

ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑ ΙΧΝΗΛΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Δρ. Ευγενία Ν. Λαμπή
Γενικό Χημείο του Κράτους
e-mail: gzk-plastics@ath.forthnet.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι βασικοί προβληματισμοί σχετικά με την εισαγωγή και εφαρμογή της μετρολογικής κουλτούρας στις χημικές αναλύσεις. Η δυσκολία στην εισαγωγή της ιχνηλασιμότητας στις χημικές αναλύσεις εστιάσθηκε στο γεγονός ότι η υποτυπώδεις μετρολογικές απαιτήσεις για τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων βασίσθηκαν στο μέγεθος της μάζας. Η εισαγωγή του νέου φυσικού μεγέθους «amount of substance» και η θεσμοθέτηση του mole ως της μονάδας μέτρησής του, θεμελίωσε το οικοδόμημα που θα στεγάσει την ιχνηλασιμότητα στη χημική ανάλυση.

Όμως, η ιδέα της ιχνηλασιμότητας δεν είναι ικανοποιητικά διαδεδομένη στο χώρο των χημικών αναλύσεων και παρά τις τρέχουσες απαιτήσεις για διεθνή και σφαιρική συγκρισιμότητα των μετρήσεων, απουσιάζει μια σαφής και γενικά αποδεκτή ερμηνεία της κατά συνέπεια μια σαφής υποδομή που να την υποστηρίζει. Από την άλλη πλευρά, οποιαδήποτε προσέγγιση στο θέμα, θα πρέπει να συνεκτιμήσει την πολυπλοκότητα των χημικών αναλύσεων, την εμπλοκή σημαντικού και επίσης πολύπλοκου εξοπλισμού για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων και την επαγωγική προσέγγιση του μετρούμενου, σε σχέση με τις άλλες μετρήσεις.

Στις πλείστες των περιπτώσεων η απευθείας ιχνηλασιμότητα στο mole δεν είναι επιτεύξιμη και συμφωνημένες δομές πρέπει να αναπτυχθούν. Στις δομές αυτές σημαντικό ρόλο έρχονται να παίξουν τα υλικά αναφοράς.

Στην παρούσα εργασία προτείνονται μοντέλα επίτευξης της ιχνηλασιμότητας στη χημική ανάλυση, σε εθνικό επίπεδο, μέσω της δημιουργίας μια εθνικής υποδομής με κορυφή της πυραμίδας το Εθνικό Εργαστήριο Χημικής Μετρολογίας, το οποίο θα διασφαλίζει την «εθνική ακρίβεια» στις χημικές μετρήσεις και θα παρέχει τη δυνατότητα σε όλα τα εθνικά εργαστήρια χημικών αναλύσεων να αποδεικνύουν τη συγκρισιμότητα και ιχνηλασιμότητα των παρεχόμενων αποτελεσμάτων, εντός δεδομένης αβεβαιότητας.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ποιοτική και ποσοτική επικοινωνία των ανθρώπων, από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα, όπως εκφράζεται μέσα από οποιαδήποτε ανταλλαγή απαιτεί ομοιόμορφους τρόπους και κοινά «μέτρα». Πράγματι, όλοι οι λαοί που ανέπτυξαν πολιτισμό και εμπόριο κατανόησαν ότι το κοινό «μέτρο» σύγκρισης των προϊόντων και των υπηρεσιών αποτελεί εχέγγυο για «δίκαιη» ανταλλαγή. Έτσι το επίπεδο και η ποιότητα της ανταλλαγής ήταν αντανάκλαση του επιπέδου και της ποιότητας των «μέτρων και των σταθμών», η δε δικαιοσύνη και η εξουσία συμβάδιζαν με τον κατέχοντα και επιβάλλοντα τα δικά του μέτρα και σταθμά. Από την εποχή που παρήγαγε, ο άνθρωπος συνειδητοποίησε ότι τα

«μέτρα και τα σταθμά» αποτελούν μέτρα δύναμης και η εξουσία και η ομοιομορφία τους μέτρο δημοκρατίας και δικαιοσύνης.

Οι μετρήσεις στόχο έχουν να αποδώσουν ταυτότητα σε προϊόντα και υπηρεσίες και σε πολλές από τις περιπτώσεις ανταλλαγής αποτελούν διαβατήριό τους. Επιπλέον οποιαδήποτε ποιότητα προϊόντος ή υπηρεσίας αντανακλά στην ποιότητα μιας αντίστοιχης μέτρησης. Όμως, η ποιότητα της μέτρησης δεν αποτελεί απόλυτο μέγεθος, αλλά εμπεδώνεται ικανοποιώντας το απαραίτητο κριτήριο της σύγκρισης με άλλη αντίστοιχη μέτρηση σε άλλο μέρος της γης και υπό άλλες συνθήκες. Η έννοια της συγκρισιμότητας, ποιοτικά και ποσοτικά καθίσταται αναγκαία αλλά γίνεται δυνατή μόνο μέσω της ιχνηλασιμότητας, η οποία θέτει τις συνθήκες για απευθείας συγκρίσεις μεταξύ των μετρήσεων και των δοκιμών. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να χτισθεί η αντικειμενική και παντού αποδεκτή «ταυτότητα» των προϊόντων. Η ιχνηλασιμότητα έχει ως εργαλεία τη διακρίβωση και τη βαθμονόμηση, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η αναγνώριση της συγκρισιμότητας μιας μέτρησης και η διεθνής αποδοχή της.

2. ΙΧΝΗΛΑΣΙΜΟΤΗΤΑ, ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑ

Ιχνηλασιμότητα είναι η διαδικασία με την οποία η ένδειξη μιας συσκευής μέτρησης (ή ενός υλικού μέτρου) μπορεί να συγκριθεί, μέσω ενός ή περισσοτέρων σταδίων, με ένα εθνικό πρότυπο για το υπό σύζήτηση μετρούμενο και για τα οποία έχει εκτιμηθεί η αβεβαιότητα και τα οποία συνοδεύονται από μια δήλωση για την αβεβαιότητα (6). Η ιχνηλασιμότητα και η αβεβαιότητα είναι δυο έννοιες που είναι άρρηκτα συνδεδεμένες και συμπληρωματικές στο όλο οικοδόμημα της ιχνηλασιμότητας μιας μέτρησης. Σε καθένα από τα ανωτέρω στάδια εκτελείται μια βαθμονόμηση ή διακρίβωση, χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο του οποίου η μετρολογική ποιότητα έχει προσδιορισθεί μέσω διακρίβωσης με κάποιο άλλο υψηλότερου επιπέδου πρότυπο. Κατά συνέπεια, δημιουργείται μια «ιεραρχία διακρίβωσης».

Το υψηλότερο σημείο στην πυραμίδα της ιχνηλασιμότητας κατέχουν, σε εθνικό μεν επίπεδο τα εθνικά πρότυπα, σε διεθνές δε, τα διεθνώς αναγνωρισμένα πρωτεύοντα πρότυπα. Η ιχνηλασιμότητα σε εθνικά ή και διεθνή πρότυπα μέσω διακρίβωσης καθίσταται αναγκαία λόγω των εθνικών και διεθνών απαιτήσεων, υπό την έννοια ότι τα συνεργαζόμενα μέρη ανταλλαγής προϊόντων και υπηρεσιών πρέπει να μιλούν την ίδια γλώσσα και κατά συνέπεια να μετρούν με το «ίδιο μέτρο».

Βέβαια, το διεθνές σύστημα μονάδων και ιχνηλασιμότητας δεν είναι ένα τελειοποιημένο στατικό σύστημα αλλά πρέπει να θεωρηθεί ως σύστημα «εν δυναμική» διότι υπάρχουν σημαντικοί λόγοι για διαρκή έρευνα. Μεταξύ των λόγων αυτών μπορούν να αναφερθούν η «συμβιωτική αλληλεπίδραση» της μετρολογίας με την εξέλιξη στην επιστήμη και την τεχνολογία, η ανάγκη για βελτιστοποίηση των θεμελιωδών σταθερών και η απαίτηση για ανάπτυξη και βελτιστοποίηση του Διεθνούς Συστήματος Μονάδων.

Η αβεβαιότητα αποτελεί αναπόσπαστο συστατικό στοιχείο της μέτρησης (10, 20, 21, 27), αντανακλά δε το εύρος των τιμών που αντιστοιχούν στην «αληθή τιμή» του μετρούμενου. Υψηλή μετρολογική ποιότητα αντιστοιχεί σε χαμηλή αβεβαιότητα. Πρακτική σημασία της αβεβαιότητας είναι τεράστια στην περίπτωση που πρέπει να ληφθούν αποφάσεις σχετικά με συμμόρφωση έναντι ορίων που τίθενται από προδιαγραφές ή κανονιστικά πρότυπα.

3. ΙΧΝΗΛΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ – ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΡΟΛΟΓΙΑ

Η ιδέα της ιχνηλασιμότητας δεν είναι ικανοποιητικά διαδεδομένη αλλά και αποδεκτή από την αναλυτική κοινότητα. Υπάρχουν αρκετοί λόγοι για να μην αποπειραθεί κάποιος να οικοδομήσει ένα σύστημα ιχνηλασιμότητας στις χημικές αναλύσεις, όπως:

- Στις περισσότερες περιπτώσεις, από ένα υπόστρωμα που αναλύεται, μόνο κάποιο συστατικό προσδιορίζεται με βάση τη φυσικοχημική συμπεριφορά του.
- Τα περισσότερα υποστρώματα των χημικών αναλύσεων είναι τόσο πολύπλοκα που καθίσταται αδύνατο να ορισθεί το μετρούμενο μέγεθος.

Επιπλέον, οποιαδήποτε προσέγγιση στο θέμα, θα πρέπει να συνεκτιμήσει την πολυπλοκότητα των χημικών αναλύσεων, την εμπλοκή σημαντικού και επίσης πολύπλοκου εξοπλισμού για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων και την επαγωγική προσέγγιση του μετρούμενου, σε σχέση με τις άλλες μετρήσεις. Η αναλυτική χημεία, παρά το γεγονός ότι στόχο έχει μια μέτρηση, λειτουργεί μέσα από ένα πολύπλοκο σχεδιασμό, κατά τον οποίο η μέτρηση αυτή καθ' εαυτή είναι ένα, και συχνά ελάχιστης σημασίας, συστατικό της όλης αναλυτικής διαδικασίας. Στην πράξη, πολλές φορές, τα αποτελέσματα μιας χημικής ανάλυσης απέχουν πολύ από το να είναι «ακριβή» και αυτό μπορεί να συμβεί και σε πολύ καλά αναπτυγμένες και επικυρωμένες τεχνικές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν αρκετοί πολέμιοι της ιδέας για ανάπτυξη ενός συστήματος ιχνηλασιμότητας στη χημική μετρολογία (10, 17).

Το μοντέλο το οποίο θεμελιώθηκε για την επίτευξη της μετρολογίας στη χημεία βασίσθηκε στη θεμελιώδη ιδέα ότι ιχνηλασιμότητα είναι η ικανότητα να αποδειχθεί η ακρίβεια μιας μέτρησης σε όρους μονάδων SI, δηλαδή η ικανότητα να δοθεί το αποτέλεσμα μιας μέτρησης και η αβεβαιότητά του σε μονάδες SI.

Η Χημική Μετρολογία και η ιδέα της ιχνηλασιμότητας στις χημικές αναλύσεις απασχολεί πλέον σοβαρά τους χημικούς. Το 1971 εισήχθη από το C.G.P.M. το μέγεθος «Ποσότητα της Ουσίας» (amount of substance) για να εκφράσει την ιδιότητα που μετρείται στις χημικές αναλύσεις και να διαχωρίσει και διασαφηνίσει το μετρούμενο σε σχέση με τη μάζα, που μέχρι τότε χρησιμοποιούνταν ως το μέγεθος για την έκφραση του μετρούμενου στις χημικές αναλύσεις. Η μονάδα στην οποία υλοποιείται το μέγεθος της ποσότητας της ουσίας είναι το *mole*, στο οποίο ανάγεται η ουσία της ιχνηλασιμότητας για τη χημική μετρολογία.

Ως *mole* ορίζεται: “Η ποσότητα της ουσίας ενός συστήματος, το οποίο περιέχει τόσες στοιχειώδεις οντότητες, όσα άτομα περιέχονται σε 0.012 kg C-12. Όπου χρησιμοποιείται το mole, οι στοιχειώδεις οντότητες πρέπει να καθορίζονται και μπορεί να είναι άτομα, μόρια, ιόντα, ηλεκτρόνια, άλλα σωματίδια ή καθορισμένες ομάδες σωματιδίων.”

Η επιλογή του mole ως πρότυπης μονάδας για την υλοποίηση του μεγέθους της ποσότητας της ουσίας, βασίσθηκε στη θεώρηση ότι η ιχνηλασιμότητα ενός αποτελέσματος, εντός αποδεκτής αβεβαιότητας, μπορεί να επιτευχθεί στην πλησιέστερη μορφή της ακριβούς υλοποίησης της σχετικής μονάδας SI (βασικής ή παράγωγης), για την ποσότητα που μετράται, ή – αν αυτό δεν είναι επιτεύξιμο – σε μια αντίστοιχη διεθνώς αναγνωρισμένη εμπειρική μονάδα που θα αντιστοιχεί στο υπό μέτρηση μέγεθος (7,8).

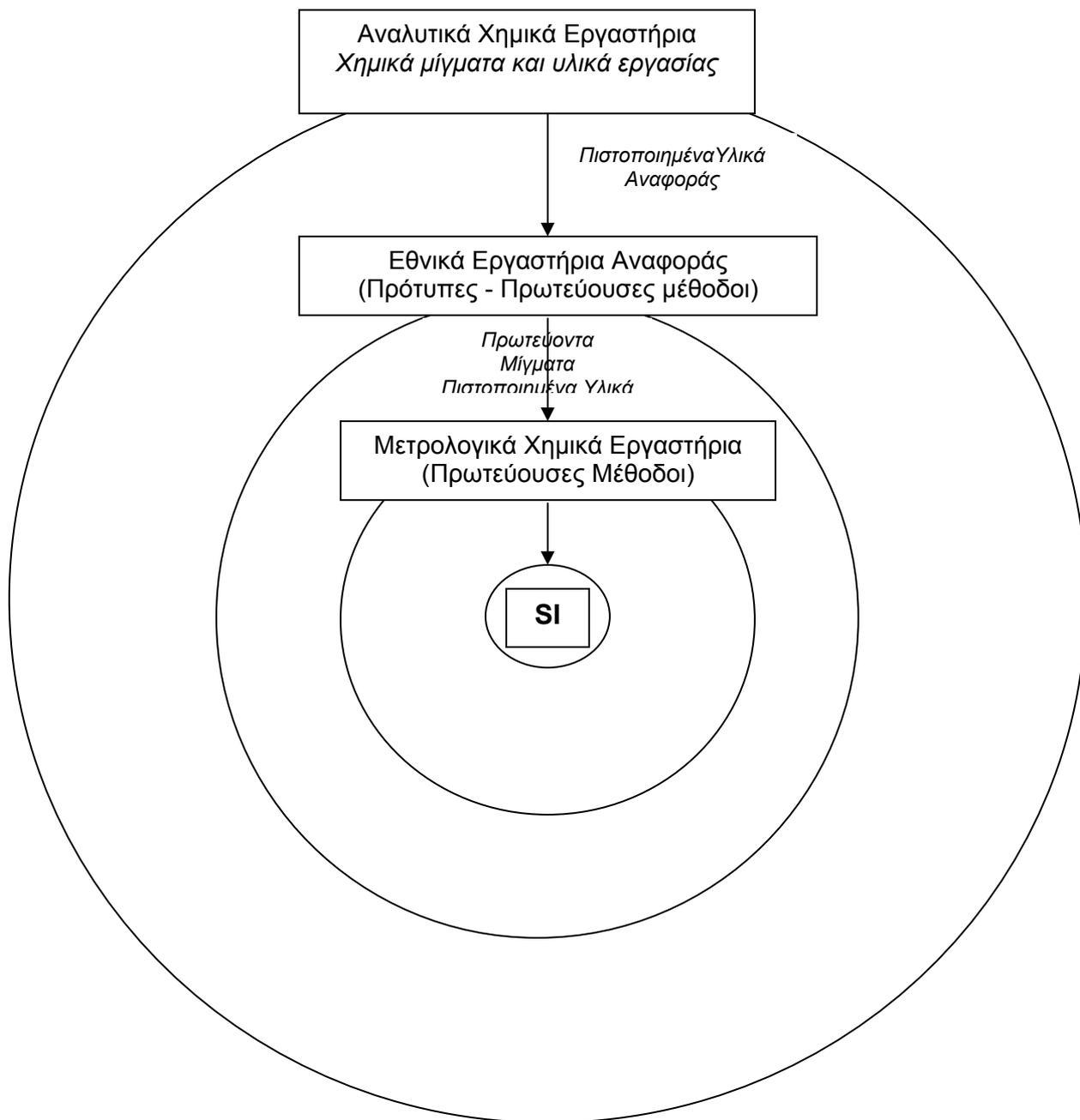
Τα δεδομένα που οδήγησαν στην επιλογή της ιχνηλασιμότητας στο mole έχουν ως εξής:

1. Η ιχνηλασιμότητα για τις μετρήσεις της ποσότητας της ουσίας οδηγεί στο SI και είναι ισοδύναμη με την ιχνηλασιμότητα στο N_A (τη σταθερά Avogadro) που είναι παγκόσμια σταθερά διεθνώς αποδεκτή.
2. Στην περίπτωση των μετρήσεων της ποσότητας ουσίας οι οποίες εκτελούνται με μεθόδους που δεν βασίζονται στη συγκεκριμένη φύση της (π.χ. σταθμικός προσδιορισμός με ζύγιση μιας στοιχειομετρικής ποσότητας), η ιχνηλασιμότητα στο mole μπορεί να θεμελιωθεί με την προσθήκη των επιμέρους σταδίων (μετατροπές την ποσότητα της ουσίας) με την αντίστοιχη αβεβαιότητά τους. Αυτό επιμηκύνει την αλυσίδα της ιχνηλασιμότητας προσθέτοντας ενδιάμεσα βήματα για τα οποία πρέπει να εκτιμηθεί η αβεβαιότητα.
3. Η σχέση ποσοτήτων που αντιδρούν σε μια χημική αντίδραση με την αντίστοιχη ενέργεια προκρίνει τη χρήση του mole ως πρότυπης μονάδας έναντι του Kg.
4. Η έννοια του μεγέθους ποσότητα της ουσίας και η αντίστοιχη μονάδα το mole αντανακλούν ακριβέστερα αυτό που συμβαίνει σε μια χημική μετατροπή, όπου λαμβάνουν χώρα σωματίδια.
5. Στις περιπτώσεις που στην αναλυτική διαδικασία απαιτείται ένα περαιτέρω βήμα ώστε να εκφραστεί το αποτέλεσμα σε mole (μετατροπή μάζας σε mole) η συνεισφορά της αβεβαιότητας είναι αμελητέα, δεδομένου ότι η αβεβαιότητα των ατομικών βαρών των στοιχείων είναι της τάξεως του 10^{-4} και ελάχιστες είναι οι χημικές μετρήσεις που μπορούν να αγγίξουν αβεβαιότητα της τάξεως του 10^{-3} .

Μέχρι τώρα σε διεθνές επίπεδο, η προσπάθεια για τη δημιουργία ενός οργανωμένου συστήματος το οποίο θα εξασφαλίζει την ιχνηλασιμότητα των χημικών μετρήσεων στο Mole βασίζεται στο μοντέλο χρήσης υλικών αναφοράς (πιστοποιημένων και μη) ως ενδιάμεσης γέφυρας για τη μετάβαση σε επίπεδο υψηλότερης μετρολογικής ποιότητας στο οποίο θα βρίσκονται «πρωτεύουσες μέθοδοι αναφοράς» (primary reference methods) και οι οποίες θα οδηγούν στο ανώτατο μετρολογικό επίπεδο δηλαδή το mole.

Ως πρωτεύουσες μέθοδοι αναφοράς κατά το CIPM (1995) θεωρούνται : «Οι μέθοδοι με τις ύψιστες μετρολογικές ποιότητες , των οποίων οι διαδικασίες μπορούν να περιγραφούν και να κατανοηθούν πλήρως και για τις οποίες μπορεί να καταγραφεί μία πλήρης δήλωση για την αβεβαιότητα σε μονάδες S.I.». Ως πρωτεύουσες μέθοδοι αναφοράς έχουν γίνει αποδεκτές η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, η φασματοσκοπία μάζας ισοτοπικής αραιώσης – Isotopic Dilution Mass Spectroscopy (IDMS), η κουλομετρία, η ογκομετρία, σταθμικές μέθοδοι και η φασματοσκοπία μάζας υψηλής ακρίβειας – High Accuracy Mass Spectroscopy (HAMAS), θερμιδομετρία (DSC).

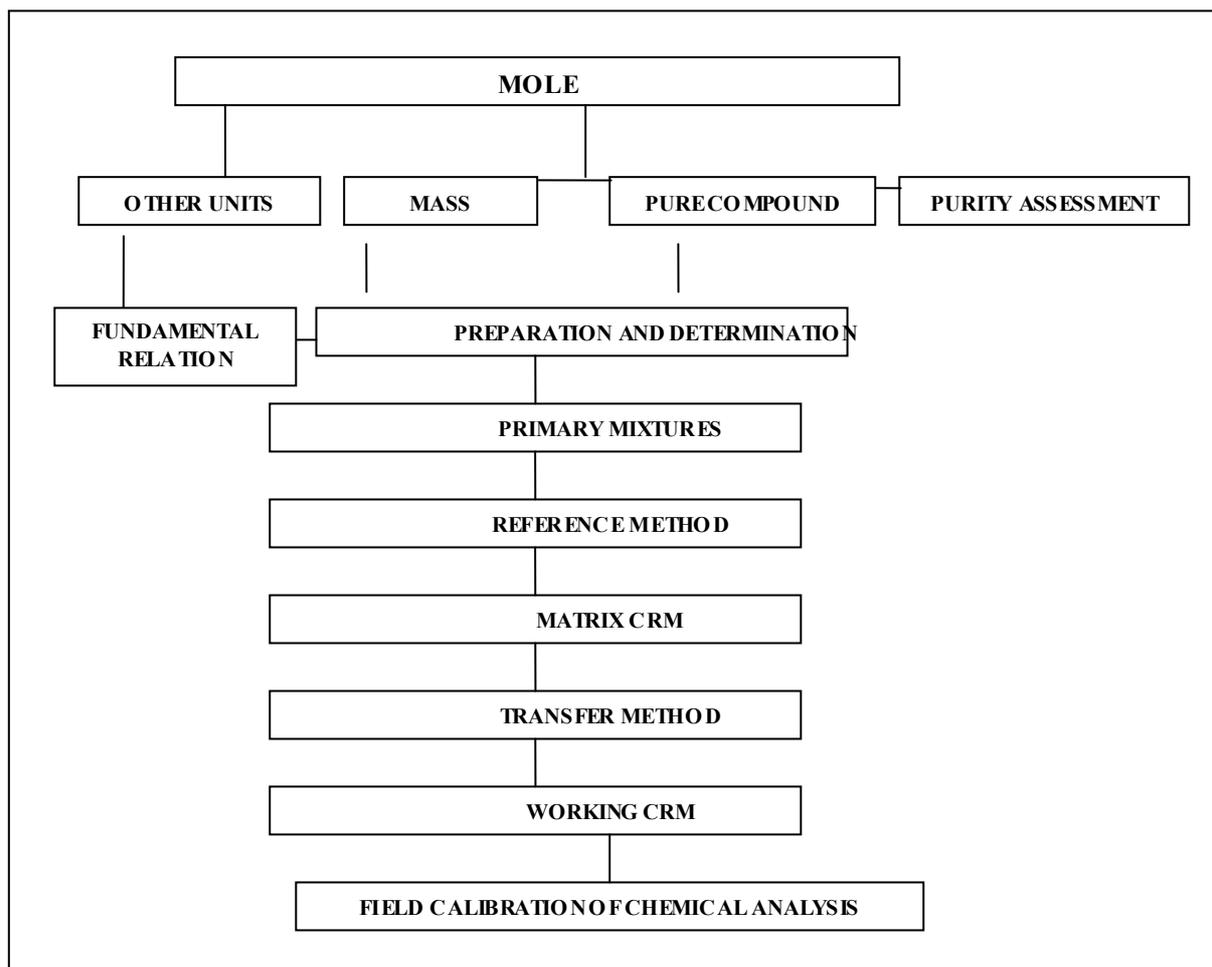
Χρησιμοποιώντας τις πρωτεύουσες μεθόδους παρασκευάζονται πρωτεύοντα χημικά μίγματα με γνωστή «αληθή τιμή» του αναλύτη και αβεβαιότητα σε μονάδες mole, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα «διακριβωτές» για τη διακρίβωση αναλυτικών διαδικασιών που βασίζονται σε αναλυτικές μεθόδους χαμηλότερης μετρολογικής ποιότητας και υψηλότερης αβεβαιότητας. Παραδείγματα τέτοιων πρωτευόντων μιγμάτων αποτελούν τα πρωτεύοντα ισοτοπικά μίγματα αερίων, ισοτοπικά υλικά αναφοράς, εμβολιασμένα ισοτοπικά υλικά αναφοράς, των οποίων οι τιμές και αβεβαιότητες εκτιμώνται με φασματοσκοπία ισοτοπικής αραιώσης και έχουν ιχνηλασιμότητα απευθείας στο mole. Ένα ιδανικό σχήμα επίτευξης της ιχνηλασιμότητας δίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Μοντέλο επίτευξης της ιχνηλασιμότητας στις χημικές αναλύσεις.

4. ΙΧΝΗΛΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ – ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΣΤΗΝ ΠΡΑΞΗ

Όμως η αναλυτική χημεία δεν μπορεί να απλοποιηθεί σε ένα απλό σύστημα όπου οποιοδήποτε πρόβλημα συγκρισιμότητας μεταξύ διαφορετικών δεδομένων, μπορεί να επιλυθεί με την απλή υιοθέτηση μιας απλής αλυσίδας αυστηρώς καθορισμένων κανόνων, ή όπως προαναφέρθηκε, με την εφαρμογή μερικών καλούμενων πρωτεύουσών μεθόδων, όπως περιγράφεται στο σχήμα 2 από τον Marchal (9).



Σχήμα 2. Προτεινόμενο μοντέλο ιχνηλασιμότητας για τις χημικές αναλύσεις (A. Marchal)

Οι ανωτέρω μέθοδοι βρίσκουν εφαρμογή σε ένα μέρος του πεδίου της αναλυτικής χημείας, σε σχέση με τις πολύπλοκες ερωτήσεις στις οποίες πρέπει να απαντήσει η αναλυτική χημεία. Μια αλυσίδα συγκρίσεων που να αντιστοιχεί το σχήμα 1, σε περιπτώσεις πολύπλοκων αναλύσεων με εμπλοκή πολύπλοκου εξοπλισμού, επιδράσεις υποστρώματος, πολλά στάδια κ.λ.π., δεν φαίνεται να είναι εφικτή.

Μια ευρύτερη προσέγγιση της ιδέας της ιχνηλασιμότητας στη χημική μετρολογία πέρα από τον «ορθόδοξο» τρόπο μπορεί να αναπτυχθεί και κάτω από την ομπρέλα του τελευταίου ορισμού για την ιχνηλασιμότητα ως «την ιδιότητα ενός αποτελέσματος μιας μέτρησης ή της τιμής ενός προτύπου να συσχετισθεί με καθορισμένες αναφορές, συνήθως εθνικά ή διεθνή πρότυπα, μέσω μιας αδιάσπαστης αλυσίδας συγκρίσεων, όλων συνοδευόμενων από μια δήλωση για την αβεβαιότητα» (6). Η εισαγωγή του όρου «αναφορά» (11) δίνει μια ευρύτερη έννοια από αυτή του προτύπου. Με βάση αυτό τον ορισμό τα σημεία που πρέπει να ικανοποιούνται σε ένα σχετικό μοντέλο στη χημική μετρολογία, είναι :

1. Αδιάσπαστη αλυσίδα συγκρίσεων συνοδευόμενη από εκτίμηση της βεβαιότητας. Μικρότερη αλυσίδα σημαίνει μικρότερη αβεβαιότητα του τελικού αποτελέσματος. Η ισχύς μια τέτοιας αλυσίδας ενδυναμώνει με την μετρολογική ποιότητα των προτύπων

- ή αναφορών που καταλήγει αλλά και το σύστημα εσωτερικού και εξωτερικού ελέγχου ποιότητας .
2. Τεκμηριωμένη πληροφορία για το ιστορικό της παραγωγής της μέτρησης, το οποίο σημαίνει, καθορισμό με σαφή τρόπο των αναλυτών, των υλικών, του εξοπλισμού, της μεθοδολογίας, των περιβαλλοντικών συνθηκών, των τυχαίων επιδράσεων που συνεισφέρουν στη γέννηση του αποτελέσματος.
 3. Συγκρισιμότητα και εναρμόνιση των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικά εργαστήρια.
 4. Ιχνηλασιμότητα των προτύπων και των υλικών αναφοράς μεταξύ τους. Πρέπει να είναι σαφώς καθορισμένη η ιχνηλασιμότητα μεταξύ των χημικών προτύπων, στο διεθνές πρότυπο των υλικών εργασίας προς τα υλικά αναφοράς κ.λ.π. Επίσης η διαφορά στη μετρολογική ποιότητα μεταξύ υλικών αναφοράς και πιστοποιημένων υλικών αναφοράς πρέπει να ιεραρχηθεί.
 5. Ιχνηλασιμότητα του εξοπλισμού που παράγει πληροφορία σχετική με τη μέτρηση. Αυτή η ιχνηλασιμότητα υλοποιείται μέσω της διακρίβωσης και της βαθμονόμησης. Η κατάσταση στη χημική μετρολογία διαφέρει σημαντικά από αυτή στις φυσικές μετρήσεις.
 6. Ιχνηλασιμότητα των δειγμάτων από τα οποία παράγεται το αποτέλεσμα της μέτρησης το οποίο πρέπει σαφώς να συσχετίζεται με το χρησιμοποιηθέν δείγμα, μέσω μιας αλυσίδας διαχείρισης του δείγματος της περιγραφόμενης από τους Fleming et al. ως «Trackability» έναν όρο που στα ελληνικά μπορεί να αποδοθεί ως «διαβιβασιμότητα». Όλη αυτή η διαδικασία σχετίζεται με μια σημαντική παράμετρο που παρουσιάζεται στη χημική μετρολογία, την αντιπροσωπευτικότητα.
 7. Ιχνηλασιμότητα των μεθόδων ανάλυσης η οποία αποτελεί ένα νεωτερικό όρο σε σχέση με τις φυσικές μετρήσεις. Επί της ουσίας, την ποιότητα και συγκρισιμότητα των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων δεν την εγγυώνται τα «πρότυπα» αλλά η μετρολογική ποιότητα της αναλυτικής μεθοδολογίας, η οποία ελέγχεται μέσω της επικύρωσης της μεθόδου.

Το ζητούμενο είναι για όλες τις παραπάνω περιπτώσεις η ιχνηλασιμότητα οδηγεί πού? (14) Έτσι, ο ορισμός της ιχνηλασιμότητας ως μιας αλυσίδας συγκρίσεων που οδηγεί σε ένα αποδεκτό «πρότυπο» με ταυτόχρονη εκτίμηση της αβεβαιότητας, μπορεί να αποτελέσει γνώμονα ώστε να σχεδιασθούν ποικίλα μοντέλα ιχνηλασιμότητας ανά περίπτωση χημικής ανάλυσης, αρκεί να έχει συμφωνηθεί το κατάλληλο «πρότυπο». Παρακάτω δίνονται συνοπτικά περιπτώσεις όπου η αλυσίδα της ιχνηλασιμότητας μπορεί να σταματά σε ένα επίπεδο χαμηλότερα από το mole.

4.1 Υλικά Αναφοράς

Ως Υλικό Αναφοράς (RM) ορίζεται, «Υλικό ή ουσία των οποίων μια ή περισσότερες ιδιότητες είναι επαρκώς σαφώς καθορισμένες ώστε να χρησιμοποιηθούν για τη βαθμονόμηση μιας συσκευής, την αξιολόγηση μιας μεθόδου, ή την απόδοση της τιμής μιας ιδιότητας ενός υλικού». Ενώ ως Πιστοποιημένο Υλικό Αναφοράς (CRM) ορίζεται, «Υλικό αναφοράς του οποίου οι τιμές μιας ή περισσότερων ιδιοτήτων είναι πιστοποιημένες μέσω μιας τεχνικά έγκυρης διαδικασίας και συνοδεύονται από ένα πιστοποιητικό ή ανάλογο έγγραφο εκδιδόμενα από έναν φορέα πιστοποίησης». Ένα CRM πρέπει να συνοδεύεται από πιστοποιητικό το οποίο να τεκμηριώνει, μέσω της διαδικασίας πιστοποίησης, την ιχνηλασιμότητα της/των τιμής/ών των ιδιοτήτων σε μια ακριβή υλοποίηση της μονάδας στην οποία η τιμή εκφράζεται. Κάθε πιστοποιημένη τιμή πρέπει να συνοδεύεται από την αβεβαιότητά της σε καθορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης (2, 3, 4).

Υπάρχουν ποικίλες μορφές υλικών αναφοράς, όπως καθαρές ουσίες, αναλύτες εντός υποστρώματων, διαλύματα και μίγματα.

Ένα υλικό αναφοράς μπορεί να λειτουργεί ως ενδιάμεσος κρίκος στην αλυσίδα της ιχνηλασιμότητας στο mole. Στην περίπτωση αυτή οι τιμές του, για να έχει αυτό αξία στην αλυσίδα της ιχνηλασιμότητας πρέπει να είναι ιχνηλάσιμες στο SI. Δεδομένης όμως της απουσίας επίσημου επιστημονικού διεθνώς αναγνωρισμένου και θεσμοθετημένου συστήματος, πολύ λίγα υλικά αναφοράς δίνουν ιχνηλασιμότητα στο SI. Στην περίπτωση που το υλικό αναφοράς δεν έχει ιχνηλασιμότητα στο SI, η ιχνηλασιμότητα σταματά στην πιστοποιημένη τιμή αναφοράς αυτού. Αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις όπου είναι μεν εφικτή η ιχνηλασιμότητα στο SI, όπως στις αναλύσεις προσδιορισμού ιχνοστοιχείων, όμως ο ενδιάμεσος κρίκος του υλικού αναφοράς είναι απαραίτητος για τον έλεγχο της επίδρασης του υποστρώματος. Η κυριότερες χρήσεις των υλικών αναφοράς είναι:

1. Η επικύρωση των μεθόδων. Τα υλικά αναφοράς χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της (α) Πιστότητας της μεθόδου (Precision) και (β) Ορθότητας της μεθόδου (Trueness) (5). Επίσης με τη βοήθειά τους εκτιμάται η εκλεκτικότητα και η ανθεκτικότητα της μεθόδου. Η αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής πρέπει να είναι συγκρίσιμη και συμβατή με τις απαιτήσεις πιστότητας και ορθότητας της διαδικασίας δοκιμής. Με τη διαδικασία της επικύρωσης τεκμηριώνεται η ιχνηλασιμότητα της μεθόδου είτε στο υλικό αναφοράς είτε στο mole αν το ίδιο το υλικό είναι ιχνηλάσιμο στο mole.

2. Διακρίβωση συσκευών ή αναλυτικών διαδικασιών. Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τον υπολογισμό της αβεβαιότητας για ένα ολοκληρωμένο στάδιο της αναλυτικής διαδικασίας. Για τη διακρίβωση μιας αναλυτικής μεθόδου, η *δεικνυόμενη τιμή από μια αναλυτική συσκευή* είναι, για παράδειγμα, η οπτική πυκνότητα για ατομική ή μοριακή απορρόφηση, η ένταση του ρεύματος που λαμβάνεται στα φασματοφωτόμετρα φλόγας ή εκπομπής πλάσματος, ο αριθμός (counts) ραδιενέργειας που εκπέμπεται από ένα φθορισμόμετρο x-ray ή σε μια ανάλυση διέγερσης ή το ολοκλήρωμα της κορυφής από ένα GC ή HPLC σε αυθαίρετες μονάδες κ.λ.π. Σε αρκετές μεθόδους, όπως η ανάλυση XRF, τα υλικά αναφοράς χρησιμοποιούνται για διακρίβωση όλης της αναλυτικής διαδικασίας. Στις περιπτώσεις αυτές η μορφή του αναλύτη και οι συγκεντρώσεις του πρέπει να είναι ίδια τόσο στα υλικά αναφοράς, όσο και στα δείγματα.

4.2 Πρότυπες Μέθοδοι

Η χρήση μεθόδων οι οποίες είναι εθνικά, ευρωπαϊκά ή διεθνή πρότυπα, είναι πολλές φορές απαραίτητη ως σημείο αναφοράς για τη σύγκριση αποτελεσμάτων διαφορετικών μετρήσεων (13). Τούτο μπορεί να σημαίνει ότι η εφαρμογή άλλων μεθόδων ανάλυσης μπορεί να δίνει μη συγκρίσιμα αποτελέσματα. Στις περιπτώσεις αυτές απαιτείται ο έλεγχος της ορθότητας της εναλλακτικής μεθόδου έναντι του προτύπου. Σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις όλες οι εναλλακτικές μέθοδοι πρέπει να είναι ιχνηλάσιμες στο πρότυπο το οποίο και να αποτελεί το υψηλότερο σημείο της πυραμίδας. Ο έλεγχος της ορθότητας μπορεί να γίνει με παράλληλη εφαρμογή των μεθόδων ή με συμμετοχή σε διεργαστηριακές συγκρίσεις.

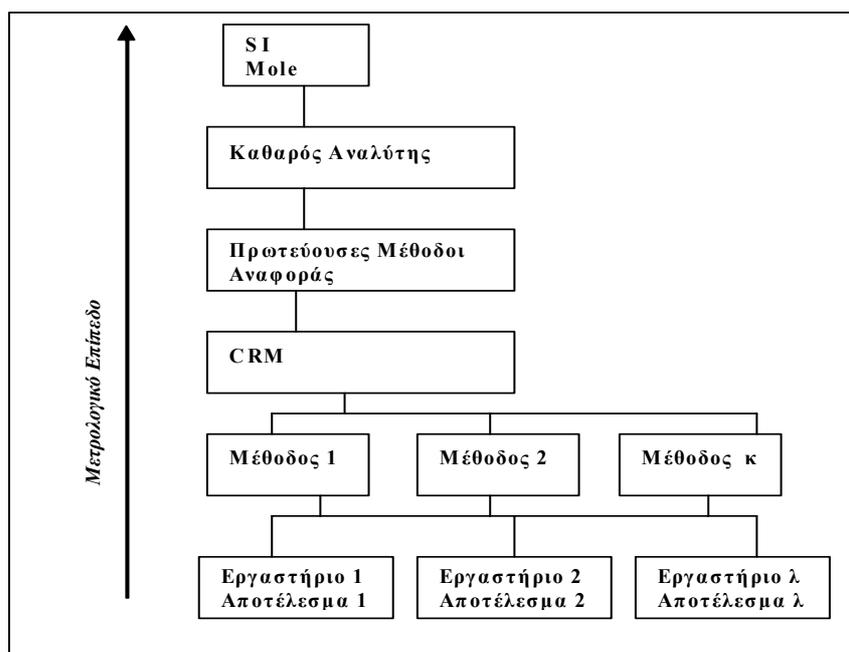
Το ζητούμενο στην περίπτωση των προτύπων μεθόδων είναι αν έχουν σχεδιασθεί να αποτελούν ένα σημείο υψηλής μετρολογικής ποιότητας για το σκοπό που προορίζονται, με την αντίστοιχη θέση στην αλυσίδα της ιχνηλασιμότητας. Οι φορείς τυποποίησης, έργο των οποίων είναι η παραγωγή προτύπων, μπορεί να δίνουν περισσότερη σημασία στην

ανάπτυξη και έκδοση μεθόδων, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η θέση τους στην πυραμίδα της μετρολογικής ποιότητας. Δεν είναι λίγες οι περιπτώσεις μεθόδων που έχουν δεδομένα ποιότητας από επικύρωση από ένα ή δύο εργαστήρια. Επομένως πριν μιλήσουμε για ιχνηλασιμότητα στην πρότυπη μέθοδο, πρέπει να διασφαλισθεί ότι με τη διαδικασία τυποποίησης έχει ορισθεί και το μετρολογικό επίπεδο της μεθόδου καθώς και η ιχνηλασιμότητά του.

4.3 Ορθολογιστικές (Rational) Μέθοδοι

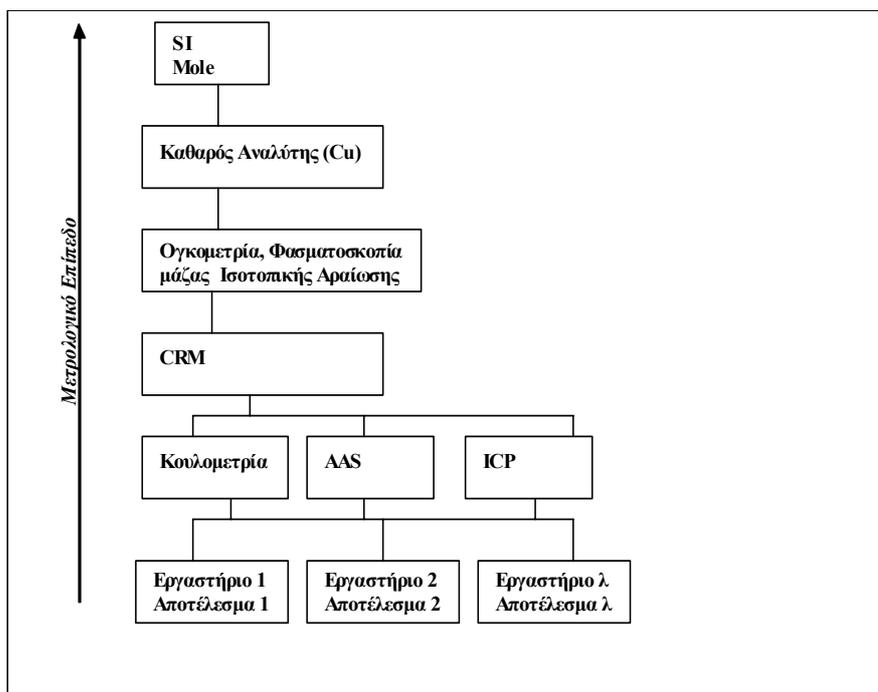
Στις ορθολογιστικές μεθόδους ο αναλύτης είναι μια απλή, σαφώς ορισμένη χημική οντότητα, όπως ένα στοιχείο ή μια στοιχειομετρική ένωση. Στις περιπτώσεις αυτές έχει νόημα και μπορεί να επιτευχθεί ιχνηλασιμότητα στον καθαρό αναλύτη. Η ορθολογιστική μέθοδος είναι «διαφανής» και περιλαμβάνει διαδοχικά βήματα με στόχο τη μετατροπή της παρουσίας του υπό εξέταση αναλύτη στο υποκείμενο μιας μέτρησης. Ως εκ τούτου μπορεί να σχεδιασθεί μια διαδικασία «διακρίβωσης» έναντι του καθαρού αναλύτη ή υλικού αναφοράς τα οποία στη συνέχεια μπορεί να συνεχίσει την αλυσίδα της ιχνηλασιμότητας στην καθαρή ουσία, μέσω υλικών αναφοράς στα οποία η αληθής τιμή έχει προσδιορισθεί με πρωτεύουσα μέθοδο αναφοράς. Είναι προφανές ότι πρέπει να ορίζεται «αληθής τιμή» για τον αναλύτη η οποία να είναι ανεξάρτητη από τη μέθοδο με την οποία προσδιορίζεται. Και επί της ουσίας κάθε ορθολογιστική μέθοδος προσδιορίζει την τιμή που αντιστοιχεί στον αναλύτη εντός ορίων αβεβαιότητας που αντιστοιχούν στη συγκεκριμένη μέθοδο

Όσον αφορά στο μετρολογικό επίπεδο η ορθολογιστική μέθοδος μπορεί να ενταχθεί σε μια πυραμίδα με ορισμένη κορυφή την οποία θα καταλαμβάνει το καθαρό πρότυπο της ουσίας που προσδιορίζεται, το οποίο έχει ιχνηλασιμότητα στο mole. Στη βάση της πυραμίδας θα βρίσκεται η μέτρηση που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη μέθοδο, κατά δε τη μετάβαση από ένα υψηλότερο στο χαμηλότερο επίπεδο επιπλέον συστατικά αβεβαιότητας θα προστίθενται. Έτσι το μετρολογικό επίπεδο μεταφράζεται σε κλιμάκωση της αβεβαιότητας από τη χαμηλότερη στην υψηλότερη τιμή (σχήμα 3).



Σχήμα 3. Μετρολογική πυραμίδα με ιχνηλασιμότητα στο mole για ορθολογιστικές μεθόδους.

Ως παράδειγμα θα αναφερθεί ο προσδιορισμός ιχνοστοιχείων στο νερό, όπως του χαλκού ο οποίος είναι μια σαφώς καθορισμένη ποσότητα της ουσίας και το υπόστρωμα εξαιρετικά απλό. Πέντε μέθοδοι είναι κατάλληλες για το προσδιορισμό του χαλκού στο νερό, εκ των οποίων οι δύο μπορούν να ενταχθούν στον ορισμό για τις πρωτεύουσες μεθόδους αναφοράς. Η ογκομετρία, η κουλομετρία, η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, η φασματοσκοπία επαγόμενου πλάσματος και η φασματοσκοπία μάζας ισοτοπικής αραίωσης. Η τρεις μέθοδοι κουλομετρία, φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και φασματοσκοπία επαγόμενου πλάσματος μέσω μιας αλληλουχίας συγκρίσεων από υλικά αναφοράς και διεργαστηριακές συγκρίσεις μπορούν να ενταχθούν σε μια πυραμίδα ιχνηλασιμότητας στην οποία τα υψηλότερα επίπεδα θα καταλαμβάνουν η ογκομετρία και η φασματοσκοπία μάζας ισοτοπικής αραίωσης, οι οποίες μπορούν να παρέξουν ιχνηλασιμότητα στο mole (σχήμα 4).

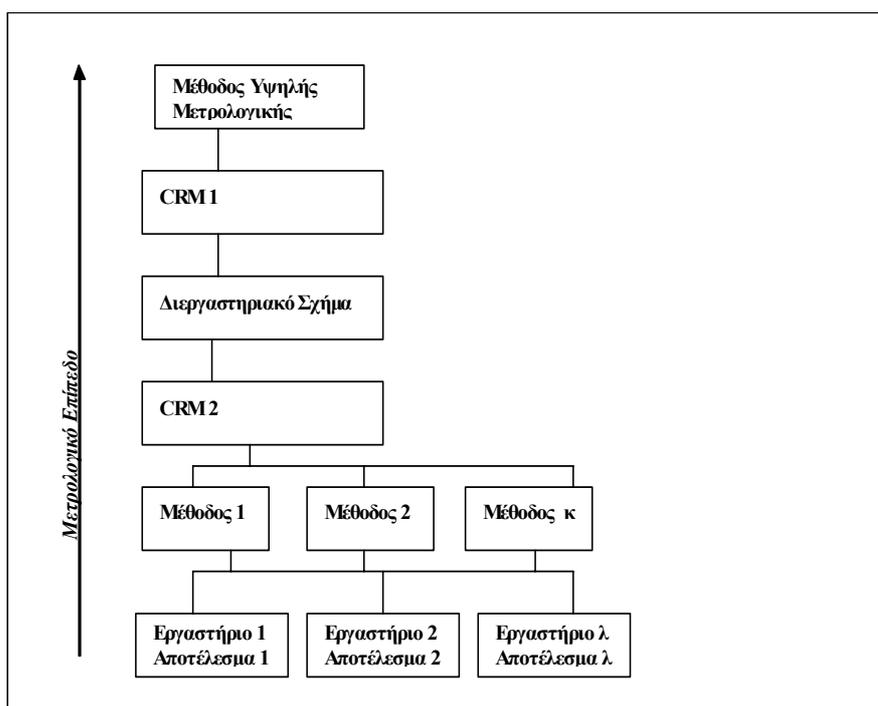


Σχήμα 4. Μετρολογική πυραμίδα με ιχνηλασιμότητα στο mole για προσδιορισμό Cu στο νερό.

Στην περίπτωση που η ιχνηλασιμότητα σταματά σε ένα υλικό αναφοράς το οποία έχει πιστοποιηθεί με τη χρήση διαφόρων μεθόδων αλλά όχι πρωτευουσών, το μετρολογικό επίπεδο μπορεί να κορυφωθεί χαμηλότερα από το καθαρό πρότυπο που έχει προσδιορισθεί με μια πρωτεύουσα μέθοδο αναφοράς, όχι όμως με τόσο «κακή» αβεβαιότητα.

Για παράδειγμα, έστω πιστοποιημένο υλικό αναφοράς για δεδομένο αναλύτη σε δεδομένο υπόστρωμα με τη συμμετοχή διαφορετικών εργαστηρίων, τα οποία εφαρμόζουν διαφορετικές ορθολογιστικές μεθόδους και εκτελούν την ανάλυση εις διπλούν και δίνουν ως αποτέλεσμα τη μέση τιμή. Για κάθε μέθοδο το αποτέλεσμα είναι η συμφωνία μεταξύ των ανεξάρτητων αποτελεσμάτων που έχουν ληφθεί από ανεξάρτητα εργαστήρια. Η δε πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς θα είναι η συμφωνία των αποτελεσμάτων όλων των ανεξάρτητων μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν. Η κλιμάκωση του μετρολογικού επιπέδου μπορεί να περιγραφεί ως εξής. Προφανώς η μέση τιμή εντός του ίδιου

εργαστηρίου με χρήση της ίδιας μεθόδου βρίσκεται σε υψηλότερο μετρολογικό επίπεδο σε σχέση με τις ανεξάρτητες τιμές και εφόσον έχουν απορριφθεί τυχόν απόμακρες ή αποκλίνουσες τιμές. Μεταβαίνοντας στο επόμενο επίπεδο, η συμφωνία (διάμεση τιμή) μεταξύ των εργαστηρίων που εκτέλεσαν την ίδια μέθοδο, αλλά με διαφορετικές παρεκκλίσεις, θα έχει χαμηλότερη αβεβαιότητα άρα υψηλότερη μετρολογική ποιότητα. Με άλλα λόγια, η πραγματική μέθοδος είναι η συμφωνία μεταξύ διαφορετικής ανάγνωσης και εφαρμογής του πρωτοκόλλου της συγκεκριμένης μεθόδου. Σε ανώτερο επίπεδο θα βρίσκεται η πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς, ως προκύψασα από τη συμφωνία μεταξύ διαφορετικών μεθόδων και η οποία επί της ουσίας προκύπτει ως σταθμισμένη συμφωνία (μέση τιμή ή διάμεση τιμή), λαμβανομένων υπόψη όλων των επιμέρους χαρακτηριστικών των διαφορετικών μεθόδων (σχήμα 5).



Σχήμα 5. Μετρολογική πυραμίδα με ιχνηλασιμότητα σε CRM .

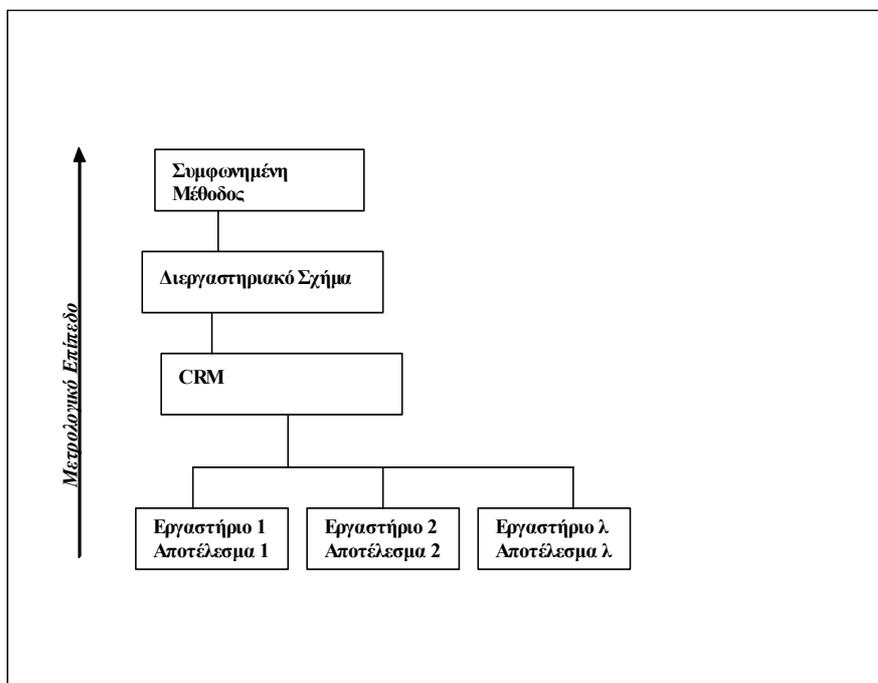
Σχετικό παράδειγμα μπορεί να δοθεί για τον προσδιορισμό το αίμα, όπου τρεις μεθοδολογίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν, η ανοσοβιολογική ELISA (μέθοδος screening), η υγρή χρωματογραφία (μέθοδος ρουτίνας) και αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC-MS) (μέθοδος υψηλής μετρολογικής ποιότητας. Οι τρεις μέθοδοι αντιστοίχως καταλαμβάνουν τρία επίπεδα μετρολογικής ποιότητας και η πυραμίδα της ιχνηλασιμότητας μπορεί να θεμελιωθεί με υλικά αναφοράς καθώς και διεργαστηριακά σχήματα.

Το μετρολογικό επίπεδο του πιστοποιημένου υλικού αναφοράς γίνεται όλο και υψηλότερο, όσο περισσότερα είναι τα συμμετέχοντα εργαστήρια και οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι τείνοντας προς το καθαρό πρότυπο και την «αληθή τιμή».

4.4 Εμπειρικές Μέθοδοι

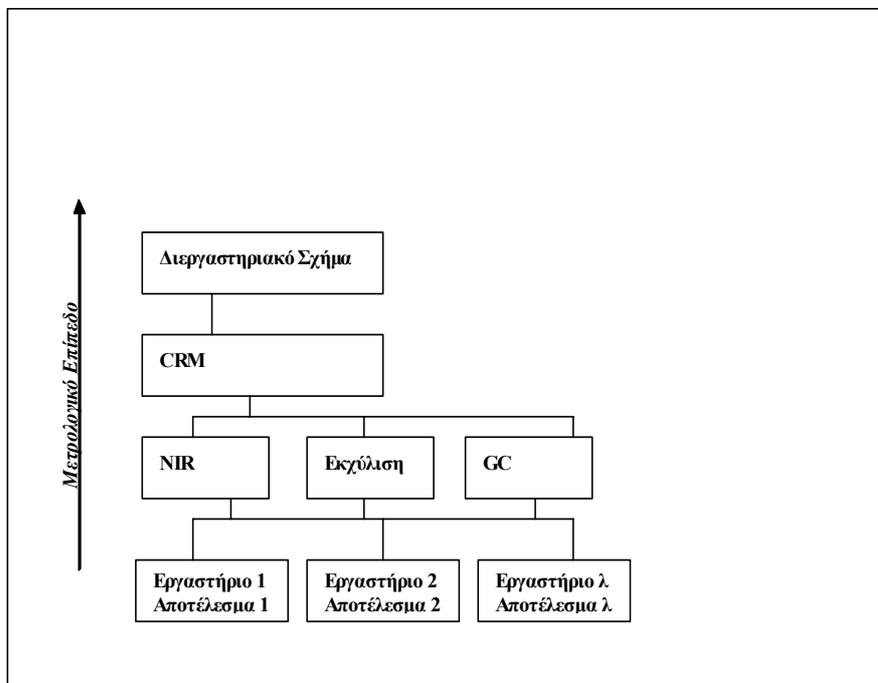
Κατά την εφαρμογή εμπειρικών μεθόδων το προσδιοριστέο δεν μπορεί να καθορισθεί επαρκώς σαφώς όσον αφορά στη χημική του μορφή. Για παράδειγμα, στον προσδιορισμό πρωτεϊνών με τη μέθοδο Kjeldahl το προσδιοριστέο είναι ένας «εμπειρικός» αναλύτης αποτελούμενος από μίγμα ουσιών, με ακολουθία βημάτων που οδηγεί στη μέτρηση αζώτου. Δεδομένου ότι δεν μιλάμε για συγκεκριμένη πρωτεΐνη δεν είναι δυνατή η ιχνηλασιμότητα της μέτρησης σε οποιαδήποτε καθαρή ουσία. Άλλο παράδειγμα αποτελεί ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας λίπους σε τρόφιμα, το οποίο αποτελείται από μίγμα χημικών ουσιών. Επιπλέον, το λαμβανόμενο αποτέλεσμα περιεκτικότητας λίπους σε ένα τρόφιμο εξαρτάται από τη μέθοδο που εφαρμόζεται και η παρέκκλιση μεταξύ δύο μεθόδων μπορεί να μην είναι σταθερή μεταβαλλόμενης της συγκέντρωσης. Επομένως το αποτέλεσμα είναι ιχνηλάσιμο στη μέθοδο με την οποία λήφθηκε. Επίσης η «αληθής τιμή» είναι αληθής μόνο για συγκεκριμένη μέθοδο και διαφορετική για άλλη, δηλαδή αναφέρεται σε συγκεκριμένη μέθοδο.

Στην περίπτωση τέτοιων μεθόδων, οι οποίες έχουν συγκεκριμένο πεδίο εφαρμογής, το συστηματικό σφάλμα ορίζεται ίσο με το μηδέν. Δεν έχει νόημα η εκτίμηση συστηματικού σφάλματος παρά μόνο εντός του εργαστηρίου, ούτε η σύγκριση με άλλη πρότυπη μέθοδο. Για να γίνει χρήση υλικών αναφοράς θα πρέπει η τιμή των ιδιοτήτων που εξετάζονται να έχει προσδιορισθεί με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Συνήθως οι εμπειρικές μέθοδοι υπόκεινται σε διεργαστηριακές συγκρίσεις και τα στοιχεία που προκύπτουν από αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της αβεβαιότητας. Η έννοια κλειδί σε αυτές τις περιπτώσεις είναι η συγκρισιμότητα, η οποία μπορεί να επιτευχθεί μέσω χρήσης υλικών αναφοράς ή διεργαστηριακών σχημάτων. Σε αρκετές περιπτώσεις είναι δυνατή και η σύγκριση μεταξύ των μεθόδων ώστε να προκύψουν τα επίπεδα μετρολογικής ποιότητας (σχήμα 6).



Σχήμα 6. Μετρολογική πυραμίδα με ιχνηλασιμότητα σε εμπειρική μέθοδο.

Ως παράδειγμα δίνεται ο προσδιορισμός λίπους σε σκόνη γάλακτος με φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου, εκχύλιση και αέρια χρωματογραφία, κατά σειρά αυξανόμενης μετρολογικής ποιότητας, τα αποτελέσματα των οποίων μπορούν να συγκριθούν με κοινά πιστοποιημένα υλικά αναφοράς και κοινά διεργαστηριακά σχήματα (σχήμα 6).



Σχήμα 7. Μετρολογική πυραμίδα με ιχνηλασιμότητα σε υλικό αναφοράς από κοινό διεργαστηριακό σχήμα , για προσδιορισμό λίπους.

4.5 Ποιοτικές Μέθοδοι

Στο σύστημα που μέχρι τώρα εφαρμόζεται, όσον αφορά στη χημική μετρολογία, θεωρείται ότι μόνο οι ποσοτικοί προσδιορισμοί χρήζουν μετρολογικής ποιότητας και πρέπει να είναι καλυμμένοι κάτω από την ομπρέλα του S.I., δηλαδή μετρήσεις ποσότητας της ουσίας και ταχυτήτων αντιδράσεων. Ένας μεγάλος τομέας του χημικού πεδίου είναι η ταυτοποίηση ουσιών, μοριακών δομών, μηχανισμών χημικών αντιδράσεων κ.λ.π. και είναι δύσκολο να διασαφηνισθεί αν είναι απαιτητή η ιχνηλασιμότητα τέτοιων διαδικασιών και επομένως η συγκρισιμότητα με στόχο το S.I.. Βέβαια χρήζει διασαφήσεως ο ποσοτικός ή όχι χαρακτήρας τέτοιων ταυτοποιήσεων. Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί ο προσδιορισμός του Μοριακού Βάρους μιας χημικής ουσίας ή του λόγου μοριακού βάρους προς φορτίο με φασματοσκοπία μάζας. Σε αυτή την περίπτωση είναι προφανές ότι απαιτείται ιχνηλασιμότητα στη μονάδα ατομικής μάζας.

Μια άλλη κατηγορία ποιοτικών μεθόδων είναι οι μέθοδοι ανίχνευσης όπου η λαμβανόμενη πληροφορία είναι «ΝΑΙ» ή «ΟΧΙ», η οποία φαίνεται απλή αλλά στην πράξη είναι πολύπλοκη (15). Πολλά ποιοτικά χαρακτηριστικά που αφορούν στις ποσοτικές μεθόδους, πρέπει να χαρακτηρίζουν και τις ποιοτικές όπως, αξιοπιστία, οριζόμενη ως το ποσοστό των αληθών πληροφοριών αφού αφαιρεθεί το ποσοστό των εσφαλμένων θετικών και των εσφαλμένων αρνητικών, αντιπροσωπευτικότητα, ευαισθησία, εκλεκτικότητα, επιλεκτικότητα και στιβαρότητα. Όσον αφορά στην ιχνηλασιμότητα τα αποτελέσματα αυτών των μεθόδων θα πρέπει να συγκρίνονται με τα αποτελέσματα μεθόδων υψηλότερης

μετρολογικής ποιότητας. Μια ποιοτική μέθοδος σε πρώτο επίπεδο μπορεί να συγκριθεί με μια μέθοδο επιβεβαίωσης, η οποία με τη σειρά της με μια μέθοδο αναφοράς και η πυραμίδα καταλήγει σε μια πρωτεύουσα μέθοδο. Η διάθεση κατάλληλων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς καθώς και διεργασηριακών σχημάτων αποτελεί κρίσιμο παράγοντα. Επίσης, μια εναλλακτική πρόταση για την εκτίμηση της αβεβαιότητας απαιτείται για την ποσοτικοποίηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων αυτών των μεθόδων.

5. ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Αναρίθμητες κατηγορίες αναλυτικών μεθόδων εφαρμόζονται στους τομείς της αναλυτικής και βιοαναλυτικής χημείας, της βιοχημείας, της βιολογίας, της κλινικής βιολογίας και της φαρμακολογίας. Καθημερινά ανά τον κόσμο λαμβάνονται χιλιάδες μετρήσεις από χημικές αναλύσεις και επιπλέον, σημαντικός αριθμός αποφάσεων οικονομικού, κοινωνικού και εθνικού χαρακτήρα βασίζονται σε τέτοιες μετρήσεις. Η κύρια απαίτηση για τα αποτελέσματα των αναλύσεων είναι η αξιόπιστη λήψη απόφασης. Συνεπώς, η ανάγκη για την εκτέλεση μετρήσεων αξιόπιστων και συγκρίσιμων, στο πνεύμα της εκπλήρωσης των μετρολογικών απαιτήσεων καθίσταται αυτονόητη και αναπόφευκτη.

Ο κυρίαρχος στόχος της μετρολογίας δεν είναι άλλος από το να εξασφαλίσει ότι οι μετρήσεις είναι αυτό που σκοπεύουν να είναι. Όσον αφορά στις χημικές μετρήσεις, εκατομμύρια από αυτές πραγματοποιούνται καθημερινά διεθνώς και πολλές από αυτές έχουν σημαντικό αντίκτυπο σε αποφάσεις που πρέπει να ληφθούν. Υπάρχει μια μέτρηση, για παράδειγμα, κοντά σε ένα επίπεδο απόφασης, η οποία θα προσδιορίσει αν ένα νερό είναι πόσιμο ή όχι, ή αν ένα τρόφιμο πρέπει να αποσυρθεί από την αγορά λόγω υψηλού ποσοστού καδμίου.

Είναι προφανές ότι μια μέτρηση μπορεί να έχει σοβαρές συνέπειες και επομένως πρέπει να επιδεικνύει αξιοπιστία και ιχνηλασιμότητα σε ένα σύστημα, όσον το δυνατόν περισσότερο, επιστημονικά και νομικά αποδεκτό σε διεθνές επίπεδο. Μετρήσεις μεταξύ δύο ή περισσότερων μερών (αποστολέας – παραλήπτης, επιθεωρητής – επιθεωρούμενος, διαφορετικές χώρες) πρέπει να στηρίζονται σε γερά θεμέλια όσον αφορά τη συγκρισιμότητά τους. Και τα θεμέλια αυτά τα θέτει ένα διεθνώς αποδεκτό μετρολογικό σύστημα.

Στην πράξη η ιχνηλασιμότητα σε ένα αναλυτικό εργαστήριο θεμελιώνεται:

1. Προδιαγράφοντας το μετρούμενο και την αποδεκτή αβεβαιότητα.
2. Επιλέγοντας την κατάλληλη μέθοδο για την εκτίμηση της τιμής του μετρούμενου (αναλυτική διαδικασία και συνθήκες).
3. Αποδεικνύοντας, μέσω της επικύρωσης, ότι οι υπολογισμοί και οι συνθήκες ανάλυσης περιλαμβάνουν περιλαμβάνουν όλες τις «επηρεάζουσες ποσότητες» οι οποίες επιδρούν σημαντικά στο αποτέλεσμα.
4. Ταυτοποιώντας τη σχετική σπουδαιότητα κάθε επηρεάζουσας ποσότητας.
5. Επιλέγοντας και εφαρμόζοντας τα κατάλληλα πρότυπα αναφοράς.
6. Εκτιμώντας την αβεβαιότητα.

Το κλειδί σε όλα τα ανωτέρω είναι ότι η ιχνηλάτιση στο αντίστοιχο πρότυπο ή αναφορά πρέπει να γίνεται με μια αδιάσπαστη αλληλουχία συγκρίσεων και τούτο σημαίνει καμιά απώλεια πληροφορίας κατά τη μετάβαση από το ένα στάδιο στο άλλο μιας αναλυτικής

διεργασίας η οποία θα καταλήγει στο διεθνές πρότυπο ή σε μια καθορισμένη αναφορά, πρότυπη μέθοδο, πιστοποιημένο υλικό αναφοράς ή διεργαστηριακό σχήμα.

Ένα αναλυτικό εργαστήριο μπορεί να θεμελιώσει την ιχνηλασιμότητα των μετρήσεών του είτε στο mole είτε αν αυτό δεν είναι εφικτό σε ένα αναγνωρισμένο πρότυπο ή υλικό αναφοράς (1, 22, 23, 24, 26), εφαρμόζοντας με συνέπεια τα εξής:

1. Διακρίβωση του μετρητικού εξοπλισμού.
2. Έλεγχο Ποιότητας με χημικά πρότυπα που παρέχουν ιχνηλασιμότητα σε πρότυπα μίγματα ή πιστοποιημένα υλικά αναφοράς .
3. Χρήση αναγνωρισμένων Υλικών Αναφοράς και Πιστοποιημένων Υλικών Αναφοράς.
4. Χρήση μεθόδων που είναι εθνικά ή διεθνή πρότυπα.
5. Επικύρωση ή επαλήθευση των μεθόδων.
6. Συμμετοχή σε διεργαστηριακές συγκρίσεις.

Όσον αφορά στην εκτίμηση της αβεβαιότητας παρότι επίπονη, μπορεί να αποτελέσει μια πρόκληση για το Χημικό Αναλυτή καθότι η ανταμοιβή του μπορεί να είναι σημαντική:

- Καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας δοκιμής.
- Ευκαιρία για μείωση του κόστους.
- Πληροφόρηση για κρίσεις συμμόρφωσης.
- Αύξηση της αποδοχής των αποτελεσμάτων.
- Παροχή μιας μέτρησης της ποιότητας του αποτελέσματος η οποία δίνει τη δυνατότητα στον χρήστη να κάνει αντικειμενική εκτίμηση της αξιοπιστίας του.

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. EURACHEM / CITAC Guide, Traceability in Chemical Analysis, June 2002.
2. ISO Guide 32 “The Use of Reference Materials”.
3. ISO Guide 35 “Certification of Reference Materials – General and Statistical Principles”.
4. EA-04/13 “The Selection and Use of Reference Materials”
5. ISO 5725, “Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results”, First edition, 1994-12-15.
6. International Vocabulary of Basic General Terms in Metrology (1993) 2nd Edition, Geneva.
7. P. Bievre, “Traceability of measurements to S.I.” English Edit. Of “Akkreditierung und Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie”, ed. Dy H. Gunzler, Springer Verlag, 1995.
8. P. Bievre, “Traceability of amount of substance measurements: from ignoring to realizing”, Workshop on traceability of measurements equipment and standards in testing and calibration laboratories, Paris, 1996.
9. Alain Marchal, “Traceability and Calibration in Analytical Chemistry and Materials Testing”, Workshop on traceability of measurements equipment and standards in testing and calibration laboratories, Paris, 1996.

10. Ε. Λαμπή, «Αβεβαιότητα στις Χημικές Μετρήσεις», Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση 10-11/1998, σελ. 309-315.
11. I. Taverniers, E. Van Bockstaele, M. De Loose, Trends in Analytical Chemistry, 23, No 7, 2004.
12. M. Valcarcel, A Rios, Trends in Analytical Chemistry, 18, Nos 9+10, 1999.
13. M. C. Walsh, Trends in Analytical Chemistry, 18, Nos 9+10, 1999.
14. M. Valcarcel, A Rios, Analytica Chimica Acta 400 (1999).
15. S. Cardenas and M. Valcarel, Trends in Analytical Chemistry, 24, Nos 6, 2005.
16. G. Meinrath, C. Ekberg, A. Landgren, J. O. Liljenzin, Talant, 51, 2000.
17. f. Addams, Accred. Qyal. Assur., 3, 1998.
18. M. Thompson, Analyst, 121, 1996.
19. EURACHEM / CITAC, “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, Second Edition, 2000.
20. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, 1st Edition, 1993
21. UKAS, “The Expression of Uncertainty and Confidence in Measurement” M 3003 December 1997.
22. CITAC / EURACHEM GUIDE, “Guide to Quality in Analytical Chemistry”, Edition 2002.
23. International Standard ISO 10012-1, “Quality Assurance Requirements for Measuring Equipment Part 1: Metrological Confirmation System for Measuring Equipment”, 1992.
24. Draft International Standard ISO/DIS 10012-2, “Quality Assurance Requirements for Measuring Equipment Part 2: Control of Measurement Processes”, 1995.
25. W. Horwitz, “Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs”, Analytical Chemistry, Vol 54, No 1, 1992.
26. AOAC, “Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories”, Garfield, Second Edition, 1991.
27. Eurachem/D, Eurolab Deutschland, Second Workshop “Measurement Uncertainty in Chemical Analysis”, Berlin, 29-30 September 1997.