

## Verlässliche Analysenresultate in der IC durch Rückverfolgbarkeit auf zertifizierte Referenzmaterialien



Das Ur-Kilogramm, hergestellt aus einer Platin-Iridium-Legierung, wird am Bureau International des Poids et Mesures in Paris aufbewahrt. Jede Massebestimmung auf der Welt bezieht sich schlussendlich auf diesen Zylinder unter den zwei Glasglocken.

**In einer vernetzten Welt nutzen viele Unternehmen verschiedenste Märkte zur Rohstoffbeschaffung und Produktion. Um den Umgang mit Produkten und Dienstleistungen sicherer zu gestalten, ist es sehr wichtig, einheitliche Standards festzulegen und deren Durchsetzung sicherzustellen. Da sich das Konzept «einmal getestet – überall akzeptiert» vielerorts durchgesetzt hat, sind zuverlässige und vor allem auch vergleichbare Messergebnisse so wichtig wie nie zuvor.**

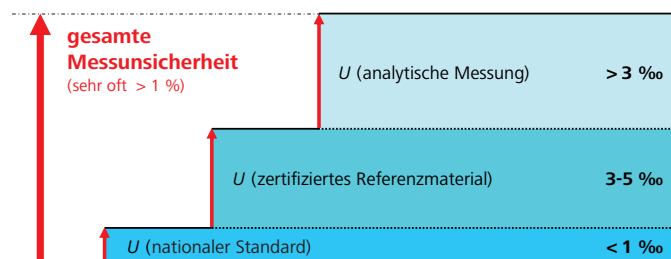
Für die Vergleichbarkeit von Analysenresultaten ist es von zentraler Bedeutung, dass die einzelnen Messungen auf international anerkannten Referenzmaterialien beziehungsweise Standards basieren. Die Strategie der Verknüpfung von Ergebnissen mit solchen Standards wird Rückverfolgbarkeit genannt. Gemäss dem «International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology»<sup>[1]</sup> ist die Rückverfolgbarkeit definiert als:

*Eigenschaft eines Messergebnisses oder Wertes eines Normals\*, durch eine ununterbrochene Kette von Vergleichsmessungen mit gegebenen Messunsicherheiten auf geeignete Normale, im allgemeinen internationale oder nationale Normale, bezogen zu sein.*

Um die Zuverlässigkeit von Messergebnissen zu sichern, wird in anerkannten Qualitätssicherungs-Normen (u. a. in ISO/IEC 17025, ISO 9001, EN 45001), eine lückenlose Rückverfolgbarkeit der Messergebnisse gefordert. Die Akkreditierungsstellen verlangen beispielsweise bei der ISO/IEC 17025 (Leitlinien für Prüflaboratorien) den Nachweis der Rückführung von Messergebnissen auf international anerkannte Standards und zusätzlich die Angabe der Messunsicherheit.

### Die Rolle der metrologischen Institute

Die nationalen metrologischen Institute (NMI) sind dafür verantwortlich, dass in ihren Ländern die sieben Basiseinheiten des Internationalen Einheitensystems (SI = Système international) umgesetzt werden und die Vergleichbarkeit der Messergebnisse zwischen den verschiedenen Nationen sichergestellt wird (basierend auf der



#### SI-Basiseinheit

Entsprechend der Definition der Rückverfolgbarkeit erhöht sich die erweiterte Messunsicherheit U eines Analysenergebnisses entlang der Rückverfolgbarkeitskette.

\*Unter «Normalen» versteht man metrologische Vergleichsgegenstände, metrologische Vergleichsmaterialien oder präzise Messgeräte, die zur Kalibrierung anderer Messgeräte dienen.

Meterkonvention von 1875). Die Bereitstellung von nationalen Standards und Referenzmaterialien durch die NMIs ist daher von zentraler Bedeutung. Es gibt einige bekannte NMIs, wie das National Institute of Standards and Technology (NIST) in den USA, das Bundesamt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Deutschland, das Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) in Belgien etc., die eine breite Palette von Referenzmaterialien in höchstmöglicher metrologischer Qualität anbieten.

### Praktische Umsetzung der Rückverfolgbarkeit

Zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) spielen in der analytischen Chemie eine wesentliche Rolle als Bezugspunkte, die auf einen international anerkannten Standard, wie das CRM eines NMI oder, noch besser, direkt auf SI-Einheiten rückführbar sind. Ein geeigneter Weg zur Realisierung der Rückführung auf das SI-System stellt das Wiegen von hochreinen, sehr gut charakterisierten Verbindungen dar<sup>[2]</sup>, da diese mit 100% Reinheit einen natürlichen Referenzwert bilden, der nicht überschritten werden kann.

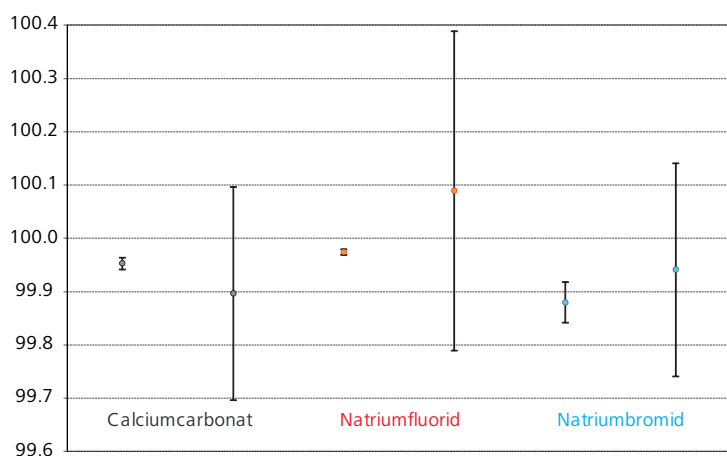
Es gilt die folgende Gleichung:

$$100\% - \sum w(I_{DET}) - \sum \frac{1}{2} \cdot DL(I_{ND}) - \sum w(I_{EST})$$

Wenn zum Beispiel der Kupfergehalt in hochreinem Kupfer bestimmt werden soll (als Startmaterial für eine Kupfer-Standardlösung), so ist jedes Verfahren (Titration, Spektrometrie, etc.), welches direkt den Kupfergehalt ermittelt, viel ungenauer als der sogenannte «100% minus Spuren»-Ansatz. Hierbei wird der Gehalt des Kupfers berechnet als 100% minus der Summe aller Verunreinigungen, welche tatsächlich gefunden wurden ( $I_{DET}$ ). Für nicht detektierte Verunreinigungen wird die Hälfte der Nachweisgrenze als zusätzliche mögliche Verunreinigung geschätzt und ebenfalls abgezogen ( $I_{ND}$ ). Schlussendlich wird bei Bedarf auch von nicht analysierten (aber möglichen) Verunreinigungen ein Beitrag geschätzt ( $I_{EST}$ ) und abgezogen. Dies können in gewissen Metallen beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Edelgase sein.

Viele Hersteller von Reinstmaterialien erklären ihre Produkte als 99.999% rein, wenn sie weniger als 10 ppm an Verunreinigungen gefunden haben. Die Tatsache, dass teilweise die Nachweisgrenzen sehr hoch sind oder nur nach wenigen Verunreinigungen gesucht wurde, wird dabei gerne verschwiegen. Die Verwendung solcher minderwertiger Reinstmaterialien kann dazu führen, dass Messdaten einen zu hohen Gehalt vortäuschen und der effektive Gehalt der Probe in Wahrheit wesentlich geringer ist.

Die Startmaterialien für die *TraceCERT*<sup>®</sup>-Standardlösungen von Sigma-Aldrich werden auf mehr als 70 metallische und ionische Verunreinigungen im Spurenbereich analysiert. Dabei kommen sowohl die Analysenmethoden ICP-OES, ICP-MS, AAS und IC als auch nasschemische Methoden zum Einsatz. Der Analytgehalt wird mit der obigen Formel berechnet. Zusätzlich wird der Analyt im Startmaterial direkt gegen eine international anerkannte Referenz gemessen (siehe nachfolgende Grafik). Diese Kombination der beiden Gehaltsbestimmungen führt zu zwei unabhängigen Rückverfolgbarkeitsketten und somit zur grösstmöglichen Zuverlässigkeit der eingesetzten Startmaterialien.



Der linke Wert der jeweiligen Farbe zeigt den Gehalt des *TraceCERT*<sup>®</sup>-Startmaterials durch die Berechnung «100% minus alle Spuren». Der rechte Wert gibt das Resultat aus der Direktbestimmung gegen ein Referenzmaterial von NIST an.

### *TraceCERT*<sup>®</sup>-Standards für die IC

Sigma-Aldrich startete 2007 die Entwicklung von neuen, verbesserten Kalibrierstandards für die Ionenchromatographie und Spektrometrie. Der Name *TraceCERT*<sup>®</sup> steht hierbei für zertifizierte Referenzmaterialien höchster Qualität. Diese Referenzmaterialien werden auch den Anforderungen in stark regulierten Bereichen (GMP, ISO/IEC 17025, etc.) gerecht, da sie unter ISO/IEC 17025 in Kombination mit ISO Guide 34<sup>[3]</sup> hergestellt und zertifiziert werden.

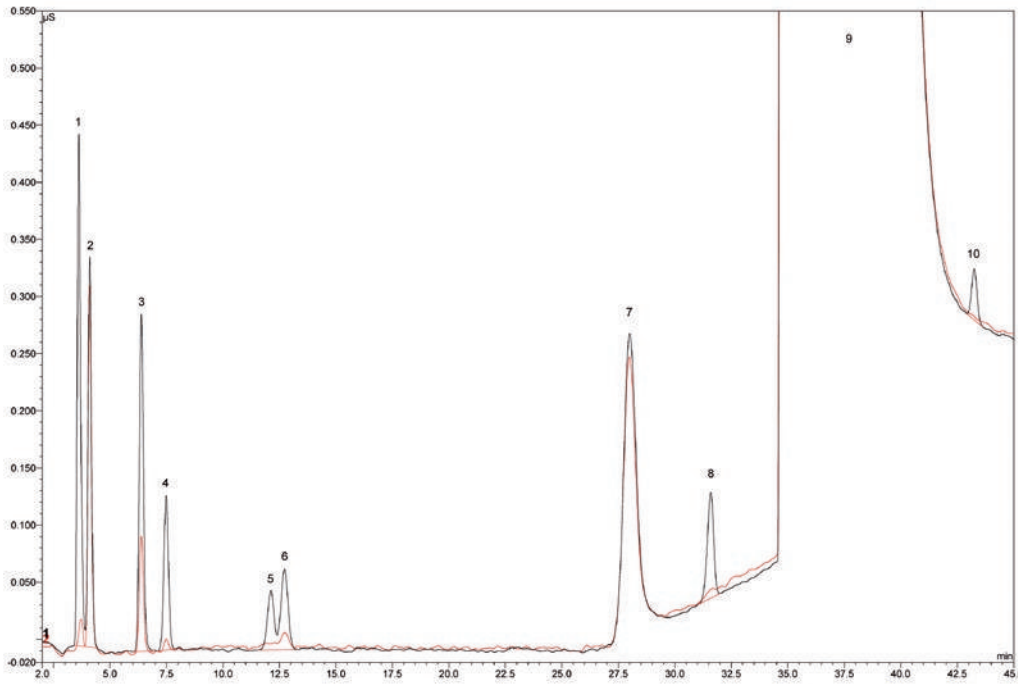
Die Zertifikate der CRM für die Ionenchromatographie werden nach ISO Guide 31<sup>[4]</sup> ausgestellt und enthalten unter anderem folgende Angaben:

- Zertifizierter Gehalt (Angabe in mg/kg und mg/L)
- Messunsicherheit (kalkuliert nach internationalem Standard<sup>[5]</sup>)
- Rückverfolgbarkeit auf international anerkannte Referenzen
- Relevante Spurenverunreinigungen
- Verfalldatum
- Dichte
- Zusammensetzung, Handhabung und Lagerung

Eine aktuelle Liste von verfügbaren *TraceCERT*<sup>®</sup>-Referenzmaterialien für die Ionenchromatographie findet sich unter [www.sigma-aldrich.com/tracecert](http://www.sigma-aldrich.com/tracecert).

### Höhere Zuverlässigkeit durch Akkreditierung

Da die meisten Messergebnisse über die Kalibrierung unmittelbar von der Qualität des Referenzmaterials beeinflusst werden, ist die Wahl des CRM-Herstellers eine Sache des Vertrauens. Ein wichtiger Indikator für die technische und administrative Kompetenz eines CRM-Herstellers ist die Akkreditierung und Inspektion durch eine unabhängige Behörde. Die Sigma-Aldrich Production GmbH in Buchs ist bei der Schweizerischen Akkreditierungsstelle akkreditiert als Referenzmaterialhersteller nach ISO Guide 34 (Leitlinien für Referenzmaterialhersteller) und auch nach ISO/IEC 17025 (Leitlinien für Prüflaboratorien). Diese Doppel-Akkreditierung wird als «Gold Standard» für CRM-Hersteller bezeichnet und repräsentiert das höchste erreichbare Niveau an Qualitätssicherung. Fazit: Auf die Referenzmaterialien von Sigma-Aldrich können Sie sich jederzeit verlassen!



Bei den TraceCERT®-Standards für die IC werden relevante Spurenverunreinigungen im Zertifikat ausgewiesen; das entsprechende Ionenchromatogramm wird mitgeliefert.

Rote Linie = Anionen-Chromatogramm eines Iodid-Standards (verdünnt auf 200 mg Iodid/kg).

Schwarze Linie = Probe aufgestockt mit je 10 µg/kg der Anionen: (1) Fluorid, (2) Acetat, (3) Chlorid, (4) Nitrit, (5) Bromid, (6) Nitrat, (8) Sulfat, (9) Iodid, (10) Phosphat; (7) Systempeak.

#### Literaturverzeichnis

- <sup>[1]</sup> International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM = Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie), 2008
- <sup>[2]</sup> Traceability in chemical measurement, Eurachem/CITAC Guide, 2003
- <sup>[3]</sup> General requirements for the competence of reference material producers, ISO Guide 34, 2000
- <sup>[4]</sup> Reference materials – contents of certificates and labels, ISO Guide 31, 2000
- <sup>[5]</sup> Quantifying uncertainty in analytical measurement, Eurachem/CITAC Guide, 2000

*Wir möchten uns recht herzlich bei Herrn Wüthrich von Sigma-Aldrich Schweiz für die Verfassung dieses Artikels bedanken.*

