

Proposte per l'armonizzazione delle stime dell'incertezza di misura



A.A. Pastorelli, M. Patriarca

LNR Metalli pesanti negli alimenti

Dipartimento di Sanità pubblica veterinaria e sicurezza alimentare

Istituto Superiore di Sanità

D.2. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI

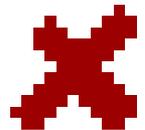
D.2.1. Accettazione di una partita/sottopartita Reg. (CE) No 333/2007

- Se il risultato dell'analisi sul campione di laboratorio, tenuto conto
 - dell'incertezza di misura estesa e
 - della correzione del risultato per il recupero qualora il metodo analitico utilizzato abbia comportato una fase di estrazione

- **non supera il relativo tenore massimo**

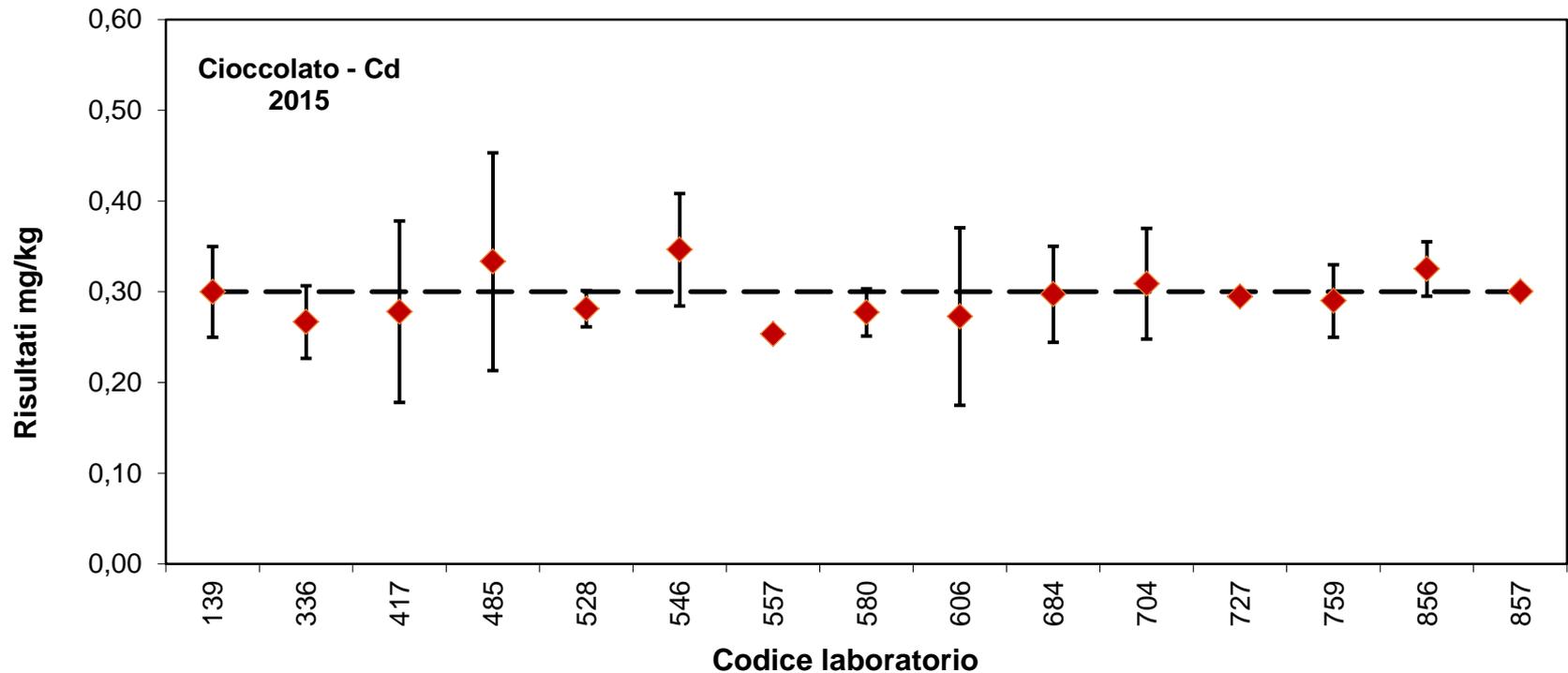


- **supera oltre ogni ragionevole dubbio il relativo tenore massimo**



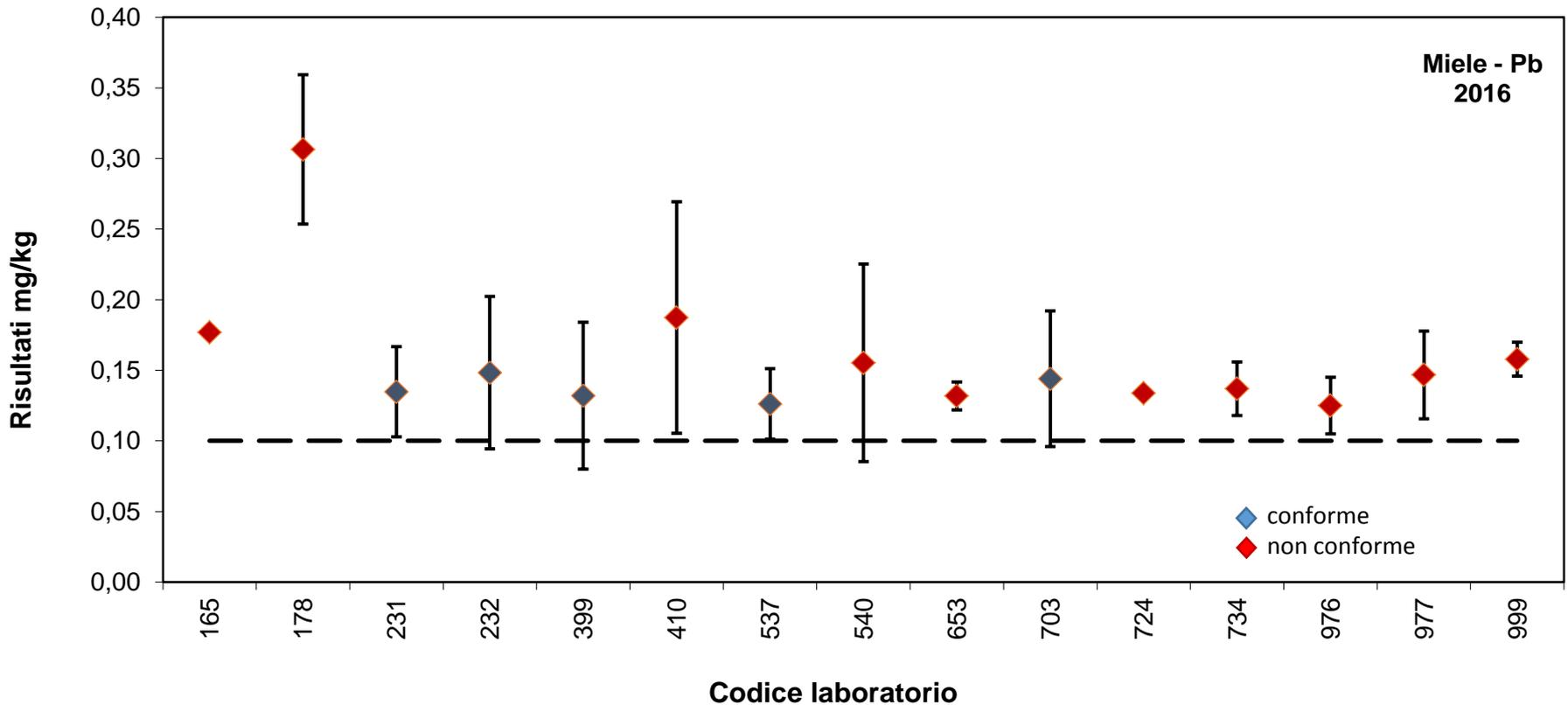
Giudizio di conformità:

deve essere espresso tenendo conto dell'incertezza di misura

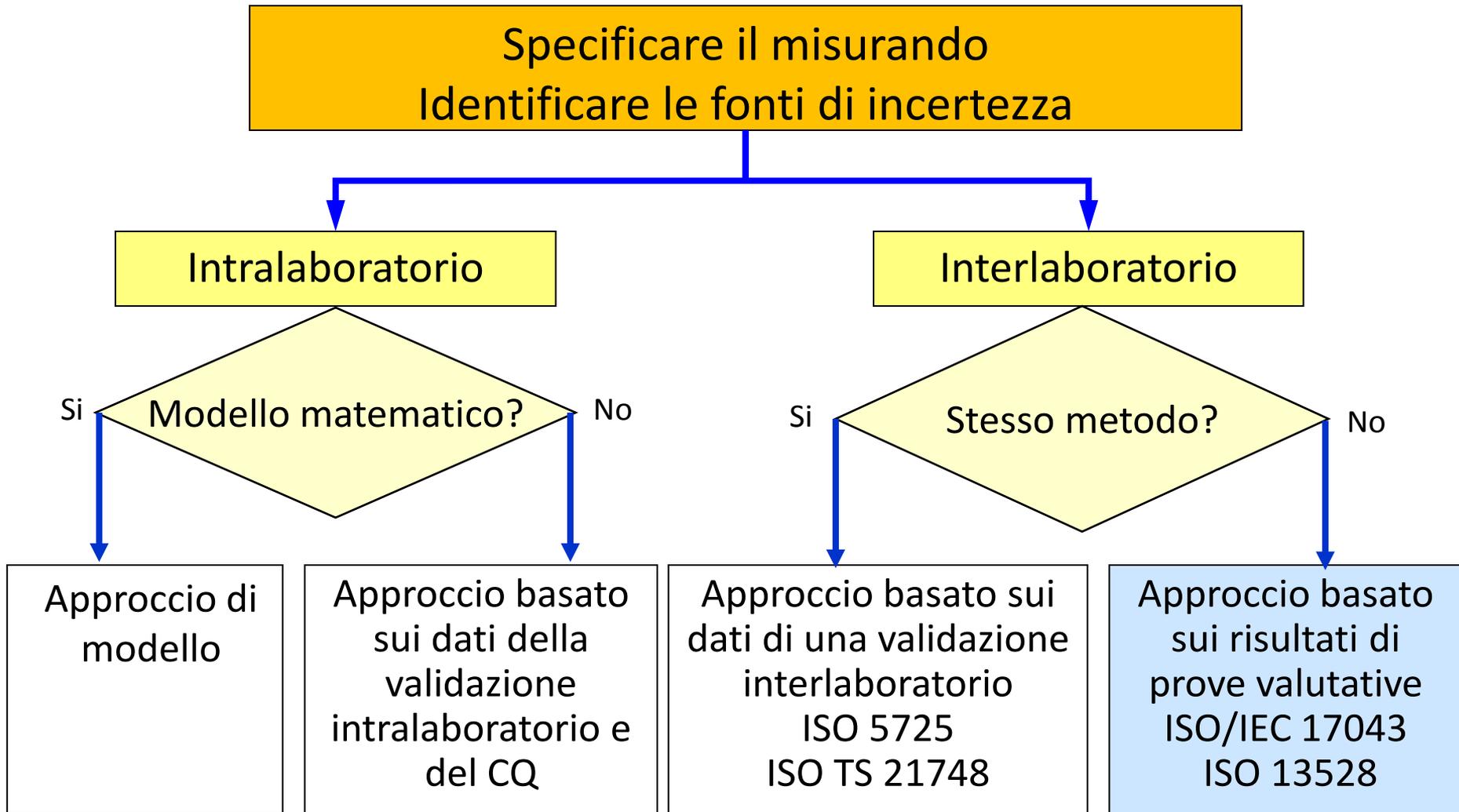


Giudizio di conformità:

sono possibili giudizi diversi per lo stesso campione, in base alla stima dell'incertezza di misura



Approcci alla valutazione della IM

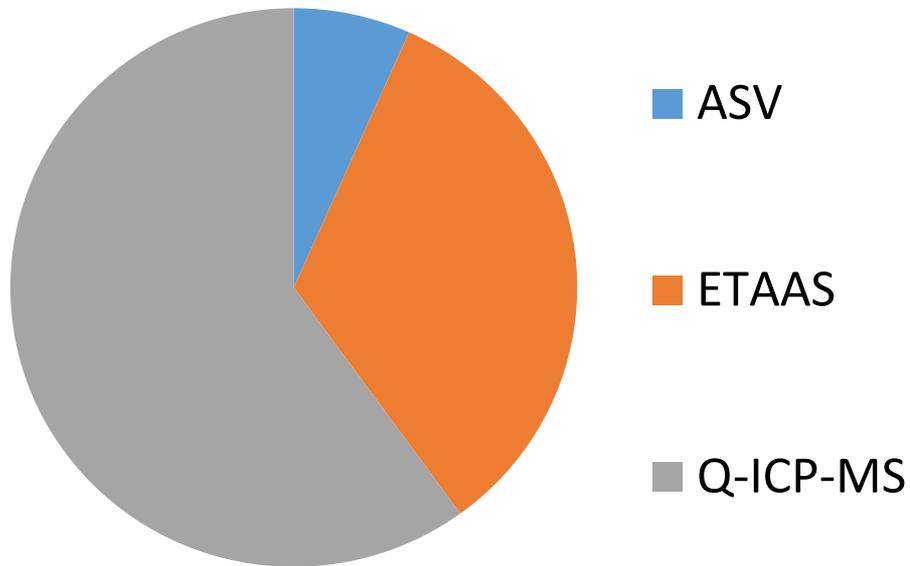


Elementi utili

- Dati di riproducibilità di metodi normati
- Informazioni ottenute dai Proficiency Test
 - Riproducibilità
 - Conformità all'incertezza massima ammessa
 - Zeta-score
 - Criteri di «attenzione» per valori della IM (u)

Tecniche analitiche utilizzate:

PT 2016.2 Cd e Pb, Miele



La tecnica Q-ICP-MS è usata dalla maggior parte dei laboratori.

Con questa tecnica si può utilizzare il metodo normato UNI ISO 15673

INTERNATIONAL
STANDARD

ISO
21748

First edition
2010-11-01

**Guidance for the use of repeatability,
reproducibility and trueness estimates in
measurement uncertainty estimation**

Stima dell'incertezza di misura: dai dati di prestazione di un metodo normato

- Dati pubblicati per: ripetibilità, riproducibilità ed *esattezza*
- Lo scostamento del laboratorio è coerente con quanto atteso
- La ripetibilità osservata nel laboratorio è coerente con quanto atteso
- Eventuali effetti sui risultati di misurazione non inclusi nello studio collaborative del metodo identificati e quantificati

$$u_{\text{misura}} = \sqrt{s_R^2 + u_{s\text{cos}}^2 + u_x^2} \quad \text{ISO 21748:2010}$$

- Si riduce a $u = s_R$
se gli altri contributi sono trascurabili ($<1/3$) rispetto a s_R

Metodo	ISO 15673							
unità	mg / kg							
Elemento	Cadmio							
	Matrice: Alimenti							
	Graham							
Campione	Carote	Pesce	Funghi	flour	Dieta E	Scampi	Cozze	Pesce
								CRM
			CRM		CRM			Tort-2
Valore	0,3	0,87	0,46	0,033	0,52	0,08	1,7	28,3
s_R	0,03	0,09	0,03	0,01	0,04	0,013	0,16	3,56
$RSD_R \%$	8,8	11	6,9	32	8,1	16	9,5	13

Spesso il valore di alcuni o della maggior parte dei contributi all'incertezza dipende dal valore attribuito al misurando.

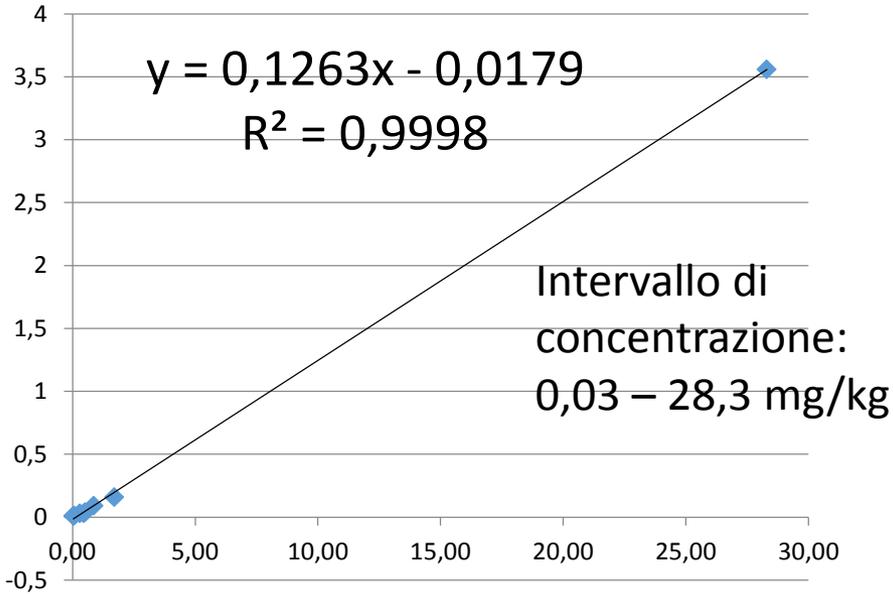
La norma ISO 5725-2:1994 descrive tre possibili modelli della relazione tra riproducibilità e valore del misurando

$$\hat{s}_R = bm$$

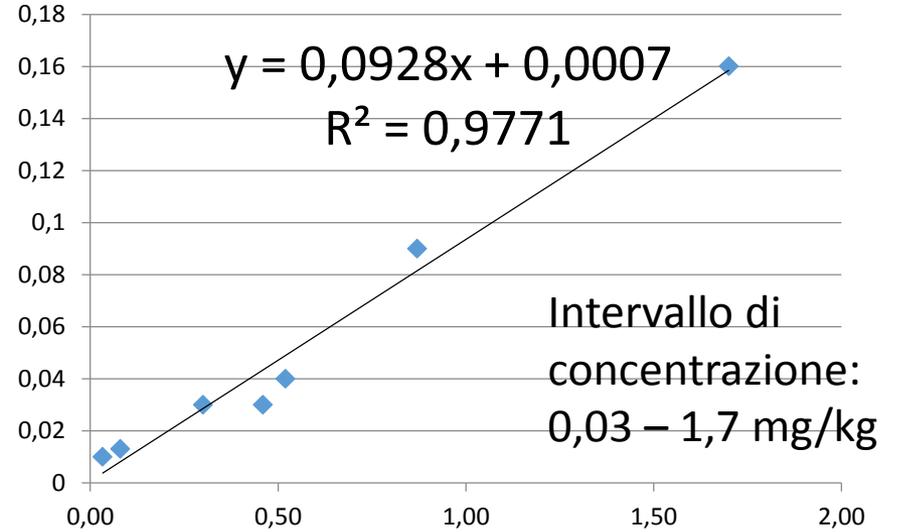
$$\hat{s}_R = a + bm$$

$$\hat{s}_R = cm^d$$

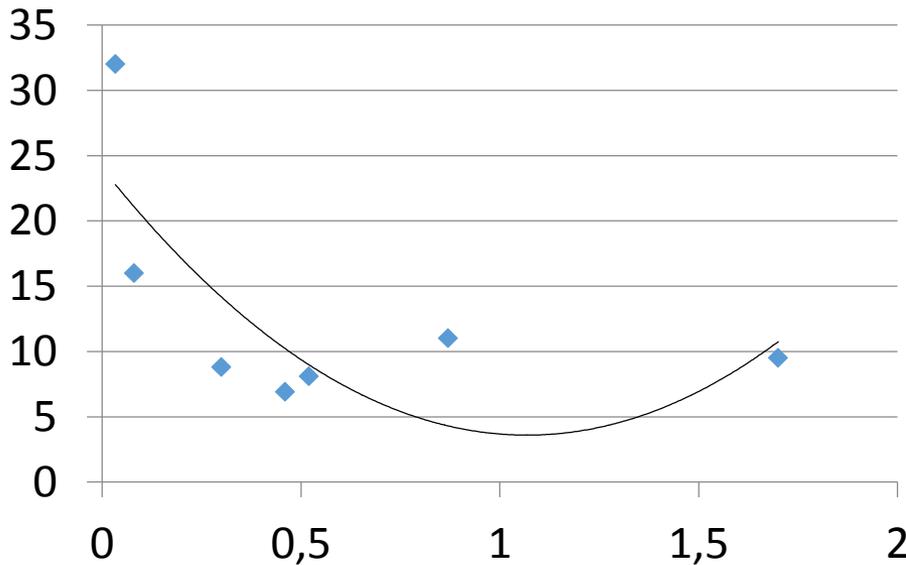
Cadmio, s_R Caso A



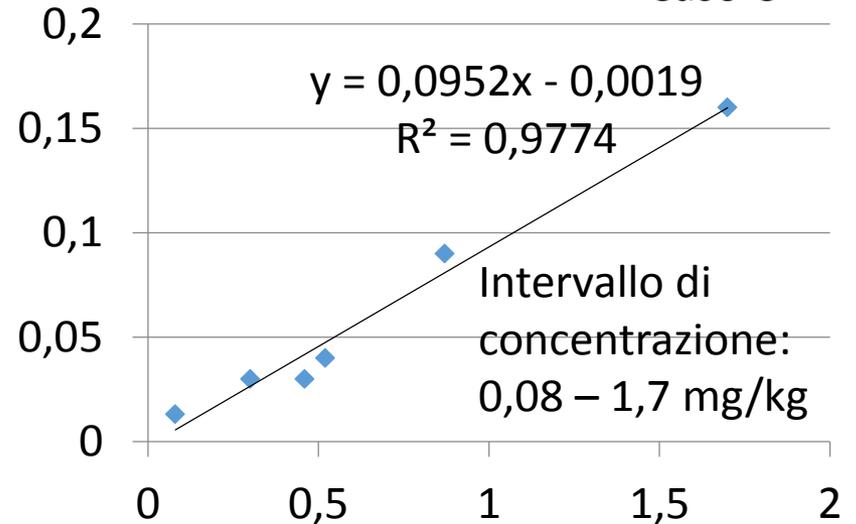
Cadmio, s_R Caso B



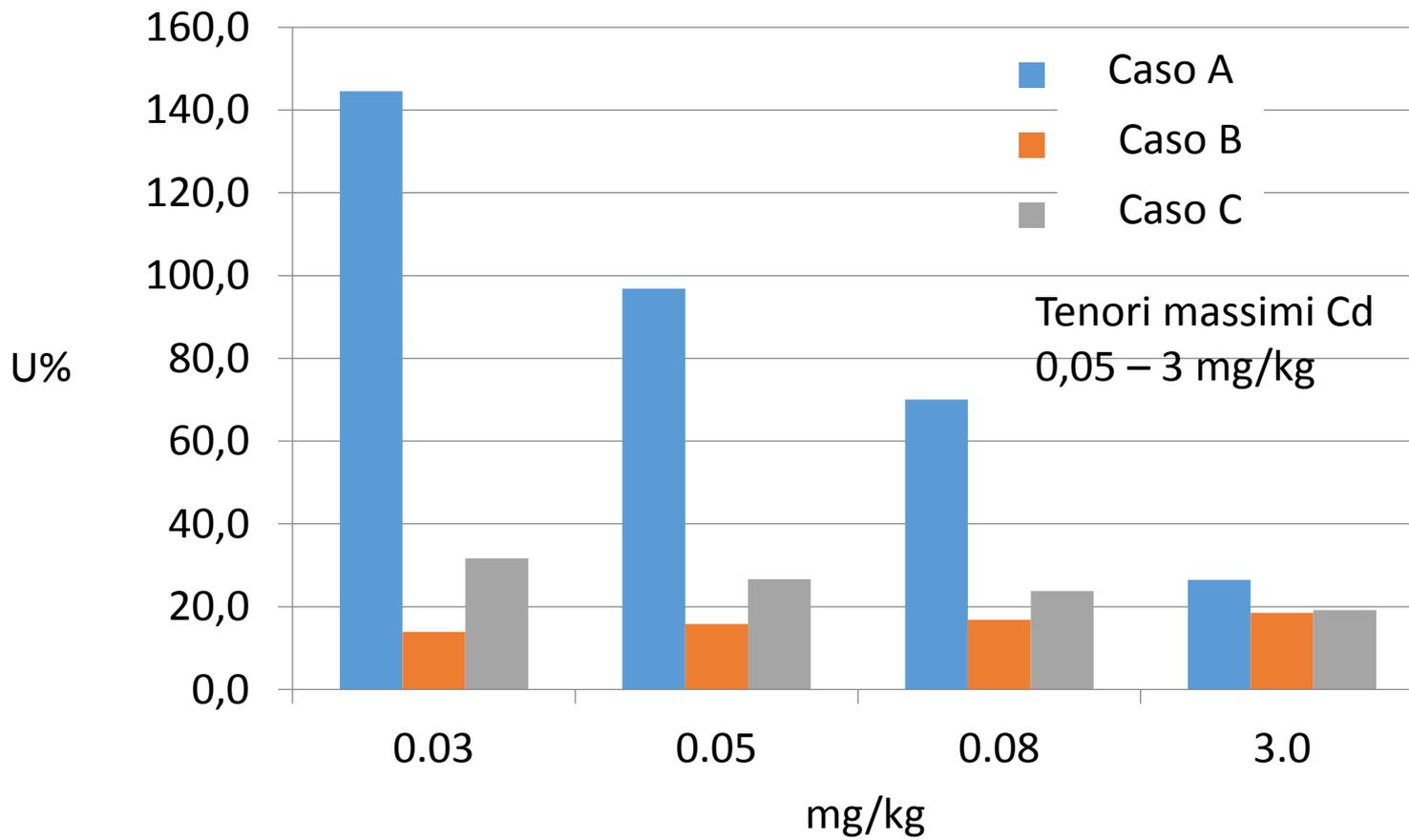
Cadmio, s_R %



Cadmio, s_R Caso C



Nell'intervallo degli attuali tenori massimi di Cd, i valori di incertezza stimati con le rette ottenute nei casi B e C sono simili.



Riproducibilità osservata nei PT

PT	Elemento	Matrice	Tenore massimo	Media robusta	s*	2 s*	2 s*
			mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%
2015.1	Cd	Cioccolato	0,30	0,2943	0,0272	0,0543	18,5
2016.1	Cd	Carne suina	0,050	0,0135	0,0024	0,0048	35,3
2016.1	Pb	Carne suina	0,10	0,0503	0,0051	0,0101	20,2
2016.2	Pb	Miele	0,10	0,1472	0,0213	0,0427	29,0

Media robusta e scarto tipo robusto (s*) calcolati con l'Algoritmo A (ISO 13528:2015)

Riportare le incertezze nei PT

Raccomandato, anche se le incertezze non sono utilizzate per la valutazione delle prestazioni, per:

- Enti di accreditamento: coerenza con lo scopo dell'accreditamento del laboratorio
- Confronto con i valori riportati dagli altri partecipanti
- Uso dei PT per confermare le stime di incertezza

Incertezze riportate dai laboratori: PT 2016.2 Miele - Pb



ζ -scores

- Incertezza del valore assegnato inclusa per definizione

$$\zeta = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{pt})}}$$

- Problemi:
 - Non possono essere usati per la classificazione se i valori assegnati sono ottenuti dai dati dei partecipanti (cf. correlazione)
 - Le stime dell'incertezza da parte dei partecipanti devono essere:
 - Affidabili
 - Idonee per l'uso proposto
- Vantaggi:
 - Possono essere usati dai partecipanti per verificare l'affidabilità delle proprie stime di incertezza

La mia stima dell'incertezza è....

- Raccomandazione di segnalare valori delle incertezze riportati insolitamente grandi o piccoli
- Criteri suggeriti:

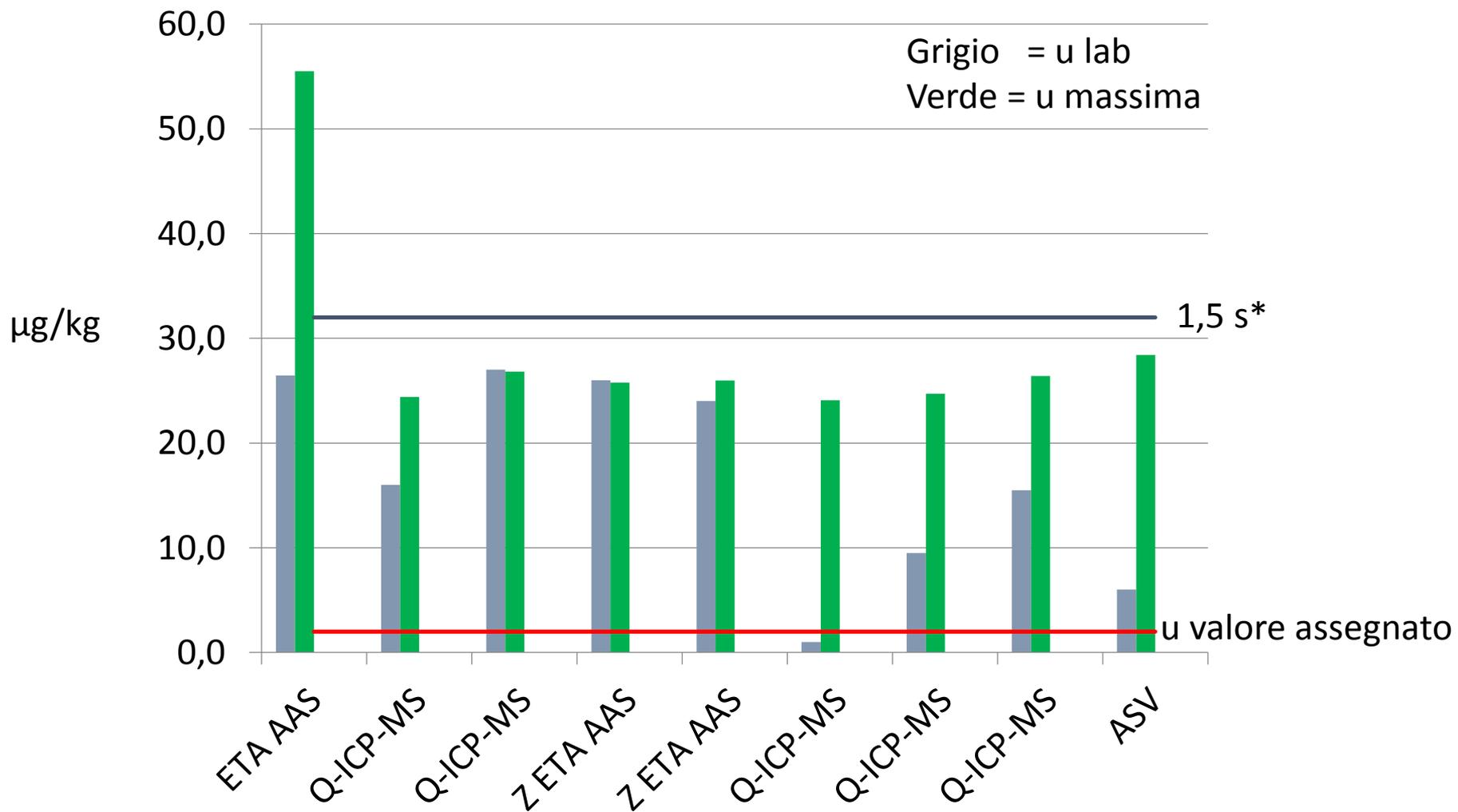
$$u_{\text{lab}} \ll u(x_{\text{pt}})$$

$$u_{\text{lab}} \gg 1.5 s^*$$

s^* = scarto tipo robusto

ISO 13528:2015

Verifica delle incertezze riportate dai laboratori rispetto ai criteri suggeriti - PT 2016.2 Miele - Pb



Spunti di riflessione

- Nei PT, riportare le incertezze stimate
- Utilizzare i risultati degli zeta-score per valutare l'affidabilità delle stime e/o del modello applicato
- Inclusione di informazioni aggiuntive nei rapporti sulle prove valutative
- Valutare la possibilità di utilizzare l'incertezza massima standard calcolata in base al Reg. 333/2007 e s.m. per la valutazione di conformità, dimostrando nei PT la conformità del LOQ e dell'incertezza del laboratorio ai criteri del Reg. 333/2007 e s.m.