

# **La dimostrazione d'equivalenza dei metodi: perché e come**

---

**Paolo de Zorzi**

***Servizio Metrologia Ambientale - ISPRA***

***Roma 4 aprile 2013***

# Perché ne parliamo

---

- Diversi obiettivi e necessità
- Diversi metodi di misurazione
- Diverse prestazioni



Sono equivalenti per il fine proposto ?

# Quando se ne parla

---

- Prescrizioni di legge (ad es. Direttive Monitoraggio della qualità dell'aria)
- Disposizioni di autorità di controllo (ad es. decreti AIA)
- Studio sperimentale

**Parliamo della stessa  
equivalenza ?**

# Quale equivalenza

---

- Equivalenza “di concetto”
  - Basata sulla verifica del rispetto di criteri oggettivi, non necessariamente statistici, fissati a priori
- Equivalenza “statistica”
  - Basata sull’applicazione di tecniche di valutazione statistica di una serie di dati sperimentali (*ad es. test di significatività*)

# Equivalenza

---

Il termine è stato definito solo nell'ambito dell'applicazione delle norme europee sulla qualità dell'aria dove è previsto che sia possibile...

*".....use any other method which it can demonstrate gives results equivalent to the reference method"*

# Equivalenza (2)

---

...ed è equivalente quando.....

*An equivalent method to the reference method for the measurement of a specified air pollutant, is a method meeting the data quality objectives for fixed measurements specified in the relevant air quality directive'*

*(Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods - Terms of Reference for CEN/TC 264 Ambient-air Standards - Direttive 2008/50/EC e 2004/107/EC)*

# Equivalenza “di concetto”

---

## Confronto tra informazioni (sperimentali e/o di letteratura)

- accreditamento;
- specificità del metodo;
- limite di rilevabilità;
- incertezza;
- limite di quantificazione.

# Criteri minimi ad oggi proposti

Nota Ispra 1-06-2011 / Allegato G

---

- $U_{\text{estesa}} \leq$  all'incertezza di misura del metodo di riferimento stimata al 100% e al 10% del limite di emissione;
- 2)  $LOQ \leq 50\%$  del  $LOQ_{\text{riferimento}}$ , indipendentemente dal limite di emissione.



# Come vengono interpretati ?

---

Ad esempio:

- Non viene specificata la modalità di calcolo dell'incertezza (è estesa?) e del limite di quantificazione
- Confronto tra dati incongruenti (CV % con incertezza)
- Confronto limitato a dati di letteratura del metodo di riferimento (spesso insufficienti/carenti) piuttosto che sperimentali
- Impropria estensione del campo di applicazione del metodo (misurandi diversi)

# Cosa abbiamo fatto

---

## **Studio collaborativo ISPRA SC005**

- ✓ Convalidare il metodo di misura in cuvetta per la determinazione del COD in acque reflue
- ✓ Dimostrare l'equivalenza del metodo in cuvetta (con il metodo di riferimento APAT IRSA 5130)



**Ma quale equivalenza ?**

## Cosa abbiamo fatto (2)

---

Alcuni laboratori hanno ricevuto aliquote aggiuntive di materiale di riferimento predisposte *ad-hoc* dal Servizio Metrologia Ambientale ISPRA affinché potessero eseguire, in accordo ad uno schema sperimentale, una identica serie di misure utilizzando i due metodi di misura.



**Equivalenza "statistica"**

# Le regole del gioco

---

## **Requisiti del test di equivalenza:**

- ✓ Definizione dello schema sperimentale
- ✓ Materiale di riferimento con diversi livelli di concentrazione (3)
- ✓ Base statistica adeguata (per n° di laboratori e n° di misure ripetute)
- ✓ Applicazione rigorosa dei metodi e del protocollo da parte dei laboratori
- ✓ Applicazione di tecniche statistiche

# Come ?

## Applicazione di test di significatività (t-test a due code)

$$s_c = \frac{\sqrt{s_a^2(n-1) + s_b^2(n-1)}}{n_a + n_b - 2}$$

$s_c$  = scarto tipo cumulativo;

$s_a$  = scarto tipo delle misure ottenute con metodo di riferimento (APAT-IRSA 5130);

$s_b$  = scarto tipo delle misure ottenute con metodo di cui valutare equivalenza (test in cuvetta);

$n$  = numero misure

# Come ?

$$t = \frac{\bar{x}_a - \bar{x}_b}{s_c \left( \frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b} \right)}$$

$\bar{x}_a$   $\bar{x}_b$  = valore medio di 5 ripetizioni ottenute rispettivamente dal metodo APAT-IRSA e dal metodo in cuvetta.

Se  $t < t_{critico}$  non c'è differenza significativa tra le medie dei risultati ottenuti con i due metodi che risultano, pertanto, equivalenti

# Cosa è successo

---

- 11 laboratori disponibili
- Solo parziale risposta dai laboratori
- Esclusione dei risultati ottenuti in difformità delle indicazioni di protocollo (tipo kit, tempi di analisi, n° di misure ripetute)



**Base statistica inadeguata, impossibile dimostrare equivalenza statistica**

## ....che informazioni abbiamo ?

---

ISPRA SC005 ha confermato sperimentalmente, per 3 RM in matrice e livelli di COD differenti, ottima **ripetibilità** e **riproducibilità** del metodo:

- **Sr % < 2,5 %**
- **SR % 3,7-5,5 %**



**APAT-IRSA 5130: CV % < 11%**  
**(5 repliche)**

Rapporto APAT-IRSA N°29/2003



# Possibile gerarchia

---

- Dimostrazione in base a regole decisionali definite per legge (ad es. qualità dell'aria);
- Dimostrazione di equivalenza "statistica";
- Dimostrazione di equivalenza "di concetto":
  - Con dati sperimentali per il metodo di cui si intende dimostrare l'equivalenza rispetto al metodo di riferimento

---

**Grazie  
dell'attenzione**

