

Convegno

**L'accreditamento dei laboratori
per la sicurezza alimentare**

**25-26 ottobre 2005
Roma**

Riferibilità delle misure

**E. Amico di Meane, M. Plassa
(IMGC-CNR)**

Alcuni esempi di prove nel settore alimentare

Vino (acidità totale, acidità volatile, alcool svolto, anidride solforosa, caratteristiche cromatiche, ceneri, cloruri, densità, estratto secco totale, metanolo, pH, solfati)

Alimenti (Cd Cr Pb, NaCl, fosfati, peso netto, Cu Zn Fe Sn, Na K Ca Mg, sostanze grasse)

Conserve di frutta e ortaggi (acidità totale, azoto totale, peso sgocciolato, umidità)

Conserve di pomodoro (acidità volatile, ceneri)

Derivati del pomodoro (conteggio microscopico delle muffe)

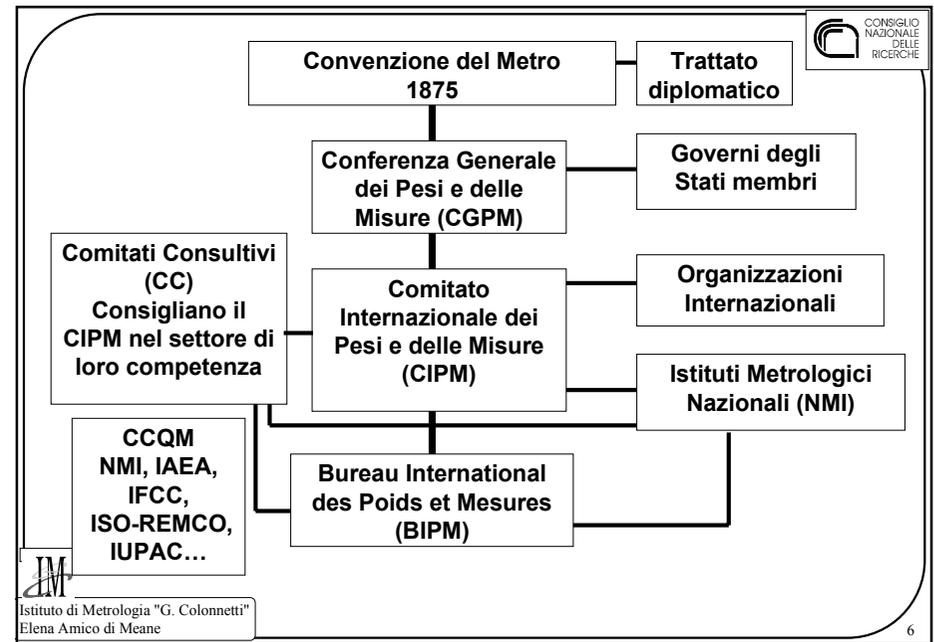
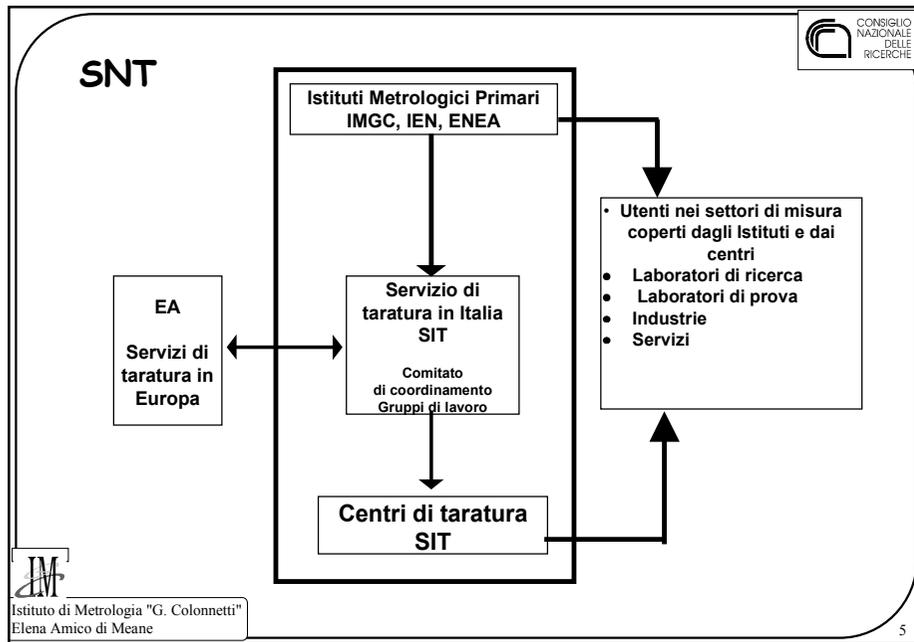
Prodotti alimentari (carica microbica aerobi, lieviti e muffe, pH)

Prodotti carnei (cloruri, grasso libero e totale, nitrati e nitriti)

- Legge 273/1991: Istituzione SNT
- Misure chimiche
- Riferibilità
- Catena di riferibilità
- La mole
- Riferibilità delle misure chimiche (metodo primario, taratura in condizioni di riferibilità,...)
- MR e MRC
- Esempio: taratura di un analizzatore NDIR
- Esempi pratici di catene di riferibilità (massa, analisi di gas, densità, colorimetria)

Legge n.273, 11 agosto 1991 Istituzione del Sistema Nazionale di Taratura

“...Il Sistema Nazionale di Taratura è costituito dagli istituti metrologici e dai centri di taratura e ha il compito di assicurare la riferibilità ai campioni nazionali dei risultati delle misurazioni...”



MISURA CHIMICA QUANTITATIVA

Determinazione della concentrazione o della quantità di un composto di interesse (analita) in una matrice più o meno complessa.

RUOLO DELLE MISURE CHIMICHE

- **controllo qualità nelle industrie manifatturiere**
- **verifica di conformità in ambito legislativo**
- **assegnazione del valore economico dei prodotti negli scambi commerciali**
- **monitoraggio ambientale**
- **analisi clinica**
- **ricerca di base**

IMPORTANZA DELLE MISURE CHIMICHE RIFERIBILI

Necessità di dichiarare il livello di fiducia entro il quale misure eseguite da laboratori diversi in tempi diversi sono in accordo tra loro, a prescindere dal metodo analitico utilizzato, per renderle confrontabili

6.10 (6.12)

Riferibilità

proprietà del risultato di una misurazione o del valore di un campione tale che esso possa essere collegato a riferimenti determinati, generalmente campioni nazionali o internazionali, attraverso una catena ininterrotta di confronti tutti con incertezza dichiarata.

Note

- 1 Il concetto è spesso espresso dall'aggettivo riferibile.
- 2 La catena ininterrotta di confronti è chiamata catena di riferibilità.

Traduzione dall'*International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*; Geneva: International Organization for Standardization; 1993

Per rendere confrontabili i risultati di misurazioni è necessario adottare un riferimento comune, come le unità del Sistema Internazionale delle unità di misura (SI).

Caratteristiche della riferibilità



- ✓ catena ininterrotta di confronti (catena di riferibilità) fino ad un campione accettato dalle parti
- ✓ l'incertezza di misura associata a ciascuno stadio della catena di riferibilità deve essere calcolata seguendo metodi riconosciuti e deve essere definita per permettere il calcolo di quella dell'intera catena di misura
- ✓ gli stadi della catena di riferibilità devono essere effettuati mediante procedure documentate e riconosciute ed i risultati devono essere anch'essi documentati
- ✓ i laboratori o gli enti che effettuano uno o più stadi nella catena devono dimostrare la loro competenza
- ✓ le tarature devono essere ripetute ad intervalli appropriati



CATENA DI RIFERIBILITÀ



Una catena ininterrotta di valori legati da misurazioni che consistono di confronti di un valore con un altro, fino al confronto con il valore dell'unità scelta per esprimere il risultato delle nostre misurazioni. (trad. da VIM, 1993).



La mole: l'unità di quantità di sostanza nel SI

Definizione:

- 1. La mole (simbolo mol) è la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi in 0,012 kg di carbonio 12.
- 2. Quando si usa la mole, le entità elementari devono essere specificate e possono essere atomi, molecole, ioni, elettroni, altre particelle oppure raggruppamenti specificati di tali particelle.
- Nota: È inteso che in questa definizione si fa riferimento ad atomi di carbonio 12 non legati, a riposo e nello stato fondamentale.

Vi sono casi in cui la riferibilità alle unità SI non è possibile o non è pertinente.

In questi casi deve essere garantita la riferibilità mediante:

- l'impiego di materiali di riferimento procurati da un fornitore competente
- l'utilizzo di metodi specificati e/o di campioni che sono chiaramente descritti e concordati da tutte le parti interessate.

La partecipazione a programmi idonei di confronti interlaboratorio è richiesta ogni volta che è possibile.

RIFERIBILITÁ DELLE MISURE CHIMICHE

- riferibilità alla mole spesso difficile da ottenere

POSSIBILI ALTERNATIVE

- impiego di un metodo primario
- impiego di campioni riferibili per la taratura della strumentazione analitica
- impiego di una sostanza pura certificata
- impiego di un appropriato materiale di riferimento con matrice
- impiego di una procedura ben definita ed accettata

METODO DI MISURA PRIMARIO

Metodo che possiede le più elevate qualità metrologiche, il cui svolgimento possa essere completamente descritto e compreso e per il quale si possa scrivere un'espressione completa dell'incertezza in termini di unità SI.

Un metodo primario diretto misura il valore di un'incognita senza riferimento ad un campione della stessa grandezza (es.: gravimetria).

Un metodo primario di rapporto misura il valore di un rapporto fra un'incognita ed un campione della stessa grandezza; il suo svolgimento deve essere completamente descritto da un'equazione di misura (es.: ID-MS).

TARATURA IN CONDIZIONI DI RIFERIBILITÀ

La strumentazione analitica deve essere tarata in condizioni di riferibilità a campioni adeguati. Lo stadio della quantificazione del processo di analisi è spesso eseguito impiegando un materiale di riferimento che sia riferibile al SI. Ciò fornisce la riferibilità al SI del risultato limitatamente a questo stadio.

È necessario assegnare la riferibilità anche agli stadi precedenti stabilendo procedure aggiuntive (studi per la validazione del metodo).

La taratura delle apparecchiature e la riferibilità ai campioni nazionali sono un importante requisito per l'operatività dei laboratori di prova e sono indispensabili per l'accreditamento in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 o equivalente.

Requisiti della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025

Tutte le apparecchiature usate per le prove e/o tarature, comprese le apparecchiature per le misurazioni ausiliarie (per esempio per le condizioni ambientali) che hanno un'influenza significativa sull'accuratezza o sulla validità del risultato, devono essere tarate prima di essere messe in servizio. Il laboratorio deve stabilire un programma e una procedura per la taratura delle proprie apparecchiature.

Esso dovrebbe comprendere un sistema per selezionare, utilizzare, tarare, verificare, controllare e mantenere i campioni di misura e i materiali di riferimento utilizzati come campioni di misura, così come la apparecchiature.

Requisiti specifici per le attività di prova

Le apparecchiature per misurazioni e di prova utilizzate con funzione di misurazione devono essere oggetto di un programma di taratura concepito e gestito in modo da garantire che le misurazioni siano riferibili al SI.

Ciò non si applica nel caso in cui sia stato stabilito che il contributo derivante dalla taratura delle suddette apparecchiature contribuisca poco all'incertezza totale del risultato di prova.

Il laboratorio deve garantire che l'apparecchiatura utilizzata sia in grado di fornire l'incertezza richiesta.

IMPIEGO DI UNA SOSTANZA PURA CERTIFICATA

La riferibilità può essere ottenuta analizzando un campione che sia composto o che contenga una quantità nota di una sostanza pura di riferimento ("*spiking*", metodo delle "aggiunte *standard*").

É indispensabile valutare la differenza di risposta del sistema di misura verso il campione di riferimento ed il campione incognito.

Spesso si ottengono incertezze molto elevate.

IMPIEGO DI UN MATERIALE DI RIFERIMENTO CON MATRICE

La riferibilità può essere ottenuta confrontando i risultati di una misura eseguita su un materiale di riferimento certificato contenente un'adeguata matrice e il suo valore certificato. Se il CRM è riferibile al SI, lo sono anche queste misure.

Spesso si ottengono incertezze molto elevate, soprattutto se non si ha buon accordo tra la composizione del campione da analizzare e il CRM.

IMPIEGO DI UNA PROCEDURA BEN DEFINITA

Spesso un'adeguata confrontabilità può essere ottenuta solo impiegando una procedura ben definita. Essa deve essere caratterizzata in termini di parametri di ingresso che riguardino tutte le sue fasi: il risultato è riferibile se tutti i parametri di ingresso sono riferibili.

L'incertezza del risultato finale è funzione sia delle incertezze dei singoli parametri di ingresso che degli effetti dovuti alla non completa descrizione di alcuni passaggi o dalla variabilità nell'esecuzione.

MATERIALE DI RIFERIMENTO (MR)

Materiale o sostanza per la quale una o più proprietà sono sufficientemente omogenee e ben definite da essere usate per la taratura di un apparecchio, la valutazione di un metodo di misura o l'assegnazione di valori a materiali.

MR CERTIFICATO (MRC)

Materiale di riferimento, accompagnato da un certificato, per il quale una o più proprietà sono certificate mediante una procedura che ne definisce la riferibilità alle unità in cui i valori assegnati alla proprietà sono espressi, e per il quale ogni valore certificato è accompagnato da un'incertezza con un livello di fiducia espresso.

GLI MRC SONO CAMPIONI ?

Tutti i MRC corrispondono alla definizione di campione (in senso metrologico).

Campione (*measurement standard, étalon*):
campione materiale, strumento per misurazione o sistema di misurazione inteso a definire, realizzare, conservare o riprodurre una unità ovvero uno o più valori noti di una grandezza per trasmetterli per confronto ad altri strumenti di misurazione.

CAMPIONI E MATERIALI DI RIFERIMENTO

- programma e procedura di taratura per i campioni di riferimento
- taratura da parte di un organismo che sia in grado di fornire la riferibilità
- materiali di riferimento, quando possibile, riferibili alle unità SI o a materiali di riferimento certificati
- controllo dei materiali di riferimento interni
- verifiche intermedie per i campioni e i materiali di riferimento
- procedure per la manipolazione, il trasporto, l'immagazzinamento e l'utilizzo

Esempio: taratura di un gascromatografo

1. Calcolo della curva di risposta

- impiego di campioni che coprano l'intervallo d'uso; miscele certificate o di lavoro a seconda dell'incertezza da raggiungere
- le miscele di lavoro devono essere state confrontate con campioni riferibili mediante un metodo di riferimento per essere riferibili esse stesse
- procedure scritte per la taratura
- personale di competenza dimostrata
- procedure scritte per gestire il gascromatografo

2. Emissione di certificato di taratura o rapporto di prova

3. Verifiche intermedie

- impiego di almeno un campione di controllo per verificare la curva di risposta; non è necessario che tale campione sia riferibile, ma deve essere stato caratterizzato nelle condizioni di taratura del gascromatografo (incertezza d'uso)
- verifica che i valori siano concordi con quelli ottenuti in occasione della taratura

Esempi di catene di riferibilità

Misure di massa

- (1) **Kilogrammo prototipo internazionale (BIPM)**
- (2) **Copia in Pt-Ir del kilogrammo prototipo (IMGC-CNR) riferibile a (1) (campione nazionale)**
- (3) **Campioni di acciaio inox realizzati presso l'IMGC-CNR riferibili a (2)**
- (4) **Pesiere campione dei Centri SIT tarate presso l'IMGC-CNR riferibili a (3)**
- (5) **Pesiere campione tarate dai Centri SIT, riferibili a (4)**
- (6) **Taratura della bilancia, riferibile a (5)**
- (7) **Esecuzione delle misure mediante la bilancia tarata, riferibili a (6)**

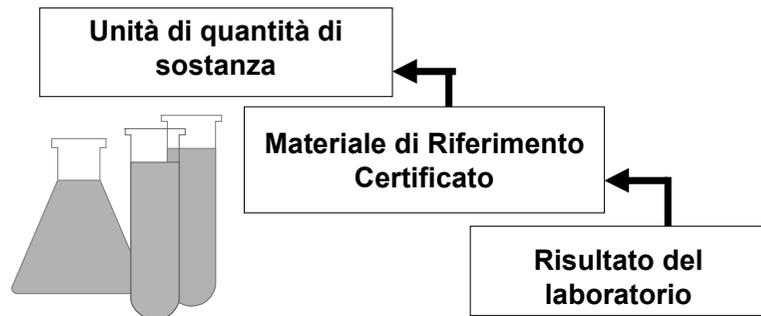
RIFERIBILITÀ DELLE MISURE DI MASSA

La riferibilità al SI delle pesate si ottiene mediante campioni di massa riferibili, cioè tarati da un Istituto Metrologico Primario o da un Centro SIT. La riferibilità è strettamente connessa alla taratura della bilancia stessa.

Una bilancia può essere impiegata come

- comparatore (es: taratura di campioni di massa): riferibilità derivata dal *campione di massa* con il quale si confronta il campione da tarare
- campione (uso "classico"): riferibilità derivata dalla *bilancia* stessa a partire dalle *masse campione* con le quali è stata tarata

Ruolo dei MRC nelle analisi chimiche



Esempio di catena di riferibilità per una misura di tipo chimico

ANALISI DI GAS

