

# Gli aspetti tecnici della UNI CEI EN ISO/IEC 17025 ed i requisiti SINAL

Laboratori Accreditati  
al 12/11/2001  
Totale: 311

Paolo Bianco

# Requisiti Tecnici della ISO/IEC17025

5.1 Generale

5.2 Personale

5.3 Condizioni ambientali

5.4 Metodi prova e taratura e validazione dei metodi

5.5 Apparecchiature

5.6 Riferibilità delle misure

5.7 Campionamento

5.8 Manipolazione degli oggetti sottoposti a prova o taratura

5.9 Assicurazione della qualità dei risultati di prova e taratura

5.10 Rapporti di prova

## 5.1 Generale

Molti fattori determinano la correttezza e l'affidabilità delle prove e/o delle tarature eseguite da un laboratorio. Questi fattori includono contributi da:

- **fattori umani (5.2);**
- **postazione di lavoro e condizioni ambientali (5.3);**
- **metodi di prova e metodi di validazione (5.4);**
- **apparecchiature (5.5);**
- **riferibilità delle misure (5.6);**
- **campionamento (5.7);**
- **manipolazione dei dispositivi da provare (5.8).**

## 5.2. Personale

La direzione del laboratorio deve garantire la competenza di tutti coloro che utilizzano apparecchiature specifiche, eseguono prove, valutano i risultati, e firmano i rapporti di prova.

Il laboratorio deve utilizzare personale dipendente, o con contratto formalizzato.

5.2.1. Il personale che esegue compiti particolari deve essere qualificato sulla base di un appropriato titolo di studio, addestramento, esperienza e/o competenza accertata, come richiesto.  
Eventuale certificazione (es. PND)



5.2.4. Il laboratorio deve mantenere aggiornati i mansionari del personale a livello direzione, tecnico e di supporto con ruolo chiave che è coinvolto nelle attività di prova e/o taratura.

- In alcuni settori esistono norme per la verifica della competenza - per esempio FIL-IDF 169, Analyst performance assessment for colony count, permette di valutare se un tecnico effettua correttamente l'omogeneizzazione del campione, le diluizioni, l'inseminazione delle piastre.
- A fronte del mansionario, dovranno esistere registrazioni sul personale che diano evidenza della competenza per lo svolgimento dei compiti assegnati (per esempio una matrice delle prove con indicate le persone abilitate ad eseguirle, attestati di partecipazione a corsi, verbali di addestramento).

- Il laboratorio deve inviare al SINAL, allegati alla richiesta formale di accreditamento, il curriculum del responsabile del laboratorio, quello del responsabile qualità e quelli dei loro sostituti, al fine di verificarne la competenza.
- Se esistono ulteriori deleghe per la firma dei rapporti di prova, deve essere fornita documentazione della competenza tecnica anche delle persone delegate.

## **5.3. Luogo di lavoro e condizioni ambientali**

Le attrezzature del laboratorio di prova e/o di taratura, comprese, ma non esclusivamente, le sorgenti di energia, le condizioni di illuminazione e dell'ambiente, devono essere tali da facilitare la corretta esecuzione delle prove e/o delle tarature.

**5.3.2** Il laboratorio deve controllare, gestire e registrare le condizioni ambientali in conformità alle specifiche, ai metodi e alle procedure relative o quando influenzano la qualità dei risultati. Particolari precauzioni devono essere prese, per esempio, nei riguardi di sterilità biologica, polvere, disturbi elettromagnetici, radiazioni, umidità, alimentazione elettrica, temperatura, livello sonoro e di vibrazione, in funzione delle relative attività tecniche. Le prove devono essere interrotte quando le condizioni ambientali hanno un effetto tale da comprometterne i risultati.

**5.3.3** Deve esserci una separazione efficace fra i settori vicini in cui si svolgono attività incompatibili

*Controllo degli accessi, procedure di pulizia e manutenzione, registrazioni di temperatura ecc.*

## **5.3. Luogo di lavoro e condizioni ambientali**

- Verifica della rispondenza dei parametri ambientali ai requisiti riportati nei metodi di prova e/o nei manuali delle apparecchiature.
- Esistono requisiti generali per alcune tipologie di prove (es. ISO 7218 per la microbiologia degli alimenti)

## 5.4. Metodi di prova e validazione

- Scelta dei metodi (preferibilmente normati)
- Metodi interni: definizione dei requisiti (ISO 78/2)
- Validazione dei metodi
- Incertezza di misura - necessaria anche per i laboratori di prova, eventualmente con procedure semplificate.
- Controllo dei dati e del software

## Scelta dei metodi

Il Laboratorio deve, ove possibile, utilizzare metodi e procedure di prova definiti da Norme, Regole Tecniche o Metodi ufficiali in vigore. Sono accettati i progetti di Norma (ISO FDIS, prEN, prENV, ecc.), nella forma sottoposta al voto finale.

Il SINAL non riconosce come metodi normati articoli pubblicati su riviste o istruzioni dei fornitori delle apparecchiature: in tali casi il laboratorio richiederà l'accreditamento mediante l'emissione di un metodo interno.

KIT: certificati (es. validazione AFNOR) sono accettabili

Norme superate o progetti di norma sono accettati se ad essi fanno riferimento la normativa cogente o le norme per la certificazione di prodotto.

## Identificazione delle prove

- Evitare di indicare *determinazione di...*
- Indicare il materiale/prodotto corretto riportato nel campo di applicazione del metodo.
- Un metodo dovrebbe comparire una sola volta.
- Riportare dettagli delle proprietà determinate (es. non generico *Pesticidi*, ma anche i singoli principi attivi ricercati, lo stesso vale per *Metalli*, ecc.)
- Alcuni “metodi” ufficiali non contengono sufficienti informazioni... (es. DPR 236/88). E’ necessario indicare anche metodi di prova normati o interni.
- Prestare attenzione all’aggiornamento normativo.

## Contenuto dei metodi interni

- identificazione appropriata;
- scopo;
- descrizione del tipo di oggetto da provare o tarare;
- parametri o grandezze e campi di misura da determinare;
- attrezzature e apparecchiature, compresi i requisiti tecnici di prestazione;
- campioni di riferimento e materiali di riferimento richiesti;
- condizioni ambientali e periodo di stabilizzazione richiesto;
- descrizione della procedura, comprendente: apposizione di marchi di identificazione, manipolazione, trasporto, immagazzinamento e preparazione degli oggetti da provare; verifiche da effettuare prima di iniziare le attività: verifiche del buon funzionamento dell'apparecchiatura e, se richiesto, taratura e messa a punto prima dell'utilizzo; metodi di registrazione delle osservazioni e dei risultati; tutte le misure di sicurezza da osservare;
- criteri e/o requisiti per l'approvazione / rifiuto;
- dati da registrare e i metodi di analisi e di presentazione;
- incertezza o le procedure di stima dell'incertezza.

## 5.4.5 Validazione

- Quando è necessario impiegare metodi di prova o procedure non normalizzate, esse devono essere **completamente documentate**. (*UNI CEI EN 45001, §5.4.1*)
- I Metodi di prova interni devono riportare i riferimenti bibliografici dei documenti utilizzati per la loro elaborazione. I risultati di eventuali prove comparative eseguite con metodi analoghi nell'ambito del Laboratorio, o di circuiti interlaboratorio, nonché **tutta la documentazione ritenuta utile per dimostrare la validità** del metodo deve essere disponibile e regolarmente archiviata. Il Laboratorio deve determinare la ripetibilità dei Metodi di prova interni, conservandone adeguata documentazione. (*SINAL DG-0007 rev.2, § 10.6. )*

## 5.4.5. Validazione

- Conferma, sostenuta da evidenze oggettive, che i requisiti relativi ad una specifica utilizzazione o applicazione prevista sono stati soddisfatti (UNI EN ISO 9000:2000)
  - uso di materiali di riferimento
  - confronto con altri metodi
  - confronti interlaboratorio
  - verifica dei contributi all'incertezza di misura, etc.
- È richiesto il **riesame periodico** della validazione dei metodi.
- Il Responsabile deve firmare la **dichiarazione circa l'idoneità del metodo** per lo scopo previsto.

## 5.4.5 Validazione

Il laboratorio deve validare i metodi non normati, i metodi sviluppati/progettati dal laboratorio, i metodi normati utilizzati al di fuori del proprio campo di applicazione prefissato, come pure estensioni e modifiche di metodi normati per confermare che i metodi siano adatti all'impiego previsto. La validazione deve essere estesa in modo da soddisfare le esigenze di una data applicazione o di un campo di applicazione.

Il laboratorio deve registrare i risultati ottenuti, le procedure utilizzate per la validazione, così pure una dichiarazione circa l'idoneità del metodo per l'utilizzo previsto. (*ISO/IEC 17025, §5.4.5*)

# Validazione

Dovranno essere definiti:

- i criteri di accettabilità della validazione (es. compatibilità dei risultati ottenuti con quelli riportati nel certificato di un materiale di riferimento, o con i criteri di accettabilità dell'organizzatore di un circuito interlaboratorio, o con i risultati di un metodo di riferimento).
- I parametri del metodo da determinare, e su quanti livelli.
- Alcuni criteri sono suggeriti o richiesti dalla normativa elencata nelle prossime pagine.

## *Validazione dei metodi*

- ◆ H. Hey, *Accred. Qual. Assur.* 3:211-214, 1998
- ◆ Federal Register: March 1, 1995, page 11259-11262. ([wais.access.gpo.gov](http://wais.access.gpo.gov)). Contiene termini e definizioni relativi alla validazione (US FDA)
- ◆ Federal Register: March 7, 1996, page 9315-9319. International Conference on Harmonisation; Draft Guidelines on the Validation of Analytical Procedures.
- ◆ ISO 78-2 (1999) Chemistry – Layout for standards – Part 2: Methods of chemical analysis.
- ◆ EURACHEM *The fitness for Purpose of Analytical Methods*, 1998 .
- ◆ NF V03-110:1998. Procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence.
- ◆ NATA, *Format and Content of Test Methods and Procedures for Validation and Verification of Chemical Test Methods*.

## Direttiva 93/99/EEC

*“official food control laboratories”*

- specificità
- accuratezza
- precisione: ripetibilità, riproducibilità
- limite di rilevabilità
- sensibilità (pendenza della retta di taratura)
- applicabilità

93/256/CEE: Decisione della Commissione, del 14 aprile 1993, che stabilisce i metodi da impiegare per la ricerca di residui di sostanze ad azione ormonica e di sostanze ad azione tireostatica.

- Bianco del campione, bianco dei reattivi
- Specificità
- Accuratezza
- ripetibilità, riproducibilità
- Limite di rivelazione, limite di determinazione
- Sensibilità (pendenza della retta di taratura)
- Praticabilità (velocità, costi), applicabilità
- Interpretazione dei risultati
- Sensibilità alle interferenze
- Tecniche di conferma (co-cromatografia)

- 90/515/CEE: Decisione della Commissione, del 26 settembre 1990, che stabilisce i metodi di riferimento per la ricerca di residui di metalli pesanti e arsenico, Gazzetta ufficiale n. L 286 del 18/10/1990 pag. 0033 - 0039.
- 1999/333/CE: Raccomandazione della Commissione, del 3 marzo 1999, relativa ad un programma comunitario coordinato di controlli da effettuare nel 1999 per garantire il rispetto delle quantità massime consentite di residui di antiparassitari sui e nei cereali e su e in alcuni prodotti di origine vegetale, compresi gli ortofrutticoli, Gazzetta ufficiale n. L 128 del 21/05/1999 pag. 0025 - 0055.
- Direttiva 98/53/CE della Commissione del 16 luglio 1998 che fissa metodi per il prelievo di campioni e metodi d'analisi per il controllo ufficiale dei tenori massimi di taluni contaminanti nei prodotti alimentari, Gazzetta ufficiale n. L 201 del 17/07/1998 pag. 0093 - 0101.

# Limiti richiesti

## concentrazione

- 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$
- 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$
- 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$
- 1  $\text{mg}/\text{kg}$

## scarto tipo

- 45 %
- 32 %
- 23 %
- 16 %

---

## concentrazione

- >0,5  $\text{mg}/\text{kg}$
- 1-500  $\mu\text{g}/\text{kg}$
- < 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$

## recupero

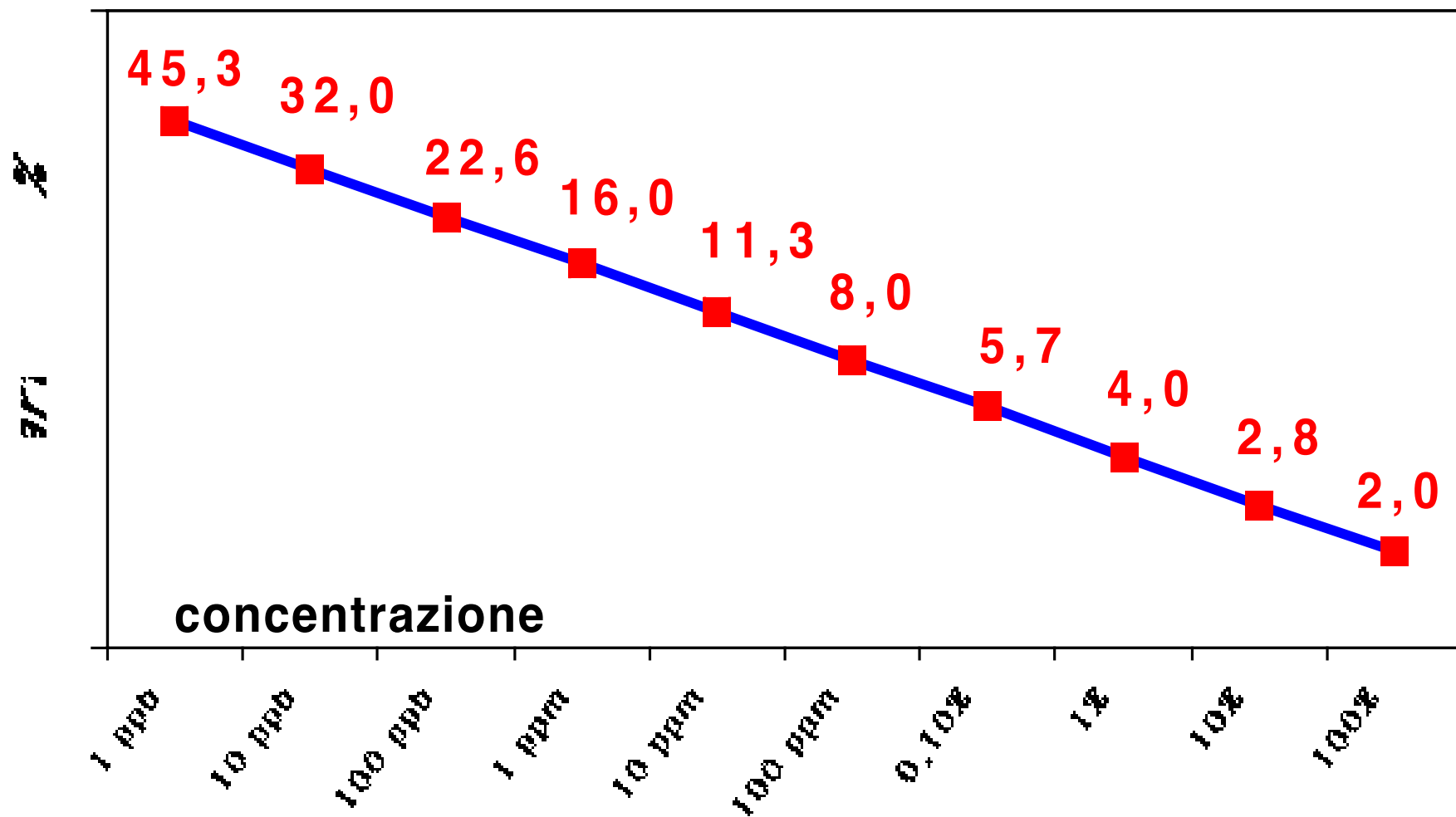
- 80-110 %
- 60-115 %
- 50 %

## La legge di Horwitz

$$RSD_R = 2^{(1-0,5*\log C)}$$

- $RSD_R$  = scarto tipo relativo di riproducibilità
- $C$  = concentrazione come frazione di massa
- Direttiva 98/53/CE (D.M. 23 dicembre 2000, contiene anche criteri per i recuperi).

# Legge di Horwitz





## Direttiva 2001/22/CE: Pb, Cd, Hg e 3-MCPD (monocloro propandiolo) negli alimenti

Non è prescritto alcun metodo. I laboratori devono usare un metodo **validato** che rispetti i criteri indicati:

- Limite di rilevazione non superiore ad un decimo del valore fissato dal regolamento 466/2001.
- Limite di quantificazione non superiore ad un quinto del valore fissato dal regolamento 466/2001.
- Precisione:  $HORRAT_r$  e  $HORRAT_R < 1,5$
- Recupero: 80 - 120 %
- Specificità: senza interferenze di matrice o spettrali.
- $HORRAT_R = RSD_R$  sperimentale diviso  $RSD_R$  dall'equazione di Horwitz
- $HORRAT_r = RSD_r$  sperimentale diviso  $RSD_r$  dall'equazione di Horwitz assumendo  $r=0,66 R$

## Caratteristiche dei metodi

- Selettività o specificità (interferenze)
- Campo di applicazione
- Linearità
- Sensibilità
- Robustezza
- Limite di rilevazione
- Limite di quantificazione
- Accuratezza
- Incertezza

## 5.4.6. Incertezza di misura

- Un laboratorio di taratura, o un laboratorio di prova che esegue le proprie tarature, deve avere e deve applicare una procedura per stimare l'incertezza della misura per tutte le tarature e per i tipi di taratura. Quindi si applica la guida EA-4/02.
- I laboratori di prova devono avere ed applicare procedure per stimare l'incertezza delle misure.
- Anche dove non si può definire rigorosamente, devono essere determinati i contributi all'incertezza complessiva.

# Incertezza di misura

Parametro, associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori che può essere ragionevolmente attribuita al misurando.

[VIM 3.9]

# Differenti approcci

- Approccio GUM (UNI CEI ENV 13005)
  - Identificazione e quantificazione dei singoli contributi all'incertezza
  - Combinazione delle varianze pesate (legge di propagazione delle incertezze)
- Approccio classico “chimico”
  - Determinazione dei parametri statistici del metodo analitico (ripetibilità, riproducibilità)

# Approccio GUM

Nella maggior parte dei casi un misurando  $Y$  non viene misurato direttamente ma viene determinato da  $N$  altre quantità  $X_1, X_2, \dots, X_N$  tramite la relazione funzionale  $f$ :

$$Y=f(X_1,X_2,\dots,X_N) \quad (1)$$

L'insieme delle quantità di ingresso può essere suddiviso in:

- quantità i cui valori ed incertezze sono direttamente determinate dalla misurazione in corso. Questi possono essere ottenuti da, per esempio, una singola osservazione, osservazioni ripetute, o giudizi basati sull'esperienza;
- quantità i cui valori ed incertezze sono introdotti nella misurazione da sorgenti esterne, come quantità associate con campioni di prima linea tarati, materiali di riferimento certificati, dati di riferimento ottenuti da manuali.

## Valutazione di tipo A (sperimentale)

. La varianza sperimentale delle osservazioni, che stima la varianza  $\sigma^2$  della distribuzione di probabilità di  $q$  è data da:

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2$$

La migliore stima di  $\sigma^2$ , la varianza della media, è data da

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n}$$

L'incertezza  $u$  è data da:

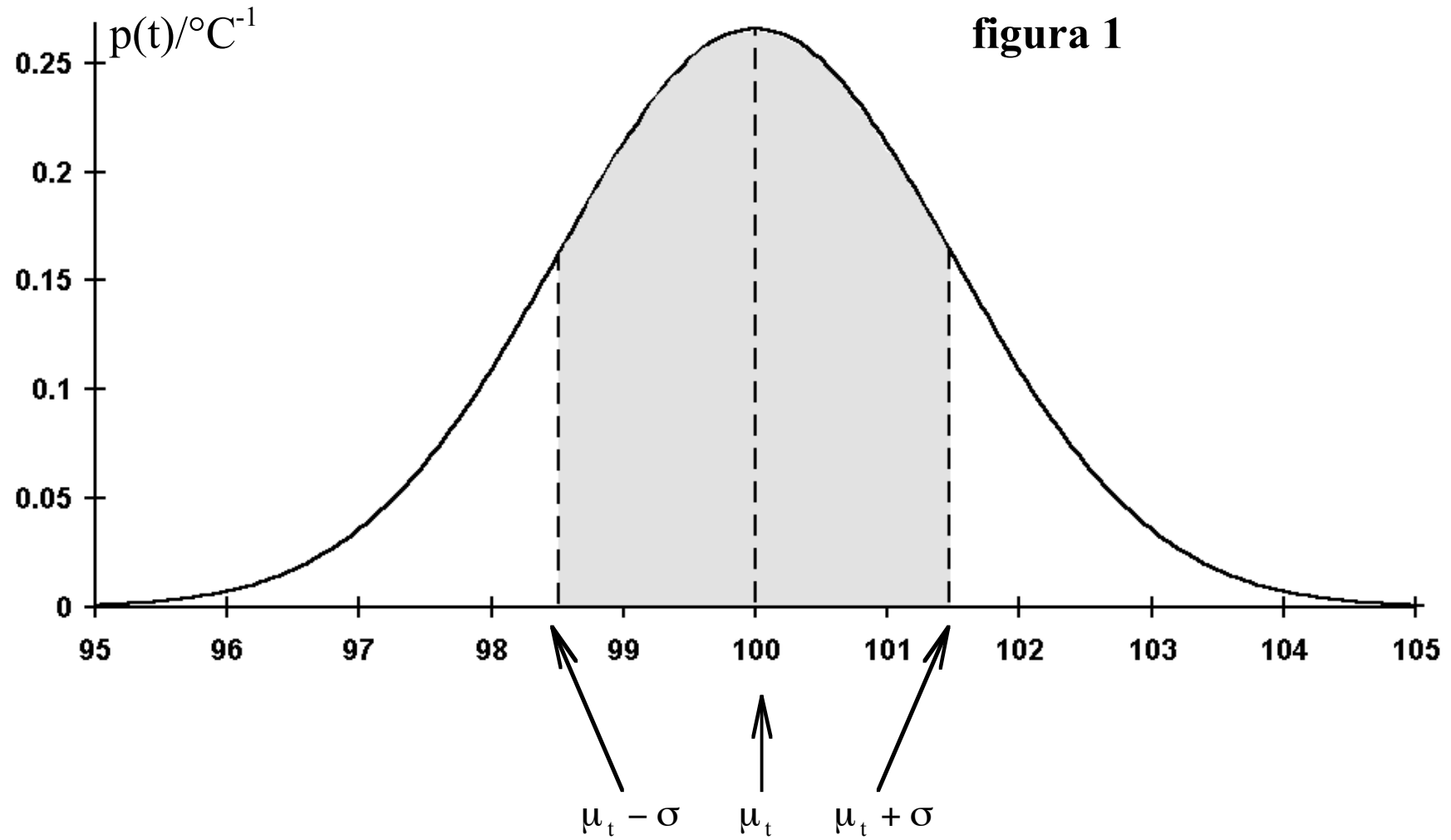
$$u = \sqrt{s^2(\bar{q})}$$

## Valutazione di tipo B

Per una stima  $x_i$  che non è stata ottenuta da osservazioni ripetute, la varianza stimata associata  $u^2(x_i)$  o l'incertezza tipo  $u(x_i)$  viene valutata mediante giudizio scientifico basato su tutte le informazioni disponibili sulla possibile variabilità di  $x_i$ .

- ★ dati di precedenti misure;
- ★ esperienza o conoscenze generali di comportamento e proprietà dei materiali e strumenti;
- ★ specifiche del produttore;
- ★ dati forniti in certificati di taratura od altri certificati;
- ★ incertezze assegnate a valori di riferimento presi da manuali

# distribuzione normale

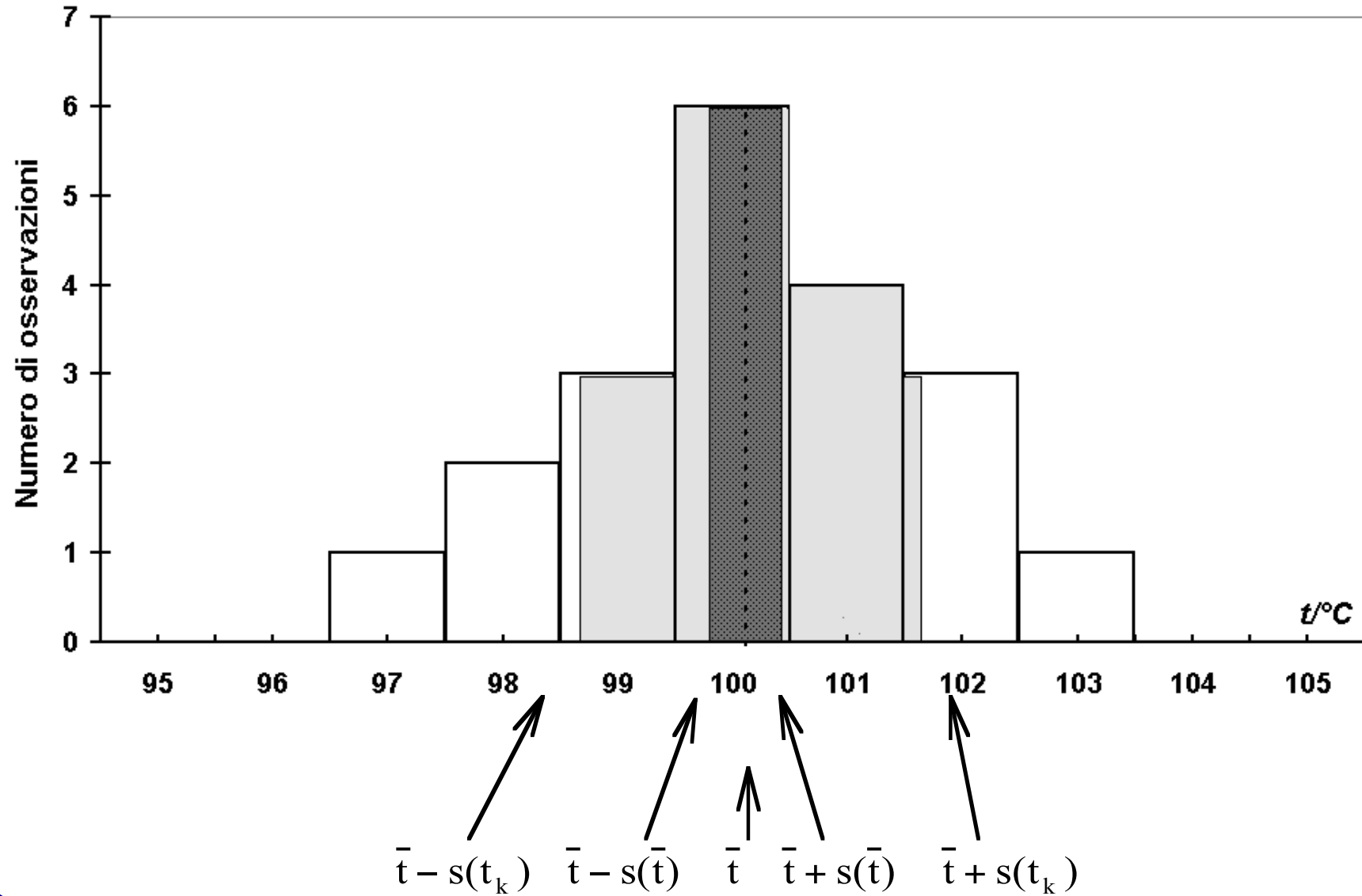




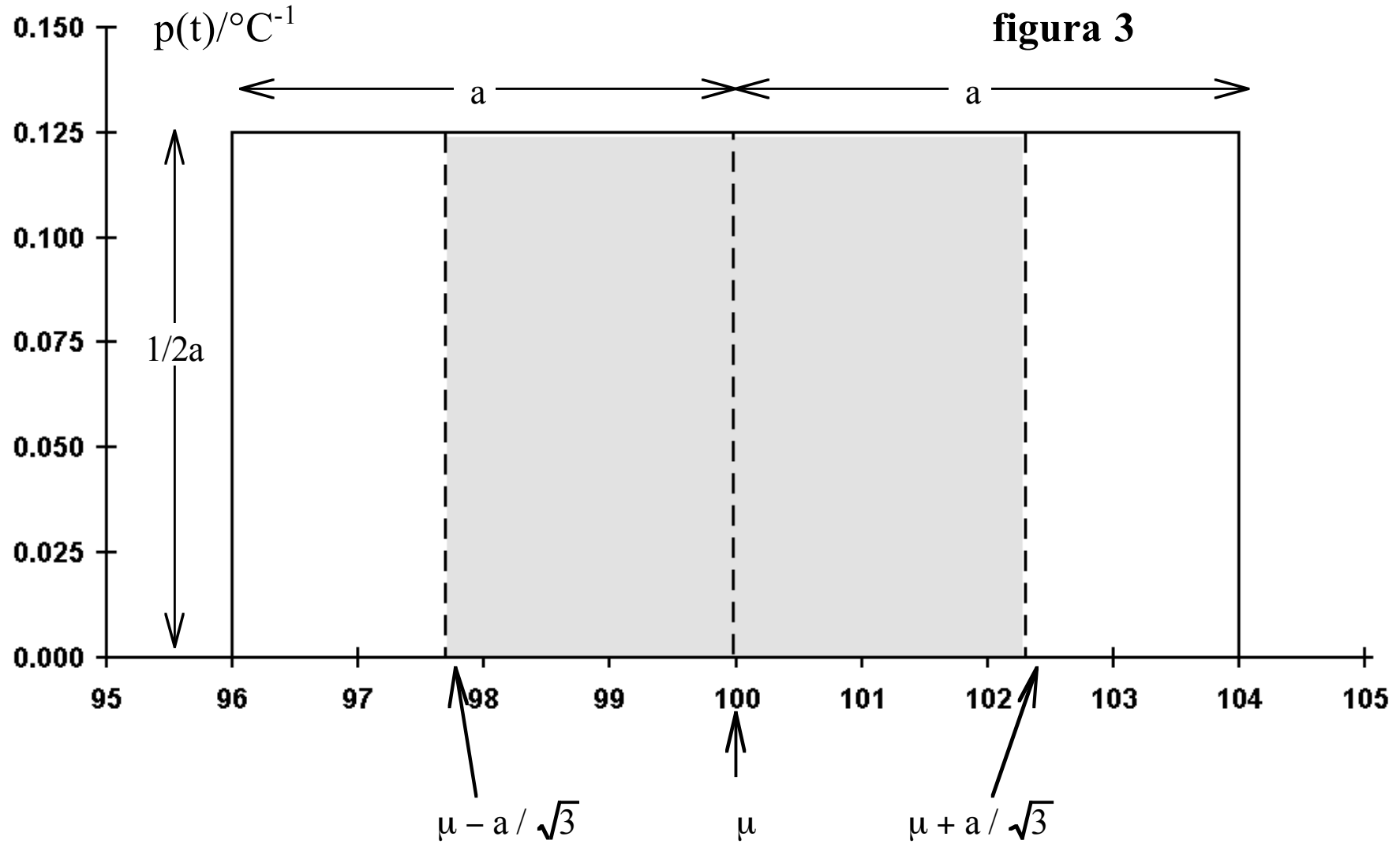
## Venti osservazioni ripetute della temperatura $t$ raggruppati in intervalli di $1^\circ\text{C}$

intervallo	$t_1 \leq t < t_2$	Temperatura
$t_1$	$t_2$	$t/^\circ\text{C}$
94.5	95.5	-
95.5	96.5	-
96.5	97.5	96.90
97.5	98.5	98.18; 98.25
98.5	99.5	98.61; 99.03; 99.49
99.5	100.5	99.56; 99.74; 99.89; 100.07; 100.33; 100.42
100.5	101.5	100.68; 100.95; 101.11; 101.20
101.5	102.5	101.57; 101.84; 102.36
102.5	103.5	102.72
103.5	104.5	-
104.5	105.5	-

# misure di temperatura



# distribuzione rettangolare



# distribuzione triangolare

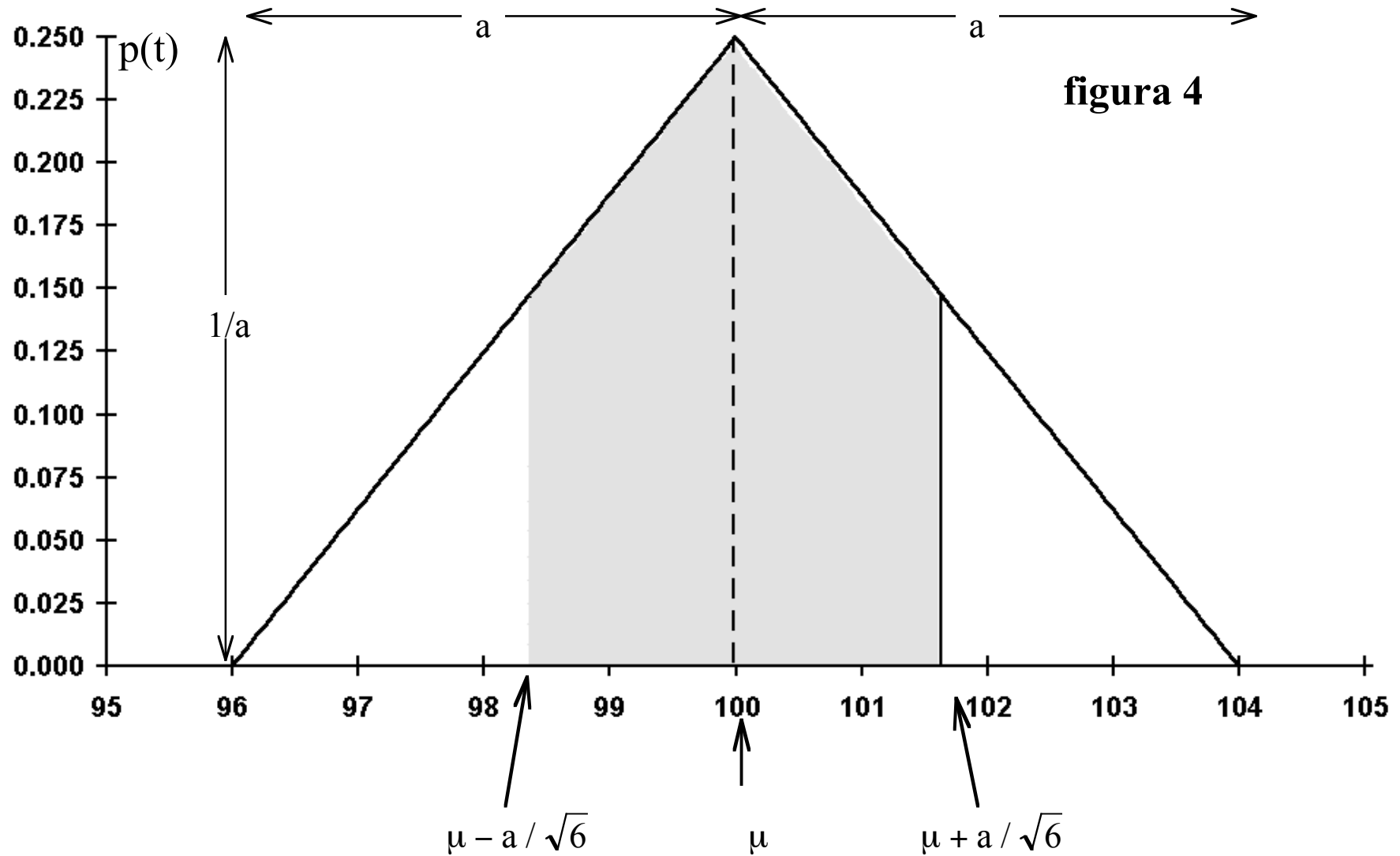


figura 4

## Comparazione per una distribuzione di temperatura tra 96 e 104°C

distribuzione	ampiezza intervallo	$u(\mu_t)$ , °C
triangolare	8	1,6
rettangolare	8	2,3
normale	$-2,58\sigma - +2,58\sigma \approx 8$	$\sigma=1,6$
scarto della media (N=20)	8	0,33

## **Incertezza composta** (quantità non correlate)

L'incertezza tipo composta è la radice quadrata positiva della varianza composta che è data dalla:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)$$

## Casi particolari

- Se  $f$  è una funzione lineare ( $a_1x_1+a_2x_2+\dots$ ), allora:

$$u^2(y) = a_1^2u^2(x_1) + a_2^2u^2(x_2) + \dots + a_n^2u^2(x_n)$$

- Se  $f$  è un prodotto di potenze ( $x_1^{p_1}x_2^{p_2}\dots$ ), allora si utilizzano le incertezze relative:

$$[u_c(y)/y]^2 = [p_1u(x_1)/(x_1)]^2 + [p_2u(x_2)/(x_2)]^2 + \dots + [p_nu(x_n)/(x_n)]^2$$

## Uso della riproducibilità

- D.M. 10 febbraio 2000: Metodiche per il controllo del tenore in benzene ed idrocarburi aromatici totali nelle benzine.
- Se il risultato ottenuto  $X$  è:

$$X > A_1 + 0,59R$$

- $A_1$  è il limite di legge
- $R$  è la riproducibilità del metodo ad un livello di confidenza del 95 %

.... allora il campione eccede il limite

# riproducibilità

$$R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot s_R$$

- La definizione di riproducibilità implica tutti i possibili contributi all'incertezza: effetti dovuti a differenti operatori, apparecchi, materiali di riferimento, etc.
- Lo scarto tipo di riproducibilità, quindi, può fornire una stima della incertezza tipo composta.
- Se un metodo contiene i parametri statistici di validazione, e il laboratorio verifica di rispondere ai requisiti di ripetibilità, può utilizzare lo scarto tipo di riproducibilità come stima dell'incertezza di misura.

# Microbiologia: ISO 7218

$$N = \frac{\sum C}{V(n_1 + 0,1n_2)d} \quad \delta = \left[ \frac{\sum C}{B} + \frac{1,92}{B} \pm \frac{1,96\sqrt{\sum C}}{B} \right] \frac{1}{d}$$

$\delta$  fornisce i limiti dell'intervallo di confidenza con una probabilità del 95%

- ★  $\Sigma C$  è la somma delle colonie contate su tutte le piastre considerate di due diluizioni successive di cui almeno una contenga 15 colonie;
- ★  $B = V(n_1 + 0,1n_2)$
- ★  $V$  è il volume di inoculo;
- ★  $n_1, n_2$  sono i numeri di piastre delle due diluizioni;
- ★  $d$  il fattore di diluizione della prima diluizione.



## Intervallo i confidenza per la stima di piccoli numeri (Poisson) [ISO 7218]

Numero di microrganismi <sup>(1)</sup>	Limite di confidenza al 95%		Errore percentuale per il limite <sup>(2)</sup>	
	Inferiore	Superiore	Inferiore	Superiore
1	<1	6	- 97	+ 457
2	<1	7	- 88	+ 261
3	<1	9	- 79	+ 192
4	1	10	- 73	+ 156
5	2	12	- 68	+ 133
6	2	13	- 63	+ 118
7	3	14	- 60	+ 106
8	3	16	- 57	+ 97
9	4	17	- 54	+ 90
10	5	18	- 52	+ 84
11	6	20	- 50	+ 79
12	6	21	- 48	+ 75
13	7	22	- 47	+ 71
14	8	24	- 45	+ 68
15	8	25	- 44	+ 65

(1) Uguale al numero delle colonie

(2) In rapporto al numero di microrganismi (Prima colonna)

Caso di enumerazione da una sola piastra Petri. E' tabulata anche per due piastre per diluizione.



# Most Probable Number [ISO 7218]

Numero di risultati positivi			MPN	Categoria quando il numero di tests è					Limiti di confidenza			
				1	2	3	5	10	>95%	>95%	>99%	>99%
0	0	0	<0.3 0						0.00	0.94	0.00	1.40
0	0	0	0.30	3	2	2	2	1	0.01	0.95	0.00	1.40
0	1	0	0.30	2	1	1	1	1	0.01	1.00	0.00	1.60
0	1	1	0.61	0	3	3	3	3	0.12	1.70	0.05	2.50
0	2	0	0.62	3	2	2	2	1	0.12	1.70	0.05	2.50
0	3	0	0.94	0	0	0	0	3	0.35	3.50	0.18	4.60
1	0	0	0.36	1	1	1	1	1	0.02	1.70	0.01	2.50
1	0	1	0.72	2	2	1	1	1	0.12	1.70	0.05	2.50
1	0	2	1.1	0	0	0	3	3	0.4	3.50	0.20	4.60
1	1	0	0.74	1	1	1	1	1	0.13	2.00	0.06	2.70
1	1	1	1.1	3	3	2	2	2	0.4	3.50	0.20	4.60
1	2	0	1.1	2	2	1	1	1	0.4	3.50	0.20	4.60
1	2	1	1.5	3	3	3	3	2	0.5	3.80	0.20	5.20
1	3	0	1.6	3	3	3	3	2	0.5	3.80	0.20	5.20
2	0	0	0.92	1	1	1	1	1	0.15	3.50	0.07	4.60
2	0	1	1.4	2	1	1	1	1	0.4	3.50	0.20	4.60
2	0	2	2.0	0	3	3	3	3	0.5	3.80	0.20	5.20
2	1	0	1.5	1	1	1	1	1	0.4	3.80	0.20	5.20
2	1	1	2.0	2	2	1	1	1	0.5	3.80	0.20	5.20
2	1	1	2.0	2	2	1	1	1	0.5	3.80	0.20	5.20
2	1	2	2.7	0	3	3	3	3	0.9	9.40	0.50	14.2
2	2	0	2.1	1	1	1	1	1	0.5	4.00	0.20	5.60
2	2	1	2.8	3	2	2	2	1	0.9	9.40	0.50	14.2
2	2	2	3.5	0	0	0	0	3	0.9	9.40	0.50	14.2
2	3	0	2.9	3	2	2	2	1	0.9	9.40	0.50	14.2
2	3	1	3.6	0	3	3	3	3	0.9	9.40	0.50	14.2
3	0	0	2.3	1	1	1	1	1	0.5	9.40	0.30	14.2
3	0	1	3.8	1	1	1	1	1	0.9	10.4	0.50	15.7
3	0	2	6.4	3	3	2	2	2	1.6	18.1	1.00	25.0
3	1	0	4.3	1	1	1	1	1	0.9	18.1	0.50	25.0
3	1	1	7.5	1	1	1	1	1	1.7	19.9	1.10	27.0

**NOTA – I limiti di confidenza riportati nella tabella B.1 servono solo a dare un’idea sulla possibile influenza delle variazioni statistiche sui risultati. Possono inoltre verificarsi altre cause di variabilità, talvolta anche significative.**

- ♥ SINAL DT-0002 rev. 1 Guida per la valutazione e la espressione dell'incertezza nelle misurazioni.
- ♥ EURACHEM Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2<sup>nd</sup> edition, 2000
- ♥ UNI CEI ENV 13005:2000 (ex UNI CEI 9:1997). Guida all'espressione dell'incertezza di misura.
- ♥ EA-4/02 (1999). Expressions of the Uncertainty of Measurements in Calibration.
- ♥ Il documento EA 4/02 è stato tradotto da SIT (DOC 519).
- ♥ È disponibile il DOC 523 SIT: guida per la stesura delle procedure di taratura.

# Incertezza estesa

L'incertezza estesa si ottiene moltiplicando l'incertezza tipo composta per un fattore di copertura  $k$  tale che  $U=ku_c$ , in modo da definire un intervallo intorno al risultato che ci si aspetti comprendere la maggior parte della distribuzione dei valori ragionevolmente attribuiti al misurando (generalmente 95 %).

Generalmente  $k$  è compreso tra 2 e 3.

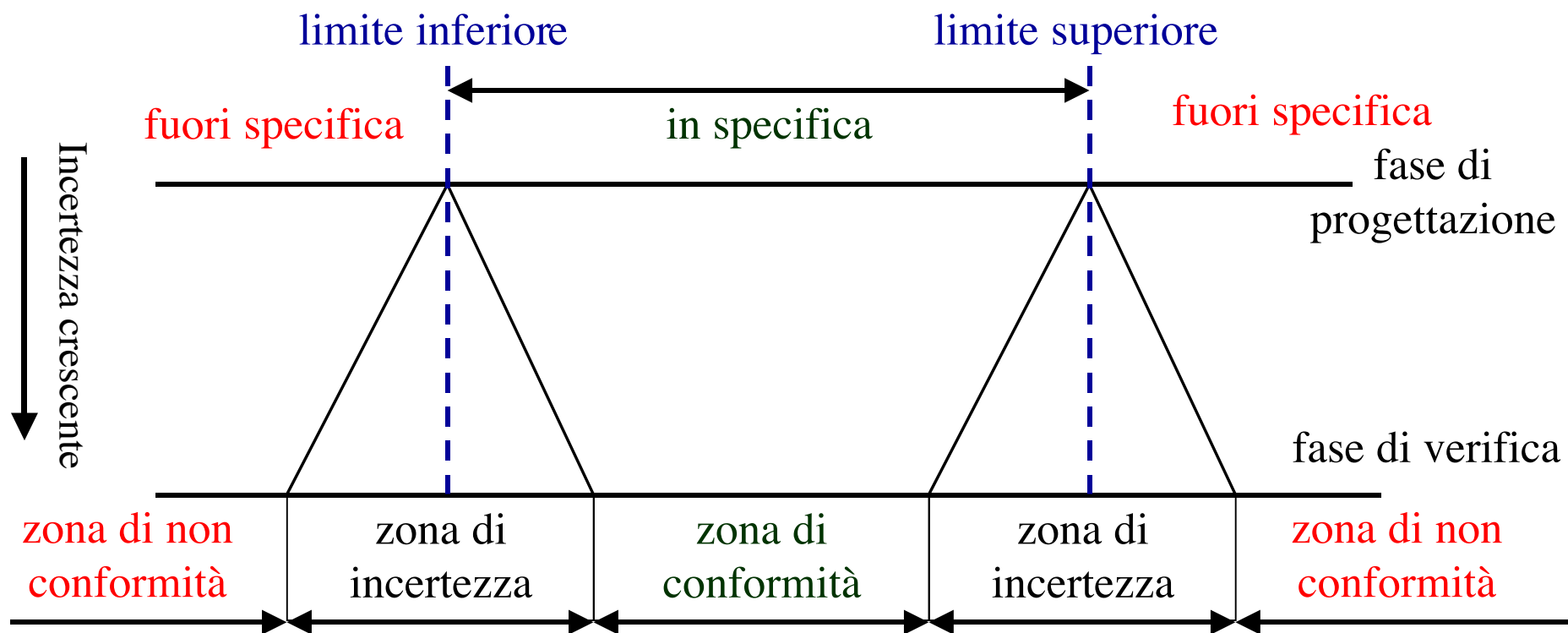
# Gradi di libertà

- Il valore di  $k$  si ricava dalle tabelle di Student, in funzione dei gradi di libertà.
- I gradi di libertà effettivi si ottengono dall'equazione di Welch-Satterthwaite:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$

# Decisioni

ISO 14253-1, Geometrical Product Specifications (GPS) - Inspection by measurement of workpieces and measuring equipments - Part 1: Decision rules for proving conformance or non-conformance with specifications.



## 5.4.7 Controllo dei dati

- il software dell'elaboratore elettronico sviluppato dall'utilizzatore deve essere documentato con sufficiente dettaglio e convenientemente validato. Questo requisito si applica anche allo sviluppo su fogli elettronici (es. formule nelle celle di Excel o macro Visual Basic). Vedi articolo su NATA news ([www.nata.asn.au](http://www.nata.asn.au))
- devono essere preparate ed applicate delle procedure per proteggere i dati; tali procedure devono comprendere gli aspetti di integrità e di riservatezza dei dati di ingresso o della raccolta dati, della conservazione, della trasmissione e del trattamento degli stessi;

## 5.5. Apparecchiature

- Il laboratorio deve essere dotato di tutte le attrezzature per il campionamento, per le misure e per le prove per una corretta esecuzione delle prove.
- Le apparecchiature ed il software utilizzato per le prove, le tarature ed il campionamento devono consentire il raggiungimento dell'accuratezza richiesta e devono essere conformi alle specifiche relative alle prove e/o tarature.

## Registrazioni sulle apparecchiature

- a) l'identificazione dell'elemento dell'apparecchiatura e del suo software;
- b) il nome del costruttore, l'identificazione del tipo, il numero di serie o altra identificazione univoca;
- c) le verifiche di conformità delle apparecchiature alle specifiche (vedere 5.5.2);
- d) la normale collocazione, quando appropriato;
- e) le istruzioni del costruttore, se disponibili, o i riferimenti della loro collocazione;
- f) le date, i risultati e le copie dei rapporti e dei certificati di tutte le tarature, le regolazioni, i criteri di accettazione e la data di scadenza della prossima taratura;
- g) il piano di manutenzione, quando appropriato, e lo stato aggiornato delle manutenzioni;
- h) ogni danno, malfunzionamento, modifica o riparazione dell'apparecchiatura.

- in caso di apparecchiature non di proprietà del laboratorio, il laboratorio deve avere la piena disponibilità dell'apparecchiatura e della documentazione dello strumento per il periodo di validità dell'accreditamento, documentata in un contratto sottoscritto dal proprietario dell'apparecchiatura.
- Devono esistere registrazioni relative alle autorizzazioni per l'uso delle apparecchiature.

# Apparecchiature

- Procedure:
  - generale di gestione, di taratura e conferma metrologica, di manutenzione
- Registrazioni:
  - Anagrafica (codifica, etichette, schede)
  - Tarature
  - Manutenzioni

# Apparecchiature

Definizione di:

- Frequenze di taratura / manutenzione preventiva
- Criteri di accettabilità dei risultati delle tarature (scostamenti e incertezze)
- Procedure di conferma metrologica (vedi 5.6)
- Azioni correttive
- Contratti
  - Manutenzione
  - (GLP)
  - Taratura

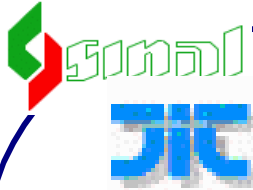
## 5.6 Riferibilità delle misure

- **Il SINAL (ove applicabile) richiede che:**
  - ✧ Le misure siano riferibili ai campioni delle unità del S.I.
  - ✧ Ogni taratura della catena di riferibilità venga eseguita secondo procedure tecniche appropriate
  - ✧ I Laboratori forniscano evidenza formale della riferibilità (certificati SIT o equivalenti)
  - ✧ La periodicità delle tarature sia basata su dati oggettivi e dipendente dalle condizioni operative degli strumenti e dei campioni di riferimento

## 5.6. Riferibilità delle misure

Il programma di taratura deve essere documentato, e la documentazione (programma, procedure, registrazioni) deve includere:

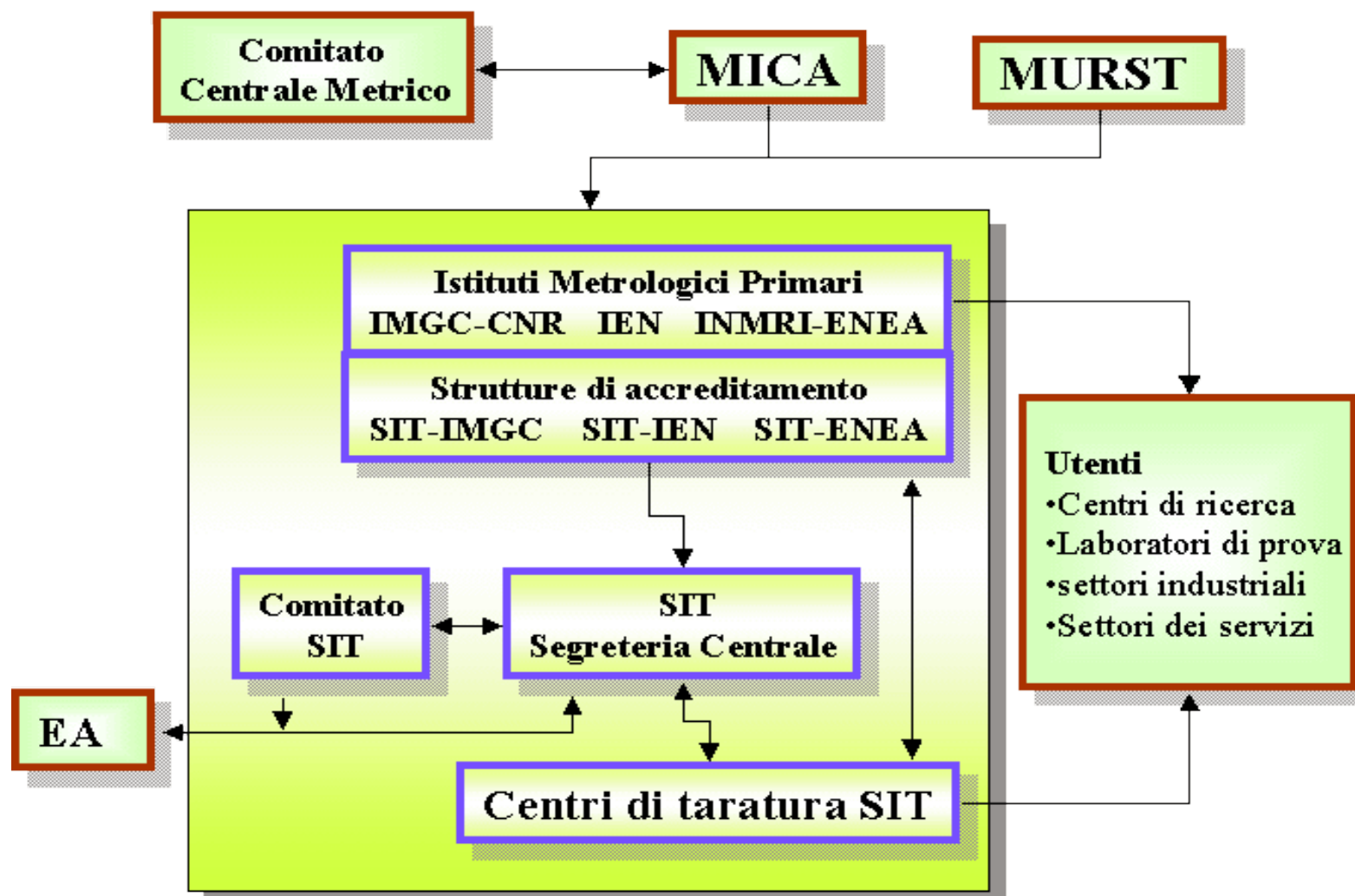
- Lo scadenziario per le tarature ad intervalli regolari;
- Le istruzioni per l'apposizione di etichette od altra identificazione dello stato di taratura;
- La protezione di eventuali regolazioni che possono essere manomesse;
- Il riferimento alle procedure di taratura;
- Le istruzioni per la compilazione dei rapporti di taratura;
- La valutazione dei risultati, e le azioni da intraprendere in caso di risultati non conformi alle specifiche;
- La descrizione di eventuali riparazioni o aggiustamenti;
- Le responsabilità.



## SNT Sistema Nazionale di Taratura

- Istituito con la legge n° 273 del 1991
- Costituito dagli Istituti Metrologici Primari (IMGC, IEN, ENEA), che
- Realizzano, conservano e disseminano i campioni primari delle unità di misura del Sistema SI
- La disseminazione può essere effettuata direttamente dagli Istituti Primari o indirettamente, tramite i Centri di Taratura.
- Il SIT (gestito da IMGC, IEN ed ENEA) è l'organismo di accreditamento dei centri di taratura.

# Sistema Nazionale di Taratura



## Campioni e materiali di riferimento

- I campioni di riferimento devono essere tarati da un Istituto Metrologico Primario o da un centro di taratura accreditato dal SIT o da un organismo in mutuo riconoscimento con il SIT.
- I materiali di riferimento, ove possibile, devono essere certificati. (Guide ISO 30-35, ILAC G12:2000 Guidelines for the Requirements for the Competence of Reference Materials Producers)

## UNI EN 30012-1:1993 - Sistema di conferma metrologica di apparecchi per misurazioni

### TARATURA

Insieme delle operazioni che stabiliscono, sotto condizioni specificate, la relazione tra i valori indicati da uno strumento di misurazione, o da un sistema per misurazione, o i valori rappresentanti da un campione materiale e i corrispondenti valori noti di un misurando.

[VIM 6.11]

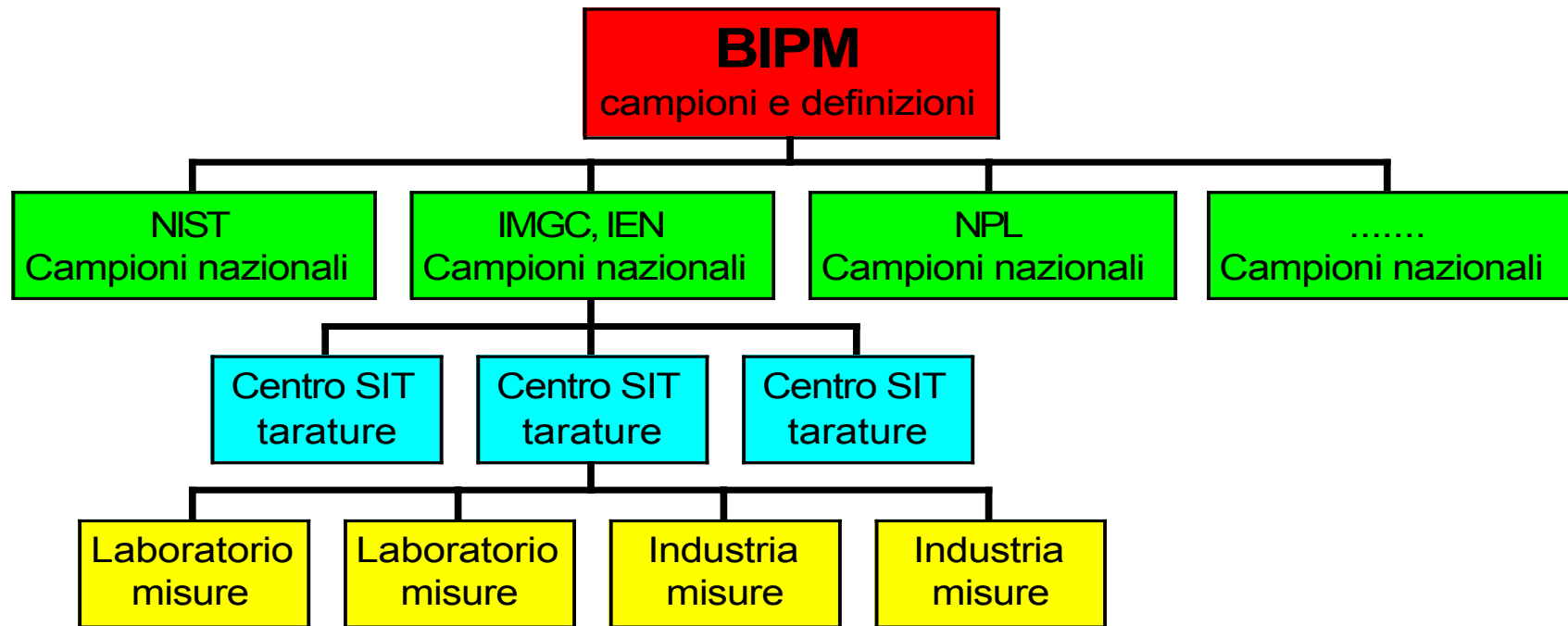
~~CALIBRAZIONE~~ deriva dall'inglese CALIBRATION (= taratura) e non dovrebbe essere usato.

**Conferma metrologica:** insieme delle operazioni richieste per assicurare che una funzione di un apparecchio per misurazione sia in uno stato di conformità ai requisiti per l'utilizzazione prevista.

UNI EN 30012-1:1993

**La taratura fa parte della conferma metrologica, oltre alle manutenzioni, verifiche intermedie, etc.**

**Riferibilità:** proprietà del risultato di una misurazione consistente nel poterlo riferire a campioni appropriati, generalmente nazionali od internazionali, attraverso una catena ininterrotta di confronti, tutti con incertezza dichiarata  
[VIM, 6.10]



## Riferibilità

Nella taratura l'apparecchiatura deve essere verificata contro un campione di incertezza migliore. Per ogni misura si dovrebbe poter dimostrare questo genere di relazione gerarchica, come nell'esempio:

Campione	Incertezza
Campione nazionale	0,002 %
Laboratorio di taratura	0,01 %
"Prima linea" del laboratorio	0,07 %
Tarature interne del laboratorio	1,0 %

## Riferibilità delle misure - requisiti SINAL

- Relativamente alle tarature esterne
  - ✧ La taratura esterna deve essere eseguita (ove possibile) da centri SIT o equivalenti in ambito europeo, oppure da istituti metrologici primari nazionali (p. es. IMGCC, IEN, ENEA, NPL, BAM, NIST, ...).
  - ✧ Non può essere accettata in sostituzione di una taratura SIT, la taratura del costruttore o di altri laboratori non accreditati SIT, anche qualora siano in possesso di campioni di riferimento tarati SIT.

## Riferibilità delle misure - requisiti SINAL

### ● **Relativamente alle tarature interne**

- ✧ La taratura interna è accettata purché il laboratorio possenga i campioni di riferimento necessari ed operi a fronte di idonee procedure documentate che gli ispettori SINAL valutano.
- ✧ I campioni di riferimento devono essere periodicamente tarati da laboratori SIT o equivalenti
- ✧ Nel caso di misurazioni non direttamente riferibili ai campioni nazionali (p. es. proprietà chimiche) il laboratorio deve utilizzare materiali di riferimento, ove possibile riferibili a materiali nazionali o internazionali (BCR, NIST, PTB, LGC, ecc.)
- ✧ Nel caso in cui non esistano materiali di riferimento il laboratorio deve partecipare a circuiti di confronto

## EUROPEAN AND INTERNATIONAL AGREEMENTS (calibration)

### Austria



BMWA  
Landstr. Hauptstrasse 55-57  
A-1031 Wien, Austria  
Tel: +43 17 11 02 22 48 Fax: +43 17 14 35 82

### Italy



SIT  
Consiglio Nazionale delle Ricerche  
Servizio di Taratura in Italia  
Strada delle Cacce 91, I-10135 Torino, Italy  
Tel: +39-11 348 8933 Fax: +39-11 348 6384

### Belgium



BKO  
Organisaton Belge d'Etalonnage  
BLD E. Jacquain 154, B-1000 Brussels, Belgium  
Tel: +32-2 2064685 Fax: +32-2 2065745

### The Netherlands



RvA  
Raad voor Accreditatie  
Postbus 2768, 3500 GT Utrecht, Netherlands  
Tel: +31-30 239 4500 Fax: +31-30 239 4539

### Czech Republic



CAI  
Czech Accreditation Institute  
Biskupski Dvur 5  
CZ-11002 Prague 1, Czech Republic  
Tel: +420 2 21802158 Fax: +420 2 2326052

### Norway



Norwegian Accreditation  
Norwegian Metrology and Accreditation Service  
PO Box 6832, St Olavs Plass, N-0130, Oslo  
Norway  
Tel: +47-2 220 0226 Fax: +47-2 220 7772

### Denmark



Dansk Akkreditering  
Erhvervsfremme Styrelsen, Tagensvej 137  
DK-2200 Kobenhavn N, Denmark  
Tel: +45 35 86 82 80 Fax: +45 35 86 85 78

### Portugal



Instituto Portugues de Qualidade, IPQ  
Rua C à Avenida dos Tres Vales  
PT-2825 Monte de Caparica, Portugal  
Tel: +351 1 2948201 Fax: +351 1 2948202

### Finland



FINAS  
Finnish Accreditation Service,  
Centre for Metrology and Accreditation,  
PO Box 239, SF-00181, Helsinki, Finland  
Tel: +358-0 616 71 Fax: +358-0 616 7341

### Spain



ENAC  
Entidad Nacional de Accreditacion  
Serrano, 240, 7th Floor  
E-28016 Madrid, Spain  
Tel: +34-1-457 32 89 Fax: +34-1-458 62 80

### France



COFRAC  
Comite Francais d'Accreditation  
37 rue de Lyon  
F-75012 Paris, France  
Tel: +331 44 68 82 24 Fax: +331 44 68 82 21

### Sweden



SWEDAC  
Swedish Board for Technical Accreditation  
Box 878, S-501 15 Boras, Sweden  
Tel: +46-8-4 02 0071 Fax: +46-8-791 8929

### Germany



DKD  
Deutscher Kalibrierdienst, PTB, Postfach 3345  
D-38023 Braunschweig, Germany  
Tel: +49-531 592 8320 Fax: +49-531 592 9292

### Switzerland



SAS  
Federal Office of Metrology  
Swiss Accreditation Service, Lindenweg 50  
CH-3084, Wabern, Switzerland  
Tel: +41-31 323 3520 Fax: +41-31 323 3510

### Ireland



The Irish National Accreditation Board  
Wilton Park House, Wilton Place  
Dublin 2, Ireland  
Tel: +353 1 607 3003 Fax: +353 1 607 3109

### United Kingdom



UKAS  
United Kingdom Accreditation Service  
Queens Road, Teddington  
Middlesex TW11 0NA, UK  
Tel: +44-181-943 7068 Fax: +44-181-943 6687

### Australia



NATA  
7 Leeds Street, Rhodes  
NSW 2138, Australia  
Tel: +61-2-736 8222  
Fax: +61-2-743 5311

### South Africa



SANAS  
PO Box 914-2142, Wingate  
Park  
0153 Pretoria, S Africa  
Tel: +27-12 349 1441  
Fax: +27-12 349 1449


### New Zealand



IANZ  
Private Bag 28 908, Remuera  
Auckland 1136, New Zealand  
Tel: +64-9-525 6655  
Fax: +64-9-525 2266

## Tarature interne: pianificazione

Per ogni grandezza (ed ogni campo di misura) definire come determinare, ed i criteri di accettazione, per:

- Linearità (quanti punti, massimo scostamento..)
- Ripetibilità  **incertezza** (criteri...)
- Altri parametri caratteristici dello strumento (es. carico decentrato per le bilance, isteresi, etc.)
- E' importante, prima, definire i requisiti (tolleranze, incertezze richieste) che serviranno a scegliere i campioni (più o meno costosi) per la taratura.

## Taratura dello spettrofotometro

- Semestrale: lunghezza d'onda con filtri o lampada a mercurio.
- Taratura della linearità di risposta con soluzione di potassio cromato
- $0,2000 \text{ g/l} = 0,200 \pm 0,005$  unità di assorbanza.

*Caso in cui il metodo (Regolamento CE 2568/91, All. IX) fornisce le istruzioni.*

# Fonti di riferibilità

- Istituti Metrologici Primari
- Centri SIT o accreditati da Organismi in mutuo riconoscimento con il SIT
- Materiali di riferimento certificati
- Costanti fisiche (punto triplo dell'acqua, punto di fusione dell'indio, umidità in equilibrio con una soluzione satura, potere calorifico dell'acido benzoico, ...)
- Partecipazione a circuiti interlaboratorio

# Riferibilità al S.I.

**bilance**

**termometri, stufe**

**lunghezza**

**tensione, corrente..**

.....

**mole, concentrazione..**

**pesiera**

**termometro**

**blocchetti**

**multimetro**

**?**

## **Uso dei materiali di riferimento: Tipi di misure**

1. Metodi calcolabili (gravimetrici, volumetrici, elettrochimici, ...).
2. Metodi relativi (spettrofotometria, assorbimento atomico, gascromatografia, HPLC, ...).
3. Metodi comparativi (fluorescenza X, attivazione neutronica, ...).

# 1. Metodi calcolabili

- Si tarano le apparecchiature che garantiscono la riferibilità ai campioni nazionali (bilancia, coulombometro, buretta, ...).
- Devono essere disponibili e gestiti campioni di prima linea riferibili al S.I.

## 2. Metodi relativi

- I campioni sono trattati e “diluiti” in modo da evitare interferenze nel confronto con i materiali di riferimento.
- I materiali di riferimento sono semplici (soluzioni) e possono essere commerciali (richiedere l’analisi del lotto).
- Se ne deve conoscere il titolo e l’incertezza

### **3. Metodi comparativi**

- Sono metodi sensibili all'effetto matrice.
- Deve esistere il materiale di riferimento certificato idoneo, cioè con composizione simile.
- Si deve verificare l'influenza dello stato fisico (granulometria, viscosità, stato cristallino, ...)

## Anioni HPLC ISO 10304-2

- preparazione delle soluzioni di riferimento (da 5 a 10) a partire da **sali puri** e del bianco.
- verifica della risoluzione R della colonna.
- ripetizione di almeno due soluzioni di riferimento dopo 10-20 campioni, e comunque alla fine dei campioni. (criterio...)
- calcolo della retta di regressione.
- verifica della linearità secondo ISO 8466-1.

## Materiali di riferimento

- **IIS** Institute for Interlaboratory studies. Settore petrolifero.
- **JRC-IRMM** - Institute for Reference Materials and Measurements  
Materiali di riferimento BCR.
- Worldwide listing of CRM producers. A cura del BAM
- **LGC** - Laboratory of Government Chemist. Materiali di riferimento nei settori biomedico, ambientale, agroalimentare, industriale.
- **NIST** (ex NBS) Standard Reference Materials.
- **SCC** - Standard Council of Canada
- Il SINAL, con la collaborazione della Dr.ssa Del Monte, fornisce gratuitamente informazioni sui materiali di riferimento (banca dati COMAR) ai laboratori accreditati e in corso di accreditamento.

vedi anche [www.sinal.it](http://www.sinal.it)

## Circuiti interlaboratorio

Le prove interlaboratorio possono essere utilizzate per:

- Documentare la riferibilità delle misure;
- Validare i metodi di prova;
- Valutare la competenza tecnica dei laboratori

## 5.7. Campionamento

- Se il laboratorio effettua campionamenti, deve avere piani e procedure per il campionamento.
- Il SINAL accredita soltanto procedure di campionamento descritte in norme nazionali ed internazionali, nel caso in cui venga accreditato anche il relativo metodo di prova.

## **5.8. Manipolazione degli oggetti da provare**

- Procedure per trasporto, accettazione, manipolazione, protezione (segregazione), conservazione ed eliminazione dei campioni.
- Identificazione dei campioni
- Il laboratorio deve conservare i campioni sui quali ha eseguito la prova, per il tempo concordato con il richiedente, o definito dalla normativa. Nel caso manchi questo accordo, il laboratorio deve definire il tempo di conservazione del campione e comunicarlo al richiedente.

## **5.9. Assicurazione qualità dei risultati**

- L'attività del laboratorio dovrebbe essere descritta nel manuale qualità od altro documento del laboratorio, in particolare relativamente a pianificazione, effettuazione delle prove, valutazione dei risultati, azioni correttive, documentazione e conservazione delle registrazioni.
- I laboratori devono comunicare al SINAL la loro partecipazione a confronti interlaboratorio, inviando i risultati forniti, i valori di riferimento ed i criteri di valutazione dell'organismo organizzatore del circuito.

## **5.9. Assicurazione qualità dei risultati**

- **Pianificazione e riesame delle attività di verifica della validità dei risultati forniti.**
- Uso regolare di materiali di riferimento;
- Confronti interlaboratorio;
- Ripetizione di prove, prove in doppio;
- Correlazione di risultati di differenti proprietà di un campione.

# registrazioni

- Uso delle carte di controllo.
  - Definizioni dei limiti di accettabilità.
  - Definizione delle azioni in caso di fuori controllo.
- Proficiency test: l'organizzazione dovrebbe essere conforme alla ISO Guide 43-1:1997, ed alla guida ILAC G13:2000.
  - Esistono organizzazioni accreditate con riferimento alla ILAC G13:2000.
  - [www.eptis.bam.de](http://www.eptis.bam.de) banca dati proficiency tests

# Valutazione dei risultati

- Scostamento rispetto al riferimento
- Scostamento percentuale
- Percentile o classificazione ordinata
- Z-score
- $E_n$
- Casi più complessi: z-score cumulativi ...

## Valutazione dei risultati - Z-score

- Z-score: 
$$z = \frac{\text{risultato} - \text{riferimento}}{\text{scarto tipo}}$$
- $-2 < z < +2$  accettabile
- $2 < |z| < 3$  questionabile: il laboratorio dovrebbe verificare il proprio operato.
- $|z| > 3$  non accettabile: sono necessarie verifiche ed azioni correttive.

## Valutazione dei risultati - $E_n$

- $E_n = \frac{|\text{risultato} - \text{riferimento}|}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{rif}}^2}}$
- $E_n < 1$  soddisfacente
- $E_n > 1$  non soddisfacente
- criterio utilizzato dai metrologi (anche nei circuiti IMEP, organizzati dall'IRMM)

## Valutazione dei risultati PT

- Verificare come è definito il riferimento:
  - Consensus value (media o mediana, dopo aver eliminato i risultati incongruenti);
  - Certificato di un materiale di riferimento;
  - Risultati di uno o più laboratori di riferimento.
- Verifica dei criteri di accettabilità:
  - Scarto tipo dei risultati dei laboratori (tutti o parte)
  - Percentile (es. interquartile normalizzato)
  - Definito altrimenti ...

# Gestione dei risultati non accettabili

- Verifica delle cause
- Azioni correttive:
  - Tarature
  - Manutenzioni
  - Addestramento
  - Reclami, ecc.
  - Influenza sui risultati forniti ai clienti ...
- Verifica dell'efficacia.

## 5.10. Presentazione dei risultati

- il titolo (es.. "Rapporto di Prova " o "Certificato di Taratura");
- il nome e l'indirizzo del laboratorio, ed il luogo dove le prove sono state eseguite, se differente dall'indirizzo del laboratorio;
- una identificazione univoca del rapporto di prova o (come un numero di serie), ed una identificazione su ogni pagina;
- il nome e l'indirizzo del cliente;
- l'identificazione dei metodi usati;
- una descrizione, unitamente alla relativa condizione, e l'identificazione non ambigua dell'oggetto da provare o tarare;
- la data di ricevimento degli oggetti da provare, e la data (o le date) di esecuzione della prova o taratura;

## 5.10. Presentazione dei risultati

- il riferimento a piani e procedure di campionamento;
- il (i) nome (i), la (le) funzione (i) e la (le) firma (e) o identificazione equivalente della(e) persona(e) che autorizzano il rilascio del rapporto di prova;
- una dichiarazione concernente il fatto che i risultati si riferiscono solo agli oggetti provati;
- scostamenti, aggiunte o esclusioni relative ai metodi di prova e informazioni su specifiche condizioni di prova come le condizioni ambientali
- quando pertinente, una dichiarazione circa la conformità/non conformità ai requisiti e/o alle specifiche;

## 5.10. Presentazione dei risultati

- quando applicabile, una dichiarazione circa l'incertezza di misura stimata; informazioni circa l'incertezza sono **necessarie** nel rapporto di prova quando ciò è relativo alla validità dei risultati di prova, quando le istruzioni del cliente lo richiedono, o quando l'incertezza ha influenza sulla conformità ad un limite specificato;
- *quando appropriato e necessario, opinioni ed interpretazioni.*

## **5.10. Presentazione dei risultati - campionamento**

- a) la data del campionamento;
- b) l'identificazione non ambigua della sostanza, del materiale o del prodotto campionato;
- c) il luogo del campionamento, inclusi dei diagrammi, schizzi o fotografie;
- d) un riferimento al piano e alle procedure di campionamento usate;
- e) dettagli delle condizioni ambientali durante il campionamento che possono avere effetto sull'interpretazione dei risultati;
- f) il riferimento ad ogni norma od altre specifiche concernenti il metodo o le procedure di campionamento, e gli scostamenti, le aggiunte o le esclusioni alle relative specifiche

## 5.10.3 Rapporti di taratura

Se un laboratorio effettua tarature interne, deve soddisfare questi requisiti.

- a) le condizioni ( ad es. ambientali) in cui le tarature furono fatte, che abbiano influenza sui risultati della misura;
- b) l'incertezza della misura e/o una dichiarazione di conformità con una specifica metrologica definita o con le relative clausole ;
- c) l'evidenza che le misure siano riferibili. (es. riportare il certificato del campione di prima linea).

Quando si fanno dichiarazioni di conformità, si deve tenere conto dell'incertezza di misura.

## 5.10. Presentazione dei risultati

- È ammesso indicare conformità / non conformità a requisiti o specifiche. (Ma si deve indicare l'incertezza di misura).
- Opinioni e interpretazioni - il personale deve avere dimostrata competenza per fornirle.
- Il SINAL richiede che pareri ed interpretazioni, diversi da dichiarazioni di conformità alle specifiche, siano riportati in un apposito capitolo del rapporto di prova intitolato “Pareri ed interpretazioni - non oggetto di accreditamento SINAL”.