

I MATERIALI DI RIFERIMENTO

L. Lorenzini

Dipartimento Tecnologie Intersettoriali di Base, Divisione Chimica, ENEA-CRE, Casaccia, Strada provinciale Anguillarese km 1,300 - 00060 Roma

Riassunto. - I principali requisiti ai quali devono soddisfare i materiali di riferimento, nella loro triplice accezione di sostanze primarie, materiali per calibrazione e materiali certificati, vengono passati in rassegna. Viene fatto brevemente cenno alle attività nazionali ed internazionali in questo campo, con particolare riferimento a quelle comunitarie e dello statunitense NBS. Si evidenzia infine il ruolo essenziale svolto dai materiali di riferimento nello sviluppo scientifico e tecnologico.

Summary (Reference Materials). - A survey is presented on the main requirements to be possessed by reference materials, be they primary substances, calibration materials or certified materials. Both national and international activities in this field are discussed, with particular mention of those carried out by the EEC and the US NBS. Emphasis is finally laid on the essential role played by reference materials in scientific and technological development.

Introduzione

In campo scientifico e tecnologico, la misura consiste in un processo, di sperimentazione e di calcolo, mediante il quale viene assegnata ad una specifica e definita proprietà di un materiale un valore numerico.

Il termine "materiale" va inteso ovviamente in senso allargato e tale da considerare tutto quello che può essere individuato come costitutivo degli oggetti fisici presenti nell'universo osservabile.

Per rendere la misura effettuata localmente accurata e compatibile con il sistema nazionale e/o internazionale di misura, occorre che tutte le stazioni di misura che si trovino a determinare una specifica proprietà dello stesso materiale ottengano gli stessi valori entro limiti di incertezza stabiliti di comune accordo.

Il problema della accuratezza e della compatibilità richiede pertanto un esame critico e puntuale del processo di misura che chiarisca le interrelazioni esistenti tra le varie fasi del processo e le ordini "gerarchicamente" in un modello generale di riferimento.

Il processo di misura

Un approccio sistematico di analisi del processo di misura è stato proposto da Uriano e Gravatt (1) che hanno elaborato un modello idealizzato di un sistema di misura accurato e compatibile (Fig. 1). Nella figura è mostrato un sistema gerarchico di metodi di misura e di materiali di riferimento. La figura di ciascun componente (da I a VI) è di garantire l'accuratezza del livello immediatamente superiore.

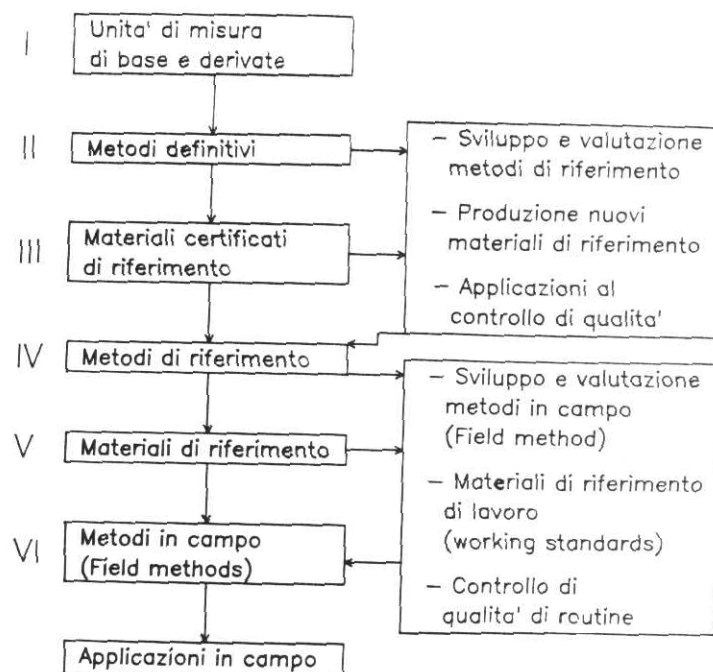


Fig. 1. - Elementi base di un sistema di misura accurato e compatibile.

Per tracciabilità si intende una documentabile catena di confronti (con il minor numero di passi consentito) tra uno standard (materiale, procedimento, metodologia) di lavoro e uno standard a più elevato livello di accuratezza e definizione (2).

Operazione tipica di tracciabilità è la calibrazione strumentale prima della misura con procedure definite e campioni di riferimento.

Gli elementi di base costitutivi del sistema sono:

(i) Unità di misura di base e derivate. - L'esperienza di molti secoli ha convinto l'uomo che l'accordo a livello internazionale su di un sistema coerente di scale e unità di misura può consentire una efficace comunicazione oltre i confini geografici e temporali. Anche se in molti paesi, per ragioni storiche, sono ancora in uso scale e unità di misura locali, i benefici politici e socioeconomici derivanti dalla adozione di sistemi di misura universalmente adottati sono così evidenti che la maggior parte delle nazioni del mondo si è accordata su un insieme di unità e scale di misura chiamato "Sistema Internazionale di unità", abbreviato con SI. L'accesso alle unità deve essere garantito dal processo di misura che può ricavarle direttamente o ricostruirle con operazioni o confronti più elaborati.

(ii) Metodi definitivi. - I metodi definitivi (o assoluti) sono quelli che misurano quantità chimiche o fisiche direttamente in unità di base o che sono direttamente legati alle unità di base da relazioni matematiche esatte. Essi devono inoltre possedere un elevato grado di precisione (metodo riproducibile) e trascurabili errori sistematici (metodo accurato). Il termine "definitivo" è molto drastico, ma è ormai entrato nell'uso di letteratura.

(iii) Materiali di riferimento. - Sono state date varie definizioni dei materiali di riferimento, ma esiste tuttavia ancora della confusione sui termini in uso. La Commissione IUPAC per le misure chimico-fisiche e gli standards ha proposto le seguenti definizioni:

- sostanze primarie: sostanze necessarie alla realizzazione di scale di

misura del SI;

- materiali per calibrazione: materiali per la calibrazione della strumentazione; per realizzare una scala di misure pratica, per il controllo dei metodi;

- materiali certificati di riferimento: materiali per la calibrazione, le cui proprietà sono state caratterizzate e certificate da una organizzazione che possiede la necessaria autorità in materia.

Di grande respiro è la definizione del National Bureau of Standards (USA) che introduce subito anche l'importanza dei materiali di riferimento nel mercato e nell'interesse pubblico (Tab. 1).

Nello schema di Uriano e Gravatt (1), i materiali di riferimento sono inseriti in due livelli gerarchici differenti a seconda del grado di accuratezza e di definizione del materiale stesso. Ritornando alla definizione IUPAC, possiamo ragionevolmente assimilare al livello gerarchico più alto le Sostanze Primarie ed i Materiali per Calibrazione Certificati.

Da un punto di vista pratico possiamo individuare le caratteristiche ottimali di una Sostanza Primaria o Materiale Primario di Riferimento (certificato) utilizzabile nella metrologia chimica (Tab. 2). Un materiale di riferimento primario è un materiale puro e prodotto in quantità limitata con procedimenti lunghi e costosi.

Non è pertanto pensabile usare un materiale primario ogni volta che nella realtà sperimentale si renda necessario l'impiego di un materiale di riferimento. I materiali primari sono necessari soprattutto nella messa a punto delle

Tabella 1. - Definizione formale di uno stato "Standard Reference Material" (SRM) al National Bureau of Standards

SRM sono materiali ben caratterizzati e certificati prodotti in quantità tali da:

- 1) Aiutare a sviluppare metodi di riferimento di analisi e prova al fine di garantire l'accuratezza

e/o

- 2) Calibrare un sistema di misura per:
 - a) Facilitare lo scambio dei beni
 - b) Istituire il controllo di qualità
 - c) Determinarne le caratteristiche di comportamento
 - d) Caratterizzarlo al limite scientifico

e/o

- 3) Assicurare l'adeguatezza a lungo termine e l'integrità del processo di controllo di qualità

e pertanto

Assicurare la competitività e il significato delle misure della Nazione

per

- Scienza e tecnologia
 - Produzione e distribuzione di beni e servizi
 - Necessità pubbliche e di governo
-

Tabella 2. - Caratteristiche ottimali di un materiale primario di riferimento

-
- Composizione chimica e stechiometria note e sicure
 - Stabilità in aria su lunghi periodi
 - Stabilità in aria durante la pesata
 - Omogeneità della sostanza nei riguardi della grandezza considerata di riferimento
 - Accurata definizione dei processi di preparazione, purificazione, essiccamento
 - Facilità di controllo e determinazione delle impurezze
-

delle metodologie e, a intervalli regolari, in controllo di qualità o di calibrazione.

Se il problema di misura è, ad esempio, la determinazione della composizione di un materiale, di una lega o di un prodotto ceramico, è possibile produrre un materiale di riferimento secondario caratterizzando, in confronto con materiali di riferimento primari, una quantità del minerale, della lega o del prodotto ceramico.

La caratterizzazione del materiale secondario può essere effettuata utilizzando metodi di riferimento la cui accuratezza è stata garantita e valutata quantitativamente con i materiali di riferimento primari.

Metodi di riferimento

I metodi di riferimento sono metodi di "provata e dimostrata accuratezza" dove per accuratezza di un metodo si intende il grado di incidenza sul risultato di errori sistematici (bias).

Una accuratezza assoluta significa la totale certezza della totale assenza di errori sistematici e ciò è evidentemente al di fuori della realtà sperimentale.

E' pertanto ragionevole partire dalla domanda e ricercare il grado di accuratezza necessario allo sviluppo e all'avanzamento del corrente stato dell'arte: è buona norma ricercare un metodo la cui accuratezza sia tre volte migliore di quella richiesta dal suo uso finale.

All'atto pratico, l'accuratezza di un metodo di riferimento è garantita dalla calibrazione con uno standard primario di riferimento o dal confronto con un metodo definitivo.

Come indicato nello schema di Uriano e Gravatt (1), i metodi di riferimento hanno la funzione di calibrazione e verifica di metodi in campo e di routine, vengono usati per la calibrazione di materiali secondari di riferimento "working standards", e sono un veicolo di trasferimento dell'accuratezza nei laboratori consentendo l'esecuzione dei programmi di controllo di qualità.

Lo sviluppo di metodi di riferimento è un processo complesso, generalmente lungo e costoso, che si articola in più fasi.

Metodi in campo (field methods)

Molti metodi di riferimento non sono utilizzabili nella pratica della routine giornaliera a causa della lunghezza e complessità del procedimento, costi o altre motivazioni.

I cosiddetti metodi in campo corrispondono a criteri di relativa facilità e rapidità di impiego, di capacità di produrre in tempi brevi molti dati non

necessariamente dotati di elevata riproducibilità, ma che sono, dopo una opportuna calibrazione, sufficientemente accurati rispetto alla domanda.

I metodi in campo sono essenzialmente di natura comparativa e richiedono un consumo relativamente elevato di materiali di riferimento, sia per la calibratura della strumentazione, sia per il controllo del metodo in fase di messa a punto e in fase di controllo di qualità.

Certificazione dei materiali di riferimento

a) Generalità

L'importanza della certificazione di un materiale di riferimento risiede principalmente nel fatto che è fornita all'utilizzatore la garanzia che è stato fatto tutto il possibile, a livello dello "stato dell'arte" esistente all'epoca della certificazione per ottenere una ragionevole approssimazione del valore "vero" della grandezza certificata fornendo nel contempo la dimostrazione di come questa "ragionevole approssimazione" è stata raggiunta. Possiamo quindi definire un processo di certificazione di un materiale di riferimento individuandone le fasi principali (Tab. 3).

b) Il processo di certificazione

Vi sono due modi possibili che il produttore di MR può usare per la certificazione (3); ciascuno dei due modi possiede vantaggi e svantaggi (Tab. 4).

In USA, al National Bureau of Standards (NBS), il 90% delle certificazioni avviene utilizzando il modo diretto e solo il 10% per confronto interlaboratorio.

In Francia è applicata sia la metodologia diretta che indiretta. Il sistema di certificazione si basa sulla presenza di "laboratori approvati" appartenenti o controllati da istituzioni pubbliche. Il Service des Matériaux de Référence del Bureau National de Métrologie (BNM) costituisce un valido centro di riferimento con compiti di verifica e garanzia.

In altri paesi industrializzati, la presenza di istituti pubblici altamente qualificati, come in Germania il Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) ed il Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), od in Inghilterra il National Physical Laboratory (NPL) e il Bureau of Analysed Samples (BAS), consente sia la certificazione diretta che interlaboratorio coinvolgendo diversi laboratori pubblici e privati.

L'Italia non possiede strutture di certificazione di Materiali di Riferimento nazionali salvo che per le attività di Metrologia che fanno capo all'I-

Tabella 3. - Certificazione di un materiale di riferimento (MR)

-
- 1) Definizione delle proprietà (grandezze) da determinare
 - 2) Definizione dell'uso finale e dei limiti di incertezza richiesti
 - 3) Progetto delle esperienze:
 - Stabilità
 - Omogeneità
 - Metodologie
 - 4) Valutazione dati e trattamento statistico
 - 5) Certificazione MR
-

Tabella 4. - Confronto modalità di certificazione

<u>CERTIFICAZIONE DIRETTA</u>		<u>CONFRONTO INTERLABORATORIO</u>	
<u>Vantaggi</u>	<u>Svantaggi</u>	<u>Vantaggi</u>	<u>Svantaggi</u>
- Controllo diretto di tutte le variabili scientifiche e manageriali	- Difficoltà e costi elevati di validazione e revisione	- Elevate possibilità di controlli incrociati	- Metodologie e tecniche non sempre omogenee
- Utilizzo di esperti tecnici ad alto livello		- Ampie possibilità di valutazione statistica	- Disposizioni tecniche non sempre seguite da tutti i partecipanti
- Minimizzazione delle considerazioni non scientifiche		- Costi distribuiti	- Difficoltà di assicurare il controllo di qualità
- Raggiungimento dell'obiettivo in tempi brevi			- Considerazioni di natura politica possono influire sulle scelte tecniche

stituto "G. Colonnetti" (IMGC), all'Istituto Elettrotecnico Nazionale "Galileo Ferraris" (IENGf) di Torino e dell'ENEA, per quanto riguarda la Metrologia delle radiazioni.

La Comunità Economica Europea certifica direttamente Materiali di Riferimento con l'ausilio dei laboratori del Centro Comune di Ricerca (CCR) e con modalità interlaboratorio tramite la struttura del Bureau Communautaire de Référence (BCR), con la quale collaborano anche i laboratori italiani di istituti pubblici e privati.

In Fig. 2 è riportato uno schema di dettaglio del processo di certificazione di un MR con il metodo di Confronto Interlaboratorio. Lo schema riportato è, nelle linee essenziali, quello seguito dalla CEE nell'ambito del BCR.

c) Il trattamento statistico dei dati

Il trattamento statistico dei risultati ottenuti nel confronto interlaboratorio può influire grandemente nelle valutazioni e nel processo decisionale da seguire per arrivare alla certificazione di un materiale di riferimento.

Nonostante ogni materiale di riferimento da certificare abbia una sua specificità che si può riflettere anche nel trattamento statistico, si può tuttavia tracciare uno schema di riferimento che rappresenti la sequenza dei "setacci" a cui i dati possono essere sottoposti (Fig. 3), e quindi la successione delle "decisioni statistiche" a cascata conseguenti alla verifica delle relative ipotesi di nullità.

Valore certificato e incertezza

Qualora le varianze interne dei laboratori non siano significativamente diverse dalle varianze esterne, tutti i dati ottenuti, se normalmente distribuiti, possono essere considerati stima del valore certificato, che viene

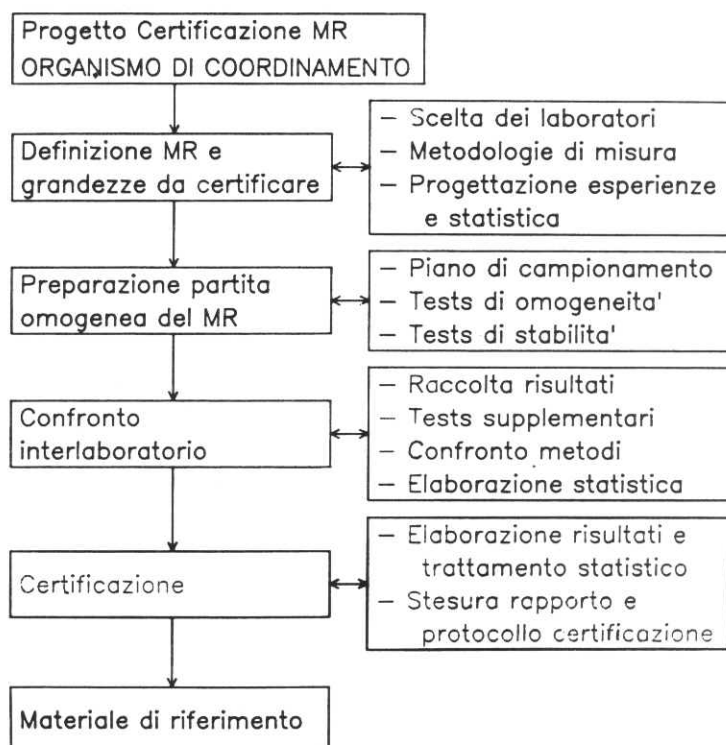


Fig. 2. - Confronto interlaboratorio. Processo di certificazione MR.

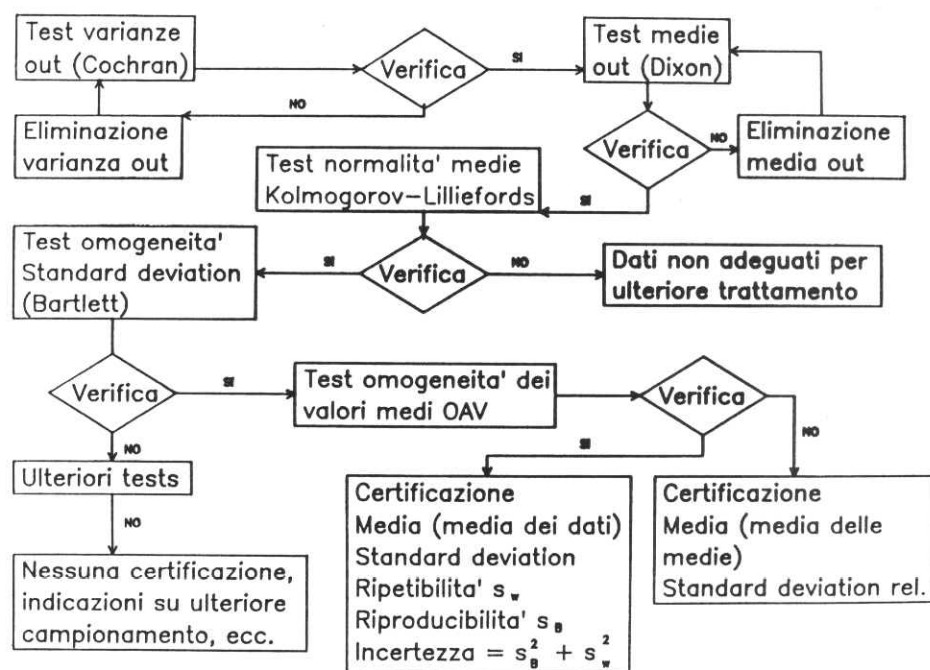


Fig. 3. - Schema per la trattazione statistica dei dati di un confronto interlaboratorio.

quindi ricavato dalle medie di tutti i dati (4).

Qualora vi siano differenze sensibili, anche se piccole, tra i risultati dei laboratori, il valore certificato è ricavato dalla media delle medie dei singoli laboratori.

L'incertezza associata al valore certificato può essere espressa come "limite di confidenza".

Il limite di confidenza definisce l'intervallo entro il quale è probabile sia contenuto il valore vero; il livello di probabilità è generalmente scelto al 95%.

L'impiego dei MR: la situazione internazionale e dell' Europa comunitaria

a) La situazione internazionale

Nonostante i MR siano usati dalla scienza moderna da molti anni (negli Stati Uniti il NBS produce e distribuisce MR dal 1906), la loro importanza ed utilità nella moderna civiltà industriale ha subito una sostanziale modifica negli ultimi 10-15 anni.

La domanda di MR è ancora in aumento, soprattutto nei paesi più tecnologicamente evoluti, ed è generalmente condivisa l'opinione che questa tendenza potrà accentuarsi ancora in futuro.

Scienza e tecnologia sono alla base non solo dello sviluppo industriale, ma anche dei progressi nella medicina, agricoltura, protezione ambientale.

La collaborazione internazionale in questi campi e la riduzione di barriere doganali richiedono misure compatibili e trasferibili nelle diverse attività di interesse per l'economia e la salute.

A dimostrazione dell'importanza dei MR nell'assicurare la compatibilità delle misure su base mondiale, molte organizzazioni internazionali hanno iniziato in anni precedenti attività sui MR. In Tab. 5 sono riportate le principali iniziative in corso. Negli USA, l'Office for Standard Reference Materials (OSRM) stima necessaria per il National Bureau of Standards (5) la disponibilità di oltre 1000 MR per il periodo 1982-1986 per soddisfare la domanda nei vari campi (Tab. 6).

Tabella 5. - Gli organismi internazionali e i MR

Organismo	Attività
ISO-REMCO (International Standard Organization - Reference Materials Committee)	- Raccolta informazioni MR disponibili - Terminologia - Definizione procedure certificazione - Guida all'uso di MR
OIML (International Organization of Legal Metrology)	- Definizione caratteristiche metrologiche MR - Analisi critica strumentazione da calibrare con MR al fine di classificazione dei MR - Determinare la disponibilità di MR di interesse per OIML
IAEA (International Atomic Energy Agency)	- Servizio Analitico di Controllo Qualità. Distribuzione campioni e materiali di riferimento per: - Controllo laboratori operanti nelle tecnologie nucleari - Controlli radioattività ambientali - Controlli radiotossicologici - Confronti interlaboratorio
IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)	Commission on Physicochemical Measurement and Standards: - Ottimizzazione e standardizzazione misure chimico-fisiche - Uso di MR per calibrazione - Cooperazione con organismi nazionali e internazionali per i MR
WHO (World Health Organization)	Preparazione, con la partecipazione di Laboratori e Centri nazionali e internazionali, di MR nelle aree: - Biologia e immunologia - Sostanze farmaceutiche - Laboratorio clinico
IFCC (International Federation of Clinical Chemistry)	IFCC - Committee on Standards: - Nomenclatura e terminologia - Disponibilità e sviluppo di MR - Sviluppo e controlli di qualità in chimica clinica

Tabella 6. - Proiezioni OSRM per la richiesta di MR

Categoria di MR	Inventario attuale *	Riedizioni di MR **	Nuove necessità di MR	MR attuali ad esaurimento	Disponibilità richieste per soddisfare la domanda	Variazione netta per soddisfare la domanda
Metalli	316	53	80	108	288	- 8,9
Non-metalli/ Vetri	74	15	30	10	94	+27,0
Prodotti chimici/ Gomme/Plastiche	105	23	24	24	97	- 7,6
Nucleari	30	10	20	0	50	+66,7
Radioattivi	156	71	20	38	138	-11,5
Ingegneristici	146	146	46	58	134	- 8,2
Ambientali (Gas)	54	145	25	10	69	+27,8
Ambientali (Liquidi/Solidi)	35	21	30	6	59	+68,6
Sanitari	42	33	25	6	61	+45,2
Scientifici/ Metrologici	105	20	10	48	67	-36,2
Totale	1.063	537	310	316	1.057	- 0,6

* Al 31 Luglio 1981;

** Sono comprese numerose riedizioni multiple delle categorie per materiali radioattivi, ingegneristici, ambientali (gas) e sanitari.

b) L'Europa Comunitaria

L'iniziativa europea nel campo dei materiali di riferimento nasce nel 1973 con l'istituzione del BCR (Bureau Communautaire de Référence) e con il programma METRE (Mésures, Etalons, Techniques de REference) sviluppato inizialmente presso il CCR (Centro Comune delle Ricerche) di Ispra e successivamente nel BCR.

In campo nucleare, il BCMN di Geel opera nel campo della metrologia fisica e chimica sino dalla firma dei Trattati di Roma che istituirono la Comunità Economica Europea. Sono attualmente disponibili su base commerciale circa 150 MR.

Senza sovrapporsi a iniziative in atto nei singoli paesi, il programma comunitario ha definito delle linee di intervento di carattere generale lasciando aperta la possibilità a industrie, istituti ed organismi nazionali di avanzare delle proposte di attività.

BIBLIOGRAFIA

1. URIANO, G.A. & GRAVATT, C.C. 1977. The role of reference materials and reference methods in chemical analysis. CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 6(4): 361-411.
2. ASTM. 1979. Compilation of ASTM standard definitions. pp. 710-711.
3. BAM. 1980. Panel on general principles of the certification procedure for RM's BAM. Berlino. pp. 443-459.
4. FANGMEYER, H., HAEMERS, L. & LARISSE, J. 1977. Statistical approach for collaborative tests, reference material. Certification procedures. EUR-5621. 46 pp.
5. YOLKEN, H.T. 1975. NBS special publication 408. pp. 237-257.