Riproducibilità

$$R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot s_R$$

- La definizione di riproducibilità implica tutti i possibili contributi all'incertezza: effetti dovuti a differenti operatori, apparecchi, materiali di riferimento, etc.
- Lo scarto tipo di riproducibilità, quindi, può fornire una stima della incertezza tipo composta.
- Se un metodo contiene i parametri statistici di validazione, e il laboratorio verifica di rispondere ai requisiti di ripetibilità, può utilizzare lo scarto tipo di riproducibilità come stima dell'incertezza di misura.
- Si devono comunque verificare quei contributi (es. dai materiali di riferimento) che possono essere differenti da quelli dell'esercizio di validazione del metodo.

L'equazione di Horwitz

William Horwitz ha sviluppato la sua equazione dall'esame di numerosi circuiti interlaboratorio, utilizzati sia per validazione di metodi che come proficiency tests.

Lo scarto tipo di riproducibilità ottenuto dall'equazione di Horwitz può quindi fornire una stima dell'incertezza, da verificare confrontandola con i singoli contributi individuati.

L'equazione di Horwitz

Il laboratorio deve verificare che il proprio scarto tipo di ripetibilità (stretta) sia compatibile con lo scarto tipo di riproducibilità ottenuto dall' equazione di Horwitz.

$$0{,}5 \cdot S_R \leq s_r \leq 0{,}66 \cdot S_R$$

Stima dell'incertezza
Suggerimenti di Thompson

- *c = concentrazione dell'analita espressa come massa/massa*
- *s_R = scarto tipo di riproducibilità corrispondente*

Equazione	Campo di applicazione
$0{,}02 * c^{0{,}8495}$	$1{,}2 * 10^{-7} \leq c \leq 1{,}38 * 10^{-1}$
$s_R = 0{,}22 * c$	$c < 1{,}2 + 10^{-7}$
$s_R = 0{,}01 * c^{1/2}$	$c > 1{,}38 * 10^{-1}$

Microbiologia: ISO 7218

$$N = \frac{\sum C}{V(n_1 + 0,1n_2)d}$$

$$\delta = \left[\frac{\sum C}{B} + \frac{1,92}{B} \pm \frac{1,96\sqrt{\sum C}}{B} \right] \frac{1}{d}$$

δ fornisce i limiti dell'intervallo di fiducia con una probabilità del 95%

- ΣC è la somma delle colonie contate su tutte le piastre considerate di due diluizioni successive di cui almeno una contenga 15 colonie;
- $B=V(n_1+0,1n_2)$
- V è il volume di inoculo;
- n_1, n_2 sono i numeri di piastre delle due diluizioni;
- d il fattore di diluizione della prima diluizione.

Attenzione: non tiene conto della presa di campione

Intervallo di fiducia per la stima di piccoli numeri (Poisson) [ISO 7218]

Numero di microrganismi (1)	Limite di confidenza al 95%		Errore percentuale per il limite(2)	
	Inferiore	Superiore	Inferiore	Superiore
1	< 1	6	- 97	+ 457
2	< 1	7	- 88	+ 261
3	< 1	9	- 79	+ 192
4	1	10	- 73	+ 156
5	2	12	- 68	+ 133
6	2	13	- 63	+ 118
7	3	14	- 60	+ 106
8	3	16	- 57	+ 97
9	4	17	- 54	+ 90
10	5	18	- 52	+ 84
11	6	20	- 50	+ 79
12	6	21	- 48	+ 75
13	7	22	- 47	+ 71
14	8	24	- 45	+ 68
15	8	25	- 44	+ 65

(1) Uguale al numero delle colonie

(2) In rapporto al numero di microrganismi (Prima colonna)

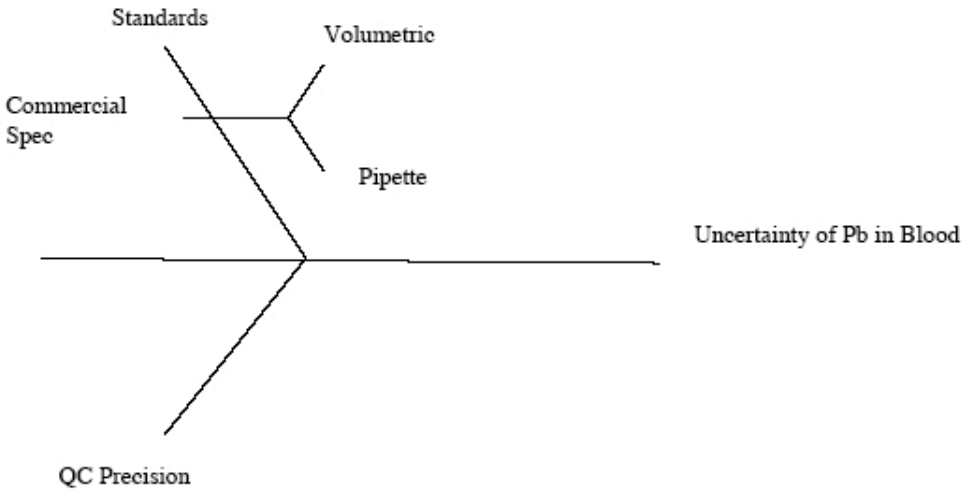
Caso di enumerazione da una sola piastra Petri. È tabulata anche per due piastre per diluizione.

Most Probable Number [ISO 7218]

Numero di risultati positivi			MPN	Categoria quando il numero di tests è					Limiti di confidenza			
				1	2	3	5	10	>95%	>95%	>99%	>99%
0	0	0	<0.30						0.00	0.94	0.00	1.40
0	0	0	0.30	3	2	2	2	1	0.01	0.95	0.00	1.40
0	1	0	0.30	2	1	1	1	1	0.01	1.00	0.00	1.60
0	1	1	0.61	0	3	3	3	3	0.12	1.70	0.05	2.50
0	2	0	0.62	3	2	2	2	1	0.12	1.70	0.05	2.50
0	3	0	0.94	0	0	0	0	3	0.35	3.50	0.18	4.60
1	0	0	0.36	1	1	1	1	1	0.02	1.70	0.01	2.50
1	0	1	0.72	2	2	1	1	1	0.12	1.70	0.05	2.50
1	0	2	1.1	0	0	0	3	3	0.4	3.50	0.20	4.60
1	1	0	0.74	1	1	1	1	1	0.13	2.00	0.06	2.70
1	1	1	1.1	3	3	2	2	2	0.4	3.50	0.20	4.60
1	2	0	1.1	2	2	1	1	1	0.4	3.50	0.20	4.60
1	2	1	1.5	3	3	3	3	2	0.5	3.80	0.20	5.20
1	3	0	1.6	3	3	3	3	2	0.5	3.80	0.20	5.20
2	0	0	0.92	1	1	1	1	1	0.15	3.50	0.07	4.60
2	0	1	1.4	2	1	1	1	1	0.4	3.50	0.20	4.60
2	0	2	2.0	0	3	3	3	3	0.5	3.80	0.20	5.20
2	1	0	1.5	1	1	1	1	1	0.4	3.80	0.20	5.20
2	1	1	2.0	2	2	1	1	1	0.5	3.80	0.20	5.20
2	1	1	2.0	2	2	1	1	1	0.5	3.80	0.20	5.20
2	1	2	2.7	0	3	3	3	3	0.9	9.40	0.50	14.2
2	2	0	2.1	1	1	1	1	1	0.5	4.00	0.20	5.60
2	2	1	2.8	3	2	2	2	1	0.9	9.40	0.50	14.2
2	2	2	3.5	0	0	0	0	3	0.9	9.40	0.50	14.2
2	3	0	2.9	3	2	2	2	1	0.9	9.40	0.50	14.2
2	3	1	3.6	0	3	3	3	3	0.9	9.40	0.50	14.2
3	0	0	2.3	1	1	1	1	1	0.5	9.40	0.30	14.2
3	0	1	3.8	1	1	1	1	1	0.9	10.4	0.50	15.7
3	0	2	6.4	3	3	2	2	2	1.6	18.1	1.00	25.0
3	1	0	4.3	1	1	1	1	1	0.9	18.1	0.50	25.0
3	1	1	7.5	1	1	1	1	1	1.7	19.9	1.10	27.0

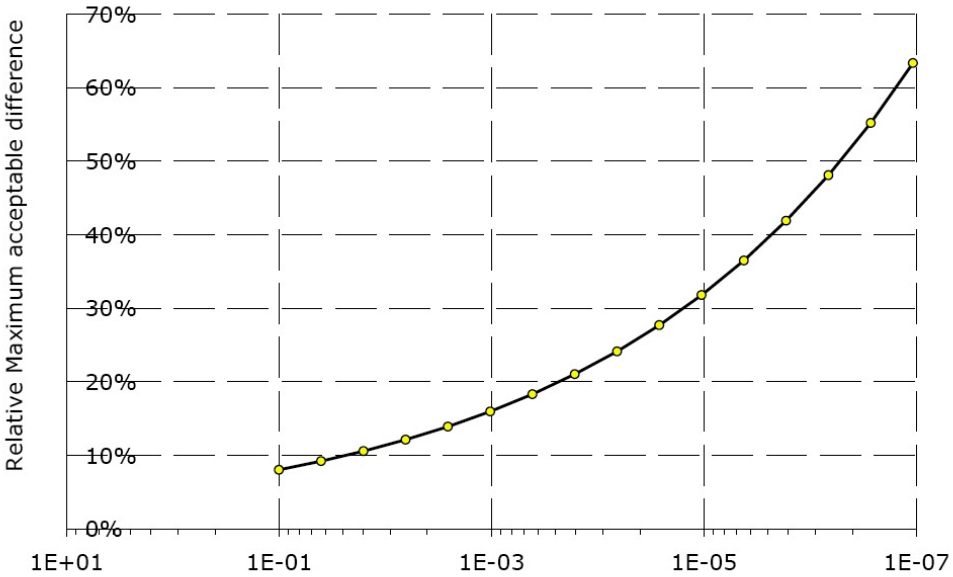
NOTA – I limiti di fiducia riportati nella tabella B.1 servono solo a dare un'idea sulla possibile influenza delle variazioni statistiche sui risultati. Possono inoltre verificarsi altre cause di variabilità, talvolta anche significative.

- The Estimation of Uncertainty by the Utilization of Validation and Quality Control Data. Greg O'Donnell and Robert Geyer
- La variabilità dei dati di controllo qualità fornisce una stima dell'incertezza, che va combinata con i contributi dei materiali di riferimento, della vetreria, ecc.



An Ishikawa (cause and effect) diagram of the uncertainty budget

Horwitz - Thompson



Fi

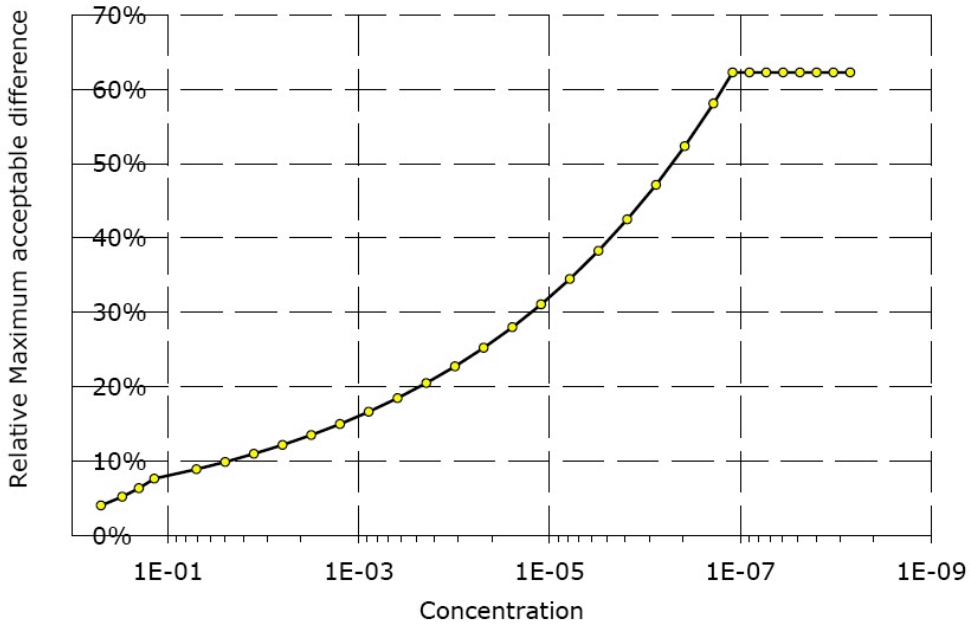


Figure 2. Relative Maximum acceptable difference based on Thompson's model

- ✓ SINAL DT-0002 rev. 1 Guida per la valutazione e la espressione dell'incertezza nelle misurazioni.
- ✓ EURACHEM Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd edition, 2000. Traduzione in italiano (Rapporto ISTISAN 03/30) su: www.imgc.to.cnr.it/Mchimica/Eurachem/QUAM_italiano.pdf, o www.iss.it/publ/rapp/2003/0330.pdf
- ✓ UNI CEI ENV 13005:2000 (ex UNI CEI 9:1997). Guida all'espressione dell'incertezza di misura.
- ✓ EA-4/02 (1999). Expressions of the Uncertainty of Measurements in Calibration. Il documento EA 4/02 è stato tradotto da SIT (DOC 519, www.sit-italia.it/SIT/Documenti/Documenti.htm).

- ✓ UNI EN ISO 7218:2007 - Microbiologia di alimenti e mangimi per animali - Requisiti generali e guida per le analisi microbiologiche
- ✓ ISO/TS 19036:2006 - Microbiology of food and animal feeding stuffs -- Guidelines for the estimation of measurement uncertainty for quantitative determinations. E' in fase di elaborazione l'amendment 1.
- ✓ Seppo I. Niemela - Uncertainty of quantitative determinations derived by cultivation of microorganisms (www.mikes.fi/documents/upload/J4_2003.pdf)
- ✓ Angela Maiello, Dino Spolaor. Guida per l'espressione dell'incertezza di misura nelle prove microbiologiche. Inserto speciale Tutto_Misure, febbraio 2005. Scaricabile dal sito del SINAL.

Incertezza estesa

L'incertezza estesa si ottiene moltiplicando l'incertezza tipo composta per un fattore di copertura k tale che $U=ku_c$, in modo da definire un intervallo intorno al risultato che ci si aspetti comprendere la maggior parte della distribuzione dei valori ragionevolmente attribuiti al misurando (generalmente 95 %).

Generalmente k è compreso tra 2 e 3.

Gradi di libertà

- Il valore di k si ricava dalle tabelle di Student, in funzione dei gradi di libertà effettivi.
- I gradi di libertà effettivi si ottengono dall'equazione di Welch-Satterthwaite:

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{N} \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}}$$

La distribuzione t (di Student)

Gradi di libertà (ν)	Frazione p in percento					
	68,27	90	95	95,45	99	99,73
1	1,84	6,31	12,71	13,97	63,66	235,80
2	1,32	2,92	4,30	4,53	9,92	19,21
3	1,20	2,35	3,18	3,31	5,84	9,22
4	1,14	2,13	2,78	2,87	4,60	6,62
5	1,11	2,02	2,57	2,65	4,03	5,51
6	1,09	1,94	2,45	2,52	3,71	4,90
7	1,08	1,89	2,36	2,43	3,50	4,53
8	1,07	1,86	2,31	2,37	3,36	4,28
9	1,06	1,83	2,26	2,32	3,25	4,09
10	1,05	1,81	2,23	2,28	3,17	3,96
15	1,03	1,75	2,13	2,18	2,95	3,59
20	1,03	1,72	2,09	2,13	2,85	3,42
30	1,02	1,70	2,04	2,09	2,75	3,27
40	1,01	1,68	2,02	2,06	2,70	3,20
50	1,01	1,68	2,01	2,05	2,68	3,16
∞	1,00	1,64	1,96	2,00	2,58	3,00

Valore di $t_p(\nu)$ distribuzione tp con ν gradi di libertà che definisce un intervallo tra - $t_p(\nu)$ e + $t_p(\nu)$ comprendente la frazione p della distribuzione.

CEN/TS 15675:2007 - Emissioni da sorgente stazionaria

EN ISO 14956 e EN ISO 20988 forniscono guide sulla stima dell'incertezza. Gli approcci possibili sono:

- Ripetute misurazioni su materiali di riferimento
- Lavoro sperimentale: determinazione della ripetibilità, confronti interlaboratorio
- Stime basate su precedenti risultati e specifiche della strumentazione.

eurolab

European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories

Technical Report No. 1/2007
March 2007

Technical Report

www.eurolab.org

Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation

Eurachem

CITAC

EURACHEM / CITAC Guide

Use of uncertainty information in compliance assessment

www.eurachem.org

First Edition 2007

Eurachem

CITAC

EURACHEM / CITAC Guide

Measurement uncertainty arising from sampling

A guide to methods and approaches

Produced jointly with
EUROLAB, Nordtest and the
UK RSC Analytical Methods Committee

First Edition 2007

www.eurachem.org

IEC GUIDE 115

Edition 1.0 2007-09

GUIDE 115

GUIDE 115

Application of uncertainty of measurement to conformity assessment activities in the electrotechnical sector

Application de l'incertitude de mesure aux activités d'évaluation de la conformité dans le secteur électrotechnique