



# Circuiti interlaboratorio e Materiali di riferimento certificati

Maria Grazia Del Monte



# Circuiti interlaboratorio

# Le richieste della normativa ai Laboratori

UNI CEI EN ISO/IEC 17025 - Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura

## RICHIEDE

- al paragrafo 5.4.5.2 Nota 2: Le tecniche utilizzate per la determinazione delle prestazioni di un metodo dovrebbero essere una, o una combinazione delle seguenti:
  - taratura, utilizzando campioni o materiali di riferimento
  - confronto dei risultati ottenuti con altri metodi
  - confronti interlaboratorio,,,,etc
- al paragrafo 5.6.1 Nota: Tale programma dovrebbe comprendere un sistema per selezionare, utilizzare, tarare verificare, tenere sotto controllo e mantenere i campioni di misura ed i materiali di riferimento utilizzati come campioni di misura.....
- al par. 5.6.2.1.2: Vi sono alcune tarature che al momento attuale non possono essere strettamente eseguite nelle unità S.I. In questi casi la taratura deve fornire fiducia nelle misure stabilendo la riferibilità a campioni appropriati ..... La partecipazione a programmi idonei di confronti interlaboratorio è richiesta ogni volta possibile.
- al paragrafo 5.9.1:

Il laboratorio deve disporre di procedure di tenuta sotto controllo della qualità per monitorare la validità delle prove e delle tarature effettuate.....

Il monitoraggio deve essere pianificato e riesaminato e può comprendere, non limitandosi ad essi, quanto segue:.....

La partecipazione a programmi di confronti interlaboratorio o prove valutative e/o utilizzo regolare di materiali di riferimento certificati.

# Le richieste della normativa agli Enti di accreditamento

UNI CEI EN ISO/IEC 17011 - Valutazione della conformità - Requisiti generali per gli organismi che accreditano organismi di valutazione della conformità

## RICHIEDE

- al paragrafo 7.15.2:  
L'organismo di accreditamento può organizzare esso stesso prove valutative od altri confronti, o può coinvolgere un altro organismo giudicato competente.  
L'organismo di accreditamento deve mantenere aggiornato un elenco delle prove valutative appropriate e di altri programmi di confronto.
- al paragrafo 7.15.3:  
L'organismo di accreditamento deve assicurare che i laboratori da esso accreditati partecipino a prove valutative o ad altri programmi di confronto, quando disponibili e appropriati, e che le azioni correttive siano effettuate quando necessario. Il numero minimo di prove valutative e la frequenza di partecipazione devono essere specificati in collaborazione con le parti interessate ed essere appropriati in relazione ad altre attività di sorveglianza.

# Le richieste specifiche di EA agli Enti di accreditamento

EA 2/10 - EA Policy for participation in National and International Proficiency Testing Activities

## RICHIEDE

- al paragrafo 4.1:  
Per restare nell'accordo multilaterale l'Ente di Accreditemento deve dimostrare di valutare la competenza tecnica dei laboratori accreditati anche mediante la soddisfacente partecipazione a proficiency test, nazionali e/o internazionali quando questi siano disponibili.
- Gli Enti di Accreditemento devono documentare la loro politica e le procedure adottate in confronto alle prove valutative interlaboratorio.
- Gli enti di accreditamento devono essere in grado di valutare, attraverso il processo di accreditamento, che la partecipazione dei laboratori da loro accreditati nei confronti interlaboratorio sia efficace e che, quando necessario, vengano intraprese azioni correttive.

# Definizioni e acronimi

Secondo EA 2/10 ed ISO Guide 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparison

- Prove valutative o Proficiency tests (PT): valutazione della prestazione di un laboratorio, utilizzando confronti interlaboratorio.
- Confronto interlaboratorio (ILC): organizzazione, esecuzione e valutazione di prove, su uno stesso campione o su campioni simili, da parte di due o più laboratori, secondo condizioni specificate.

# Tipologia dei confronti interlaboratorio

- Prove valutative: continua valutazione della competenza tecnica. Sono normalmente organizzate da organizzatori indipendenti.
- Studi collaborativi: convalida di un metodo di analisi.
- Studi (collaborativi) di certificazione: assegnano la migliore stima del valore vero di un parametro in un materiale di riferimento.
- Studi cooperativi (ring test o round robin exercise): valutazione sporadica della competenza del laboratorio. Sono normalmente organizzati da EA od APLAC oppure consistono in audit su misure e confronti bilaterali.

# Scopo dei confronti interlaboratorio ISO/IEC Guida 43-1

- a) Valutare le prestazioni di un laboratorio nell'effettuazione di una determinata misurazione e controllarne la validità nel tempo.
- b) Identificare i problemi del laboratorio correlati a questa misurazione (competenza del personale, taratura della strumentazione).
- c) Stabilire la validità e la comparabilità di nuovi metodi di misura e convalida di quelli routinariamente utilizzati.
- d) Fornire maggior sicurezza agli utilizzatori dei risultati.
- e) Identificare le differenze tra i laboratori.
- f) Stabilire le prestazioni di un metodo.
- g) Assegnare valori ai materiali di riferimento e stabilire la loro idoneità per particolari procedimenti.

# I campioni nel confronto interlaboratorio

(Guida EURACHEM 04 "Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories - 2000)

- 1) Lo stesso campione passa da un laboratorio all'altro.
- 2) Campioni presi a caso da uno stesso quantitativo omogeneo di materiale vengono inviati contemporaneamente ai laboratori che partecipano al PT.
- 3) I campioni di un materiale vengono suddivisi in parecchie parti. Ciascun laboratorio partecipante analizza una parte di ciascun campione (split sample testing).

# Tipologia delle determinazioni in un confronto interlaboratorio

(Guida EURACHEM Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories - 2000)

2 schemi principali:

- Misurano la competenza di un gruppo di laboratori ad effettuare una specifica determinazione, es piombo nel sangue.
- Misurano la competenza di un gruppo di laboratori ad effettuare particolari gruppi di analisi, es metalli in tracce per ICP/AES, componenti di un alimento mediante analisi HPLC, etc.

# Organizzazione dei confronti interlaboratorio

- Organizzatori indipendenti: il laboratorio che partecipa ha la responsabilità di verificarne la competenza (vedere anche procedure SINAL DG-0007 e PT-0003).
- EA, APLAC: il laboratorio viene scelto dall'Ente di Accreditamento.
- Confronti bilaterali: si valuta la competenza tecnica di un laboratorio in relazione a un materiale di riferimento certificato.

# Qualità delle prove valutative

- ISO/IEC Guide 43, Part 1:1997 The development and Operation of Proficiency Testing Schemes
- ILAC Guide G13 Guidelines for the Requirements of Providers of Proficiency Testing Schemes
- IUPAC 1993 (M.Thompson and R.Wood).The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories.Pure Appl.Chem.65,2123-2144-IUPAC Technical Report 2006

# IL LABORATORIO

## Partecipazione ai confronti interlaboratorio

(Procedura SINAL PT-0003 Prove valutative) 1/3

- Al fine di dimostrare la propria competenza tecnica e la conformità ai requisiti del punto 5.9 della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 i laboratori devono partecipare a un numero sufficiente di confronti interlaboratorio, del cui risultato l'organismo di accreditamento deve tener conto sia nella valutazione iniziale che per il mantenimento dell'accREDITAMENTO.

Nel caso di PT proposti da organizzatori indipendenti

- Il laboratorio ha la responsabilità di verificare la competenza dell'organizzatore.
- Il monitoraggio deve essere pianificato.
- La frequenza di partecipazione deve essere stabilita dal laboratorio in funzione dei rischi connessi ad eventuali risultati negativi.
- EA 02/10 stabilisce la frequenza minima di partecipazione per ciascuna disciplina in cui è divisa l'attività del laboratorio:
  - almeno una partecipazione prima dell'accREDITAMENTO;
  - una partecipazione in ciascuna delle maggiori sub discipline dello scopo di accREDITAMENTO del laboratorio entro il tempo che intercorre fra due successivi accREDITAMENTI, ovvero ogni 4 anni, tempo comunque riducibile in caso di eventi rilevanti, vedere note guida EA 02/10 (e comunque anche in funzione delle altre eventuali attività svolte fra quelle definite da ISO/IEC 17025 punto 5.9).

# IL LABORATORIO

## Partecipazione ai confronti interlaboratorio

(Procedura SINAL PT-0003 Prove valutative) 2/3

...in ragione di quanto esposto in precedenza emerge che:

- Il laboratorio deve partecipare almeno a un confronto interlaboratorio prima dell'accreditamento per **ciascuna disciplina** in cui è divisa l'attività del laboratorio.
- A regime, il laboratorio deve partecipare almeno a un confronto interlaboratorio relativo a ciascuna delle **subdiscipline maggiori** dopo l'accreditamento e prima della valutazione per il riaccreditamento (ovvero ogni 4 anni, tempo comunque riducibile in caso di eventi rilevanti, vedere note guida EA 02/10).

# IL LABORATORIO

## Partecipazione ai confronti interlaboratorio

(Procedura SINAL PT-0003 Prove valutative) 3/3

I laboratori **devono comunicare** al SINAL, con le tempistiche e i dati definiti da SINAL, **una sintesi dei risultati** della loro partecipazione ai confronti interlaboratorio.

- Ove non disponibili deve essere comunicato il **programma della partecipazione ai PT**, indicando oltre all'Ente organizzatore, le date previste per l'esecuzione ed il tipo di prova in oggetto specificando matrice, misurando e metodo di prova che verrà applicato.
- Nel caso di risultati non conformi il laboratorio deve trasmettere al SINAL sia la non conformità, sia i risultati della ripetizione
- Le prove per cui si è ottenuto un ulteriore esito negativo devono essere comunicate al SINAL che potrà sospendere l'uso del marchio per quella specifica prova.
- I laboratori devono inviare al SINAL una **sintesi dei risultati** relativi alla propria partecipazione ai confronti interlaboratorio e le eventuali azioni messe in atto a seguito dei risultati non conformi.
- I laboratori devono autorizzare, in fase contrattuale, l'ente organizzatore del confronto interlaboratorio a fornire i risultati relativi alla loro partecipazione al SINAL, qualora questi ne faccia richiesta.

# Suddivisione in discipline e subdiscipline

(Procedura SINAL PT-0003 Prove valutative)

- Il laboratorio deve suddividere le prove accreditate in maggiori discipline e subdiscipline.
- Ciascun laboratorio deve avere una sua classificazione.
- Il laboratorio dovrà documentare e giustificare le ragioni che lo hanno portato a una particolare classificazione.
- Per determinare una subdisciplina è necessario definire i prodotti, le proprietà e le tecniche di misura. I prodotti inclusi in una subdisciplina devono essere di natura equivalente. Possono essere incluse più proprietà, ma non più tecniche di prova.
- La partecipazione a un confronto interlaboratorio relativo a una subdisciplina verrà considerato sufficiente per valutare i risultati di tutte le prove accreditate che rientrano in quella subdisciplina.

# Esempi di subdiscipline definiti da Guida EA 2/10

Analisi ambientale: Suoli (rifiuti solidi, fanghi, concimi....)

Analisi ambientale: Acque (acque potabili, di scarico, di depurazione...)

Analisi ambientale: Aria (emissioni, immissioni..)

Matrice/Materiali di prova: parametri chimici

Matrice/Materiali di prova: parametri fisici

Matrice/Materiali di prova: prove non distruttive

Microbiologia

Altri esempi:

Spettrometria ICP: acque

Spettrometria ICP: alimenti

Spettrometria ICP: metalli

Inquinanti: residui pesticidi nei cibi, IPA nelle acque....

# Criteri per il piano di attività

(non deve essere frainteso con il programma della partecipazione ai PT)

Ottimizzazione dei costi in funzione del miglior compromesso fra esigenze della normativa e copertura di tutte le prove accreditate per poter, per ciascuna prova, convalidare i metodi utilizzati, l'incertezza, la taratura, garantire la riferibilità, la competenza del personale, il sistema completo del laboratorio.

# Punti da considerare nell'elaborazione del piano di attività ai PT

- Le richieste dell'Ente di Accreditemento, comprese quelle di EA e ILAC relative al numero minimo di partecipazioni.
- La qualità e la quantità delle misure già intraprese per garantire la qualità dei risultati, in special modo quelle che permettono di rilevare, tenere sotto controllo e quantificare le deviazioni della misura di un certo parametro.
- Le circostanze e le motivazioni proprie del laboratorio che possono portare a scostamenti dalla regolare frequenza di partecipazione nello schema scelto.
- La disponibilità di PT idonei per le prove accreditate del laboratorio.

# Piano di attività

Il piano di attività dovrebbe contenere:

nome del laboratorio;

numero di accreditamento;

data di emissione;

- I criteri che hanno portato alla classificazione delle discipline e subdiscipline
- La frequenza di partecipazione e i criteri della scelta
- Modalità di scelta dei PT
- Elenco dei PT a cui si intende partecipare o si partecipa
- Parametri analizzati
- Responsabile delle prove

- Le date per la loro esecuzione (arrivo dei campioni, spedizione dei risultati..)
- Periodicità
- Se in corso o no
- Azioni sostitutive quando un PT non è disponibile
- Risultati ottenuti
- Risultati della valutazione
- Utilizzo dei risultati
- Azioni correttive
- Valutazione della loro efficacia
- Azioni preventive
- Modulo di invio dei risultati all'Ente di Accreditamento

# Come reperire le informazioni sui PT

- Informazioni sugli organizzatori di PT sono reperibili sul sito SINAL, sulla banca dati EPTIS, su Internet.

# Affidabilità dell'organizzatore del PT

- L'Organizzazione che gestisce e fornisce il PT deve dare al laboratorio evidenza di operare in conformità ai requisiti della guida ILAC – G13, della ISO Guida 43-1 o di essere accreditato con riferimento a questi documenti

# Accreditamento dei fornitori di PT

Attualmente, in Europa, alcuni enti di accreditamento accreditano i fornitori di PT (si rammenta che non è ancora uno schema operante in regime di mutuo riconoscimento EA e che non esistono norme di riferimento oltre alle guide ISO).

L'accREDITAMENTO segue i documenti:

- ILAC G13 e ISO 43-1;  
spesso congiuntamente ai documenti:
- ISO/IEC17025 o ISO/IEC 17020 (Criteri generali per il funzionamento dei vari organismi che effettuano attività di ispezione).

# Requisiti di scelta di un PT

- Matrice (i campioni sono il più possibile simili a quelli routinariamente analizzati in laboratorio.)
- Parametri
- Metodi e tecniche applicabili
- Valore dei parametri (i valori assegnati ai parametri da determinare sono realistici e rappresentativi dei valori normalmente analizzati nel laboratorio).
- Costo
- Affidabilità dell'organizzatore del PT
- Accredimento dell'organizzatore del PT
- Lingua
- Numero di campioni
- Frequenza di invio (quando applicabile)
- Numero dei partecipanti
- Tipologia dei partecipanti
- Tempistica
- Modalità di assegnazione del valore di riferimento
- Statistica applicata
- Possibilità di più campioni per lo stesso valore del parametro
- Riunioni per la discussione dei risultati
- Guide tecniche
- Consulenze tecniche
- La riservatezza è assicurata.

# PT richiesti dal SINAL

- Il SINAL seleziona i laboratori che possono partecipare al PT organizzati da EA e APLAC in funzione del campo di applicazione.  
I laboratori scelti, a seconda delle indicazioni ricevute inviano i risultati al SINAL o all'organizzatore del PT.
- Gli ispettori tecnici, nel corso delle visite di valutazione possono richiedere un audit su misure quando sono disponibili materiali di riferimento certificati

# Istruzioni al Laboratorio

(ILAC G-13 2000 Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes)

Devono essere forniti al laboratorio gli obiettivi del PT, i campioni, quando necessario le istruzioni per la loro manipolazione e analisi, i tempi di attuazione (durata del circuito, invio campioni, tempi per la determinazione, invio risultati), le istruzioni per riportare i risultati,

Queste ultime devono comprendere:

- Il metodo analitico utilizzato
- Unità di misura
- Numero di cifre significative
- Numero di ripetizioni
- Devono inoltre essere forniti il codice di identificazione e le modalità di pubblicazione dei risultati

# Il rapporto finale

(ISO/IEC Guide 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1  
Development and operation of proficiency testing schemes 1996)

- Nome e indirizzo dell'organizzazione che ha condotto o coordinato lo schema
- Nome e ente di appartenenza delle persone coinvolte nella conduzione
- Data di emissione del rapporto
- Numero del rapporto e identificazione dello schema
- Descrizione dei materiali usati, loro preparazione e prove di omogeneità
- Numero di identificazione dei laboratori e loro risultati
- Riassunto dei risultati statistici e intervallo di accettabilità dei risultati
- Procedura utilizzata per assegnare il valore al riferimento
- Riferibilità e incertezza del valore assegnato
- Suddivisione eventuale per tecnica e metodo
- Commenti sulle prestazioni del laboratorio
- Eventuali suggerimenti per implementare lo schema
- Procedure usate per analizzare statisticamente i dati
- Indicazioni per interpretare i dati statistici
- Rappresentazioni grafiche dei risultati

# Scelta del metodo per l'assegnazione del valore al riferimento

- Dipende dalle caratteristiche /scopo dello schema.
- Deve tener conto di:
  - costi associati per l'organizzatore e i partecipanti;
  - efficacia dello schema;
  - eventuali requisiti cogenti per la coerenza dei risultati con quelli di laboratori di riferimento o altre organizzazioni;
  - la necessità di utilizzare valori assegnati in modo indipendente per verificare lo scostamento sistematico dell'intera popolazione di laboratori osservati,
  - requisiti particolari per la riferibilità a valori di riferimento specificati

# Valore assegnato al riferimento

(ISO/IEC Guide 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1  
Development and operation of proficiency testing schemes 1996)

- Valore di consenso tra i partecipanti: la media o la mediana di tutti i risultati dei partecipanti, dopo eliminazione dei valori anomali.
- Valore di consenso tra laboratori esperti.
- Valore ottenuto da un laboratorio esperto.
- Valore ottenuto con metodi assoluti.
- Materiale di riferimento certificato.

# Valutazione dei risultati

(ISO/IEC Guide 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1  
Development and operation of proficiency testing schemes 1996)

- Scostamento rispetto al valore di riferimento accettato  $(x-X)$
- Scostamento percentuale  $[(x-X)/X] \cdot 100$
- Percentile o classificazione ordinata
- Scostamento elaborato  $(x-X)^2$
- z score dove  $z = (x-X)/s$  e  $s$  è una stima della variabilità. ( $X$  e  $s$  possono derivare dai risultati dei partecipanti o stabiliti dall'organizzatore del PT)
- $En = |x-X| / \sqrt{(U_{lab}^2 + U_{ref}^2)}$  dove  $U_{lab}$  è l'incertezza dei risultati dei partecipanti e  $U_{ref}$  è l'incertezza del valore assegnato
- Z score cumulativi

# Criteri per la scelta di s

- Stato dell'arte → Es:scarto tipo osservato in esercizi simili,
- Scarto tipo dei risultati di laboratori di riferimento
- Requisiti di legge
- Idoneità per lo scopo
- Scarto tipo calcolato in base all'equazione di Horwitz:  $RSD_R = 2^{(1-0,5 \times \log C)}$

# Z'score

(ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons)

- Tiene conto dell'incertezza del valore atteso
- $Z' = (x - X) / \sqrt{(s^2 + u_x^2)}$

Dove  $u_x$  è l'incertezza del valore assegnato

# Valori di Z score

(ISO/IEC Guide 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1  
Development and operation of proficiency testing schemes 1996)

- $-2 < z < +2$  Accettabile
- $2 < |z| < 3$  Questionabile. Il laboratorio dovrebbe verificare il proprio operato
- $|z| > 3$  Non accettabile. Sono necessarie verifiche ed azioni correttive
- Nuova tendenza:  $z = (x - X) / U_{ffp}$  dove  $U_{ffp}$  è l'incertezza richiesta dall'utilizzatore finale

$$E_n$$

$$E_n = |x - X| / \sqrt{(U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2)}$$

- $E_n < 1$  risultato soddisfacente
- $E_n > 1$  risultato non soddisfacente
- L'incertezza del riferimento può falsare per un laboratorio i risultati del PT

# Utilizzo dei risultati

- L'analisi dei risultati dei circuiti deve essere parte del riesame del sistema di gestione della qualità.
- Il laboratorio deve dimostrare di tener conto dei risultati dei circuiti implementando le azioni preventive e correttive necessarie, in caso di risultati non conformi (deve essere definito un opportuno periodo di osservazione dell'efficacia dell'azione correttiva).
- Il laboratorio deve tener conto dei risultati dei circuiti per l'analisi delle linee di tendenza.
- Ove applicabile, i risultati possono essere utilizzati per misurare l'efficacia del miglioramento del sistema qualità.

# Azioni correttive

## Partecipazione sporadica

(Guida EURACHEM Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories - 2000)

- Giudizio dell'organizzatore
- Ricalcolo dello z score usando per  $X$  solo la media dei laboratori che utilizzano lo stesso metodo o tecnica
- Ricalcolo dello z score utilizzando per  $s$  un valore consono agli utilizzatori di quella metodologia
- Valutare la propria incertezza e quella del riferimento

# Azioni correttive

## Frequenza di partecipazione

- Metodi grafici (carte di controllo di tipo Shewhart, carte multiple)
- Punteggi cumulativi derivati dai singoli valori di z score ottenuti nel tempo per un dato misurando determinato con la stessa procedura analitica
- Punteggi cumulativi dati dalla somma dei quadrati degli z score

Non è appropriato cumulare z score relativi a misurandi diversi o ottenuti con metodi diversi.

# Z scores cumulativi

(Royal Society of Chemistry 2004 - Analytical methods Committee n° 16 - April 2004)

**Esempio A** (RSZ: rescaled sum of Z scores)

$$RSZ = \sum_i z_i / \sqrt{n} \quad z = 1.5, 1.5, 1.5, 1.5$$

RSZ=3 Azione preventiva.

RSZ potrebbe cancellare due larghi Z scores di opposto segno.

**Esempio B**

Carta j (o a "zona")	valori numerici		
$z > 3$	$j = 8$	$z = 1.5, 1.2, 1.5, 1, 1$	$j = 2 + 2 + 2 + 2$
$2 < z < 3$	$j = 4$	$j = 8$ Azione preventiva	
$1 < z < 2$	$j = 2$		
$-1 < z < 1$	$j = 0$		
$-2 < z < -1$	$j = -2$		
$-3 < z < -2$	$j = -4$		
$z < -3$	$j = -8$		

# Guida per attivare azioni correttive

(Guida EURACHEM Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories - 2000)

- $Z > 3$  in un PT per una misurazione importante del laboratorio
- $Z > 2$  in un PT per tre parametri correlati fra loro
- Dopo due consecutivi  $z > 2$  per lo stesso parametro
- $Z < 2$  ma tendenza verso valori insoddisfacenti

# Gestione dei risultati non accettabili

(Guida EURACHEM Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories - 2000)

Verifica delle cause:

Registrazione dei campioni

Campioni di controllo

Conservazione, manipolazione e trattamento dei campioni di analisi e controllo

Reagenti

Materiali di riferimento

Calcoli

Diluizioni

Tarature

Limiti dell'analisi

Apparecchiature

Manutenzioni

Addestramento

Ambiente

Trascrizione dei risultati

.....

Reclami

Influenza sui risultati forniti ai clienti

Azione correttiva

Verifica dell'efficacia dell'azione correttiva

# Aspetti educativi

- Gli aspetti educativi non sono un sottoprodotto ma un aspetto importante del PT.
- Gli organizzatori dovrebbero fornire PT in linea con le esigenze del mercato.
- I laboratori non dovrebbero impiegare per la loro esecuzione solo gli operatori più esperti.
- I reagenti, i campioni di controllo, le apparecchiature, le condizioni ambientali e gli altri elementi che concorrono al risultato di prova, devono essere le stesse delle analisi di routine.
- Dovrebbe essere incoraggiato l'utilizzo di nuove apparecchiature e metodi.
- Importanza del rapporto finale.

Sintesi delle informazioni richieste da SINAL ai laboratori (modulo in forma tabellare implementato dal singolo laboratorio) con invio in coincidenza del proprio Riesame della Direzione e comunque in occasione di primo accreditamento, estensioni e rinnovo di accreditamento.

- Identificazione del laboratorio (nome+codice e sigla SINAL)
- Ente organizzatore del confronto
- Nome e/o codice identificativo del confronto
- Scopo del confronto
- Misurando oggetto del confronto (specificando se sia in previsione di primo accreditamento/estensione/rinnovo accreditamento oppure già accreditato)
- Frequenza del confronto
- Data di esecuzione
- Disciplina o subdisciplina (matrice, tecnica di prova) in accreditamento, metodo di prova in accreditamento
- Z score e/o valutazione ottenuti dall'ente organizzatore
- Eventuali azioni messe in atto a seguito di (eventuali) risultati non conformi

# Equivalenza di giudizio

- Quando per le stesse tipologie analitiche esistono più circuiti nello stesso paese o in paesi diversi, ciascuno operante con proprie modalità, lo stesso laboratorio potrebbe essere giudicato in maniera diversa in diversi circuiti.
- Comparability of the Operation and Evaluation protocols of European Proficiency Testing schemes in the chemistry sector (COEPT)  
Accordo di massima tra gli schemi europei operanti nello stesso settore per quanto riguarda la gestione dei risultati. Differenze nella gestione dei campioni.

# Gli ispettori e i PT

(Procedura SINAL PT-0003 Prove valutative - Proficiency testing)

- Il SINAL fornisce all'ispettore tecnico prima della visita di valutazione i risultati della partecipazione ai confronti interlaboratorio forniti dal laboratorio.
- L'ispettore tecnico dovrà tenere conto di questi dati sia nella fase di campionamento prove che in verifica.
- L'ispettore tecnico non deve tenere conto solo dei risultati di Z score, ma anche delle altre indicazioni derivanti dal confronto interlaboratorio (calcolo dell'incertezza di misura, la tecnica applicata, i materiali esaminati, ...).
- L'ispettore tecnico deve tener conto delle circostanze (risultati degli altri laboratori, tipo di analisi, la frequenza di risultati erronei, ...).
- L'ispettore tecnico deve porre estrema attenzione alle azioni correttive e alla verifica dei miglioramenti.

# La politica del SINAL

Emissione della procedura PT-0003 Prove Valutative (Proficiency Testing):

- Introduzione
- Definizioni e acronimi
- Differenti tipi di confronti interlaboratorio
- Partecipazione ai confronti interlaboratorio
- Identificazione dei settori e delle tecniche di prova

Partecipazione fin dal 1996 ai confronti interlaboratorio internazionali

Partecipazione al gruppo consultivo europeo EEE-PT

# EEE-PT

## Ea-Eurachem-Eurolab

- Selezione , utilizzo, interpretazione dei PT
- Accredитamento e riconoscimento dei fornitori di PT
- Armonizzazione dell'uso dei PT da parte di AB
- Frequenza di partecipazione
- Esiti dei PT e sorveglianza dei laboratori
- Incertezza di misura
- Aspetti educativi

## Cooperazione con EPTIS

# ILAC - PT

## ILAC Proficiency Testing Consultative Group (PTCG)

- Richiesta a ISO di rivedere ISO Guide 43
- ILAC G13 e ISO Guide 43 ,documenti base per l'accreditamento dei fornitori di PT
- Revisione di ILAC G13
- Omogeneità, stabilità, trasporto dei campioni
- PT per dimostrare la competenza tecnica dei laboratori e per dare fiducia agli utilizzatori
- Accesso degli Enti di accreditamento ai risultati del PT.
- Azioni punitive o solo correttive
- Mutui riconoscimenti dei fornitori di PT
- Valore educativo dei PT



# Materiali di riferimento certificati

# Terminologia associata con i materiali di riferimento

Il VIM elenca 12 termini associati con materiali usati per definire, realizzare, conservare o riprodurre un unità o un valore di una quantità tali da servire come riferimento:

- 1) Campione materiale
- 2) Campione (di misurazione)
- 3) Campione di misura internazionale
- 4) Campione di misura nazionale
- 5) Campione primario
- 6) Campione secondario
- 7) Campione di riferimento
- 8) Campione di lavoro
- 9) Campione di trasferimento
- 10) Campione viaggiante
- 11) Materiale di riferimento
- 12) Materiale di riferimento certificato

# Termini e definizioni (derivate da Guida VIM)

## Campioni di riferimento 1/2

- Campione materiale: dispositivo destinato a riprodurre o fornire in modo permanente durante il suo impiego uno o più valori noti di una determinata grandezza, ad esempio: peso per bilancia, recipiente graduato (ad uno o più valori, con o senza scala), materiale di riferimento, pila campione, campione di resistenza, d'induttanza o di capacità, blocchetti piano paralleli, generatore campione di segnali.
- Campione (di misurazione): campione materiale, strumento per misurazione materiale di riferimento o sistema di misurazione destinato a definire, realizzare, conservare o riprodurre una unità o più valori di una grandezza per essere utilizzata come campione di riferimento, ad esempio campione di massa da 1 kg, resistore campione da 100  $\Omega$ , amperometro campione, campione di frequenza al cesio, elettrodo di riferimento all'idrogeno, soluzione di riferimento di cortisone in siero umano di concentrazione certificata.
- Campione di misura internazionale: campione riconosciuto attraverso un accordo internazionale per servire a livello internazionale come base per l'assegnazione di valori ad altri campioni della grandezza in esame.
- Campione nazionale: campione riconosciuto con una decisione ufficiale nazionale per servire come base per fissare, in una nazione, il valore di tutti gli altri campioni della grandezza in questione.

# Termini e definizioni (derivate da Guida VIM)

## Campioni di riferimento 2/2

- Campione primario: campione che è designato o largamente riconosciuto come presentante le migliori qualità metrologiche e il cui valore è accettato senza riferimento ad altri campioni della stessa grandezza. La nozione di campione primario è valida sia per le unità di base sia per quelle derivate.
- Campione secondario: campione il cui valore è assegnato per confronto con un campione primario della stessa qualità.
- Campione di riferimento: campione, generalmente della migliore qualità metrologica disponibile in un dato luogo o in una data organizzazione, da cui sono derivate le misure ivi eseguite.
- Campione di lavoro: campione, generalmente tarato rispetto a un campione di riferimento, che è usato correntemente per tarare o controllare campioni materiali o strumenti per misurazione o dei materiali di riferimento.
- Campioni di trasferimento: è un campione usato come tramite per confrontare campioni.
- Campione viaggiante: è un campione, talvolta di costruzione speciale, destinato al trasporto fra diverse località.

Termini e definizioni (derivate da Guida ISO REMCO n° 30)

## Materiale di riferimento

- Precedente definizione

Materiale o sostanza per la quale una o più proprietà sono sufficientemente ben stabilite da essere usata per la taratura di uno strumento, per la valutazione di un metodo di misurazione o per l'assegnazione di valori ai materiali.

- Nuova definizione:

Materiale o sostanza i cui valori di una o più proprietà sono sufficientemente **omogenei** e ben stabiliti da essere impiegati nella taratura di uno strumento, per la valutazione di un metodo di misurazione o per l'assegnazione di valori ai materiali.

Termini e definizioni (derivate da Guida ISO REMCO n° 30)

## Materiale di riferimento certificato

- Precedente definizione

Materiale di riferimento con uno o più valori di sue proprietà certificati con un procedimento tecnicamente valido, accompagnato da, o riconducibile a un certificato o a un'altra documentazione emessa da un ente di certificazione.

- Nuova definizione:

Materiale di riferimento, accompagnato da un **certificato**, i cui valori di una o più proprietà sono **certificati** da un procedimento che stabilisce la **riferibilità** ad una accurata realizzazione dell'unità nella quale i valori delle proprietà sono espressi e per cui ciascun valore certificato è accompagnato da una **incertezza** con un livello di fiducia stabilito.

# Termini e definizioni (derivate da Guida EA/4-10)

## Settore microbiologico

- Colture di riferimento (reference cultures): colture di microorganismi ottenute da una raccolta riconosciuta nazionale o internazionale (ad esempio ceppi batterici con riferibilità nota).
- Scorte di riferimento (reference stock): sub-colture di riferimento ottenute con riferibilità a coltura di riferimento (vedi sopra).
- Colture di lavoro (working cultures o working stock): subculture di microorganismi ottenute dalle scorte di riferimento per l'uso su base routinaria (UNI ENV ISO 11133-1:2002 suggerisce una durata settimanale della coltura di lavoro).

Termini derivati da European network of forensic science institute (ENFSI)

## Raccolte di riferimento, banche dati

- 1) Raccolte di riferimento: raccolte di materiali stabili, sostanze, oggetti o manufatti con proprietà o di origine conosciute che possono essere utilizzate per la determinazione di proprietà o per individuare articoli sconosciuti.
- 2) Banche dati: raccolta di informazioni in formato elettronico che sono conservate sistematicamente e utilizzate per:
  - fornire informazioni sulla possibile origine di oggetti o sostanze trovati in situazioni lavorative;
  - fornire informazioni statistiche per aiutare nell'interpretazioni di ritrovamenti probanti.

# Materiali e campioni

- I materiali di riferimento intervengono spesso nella realizzazione dei campioni delle unità S.I di base e derivate.

## **Esempio**

Scala pratica internazionale della temperatura:

- Capacità termica: allumina
- Secondo: cesio 133
- Tutti i materiali di riferimento certificati sono da considerarsi dei campioni di misurazione

# Tipologie di materiali di riferimento

- Sostanze pure caratterizzate per la purezza chimica e/o per la presenza di impurezze.
- Le soluzioni di riferimento e le miscele di gas, generalmente preparate con metodi gravimetrici da sostanze pure ed utilizzate per la taratura della strumentazione.
- I materiali di riferimento in matrice, caratterizzati per la composizione di un costituente. Questi materiali possono essere preparati da matrici che contengono il componente di interesse o dalla preparazione di miscele sintetiche.
- Materiali chimico fisici caratterizzati per alcune proprietà quali punti di fusione, viscosità, densità ottica, ecc.
- Oggetti di riferimento o manufatti caratterizzati per proprietà funzionali quali odore, colore, sapore, numero di ottani, durezza, punto di infiammabilità. Questa tipologia di materiali di riferimento include anche i campioni caratterizzati per proprietà che spaziano da tipo di fibre o campioni microbiologici.

# Proprietà dei materiali di riferimento

- I materiali di riferimento certificati immagazzinano e conservano nel tempo, fino alla loro **data di scadenza**, indipendentemente dal luogo ove vengono utilizzati, fatte salvo le prescrizioni di **conservazione e impiego**, i valori assegnati alle proprietà certificate, assicurando così la **referibilità** nel tempo e nello spazio.

# Utilizzo dei MRC (materiali di riferimento certificati)

- Taratura della strumentazione
- “Taratura” dei metodi (ex calibrazione dei metodi usata da guide UNICHIM)
- Validazione dei metodi
- Validazione delle fasi di conservazione e preparazione del campione
- Stima dell’incertezza dell’intero processo analitico
- Valutazione accuratezza
- Valutazione riproducibilità
- Riferibilità
- Individuazione errori sistematici
- Assicurare la qualità dei risultati di prova

# Parametri da considerare nella scelta di un MRC

- Matrice
- Struttura
- Forma geometrica
- Costituenti della matrice
- Valori assegnati ai parametri di interesse
- Incertezza dei valori assegnati
- Quantità
- Stabilità
- Omogeneità
- Esistenza e contenuto del certificato
- Condizioni di conservazione e manipolazione

# Contenuto di un etichetta di CRM (non va confuso con il certificato del CRM)

Le informazioni contenute nell'etichettatura del materiale di riferimento CRM, dovrebbero servire soltanto a identificare il materiale e dovrebbero essere limitate al:

- nome del produttore;
- nome del materiale di riferimento;
- il codice di identificazione del lotto di produzione e il codice di identificazione (catalogo) del produttore;
- informazioni e prescrizioni circa salute e sicurezza.

Non dovrebbero essere inseriti i valori delle proprietà certificate per evitare l'utilizzo del materiale senza il relativo certificato (che quindi deve essere sempre rapidamente disponibile).

# Informazioni sul certificato del materiale di riferimento

- La quantità di informazioni che devono essere incluse in un certificato del materiale di riferimento dipende dalla esistenza e disponibilità del relativo rapporto di certificazione.

Se è disponibile il rapporto di certificazione, la quantità di informazioni sul certificato del materiale di riferimento può essere limitata.

- Il rapporto di certificazione include anche il rapporto di prova.

# Contenuto di un certificato di CRM 1/3

## INFORMAZIONI CHE DOVREBBERO ESSERE CONTENUTE IN UN CERTIFICATO DI CRM 1/2

- NOME E INDIRIZZO DELL'ORGANIZZAZIONE CERTIFICANTE
- TITOLO DEL DOCUMENTO (es. certificato di analisi del CRM, talvolta comprensivo di stato del certificato, provvisorio o definitivo)
- NOME DEL MATERIALE (es: Aflatoxin M1 in whole milk powder – medium level)
- NUMERO DEL CAMPIONE E/O DEL LOTTO (talvolta comprensivi del codice di identificazione, o catalogo, del produttore)
- DESCRIZIONE DEL MATERIALE DI RIFERIMENTO (es. materiale in forma gassosa fornito in bombole di acciaio alla pressione di..., disponibilità di altre forme/dimensioni; origine del materiale di riferimento, nome dell'organizzazione che eventualmente ha fornito/preparato il materiale)
- INDICAZIONE DELL'USO FINALE
- ISTRUZIONI PER L'USO, PER IL TRASPORTO E L'IMMAGAZZINAMENTO
- SICUREZZA
- GRADO DI OMOGENEITÀ (comprensivo del metodo di valutazione della omogeneità)

# Contenuto di un certificato di CRM 1/3

## INFORMAZIONI CHE DOVREBBERO ESSERE CONTENUTE IN UN CERTIFICATO DI CRM 2/2

- VALORI NUMERICI ASSEGNATI ALLE GRANDEZZE CERTIFICATE (compresivi di tecniche di misura utilizzate nella certificazione e procedura seguita per il calcolo dei valori numerici assegnati)
- INCERTEZZA ASSOCIATA AI VALORI ASSEGNATI
- RIFERIBILITA'
- VALORI OTTENUTI DAI SINGOLI LABORATORI O DAI SINGOLI METODI (nel certificare il materiale, con i nomi degli analisti, ricercatori, laboratori partecipanti)
- VALORI NUMERICI DELLE PROPRIETÀ SECONDARIE
- DATA DI CERTIFICAZIONE E DATE DI EVENTUALI REVISIONI
- PERIODO DI VALIDITA' DEL CERTIFICATO
- NOME DEL RESPONSABILE DELL'EMISSIONE DEL CERTIFICATO PER L'ORGANIZZAZIONE CERTIFICANTE ED EVENTUALE SUA FIRMA
- ULTERIORI INFORMAZIONI (RAPPORTO DI CERTIFICAZIONE, EVENTUALMENTE DISPONIBILE ANCHE SU RICHIESTA)

# Contenuto di un certificato di CRM 3/3

## INFORMAZIONI MINIME

CHE DEVONO COMUNQUE ESSERE CONTENUTE IN UN CERTIFICATO DI CRM

- NOME E INDIRIZZO DELL'ORGANIZZAZIONE CERTIFICANTE
- NOME DEL MATERIALE (es: Aflatoxin M1 in whole milk powder – medium level)
- NUMERO DEL CAMPIONE E/O DEL LOTTO (talvolta comprensivi del codice di identificazione, o catalogo, del produttore)
- DESCRIZIONE DEL MATERIALE DI RIFERIMENTO (es. materiale in forma gassosa fornito in bombole di acciaio alla pressione di..., disponibilità di altre forme/dimensioni; origine del materiale di riferimento, nome dell'organizzazione che eventualmente ha fornito/preparato il materiale)
- INDICAZIONE DELL'USO FINALE
- ISTRUZIONI PER L'USO, PER IL TRASPORTO E L'IMMAGAZZINAMENTO
- SICUREZZA
- VALORI NUMERICI ASSEGNATI ALLE GRANDEZZE CERTIFICATE (compresivi di tecniche di misura utilizzate nella certificazione e procedura seguita per il calcolo dei valori numerici assegnati)
- INCERTEZZA ASSOCIATA AI VALORI ASSEGNATI
- PERIODO DI VALIDITA' DEL CERTIFICATO

# Contenuto del rapporto tecnico

- Introduzione
- Elenco dei laboratori partecipanti
- Preparazione del materiale
- Studi di omogeneità, Studi di stabilità,
- Metodi analitici
- Tecniche e discussione statistica
- Valori certificati
- Valori indicativi
- Istruzioni per l'uso
- Rappresentazione grafica e tabella relativa ai singoli valori ottenuti
- Tabella relativa ai singoli valori ottenuti per i valori indicativi

# Contenuto minimo della documentazione formale delle raccolte e delle banche dati di riferimento

- Scopo
- Campo di applicazione e contenuto
- Origine dei dati
- Loro autenticazione/convalida
- Ogni conosciuta limitazione o restrizione
- Formati per la raccolta e conservazione
- Processi di aggiornamento e mantenimento delle modalità di verifica
- Protocolli per l'accesso e l'utilizzo
- Sistema di qualità
- Sicurezza, considerazioni sulla loro manipolazione
- Loro collocazione e identificazione
- Nome della persona responsabile per la loro gestione
- Gestione per mantenere la loro pertinenza e efficacia
- Aspetti legali e commerciali

Esempi di materiali di riferimento

## Garanzia di qualità per le raccolte e le banche dati di riferimento

- I contenuti delle raccolte di riferimento dovrebbero essere autenticati attraverso la documentazione della loro origine.
- Le informazioni contenute nelle banche dati dovrebbero essere autenticate attraverso la documentazione della loro origine, rispondere a criteri minimi di qualità indicati dall'autore della banca dati, convalidati per l'accuratezza della trascrizione dei nuovi inserimenti e verificabili per eventuali manipolazioni.

Sia le raccolte di riferimento e sia le banche dati dovrebbero essere dotate di una documentazione formale che ne attesti la qualità.

# Council Committee on Reference Materials of the International Organization for Standardization ISO REMCO

- E' stato istituito nel 1976, per volere dei produttori di RM
- Attualmente è articolato in sette gruppi di lavoro:
  - WG 3 Classificazione
  - WG 4 Trasporto e distribuzione
  - WG 6 Promozione
  - WG 8 Guida su Quality control materials
  - WG 9 Revisione della Guida 33 Uso dei materiali di riferimento certificati
  - WG 10 Revisione della Guida 30 Termini e definizioni usate in relazione ai materiali di riferimento
  - WG ad hoc Riferibilità

# Scopo di ISO REMCO

- Armonizzazione e promozione dei materiali di riferimento certificati,
- Produzione e applicazione

In particolare:

- 1) formulare le definizioni concernenti i MR, stabilendo le categorie, i livelli, le classificazioni per l'utilizzo da parte di ISO;
- 2) disciplinare gli argomenti inerenti i MR;
- 3) formulare i criteri per la scelta delle fonti da citare nei documenti ISO, includendo gli aspetti legali;
- 4) preparare linee guida per i comitati tecnici per i riferimenti ai MR;
- 5) proporre, quando necessario, le azioni sui MR, da intraprendere in ambito ISO;
- 6) trattare con le altre organizzazioni internazionali tutti gli argomenti di competenza del Comitato e consigliare il Technical Management Board sulle azioni da intraprendere.

# Guide REMCO sui materiali di riferimento

- ISO Guide 6 - Mention of reference materials in International Standards - incorporata, come Allegato 2c, nel Febbraio 1980, nella Direttiva ISO per il lavoro tecnico.
- ISO Guide 30 - Terms and definition used in connection with reference materials - 1999 (definisce i termini da attribuire ai materiali che sono usati come MR o MRC).
- ISO Guide 31 - Reference Materials. Contents of certificates and labels - 2000 (fornisce le informazioni per la preparazione dei certificati necessarie per l'uso dei MR).
- ISO Guide 32 - Calibration of chemical analysis and uses of certified reference materials -1997 (fornisce raccomandazioni metrologiche da applicare alle analisi chimiche e alle prove sui materiali).
- ISO Guide 33 - Uses of certified reference materials - 2000 (descrive come utilizzare i CRM nei diversi settori e i criteri per la valutazione della precisione di un processo di misura che richiede l'uso di CRM).
- ISO Guide 34 - General requirements for the competence of reference materials producers - 2000 (definisce le linee guida per la produzione di MR in sistema di qualità).
- ISO Guide 35 - Certification of reference materials - General and statistical principles - 2006 (descrive i principi generali e statistici per la certificazione dei RM e le regole per la valutazione dell'incertezza).

# Accreditamento dei produttori di materiali di riferimento

Attualmente, in Europa, alcuni enti di accreditamento accreditano i produttori di MRC (si rammenta che non è ancora uno schema operante in regime di mutuo riconoscimento EA e che non esistono norme di riferimento oltre alle guide ISO).

L'accREDITAMENTO segue i documenti:

- ILAC

ILAC G-12:2000 → General requirements for the competence of reference materials producers

- ISO REMCO

ISO Guide 34:2000 → Quality system guidelines for the production of reference materials

# Reperimento dei MRC

- Banca dati COMAR
- VIRM (Virtual Institute for Reference Materials)
- INTERNET
- EC-IRMM (Unione Europea, ex BCR)
- NIST (USA)
- LGC (UK)