

Argomenti lezione 5

- Valutazione di conformità e regole decisionali
- Materiali di riferimento e materiali di riferimento certificati
- Esempi ricerca CRM

Fonti:

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018

Manuali e linee guida ISPRA 52/2009: «L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura»

EURACHEM/CITAC Guide – Use of uncertainty information in compliance assessment – First Edition 2007

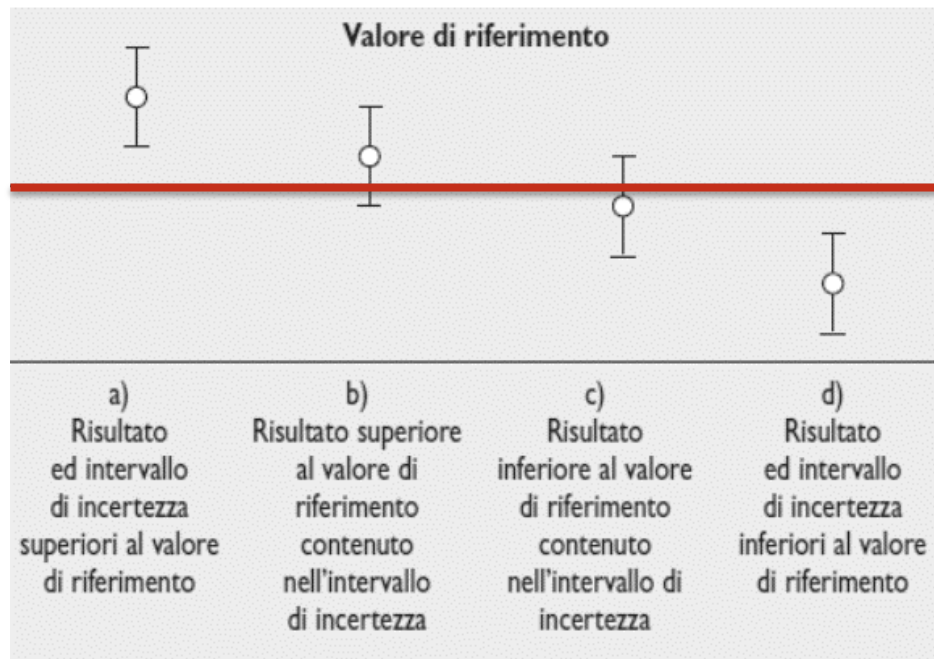
OIML V 2-200 “International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM)” 3rd Edition 2012

<https://crm.jrc.ec.europa.eu/>

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

Conformità: soddisfacimento di un requisito fissato a priori e verificato a posteriori

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*.



VL=valore limite

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

Nella UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018

Presentazione dei risultati:

formulazione delle **dichiarazioni di conformità** (7.8.6)

Quando fornisce una dichiarazione di conformità a una norma o una specifica, il laboratorio deve documentare la **regola decisionale** utilizzata, tenendo conto del livello di rischio ad essa associato e applicare tale regola.

Regola decisionale: regola che descrive in che modo si tiene conto dell'**incertezza di misura** quando si dichiara la conformità a un requisito specificato.

In fase contrattuale, qualora il cliente richieda una dichiarazione di conformità ad una specifica, le regole decisionali devono essere chiaramente definite, comunicate e concordate con il cliente, a meno che la regola decisionale non sia già contenuta nella specifica o nella norma.

Quando la regola decisionale è dettata dal cliente, da regolamenti o documenti normativi, non sono necessarie considerazioni sul livello di rischio.

Il livello di rischio associato ad una dichiarazione di conformità corrisponde al rischio residuo di dichiarare un campione ad es. falso conforme o falso-non conforme, e può essere legato alla incertezza di misura stimata.

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

Dichiarare conforme un campione non conforme → ingiusto vantaggio

Dichiarare non conforme un campione conforme → ingiusto danno

Se si parla di autorizzazione l'approccio è cautelativo

Se si parla di verifica l'approccio è opposto

Nel settore pubblico il rischio principale associato alla dichiarazione di conformità può essere quello di causare una condanna senza motivazioni certe ed è per questo che la regola decisionale generalmente utilizzata in tale settore è «conforme/non conforme al di là di ogni ragionevole dubbio».

ISPRA sceglie l'approccio «**in dubbio pro reo**». Se il superamento non è significativo non si considera il campione non conforme («al di là di ogni ragionevole dubbio» cioè il rischio di sbagliare deve essere <5% ovvero probabilità di dire il vero >95%)

Fiducia(%) + Significatività (rischio)(%) = 100%

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

Nell'analisi di conformità devono essere seguiti i seguenti principi generali:

1. Quando le norme di riferimento, tecniche o di Legge, indicano espressamente le regole decisionali per l'analisi di conformità, queste devono essere utilizzate.

Esempi di norme tecniche di riferimento all'interno delle quali sono contenute indicazioni circa le regole decisionali da seguire nell'analisi di conformità sono le recenti Norme europee per la determinazione quantitativa di sostanze tossiche negli alimenti. Vedi:

Regolamento (CE) 333/2007 della Commissione del 28 marzo 2007 relativo ai metodi di campionamento e di analisi per il controllo ufficiale dei tenori di piombo, cadmio, mercurio, stagno inorganico, 3-MCPD e benzo(a)pirene nei prodotti alimentari;

Regolamento (CE) 1883/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 che stabilisce i metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale dei livelli di diossine e di PCB diossina-simili in alcuni prodotti alimentari.

Tali Norme presentano il seguente impianto strutturale comune:

- modalità di campionamento;
- prestazioni minime del metodo analitico (chimico);
- regole decisionali (che utilizzano l'incertezza stabilendo la non conformità solo "oltre
- ogni ragionevole dubbio").

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

Regolamento (CE) 333/2007

«La partita o la sottopartita è rifiutata se il risultato dell'analisi....supera oltre ogni ragionevole dubbio il relativo tenore massimo stabilito dal regolamento CE n.1881/2006, tenuto conto dell'incertezza di misura estesa e della correzione del risultato per i recupero...»

Anche uno dei “Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del D.L.vo 31/2001 – Rapporti ISTISAN 07/31” e precisamente il metodo per la determinazione di “residui di prodotti fitosanitari (antiparassitari): estrazione in fase solida (spe) e analisi gascromatografica con rivelatori selettivi iss.cac.015.rev00” riporta al punto 8.3.:

«Se il valore riscontrato di una sostanza attiva è in prossimità di un valore di riferimento, ad esempio il valore parametrico previsto per le acque destinate al consumo umano, deve essere considerata l'incertezza stimata e dichiarata dal laboratorio nell'analisi di quella sostanza attiva.

L'intervallo di confidenza associato al risultato, e calcolato dal valore dell'incertezza dichiarata dal laboratorio, deve essere collocato interamente al di sopra o al di sotto del valore di riferimento per esprimere una valutazione di “non conformità” o di “conformità”»

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

2. Quando gli utenti delle misure, responsabili di eventuali azioni ad esse collegate, definiscono le regole decisionali per l'analisi di conformità, queste devono essere utili

Un importante esempio di utenti delle misure che definiscono le regole decisionali da seguire nell'analisi di conformità si può trovare nell'analisi di residui di prodotti fitosanitari negli alimenti.

Una recente nota del Ministero della Salute (3 maggio 2007) diretta agli Assessorati alla Sanità di Regioni e Province Autonome trasmette delle Linee Guida predisposte allo scopo da ISS:

"Parametri di qualità per l'espressione del risultato analitico nelle analisi di residui di fitofarmaci in alimenti di origine vegetale."

Le Linee Guida di ISS definiscono:

- le prestazioni minime delle procedure analitiche in termini di: "Accuratezza ed Esattezza" e "Precisione";
- le modalità di calcolo dell'incertezza di misura;
- le regole d'uso dell'incertezza di misura nel confronto con il VL (regole decisionali);
- Le modalità di espressione dei risultati delle misure (arrotondamento dei risultati)

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

3. Quando le norme di riferimento o gli utenti delle misure non indicano le regole decisionali, per l'analisi di conformità deve essere utilizzato un criterio probabilistico che considera il Risultato della misura (R) non conforme quando risulta maggiore del VL con una probabilità maggiore del 95%. Ovvero il campione è non conforme al VL quando il risultato della misura supera il VL oltre ogni ragionevole dubbio cioè tenendo conto dell'incertezza di misura (U), stimata ad un livello di confidenza del 95%.

È implicito il ricorso ad un test di superamento del VL di tipo unilaterale (one-tailed significance test at 95% confidence).

Ciò significa che è necessaria la ridefinizione degli estremi dell'intervallo di confidenza quando nel Rapporto di Prova (RdP), come di consueto, il fattore di copertura utilizzato nell'espressione di U è di tipo bilaterale.

Viene definita “guard band” la quantità g espressa da :

$$g = k'_{0,95} * u_{RdP}$$

Con:

u_{RdP} = incertezza tipo di R come da RdP

$k'_{0,95}$ = definito nelle equazioni (3)

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

Il valore di u_{RdP} si può ricavare dal RdP mediante l'espressione:

$$u_{RdP} = \frac{U_{RdP}}{k_p} \quad (2)$$

Con:

U_{RdP} = incertezza estesa indicata nel RdP

k_p = fattore di copertura

Il fattore $k'_{0,95}$ dipende dai gradi di libertà (ν) utilizzabili nella determinazione di U_{RdP} e si determina con le seguenti modalità:

a) se il numero dei gradi di libertà è “grande” (>10) [10]

$$k'_{0,95} = 1,645 \quad (3)$$

b) se il numero dei gradi di libertà è “piccolo” (≤ 10)

$$k'_{0,95} = t_{0,95(\nu)} \quad (3\text{-bis})$$

Con:

$t_{0,95(\nu)}$ = “t” student unilaterale corrispondente

a ν gradi di libertà e 95 % della distribuzione

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

OPERAZIONE

Calcolo di $(R-VL)$ (senza arrotondamenti)

Arrotondamento di $(R-VL)$ al numero di cifre decimali di VL

Confronto:

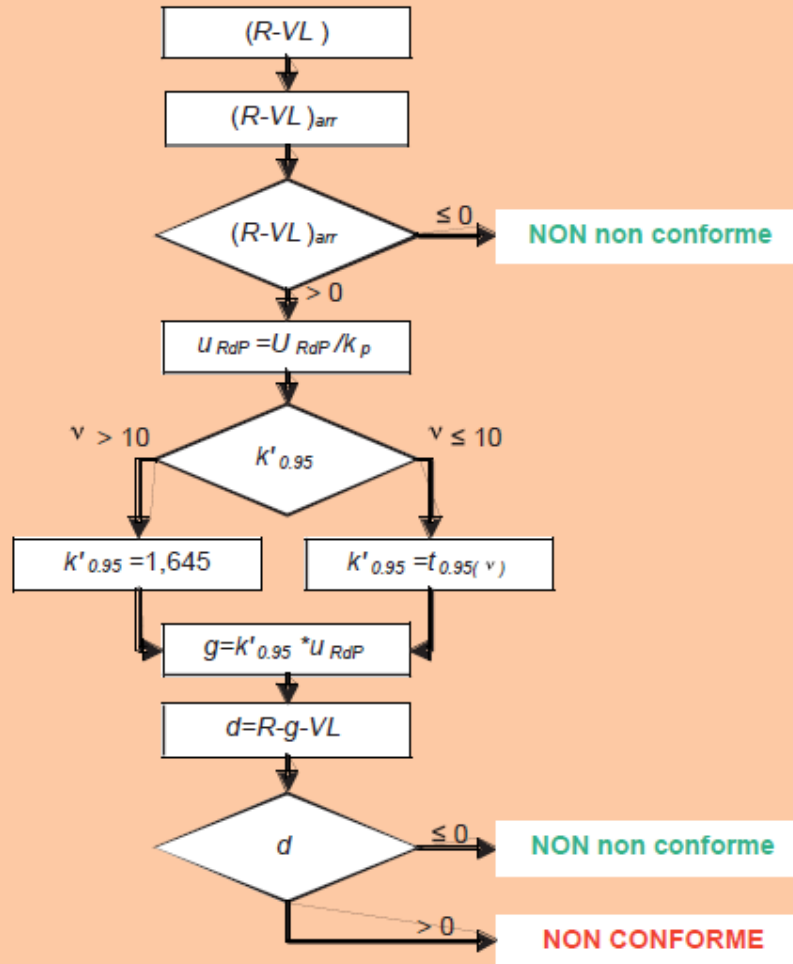
Calcolo di U_{RdP} a partire da U_{RdP} del RdP

Calcolo di $k'_{0.95}$

Calcolo di g (senza arrotondamenti)

Calcolo di d (senza arrotondamenti)

Confronto:



Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

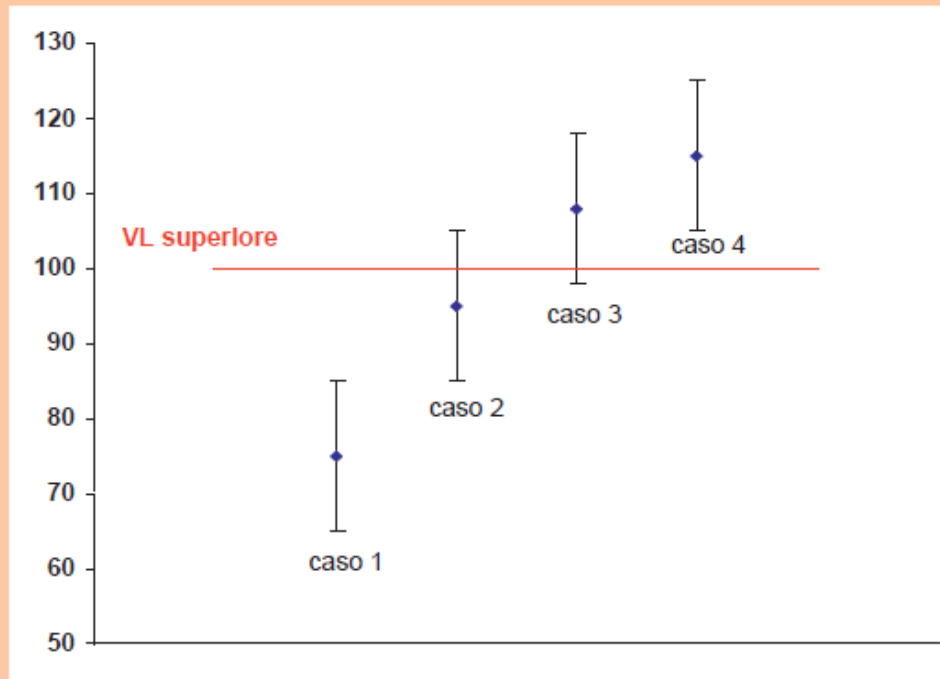
Legenda:

R	Risultato della Misura
VL	Valore Limite
$(R-VL)_{arr}$	Differenza arrotondata con il numero di cifre decimali di VL
u_{RdP}	Incertezza tipo calcolabile da U_{RdP}
RdP	Rapporto di Prova
U_{RdP}	Incertezza estesa desumibile dal RdP
k_p	Fattore di copertura utilizzato nella stima di U nel RdP
ν	Numero di gradi di libertà utilizzati nella stima di u_{RdP}
g	"guard band"
$K'_{0.95}$	Fattore utilizzato per la stima di g
d	Differenza: $(R-g-VL)$

$(R-VL)_{arr}$ = differenza tra il Risultato della misura ed il Valore Limite arrotondata con lo stesso numero di cifre decimali utilizzate dal Normatore nell'espressione del VL

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

Può risultare utile riprendere e discutere la figura sotto riportata costruita in analogia alla Fig.1 di ILAC G8:03/2009 [8].



Si supponga che la figura rappresenti i risultati di quattro misure diverse (di diversi materiali di prova) e le loro incertezze estese U , con ($k=2$).

Si supponga che le regole decisionali non siano definite nelle norme di riferimento né dall'utente; varranno quindi quelle descritte nel paragrafo 5.3. del presente documento.

Al caso 4 della figura corrisponderà una sicura situazione di "non conformità" rispetto il VL. Ai casi 1 e 2 corrispondono situazioni di "NON non conformità"

Il caso 3 necessita invece del calcolo della guard band come riportato nelle espressioni (1) o (5); solo se $R-g > VL$ potrà essere stabilita la non conformità "oltre ogni ragionevole dubbio" (fatto salvo quanto riportato al successivo paragrafo 6.).

Ruolo dell'incertezza nella dichiarazione di conformità

$(R-VL)_{arr} = 0$ commento: “Il valore misurato, stante le modalità di espressione del VL, non risulta diverso dallo stesso VL”.

Quando il risultato della misura risulta superiore al VL di una quantità più piccola della (o uguale alla) “guard band”, quindi quando vale l'espressione:

$$R-g \leq VL$$

non è possibile stabilire, oltre ogni ragionevole dubbio, la non conformità rispetto al VL. Commento: “Il valore misurato, tenuto conto dell'incertezza, non risulta significativamente maggiore del VL, al livello di confidenza del 95%”.

Se il cliente chiede che l'incertezza non venga considerata nel valutare il superamento di VL, allora, in caso di superamento non certo, si potrebbe dire: «si segnala che il limite di legge ricade nell'intervallo di incertezza associata al valore misurato»

oppure

«il superamento non può ritenersi accertato ma solo probabile»

Materiali di riferimento (RM) e materiali di riferimento certificati (CRM)

Materiale di riferimento RM: materiale sufficientemente omogeneo e stabile rispetto a proprietà specificate, che si è stabilito essere idoneo per l'utilizzo previsto in una misurazione o nell'esame di proprietà classificatorie

Proprietà classificatoria: proprietà di un fenomeno, corpo o sostanza, ma alla quale non è possibile associare un'espressione quantitativa. Una proprietà classificatoria possiede un valore che può essere espresso con parole, codici alfanumerici o altri mezzi.

ESEMPLI: Sesso di un essere umano, Colore di un campione prelevato di vernice, Codice ISO a due lettere indicativo di una nazione, Successione degli aminoacidi in un polipeptide.

Materiali di riferimento (RM) e materiali di riferimento certificati (CRM)

Esempi di materiali di riferimento caratterizzati da grandezze:

- a) acqua con purezza definita, la cui viscosità dinamica è impiegata per tarare i viscosimetri;
- b) siero umano senza un valore assegnato della concentrazione di colesterolo, impiegato solamente come materiale di controllo della precisione di misura;
- c) tessuto di pesce che contiene una dichiarata frazione massica di una diossina, impiegato per la taratura.

Esempi di materiali di riferimento caratterizzati da proprietà classificadorie:

- a) carta colorata che individua uno o più colori;
- b) composto di DNA che contiene una o più sequenze di nucleotidi;
- c) urina contenente 19-androstendione.

Materiali di riferimento (RM) e materiali di riferimento certificati (CRM)

In una misurazione, un materiale di riferimento può essere impiegato solamente per la taratura oppure per l'assicurazione della qualità.

Le specifiche di un materiale di riferimento dovrebbero includere la sua rintracciabilità, indicando l'origine e il trattamento subito

Materiali di riferimento (RM) e materiali di riferimento certificati (CRM)

Materiale di riferimento certificato **CRM**: materiale di riferimento accompagnato da un documento rilasciato da un organismo di confacente autorità, nel quale sono riportati i valori di una o più proprietà specificate, con le corrispondenti incertezze, riferibilità e rintracciabilità, definite impiegando procedure valide

ESEMPIO: Campione di siero umano, con un valore assegnato della concentrazione di colesterolo cui è associata l'incertezza di misura, stabilita nel documento di accompagnamento, che può essere impiegato per taratura oppure come materiale di controllo della giustezza di misura.

Le procedure per la produzione e la certificazione di un materiale di riferimento certificato sono definite, per esempio, nelle Guide ISO 34 e 35.

Materiali di riferimento (RM) e materiali di riferimento certificati (CRM)

I valori specificati dei materiali di riferimento certificati esigono la **riferibilità metrologica** con associata un'incertezza di misura

Riferibilità metrologica: proprietà di un risultato di misura per cui esso è posto in relazione a un riferimento attraverso una documentata catena ininterrotta di tarature, ciascuna delle quali contribuisce all'incertezza di misura.

Elementi necessari per la conferma della riferibilità metrologica: un'ininterrotta catena di riferibilità metrologica a un campione di misura internazionale o a un campione di misura nazionale, un'incertezza di misura documentata, una procedura di misura documentata, la competenza tecnica accreditata, la riferibilità metrologica al SI e una dichiarazione degli intervalli di taratura

Materiali di riferimento (RM) e materiali di riferimento certificati (CRM)

Mediante analisi ripetute di un materiale di riferimento si può verificare l'**esattezza** di un metodo. Il metodo risulta esatto se si verifica la seguente condizione:

$$t_{calc} = \frac{|C_{CRM} - \bar{X}|}{\sqrt{\frac{s_{rip}^2}{n} + u_{CRM}^2}} \leq t_{p,v}$$

dove C_{CRM} è la concentrazione del materiale di riferimento utilizzato, di cui si conosca l'incertezza tipo composta, u_{CRM} , (o scarto tipo di riproducibilità o scarto tipo derivante dall'intervallo di confidenza, a seconda del metodo di calcolo utilizzato da parte dell'ente certificatore), $\bar{x}$ è il valore medio delle n prove di ripetibilità da cui si è calcolato lo scarto tipo di ripetibilità s_{rip} , e $t_{p,v}$ è il t tabulato corrispondente al livello di probabilità scelto P per $v=n-1$ gradi di libertà. Se il metodo dovesse risultare non esatto, nel calcolo dell'incertezza composta dovrà essere considerato anche il contributo dovuto al recupero.

Materiali di riferimento (RM) e materiali di riferimento certificati (CRM)

<https://crm.jrc.ec.europa.eu/>

<https://crm.jrc.ec.europa.eu/c/By-application-field/Environment/40470/>