



Bolesław Jerzak

Bolesław Jerzak

Certyfikowane materiały odniesienia

– WYMAGANIA, OCZEKIWANIA, MOŻLIWOŚCI

Metrologia chemiczna jest dziedziną na tyle nową, że nie można oczekiwać w obecnej chwili jednoznacznego unormowania i rozwiązania wszystkich stojących przed nią problemów.

Certyfikowane materiały odniesienia zyskały wśród chemików analityków powszechne uznanie jako jedno z najlepszych i najłatwiej dostępnych narzędzi pozwalających ocenić i udokumentować jakość pracy laboratorium, ocenić nową metodę analityczną, dokonać porównania pracy kilku laboratoriów itp. Efektem ich rosnącej popularności jest szybko rosnące zapotrzebowanie na materiały już istniejące, a także wzrost oczekiwań pod adresem wytwórców materiałów odniesienia, dotyczący przede wszystkim rozszerzenia asortymentu dostępnych materiałów. Oczekuje się pojawienia się zarówno nowych matryc z certyfikowaną zawartością nowych analitów, jak i rozpoczęcia wytwarzania materiałów odniesienia dla konkretnych metod analitycznych. Jest to bez wątpienia zachowanie w pełni racjonalne – wykonawcy analiz uwierzyli, że certyfikowane materiały odniesienia są im rzeczywiście potrzebne, wobec czego starają się używać ich w swoich laboratoriach do kontroli wszystkich stosowanych w nich metod. Jednakże oczekiwania użytkowników nie zawsze mogą zostać spełnione, a przyczyną tego stanu są zarówno ograniczone możliwości wytwórców, jak i wymagania stawiane przez metrologię certyfikowanym materiałom odniesienia. Dla omówienia tych wymagań niezbędne jest zacytowanie kilku definicji:

Materiał odniesienia (RM) to „materiał lub substancja, dla których uznano wartości jednej lub większej liczby właściwości za dostatecznie jednorodne i na tyle dobrze określone, aby mogły być stosowane do wzorcowania przyrządu, do oceny metody pomiarowej lub przypisania wartości właściwościom materiałów” (Przewodnik ISO nr 30).

Certyfikowany materiał odniesienia (CRM) to „materiał odniesienia opatrzone certyfikatem, charakteryzujący się wartością lub wartościami danej właściwości, które certyfikowano zgodnie z procedurą zapewniającą odniesienie do dokładnej realizacji jednostki miary, w której wyrażone są warto-

ści danej właściwości; każdej wartości certyfikowanej powinna być przy tym przypisana niepewność odpowiadająca określone mu poziomowi ufności” (Przewodnik ISO nr 30, podkreślenie autora). Warto zwrócić uwagę na podkreślony fragment definicji, gdyż jest on przedmiotem burzliwej dyskusji.

W literaturze, także w polskim tłumaczeniu Przewodnika ISO nr 35, można jeszcze spotkać inną, starszą definicję, zgodnie z którą CRM jest to „materiał odniesienia charakteryzujący się wartością lub wartościami danej właściwości, które certyfikowano zgodnie z technicznie sprawdzoną procedurą zapewniającą odniesienie do certyfikatu lub innej dokumentacji wydanej przez jednostkę certyfikującą” (Przewodnik ISO nr 35). Jak widać, nie wymagała przeprowadzania certyfikacji w sposób zapewniający odniesienie do

POL - EKO - APARATURA

Autoryzowany dystrybutor w Polsce firm:
KNICK, EUTECH, Aqualytic, Hamilton, Istran, WTW
ul. Jankowicka 23 44-200 RYBNIK
tel./fax (032) 422 42 52; 422 55 80
e-mail: info@pol-eko.com.pl *** www.pol-eko.com.pl



PH-METRY, KONDUKTOMETRY I TLENOMIERZE FIRMY KNICK

rabat 10%*

- przenośne, poręczne, kompaktowe,
- odporne chemicznie i mechanicznie,
- wyposażone w zintegrowany kołczan do przechowywania elektrody,
- dostępne w zestawach walizkowych wraz z elektrodą i buforami kalibracyjnymi,
- również w wykonaniu Ex,
- zgodne z GLP,
- interfejs RS 232, oprogramowanie i kabel, komunikacyjny w standardzie (seria 913),
- pamięć wyników pomiarowych (seria 913).

* oferta ważna do 30.06.2003

MIĘTNOŚCIOMIERZE

3 grudnia 2002 roku weszło w życie rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U.02.203.1718), zgodnie z którym mętność musi być oznaczana w nefelometrycznych jednostkach NTU. Pomiar taki można wykonać wyłącznie za pomocą nefelometru, czyli przyrządu mierzącego natężenie światła rozproszonego pod kątem 90°.

- przenośne, laboratoryjne i przemysłowe
- możliwość pomiaru już od 0,01 NTU,
- kalibracja od 1 ... 4 punktów kalibracyjnych,
- przelączenie zakresu pomiarowego dzięki funkcji AUTO RANGE,
- w standardzie dostarczane standardy kalibracyjne, puste kuwety pomiarowe, walizka (przenośne).



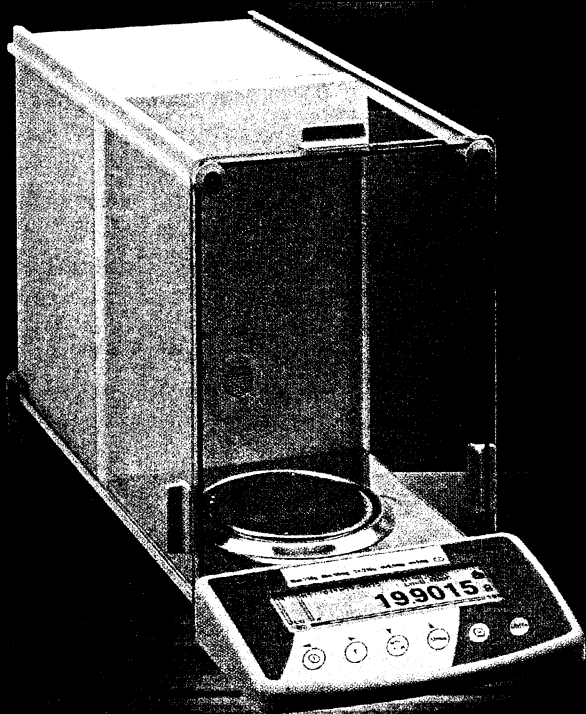


Firma POL - EKO - APARATURA serdecznie
zaprasza do odwiedzenia Swojego stoiska na
targach EUROLAB sektor C stoisko nr 32



**PRODUCENT WAG
ELEKTRONICZNYCH**

Nasze wagi - Wasze sukcesy



Wagi analityczne

Wagi laboratoryjne

Wagosuszarki

Wagi przemysłowe

Systemy wagowe

Wagi samochodowe

**Wagi do statycznej i dynamicznej
kontroli ładunków**

**RADWAG 26-600 Radom ul. Bracka 28
tel. (0-48) 38 48 800, fax (0-48) 385 00 10**

Dział Sprzedaży (0-48) 366 80 06

www.radwag.pl

dokładnej realizacji jednostki miary, w której wyrażone są wartości danej właściwości, czyli zachowania tak zwanej spójności pomiarowej, była przez to znacznie łatwiejsza do spełnienia przez wytwórców materiałów odniesienia.

Spójność pomiarowa (ang. *traceability*), której zachowanie wymagane jest w aktualnej definicji, to „właściwość wyniku pomiaru lub wzorca jednostki miary polegająca na tym, że można go powiązać z określonymi odniesieniami, na ogół z wzorcami państwowymi lub międzynarodowymi jednostkami miary, za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań, z których wszystkie mają określone niepewności” (Przewodnik ISO nr 30).

Dla niektórych certyfikowanych materiałów odniesienia spełnienie wymagań co do spójności pomiarowej jest niemożliwe z definicji. Mówi o tym następujący fragment Przewodnika ISO nr 30: „Niektóre RM i CRM mają właściwości, których nie można odnieść jednoznacznie do ustalonej struktury chemicznej albo które z innych względów nie mogą być wyznaczone za pomocą dokładnie zdefiniowanych fizycznych metod pomiarowych. Takim materiałem, w tym niektórym materiałom biologicznym, jak na przykład szczepionki, Światowa Organizacja Zdrowia przypisuje jednostki międzynarodowe”. Problem jest znacznie szerszy, na przykład w mikrobiologicznych materiałach odniesienia wartościami odwzorowywanymi są tożsamość mikroorganizmów i liczba ich kolonii, należy przy tym pamiętać, że rozważania dotyczą organizmów żyjących. Jest to jednak szeroki temat niemożliwy do omówienia w ramach niniejszej dyskusji.

Dla nikogo nie ulega wątpliwości, że certyfikowane materiały odniesienia przeznaczone dla pomiarów chemicznych powinny zachowywać spójność pomiarową, niemniej praktyczna realizacja tego założenia okazuje się trudna. Analizy chemiczne niełatwo opisać z punktu widzenia metrologii, a w Przewodniku ISO nr 33 można przeczytać, że „największy problem stanowi jednakże spójność pomiarowa całego procesu analitycznego: łańcuch pomiarów przerywa się w każdym przypadku, gdy próbka ulega w procesie analitycznym modyfikacji chemicznej lub fizycznej”. To zdanie wystarczy, jak się wydaje, do umysłowania sobie, jak trudno pogodzić jest wymagania metrologii z możliwościami wytwórców certyfikowanych materiałów odniesienia.

Wytwórcy CRM-ów próbowali i próbują złagodzić wymagania, przypisując pojęciu spójności pomiarowej rozmaite znaczenia. Spotyka się więc jej określenia jako:

- spójność z dokumentacją (certyfikatem), tak jak w starszej definicji certyfikowanego materiału odniesienia,
- spójność z innym materiałem lub poprzednią partią tego samego materiału,
- spójność pomiarowa uzyskiwana dzięki badaniu materiału różnymi metodami w różnych ośrodkach.

Ostatnio interesującą interpretację spójności pomiarowej przedstawił dr Philip Taylor w wywiadzie drukowanym w poprzednim numerze „Analityki”. Stwierdził on, że wynik jest spójny pomiarowo z jednostkami układu SI, kiedy jest wyrażony w tych jednostkach.

Dyskusja na temat spójności pomiarowej trwa i nic nie jest jeszcze przesądzone, na razie jednak obowiązują cytowane na wstępie definicje. Dyskutowany jest także pogląd, czy w trakcie obróbki próbki łańcuch pomiarowy ulega przerwaniu – niektórzy uważają, że tak nie jest, każda modyfikacja analizowanej próbki zwiększa jedynie niepewność wyniku. Najwyższa wymiana poglądów na te tematy ma miejsce na łamach czasopisma „Accreditation and Quality Assurance”, którego niemalże każdy numer przynosi nowe wypowiedzi i opinie. Jedno można jednak powiedzieć z dużą pewnością: o ile użytkownicy zainteresowani są szeroką dostępnością certyfikowanych materiałów odniesienia w postaci naturalnych matryc, o tyle dla metrologów zbliżonym do ideału certyfikowanym materiałem odniesienia byłby roztwór otrzymany przez bardzo dokładne odważenie analitu w postaci bardzo czystej, indywidualnej substancji oraz rozpuszczalnika. Dla uzyskania pełnej zgodności z teorią należałoby jeszcze przedyskutować, co to znaczy „bardzo czysta substancja”, zwłaszcza w przypadku związków organicznych, ale dyskusja ta przekracza ramy niniejszego wystąpienia, a metrologowie zazwyczaj jej unikają. Nie wymaga chyba uzasadnienia stwierdzenie, że preferencje analityków są z reguły dokładnie odwrotne – roztwór otrzymany w sposób poprawny z punktu widzenia metrologii będzie znacznie mniej ceniony niż materiał matrycowy z certyfikowaną zawartością analitu.

Przedstawiona powyżej sytuacja upoważnia do zadania pytania, czy certyfikowane materiały odniesienia są rzeczywiście certyfikowane? Jak widać, jest to zależne od przyjętych założeń, nie oznacza to jednak, że należy odebrać tę nazwę niezwykle przydatnym i potrzebnym materiałom chemicznym. Należy raczej oczekiwać, że dyskusje doprowadzą do uzgodnienia poglądów i wymagań stawianych materiałom odniesienia.

Codzienna praktyka stawia przed pracownikami laboratoriów analitycznych wciąż nowe i coraz trudniejsze wyzwania. Zleceniodawcy oczekują dokładnych wyników oznaczeń nietrwałych substancji w skomplikowanych matrycach, badania specyficji itp. Laboratoria zamierzające prowadzić lub prowadzące takie prace zgodnie z wymogami współczesnych reguł pracy domagają się od wytwórców nowych certyfikowanych materiałów odniesienia. Mało tego – takie materiały odniesienia powinny mieć możliwie długi okres trwałości. I tu pojawia się kolejny konflikt – w przypadku analizów będących z definicji substancjami nietrwałymi, wytwórcy

Bezpieczne Laboratorium

Nowe produkty
w ofercie firmy Merck



- CZEPKI
- KASECZKI
- KAWICE
- RATUCHY
- KOMBINEZONY
- KRY OCHRONNE
- OKULIARZE NAOCHE

Szeroka gama fasonów, kolorów i rozmiarów!
Duży wybór materiałów!

Zapraszamy do odwiedzenia naszego stoiska
podczas targów EuroLab 2003, Warszawa,
26-28 lutego 2003 r., PKiN - Sala Marmurowa,
sektor C stoisko 12

Merck Sp. z o.o.
ul. Banderii 4, 01-164 Warszawa
tel.: (0-22) 5359700, fax: (0-22) 5359703
e-mail: lpro.mm@merck.pl, www.merck.pl

MERCK

bardzo niechętnie rozważają możliwość rozpoczęcia pracy nad certyfikowanym materiałem odniesienia. Dobrym przykładem jest poszukiwany powszechnie, przynajmniej w Polsce, materiał roślinny z certyfikowaną zawartością azotanów i azotynów. Wszyscy wytwórcy, pytani o możliwość otrzymania takiego materiału, zgodnie stwierdzali, że kłopoty ze stabilnością przekreślają sens podejmowania tego problemu. Należy pamiętać o tym, że proces wytworzenia każdego certyfikowanego materiału odniesienia jest bardzo kosztowny i żaden ośrodek nie będzie chciał podjąć ryzyka wytworzenia materiału, którego właściwości nie są stabilne. Stąd narastające zjawisko rozmijania się podaży z popytem – obecnie dostępna jest dość duża liczba materiałów typu na przykład podstawowe metale w glebie, ale nie ma albo prawie nie ma materiałów typu tkanki lub płyny ustrojowe z certyfikowaną zawartością takich metali, jak glin, chrom, selen, wspomniany już materiał roślinny zawierający azotany lub matryce środowiskowe z certyfikowaną zawartością związków metaloorganicznych. Bardzo powoli zwiększa się liczba materiałów zawierających związki organiczne, takie jak pestycydy, dioksyny, WWA. Można więc mówić o swoistej frustracji zarówno użytkowników, jak i wytwórców materiałów odniesienia. Użytkownicy często bezskutecznie poszukują potrzebnych materiałów, producenci niejednokrotnie narzekają na zbyt niską sprzedaż materiałów „tradycyjnych”. Zapotrzebowanie na rozmaite certyfikowane materiały odniesienia nie ogranicza się tylko do rozmaitości analitów – poszukiwane są także materiały z certyfikowaną zawartością substancji oznaczanych według pewnych określonych metod, na przykład po przeprowadzeniu niepełnej mineralizacji – wodą królewską, ekstrakcji kwasem solnym lub octowym. Takie materiały, na przykład gleby z certyfikowaną zawartością metali, są wytwarzane i sprzedawane, ale spotykają się z krytyką ze strony metrologów – ich zdaniem nie można nazywać „certyfikowaną” wartości otrzymanej przez analizę metodą niepozwalającą na oznaczenie całkowitej ilości analitu zawartego w próbce. Oczywiście trudno dziwić się takiemu stanowisku – zachowanie spójności pomiarowej, co jest głównym teoretycznym warunkiem uznania materiału za certyfikowany, wyklucza stosowanie w trakcie procesu analitycznego metod o zmiennym w szerokich granicach odzysku. Kolejny problem związany z certyfikowanymi materiałami odniesienia to ich zdolność do odwzorowywania rzeczywistych matryc. Jak wiadomo, materiały odniesienia to z reguły produkty o stosunkowo wysokim stopniu przetworzenia – starannie mielone, przesiewane, suszone lub liofilizowane, sterylizowane lub konserwowane różnymi metodami. Dzięki tej obróbce są to produkty zazwyczaj bardzo stabilne i jednorodne, co jest zgodne z wymaganiami stawianymi certyfikowanym materiałom odniesienia.

Jednakże wśród części użytkowników pojawiają się ostatnio wątpliwości związane z faktem, że tak starannie przygotowane materiały nie odwzorowują dobrze rzeczywistych próbek, a co za tym idzie przy użyciu nawet najstaranniej wybranego materiału odniesienia można otrzymać wyniki, które nie są w pełni porównywalne z wynikami analiz realnych próbek. Odpowiedzią na te wątpliwości jest nowa generacja certyfikowanych materiałów odniesienia. W niektórych przypadkach są one dostępne bez specjalnych trudności – dotyczy to na przykład materiałów glebowych o przesiewie rzędu 1 mm i homogenności na poziomie 1 g. Jednakże inne rodzaje materiałów odniesienia nowej generacji sprawiają znacznie więcej kłopotów – dobrym przykładem jest SRM 1974 (naturalna tkanka małża przechowywana w ciekłym azocie). Z uwagi na ogromne koszty transportu i przechowywania NIST przerwał dystrybucję tego materiału w Europie.

Pewne nieporozumienia i problemy związane z interpretacją pojęć związanych z materiałami odniesienia wywoływane są przez niespójną nomenklaturę. Wprowadzony w Przewodnikach ISO podział na materiały odniesienia (RM) i certyfikowane materiały odniesienia (CRM) wydaje się zbyt mało pojemny. Producenci wprowadzają na rynek rozmaite materiały nazywane Quality Control Reference Materials (QCRM), Control Materials (CM), Quality Control Samples (QCS) itp. Użytkownicy poszukujący, często bezskutecznie, odpowiednich certyfikowanych materiałów odniesienia znajdują czasami różnego rodzaju materiały kontrolne i stosują je w miejsce CRM-ów. Oczywiście jest to postępowanie dopuszczalne i prawidłowe w sytuacji, kiedy niedostępne są materiały wyższego rzędu, kłopoty pojawiają się natomiast w momencie opisu przeprowadzanych badań. Część z użytkowników używa wtedy pojemnej, choć niewłaściwej nazwy „materiał referencyjny”. Pod taką nazwą może się kryć zarówno naturalny matrycowy materiał najwyższego rzędu, jak i syntetyczny produkt wytwarzany do celów rutynowej kontroli stabilności przebiegu procesu analitycznego. Zalecanym postępowaniem jest zawsze staranne upewnienie się, jakie wnioski wyciągać można z analiz wykonywanych z użyciem dostępnego materiału. Za wszystkie etapy procesu analitycznego, w tym za prawidłowy dobór materiałów odniesienia i wnioski wyciągane dzięki ich stosowaniu, odpowiada wykonawca analiz. Wniosek z powyższych rozważań może być tylko jeden – metrologia chemiczna jest dziedziną na tyle nową, że nie można oczekiwać już w obecnej chwili jednoznacznego unormowania i rozwiązania wszystkich stojących przed nią problemów. Niewątpliwie czeka nas jeszcze długa dyskusja i zmiany pewnych poglądów oraz definicji, zanim osiągnięte zostanie pełne porozumienie różnych środowisk zainteresowanych tą tematyką. ■