

Riferibilità delle misure e stima dell'incertezza di misura: criticità e approfondimenti sulla base delle esperienze maturate nel corso delle verifiche ispettive



Marina Patriarca e Antonio Menditto
Dipartimento di Sanità Alimentare ed Animale
Istituto Superiore di Sanità
Roma

Workshop
"Accreditamento dei laboratori di prova:
aspetti gestionali e tecnici, problematiche e prospettive"
Istituto Superiore di Sanità, 13-14 Dicembre 2007

MISURAZIONI COMPARABILI?



Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

RIFERIBILITÀ (traceability)

Proprietà del risultato di una misurazione o del valore di un campione tale che esso possa essere collegato a riferimenti determinati, generalmente campioni nazionali o internazionali, attraverso una catena ininterrotta di confronti tutti con incertezza dichiarata

(trad. IMGC-ISS da VIM, 1993)

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

CATENA DELLA RIFERIBILITÀ

Una catena ininterrotta di valori legati da misurazioni che consistono di confronti di un valore con un altro, fino al confronto con il valore dell'unità scelta per esprimere il risultato delle nostre misurazioni

(trad. it. da VIM, 1993)

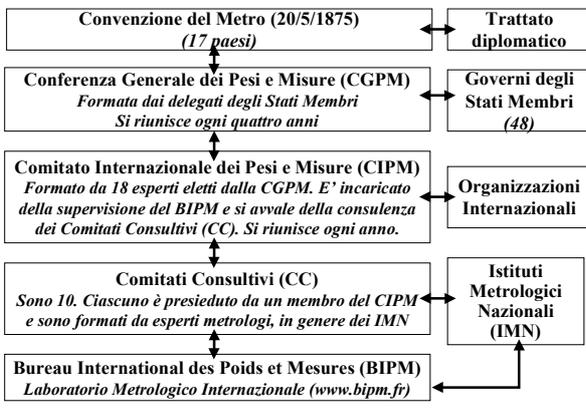
Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

DOCUMENTI DI RIFERIMENTO SU RIFERIBILITÀ

- BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML: 1993. International vocabulary of basic and general terms in metrology. (VIM). ISO, 2nd edition, Geneve. (Nuova edizione in preparazione per il 2008)
- EURACHEM/CITAC Guide. Traceability in chemical measurement. 2003
- UNI CEI ENV 13005: 2000 Guida per la stima dell'incertezza di misura. UNI, Milano

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

STRUTTURA METROLOGICA INTERNAZIONALE



Sistema Internazionale delle unità di misura Unità di base

Grandezza	Unità SI
• Lunghezza	• metro (m)
• Massa	• kilogrammo (kg)
• Tempo	• secondo (s)
• Intensità di corrente elettrica	• ampere (A)
• Temperatura termodinamica	• kelvin (K)
• Quantità di sostanza	• mole (mol)
• Intensità luminosa	• candela (cd)

DPR n. 802 del 12 agosto 1982
Attuazione della direttiva (CEE) n. 80/181 relativa alle unità di misura
Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Sistema Nazionale di Taratura (legge n. 273 dell' 11/8/1991)

Assicura la riferibilità dei risultati delle misurazioni ai campioni nazionali delle unità di misura SI.

Costituito da:

Istituti Metrologici Primari

Realizzano e conservano i campioni primari nazionali delle unità SI

Confrontano a livello internazionale i campioni realizzati

Contribuiscono alla disseminazione delle unità SI

Centri di taratura

Effettuano la taratura degli strumenti di misura in base a campioni secondari confrontati periodicamente con i campioni nazionali

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Campione (di misura) (VIM 6.1)

Campione materiale, strumento per la misurazione, materiale di riferimento inteso a definire, realizzare, conservare o riprodurre una unità oppure uno o più valori di una grandezza allo scopo di servire come riferimento.

Esempi:

- campione di massa da 1 kg
- campione di resistenza da 100
- campione di frequenza al cesio
- soluzione di riferimento di cortisolo nel siero umano avente concentrazione certificata

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Nuova definizione di MR (ISO REMCO Aprile 2005)

Reference Material

A material, sufficiently homogeneous and stable with respect to one or more specified properties, which has been established to be fit for its intended use, in a measurement process.

Reference material è un termine generico nel cui ambito possono essere definite altre categorie di materiali di riferimento, ad es. MR per la taratura, MR per il controllo della precisione, MR per il controllo di qualità etc.

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

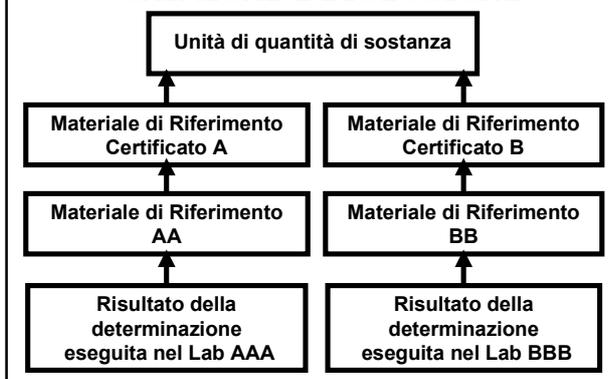
MATERIALE DI RIFERIMENTO CERTIFICATO (MRC)

A reference material,
characterised by a metrologically valid procedure
for one or more specified properties,
and accompanied by a certificate that states
the value of the specified property,
its associated uncertainty
and a statement of metrological traceability.

ISO REMCO Aprile 2005

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

COMPARABILITA' DI MISURAZIONI CHIMICHE E BIOLOGICHE



Riferibilità: strumenti operativi

Apparecchiature
(gestione, qualificazione, conferma metrologica)

Metodi analitici
(descrizione, validazione, incertezza di misura,
monitoraggio delle prestazioni)

Campioni di misura e materiali di riferimento
(gestione, taratura, uso corretto, incertezza di misura)

Assicurazione della qualità
(taratura, controllo interno di qualità,
prove valutative, prove ripetute)

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Gestione delle apparecchiature

Procedura di gestione delle apparecchiature

<u>n. par.</u>	<u>TITOLO PARAGRAFO</u>
N	CONTENUTO
<i>N.n</i>	<i>QUALIFICAZIONE DEL PROGETTO</i>
N.1.1	Criteri per la definizione delle specifiche tecniche
N.1.2	Iter del progetto
<i>N.2</i>	<i>QUALIFICAZIONE DELL'INSTALLAZIONE</i>
N.2.1	Criteri per la corretta installazione
<i>N.3</i>	<i>QUALIFICAZIONE DELL'OPERATIVITA'</i>
N.3.1	Criteri per la verifica dell'operatività
<i>N.4</i>	<i>QUALIFICAZIONE DELLE PRESTAZIONI</i>
N.4.1	Criteri per la verifica delle prestazioni
N. 4.2	Definizione e pianificazione delle manutenzioni
N. 4.3	Definizione e pianificazione delle tarature
N. 4.4	Modalità per la verifica e conferma metrologica

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Conferma metrologica

UNI EN ISO 10012: 2004, 3.6

**Insieme di operazioni richieste per
garantire che un'apparecchiatura
per misurazione sia conforme ai
requisiti per l'utilizzazione prevista.**

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Conferma metrologica

Nota 1 La conferma metrologica generalmente comprende:

- la taratura e la verifica (del mantenimento dello stato di taratura;
- ogni aggiustamento o riparazione necessari e la conseguente nuova taratura;
- il confronto con i requisiti metrologici per l'utilizzo previsto dell'apparecchiatura;
- ogni sigillatura ed etichettatura richiesta.

Nota 2 La conferma metrologica non è considerata completata fintanto che non sia dimostrata e documentata l'idoneità per l'utilizzazione prevista dell'apparecchiatura per misurazione.

Nota 3 I requisiti per l'utilizzazione prevista comprendono considerazioni quali il campo di misura, la risoluzione, gli errori massimi ammessi.

Nota 4 Di regola i requisiti metrologici sono distinti dai requisiti del prodotto e non sono specificati tra questi ultimi.

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 5.6 Riferibilità delle misure

5.6.1 Generalità

Tutte le apparecchiature utilizzate per le prove e/o le tarature, comprese le apparecchiature per misurazioni ausiliarie (ad es. per le condizioni ambientali) che hanno un'influenza significativa sull'accuratezza o sulla validità del risultato della prova, della taratura o del campionamento, devono essere tarate prima di essere messe in servizio. Il laboratorio deve stabilire un programma e una procedura per la taratura delle proprie apparecchiature..

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 5.6 Riferibilità delle misure

5.6.2 Requisiti specifici

5.6.2.1 Taratura

....

Quando si utilizzano servizi di taratura esterni, la riferibilità delle misure deve essere assicurata dall'impiego di laboratori di taratura, che possano dimostrare competenza, capacità di misurazione e la riferibilità delle misurazioni. I certificati di taratura emessi da questi laboratori devono contenere i risultati delle misurazioni, compresa l'incertezza di misura e/o una dichiarazione della conformità a specifiche metrologiche identificate.

Nota 4 Il termine "specifiche metrologiche identificate" significa che deve essere chiaro dal certificato di taratura quale sia la specifica con cui le misurazioni sono state confrontate, includendo questa specifica o fornendo un riferimento non ambiguo.

Taratura

Insieme di operazioni che stabilisce, in condizioni specificate, la relazione tra i valori di una grandezza indicati da uno strumento o sistema per misurazione [...] e i corrispondenti valori realizzati da campioni

(VIM, 1993)

Taratura strumentale per conferma metrologica

Taratura della grandezza concentrazione

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Tipologie di procedimenti di taratura per la grandezza concentrazione

Il risultato della misura si ottiene dai valori sperimentali:

- mediante calcoli basati su leggi fondamentali della fisica o della chimica (Tipo I)
- per confronto con un insieme di “campioni” di valore noto, attraverso un sistema di rivelazione che non risente di differenze tra il materiale da analizzare e i “campioni” utilizzati per la taratura (Tipo II)
- per confronto con un insieme di “campioni” di valore noto, attraverso un sistema di rivelazione che risente delle differenze tra il materiale da analizzare e i “campioni” utilizzati per la taratura (Tipo III).

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

GARANZIA DELLA AFFIDABILITA' IN PRESENZA DI PROBLEMI SPECIFICI

Stabilire la riferibilità a campioni appropriati mediante:

- l'utilizzo di materiali certificati ottenuti da un fornitore competente per la loro caratterizzazione
- l'utilizzo di metodi e/o di campioni chiaramente descritti e concordati tra tutte le parti interessate

Partecipare ogniqualvolta sia possibile a confronti interlaboratorio idonei

(UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, 5.6)

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

VALIDAZIONE DEI METODI ANALITICI

- pianificazione e attribuzione delle risorse (umane e tecniche) da impiegare
- chiara definizione dei requisiti da soddisfare
- chiara descrizione del metodo da validare
- programma operativo che indichi:
 - i parametri da valutare
 - le informazioni deducibili da fonti esistenti
 - gli esperimenti che si intende eseguire
- registrazione dei risultati
- elaborazione dei risultati
- un rapporto scritto
- confronto con i requisiti
- dichiarazione di validità (o meno) del metodo all'interno del campo di applicazione stabilito

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

PARAMETRI DA VALUTARE PER LA VALIDAZIONE

- Metodi quantitativi
- Identità
 - Specificità/selettività analitica
 - Limite di rivelabilità (LR) e limite di quantificazione (LQ)
 - Intervallo di linearità
 - Sensibilità analitica (Recupero)
 - Precisione
 - Ripetibilità
 - Precisione intermedia
 - Esattezza
 - Robustezza
 - Incertezza di misura

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Quali parametri devono essere valutati?

SCOPO DELLA PROVA IDENTITA' PRESENZA QUANTIFICAZIONE
/ASSENZA

Parametro				<i>analisi di tracce</i>
Identità	+	+	+	+
Selettività/Specificità	+	+	+	+
Limite di rivelabilità	-	+	-	+
Limite di quantificazione	-	-	-	+
Linearità/intervallo	-	-	+	+
Sensibilità (Recupero)	-	(+)	(+)	(+)
Precisione:				
Ripetibilità	-	-	+	+
Precisione intermedia	-	-	+	+
Esattezza	-	-	+	+
Robustezza	+	+	+	+
Incertezza di misura	-	-	+	+

PARAMETRI DA VALUTARE PER LA VALIDAZIONE

- Metodi qualitativi
- ▶ Identità
 - ▶ Limite di rivelabilità (LR)
 - ▶ Specificità della prova
 - ▶ Sensibilità della prova
 - ▶ Tasso di veri positivi
 - ▶ Tasso di falsi positivi
 - ▶ Valore predittivo positivo
 - ▶ Valore predittivo negativo
 - ▶ Ripetibilità
 - ▶ Robustezza
 - ▶ Incertezza di misura

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Metodo qualitativo	Metodo di conferma		Totale campioni positivi alla prova
	Risultati positivi	Risultati negativi	Totale
Risultati positivi	vp	fp	p+fp
Risultati negativi	fn	vn	fn+vn
Totale	vp+fn	fp+vn	n

Totale campioni non conformi (vp+fn)
 Totale campioni conformi (fn+vn)
 Totale campioni negativi alla prova (fp+vn)

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

TIPOLOGIE DI METODI E PARAMETRI DA VALUTARE IN LABORATORIO

METODI	Identità	Specificità	Campo di applicazione		(Recupero)	Ripetibilità	Precisione intermedia	Robustezza	Incertezza	
			Matrici	Campo di misura						
			LR/LQ	Linearità						
Normati (con σ_c e σ_R)	-	-	-	V	-	V	-	V	-	D
Normati (senza σ_c e σ_R)	-	-	-	V	-	D	D	V	-	D
Publicati da organizzazioni tecniche rinomate	-	-	-	V	(V)	D	D	V	-	D
Publicati su testi o riviste specializzati (peer-reviewed)	-	-	-	V	V	(V)	D	D	D	D
Specificati dal costruttore delle apparecchiature	-	-	-	V	V	(V)	D	D	D	D
Interni (sviluppati dal laboratorio)	D	D	D	D	D	(D)	D	D	D	D

V = verifica; D = determinazione/dimostrazione

¹Lo σ_R (scarto tipo di riproducibilità) può, in condizioni stabilite, essere assunto come incertezza

Tipologie di campioni e materiali di riferimento da impiegare per i vari usi

- ▶ Taratura di apparecchiature per grandezze fisiche
campioni materiali, strumenti per misurazioni,
materiali di riferimento (sostanze chimiche pure)
- ▶ Taratura di apparecchiature per la grandezza
concentrazione
sostanze chimiche pure, loro miscele o soluzioni
materiali di riferimento simili ai campioni da analizzare
- ▶ Validazione di metodi di prova
materiali di riferimento simili ai campioni da analizzare
- ▶ Controllo di qualità interno ed esterno
materiali di riferimento simili ai campioni da analizzare

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Requisiti indispensabili di MR in relazione al loro uso

USO	Omogeneo	Valore non interz.	Matrice simile
Taratura	●	●	●
Validazione		●	●
CQI			●
VEQ	●	●	●

*NON DEVONO MAI ESSERE UTILIZZATI
GLI STESSI MR PER LA TARATURA ED IL CONTROLLO*

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Cosa deve fare il laboratorio?

Avere una procedura (o altro documento prescrittivo "Campioni e materiali di riferimento" che descriva:

- ▶ I criteri per la scelta di MR/MRC
- ▶ I criteri per la preparazione di MR interni
- ▶ I criteri per l'utilizzo di MR/MRC
- ▶ Le modalità di gestione di MR/MRC

e documenti

- ▶ il ruolo dei MR/MRC scelti per garantire la riferibilità delle misure

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Linee guida sui materiali di riferimento

- ISO Guide 30:1992 Terms and definitions used in connection with reference materials
- ISO Guide 31:2000 Reference materials -- Contents of certificates and labels
- ISO Guide 32:1997 Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials
- ISO Guide 33:2000 Uses of certified reference materials
- ISO Guide 34:2000 /Cor 1:2003 General requirements for the competence of reference material producers
- ISO Guide 35:2006 Reference materials -- General and statistical principles for certification
- ILAC G9:1996 Guidelines for the Selection and Use of Certified RMs
- ILAC G12:2000 Guidelines for the Requirements for the Competence of Reference Materials Producers
- Eurachem. The Selection and use of Reference Materials (2002). www.eurachem.org
- UNICHIM, 2003. Guida alla scelta e all'uso di materiali di riferimento. Manuale n. 197. Associazione per l'Unificazione nel Settore dell'Industria Chimica, Milano

TERMINOLOGIA: DOCUMENTI DI RIFERIMENTO

BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML: 1993. International vocabulary of basic and general terms in metrology. (VIM). ISO, 2nd edition, Ginevra. (Nuova edizione prevista per il 2008)

UNI ISO 5725-1: 2004 (ISO 5725-1:1994). Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati e dei metodi di misurazione, Parte 1: Principi generali e definizioni. UNI, Milano

UNI ISO 3534-1:2000. Statistica - Vocabolario e simboli, Probabilità e termini statistici generali. UNI, Milano.

UNI ISO 3534-2: 2000. Statistica -Vocabolario e simboli, Controllo statistico della qualità. UNI, Milano.

UNI CEI ENV 13005: 2000 Guida per la stima dell'incertezza di misura. UNI, Milano (trad. it. GUM, 1995)

EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM). 2000. Trad. it. ISS/IMGC (www.iss.it/publicazioni o www.imgc.cnr.it/Mchimica)

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Incerteza di misura

Un parametro, associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando

ISO, VIM, 1993 - UNI CEI 13005:2000

Stima legata ad un risultato di prova che caratterizza l'escursione dei valori entro cui si suppone che cada il valore vero [del misurando]

UNI ISO 3534-1:2000

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Errore e incertezza

- L'errore è la differenza tra il risultato di una misurazione e un valore "vero" del misurando (VIM)
- L'incertezza definisce un intervallo che contiene il valore "vero"
- Il valore "vero" è il valore teoricamente ottenibile con una misurazione perfetta (VIM)
- L'errore è un valore singolo. Per conoscere l'errore dovremmo conoscere il valore "vero".
- La valutazione dell'incertezza non richiede la conoscenza pregressa del valore "vero"

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

TERMINOLOGIA

Accuratezza

(ISO 5725/1, 3.6, UNI ISO 3534-1, 3.11)

Grado di concordanza fra un risultato di prova e il valore di riferimento accettato.

Esattezza

(ISO 5725/1, 3.7, UNI ISO 3534-1, 3.12)

Grado di concordanza fra il valore medio ottenuto a partire da un grande insieme di risultati di prova e un valore di riferimento accettato.

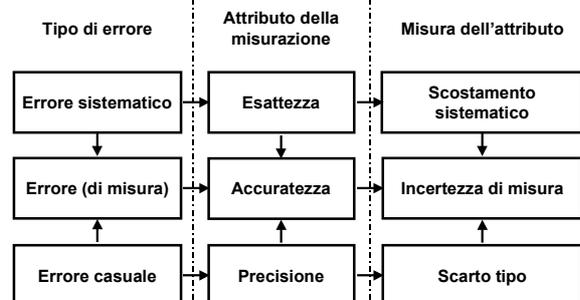
Precisione

(ISO 5725/1, 3.12, UNI ISO 3534-1, 3.14)

Grado di concordanza fra risultati di prova indipendenti ottenuti nelle condizioni stabilite.

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Relazioni tra tipo di errore, attributi della misurazione e espressione quantitativa dell'attributo



Modificata da Menditto A., Patriarca M., Magnusson B., Accr. Qual. Assur. , 2006

CATENA DELLA RIFERIBILITÀ

Catena della riferibilità: una catena ininterrotta di valori legati da misurazioni che consistono di confronti di un valore con un altro, fino al confronto con il valore dell'unità scelta per esprimere il risultato delle nostre misurazioni.

(trad. da VIM, 1993)

L'incertezza di misura è una misura quantitativa della catena della riferibilità

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

DEFINIZIONI E SIMBOLI (UNI CEI ENV 13005:2000)

- **Incetenza tipo, $u(x)$ (*standard uncertainty*):** incetenza di una stima x espressa come scarto tipo
- **Incetenza tipo composta, $u_c(y)$ (*combined standard uncertainty*):** incetenza tipo del risultato y di una misurazione qualora il risultato sia ottenuto mediante i valori di un certo numero di altre grandezze
- **Fattore di copertura, k (*coverage factor*):** fattore numerico usato come moltiplicatore dell'incetenza tipo composta per ottenere l'incetenza estesa
- **Incetenza estesa, $U(y)$ (*expanded uncertainty*):** grandezza che definisce un intervallo intorno al risultato di una misurazione che ci si aspetta comprendere una frazione rilevante di valori ragionevolmente attribuibili al misurando.

$$U(y) = k \cdot u_c(y)$$

PRINCIPI TEORICI PER LA STIMA DELL'INCERTEZZA

Definizione del modello della misurazione

Risultato della misurazione:

C = concentrazione di Pb in un campione di acqua ($\mu\text{g/l}$)

$$C = \frac{A \times C_s}{A_s} \times \frac{V_f}{V_i}$$

Grandezze d'influenza

A = assorbanza misurata del campione diluito

C_s = concentrazione della soluzione per la taratura

A_s = assorbanza misurata per la soluzione per la taratura

V_f = volume finale

V_i = volume iniziale del campione

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Modello matematico del procedimento di misurazione
(variabili indipendenti)

La stima del misurando (es. la concentrazione di Pb in un campione di fegato, C) dipende dalla stima di altre grandezze (grandezze d'ingresso):

Es. $C = f(V_i, V_f, A, A_s, C_s \dots)$

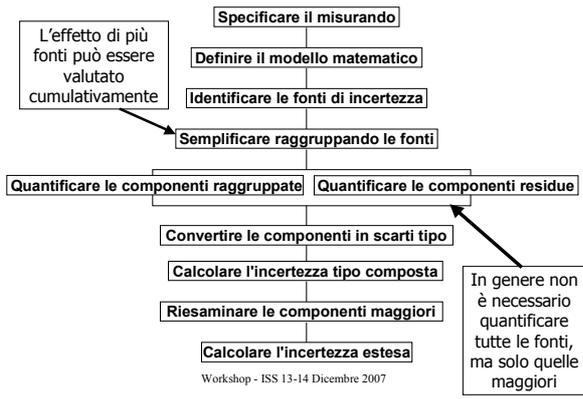
e in generale: $y = f(x_1, x_2, \dots, x_i)$

Ogni grandezza di ingresso x_i è affetta da un'incertezza $u(x_i)$ che contribuisce all'incertezza totale su y , $u(y)$ secondo la legge della propagazione delle incertezze:

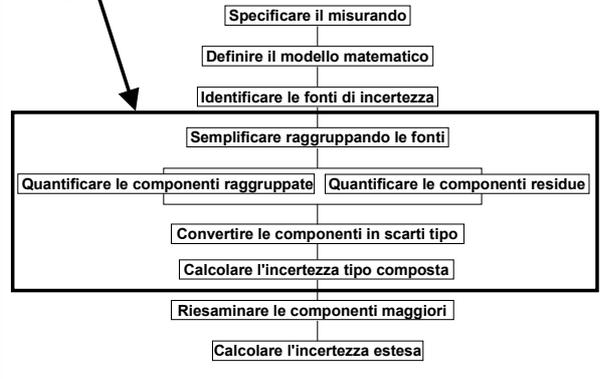
$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}$$

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Il procedimento di stima dell'incertezza



Il procedimento di stima dell'incertezza semplificato attraverso la stima cumulativa

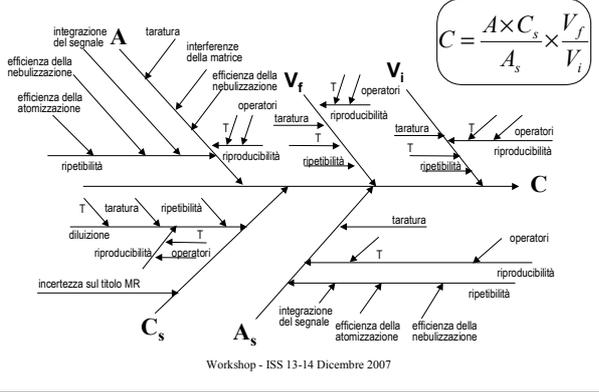


Metodi per identificare le fonti di incertezza

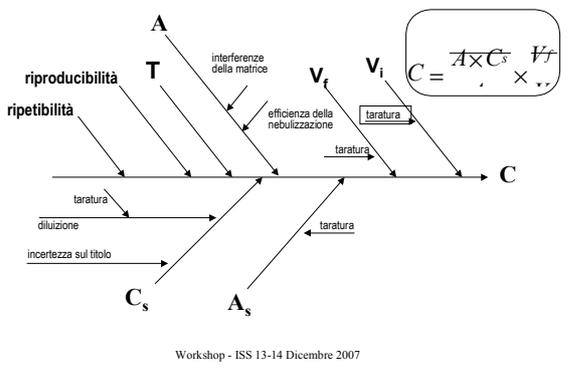
- **Suddividere il procedimento analitico in fasi distinte:**
 - Campionamento
 - Preparazione del campione
 - Inclusione dei materiali di riferimento certificati nel sistema di misura
 - Taratura degli strumenti
 - Analisi (acquisizione dei dati)
 - Elaborazione dei dati
- **Compilare un elenco strutturato**
- **Disegnare un diagramma di causa-effetto (a lisca di pesce, di Ishikawa)**

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Contributo di varie fonti all'incertezza del risultato finale per una misura in FAAS



Raggruppare le fonti di incertezza (es. misura in FAAS)



Quantificare le componenti dell'incertezza

Incertezze di categoria A

Ottenute da esperimenti specifici, correttamente pianificati, eseguiti in laboratorio

Es. ripetibilità del volume dispensato da una pipetta automatica, effetto della temperatura sulla conservazione di un analita, etc.

Incertezza di categoria B

Quali, per es., quelle ricavate da

- **Specifiche del produttore**

Es.: Volume di un pallone tarato di classe A: 1000 ± 0.4 ml

- **Esperienza e/o dati dalla letteratura scientifica**

Es.: osservazioni precedenti, debitamente documentate
intervallo di variazione della densità dell'acqua tra 20 e 25°C

- **Studi sulle prestazioni del metodo**

Es. studi collaborativi condotti in accordo alla ISO 5725

- **Calcoli**

Combinare le componenti dell'incertezza

- Tutte le componenti dell'incertezza devono essere convertite in incertezze tipo (scarti tipo) prima di calcolare l'incertezza composta
- La combinazione delle incertezze avviene secondo la legge della propagazione delle incertezze

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Combinare le incertezze: esempi

Funzione

$u_c(y)$

$u_c(y)/y$

$$\sqrt{u^2 + u^2}$$

$$\sqrt{u^2 + u^2}$$

$$\sqrt{u^2 + u^2 + u^2 + u^2}$$

$$Y = \bar{A}$$

$$\sqrt{u^2 + \frac{u^2}{2} + \frac{u^2}{2}}$$

$$\sqrt{u^2 + u^2}$$

$$\sqrt{u^2 + u^2}$$

$$Y = \bar{A} \times \bar{B} \times \bar{C}$$

$$\sqrt{u^2 + u^2 + u^2 + u^2}$$

Incertezza globale relativa $u(C)/C$

Si ottiene dai contributi all'incertezza stimati complessivamente come:

- a) precisione intermedia relativa, $u(P)/C$
 - b) incertezze relative nella stima dell'esattezza, valutate in base al confronto tra:
valori misurati e valori di riferimento, $u(Rm)$
 - c) altri termini (se ritenuti necessari): $u(x_n)$
- che devono essere combinati secondo la legge della propagazione delle incertezze:

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(Rm)}{Rm}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u(x_i)}{C}\right)^2}$$

Tutti i termini espressi come scarti tipo relativi (incertezze tipo relative)

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007

Pianificazione di studi collaborativi per la valutazione dell'accuratezza di un procedimento di misurazione (UNI ISO 5725-1:2004)

- Protocollo per l'esecuzione del procedimento di misurazione
- Numero di laboratori che devono partecipare allo studio
- Criteri per la selezione dei laboratori
- Intervallo di concentrazioni da studiare
- Numero di diverse concentrazioni da studiare
- Scelta e criteri per la preparazione di materiali idonei per rappresentare i campioni di prova
- Numero di replicati da eseguire su ciascun campione
- Tempistica per il completamento di tutte le misurazioni
- Eventuali modifiche al modello statistico base
- Precauzioni per assicurare lo stato dei materiali

Stima dell'incertezza dai dati di studi collaborativi

Metodi per cui sono disponibili e pubblicati i valori di ripetibilità (σ_r) e di riproducibilità (σ_R) ottenuti in studi collaborativi condotti in accordo alla ISO 5725-2:1994

- documentare che la ripetibilità ottenuta dal laboratorio (s_r) è uguale o inferiore a σ_r
- dimostrare che lo scostamento sistematico del laboratorio è trascurabile
- stimare il valore dell'incertezza estesa con la formula:

$$U = k \times \sigma_R$$

con k (coefficiente di copertura) = 2, poiché i gradi di libertà sono in numero elevato

ISO/TS 21748:2004 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation

Utilizzo delle prove valutative per la stima dell'incertezza

- Stima dello stato dell'arte
- Verifica della stima dell'incertezza da parte di un laboratorio (prove singole, uno o più campioni)
- Stima dello scostamento sistematico in studi di validazione interni (rianalisi di campioni di prove valutative)
- Stima approssimata dell'incertezza dai dati di almeno 6 prove

Eurolab. Measurement uncertainty revisited. Alternative approaches to uncertainty evaluation. Technical Report, 2007/1
www.eurolab.org

Stima dell'incertezza dall'equazione di Horwitz

Se non esistono metodi normati, MRC o schemi di VEQ, si può almeno ottenere una stima di σ_R (in termini relativi) dalle equazioni di Horwitz o Horwitz-Thompson, per il livello di concentrazione di interesse

$$\sigma_H = 2^{(1 - 0.5 \log C)} \quad \sigma_H = 0,22 C \quad (\text{per } C < 120 \text{ ppb})$$

Se la s_r è compresa tra 1/2 e 2/3 del valore di σ_H , si può utilizzare σ_H (in prima approssimazione e salvo conferma successiva) per il calcolo dell'incertezza con la formula:

$$U = k \times \sqrt{\sigma_L^2 + s_r^2 / n}$$

σ_L = variabilità interlaboratorio
stimata in prima approssimazione come ($\sigma_H \cdot s_r$)

5.9 Assicurazione della qualità dei risultati di prova e di taratura

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

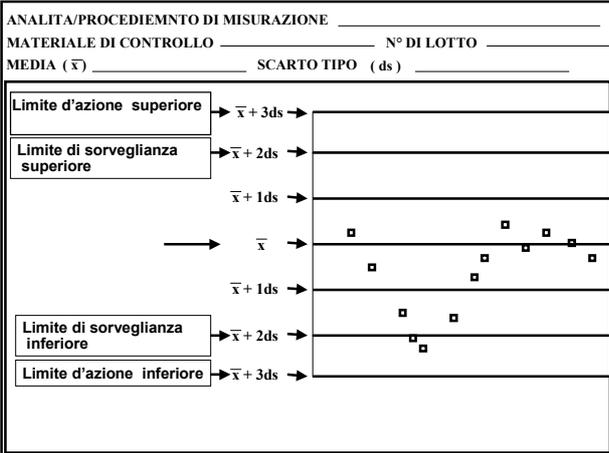
- a) l'utilizzo regolare di MRC e/o controllo della qualità interno che utilizza MR secondari;
- b) la partecipazione a programmi di prove interlaboratorio o di prove di valutazione;
- c) la ripetizione di prove (o di tarature) utilizzando metodi identici o differenti;
- d) l'effettuazione di nuove prove (o tarature) sugli oggetti conservati;
- e) la correlazione di risultati fra caratteristiche diverse di un oggetto.

Controllo della qualità interno

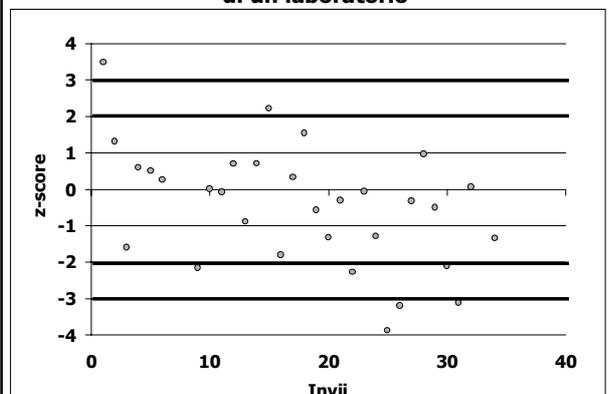
Pianificazione:

deve individuare

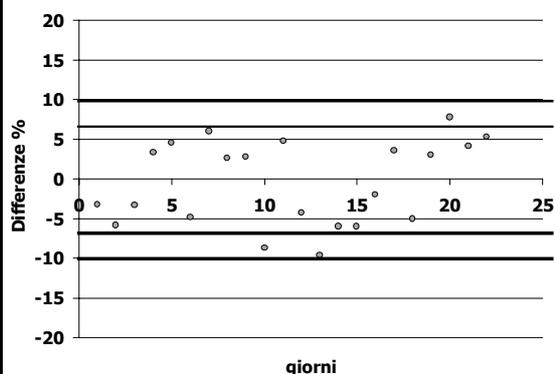
- responsabilità
- metodologie
- tipologia di campioni per il CQI
- numero di campioni per il CQI
- modalità di esecuzione
 - frequenza
 - criteri di accettabilità
- modalità di registrazione
- modalità per il riesame
- azioni correttive
 - immediate
 - a seguito del riesame



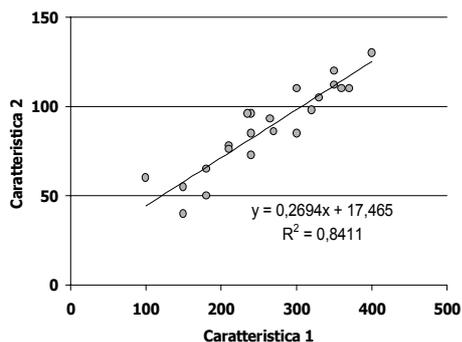
Andamento dello z-score nel tempo: prestazioni di un laboratorio



Ripetizione di prove



Grafici di correlazione



Riesame dei risultati e provvedimenti conseguenti

I risultati del controllo della qualità devono essere riesaminati con frequenza periodica per mettere in evidenza qualsiasi variazione nel tempo della qualità delle prestazioni

Devono essere prese iniziative tempestive per rimuovere le cause del deterioramento delle prestazioni

I risultati delle indagini effettuate debbono essere registrati

Workshop - ISS 13-14 Dicembre 2007
