

“SIX SIGMA” E QUALITÀ ANALITICA NEL LABORATORIO MULTISITO

PER IL CONTROLLO DEI PROCESSI ANALITICI, IL LABORATORIO MULTISITO DI ARPA EMILIA-ROMAGNA HA SPERIMENTATO L'USO DELLA METODOLOGIA “SIX SIGMA” SECONDO UNO SPECIFICO PERCORSO DI VERIFICA DELLE PROVE ESEGUITE NEI PROPRI LABORATORI. IL CIRCUITO DI INTERCALIBRAZIONE SPERIMENTATO PER LE ACQUE PUÒ ESSERE ESTESO AD ALTRE MATRICI.

Secondo la politica della qualità di Arpa Emilia-Romagna, volta a offrire un servizio mirato alla tutela dell'ambiente e della salute operando secondo elevati standard di qualità, la Direzione ha scelto di seguire un percorso di accreditamento, secondo un modello di *laboratorio multisito*, in conformità a quanto richiesto dalla norma UNI EN ISO/IEC 17025:2005. Fra i requisiti richiesti l'obbligo per il laboratorio di verificare l'*accuratezza*¹ delle analisi eseguite effettuando con una cadenza almeno annuale un controllo di qualità analitico esterno attraverso la partecipazione a *Proficiency Test* (PT). Tali test sono “esercizi analitici” a cui i laboratori interessati possono partecipare richiedendo matrici con uno o più analiti a concentrazione nota a opportuni fornitori (PT *provider*) che operano generalmente su scala internazionale. La partecipazione ai PT si esaurisce con il ricevimento di un “punteggio”

denominato *z-score*, che si limita alla performance del laboratorio nel momento specifico dell'analisi. Ne consegue una valutazione puntuale della concentrazione degli analiti difficilmente collegabile con le medesime analisi eseguite da laboratori diversi e in momenti successivi. Questa condizione determina situazioni in cui laboratori di provata esperienza e competenza, forniscono risultati non conformi dovuti a fattori interni che risultano essere difficilmente controllabili se non sono monitorati con continuità. Alla luce di questo si è ritenuto opportuno individuare un diverso percorso di verifica delle prestazioni del Laboratorio Multisito al fine di verificare il grado di allineamento dei laboratori che operano su matrici comuni. Tale percorso è stato sviluppato sulla base di metodologie di largo utilizzo quali il percorso DMAIC (*Define Measure Analyze Improve & Control*) e le metodologie *six-sigma*² utilizzate

dal mondo industriale per migliorare la qualità dei prodotti e dei servizi erogati e tenere sotto controllo la variabilità che ne è il fattore limite. Il nuovo approccio ha permesso di mettere a confronto le competenze di ciascun laboratorio a beneficio di tutti; di rispettare le esigenze dettate dalla norma UNI EN ISO 17025/2005, e di individuare e di dotare ciascun laboratorio di un percorso di validazione personalizzato che utilizza carte di controllo costruite sulla base delle competenze del Laboratorio Multisito. Lo schema di *figura 1* rappresenta il circuito di intercalibrazione proposto al gruppo di laboratori che effettua il controllo della matrice acqua. La linea tratteggiata rappresenta il Laboratorio Multisito che ha analizzato *n* campioni inviati a cadenza trimestrale (*n* = 4 invii) agli *m* laboratori coinvolti nella sperimentazione. A ciascuna sede è stato chiesto di analizzare in triplo un gruppo di analiti scelti fra i parametri chimico/fisici di base (pH, durezza, cloruri, nitrati, calcio ecc.).

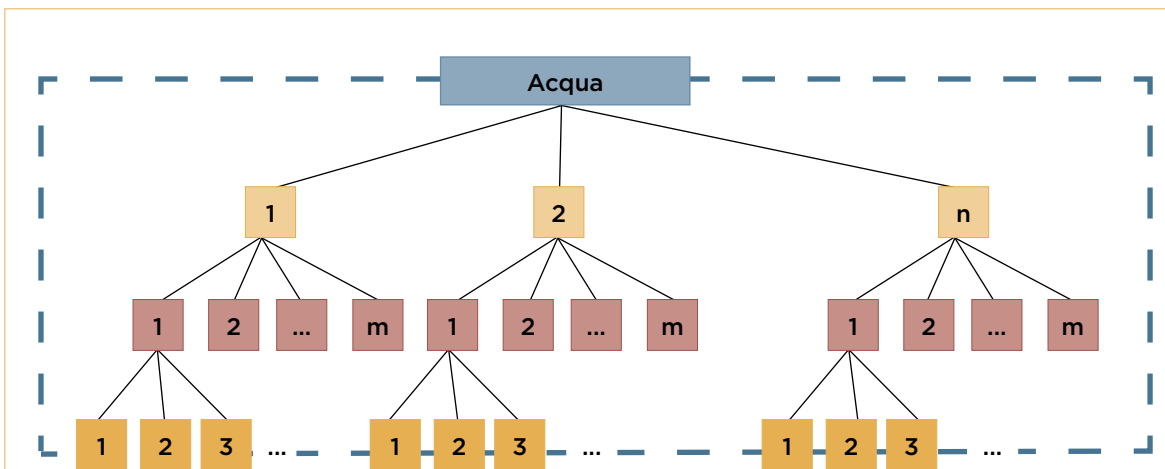


FIG. 1
LABORATORIO MULTISITO, INTERCALIBRAZIONE

Procedura del percorso analitico adottata dal Laboratorio Multisito di Arpa Emilia-Romagna.

La normale procedura seguita dal Laboratorio Multisito (tratto blu) in un percorso analitico prevede l'analisi eseguita su *n* invii della medesima matrice (giallo) agli *m* laboratori (rosso) in un determinato intervallo di tempo. In corrispondenza di ciascun invio, l'esecuzione in triplo di ogni analisi (arancio) effettuata da un unico operatore, fornisce un'indicazione dei limiti di ripetibilità del singolo laboratorio; la riproposizione in tempi successivi, del medesimo gruppo di determinazioni, permette di evidenziare i limiti di riproducibilità fra le diverse sedi laboratoristiche.

FIG. 2
LABORATORIO
MULTISITO, CARTE
DI CONTROLLO

Le carte di controllo utilizzate per il monitoraggio della ripetibilità e della riproducibilità utilizzate nel corso dell'esperimento.

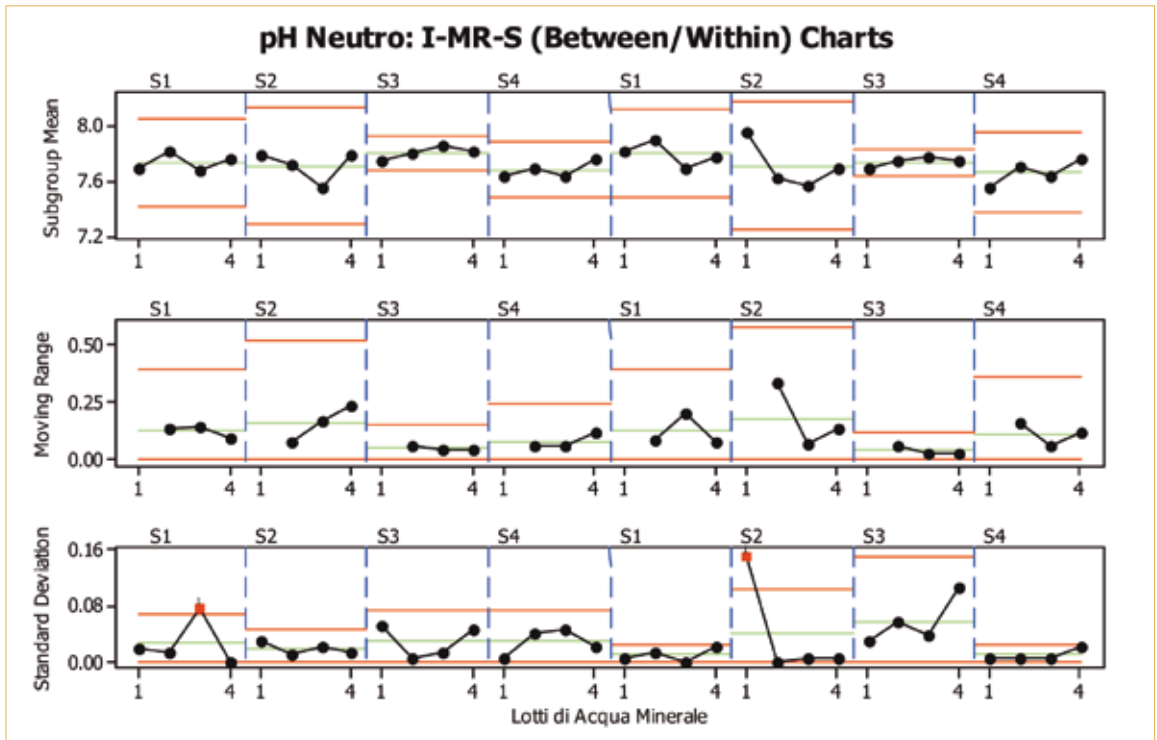
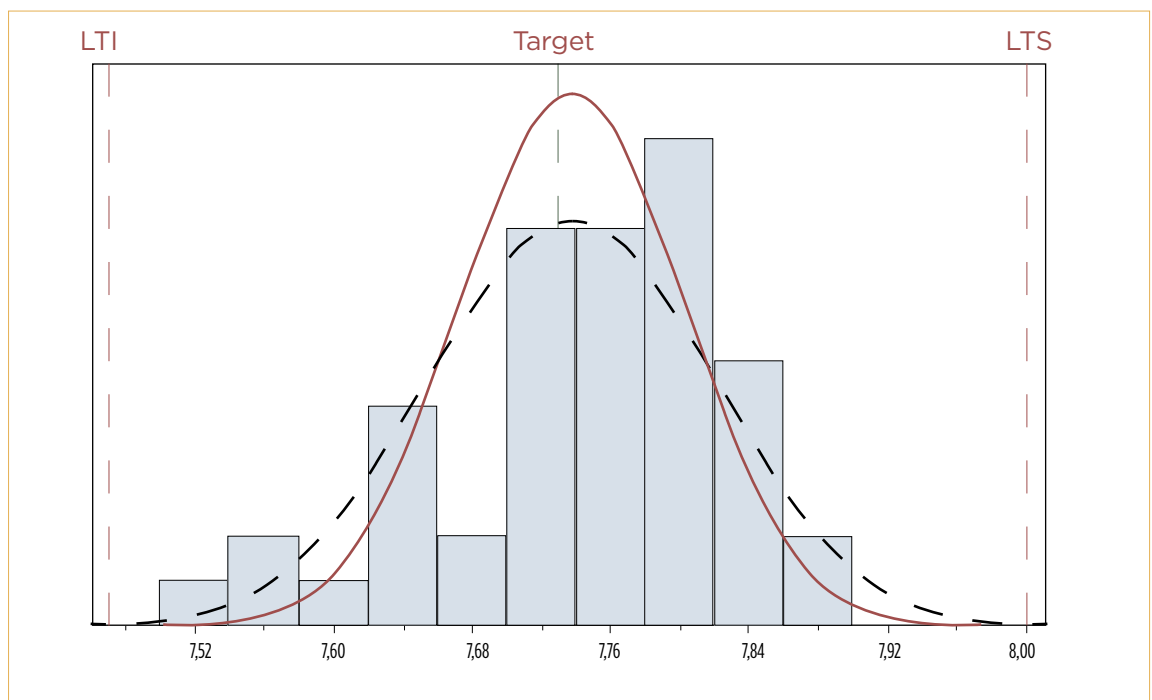


FIG. 3
LABORATORIO
MULTISITO,
CAPACITÀ
DI PROCESSO

La Capacità di processo del Laboratorio Multisito fornisce una stima della performance analitica dell'intera rete laboratoristica.

Legenda:
- - - Lab. Multisito
— Singolo lotto



Per dare un carattere di generalità al percorso di validazione proposto, si è deciso di avvalersi di una matrice non certificata; più precisamente, di utilizzare le acque minerali normalmente reperibili nel circuito commerciale le cui caratteristiche ricoprono il campo di applicazione dei metodi utilizzati per le analisi su questa matrice. Ciascun laboratorio è stato dotato di una tabella raccolta dati che tiene conto di tutti i fattori che, con

diverso peso, possono influenzare il processo analitico (la tecnica analitica, il numero di operatori coinvolti, la data di esecuzione delle analisi ecc.); questa tabella è stata condivisa in rete fra tutti i laboratori coinvolti per tutta la durata del progetto. Lo schema a blocchi di *figura 1* esemplifica la normale procedura seguita dal Laboratorio Multisito in un percorso analitico che prevede l'analisi eseguita su *n* invii della medesima matrice in un determinato

intervallo di tempo. In corrispondenza di ciascun invio, l'esecuzione in triplo di ogni analisi, effettuata da un unico operatore, fornisce un'indicazione dei *limiti di ripetibilità* del singolo laboratorio; mentre la riproposizione in tempi successivi, del medesimo gruppo di determinazioni, permette di evidenziare i *limiti di riproducibilità* fra le diverse sedi laboratoristiche. Il progetto rappresentato dal diagramma di *figura 1* prevede intrinsecamente l'eventuale

variabilità della matrice che incide sulla riproducibilità del risultato.

Le carte di controllo³ in *figura 2* rappresentano il risultato dell'analisi di ripetibilità e riproducibilità per il pH misurato in due diverse acque minerali. La carta di controllo inferiore riporta la *standard deviation* (SD) delle misure eseguite dalla sezione *i-esima* (Si, i = 1... 4) in corrispondenza di ciascun invio (lotto). Questa carta monitora la ripetibilità delle misure (*within chart*) eseguite da ciascun laboratorio in decimi di unità pH: in due soli casi si notano non conformità.

Le carte di controllo superiore e centrale monitorano la riproducibilità delle determinazioni (*between chart*) sulla base della stima della media campionaria (*subgroup mean*) e della differenza fra le medie campionarie ottenuta da ciascuna sezione in successivi invii (*moving range*). I valori della media campionaria sono sicuramente in controllo e dal confronto fra i valori della SD e del *moving range* si evince che, in media, la riproducibilità cade in un intervallo pari a circa il doppio della ripetibilità osservata per l'intero Laboratorio Multisito.

Dai valori della deviazione standard e della media mobile si ricava l'*indice di*

variabilità per il Laboratorio Multisito ($\sigma_{MS} = \sqrt{\sigma_{Within}^2 + \sigma_{Between}^2}$) che tiene conto della ripetibilità dei singoli laboratori e della riproducibilità fra gli stessi. Il valore di sigma (σ) è stato utilizzato per definire i *limiti di tolleranza inferiore* (LTI = Target -3 σ MS) e *superiore* (LTS = Target +3 σ MS) per le determinazioni eseguite dall'intero Laboratorio Multisito, che sono stati utilizzati quali riferimento per le analisi eseguite dalla singola sezione. I limiti di tolleranza permettono di fornire un'indicazione di performance eseguite dal Laboratorio Multisito come *capacità del processo analitico*, dato dal rapporto fra l'intervallo di tolleranza e la variabilità dell'intero processo analitico ($Cp = |LST - LTI| / 6\sigma_{MS}$). Il grafico di *figura 3* rappresenta la capacità di processo come sovrapposizione fra l'istogramma dei valori misurati e le distribuzioni di probabilità calcolate per un valore target dato dalla media campionaria di tutte le osservazioni e dalla deviazione standard calcolata per l'intero Laboratorio Multisito e per il singolo lotto. Entrambe le distribuzioni sono ampiamente entro i limiti di tolleranza ed è possibile ricavare un dato di previsione sul numero di analisi non conformi in ppm che corrisponde a una frazione inferiore all'unità (0.17% del totale)³.

In termini generali il circuito di intercalibrazione proposto per le acque rappresenta un metodo di valutazione di carattere generale che è estrapolabile a qualsiasi altra matrice. I limiti di tolleranza ottenuti dalla stima di ripetibilità e riproducibilità rappresentano il riferimento rispetto al quale tarare la performance del singolo laboratorio sulla base di un risultato che coinvolge l'intero Laboratorio Multisito.

Questo risultato è di per sé rilevante perché permette di ovviare alle limitazioni intrinseche al PT e permette, prospetticamente, di garantire l'omogeneità delle prestazioni laboratoristiche dell'intera Rete. Affermazione importante a fronte delle continue necessità organizzative che delegano dinamicamente le attività di analisi da una sede all'altra. Come naturale conseguenza, l'esperimento descritto ha portato a individuare un percorso di *validazione dei metodi di prova* ai sensi della UNI EN ISO 17025:2005, che permette di calcolare parametri di prestazione di Multisito, quali la *precisione* in termini di *ripetibilità* (all'interno di un'unica sede) e di *riproducibilità* (fra le diverse sedi che applicano uno stesso metodo di prova), con definizione di un valore di riferimento uguale per tutte le sedi relativamente al limite di ripetibilità, e all'incertezza di misura calcolata secondo il metodo olistico.

**Samanta Morelli¹, Carla Gramellini¹
Leonella Rossi¹, Claudio Bonifazzi²**

1. Arpa Emilia-Romagna
2. Università di Ferrara

NOTE

¹ Grado di concordanza del valore medio desunto da una serie di misurazione e un valore vero cioè assunto come riferimento.

² Un approccio organizzativo basato sugli strumenti DMAIC (*Define Measure Analyze Improve e Control*) e *six sigma*, è stato di recente documentato da un organismo di portata mondiale qual è l'Epa (*United States Environmental Protection Agency*), per mettere a punto la linea guida *The Environmental Professional's Guide to Lean & Six Sigma* finalizzata all'ottimizzazione della gestione delle risorse ambientali.

³ Tutte le analisi statistiche effettuate sui dati prodotti dal Laboratorio Multisito e dai singoli laboratori, sono state eseguite in ambiente Minitab®, di cui ArpaER possiede la licenza.



FOTO: ARCHIVIO ARPA EMILIA-ROMAGNA