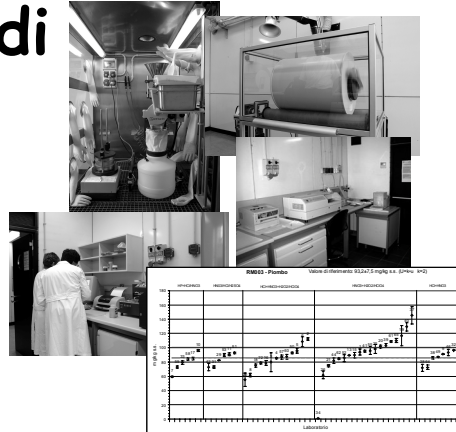


Circuiti d'interconfronto per la caratterizzazione di materiali di riferimento

Maria Belli
Servizio Metrologia Ambientale



Argomenti trattati

- **Caratterizzazione di materiali di riferimento**
- **Un esempio di caratterizzazione di un materiale prodotto dall'APAT**

Norme di riferimento

- **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" rivista nel 2003-2004



Caratterizzazione dei materiali di riferimento

- **processo mirato alla determinazione del valore delle proprietà di un materiale di riferimento**
 - *Nota 1: il processo di caratterizzazione assegna il valore alla proprietà che deve essere certificata*



Metodi per la caratterizzazione dei materiali di riferimento

- **un metodo in un laboratorio (metodo primario)**
- **un metodo in più laboratori**
- **più metodi in più laboratori**



Assegnazione dei valori tramite circuiti inter-laboratorio

- **esiste una popolazione di metodi/laboratori ugualmente in grado di determinare la caratteristica del materiale in modo che i risultati abbiano un livello di accuratezza accettabile**
- **le differenze tra i risultati individuali (tra ed intra laboratorio) sono di natura statistica ed indifferenti alle cause che le hanno generate**



ISO Guide 35:1989 vs. Draft ISO Guide 35

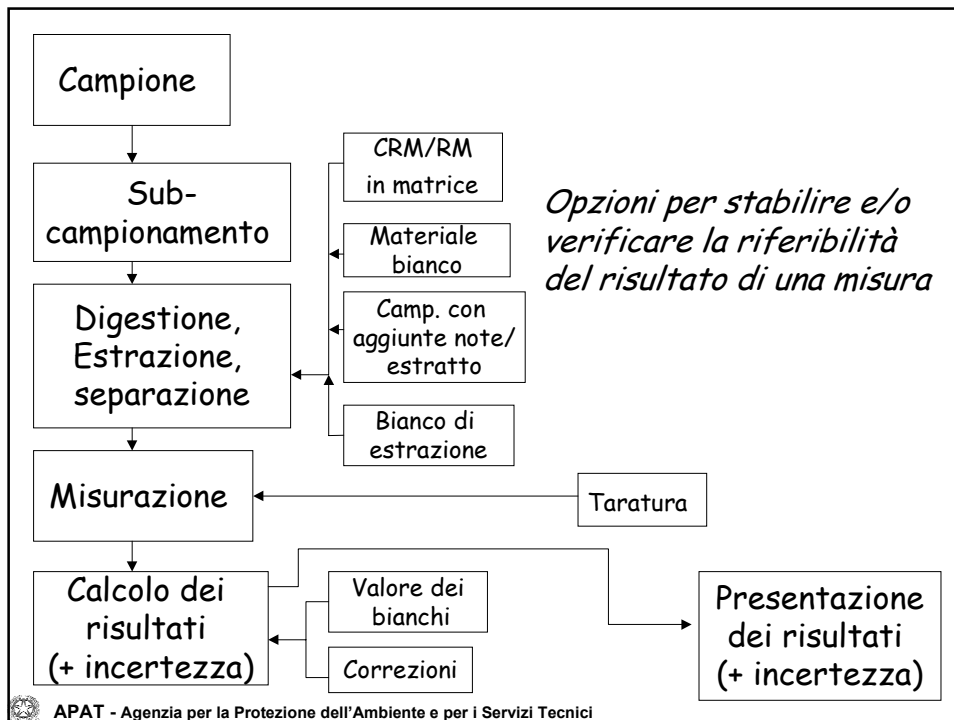
ISO Guide 35:1989

- il valore medio di ogni laboratorio/metodo viene considerato come la stima della caratteristica non affetta da uno scostamento sistematico
- la media delle medie è considerata la migliore stima

D ISO Guide 35

- viene considerato *a priori*
- come la precedente

indispensabile la riferibilità dei risultati a riferimenti ben stabiliti



Assegnazione dei valori tramite circuiti inter-laboratorio

- **la riferibilità dei valori assegnati alla caratteristica deve essere:**
 - **stabilità**
 - **..... dimostrata**
 - **e tutte le informazioni devono essere reperibili nel rapporto di certificazione**



Assegnazione dei valori tramite circuiti inter-laboratorio

- **la valutazione dell'incertezza da associare al risultato si valuta in modi diversi a seconda della tipologia di dati disponibili dal circuito. Il Draft della ISO-35 riporta i seguenti casi:**
 - **dati del circuito con espresse le incertezze dei risultati**
 - **dati del circuito in cui non siano state espresse le incertezze dei risultati**



Assegnazione dei valori tramite circuiti inter-laboratorio

- L'incertezza estesa da associare al valore della caratteristica è data da:

$$U_{RM} = k \cdot (u_{car}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{stb}^2)^{1/2}$$

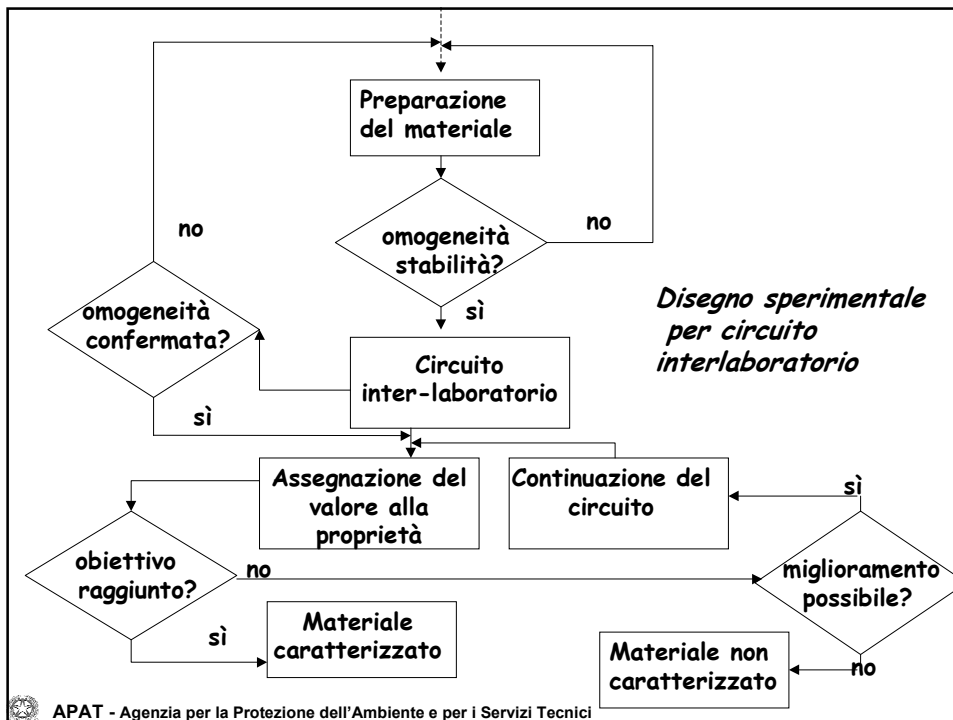
u_{car} = incertezza processo di caratterizzazione

u_{bb} = incertezza prova di omogeneità

u_{lts} = incertezza prove di stabilità a lungo termine

u_{stb} = incertezza prove di stabilità a breve termine

k = fattore di copertura



Un esempio

➤ Preparazione e caratterizzazione di un MR in matrice presso i laboratori del Servizio di Metrologia Ambientale dell'APAT

• materiale → compost

• caratteristiche → contenuto di metalli



APAT - Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici

omogeneità
stabilità?

Omogeneità APAT-RM004

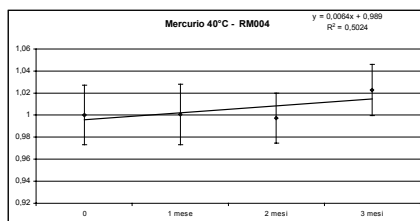
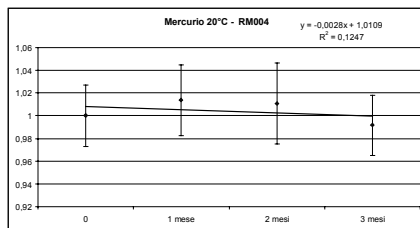
	Hg (mg/kg) <i>intra</i>	Hg (mg/kg) <i>tra</i>	C (g/kg) <i>intra</i>	C (g/kg) <i>tra</i>
(g)	0,5	0,5	0,02	0,02
Media	0,236	-	359,38	-
Media delle medie	-	0,236	-	366,01
Scarto tipo	0,010	0,004	0,97	1,08
CV(%)	4,3	1,7	0,3	0,3
N° camp	30	30	30	30
N° bott	1	10	1	10



APAT - Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici

omogeneità
stabilità?

Stabilità APAT-RM004



- **Stabilità a breve termine**
 - **Metodo isocrono**
 - **20°C e 40°C**
 - **-18°C**



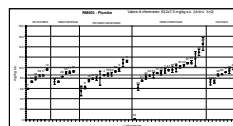
APAT - Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici

Circuito
inter-laboratorio

Organizzazione del circuito inter- laboratorio

- la caratterizzazione del materiale è avvenuta all'interno di un circuito tra i laboratori del Sistema delle Agenzie Ambientali mirato alla valutazione della comparabilità dei dati analitici

COME?



- ad un sotto-insieme di laboratori è stato richiesto di determinare le caratteristiche di interesse utilizzando un unico metodo analitico (*aqua regia*)
- a tutti i laboratori è stata fornita la procedura da utilizzare



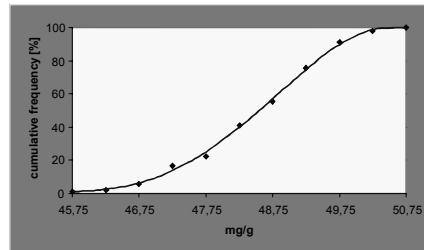
APAT - Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici

Circuito
inter-laboratorio

Verifica della normalità

➤ Test di Shapiro -
Wilk

➤ Test di Kolmogorov
- Smirnov



APAT - Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici

Assegnazione del
valore alla
proprietà

Assegnazione dei valori

Statistica robusta

➤ Processo iterativo

- Definisce un valore iniziale pari alla mediana di tutti i dati (m)
- Tutti i dati non compresi tra $m \pm 1,5\sigma$ sono posti uguali a $m + 1,5\sigma$ o $m - 1,5\sigma$
- Il nuovo valore di m è calcolato come la media dei nuovi valori
- Il processo continua fino a convergenza



APAT - Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici

Elemento	Valore di consenso* (mg/kgs.s.)	N° partecipanti
As	5,8±0,4	10
Cd	0,45±0,04	13
Co	7,9±0,8	10
Cr	427±29	12
Cu	96±3	13
Hg	0,35±0,06	9
Mo	8,2±0,8	5
Ni	217±7	13
Pb	33±4	12
Se	0,5±0,1	5
Zn	188±7	13

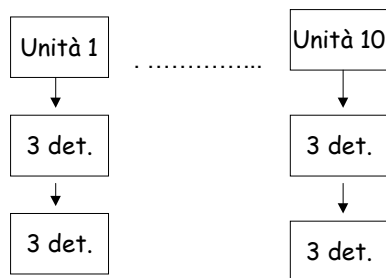
K=1

omogeneità confermata?

Verifica omogeneità

- la conferma dell'omogeneità del materiale per i metalli è stata effettuata con il seguente metodo:

- determinazione dei metalli in APAT tramite ICP-MS



ANOVA ad una via per la determinazione di S_{bb}

omogeneità
confermata?

Verifica omogeneità

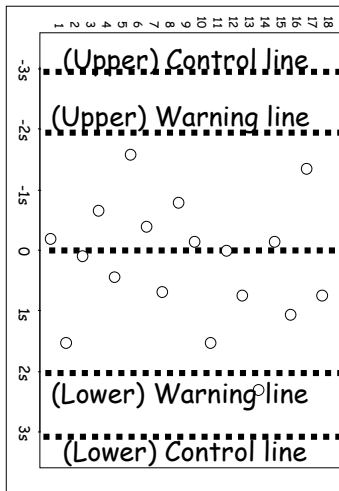
Il rapporto tra S_{bb}
e lo scarto tipo del
circuitto $\hat{\sigma}$

deve essere inferiore
a 0,3
(ISO 13528:2004)

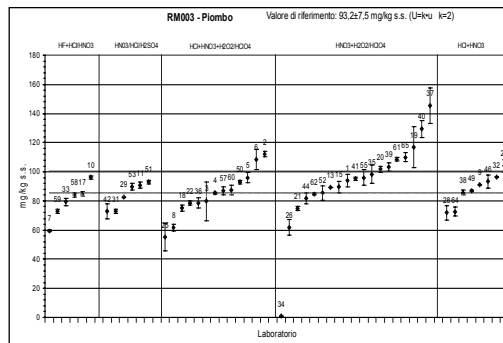
Elemento	Rapporto
As	0,06
Cd	0,2
Co	0,02
Cr	0,04
Cu	0,1
Mo	0,02
Ni	0,01
Pb	0,2
Zn	0,2

Uso di RM (QCM)

Carte di controllo \bar{X} S_i



Proficiency testing \bar{X} S_i



Uso di materiali di riferimento certificati

- Taratura ~~X~~ Sì
- Convalida di metodi analitici ~~X~~ Sì
- Controllo di qualità
interno/esterno ~~X~~ No

