



European
co-operation for
Accreditation

*Referința de
Publicare*

EA- 4/14

Selecția și utilizarea Materialelor de Referință

SCOP

Scopul acestui document este de a pune la dispoziția laboratoarelor și organismelor de acreditare și de certificare un ghid scurt, simplu și ușor de folosit. În acest ghid sunt utilizate în principal definiții ISO și VIM și sunt furnizate indicații bibliografice referitoare și la alte texte de specialitate, mai cuprinzătoare. Se intenționează să se asigure ajutor mai degrabă pentru cei ne-experimentați decât pentru experți și să simplifice anumite problematice. Ghidul include discuții și clarificări asupra anumitor subiecte greșit înțelese. Deși se bazează pe cerințele măsurărilor chimice, este destinat a fi utilizat, de asemenea, și în alte domenii de măsurare.

Colectiv de autori

Acest document a fost elaborat de un grup de experți ai EEE-RM.

Limba oficială

La cerere, textul poate fi tradus în alte limbi. Versiunea în limba engleză rămâne versiunea definitivă.

Drepturi de autor

Dreptul de autor al acestui text este deținut de EA. Textul nu poate fi copiat pentru revânzare.

Informații ulterioare

Pentru informații ulterioare despre această publicație se contactează reprezentantul național al EA sau Președintele Comitetului de Laboratoare al EA, dl. Hans Peter Ischi: hanspeter.ischi@metas.ch

Vă rugăm să verificați pagina noastră web: <http://www.european-accreditation.org> pentru informații actualizate.

Data aprobării: 13 Iunie 2002

Date implementări: 13 Iunie 2003

Perioada de tranziție:

Traducerea din limba Engleză: dr. Mirella Buzoianu

© RENAR

Reproducerea sau utilizarea integrală sau parțială a acestei versiuni în limba Română a publicației EA-4/16 în scopul revânzării este interzisă.

CUPRINS

REZUMAT	3
INTRODUCERE	3
1 – TIPURI DE MATERIALE DE REFERINȚĂ	4
2 – CLASIFICAREA MATERIALELOR DE REFERINȚĂ	4
3 – TRASABILITATEA MATERIALELOR DE REFERINȚĂ	5
4 – DISPONIBILITATEA ȘI SELECȚIA MATERIALELOR DE REFERINȚĂ	6
5 – UTILIZAREA MATERIALELOR DE REFERINȚĂ	6
5.1 Validarea metodei și incertitudinea de măsurare	7
5.2 Verificarea utilizării directe a metodei	7
5.3 Etalonarea	7
5.4 Controlul calității și Asigurarea calității (QC&QA)	7
6 – EVALUAREA ADECVĂRII MATERIALELOR DE REFERINȚĂ	8
6.1 Certificate și Rapoarte	9
6.2 Evaluarea potrivirii materialelor de referință	9
7 – PREPARAREA IN-HOUSE A MATERIALELOR DE REFERINȚĂ	9
8 – DEFINIȚII	10
9 – PUBLICAȚII CHEIE REFERITOARE LA MATERIALELE DE REFERINȚĂ	10
10 – BIBLIOGRAFIE	11
FIGURA 1: Suprapunerea dintre funcțiile asociate cu trasabilitatea măsurării și calitatea analitică	13
FIGURA 2: Evaluarea adecvării unui Material de Referință	14

SELECȚIA ȘI UTILIZAREA MATERIALELOR DE REFERINȚĂ UN GHID DE BAZĂ PENTRU LABORATOARE ȘI ORGANISME DE ACREDITARE

REZUMAT

Scopul acestui document este acela de a asigura un ghid scurt, simplu și ușor de folosit pentru laboratoare și organisme de acreditare și de certificare. În acest ghid sunt utilizate în principal definiții ISO și VIM și sunt furnizate indicații bibliografice referitoare și la alte texte de specialitate, mai cuprinzătoare. Se intenționează să se asigure ajutor mai degrabă pentru cei ne-experimentați decât pentru experți și să simplifice anumite problematici. Ghidul include discuții și clarificări asupra anumitor subiecte greșit înțelese. Deși se bazează pe cerințele măsurărilor chimice, este destinat a fi utilizat, de asemenea, și în alte domenii de măsurare.

INTRODUCERE

Există un număr de texte detaliate și de notorietate care tratează variate aspecte ale materialelor de referință și acestea sunt listate la sfârșitul acestui document împreună unele definiții recunoscute internațional (1 – 4). Prezentul document intenționează să furnizeze un ghid simplu privind utilizarea materialelor de referință (MR) în interiorul unui program pentru calitate mai larg. Materialele de referință sunt un instrument important în realizarea unui număr de aspecte ale calității măsurării și sunt folosite în scop de validare a metodei, etalonare, estimare a incertitudinii de măsurare, instruire precum și pentru QC intern și QA extern.

Într-un sens mai larg, validitatea măsurărilor poate fi asigurată atunci când:

- activitatea este efectuată conform cerințelor clar definite de client
- sunt utilizate metode și echipamente validate
- activitatea este îndeplinită de personal competent și calificat
- este asigurată comparabilitatea cu măsurări efectuate în alte laboratoare (trasabilitate și incertitudine de măsurare)
- sunt disponibile dovezi independente de performanță (teste de capabilitate)
- sunt utilizate proceduri QA și QC bine definite, de preferat implicând acreditare de terță parte.

Deseori o operație de măsurare servește mai mult de unui scop de calitate și pot fi suprapuneri de funcții așa cum este ilustrat în Figura 1. Diferitele materiale de referință sunt cerute pentru diferitele funcții. De exemplu, un material de referință certificat ar fi dezirabil pentru validarea metodei, dar un material de referință de lucru ar fi adecvat pentru QC.

O îndrumare mai detaliată asupra QA în măsurările chimice, incluzând materiale de referință, etalonare, QC și validare este furnizată de un ghid comun CITAC – EURACHEM (5).

1 – TIPURI DE MATERIALE DE REFERINȚĂ

MR - urile sunt utilizate pentru a susține măsurările referitoare la compoziție chimică, proprietăți biologice, clinice, fizice, ingineresti precum și la alte arii diverse cum ar fi gustul și mirosul. Ele pot fi caracterizate pentru „identitate” (de exemplu structura chimică, tipul de fibră, speciile microbiologice etc.) sau pentru „valori de proprietate (de exemplu cantitate de substanță de entitate chimică specificată, duritate, etc.). Câteva din cele mai întâlnite tipuri de materiale de referință sunt:

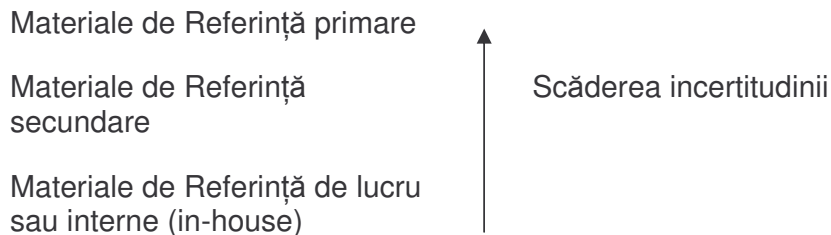
1. **Substanțe pure** caracterizate din punct de vedere a purității chimice și/sau a urmelor de impurități.
2. **Soluții etalon și amestecuri de gaze**, preparate deseori gravimetric din substanțe pure și folosite în scop de etalonare.
3. **Materiale de referință matrice**, caracterizate din punct de vedere al compoziției de constituenți chimici majori, minori sau în urme. Aceste materiale pot fi preparate din matrici conținând componenții de interes sau prin preparare de amestecuri sintetice.
4. **Materiale de referință fizico-chimice** caracterizate din punct de vedere al proprietăților cum ar fi punctul de topire, viscozitate și densitate optică.
5. **Obiecte de referință sau artefacte** caracterizate din punct de vedere a proprietăților funcționale cum ar fi gust, miros, cifră octanică, punct de inflamare și duritate. Acest tip include și specii microscopice caracterizate din punct de vedere a unor proprietăți care variază de la tipul de fibră până la speciile microbiologice.

2 – CLASIFICAREA MATERIALELOR DE REFERINȚĂ

Două clase de materiale de referință sunt recunoscute de ISO, „materiale de referință certificate” (MRC) și „materiale de referință” (MR). Prin definiție MRC – urile trebuie să fie trasabile la o realizare exactă a unității în care sunt exprimate valorile de proprietate. Fiecare valoare de proprietate trebuie să fie însoțită de o incertitudine la un nivel declarat de încredere. MR – urile sunt materiale a căror valori de proprietate sunt suficient de omogene și de bine stabilite pentru a fi utilizate în etalonarea unui mijloc de măsurare, evaluarea unei metode de măsurare sau pentru atribuirea de valori materialelor.

Pentru majoritatea materialelor de referință chimice produse înainte de anii 1990, este puțin probabil ca valorile de incertitudine de măsurare date de producători să fi fost estimate conform procedurii ISO recomandată în prezent (6, 7). Este de așteptat ca incertitudinea reală să fie mai mare decât cea declarată cu un factor de 2 – 3, acolo unde este utilizată fidelitatea măsurărilor în interiorul laboratorului și, respectiv, cu un factor mai mic acolo unde certificarea a inclus mai multe metode validate și un număr de laboratoare. De asemenea, anumite materiale vândute ca MRC – uri nu au declarat trasabilitatea.

Următoarele clase de materiale de referință sunt de asemenea considerate:



De asemenea, este folosită și altă terminologie, ca de exemplu NIST Materiale de Referință Etalon (NIST Standard Reference Materials (SRMs)) și a fost propusă o clasificare (clasa O - V) bazată pe gradul de trasabilitate la SI (8). De asemenea, Pan (9) a publicat o lucrare utilă pe acest subiect.

În interiorul Cooperării Internaționale pentru Acreditarea Laboratoarelor (ILAC) este luat în considerare un sistem de aprobare a calității recunoscut internațional pentru a asigura competența producătorilor de MR – uri (bazat pe ISO Guide 34 și indicația bibliografică 10), dar vor trece câțiva ani până când orice sistem va avea un impact semnificativ pe piață. Prin urmare, utilizatorii trebuie să fie precauți și să caute dovezi clare privind calitatea și trasabilitatea valorilor de proprietate a materialelor de la furnizori, așa cum este detaliat mai jos.

3 – TRASABILITATEA MATERIALELOR DE REFERINȚĂ

O scurtă trecere în revistă a conceptului și practicii trasabilității în măsurarea chimică este disponibilă în indicația bibliografică 5. Materialele de referință constituie instrumente importante pentru transferul exactității de măsurare între laboratoare și, acolo unde este posibil, valorile lor de proprietate trebuie să fie trasabile la SI. Cu toate acestea, trasabilitatea este un concept relativ nou în domeniul măsurării chimice și, prin urmare, foarte puține materiale de referință chimice sunt explicit trasabile la SI. Totuși este stabilită o ierarhie a metodelor utilizate pentru atribuirea valorilor de proprietate ale materialelor și, chiar dacă nu este declarată, trasabilitatea lor poate fi descrisă astfel:

Metoda de măsurare	Trasabilitate
Metoda primară	SI
Metodă cu deplasare cunoscută	SI/ standard internațional
Metodă(e) independentă(e)	Rezultate a unor metode specificate
Comparare inter-laboratoare	Rezultate a unor metode specificate

Uneori este folosită o combinație a „procedurilor de certificare”, ca de exemplu o valoare de consens derivată dintr-o comparare interlaboratoare în care au fost utilizate metode primare. În absența unei trasabilități formal declarată va fi necesar pentru utilizatori să judece trasabilitatea implicită pe baza datelor de „certificare” disponibile în rapoarte și în literatura tehnică. Este important să se asigure că

interferențele chimice și efectele de matrice sunt abordate adecvat atât în valoarea certificată cât și în incertitudinea asociată. Nivele necunoscute de deplasare sunt uzuale și contribuie la lipsa concordanței măsurărilor.

Incertitudinea de măsurare a valorii de proprietate a unui material de referință utilizat într-un proces de măsurare va contribui la incertitudinea măsurării finale dar ar trebui să contribuie cu mai puțin decât o treime din incertitudinea totală de măsurare. Este evident faptul că orice subestimare a incertitudinii valorii de proprietate a MR – ului se va regăsi în măsurările în care se folosește MR – ul.

4 – DISPONIBILITATEA ȘI SELECȚIA MATERIALELOR DE REFERINȚĂ

În general, cererea de materiale de referință depășește oferta în termeni de domeniu de materiale și de disponibilitate. Este rar să fie o alegere de MR – uri alternative și utilizatorul trebuie să aleagă cel mai potrivit material disponibil. Prin urmare este important ca utilizatorii și organismele de acreditare să înțeleagă orice limitări ale materialelor de referință folosite.

Cu toate acestea, există câteva sute de organizații care produc zeci de mii de materiale de referință pe glob. În rândul producătorilor sunt incluse institute recunoscute internațional cum ar fi NIST, programe de colaborare sponsorizate guvernamental, cum ar fi Programul UE BCR, asociații semi-comerciale sectoriale sau de comerț cum ar fi American Oil Chemicals Association precum și un număr în creștere de organizații comerciale. Distincția dintre institute guvernamentale și afaceri comerciale este în curs de dispariție o dată cu privatizarea unui număr însemnat de laboratoare naționale.

Nu toate materialele care sunt utilizate ca materiale de referință sunt descrise ca atare. Reactivi chimici disponibili comercial de puritate variabilă, materiale matrice comerciale și produse rezultate din programe de cercetare sunt utilizate deseori ca etaloane de măsurare sau ca materiale de referință. În absența unor date de 'certificare' furnizate de furnizor este responsabilitatea utilizatorului să evalueze informațiile disponibile și să întreprindă caracterizare ulterioară, după caz. O îndrumare privind prepararea de materiale de referință este dată în seria de Ghiduri ISO 31, 34 și 35 și sunt disponibile de asemenea și ghiduri pentru prepararea materialelor de referință de la nivelul de lucru (12,13).

Informații despre materialele de referință sunt disponibile din mai multe surse. Baza de date COMAR conține informații despre mai mult de 10.000 MR-uri/MRC – uri care pot fi accesate direct sau prin intermediul institutelor care furnizează un serviciu de consultanță. Mai departe se pot obține informații de la Secretariatul Central COMAR (comar@BAM.de). Serviciile de consultanță asistă utilizatorii să identifice tipul de material cerut pentru sarcina lor și să identifice un furnizor. O bază de date care acoperă materialele de referință în curs de dezvoltare a fost pregătită de CITAC și de ISO REMCO (14). Un număr de furnizori asigură un domeniu cuprinzător de materiale incluzând materialele produse de alte organizații și tind să asigure un „one-stop-shop” pentru utilizatori. O primă bază de date pe internet pentru selecția MR – urilor a apărut de curând și este de așteptat să fie urmată de altele (<http://www.iaea.org/programmes/nahunet/e4/nmrm/index.htm>).

5 – UTILIZAREA MATERIALELOR DE REFERINȚĂ

O descriere mai detaliată a utilizării MR – urilor este disponibilă în Ghidurile ISO 32 și 33

5.1 Validarea metodei și incertitudinea de măsurare

Estimarea deplasării (diferența dintre valoarea măsurată și valoarea adevărată) constituie unul din cele mai dificile elemente ale validării metodei dar MR – uri corespunzătoare pot furniza informații valoroase în limitele de incertitudine a valorii(lor) certificate ale MR – ului și incertitudinea metodei care este validată.

Deși sunt de dorit valori certificate trasabile, estimarea deplasării diferențelor dintre două sau mai multe metode poate fi stabilită prin utilizarea de materiale de referință certificate mai puțin rigurose. În mod clar, MR - ul trebuie să fie în scopul metodei în termeni de tip de matrice, concentrație de analit etc. Și, ideal, trebuie testate un număr de MR – uri care acoperă întreg domeniul metodei. Atunci când sunt evaluate modificări minore a unor metode bine stabilite atunci pot fi folosite studii de deplasare mai puțin riguroase.

Pentru a estima incertitudinea asociată oricărei deplasări, pentru care trebuie să se aplice corecție (15), pot fi folosite măsurări replicate pe MR, acoperind întreg domeniul de variabile permise de metoda supusă validării.

Incertitudinea asociată cu un MR nu trebuie să fie mai mare decât o treime din cea a eșantionului măsurat.

5.2 Verificarea utilizării directe a metodei

Aplicarea cu succes a unei metode valide depinde de corecta sa utilizare, atât din punct de vedere a îndemnării operatorului cât și a folosirii de echipamente, reactivi și etaloane adecvate. MR – urile pot fi folosite pentru instruire, pentru verificarea metodelor folosite rar și pentru identificarea defecțiunilor atunci când se obțin rezultate neașteptate.

5.3 Etalonarea

În mod normal, un MR tip substanță pură se folosește pentru etalonare în etapa de măsurare a metodei. Alte componente ale metodei de încercare cum ar fi digestia eșantionului, separarea și derivatizarea, evident, nu sunt acoperite și pierderea de analit, contaminarea și interferențele și incertitudinile lor asociate trebuie să facă obiectul unei părți a validării metodei. Incertitudinea asociată cu puritatea MR contribuie la incertitudinea totală de măsurare. De exemplu, un MR certificat ca 99,9 % pur cu o incertitudine extinsă $U (k = 2)$ de 0,1 % va avea o contribuție de 0,1 % în bilanțul incertitudinii totale de măsurare. În cazul analizelor urmelor, acest nivel de incertitudine este rar important, dar pentru activitatea de încercare este de așteptat să fie semnificativ.

Alte metode, cum ar fi analiza de fluorescență de raze X (XRF) utilizează MR matrice pentru etalonarea întregului proces analitic. Suplimentar față de o potrivire apropiată de matrice, forma analitului trebuie să fie asemănătoare atât în eșantion cât și în MR și concentrația analitică a MR trebuie să o acopere pe cea a eșantioanelor (12). Ghidul ISO 32 și indicația bibliografică 7 furnizează informații suplimentare utile.

5.4 Controlul calității și Asigurarea calității (QC&QA)

MR – urile trebuie caracterizate din punct de vedere a omogenității, stabilității și a valorii(lor) de proprietate certificată. Cu toate acestea, pentru QC intern, ultima cerință poate fi relaxată, dar omogenitatea și stabilitatea sunt esențiale. Cerințe similare se aplică și eșantioanelor folosite pentru a stabili cât de bine sau cât de rău se pun de acord măsurări efectuate în diferite laboratoare. În cazul testelor de capabilitate, omogenitatea este esențială și stabilitatea eșantioanelor pe durata exercițiului trebuie evaluată și controlată. Deși necesar, costul certificării valorilor de proprietate a eșantioanelor folosite în teste de capabilitate împiedică realizarea acestei certificări și, frecvent, în locul valorii certificate se utilizează valorile medii de consens. Ca urmare, deseori rămâne o îndoială privind exactitatea valorilor atribuite în schemele de testare a capabilității. Acest lucru se datorează faptului că deși media de consens a unui set de date are valoare, „majoritatea” nu este în mod necesar corectă și, prin urmare, valorile poartă un anumit element ne-relevat de incertitudine. Astfel, interpretarea datelor din testele de capabilitate trebuie efectuată cu atenție.

6 – EVALUAREA ADECVĂRII MATERIALELOR DE REFERINȚĂ

Așa cum s-a indicat anterior, parametrul cheie de calitate este incertitudinea asociată cu valoarea certificată și exactitatea estimatei de incertitudine. Bilanțurile de incertitudine trebuie derivate folosind abordarea ISO (6, 7). Datele de „certificare” trebuie declarate împreună cu incertitudinea extinsă, U , folosind un factor de extindere $k = 2$, care conduce la un nivel de încredere de aproximativ 95 %.

Cu toate acestea, datele complete privind incertitudinea nu sunt frecvent disponibile și este necesar să se considere alte criterii de calitate. De asemenea, o persoană fără expertiza necesară nu poate să fie în poziția de a evalua în întregime datele de „certificare” și este de dorit o listă de verificare a calității sau o aprobare de terță parte a sistemului calității. Asemenea sisteme sunt în curs de dezvoltare, dar poate fi necesar un anumit timp până ce ele vor fi stabilite complet. În Figura 2 este detaliat un protocol pentru evaluarea adecvării MR – urilor și este discutat în cele ce urmează. Utilizatorul trebuie să evalueze corespondența și adecvarea la scop a oricărui MR pe baza cerințelor analitice și ale clientului. Factorii care trebuie considerați includ:

1. Potrivirea unui material de referință depinde de detaliile specificației analitice: Efectele de matrice și alți factori cum ar fi domeniul de concentrație pot fi mai importanți decât incertitudinea valorii certificate, așa cum este detaliat în (11). Factorii ce trebuie considerați sunt:

- Măsurandul incluzând analitul
- Domeniul de măsurare (concentrație)
- Concordanța cu matricea și interferențe potențiale
- Dimensiunea eșantionului
- Omogenitatea și stabilitatea
- Incertitudinea de măsurare
- Procedurile de atribuire a valorii (de măsurare și statistice)

2. Validitatea datelor de „certificare” și incertitudine, incluzând conformitatea procedurilor cheie cu ISO Guide 35 și cu alte cerințe ISO (6, 7).
3. Înregistrarea de urmărire atât a producătorului cât și a materialului. De exemplu, în cazul unui MR în utilizare care a fost supus unei comparări interlaboratoare, verificare încrucișată prin utilizarea de metode diferite, sau dacă este experiență în utilizare într-un număr de laboratoare de-a lungul unei perioade de timp.
4. Disponibilitatea unui certificat și raport în conformitate cu ISO Guide 31.
5. Conformitatea demonstrată a producției de materiale de referință cu standardele de calitate ISO Guide 34 sau cu cerințele ILAC (10) sau conformitatea măsurării valorii de proprietate cu cerințele ISO/IEC 17025 (16).

Toate sau câteva din cerințe pot fi menționate în specificația analitică și în specificația clientului, dar pentru analist va fi frecvent necesar să-și utilizeze judecata profesională. În final, calitatea nu este în mod necesar egală cu incertitudine mică și trebuie să se utilizeze criteriul adecvării la scop.

6.1 Certificate și Rapoarte

În cazul ideal sunt disponibile un certificat elaborat conform cerințelor din ISO Guide 31 și un raport care acoperă procedurile de caracterizare, certificare și de analiză statistică corespunzătoare cu prevederile ISO Guide 35. Cu toate acestea, multe MR – uri, în particular cele vechi și materialele care nu au fost produse în mod special ca MR – uri, pot să nu corespundă în totalitate cu ghidurile ISO 31 și 35. Ca alternativă, pot fi considerate acceptabile informații echivalente, în orice formă în care sunt disponibile și care furnizează dovezi credibile a conformității. Ca exemple pot fi enumerate: rapoarte tehnice, specificații comerciale, articole în jurnale sau rapoarte ale întâlnirilor științifice și corespondențe cu furnizorii.

6.2 Evaluarea potrivirii materialelor de referință

Laboratoarele trebuie să fie apte să explice și să justifice baza selecției tuturor MR – urilor și, evident, orice decizie legată de ne – utilizare unui MR. În absența informațiilor specifice nu este posibil să se evalueze calitatea unui MR. Rigoare cu care trebuie condusă o evaluare a nevoilor depinde critic de măsurare, nivelul cerinței tehnice precum și de influența așteptată a MR – ului asupra validității măsurării. Doar acolo unde se așteaptă ca alegerea MR – ului să afecteze semnificativ rezultatele măsurării, este cerută în mod formal o evaluare de adecvare.

7 – PREPARAREA IN-HOUSE A MATERIALELOR DE REFERINȚĂ

MR – urile de înaltă calitate sunt necesare și costisitor de produs și dacă sunt disponibile materiale din alte surse nu este în mod normal eficient pentru laboratoare să-și producă propriile MR – uri. Totuși acest fapt este necesar și pentru aceasta există disponibile ghiduri (12, 13) pentru a ajuta laboratoarele care nu sunt specialiste să-și prepare propriile MR – uri. Câteva aspecte cheie care trebuie luate în considerare sunt: selecția materialelor (adecvarea, materiale naturale versus materiale îmbogățite, prepararea materialelor etc.), încercarea omogenității, preparare și ambalarea (omogenitatea, contaminarea, stabilitatea, etc.), încercarea stabilității, studii de certificare,

estimarea incertitudinii, documentarea și QA, aprobarea certificării, stocare, distribuție.

8 – DEFINIȚII

Etalonare (1): ansamblu de operații care stabilesc, în condiții specificate, relația dintre valorile unei mărimi indicate de un mijloc de măsurare sau un sistem de măsurare, sau dintre valorile reprezentate de o măsură sau un material de referință și valorile corespunzătoare realizate cu etaloane.

Material de Referință Certificat (1): Material de referință, însoțit de un certificat, al cărui una sau mai multe valori ale proprietății (proprietăților) sale este (sunt) certificate printr-o procedură care stabilește trasabilitatea la o realizare exactă a unității (unităților) în care sunt exprimate valorile proprietății (proprietăților) și pentru care fiecare valoare certificată este însoțită de o incertitudine la un nivel de încredere indicat

Metodă primară (2): O metodă de măsurare primară este o metodă având cele mai înalte calități metrologice, a cărei operare este complet descrisă și înțeleasă și pentru care o declarație completă a incertitudinii poate fi scrisă în termeni de unități SI. Printr-o metodă primară directă se măsoară valoarea necunoscută fără referință la un etalon de măsurare al aceleiași mărimi. Printr-o metodă primară de raport se măsoară raportul dintre o valoare necunoscută și valoarea etalonului aceleiași mărimi; operarea ei trebuie descrisă complet printr-o ecuație a măsurării. Metodele identificate având potențial de a fi metode primare sunt spectrometria de masă cu diluție izotopică, gravimetria, acoperind amestecuri gravimetrice și „analiza gravimetrică”; determinarea scăderii punctului de îngheț, calorimetria cu scanare diferențială și spectrometria de rezonanță magnetică nucleară. De asemenea, au fost propuse și alte metode cum ar fi cromatografia, care are aplicații extinse în analiza organică.

Material de Referință (MR) (1): material sau o substanță ale căreia, una sau mai multe, valori ale proprietății (proprietăților) sale sunt suficient de omogene și bine stabilite pentru a fi utilizat la etalonarea unui aparat de măsurat, evaluarea unei metode de măsurare sau atribuirea de valori materialelor (sau substanțelor).

Trasabilitate (1): Proprietate a rezultatului unei măsurări sau a valorii unui etalon de a putea fi raportate la referințe stabilite, de regulă etaloane naționale sau internaționale, prin intermediul unui lanț neîntrerupt de comparații având, toate, incertitudinile determinate.

Incetitudine de măsurare (1): parametru asociat cu rezultatul măsurării, care caracterizează dispersia valorilor ce pot fi atribuite în mod rezonabil măsurandului.

Validare (3): Confirmarea prin examinarea și furnizarea de dovezi obiective că cerințele particulare unei utilizări intenționate specificate sunt îndeplinite. În mod formal, validarea metodei nu a fost definită dar este disponibil un ghid pe această problematică (4).

9 – PUBLICAȚII CHEIE REFERITOARE LA MATERIALELE DE REFERINȚĂ

ISO REMCO, comitetul internațional care conduce problemele referitoare la materiale de referință a pregătit următoarele ghiduri:

- ISO Guide 30:1992 Terms and definitions used in connection with reference materials
- ISO Guide 31:2000 Contents of certificates of reference materials
- ISO Guide 32:1997 Calibration of chemical analysis and use of certified reference materials
- ISO Guide 33:2000 Uses of certified reference materials
- ISO Guide 34:2000 General requirements for the competence of reference material producers
- ISO Guide 35:1989 Certification of reference materials-General and statistical principles
- ISO/REMCO Document N 330 List of producers of certified reference materials, Information by Task Group 3 “Promotion”

Alte ghiduri includ:

- European Commission Document, BCR/48/93 (Dec 1994): Guidelines for the production and certification of BCR reference materials
- NIST Publication 260-100 (1993): Standard Reference Materials - Handbook for SRM Users
- IUPAC ‘Orange Book’: Recommended Reference Materials for the Realisation of Physico chemical Properties, Edited K N Marsh, Blackwell Scientific Publications, 1987
- World Health Organisation (WHO) Guidelines for the Preparation and Characterisation and Establishment of International and other Standards and Reference Reagents for Biological Substances, Technical Report Series No 800 (1990)

10 – BIBLIOGRAFIE

1. Vocabularul Internațional de termeni fundamentali și generali în metrologie (International vocabulary of basic and general terms in metrology) (VIM), ediția a doua, 1993, ISO/BIPM/IEC/IFCC/IUPAC/IUPAP/IOML, Publicat de ISO
2. Minutele întâlnirii CCQM, Feb 1998, Paris
3. ISO 9000, Sisteme de management a calității – Elemente fundamentale și vocabular (Quality management systems - Fundamentals and vocabulary) (ISO 9000:2000);
4. Ghidul Eurachem: Adecvarea la scop a metodelor analitice – Un ghid de laborator pentru validarea metodelor și concepte legate de aceasta (The fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics), 1998, Publicat de LGC UK (a se vedea www.eurachem.org)
5. Ghidul CITAC Eurachem, Ghid pentru Calitate în chimia analitică, Un ajutor pentru acreditare (Guide to Quality in Analytical Chemistry, An Aid to Accreditation, 2001), În curs de publicare – a se vedea web site - ul Eurachem sau CITAC.

6. Ghid pentru exprimarea incertitudinii în măsurare (Guide to the expression of uncertainty in measurement), prima ediție, 1995, ISO/BIPM/IEC/IFCC/IUPAC/IUPAP/IOML. (Publicat de ISO)
7. Ghidul Eurachem/CITAC, Cuantificarea incertitudinii în măsurarea analitică (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement), a 2-a ediție 2000, Publicată de LGC, UK (a se vedea www.eurachem.org)
8. P De Bievre et al, Accred Qual Assur, 1996, 1, 3-13
9. X R Pan, Metrologia, 1997, 34, 35-39,
10. Linii directe ILAC pentru competența producătorilor de materiale de referință (Guidelines for the Competence of Reference Material Producers), ILAC G12, 2000 (a se vedea www.ILAC.org)
11. A Marschal, Trasabilitatea și etalonarea în chimia analitică – Principii și aplicații în viața reală în legătură cu ISO 9000, EN 45000 și Ghidul ISO 25 (Traceability and Calibration in Analytical Chemistry - Principles and Applications to Real Life in Connection with ISO 9000, EN 45000 And ISO Guide 25), Simpozion EuroLab, Florența, Aprilie 1994
12. B Brookman and R Walker, Linii directe pentru producerea de materiale de referință in-house (Guidelines for the In-House Production of Reference Materials), Martie 1997, LGC Report, UK
13. J M Christensen, Linii directe pentru prepararea și certificarea de materiale de referință pentru analizele chimice din igiena muncii (Guidelines for Preparation and Certification of Reference Materials for Chemical Analysis in Occupational Health), NORDREF, 1998 (ISBN: 87-7904-010-1)
14. S D Rasberry and C L Monti, Producția mondială de MRC – uri – Raport 1996 (Worldwide Production of CRMs: 1996 Status Report), NIST Report Feb 1996
15. S L R Ellison and A Williams, Incertitudine de măsurare: Cheia pentru utilizarea factorilor de recuperare (Measurement Uncertainty: The Key to the Use of Recovery Factors), pag. 30-37, The Use of Recovery Factors in Trace Analysis, Ed M Parkany, RSC, 1996
16. ISO/IEC 17025 Cerințe generale pentru competența laboratoarelor de încercare și de etalonare (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories) (ISO/IEC 17025:1999)

Pregătit de Bernard King în numele și cu asistență de la Grupul de lucru EEE-RM.

FIGURA 1: Suprapunerea dintre funcțiile asociate cu trasabilitatea măsurării și calitatea analitică

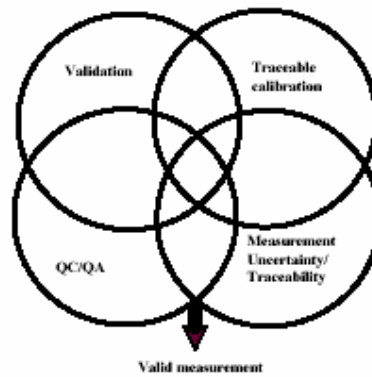
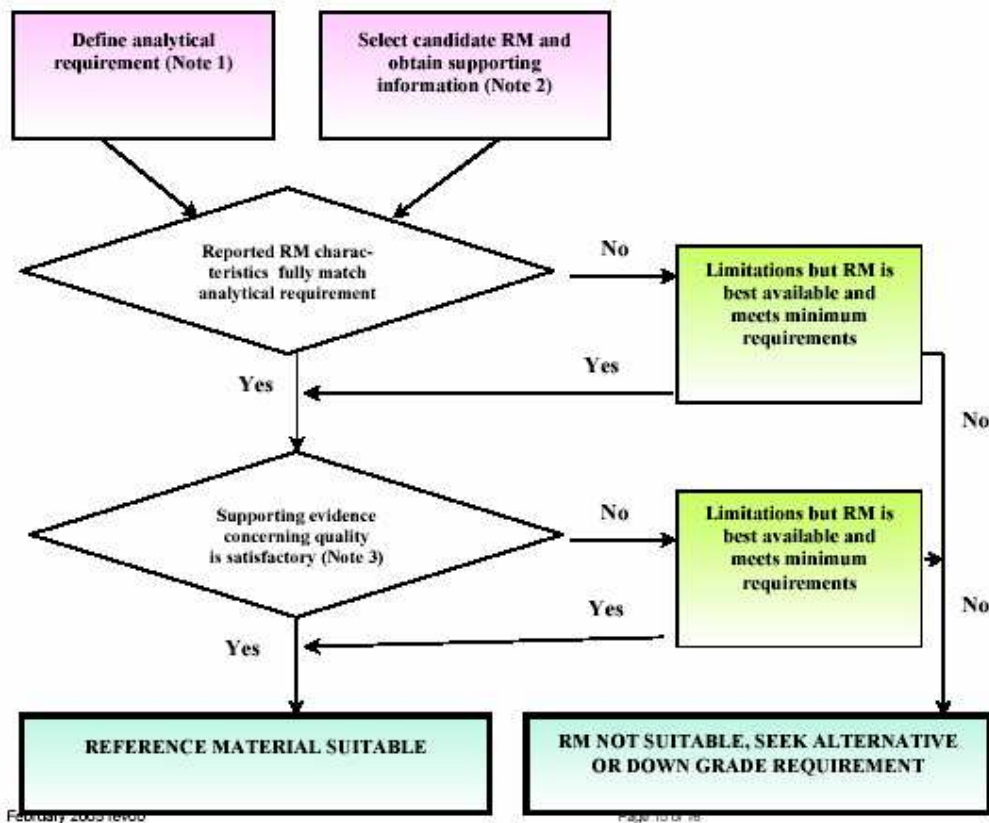


FIGURA 2: Evaluarea adecvării unui Material de Referință



ote la Fig. 2:

Nota 1: Specificarea cerințelor analitice trebuie să includă detalii privind măsurandul, concentrația, trasabilitatea, incertitudinea de măsurare etc.

Nota 2: Caracteristicile cheie trebuie să fie disponibile în Certificatul MR-ului. Informații suplimentare, de exemplu detalii ale metodei(lor) folosite pentru atribuirea valorii și bilanțul complet de incertitudine de măsurare trebuie să fie de asemenea disponibile în Certificat sau într-un Raport de fundamentare.

Nota 3: A se vedea p4 și p5

Iunie 2002