

Gli aspetti tecnici della ISO/IEC 17025 ed i requisiti SINAL

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.

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.

mansionari

Come minimo conviene definire:

- * le responsabilità relative a chi esegue le prove e/o le tarature;
- * le responsabilità relative a chi esegue la pianificazione delle prove e/o delle tarature e la valutazione dei risultati;
- * le responsabilità relative per chi riporta opinioni ed interpretazioni;
- * le responsabilità relative alla modifica dei metodi di prova, lo sviluppo e la validazione di nuovi metodi;
- * le competenze ed esperienze richieste;
- * i programmi di qualifica e di addestramento;
- * i compiti a livello di direzione.

- 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).

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. I progetti di Norma ISO (FDIS), IEC (FDIS), CEN e CENELEC (prEN e prENV) ed ETSI (Final Draft prETS) nella forma sottoposta al voto finale possono essere citati come Norme nell'elenco prove.

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 fa 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)
- Alcuni “metodi” ufficiali non contengono sufficienti informazioni... (es. DPR 236/88). E’ necessario indicare anche metodi di prova normati o interni.

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

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 17025, §5.4.5*)

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, ecc.
- È richiesto il riesame periodico della validazione dei metodi.

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: riferimenti

- H. Hey, *Accred. Qual. Assur.* 3:211-214, 1998
- ♦ Federal Register: March 1, 1995, page 11259-11262. (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)
- 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 mg/kg

scarto tipo

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

concentrazione

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

recupero

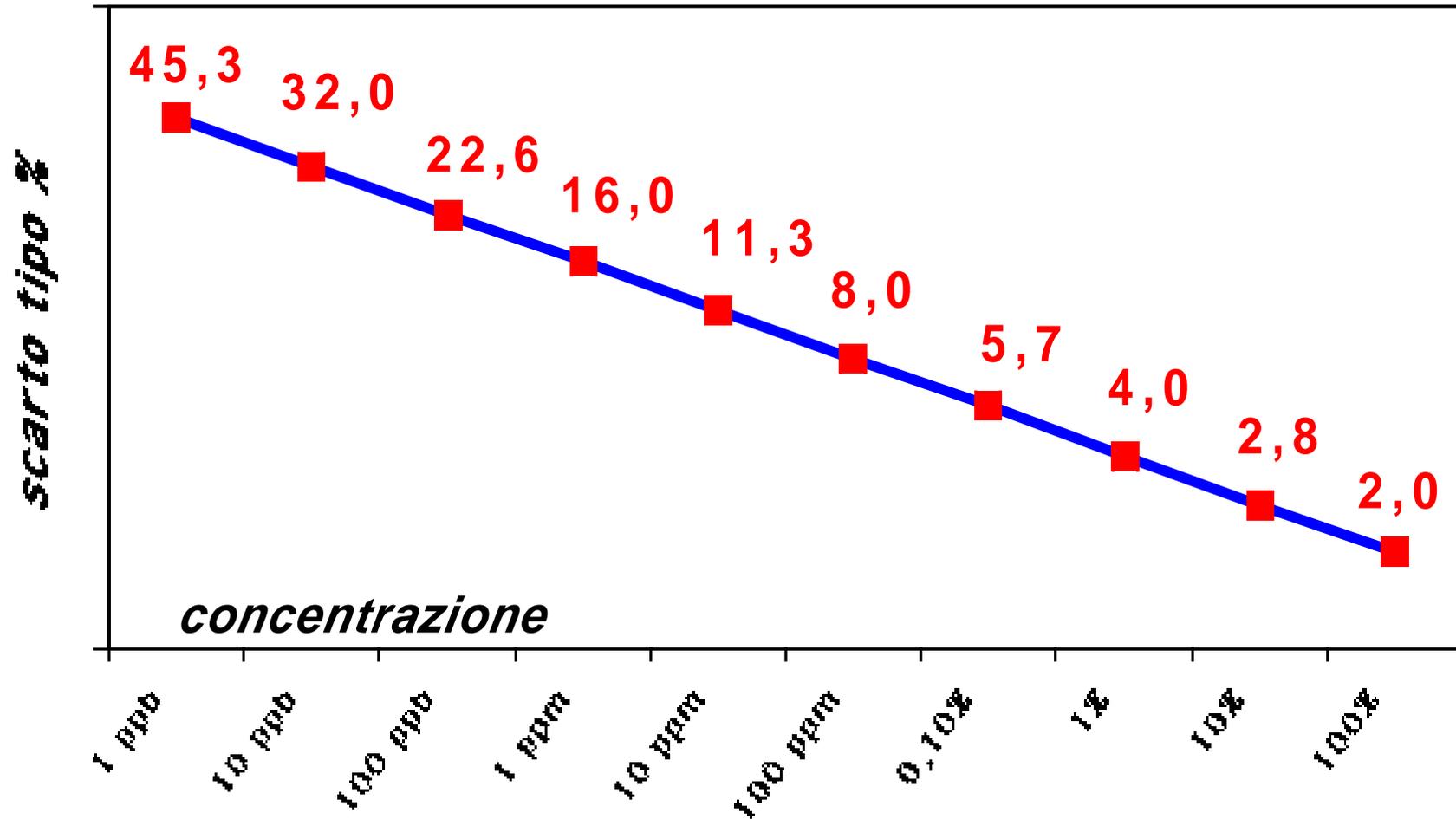
- 80-110 %
- 60-115 %
- 50 %

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
 - 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 σ^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 σ^2 , la varianza della media, è data da

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

L'incertezza u è data da:

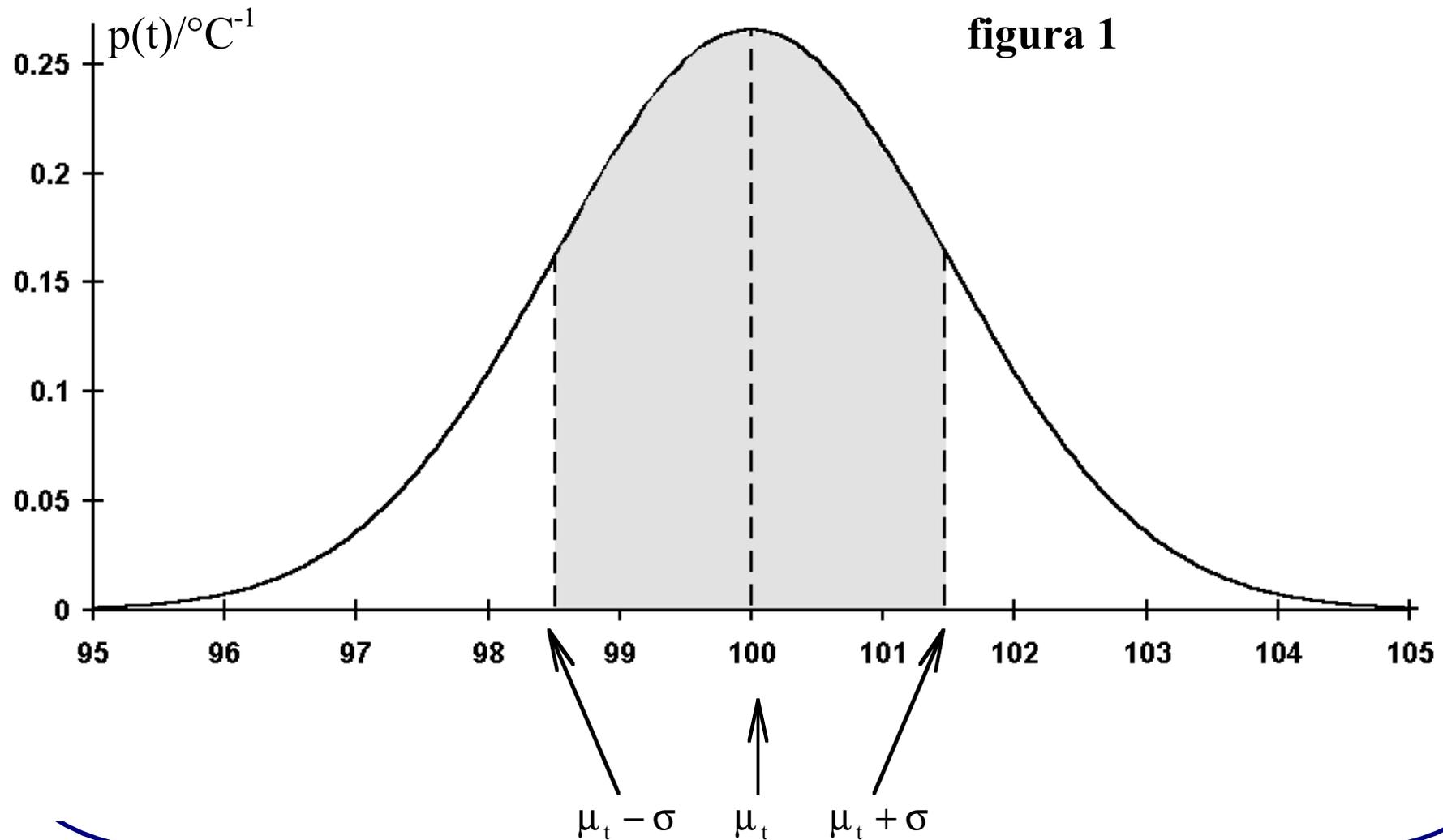
$$u = \sqrt{s^2(\bar{q})}$$

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

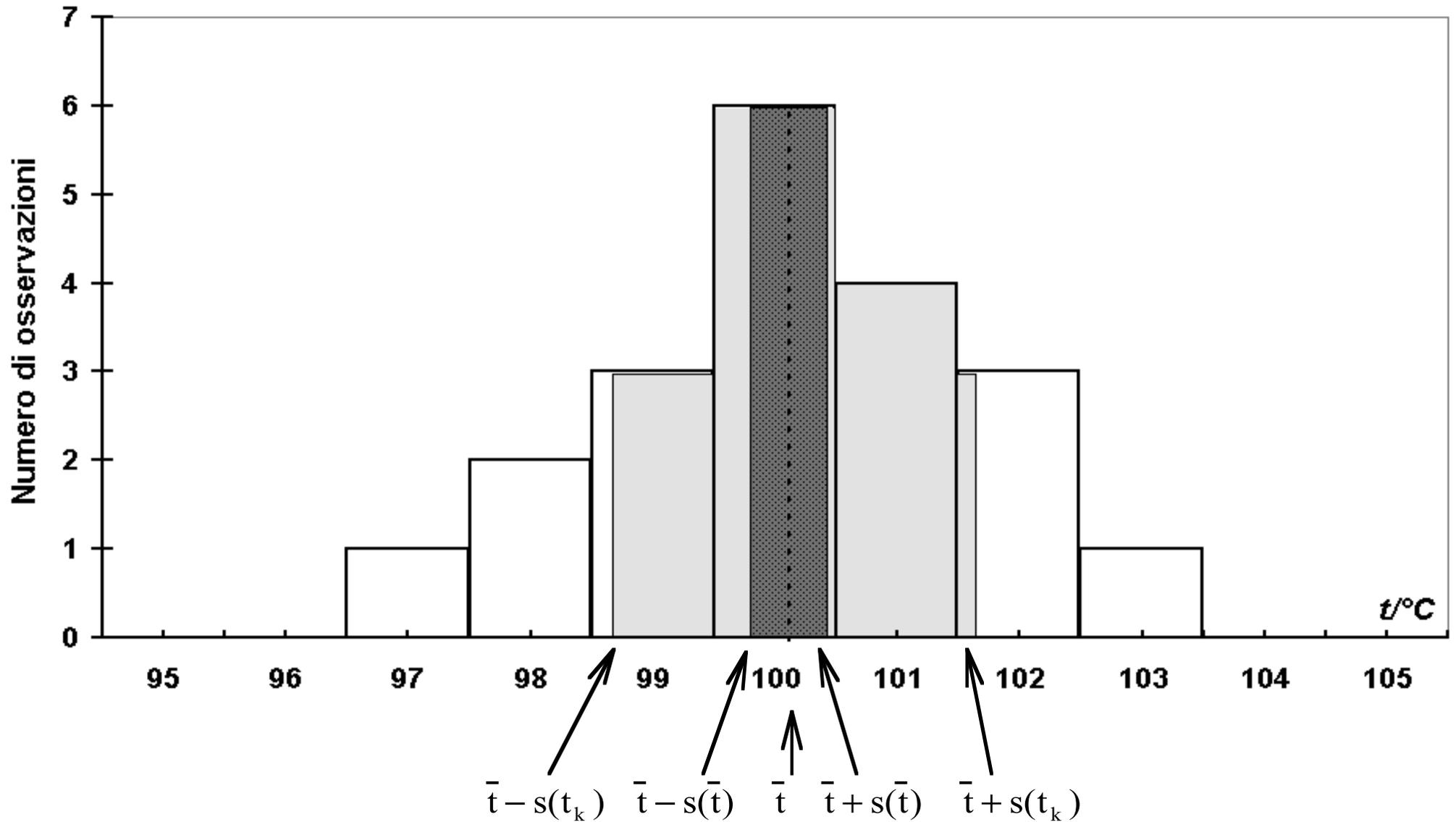




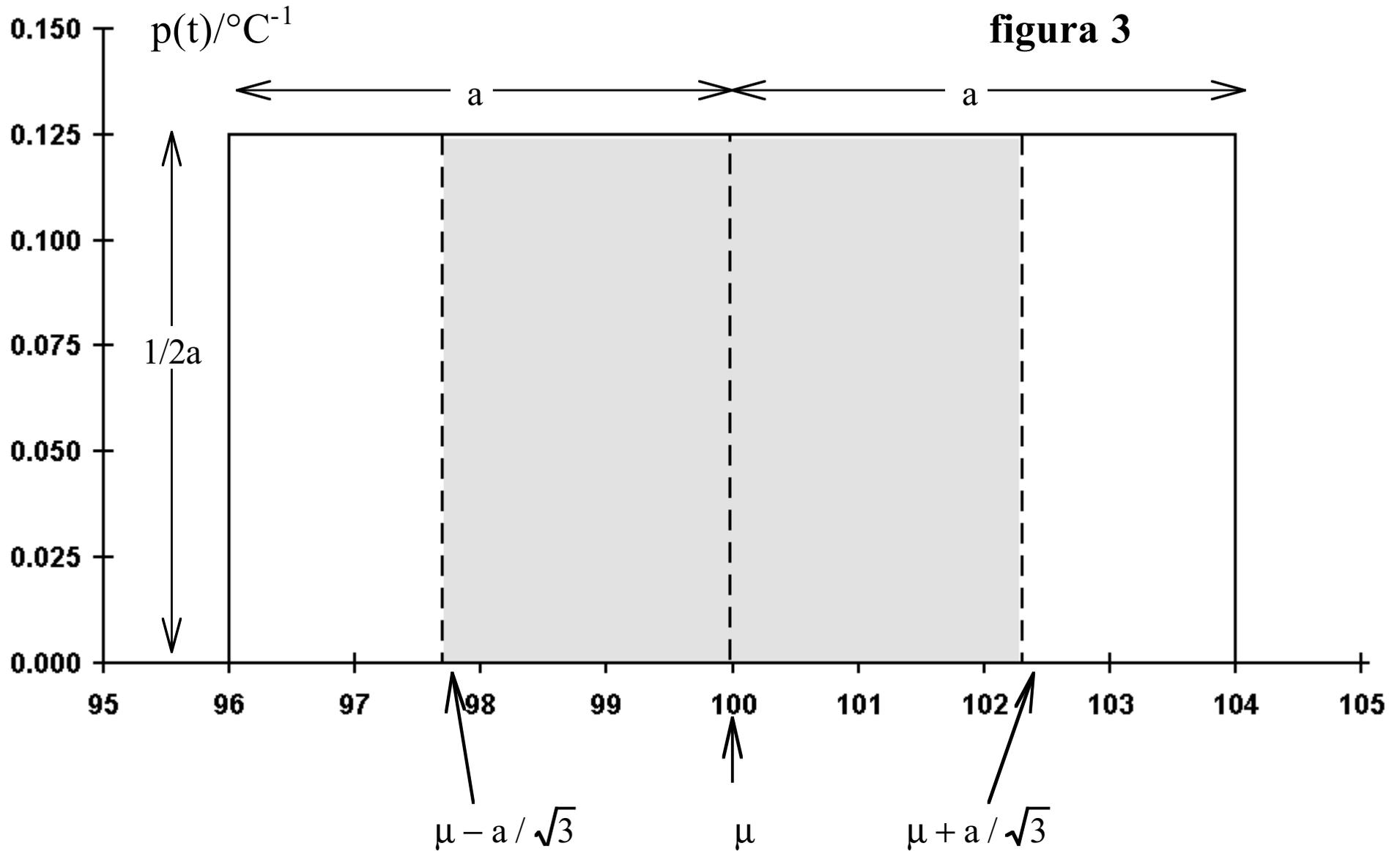
Venti osservazioni ripetute della temperatura t raggruppati in intervalli di 1°C

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

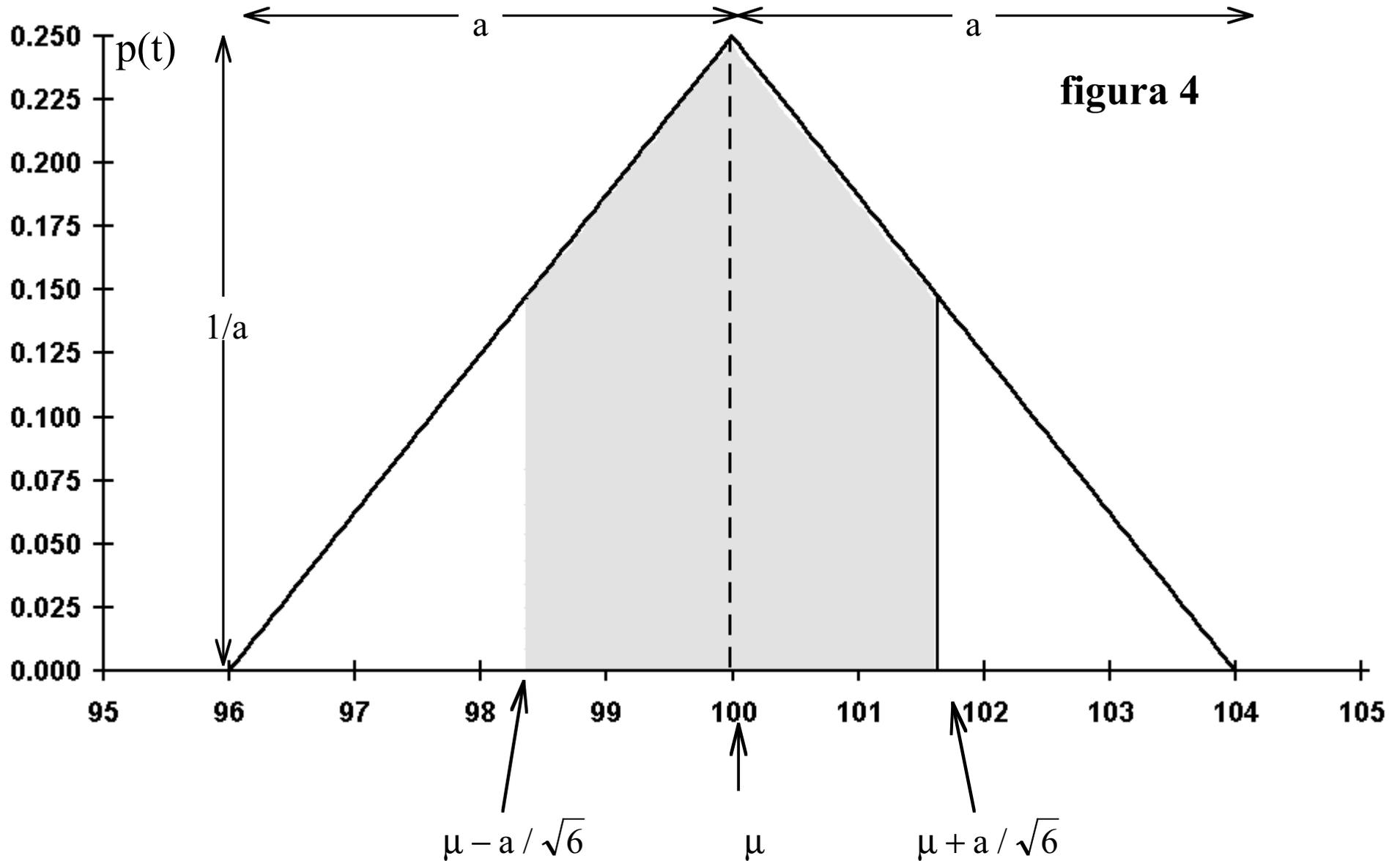


figura 4

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, ecc.
- 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.

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.

- ♥ SINAL DT-0002 rev. 1 Guida per la valutazione e la espressione dell'incertezza nelle misurazioni.
- ♥ EURACHEM Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd 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.

5.4.7 Controllo dei dati

- il software dell'elaboratore elettronico sviluppato dall'utilizzatore deve essere documentato con sufficiente dettaglio e convenientemente validato
- 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;
- gli elaboratori elettronici od apparecchiature automatiche devono essere mantenute in modo da garantire un opportuno funzionamento e dispongano di condizioni ambientali ed operative necessarie per mantenere l'integrità dei dati di prova e di taratura.

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.

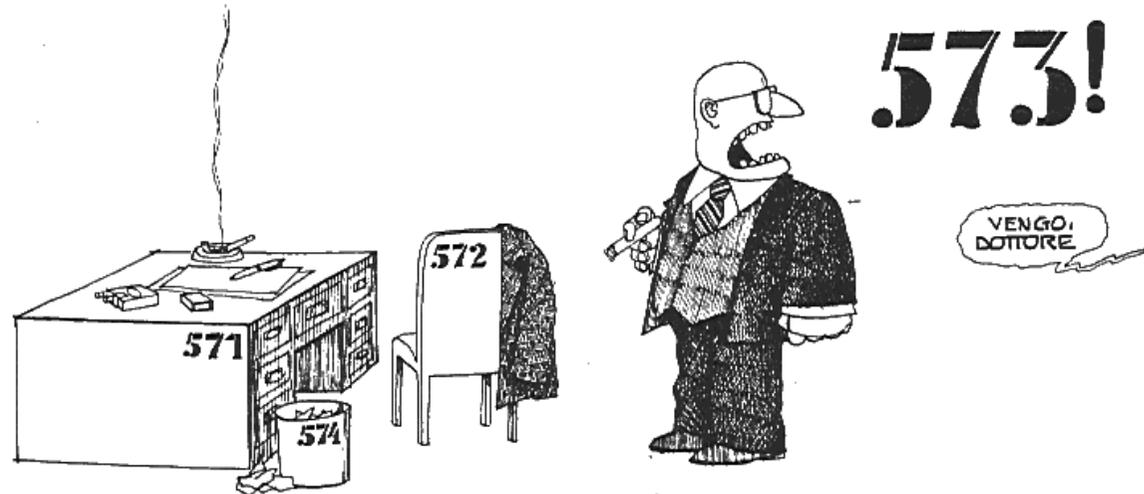
- Devono essere stabiliti programmi di taratura per le grandezze chiave o i valori degli strumenti quando queste proprietà hanno un effetto significativo sui risultati. Prima di essere poste in servizio le apparecchiature (comprese quelle utilizzate per il campionamento) devono essere tarate o controllate per stabilire che soddisfino le specifiche.
- Devono esistere registrazioni relative alle autorizzazioni per l'uso delle apparecchiature.

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.

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

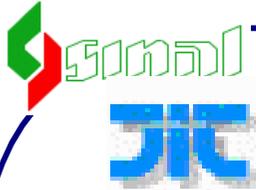
5.6 Riferibilità delle misure

- **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:

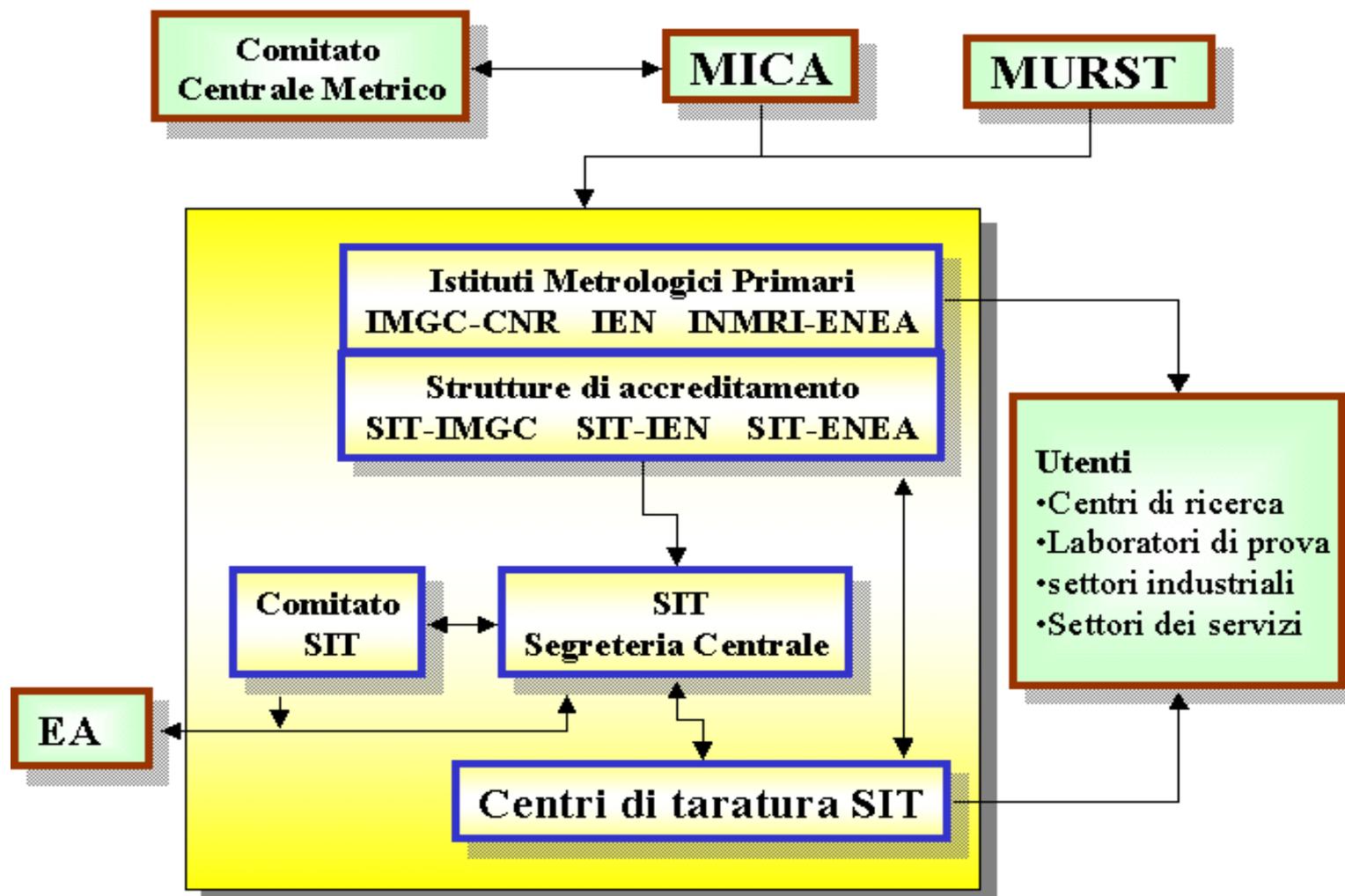
- Lo scadenziario per le tarature ad intervalli regolari;
- Le istruzioni per l'apposizione di etichette od altra identificazione dello stato di taratura;
- La protezione di eventuali regolazioni che possono essere manomesse;
- Il riferimento alle procedure di taratura;
- Le istruzioni per la compilazione 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 (IMGCC, 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 IMGCC, 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.

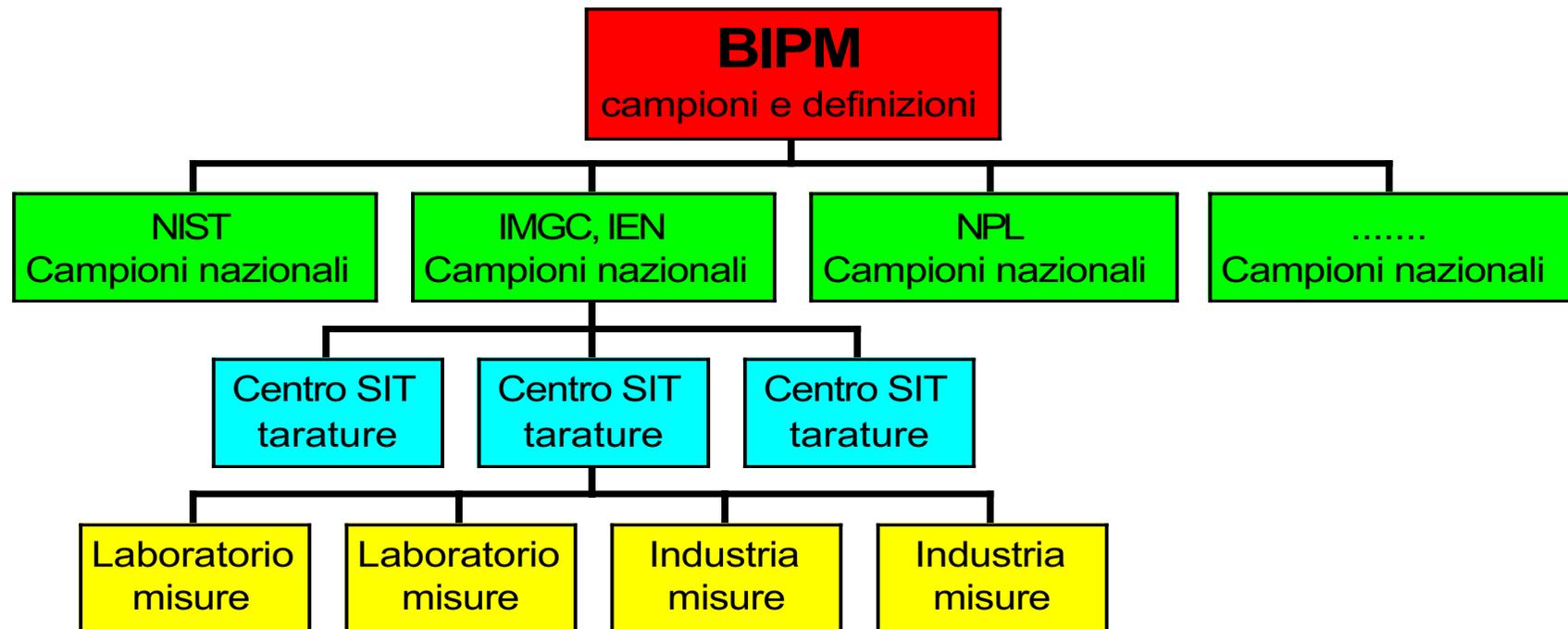
Conferma metrologica: insieme delle operazioni richieste per assicurare che una funzione di un apparecchio per misurazione sia in uno stato di conformità ai requisiti per l'utilizzazione prevista.



UNI EN 30012-1:1993

La taratura fa parte della conferma metrologica, oltre alle manutenzioni, ecc.

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 posseda 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

Belgium



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

Czech Republic



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

Denmark



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

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

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

Germany



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

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

The Netherlands



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

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

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

Spain



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

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

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

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, ecc.)
- 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: assorbimento atomico, spettrofotometria, gascromatografia, HPLC,
3. Metodi comparativi: fluorescenza X, attivazione neutronica, spettrometria di emissione (quantometro)...

1. Metodi calcolabili

- Si tarano le apparecchiature che garantiscono la riferibilità ai campioni nazionali (bilancia, coulombometro, buretta per gas, ...).
- 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, stato della superficie ...)

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

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

In mancanza di altre fonti di riferibilità, il laboratorio può darne dimostrazione fornendo evidenza della partecipazione con esito positivo a circuiti interlaboratorio.

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 sottoposti a prova

- Procedure per trasporto, accettazione, manipolazione, protezione, 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

- Il laboratorio deve avere procedure di controllo qualità per monitorare la validità delle prove e o delle tarature eseguite. I dati risultanti devono essere registrati in modo che le linee di tendenza siano rivelabili e, quando sia fattibile, devono essere applicate tecniche statistiche per riesaminare i risultati. Il monitoraggio deve essere pianificato e riesaminato (*ISO 17025, §5.9*)

5.9. Assicurazione qualità dei risultati

Assicurazione della qualità: parte della gestione per la qualità mirata a dare fiducia che i requisiti per la qualità saranno soddisfatti. (UNI EN ISO 9000:2000)

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.

Uso dei materiali di riferimento

In questo contesto i materiali di riferimento non devono essere certificati (questi servono per le tarature): è sufficiente che il laboratorio si procuri (o produca) un materiale di riferimento che sia stabile ed omogeneo: infatti lo scopo è quello di verificare che, nel tempo, si continua ad ottenere lo stesso valore della proprietà misurata.

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 banca dati proficiency tests

Valutazione dei risultati PT

- 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 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.
- Gestione dei risultati non accettabili:
 - Verifica delle cause
 - Azioni correttive:
 - Tarature, manutenzioni, addestramento, ecc.
 - Influenza sui risultati forniti ai clienti ...
 - Verifica dell'efficacia.

Guida ILAC alla applicazione della ISO 17025

- Accreditation bodies should encourage laboratories to participate in proficiency testing and, when justified and appropriate, may make this a requirement of accreditation in certain fields of testing and calibration.
- Participation in proficiency testing should be considered as part of the surveillance activities.

5.10. Rapporti di prova

- 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 (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. Rapporti di prova

- 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. Rapporti di prova

- 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.*

5.10.3 Rapporti di prova - 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

- 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. Rapporti di prova

- 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”.