



Webinar

Approfondimento sui materiali di riferimento

Mercoledì 10 aprile 2024



Esempi di utilizzo dei materiali di riferimento

Enrica Pessana

Funzionario Tecnico Accredia DT

Torini, 10 Aprile 2024

CONTENUTI

- Introduzione (definizioni)
- Comparti di utilizzo (aree di interesse)
- Metodi di utilizzo (ISO 33403)
- Conclusioni

DEFINIZIONI

Materiale di riferimento (RM): materiale, sufficientemente omogeneo e stabile rispetto ad una o più proprietà specificate, che si è stabilito essere idoneo per un suo utilizzo previsto in un processo di misurazione

- *NOTA RM è un termine generico*
- *NOTA Le proprietà possono essere quantitative o qualitative (ad es. identificazione di sostanze o specie)*

DEFINIZIONI

Materiale di riferimento certificato (CRM) materiale di riferimento caratterizzato da una procedura metrologicamente valida per una più proprietà, accompagnato da un certificato di materiale di riferimento che fornisce il valore della proprietà specificata, dalla sua incertezza associata e da una dichiarazione sulla riferibilità metrologica

NOTA il concetto di valore include una proprietà classificatoria o un attributo come Identità o sequenze. L'incertezza per questi attributi può essere espressa come probabilità o livelli di fiducia.

NOTA procedure metrologicamente valide per la produzione e la certificazione dei materiali di riferimento sono riportate, tra l'altro, nella ISO Guide 35.

DEFINIZIONI

Valore certificato: valore assegnato ad una proprietà di un materiale di riferimento che è accompagnato da una dichiarazione di incertezza e da una dichiarazione di tracciabilità metrologica, identificato come tale nel certificato del materiale di riferimento

DEFINIZIONI

Riferibilità: proprietà di un **risultato di misura** secondo cui esso è posto in relazione a un riferimento attraverso una documentata catena ininterrotta di **tarature**, ciascuna delle quali contribuisce alla **incertezza di misura**.

- Proprietà del risultato della misurazione che consente di poterlo riferire a campioni appropriati attraverso una **catena ininterrotta di confronti**, tutti con **incertezza** determinata
- Caratteristica acquisita attraverso l'operazione di **taratura**
- La riferibilità implica che sia stata definita una **gerarchia** di campioni materiali e di strumenti di misura dal campione primario ai dispositivi di misura. Essi sono caratterizzati da un'incertezza intrinseca crescente, dal momento che la catena di confronti aggiunge in ogni passaggio nuovi contributi d'incertezza.

RM primari

RM secondari

RM *in house* o *working*



incertezza crescente

Senza riferibilità
metrologica
i risultati di misura non
sono confrontabili!!!!!!

ISO 33401

Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation

CRM: certificato del RM

RM: foglio informativo di prodotto

(Guide 31 Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation)

Table 1 — Contents of the product information sheet or the RM certificate

Content	Product information sheet	RM certificate	Subclause
Title of the document	Mandatory	Mandatory	5.2.2
Unique identifier of the RM	Mandatory	Mandatory	5.2.3
Name of the RM	Mandatory	Mandatory	5.2.4
Name and contact details of the RM producer	Mandatory	Mandatory	5.2.5
Intended use	Mandatory	Mandatory	5.2.6
Minimum sample size	Mandatory whenever applicable	Mandatory whenever applicable	5.2.7
Period of validity	Mandatory	Mandatory	5.2.8
Commutability	Mandatory whenever applicable	Mandatory whenever applicable	5.2.9
Storage information	Mandatory	Mandatory	5.2.10
Instructions for handling and use	Mandatory	Mandatory	5.2.11
Document components	Mandatory	Mandatory	5.2.12
Document version	Mandatory	Mandatory	5.2.13
Measurement procedures for operationally defined measurands	Mandatory whenever applicable	Mandatory whenever applicable	5.2.14
Property of interest	Mandatory	Mandatory	5.2.15
Description of the material	Recommended	Mandatory	5.3.2
Property value and associated uncertainty	Optional	Mandatory	5.3.3
Metrological traceability	Optional	Mandatory	5.3.4
Name and function of the RM producer's approving officer	Optional	Mandatory	5.3.5
Measurement procedures for non-operationally defined measurands	Recommended	Recommended	5.4.2
Health and safety information	Recommended	Recommended	5.4.3
Subcontractors	Optional	Optional	5.4.4
Indicative values	Optional	Optional	5.4.5
Legal notice	Optional	Optional	5.4.6
Reference to a certification report	Optional	Optional	5.4.7

ESEMPIO

Materiale di riferimento (RM): *m a t e r i a l e , sufficientemente omogeneo e stabile rispetto ad una o più proprietà specificate, che si è stabilito essere idoneo per un suo utilizzo previsto in un processo di misurazione*

Esempio RM: siero umano senza valore assegnato della concentrazione di colesterolo, impiegato solamente come materiale di controllo della precisione di misura

Materiale di riferimento certificato (CRM): *materiale di riferimento caratterizzato da una procedura metrologicamente valida per una più proprietà, accompagnato da un certificato di materiale di riferimento che fornisce il valore della proprietà specificata, dalla sua incertezza associata e da una dichiarazione sulla riferibilità metrologica*

Esempio CRM: campione di siero umano con un valore assegnato della concentrazione di colesterolo cui è associata una incertezza di misura, stabilita nel certificato , che può essere impiegato per taratura oppure come materiale di controllo della giustezza della misura

COMPARTI DI UTILIZZO

PROPRIETA' INGEGNERISTICHE:
Elasticità, durezza,
Caratteristiche superficiali,
ecc..

COMPOSIZIONE CHIMICA:
Sostanze pure o in matrice
(anche con più analiti).
Applicazioni forensi,
Farmacopea, alimenti,
ambiente, ecc..

PROPRIETA' FISICHE:
Ottica, magnetismo,
Termofisica,
Radioattività, ecc..

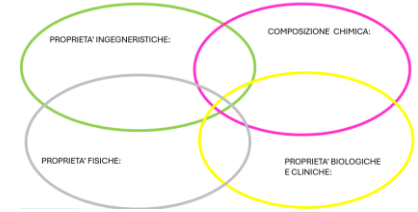
**PROPRIETA' BIOLOGICHE
E CLINICHE:**
Sicurezza degli alimenti e
dell'ambiente, genetica,
diagnostica, ecc..

ESEMPIO

MATERIALI POROSI

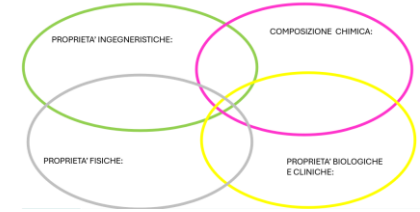
A ed esempio: ossidi, vetro, ceramica, zeoliti, carbonio, metalli, composti organici:

- Superficie specifica BET
- Volume specifico dei pori volumi
- Diametro dei pori



ESEMPIO VINO

- Gradazione alcolica volume
- Glucosio + Fruttosio
- pH
- Acido acetico
- Acido L-malico
- Densità
- Acido sorbico
- Ferro
- Rame
- Acidità totale
- Acidità volatile



SOLUZIONI IDROALCOLICHE ETANOLO/ACQUA

ESEMPIO

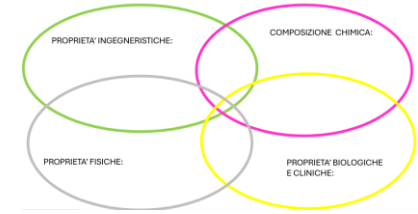
MATERIALI DI RIFERIMENTO BIOLOGICO

Materiale di origine biologico vegetale, umano o animale (compresi gli alimenti e prodotti per mangimi),

- Frazione di massa/ concentrazione di massa delle molecole organiche
- Frazione di massa di materiale geneticamente modificato (OGM)
- Frazione di massa/concentrazione di massa di peptidi/proteine

Soluzioni acquose e liquidi organici

- Frazione di massa/concentrazione di massa di peptidi/proteine
- Concentrazione dell'attività catalitica
- Concentrazione di massa del DNA totale, numero di copie/concentrazione/rapporto di specifici frammenti di DNA
- Frazione di massa/ concentrazione di massa di piccole molecole organiche/molecole organiche
- Rapporto quantità-sostanza isotopica stabile



Materiale in forma di pastiglia con le specie:

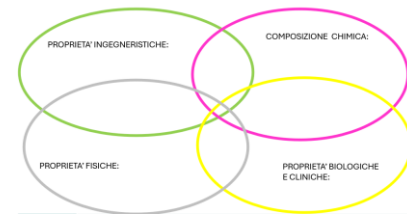
- Escherichia coli
- Clostridium perfringens
- Enterococcus faecium
- Legionella pneumophila
- Citrobacter freundii

ESEMPIO

SUOLI, FANGHI E SEDIMENTI

- Frazione di massa degli elementi
- Frazione di massa delle molecole organiche
- Contenuto totale di cianuro
- PAH, PCB, AOX,
- Contenuto di olio minerale (parametro sommasecondo la norma ISO16703)

...E POLVERI



ESEMPI

Materiale di riferimento certificato a forma di provino rotondo per la trazione:

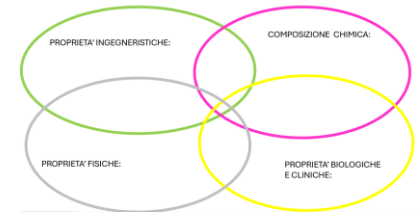
Campioni di prova rotondi di metallo; Diametro nominale (mm)

- Forza/resistenza di trazione (Tensile strength)
- Resistenza alla prova (Proof strength)
- Allungamento dopo frattura (Elongation after fracture)
- Riduzione dell'area dopo la frattura (Reduction of area after fracture)

Materiale di riferimento certificato in forma di provino piatto di trazione:

Campioni di prova piatti di metallo;

- Forza/resistenza di trazione (Tensile strength)
- Resistenza alla prova (Proof strength)
- Allungamento dopo frattura (Elongation after fracture)



Materiale metallico :
Campione di riferimento
Charpy: V Set di 5 provini
Energia assorbita Unità: joule

ESEMPI

Carburante per aerei

- Densità
- Punto di scomparsa del cristallo
- Frazione volumetrica del prodotto distillato ad una determinata temperatura
- Punto di infiammabilità Abel
- Punto di fumo (Point de fumée)
- Indice di acidità
- Contenuto di mercaptano solforato
- Viscosità cinematica
- Contenuto aromatico

Benzina:

- Frazione volumetrica del prodotto **distillato** ad una determinata temperatura Tensione di vapore
- Contenuto aromatico
- Contenuto di benzene



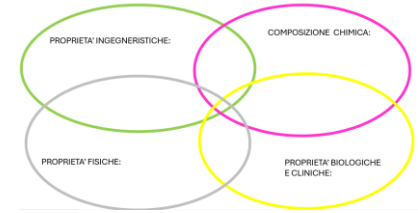
Diesel

- Densità
- Punto di difficoltà
- Temperatura limite di filtraggio
- Punto di flusso Frazione volumetrica del prodotto distillato ad una determinata temperatura
- Punto di infiammabilità Pensky Martens
- Viscosité cinématique
- Contenuto di zolfo
- Contenuto di esteri metilici degli acidi grassi

ESEMPI

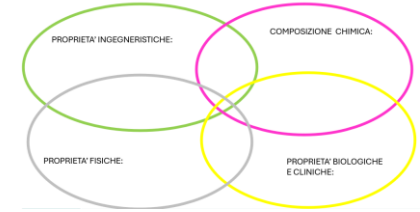
Materiali di riferimento e materiali di riferimento certificati nel campo delle **materie prime per l'industria** dei materiali da costruzione e del vetro, dei materiali refrattari, del cemento e delle scorie:

- Cemento secondo ISO 29581-2
- Materiali refrattari secondo la norma ISO 12677
- Materie prime per l'industria dei materiali da costruzione
- Materie prime per l'industria del vetro
- Scorie

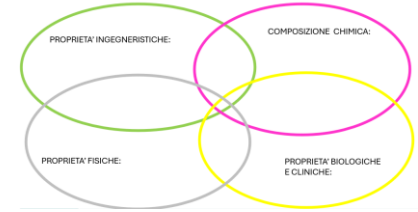


ESEMPI SOLUZIONI ACQUOSE

- Cationi
- Anioni
- Idrocarburi policicliciaromatici (IPA)
- Volatili,
- Fenoli,
- Pesticidi
- bifenili policlorurati
- Materiale di riferimento per ftalati
- Materiale di riferimento per i fosfati
- Materiale di riferimento borato



ESEMPI ALTRE SOLUZIONI

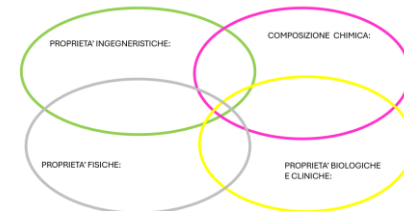


- Soluzione mono-pesticida
- Soluzione mono-idrocarburo policiclico aromatico
- Soluzione di un singolo composto organico volatile
- Soluzione di mono-derivato del benzene
- Soluzione monocomponente biochimica

spikes sintetiche solide e liquide con isotopi instabili

ESEMPI

SOSTANZE ORGANICHE



Sostanze organiche pure:

- Identità
- Contenuto

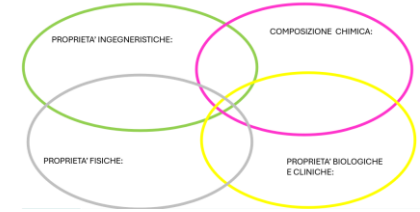
Miscela solide di sostanze organiche

- Identità
- Contenuto

Sostanze organiche pure sotto forma di soluzioni singole e multicomponenti.

- concentrazione

ESEMPI LEGHE



Metalli non ferrosi e leghe, ad esempio- Alluminio-
Rame- Zinco- Piombo

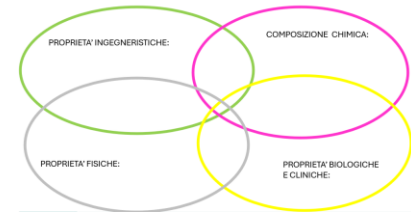
- Contenuti degli elementi

Acciai, ferri e ferroleghes

- Contenuti degli elementi

ESEMPI

MISCELE GASSOSE



Miscela di gas con matrice azoto: Acetilene, Acqua, Ammoniaca, Anidride solforosa, Azoto gas matrice, Benzene, Biossido di azoto, Biossido di carbonio, butilmercaptano terziario, Butano, Butanolo, Elio, Esano, etano, etanolo, etilbenzene, etilene, Etilmercaptano, idrogeno, drogeno solforato, Isobutano, Isobutene, Isopropilmercaptano, metano, Metiletilsolfuro, Metilmercaptano, Monossido di carbonio, N-propilmercaptano, Ossido di azoto, Ossigeno, Propilene, Propano, Protossido di azoto, Solfuro di carbonile, Solfuro dimetile, Tetraidrotiofene, Toluene, Xilene o-, Xilene m-, Xilene p-, 1-butene, 1-3 butadiene.

Miscela di gas con matrice metano: Argon, Azoto, Biossido di carbonio, Butano, Butilmercaptano terziario, Elio, Eptano, esano, etano, Etilene, Etilmercaptano, drogeno solforato, Isobutano, Isobutene, Isopropilmercaptano, Metiletilsolfuro, Metilmercaptano, N-propilmercaptano, Neopentano, Nonano, Ossido di carbonio, Ottano, Ossigeno, pentano, Propano, propilene, solfuro di carbonile, Solfuro dimetile, Tetraidrotiofene, 1-butene, 1-3 butadiene

Miscela di gas con matrice aria: ammoniaca, anidride Solforosa, Biossido di azoto, biossido di carbonio, Etanolo, Metano, Monossido di carbonio, propano, Protossido di azoto .

ESEMPIO: COME USARE I CRM NEL MONITORAGGIO AMBIENTALE

- **Su Scala locale:**

- Monitoraggio delle emissioni da sorgente puntuale
- Monitoraggio di più inquinanti contemporaneamente (centraline di monitoraggio)
- Valori limite stabili dalla legislazione
- Esposizione della popolazione ed impatto sulla salute e sul luogo di lavoro
- Laboratori di riferimento che effettuano tarature

- **Su Scala globale:**

- Andamento della concentrazione degli inquinanti nei comparti ambientali su lungo termine (es. gas in atmosfera)
- Confronto con i dati di monitoraggio delle aree remote ed urbane
- Confronto tra diversi dati acquisiti su scala locale
- Modelli di andamento dell'inquinamento
- Reti di monitoraggio integrate

ISO 33403



FINAL DRAFT
International
Standard

RM

CRM

(Guide 33
Reference materials —
Good practice
in using reference
materials)

**Reference materials —
Requirements and
recommendations for use**

*Matériaux de référence — Exigences et recommandations pour
l'utilisation*

ISO/FDIS 33403

ISO/TC 334

Secretariat: **SABS**

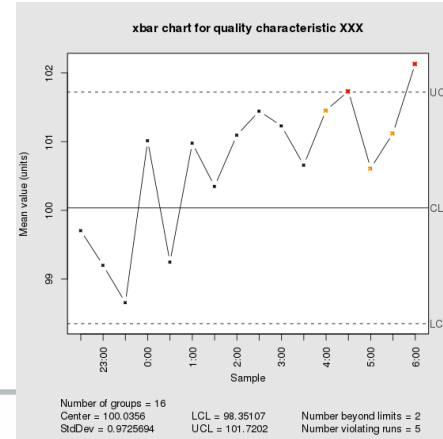
Voting begins on:
2024-02-02

Voting terminates on:
2024-03-29

RM PRECISIONE

definizione: Grado di concordanza tra indicazioni o valori misurati ottenuti da un certo numero di misurazioni ripetute dello stesso oggetto o di oggetti simili, eseguite in condizioni specificate

- **La verifica della precisione** di una procedura di misurazione applicata da un laboratorio comporta **il confronto** tra la deviazione standard **intralaboratorio** in condizioni di ripetibilità (o altre condizioni specificate) e il valore specificato di tale deviazione standard.
- **NOTA** Le misure di precisione sono la deviazione standard in condizioni di ripetibilità o riproducibilità.
- risultati dei controlli periodici di una procedura di misurazione possono essere registrati su una **tabella di controllo della qualità**.
- Sebbene un RM utilizzato per valutare la precisione non debba necessariamente avere valori riferibili metrologicamente per le proprietà di interesse, **la precisione può dipendere dal valore del misurando. Pertanto, per valutare l'adeguatezza dell'RM selezionato per questa applicazione, sono solitamente necessarie informazioni sui valori nominali delle proprietà di interesse.**



CRM: VALUTAZIONE DEL BIAS

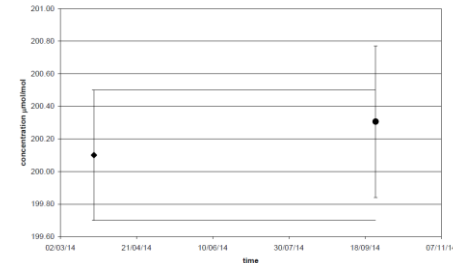
Può essere eseguito nell'ambito della garanzia della **qualità dei risultati di misura**, della **validazione del metodo** o **di entrambi**.

Per il controllo della BIAS, è essenziale che **il riferimento rispetto al quale viene verificato il BIAS sia affidabile, metrologicamente riferibile e che includa una dichiarazione di incertezza**.

Nota **Gli utenti devono tarare le proprie apparecchiature indipendentemente dal CRM utilizzato per il controllo del BIAS**. Il laboratorio valuta successivamente la correttezza dell'esecuzione di tutte le fasi della procedura di misura confrontando il risultato con il valore della proprietà dichiarato.

Le stime del bias ottenute durante la valutazione del bias possono talvolta essere utilizzate per apportare correzioni.

Tuttavia, il comportamento del o dei **CRM può non rispecchiare** completamente il comportamento dei **campioni di routine**. In questi casi, si raccomanda di migliorare il metodo in modo da eliminare la significatività del bias, piuttosto che cercare di correggerlo. Alcuni metodi di analisi standard forniscono criteri per il bias accettabile. Le stime del bias ottenute durante la valutazione del bias possono talvolta essere utilizzate per apportare correzioni.



CRM: TARATURA

L'uso di un **CRM** per la taratura di un apparecchio è un modo conveniente per stabilire la **riferibilità metrologica** della funzione di taratura ottenuta con questo apparecchio. Di solito il valore della proprietà del CRM viene utilizzato nel modello di taratura.

Per la taratura deve essere utilizzato un CRM. **I CRM devono essere adatti alla taratura dell'apparecchiatura** in termini di:

- a) forma fisica;
- b) adeguatezza della proprietà (proprietà) certificata;
- c) gamma di valori e loro rilevanza per il campo di misura;
- d) adeguatezza del riflesso del comportamento dei campioni di routine (commutabilità).

L'incertezza associata al valore della proprietà deve essere utilizzata per valutare l'incertezza di misura dovuta alla taratura. A tal fine, è possibile utilizzare la legge di **propagazione dell'incertezza** della Guida ISO/IEC 98-3 o qualsiasi altro meccanismo di propagazione delle distribuzioni di probabilità o delle incertezze.

TIPI DI TARATURA

TARATURA A PUNTO SINGOLO: è il metodo più semplice. Un campione usato per la taratura (in questo contesto il CRM) viene utilizzato per tarare l'apparecchiatura di misura, che viene poi utilizzata per assegnare uno o più valori al campione o ai campioni misurati

BRACKETING: richiede due CRM, uno con un valore di proprietà maggiore del valore (o dei valori) del campione (o dei campioni) e uno con un valore di proprietà minore di tali valori campione/i e uno con un valore di proprietà inferiore a tali valori. Per mezzo di **un'interpolazione lineare** tra i due punti di taratura, i valori vengono assegnati agli altri campioni.

TIPI DI TARATURA

LA TARATURE SU PIÙ PUNTI: è ampiamente utilizzata, in particolare nella chimica analitica, per eseguire la taratura delle apparecchiature di misura. Viene misurata una serie di CRM e, in base alle risposte misurate, di solito si usa la **regressione curvilinea** per stabilire una relazione tra la risposta misurata e la risposta del campione da misurare.

AGGIUNTA DI STANDARD: si intende l'aggiunta dello standard di taratura al campione. Il valore del misurando viene determinato per **estrapolazione**

PREPARAZIONE DI RM da CRM

I CRM sono spesso utilizzati per preparare altri RM mediante miscelazione, diluizione o altro. I valori delle proprietà del nuovo RM preparato si basano in parte sui valori delle proprietà del CRM utilizzato per la preparazione. Queste applicazioni sono coperte dalla voce generica "assegnazione di valori ad altri materiali".

I metodi di preparazione includono la **gravimetria e la volumetria**. Le condizioni ambientali possono giocare un ruolo dominante nell'accuratezza della gravimetria. Talvolta, queste miscele o soluzioni vengono ulteriormente diluite prima dell'uso.

La concentrazione, la frazione di sostanza o qualche altra misura di composizione possono essere calcolate sulla base dei dati di purezza e dei dati di preparazione.

Se le **apparecchiature** utilizzate nel processo di preparazione **sono tarate** in modo appropriato e le condizioni ambientali vengono monitorate di conseguenza, è possibile ottenere valori di proprietà che sono metrologicamente **riconducibili al SI**.

....nuova stabilità ed omogeneità?

CONVENTIONAL SCALES:

Es pH

Poiché le attività assolute di un singolo ione non possono essere misurate sperimentalmente, si riconosce che **il valore di pH è una grandezza fisica inesatta**. Affinché il pH misurato sia trattato con la massima significatività possibile, è stata adottata una scala di pH convenzionale, definita da soluzioni di riferimento con valori di pH assegnati.

Diverse specifiche descrivono i metodi di preparazione e di **assegnazione dei valori di pH alle soluzioni di riferimento**.

Es Scala Mohs

per la misurazione della durezza nei test geologici. La scala si basa su 10 minerali a cui sono assegnati 10 gradi di durezza; ogni minerale più duro scalfisce un minerale minerale di grado di durezza inferiore.

CONCLUSIONI

- Differenza tra RM e CRM (valore assegnato, incertezza, riferibilità metrologica)
- Esempi di RM e CRM disponibili sul mercato europeo
- Esempi di utilizzo RM: controllo qualità
- Esempi utilizzo CRM: Bias e taratura
- CRM prodotti a partire da sostanza pure
- Conventional scales



ACCREDIA

L'ENTE ITALIANO DI ACCREDITAMENTO



Grazie per aver partecipato!