



Webinar

# Approfondimento sui materiali di riferimento

---

Mercoledì 10 aprile 2024

---



# **L'utilizzo dei materiali di riferimento in chimica quale strumento a garanzia della riferibilità delle prove**

---

**Michele FIORE**

ARPA Sicilia

**10 aprile 2024**

---

# Il contesto ISO 17025

**6.4 Dotazioni**

**6.5 Riferibilità metrologica**

**6.6 Prodotti e servizi forniti dall'esterno**

**7.2.2 Validazione dei metodi**

**7.7 Assicurazione della validità dei risultati**

**A3 Dimostrare la riferibilità metrologica**

---

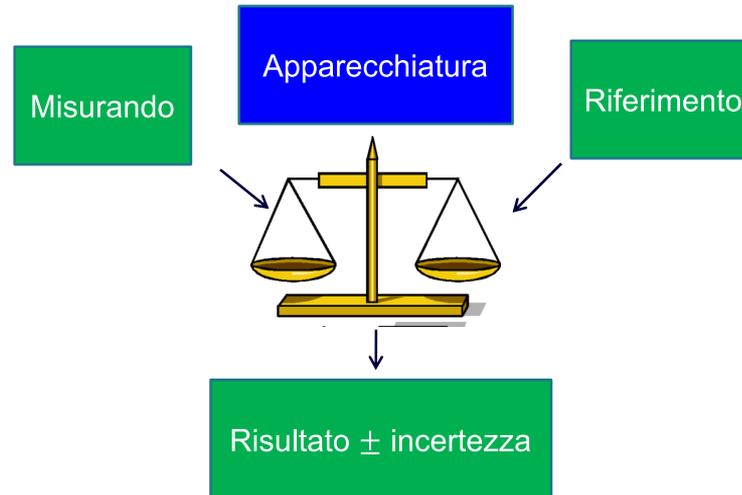
# Indice

**6.5 Riferibilità metrologica**

**7.2.2 Validazione dei metodi**

# Il processo di misurazione

Processo volto a ottenere sperimentalmente uno o più valori che possono essere ragionevolmente attribuiti a una grandezza (VIM 3th ed 2.1 – Rapporto ISTISAN 13/41).



# Il processo di misurazione in ambito chimico

## Misurando e riferimento:

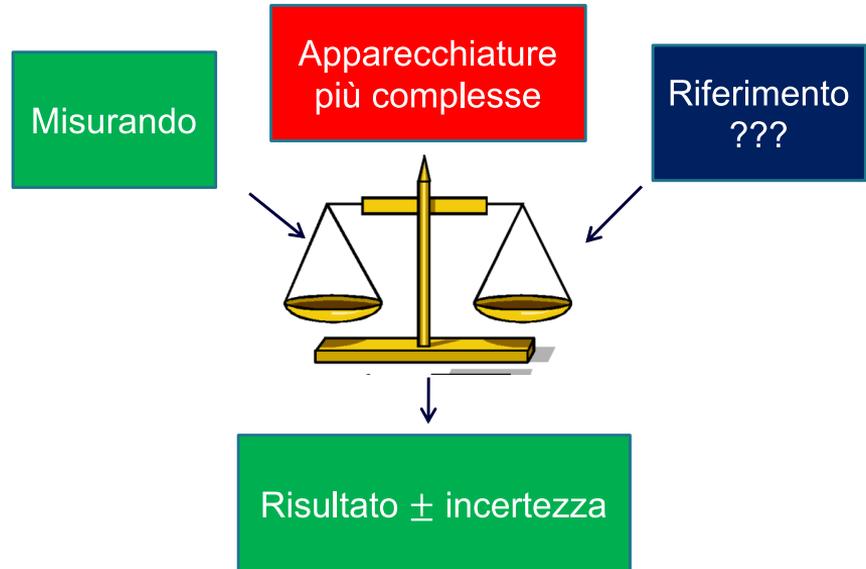
- Hg nel pesce
- PCDD in suoli contaminati
- COV in aria ambiente

## Apparecchiature:

Maggiore difficoltà nello stabilire la relazione che consente di ottenere il risultato della misura a partire dall'indicazione strumentale

## Processo di misurazione:

Articolato in più fasi (estrazione, purificazione, concentrazione, ecc.)



# Il processo di misurazione in ambito chimico

NORMA  
EUROPEA

Requisiti generali per la competenza dei laboratori di  
prova e taratura

UNI CEI EN  
ISO/IEC 17025

GENNAIO 2018

## 6.4.6

Le apparecchiature di misura devono essere tarate quando:

- l'accuratezza o l'incertezza di misura influiscono sulla validità dei risultati presentati, e/o
- la taratura dell'apparecchiatura è necessaria per stabilire la riferibilità metrologica dei risultati presentati.



---

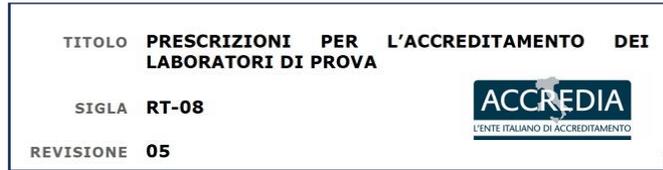
# La riferibilità in ambito chimico

## Cosa realizza la taratura:

1. Riferibilità: mediante la relazione tra i valori della grandezza che si intende misurare (misurando) e le unità di misura di riferimento.
2. Accuratezza: in relazione all'incertezza dei campioni di misura, dell'apparecchiatura di misurazione e del modello esplicativo della relazione

---

## La riferibilità in ambito chimico



### 6.4.6

Per apparecchiature complesse, quali spettrofotometri, GC, HPLC, spettrometri di massa, la taratura si effettua utilizzando idonei materiali di riferimento (vedi anche 6.5).

# La validazione dei metodi di prova

NORMA  
EUROPEA

Requisiti generali per la competenza dei laboratori di  
prova e taratura

UNI CEI EN  
ISO/IEC 17025

GENNAIO 2018

**3.9** **validazione:** *Verifica* (3.8), nella quale i requisiti specificati sono adeguati a un utilizzo previsto.

## 7.2.2 Validazione dei metodi

7.2.2.1 Il laboratorio deve validare i metodi non normalizzati, i metodi sviluppati dal laboratorio e i metodi normalizzati utilizzati al di fuori del relativo campo di applicazione previsto, o modificati in qualsiasi altro modo. La validazione deve estendersi per quanto necessario a soddisfare le esigenze di una data applicazione o campo di applicazione.

Nota 1 La validazione può comprendere le procedure di campionamento, manipolazione e trasporto degli oggetti da sottoporre a prova o taratura.

Nota 2 Le tecniche utilizzate per la validazione del metodo possono essere una, o una combinazione, delle seguenti:

- a) taratura e/o valutazione dello scostamento sistematico (bias) e della precisione utilizzando campioni o materiali di riferimento;

## La validazione dei metodi di prova

Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation (*Guida ISO/TS 21748:2017*)

$$y = \mu + \delta + B + e + \sum c_i x_i$$

$y$  Risultato della misura

$\mu$  Valore di riferimento

$\delta$  Scostamento intrinseco al metodo

$B$  Scostamento del laboratorio

$e$  Scarto aleatorio

$\sum c_i x_i$  Scostamenti non considerati

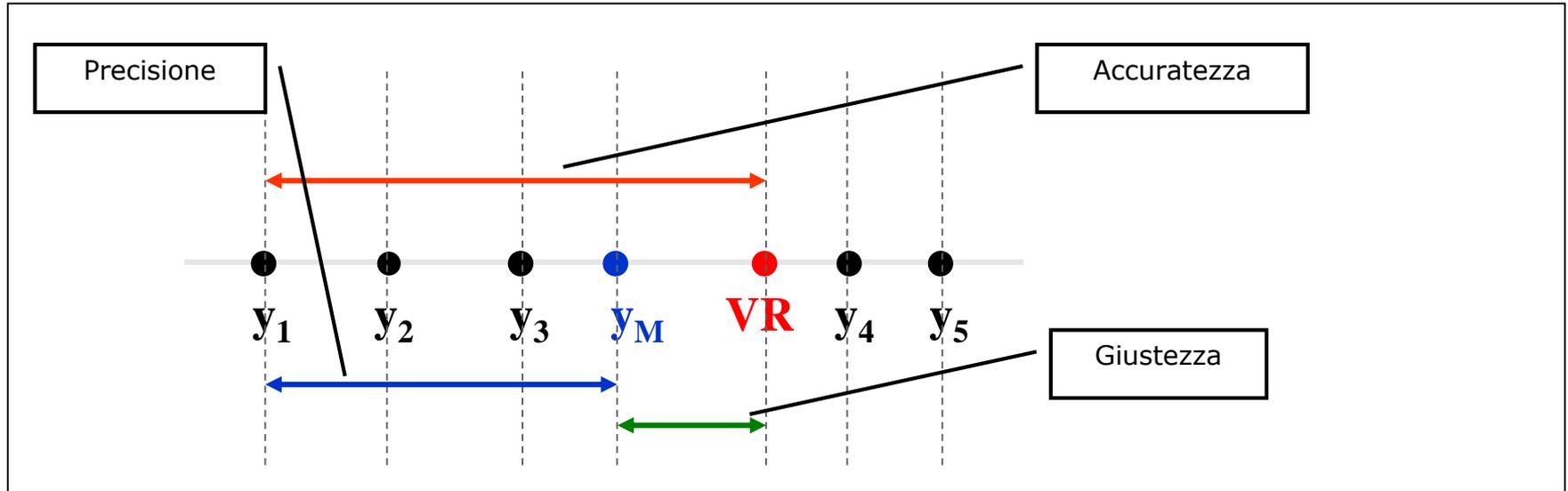
$$c_i = \frac{\delta y}{\delta x_i}$$

$$y - \mu = \underbrace{\delta + B}_{\text{GIUSTEZZA}} + \underbrace{e}_{\text{PRECISIONE}}$$

**ACCURATEZZA = GIUSTEZZA + PRECISIONE**

## La validazione dei metodi di prova

$$y - \mu = \delta + B + e$$



---

## La validazione dei metodi di prova

$$y = \mu + \delta + B + e$$

$$u^2(y) = u^2(\mu) + u^2(\delta) + s^2(L) + s^2(r)$$

$$u^2(y) = u^2(\mu) + s^2(L) + s^2(r)$$

  
Giustizia      Precisione

La verifica della precisione implica il confronto tra lo scarto tipo intralaboratorio in condizioni di ripetibilità e il valore richiesto (fitness for purpose). Non è necessario conoscere il valore di riferimento.

La verifica del bias si realizza mediante il confronto tra il risultato e il valore di riferimento. Evidentemente il valore di riferimento deve essere affidabile e metrologicamente tracciabile.

---

## La validazione dei metodi di prova

- 1) RM o CRM?
- 2) Che caratteristiche deve avere un materiale di riferimento?
- 3) Cosa ci aspettiamo dal certificato di un materiale di riferimento?

## La validazione dei metodi di prova

1) RM o CRM?

2) Che caratteristiche deve avere un materiale di riferimento?

3) Cosa ci aspettiamo dal certificato di un materiale di riferimento?

1) CRM se è necessaria la riferibilità metrologica (es. taratura, stima della giustezza) – RM (es. precisione, assicurazione qualità)

2) RM (omogeneo e stabile) – CRM (omogeneo, stabile, valore di riferimento, incertezza).

In entrambi i casi matrice e livello dell'analita dovrebbero essere prossimi a quelli dei campioni da esaminare.

3) Valore di riferimento (includere le evidenze di riferibilità), incertezza e .... ???

## La validazione dei metodi di prova

Precisione

$$A \leq \frac{s_r}{\sigma_r} \leq B$$

GdL numeratore

$$v = ni - 1$$

GdL denominatore

$$v = p(nj - 1)$$

GdL	A	B
1	0,032	2,241
2	0,160	1,921
3	0,268	1,765
4	0,348	1,669
5	0,408	1,602
6	0,454	1,551
7	0,491	1,512
9	0,548	1,454
12	0,606	1,395
15	0,646	1,354

Dati CRM	$\mu$	$\sigma_\mu$	$\sigma_M$	$\sigma_r$	$\sigma_L$	$p$	$n_j$
Dati Lab	$\bar{x}$	—	—	$s_r$	—	1	$n_i$

## La validazione dei metodi di prova

Esattezza

$$\frac{|\mu - \bar{x}|}{\sqrt{\sigma_L^2 + \frac{s_r^2}{n_i} + u_\mu^2}} \leq t_{0,95;v=p-1}$$

Dati CRM	$\mu$	$\sigma_\mu$	$\sigma_M$	$\sigma_r$	$\sigma_L$	$p$	$n_j$
Dati Lab	$\bar{x}$	—	—	$s_r$	—	1	$n_i$

# Come leggere le informazioni riportate sul certificato

CERTIFIED PROPERTY	D48
Number of data sets	9
Number of individual data	45
Compatibility of data sets two by two - Scheffe's multiple t-test <sup>(1)</sup>	4/36
Outlying data sets (Dixon, Nalimov tests) <sup>(1)</sup>	NO
Outlying variances (Cochran test) <sup>(1)</sup>	NO
Mean of means of data sets (ng/kg)	0.24633
Within data sets standard deviation (ng/kg)	0.01772
Between data sets standard deviation (ng/kg)	0.03096
Homogeneity of variance (Bartlett test) <sup>(1)</sup>	YES
Standard deviation of the data set means (ng/kg)	0.03196
Normality of the distribution of the data set of means (Kolmogorov-Smirnov-Lilliefors test) <sup>(1)</sup>	YES
Half-width of the 95% confidence interval (ng/kg)	0.02458

$$p$$

$$n = 5 = \frac{45}{9}$$

$$\bar{\bar{X}}$$

$$\sigma_r$$

$$\sigma_L$$

$$\sigma_M$$

$$\sigma_\mu = t \sqrt{\frac{\sigma_M^2}{p}}$$

$$v = p - 1$$

Dati CRM	$\mu$	$\sigma_\mu$	$\sigma_M$	$\sigma_r$	$\sigma_L$	$p$	$n_j$
Dati Lab	$\bar{x}$	-	-	$s_r$	-	1	$n_i$

Dati CRM	$\mu$	$\sigma_\mu$	$\sigma_M$	$\sigma_r$	$\sigma_L$	$p$	$n_j$
Dati Lab	$\bar{x}$	-	-	$s_r$	-	1	$n_i$



ACCREDIA

L'ENTE ITALIANO DI ACCREDITAMENTO



**Grazie per aver partecipato!**