

Argomenti lezione 4

- L'incertezza di misura
- Approcci per la stima/calcolo dell'incertezza
- Influenza dell'incertezza sulla dichiarazione di conformità

Fonti:

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018

« Assicurazione di qualità nel laboratorio chimico: validazione dei metodi di analisi» di E. Desimoni, B. Brunetti. Ed. CLUEB 2003

Rapporti ISTISAN 03/30: «Quantificazione dell'incertezza nelle misure analitiche. Seconda edizione (2000) della Guida EURACHEM / CITAC CG 4»

ARPA Emilia-Romagna, Manuali ARPA «Linee guida per la validazione dei metodi analitici e per il calcolo dell'incertezza di misura», Bologna 2003

L'incertezza di misura nella UNI CEI EN ISO/IEC 17025

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005

5.4.6 Stima dell'incertezza di misura

5.4.6.1 Un laboratorio di taratura, o un laboratorio di prova che esegue le proprie tarature, deve avere e deve applicare una procedura per stimare l'incertezza di misura per tutte le tarature e tipi di taratura.

5.4.6.2 I laboratori di prova devono avere e devono applicare procedure per stimare l'incertezza delle misure. In certi casi la natura dei metodi di prova può escludere il calcolo dell'incertezza di misura rigoroso e valido dal punto di vista metrologico e statistico. In questi casi il laboratorio deve almeno tentare di identificare tutte le componenti dell'incertezza e fare una stima ragionevole, e deve garantire che l'espressione del risultato non fornisca un'impressione errata dell'incertezza. Una stima ragionevole deve essere basata sulla conoscenza del metodo e sullo scopo della misura e deve far uso, per esempio, delle esperienze precedenti e della validazione dei dati.

L'incertezza di misura nella UNI CEI EN ISO/IEC 17025

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005

Nota 1

Il livello di rigore necessario in una stima dell'incertezza di misura dipende da fattori come:

- i requisiti del metodo di prova;
- i requisiti del cliente;
- l'esistenza di limiti stretti su cui sono basate le decisioni della conformità ad una specifica.

Nota 2

In quei casi in cui un metodo di prova ben conosciuto specifica i limiti delle maggiori sorgenti di incertezza e specifica la forma di presentazione dei risultati calcolati, si ritiene che il laboratorio abbia soddisfatto questo punto, seguendo i metodi di prova e le istruzioni per la presentazione dei risultati (vedere 5.10).

L'incertezza di misura nella UNI CEI EN ISO/IEC 17025

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005

5.4.6.3 Quando si stima l'incertezza di misura, devono essere prese in considerazione, utilizzando appropriati metodi di analisi, tutte le componenti dell'incertezza che sono di rilievo in una data situazione.

Nota 1

Le fonti che contribuiscono all'incertezza di misura includono, in modo non esaustivo, i campioni di riferimento e i materiali di riferimento utilizzati, i metodi e le apparecchiature utilizzate, le condizioni ambientali e le condizioni degli oggetti da provare o da tarare, e l'operatore.

Nota 2

Il comportamento previsto a lungo termine dell'oggetto sottoposto a prova e/o taratura non è, di regola, preso in considerazione quando si stima l'incertezza di misura.

Nota 3

Per ulteriori informazioni vedere ISO 5725 e la Guida all'espressione dell'incertezza di misura (vedere bibliografia).

L'incertezza di misura nella UNI CEI EN ISO/IEC 17025

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005

5.10.3 Rapporti di prova

5.10.3.1 In aggiunta a quanto indicato in 5.10.2, i rapporti di prova devono includere, se necessario per l'interpretazione dei risultati, quanto segue:

...

c) quando applicabile, una dichiarazione circa l'incertezza di misura stimata; informazioni circa l'incertezza sono necessarie nel rapporto di prova quando ciò influisce sulla validità o sull'applicazione dei risultati di prova, quando le istruzioni del cliente lo richiedono, o quando l'incertezza ha influenza sulla conformità con un limite specificato;

...

L'incertezza di misura nella UNI CEI EN ISO/IEC 17025

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018

7.6 Valutazione dell'incertezza di misura

7.6.1 I laboratori devono identificare i contributi all'incertezza di misura. Quando si valuta l'incertezza di misura si deve tener conto di tutti i contributi significativi, compresi quelli derivanti dal campionamento, utilizzando appropriati metodi di analisi.

7.6.2 Un laboratorio che effettua tarature, comprese quelle delle proprie apparecchiature, deve valutare l'incertezza di misura per tutte le tarature.

7.6.3 Un laboratorio che esegue prove deve valutare l'incertezza di misura. Quando il metodo di prova preclude una valutazione rigorosa dell'incertezza di misura, deve essere fatta una stima basata sulla conoscenza dei principi teorici o sull'esperienza pratica circa le prestazioni del metodo.

Nota 1 Nei casi in cui un metodo di prova ben conosciuto specifichi i limiti delle principali fonti di incertezza e la forma di presentazione dei risultati calcolati, si ritiene che il laboratorio abbia soddisfatto il punto 7.6.3 seguendo i metodi di prova e le istruzioni per la presentazione dei risultati.

Nota 2 Per un metodo per il quale l'incertezza di misura dei risultati è stata stabilita e verificata, non è necessario valutare l'incertezza di misura per ciascun risultato, purché il laboratorio sia in grado di dimostrare che i fattori d'influenza critici identificati siano tenuti sotto controllo.

Nota 3 Per ulteriori informazioni vedere la Guida ISO/IEC Guide 98-3, la ISO 21748 e la serie ISO 5725.

L'incertezza di misura nella UNI CEI EN ISO/IEC 17025

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018

7.8.3 **Requisiti specifici per i rapporti di prova**

7.8.3.1 In aggiunta ai requisiti elencati al punto 7.8.2, i rapporti di prova devono comprendere, ove necessario per l'interpretazione dei risultati, quanto segue:

- a) informazioni circa particolari condizioni di prova, quali le condizioni ambientali;
- b) ove pertinente, una dichiarazione di conformità a requisiti o specifiche (vedere punto 7.8.6);
- c) ove applicabile, l'incertezza di misura riportata nella stessa unità di misura del misurando o in termini relativi rispetto al misurando stesso (per esempio in percentuale), quando:
 - essa è rilevante per la validità o l'utilizzo dei risultati di prova;
 - è richiesta dal cliente, o
 - influisce sulla conformità rispetto ad un limite di specifica;
- d) ove appropriato, opinioni ed interpretazioni (vedere punto 7.8.7);
- e) ulteriori informazioni che possono essere richieste da specifici metodi, autorità, clienti o gruppi di clienti.

L'incertezza di misura

Un processo di misurazione è l'insieme delle operazioni che ha lo scopo di determinare un valore di una grandezza. Il misurando è la grandezza sottoposta a misurazione. Considerato il fatto che il valore vero del misurando è, e resta sconosciuto, il processo di misurazione fornisce semplicemente, la migliore stima del valore vero. Proprio per questo motivo il risultato analitico non è da considerarsi completo, né interpretabile, né confrontabile con valori di riferimento, se non è accompagnato da un'indicazione dell'incertezza del risultato stesso, quale indicatore quantitativo del grado di fiducia attribuito alla misura.

Definizione del termine incertezza (di misura) adottata in «International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology» (ISO, 1993):

«Parametro associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando»

L'esistenza di un'incertezza associata ad una misura non implica un dubbio sulla validità della misura ma, al contrario, la conoscenza della stessa implica un aumento della significatività e della validità di tutte le informazioni

L'incertezza di misura

L'attuale coesistenza di diversi modelli per la valutazione dell'incertezza di misurazione, e l'aumento dei costi e tempi di analisi derivante dalla loro applicazione, hanno trasformato la stima dell'incertezza di misurazione in uno dei maggiori problemi affrontati dai laboratori che vogliono introdurre un sistema di controllo qualità, o che hanno come obiettivo l'accreditamento dei loro metodi di analisi.

Stima dell'incertezza

Approcci possibili:

- Modello metrologico (approccio bottom-up/decostruttivo)

Basato sui principi di propagazione degli errori, è l'approccio più rigoroso perché tiene in considerazione tutti i vari contributi all'incertezza. Questo approccio, derivato dalle scienze fisiche, si basa sul trasferimento dei concetti derivati dalle misure fisiche, alle misure chimiche o microbiologiche. L'approccio metrologico rigoroso è di difficile applicazione ai metodi chimici e microbiologici

- Metodo olistico (approccio top-down)

Si basa sulla valutazione dei parametri di qualità del metodo usato, in particolar modo la ripetibilità e la riproducibilità (dati di precisione). Queste stime vengono ricavate durante il lavoro di convalida del metodo sia all'interno di un solo laboratorio che in sperimentazioni interlaboratorio. I dati di precisione derivano dalla partecipazione a circuiti interlaboratorio o sono riportati nei metodi di prova normati

- Equazione di Horwitz

Espressione matematica empirica che lega la concentrazione dell'analita al coefficiente di variazione percentuale. Ricavata analizzando circa 10000 set di risultati relativi a misurazioni interlaboratorio (US-FDA)

Stima dell'incertezza modello metrologico

Il modello bottom-up richiede quanto segue:

- Definizione del misurando
- Identificazione delle sorgenti di incertezza
- Distinzione tra contributi di tipo A e di tipo B
- Semplificazione delle componenti che ricadono nella ripetibilità
- Quantificazione dei componenti all'incertezza
- Calcolo dell'incertezza composta
- Calcolo dell'incertezza estesa

Stima dell'incertezza modello metrologico

L'obiettivo di una misurazione è la determinazione del valore della grandezza da misurare, Y , detta misurando. Il misurando è espresso in funzione di grandezze d'ingresso X_1, X_2, X_n (variabili che hanno influenza sul risultato finale)

secondo una funzione del tipo: $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots X_n)$

Tipiche grandezze di ingresso sono quelle che derivano dal processo di misurazione, quelle riportate nei certificati di taratura degli strumenti impiegati, nonché le grandezze di influenza, che sono sostanzialmente, ma non esclusivamente, le variabili ambientali come la temperatura, la pressione, l'umidità, ecc.

L'equazione rappresenta il modello di misurazione. In realtà, il processo di misurazione permette di ottenere solo una stima, y , del misurando:

$$y = f(x_1, x_2, \dots x_n)$$

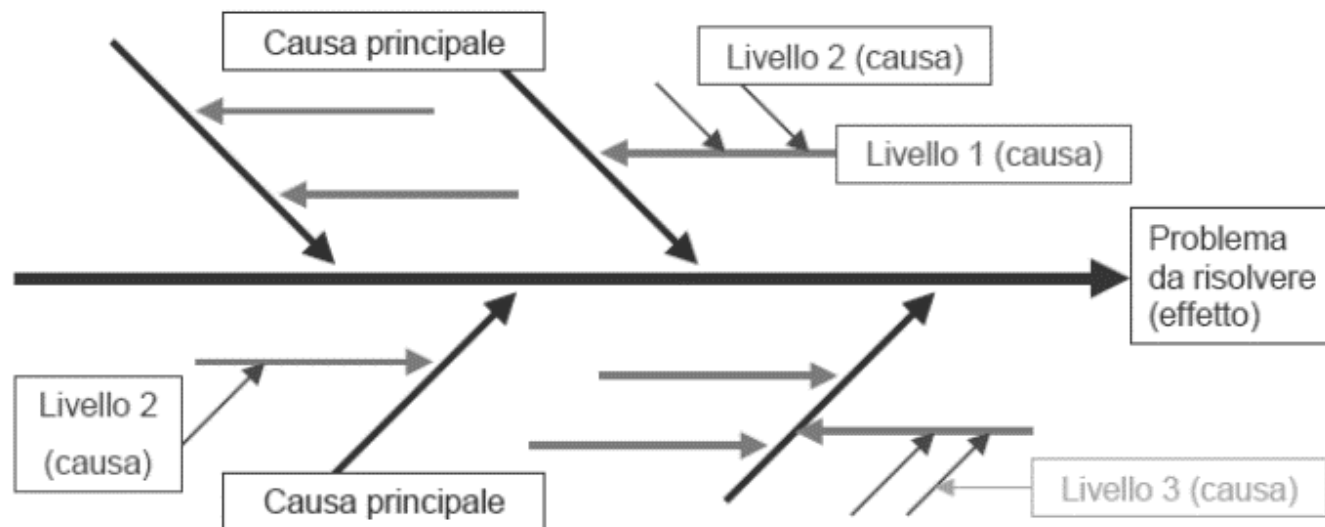
dove x_1, x_2, x_n sono le stime delle grandezze di ingresso.

12

Queste relazioni si ricavano, normalmente, dai metodi analitici o dalle procedure operative standard.

Stima dell'incertezza modello metrologico

Per l'identificazione delle variabili influenti e lo studio della combinazione delle incertezze, è possibile aiutarsi con i diagrammi di Ishikawa causa-effetto. Lo scopo di un diagramma di questo tipo è l'identificazione di tutte le sorgenti di incertezza.



Stima dell'incertezza modello metrologico

Le sorgenti di incertezza possono essere: definizione incompleta del misurando, campionamento, estrazione/preconcentrazione incompleta, effetti di matrice ed interferenze, contaminazioni, conoscenza o controllo inadeguato delle condizioni ambientali che influenzano il risultato, bias personali nella lettura degli strumenti, incertezza di masse e volumi (eventuali diluizioni), incertezze legate alla risoluzione e sensibilità strumentali, incertezza del valore assegnato ai materiali di riferimento certificati (CRM), incertezza del valore di costanti e parametri usati nell'algoritmo di riduzione dei dati, approssimazioni e assunzioni implicite del metodo analitico, errori casuali e algoritmi inadeguati di software commerciali. Ad ognuna delle stime d'ingresso deve essere associata una incertezza tipo d'ingresso.

Stima dell'incertezza modello metrologico

Le incertezze tipo d'ingresso sono definite di categoria **A** se non sono prevedibili, ma possono essere stimate come deviazioni standard di parametri valutati mediante analisi statistica di risultati sperimentali (deviazione standard di una media, della pendenza di un diagramma di calibrazione, ecc.).

Le incertezze tipo d'ingresso sono definite di categoria **B** se derivano da informazioni relative alla strumentazione o ai materiali di riferimento (tolleranze della vetreria, incertezza del valore certificato di un materiale di riferimento, precisione di un termometro, ecc.).

Stima dell'incertezza modello metrologico

Categoria B

La situazione di minima informazione è rappresentata da un intervallo, individuato da due valori x_{imax} e x_{imin} , al di fuori del quale si esclude possa trovarsi il valore della grandezza, mentre all'interno dell'intervallo tutti i valori hanno la stessa probabilità. In questo modo si assume una distribuzione uniforme di probabilità, detta anche rettangolare, di ampiezza pari ad $x_{imax} - x_{imin}$. In questo caso si può attribuire come stima di x_i il valore medio dell'intervallo, pari a:

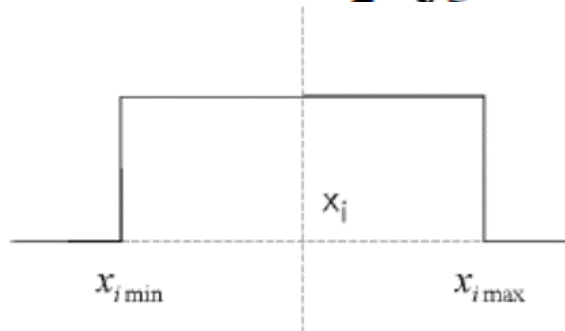
$$\bar{x}_i = \frac{x_{imax} - x_{imin}}{2}$$

Stima dell'incertezza modello metrologico

Categoria B

Si può dimostrare che l'incertezza $u(x_i)$ di questa distribuzione può essere calcolato con la seguente relazione:

$$u(\bar{x}_i) = \frac{x_{imax} - x_{imin}}{2 \cdot \sqrt{3}}$$



Es. volume ± 0.1

Si usa la rettangolare se non si hanno informazioni sulla distribuzione

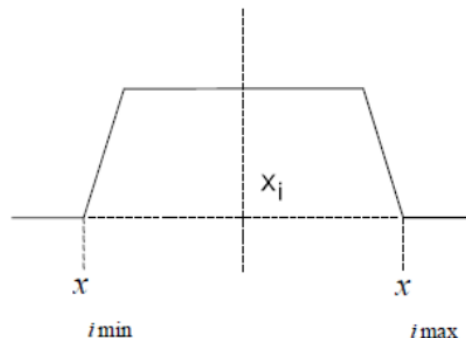
Stima dell'incertezza modello metrologico

Categoria B

A volte, però, è più realistico attendersi che i valori prossimi agli estremi siano meno probabili di quelli centrali. In tal caso è ragionevole sostituire alla distribuzione simmetrica rettangolare una distribuzione simmetrica trapezoidale avente i lati obliqui uguali (trapezio isoscele), la base maggiore di ampiezza

$x_{i\max} - x_{i\min}$ e la base minore di ampiezza $(x_{i\max} - x_{i\min}) \times \beta$, essendo β il rapporto tra base minore e base maggiore ($0 \leq \beta \leq 1$). Attribuendo ad X_i questa distribuzione, si ricava che il valore atteso di X_i è $x_i = (x_{i\max} - x_{i\min})/2$ e l'incertezza tipo ad esso associata:

$$u(\bar{x}_i) = \frac{x_{i\max} - x_{i\min}}{2 \cdot \sqrt{6}} \sqrt{(1 + \beta^2)}$$

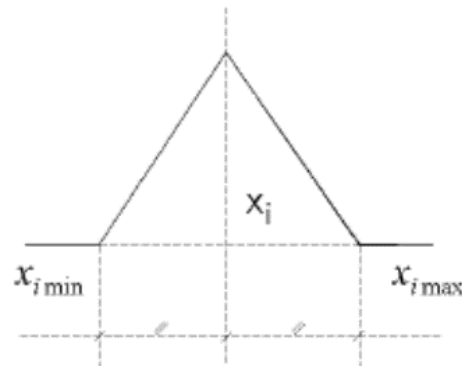


Stima dell'incertezza modello metrologico

Categoria B

Per β tendente a 1, la distribuzione trapezoidale tende a quella rettangolare, mentre diventa triangolare per $\beta=0$. Per la distribuzione triangolare, l'incertezza tipo assume la seguente espressione:

$$u(\bar{x}_i) = \frac{x_{imax} - x_{imin}}{2 \cdot \sqrt{6}}$$



Stima dell'incertezza modello metrologico

I contributi di incertezza di categoria A e B più comuni sono:

- Incertezza dovuta alla **ripetibilità**
- Incertezza dovuta alla **calibrazione**
 - Titolo del materiale di riferimento
 - Diluizioni fatte per la preparazione
- Incertezza dovuta all'utilizzo di **materiali di riferimento** per la calibrazione
- Incertezza dovuta al **recupero**

Stima dell'incertezza modello metrologico

Incertezza dovuta alla **ripetibilità**

$$u_{rip}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}}$$

Questa viene calcolata a partire dallo scarto tipo di ripetibilità

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

x_i sono i valori della variabile considerata ottenuti da n (solitamente 10) misure ripetute eseguite in condizioni di ripetibilità stretta (precisione ottenuta con lo stesso operatore, stessa strumentazione e in un breve lasso di tempo). Le misure ripetute dovrebbero essere fatte su campioni reali, o materiali di riferimento o bianchi fortificati, indipendenti e quanto più simili ai campioni analizzati abitualmente, a tre livelli della variabile di interesse entro l'intervallo di misura (livello basso, intermedio, alto).

Incertezza relativa dovuta alla ripetibilità

$$\dot{u}_{rip}(X) = \frac{u_r(X)}{x_m}$$

dove x_m è il valore medio ottenuto dalle prove ripetute.

Stima dell'incertezza modello metrologico

Incertezza dovuta alla **calibrazione**

$$u_{tar}(x_m) = \sqrt{\frac{\sum s_{tar}^2}{n}} * \frac{1}{\sqrt{n}}$$

dove n è il numero di misure ripetute fatte in fase di stima dell'incertezza di ripetibilità e s_{tar} , nel caso dell'utilizzo di una retta di calibrazione, è

$$s_{tar} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_i - \bar{y}_{reg})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x}_{reg})^2}}$$

b è la pendenza della retta di calibrazione, m è il numero di repliche fatte sul campione incognito nelle analisi di routine (generalmente 1), n è il numero di dati utilizzati per la costruzione della curva, x_i sono le concentrazioni delle soluzioni standard utilizzate la cui media corrisponde a $\bar{x}_{reg}$, y_i sono i segnali ottenuti dalle prove di ripetibilità, $\bar{y}_{reg}$ è la media dei segnali ottenuti in fase di costruzione della curva e $s_{y/x}$ è lo scarto tipo dei residui

Stima dell'incertezza modello metrologico

Scarto tipo dei residui $s_{y/x}$ dato da

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + b x_i)]^2}{n-2}}$$

in cui a è l'intercetta della retta di calibrazione e $n-2$ è il numero di gradi di libertà nel caso di due variabili (x e y). La regressione lineare ha proprio lo scopo di minimizzare la quantità $s_{y/x}$ al fine di ridurre la differenza tra il valore di y ottenuto sperimentalmente (y_i) per uno standard di concentrazione x_i e quello che si ritrova sulla curva di calibrazione ($\hat{y}_i$).

Incertezza relativa dovuta alla calibrazione

$$\dot{u}_{tar}(x_m) = \frac{u_{tar}(x_m)}{x_m}$$

dove x_m è il valore medio ottenuto dalle prove di ripetibilità

Stima dell'incertezza modello metrologico

Incertezza dovuta all'utilizzo di **materiali di riferimento** per la calibrazione

- Titolo del materiale di riferimento

$$u_{rif}(X) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

dove $a = (x_{\max} - x_{\min})/2$. Ad esempio se il certificato relativo al materiale di riferimento riporta un valore dichiarato di 1000 u.d.m ± 2 , l'incertezza del materiale di riferimento sarà $\frac{2 - (-2)}{2\sqrt{3}} = \frac{2}{\sqrt{3}}$

Il valore relativo è:

$$\dot{u}_{rif}(X) = \frac{u_{rif}(X)}{x}$$

dove x è la concentrazione dichiarata

Stima dell'incertezza modello metrologico

Incertezza dovuta all'utilizzo di **materiali di riferimento** per la calibrazione

- Diluizioni fatte per la preparazione

Generalmente quando si preparano gli standard per la curva di calibrazione, è necessario operare delle diluizioni, quindi si devono associare le incertezze dovute all'utilizzo di pipette e matracci, all'incertezza sul titolo del materiale di riferimento.

L'incertezza tipo relativa alla tolleranza della vetreria, in questo caso di matracci di classe A, viene ottenuta applicando una distribuzione triangolare

$$u_{\text{taratura A}} = \frac{\text{tolleranza}}{\sqrt{6}}$$

a cui è associato il corrispondente valore relativo ottenuto dividendo quello precedentemente ricavato, per il volume del matraccio. Si deve poi considerare l'incertezza di ripetibilità associata al riempimento del matraccio tramite dieci misure ripetute, applicando la formula

$$u_{\text{rip}}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}}$$

Stima dell'incertezza modello metrologico

- Diluizioni fatte per la preparazione

La temperatura ha un effetto sul volume della soluzione e, in misura minore, sul materiale del contenitore. L'incertezza dovuta a questo effetto può essere calcolata dalla stima dell'intervallo di temperatura entro cui si fanno le misure e dal coefficiente di dilatazione in volume del liquido. Poiché la dilatazione in volume del liquido è notevolmente maggiore di quella del matraccio, è sufficiente considerare solo la prima. Assumendo che il matraccio tarato subisca una variazione massima di $\pm 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e tenendo presente che il coefficiente di dilatazione in volume per l'acqua è $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, avremo una variazione di volume pari a:

$$\pm (\text{volume del matraccio} \cdot 4 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4}) \text{ ml}$$

L'incertezza di temperatura viene calcolata assumendo una distribuzione rettangolare per la variazione imputabile alla temperatura applicando la formula

$$u(\bar{x}_i) = \frac{x_{imax} - x_{imin}}{2 \cdot \sqrt{3}}$$

Stima dell'incertezza modello metrologico

- Diluizioni fatte per la preparazione

Il valore globale all'incertezza dovuto alla preparazione di un volume noto di soluzione sarà pertanto dato dalla formula

$$u_{tot.volume} = \sqrt{u_{ripetibilità}^2 + u_{taratura}^2 + u_{temperatura}^2}$$

e il valore relativo ($\hat{u}_{tot.volume}$) ottenuto dividendo per il volume del matraccio

Stima dell'incertezza modello metrologico

- Diluizioni fatte per la preparazione

A questo punto è necessario considerare l'incertezza associata al volume prelevato con la pipetta. Nel caso si utilizzino pipette in vetro vale quanto detto prima e quindi si utilizza una distribuzione triangolare. Nel caso di pipette automatiche corredate di certificato, si fa riferimento a quanto lì riportato. Ad esempio, se è indicato un valore di tolleranza senza altri dettagli, questo verrà trattato con distribuzione rettangolare. Si ricaverà poi il valore relativo ($\dot{u}_{\text{pipetta}}$) ottenuto dividendo per il volume prelevato.

Stima dell'incertezza modello metrologico

- Diluizioni fatte per la preparazione

Si è quindi giunti al punto di considerare il contributo complessivo della diluizione

$$\dot{u}_{\text{diluizione}} = \sqrt{\dot{u}_{\text{tot. volume}}^2 + \dot{u}_{\text{pipetta}}^2}$$

E l'incertezza complessiva del materiale di riferimento

$$\dot{u}_{\text{rif TOT}} = \sqrt{\dot{u}_{\text{rif(X)}}^2 + \dot{u}_{\text{diluizione}}^2}$$

Stima dell'incertezza modello metrologico

Incertezza dovuta al **recupero**

recupero

$$C_{\text{oss}}/C_{\text{materiale di riferimento}}$$

L'incertezza dovuta al recupero, espressa come valore relativo è data da

$$\dot{u}_{\text{rec}} = \sqrt{\frac{s_{\text{rec}}^2}{m} + \dot{u}_{\text{rif tot}}^2}$$

dove s_{rec} è lo scarto tipo del recupero associato ad m misure ripetute di un materiale di riferimento e $\dot{u}_{\text{rif tot}}^2$ è ottenuto dalla formula

$$\dot{u}_{\text{rif TOT}} = \sqrt{\dot{u}_{\text{rif (X)}}^2 + \dot{u}_{\text{diluizione}}^2}$$

Stima dell'incertezza modello metrologico

Calcolo dell'incertezza composta

Dopo aver calcolato le singole incertezze tipo di ingresso significative, espresse in forma relativa $\dot{u}_i$ si può procedere con il calcolo dell'incertezza tipo composta del misurando y , espressa a sua volta in modo relativo, seguendo la teoria della propagazione degli errori per variabili indipendenti

$$\dot{u}_c(y) = \sqrt{\sum \dot{u}_i^2}$$

Ma prima è necessario tenere conto di un ulteriore accorgimento: bisogna correggere il contributo di ripetibilità e taratura per un fattore che tenga conto del numero di repliche eseguite per la determinazione del campione incognito. Siccome l'incertezza di ripetibilità è stata calcolata replicando $n=10$ volte la misura, mentre la misura del campione incognito viene replicata generalmente $m=1$ volte, bisogna moltiplicare il valore di incertezza di ripetibilità $\dot{u}_{rip}$ e quello di taratura $\dot{u}_{tar}$, per lo stesso fattore correttivo $\sqrt{\frac{n}{m}}$, prima di inserirli nella formula dell'incertezza composta. Questa correzione è necessaria in quanto il contributo di ripetibilità è stato calcolato utilizzando uno scarto tipo di ripetibilità della media che è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Questi dati andranno inseriti nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta. Il valore dell'incertezza composta assoluta è

$$u_c(y) = \dot{u}_c(y) \cdot x_m$$

Stima dell'incertezza modello metrologico

Calcolo dell'incertezza estesa

si preferisce definire un intervallo più ampio $U(y)$, intorno al risultato y , in modo che una più grande parte dei valori, che ragionevolmente possono essere attribuiti al misurando, vi siano compresi. Questo intervallo più ampio, denominato incertezza estesa, si ricava moltiplicando l'incertezza tipo composta assoluta per un fattore di copertura k

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

Il valore del fattore k deve essere individuato tra quelli pertinenti alla variabile t_p di Student. Per scegliere l'opportuno valore di t_p , occorre fissare il livello di probabilità, p , che si desidera considerare (di solito $p=95\%$; $\alpha=0,05$) e calcolare il numero dei gradi di libertà effettivi, v_{eff} , da attribuire a $\hat{U}(y)$.

Tale calcolo viene effettuato con la seguente formula di Welch-Satterthwaite

$$v_{eff} = \frac{\hat{u}_c^4}{\sum [\hat{u}_i^4 / v_i]}$$

Dato che i gradi di libertà delle incertezze tipo d'ingresso di categoria B sono da considerarsi infiniti, in quanto tali incertezze derivano da informazioni fortemente consolidate, i corrispondenti contributi al denominatore nell'equazione di Welch-Satterthwaite sono nulli e quindi si terrà conto dei soli contributi di categoria A. Una volta calcolato il valore v_{eff} , si individua il valore di t_p corrispondente e lo si utilizza come fattore di copertura. Normalmente quando v_{eff} è almeno pari o superiore a 10, si può sostituire il valore esatto di t_p con un fattore di copertura $k = 2$.

Stima dell'incertezza

metodo olistico

Con dati di precisione derivanti dalla partecipazione ad un **circuito interlaboratorio**

I laboratori che partecipano ad un circuito interlaboratorio utilizzano lo stesso metodo di prova, per uno stesso parametro, sulla stessa matrice (oppure in caso di utilizzo di metodi diversi, i laboratori vengono raggruppati in base al metodo di analisi impiegato). La variabilità dei dati così ottenuti può essere considerata casuale e le prove risultano essere indipendenti. Questo modello considera il laboratorio come facente parte di una popolazione di laboratori. Allora gli errori casuali e sistematici all'interno del laboratorio diventano errori casuali tra i vari laboratori (randomizzazione degli errori sistematici) e come tali possono essere valutati utilizzando tecniche statistiche abbastanza semplici.

Tra i risultati che l'ente organizzatore rimanda ai laboratori partecipanti ci sono lo scarto tipo di ripetibilità σ_r e di riproducibilità σ_R

Stima dell'incertezza metodo olistico

Per il livello di concentrazione indagato, si può quindi confrontare lo scarto tipo di ripetibilità s_r di ciascun laboratorio, e σ_r nel seguente modo:

$$A \leq s_r / \sigma_r \leq B$$

dove A e B sono parametri tabulati corrispondenti a n-1 gradi di libertà, con n uguale al numero di prove eseguite dal laboratorio per la valutazione della ripetibilità

$\nu = n - 1$	A	B	$\nu = n - 1$	A	B
5	0,408	1,602	10	0,570	1,431
6	0,454	1,551	15	0,646	1,354
7	0,491	1,512	20	0,692	1,307
8	0,522	1,480	25	0,724	1,275
9	0,548	1,454			

Stima dell'incertezza metodo olistico

Una volta accertata la compatibilità tra s_r e σ_r , noti i gradi di libertà della riproducibilità

$$v_R = \frac{\gamma^4 n^2 g(g-1)}{g[n(\gamma^2 - 1) + 1]^2 + (g-1)(n-1)}$$

dove g è il numero di laboratori partecipanti e γ equivale a σ_R / σ_r

è possibile esprimere l'incertezza estesa

$$U = t_{0,95;v_R} \cdot \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{s_r^2}{m}}$$

dove m è il numero di repliche effettuate nelle analisi di routine di campioni incogniti, generalmente 1, e σ_L è lo scarto tipo interlaboratorio ricavato da

$$\sigma_R^2 = \sigma_L^2 + \sigma_r^2$$

Stima dell'incertezza metodo olistico

Quando $m=1$ e $s_r \cong \sigma_r$ l'espressione dell'incertezza estesa si può semplificare e diventa

$$U = t_{0,95;v_R} \cdot \sigma_R$$

Per praticità si tende ad assumere $t_{0,95;v_R} = 2$ e quindi si ha

$$U = 2 \cdot \sigma_R$$

Stima dell'incertezza metodo olistico

Con dati di precisione riportati nel **metodo** in uso

Il laboratorio può verificare la compatibilità tra s_r e σ_r riportato nel metodo normato di riferimento per poi calcolare σ_L e l'incertezza estesa come appena visto. Naturalmente è necessario che siano presenti nel metodo normato, seguito dal laboratorio per l'analisi in oggetto, sia σ_R che σ_r e ciò non è sempre verificato

Stima dell'incertezza

equazione di Horwitz

Questo criterio, basato sul presupposto che gli errori casuali sono inversamente proporzionali alla concentrazione e vista la prevalenza di errori casuali nelle prove chimiche, è definito da un'espressione matematica empirica che lega la concentrazione dell'analita al coefficiente di variazione percentuale

$$CV_R \% = \frac{s_{rip}}{\bar{x}} \cdot 100$$

L'espressione matematica, ricavata analizzando circa 10000 set di risultati relativi a misurazioni interlaboratorio (US-FDA), permette di stimare la $CV_R\%$ assegnabile ad un risultato analitico sulla base della sola concentrazione C , espressa come frazione di massa (ad esempio per 1ppb, $C=10^{-9}$), a prescindere dal tipo di analita, matrice e strumentazione

$$CV_R(\%) = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Stima dell'incertezza equazione di Horwitz

Il valore di $CV_R\%$ ricavato dall'equazione di Horwitz è indicativo, e può essere corretto. Nel caso di misurazioni eseguite all'interno del laboratorio (in condizioni di ripetibilità) il risultato può essere ridotto al 65%, mentre nei test di confronto dei risultati ottenuti tra diversi laboratori (in condizioni di riproducibilità) esso può essere raddoppiato. Lo scarto tipo di riproducibilità è dato da

$$\sigma_R = CV_R\% \cdot \frac{C}{100}$$

e si deve verificare che

$$\frac{1}{2}\sigma_R \leq S_r \leq \frac{2}{3}\sigma_R$$

dove $S_r = s_{rip}$. Se il valore dello scarto tipo di ripetibilità del laboratorio è più basso del limite inferiore, significa che la precisione all'interno del laboratorio è migliore di quella tra vari laboratori e questo si verifica, ad esempio, quando il laboratorio in questione utilizza strumentazione tecnologicamente più avanzata rispetto a quella utilizzata al momento dell'elaborazione dell'equazione.

Stima dell'incertezza

equazione di Horwitz

Dopo aver eseguito la verifica sopra indicata, si può ricavare l'incertezza estesa utilizzando la semplificazione già vista nella descrizione dell'approccio olistico

$$U = 2 \cdot \sigma_R$$

È da notare che, se si è trovato che il valore dello scarto tipo di ripetibilità del laboratorio è più basso del limite inferiore, per applicare la suddetta relazione nel calcolo dell'incertezza del metodo, è necessario che il laboratorio motivi la decisione di utilizzare comunque la relazione di Horwitz perché ne risulterebbe una sovrastima.

In realtà l'equazione di Horwitz viene utilizzata prevalentemente per verificare la validità della stima dell'incertezza fatta per altra via più che per una stima vera e propria dell'incertezza.

È stata introdotta una correzione alla trattazione appena fatta, limitando il campo di applicazione dell'equazione di Horwitz a concentrazioni (sempre espresse in termini frazionari) che ricadono nell'intervallo $1.2 \cdot 10^{-7} - 1.38 \cdot 10^{-1}$. Per valori esterni all'intervallo citato si applicano le due correzioni di Thompson

per $C < 1.2 \cdot 10^{-7}$ vale che

$$\sigma_R = 0.22 C$$

e per $C > 1.38 \cdot 10^{-1}$

$$\sigma_R = 0.01 C^{1/2}$$

Espressione del risultato

Generalmente, una misurazione può essere considerata come l'insieme dei seguenti parametri ed informazioni:

- la descrizione del misurando
- il valore numerico assegnato al misurando
- l'unità di misura
- l'incertezza attribuita al valore numerico
- il livello di fiducia che caratterizza l'incertezza per un predeterminato livello di significatività statistica.

Espressione del risultato

Quando l'incertezza di misura è riportata sul rapporto di prova, è opportuno indicare i riferimenti da cui è stato tratta la metodologia di calcolo. Inoltre, un rapporto di prova completo dovrebbe includere anche una descrizione del metodo usato per calcolare l'incertezza associata al risultato. Nel caso di analisi di routine, potrebbe essere sufficiente riportare solo il valore dell'incertezza ed il fattore moltiplicativo k utilizzato per il calcolo dell'incertezza estesa.

Il risultato di una misura è espresso in un formato che può dipendere da come è espresso il valore di riferimento normativo, o dal numero di cifre significative fornito da uno strumento, o da altre considerazioni. L'incertezza deve in ogni caso essere espressa nello stesso formato. Nella pratica comune, il risultato analitico dovrebbe essere espresso con l'intervallo di incertezza estesa con la stessa unità di misura, nel seguente modo:

$$[y \pm U(y)] \text{ u.d.m. (P=95\%)}$$

Espressione del risultato

In generale è preferibile non arrotondare i valori ottenuti per i singoli contributi, ma alla fine riportare l'incertezza estesa con un numero di cifre significative non superiore a due. Vale che la prima cifra significativa dell'incertezza corrisponde alla prima cifra incerta del valore del misurando, e la seconda cifra significativa dell'incertezza corrisponde alla seconda cifra incerta del valore del misurando.

$$\begin{array}{r} \downarrow \\ 34,0967182736 \\ \pm \\ 0,2703660271 \\ \uparrow \\ \downarrow \\ 5044,06712736 \\ \pm \\ 20,77036601 \\ \uparrow \end{array} \quad \begin{array}{l} = 34,1 \pm 0,3 \text{ u.m. ...} \\ \\ = 5044 \pm 21 \text{ u.m. ...} \end{array}$$

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

La dichiarazione della conformità a requisiti prescritti spesso richiede la dimostrazione che il misurando, per esempio la concentrazione di una sostanza tossica, si trovi entro limiti specificati. Ovviamente l'incertezza di misura è rilevante per l'interpretazione dei risultati analitici in questo contesto. In particolare:

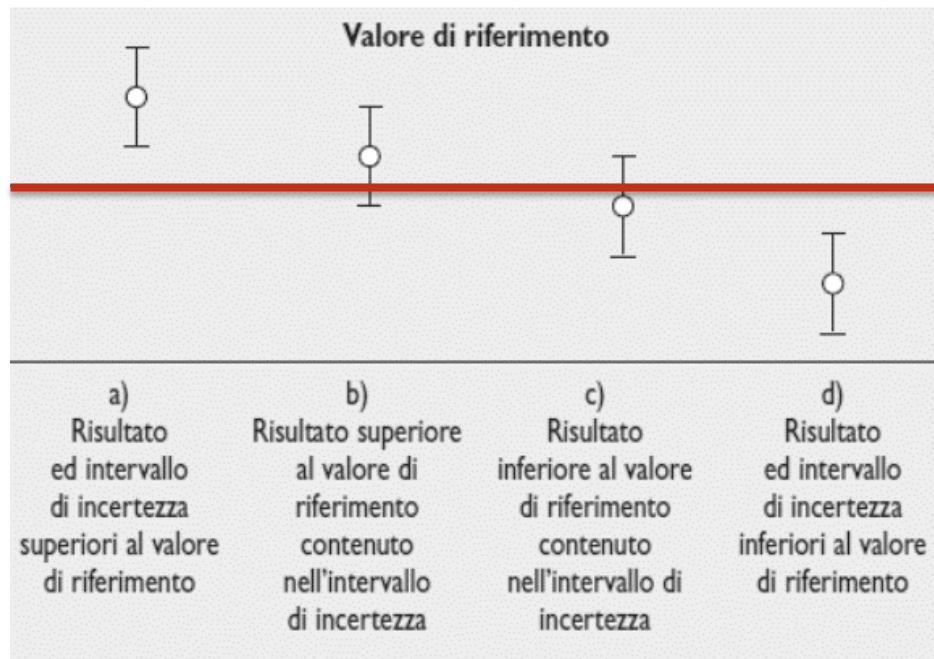
- può essere necessario prendere in considerazione l'incertezza di un risultato analitico quando si valuta la conformità;
- i limiti potrebbero essere stati stabiliti tenendo conto delle incertezze di misura.

In ogni valutazione dovrebbero essere presi in considerazione entrambi i fattori

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

Supponendo che i **limiti** siano stati stabiliti senza tener conto dell'incertezza, si possono verificare quattro situazioni:

Il caso a) è normalmente interpretato come una chiara dimostrazione di non conformità. Il caso d) è normalmente interpretato come dimostrazione di conformità. I casi b) e c) richiederanno normalmente valutazioni *ad hoc*.



Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

Una possibilità può essere aumentare il numero di repliche, per tentare di restringere l'intervallo di incertezza o per fornire un risultato con una media più significativa. Purtroppo, però, un elevato numero di ripetizioni stabilizza la media aritmetica in modo preponderante, senza far variare di molto l'intervallo di incertezza, tanto da non essere giustificata l'effettuazione di un elevato numero di repliche.

In questi casi ci si trova in “zone d'ombra”, all'interno delle quali c'è il 95% di probabilità di trovare il valore vero del misurando, ed è necessario adottare una regola decisionale. Il fattore che condiziona la scelta del criterio di valutazione è l'obiettivo della prova e risiede quindi nell'identificazione iniziale delle esigenze dell'utilizzatore dei dati.

Nelle situazioni b) e c) al criterio di valutazione che si adotta è sempre associato un rischio, che il cliente accetta. L'entità del rischio è determinata dall'incertezza associata alla misura.