaß an Material, das für die gesamte Einheit (Flasche, Fläschchen usw.) repräsentativ ist, wird als Minimalprobe (Bild 2) bezeichnet. Der zertifizierte Wert und dessen Unsicherheit kann für Proben, die kleiner sind als die Minimalprobe, nicht garantiert werden.

Verfalldatum

Hersteller von Referenzmaterial garantieren die Integrität des Materials und die Gültigkeit des Zertifikats für einen bestimmten Zeitraum (bekannt als Haltbarkeitsdauer), vorausgesetzt, das Material ist ungeöffnet und wird zu den empfohlenen Bedingungen gelagert. Dies bedeutet nicht, dass der Nutzer ein ungebrauchtes Material nach Ablauf des Haltbarkeitsdatums verworfen muss. Es bedeutet, dass der Hersteller die Stabilität des Materials nicht länger garantieren kann. Nutzer können abgelaufene Produkte auf eigene Verantwortung verwenden, wenn sie andere Hinweise auf die Stabilität des Materials haben (z. B. keine Änderungen in Qualitätsregelkarten, Vergleich mit anderem Material), das Zertifikat ist dann jedoch nicht gültig. Die Haltbarkeitsdauer kann vom Hersteller verlängert werden, wenn er zusätzliche Information zur Stabilität hat. Dies bezieht sich jedoch nur auf neu erstandene Produkte, nicht auf solche, die bereits vor der Verlängerung der Haltbarkeitsdauer ausgeliefert wurden.

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.		

Bild 2: Haltbarkeitsdauer und Minimalprobe sind blau bzw. grün markiert.

Gebrauchsanweisung

Die Gebrauchsanweisung enthält eine ausführliche Beschreibung für jedes Material. Diese Beschreibungen können sich auf die Trockenmasse-Korrektur (Bild 3), Verfahren zur Rekonstitution, Anwendung der Werte, Lagerung des Materials usw. beziehen. Werden diese Anweisungen nicht eingehalten, verlieren die Werte ihre Gültigkeit.

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.

Bild 3: Definition der Trockenmasse-Korrektur für ERM-CE477.

Bitte beachten: es wird empfohlen für die Trockenmasse-Korrektur und die zertifizierten Messgrößen verschiedene Proben zu entnehmen (in diesem Fall Butylzinnverbindungen), womit die unterschiedliche Mischgüte für Feuchtigkeit und Butylzinnverbindungen reflektiert wird.

HANDHABUNG

Anzuwendende Messmethode

Die anzuwendende Messmethode muss die im Zertifikat angegebene Messgröße bestimmen. Für empirisch definierte Messgrößen muss also das im Zertifikat beschriebene Verfahren angewendet werden. Bei nicht empirisch definierten Messgrößen kann zur Bestimmung einer Größe jede beliebige Methode angewandt werden und sollte unverzerrte Ergebnisse liefern.

Alle Geräte müssen korrekt geeicht sein, um sicherzustellen, dass die Messergebnisse auf dieselben Referenzen zurückführbar sind wie der zertifizierte Wert. Bei Ergebnissen, die auf ein Artefakt zurückgeführt werden, muss ein Standard benutzt werden, der auf dasselbe Artefakt zurückgeführt wird.

Geöffnete Behälter

Bei geöffneten Behältern kann es zu Alterationen oder gar zu einem Abbau des Materials kommen. Dies kann im Zertifizierungsverfahren nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grunde können ZRM-Hersteller die entsprechenden Werte für geöffnete Behälter nicht garantieren. Es ist dem Nutzer überlassen, ob er dieses Material weiter nutzen kann oder nicht und welche Lagerbedingungen oder Behandlungen erforderlich sind. Im Allgemeinen sollte das Material kühl, trocken, im Dunkeln und verschlossen gelagert werden. Weitere Informationen hierzu sind oft im Zertifizierungsbericht zu finden, der unter www.erm-crm.org frei zugänglich ist. In jedem Fall sollte das Material nach dem Öffnen so schnell wie möglich verbraucht werden, um Veränderungen zu minimieren.

Feuchtegehalt-Korrektur

Zahlreiche zertifizierte Werte werden als Inhalt pro Trockenmasse der Probe angegeben. Da die Ergebnisse verschiedener Verfahren (z. B. Trockenofen, Karl-Fischer-Titration, Vakuumtrockenofen) stark voneinander abweichen können, muss das Verfahren zur Feuchtegehalt-Korrektur auf dem Zertifikat klar angegeben sein (Bild 3); und dieses Verfahren ist anzuwenden. Die Anwendung von anderen Bedingungen kann das Material erheblich verändern (Bild 4) und damit auch die Ergebnisse. Die Bestimmung der Trockenmasse ist an einem separaten Teil der Probe durchzuführen.

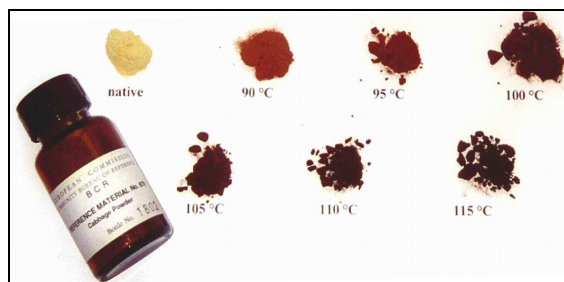


Bild 4: Auswirkungen verschiedener Trockenbedingungen auf ein Referenzmaterial für Kohl. Auf dem Zertifikat angegebene Trockenbedingungen: 16 h bei 70 °C