



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura

Figure 1 Assessment of Compliance with an Upper Limit





ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

L'analisi di conformità con i valori limite di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura

Preparato da

G. Sartori, R. Mufato (*ARPA Veneto*), D. Argentini (*ARPA Lazio*),
P. Vannini (*ARPA Lombardia*), P. Ammazalorso (*ARPA Marche*),
B. Griselli (*ARPA Piemonte*), B.P. Andreini (*ARPA Toscana*), M. Belli, M.G. Simeone (*ISPRA*)

Approvato dal

Consiglio Federale
riunione del 5 ottobre 2009

Manuali e linee guida 52/2009

Informazioni legali

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) e le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo manuale.

La Legge 133/2008 di conversione, con modificazioni, del Decreto Legge 25 giugno 2008, n. 112, pubblicata sulla Gazzetta Ufficiale n. 195 del 21 agosto 2008, ha istituito l'ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale.

L'ISPRA svolge le funzioni che erano proprie dell'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici (ex APAT), dell'Istituto Nazionale per la Fauna Selvatica (ex INFS) e dell'Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare (ex ICRAM).

La presente pubblicazione fa riferimento ad attività svolte in un periodo antecedente l'accorpamento delle tre Istituzioni e quindi riporta ancora, al suo interno, richiami e denominazioni relativi ai tre Enti soppressi.

ISPRA – Istituto Superiore per la protezione e la ricerca ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.it

ISPRA, MLG 52/2009

ISBN 978-88-448-0414-5

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

ISPRA

Grafica di copertina: Franco Iozzoli

Coordinamento tipografico:

Daria Mazzella

ISPRA - Settore Editoria

Amministrazione:

Olimpia Girolamo

ISPRA - Settore Editoria

Distribuzione:

Michelina Porcarelli

ISPRA - Settore Editoria

Finito di stampare nel mese di febbraio 2010
dalla Tipolitografia CSR - Via di Pietralata, 157 - 00158 Roma
Tel. 064182113 (r.a.) - Fax 064506671

INDICE

PRESENTAZIONE	p. 1
1. PREMESSA	p. 3
2. INTRODUZIONE	p. 5
3. SCOPO DEL DOCUMENTO	p. 5
4. CAMPO DI APPLICAZIONE DEL DOCUMENTO	p. 5
5. REGOLE DECISIONALI	p. 6
6. ESPRESSIONI DEL RISULTATO DELLA MISURA E DEL VALORE LIMITE ..	p. 10
7. SCHEMI PROCEDURALI	p. 13
8. ESEMPI	p. 15
9. RIFERIMENTI	p. 24

PRESENTAZIONE

Nel 2007 il Consiglio Federale, per una più organica e razionale programmazione delle attività finalizzate alla realizzazione della Rete dei Laboratori del Sistema delle Agenzie Ambientali (ISPRA/ARPA/APPA), ha costituito un gruppo di lavoro con esperti ISPRA e rappresentanti delle direzioni tecniche delle ARPA/APPA. Questo gruppo ha individuato la tematica della valutazione di conformità in presenza dell'incertezza di misura associata ai risultati analitici come una delle priorità per rendere omogenee a livello nazionale le risposte delle attività di controllo ambientale. E' stato dato quindi mandato ad un gruppo di esperti delle Agenzie Ambientali di Veneto, Lazio, Toscana, Lombardia, Piemonte, Marche e dell'ISPRA, di elaborare un documento di riferimento per tutti gli operatori del Sistema.

Il lavoro effettuato è presentato in questa linea di indirizzo condivisa dagli esperti del Sistema delle Agenzie e approvata dal Consiglio Federale nella riunione del 5 ottobre 2009.

1. PREMESSA

In campo nazionale ed internazionale si va sempre più rimarcando l'importanza dei concetti del controllo della qualità nei laboratori che effettuano attività di monitoraggio e controllo ambientale. A livello internazionale sono state emesse negli ultimi anni numerose linee guida su tali argomenti ed inoltre le ultime Direttive a livello europeo recepiscono pienamente tali concetti. Un esempio di questa tendenza è costituito dalla Direttiva 90/2009/CE per il monitoraggio dello stato chimico delle acque, in cui si richiede la convalida dei metodi di misurazione ai sensi della UNI-17025:2005 e la valutazione dell'incertezza di misurazione.

A livello nazionale molti laboratori del sistema ARPA/APPA operano ormai da anni in conformità alla UNI-17025:2005 e tra gli operatori vi è ormai la piena consapevolezza che l'incertezza associata ai risultati analitici fornisce uno strumento indispensabile per confrontare i risultati di misura con i valori di riferimento riportati dalla normativa (UNI-13005:2000, UNI-17025:2005). L'incertezza di misura, calcolata in conformità ai principi generali della norma UNI-13005:2000, rappresenta l'intervallo, determinato con un livello di confidenza di circa il 95%, al cui interno ricade il "valore vero" della caratteristica d'interesse, mentre il risultato di misura costituisce la migliore stima di tale valore. Si può affermare quindi che, sopra ogni ragionevole dubbio, il "valore vero" della caratteristica d'interesse è compreso all'interno dell'intervallo definito dall'incertezza associata al risultato di misura¹.

L'incertezza di misura associata al risultato analitico fornisce uno strumento per la valutazione di conformità, nei casi in cui la norma di riferimento non dà indicazioni sulle regole decisionali da adottare. In questi casi, invece di confrontare direttamente la migliore stima del valore della proprietà d'interesse (valore misurato) con il valore limite (estremo superiore dell'intervallo di accettazione) stabilito dalla normativa, si potrà effettuare la valutazione di conformità confrontando l'intervallo di accettazione con l'intervallo costituito dall'incertezza associata alla migliore stima del "valore vero" della proprietà d'interesse. Sulla base di questo confronto, si possono prendere le seguenti decisioni: la matrice è conforme, nel seguito definito "NON non conforme", oppure la matrice è non conforme.

Questo documento d'indirizzo è stato predisposto da un gruppo di lavoro interno al sistema delle agenzie ambientali con lo scopo di fornire regole decisionali omogenee da adottare nel caso in cui nella normativa di riferimento non siano stabilite le regole decisionali.

La scelta di collocare il livello di tolleranza (guard band), definito dall'incertezza (incertezza composta moltiplicata per un idoneo fattore di copertura) associata al risultato di misura, al di sopra del valore limite imposto dalla normativa è stata effettuata dal gruppo di lavoro, ritenendo applicabili alle matrici ambientali le regole decisionali definite dalla Commissione Europea nel caso di presenza di sostanze tossiche negli alimenti.

Non bisogna trascurare tuttavia, che la piena efficacia di queste regole decisionali richiede che le procedure di misurazione utilizzate per la valutazione della conformità rispondano a precisi

¹ Quasi mai un misurando in una matrice ambientale è una grandezza osservabile direttamente, spesso la sua determinazione richiede un processo di misurazione complesso, articolato in campionamento e misurazione, che include l'osservazione di una serie di parametri chimico-fisici collegati ad esso. Questo processo, per effetto di una serie di parametri di influenza non controllabili, porta alla determinazione del misurando con modalità descrivibili in un modello che prevede una distribuzione casuale dei risultati di misura intorno alla migliore stima. La rappresentazione di questa distribuzione è data dal valore misurato (migliore stima) e dall'incertezza di misura associata al risultato.

requisiti e che la valutazione dell'incertezza di misura sia effettuata in modo conforme alla UNI-13005:2000. Per questi motivi il gruppo tecnico permanente per l'organizzazione di circuiti interlaboratorio sta lavorando su tali aspetti.

Il documento d'indirizzo tiene conto di quanto è stato sviluppato di recente a livello internazionale: le guide EURACHEM/CITAC ed ILAC, pubblicate rispettivamente nel 2007 e nel 2009, hanno costituito la base per la predisposizione di questo documento.

2. INTRODUZIONE

Quando nei rapporti di prova al risultato della misura è associata la sua incertezza (e ciò coerentemente con UNI-13005 [1], ISO-17025 [2], ISO-10576 [3] e ISTISAN 03/30 [11]), in assenza di esplicita definizione dei criteri da utilizzarsi, il confronto con il Valore Limite (VL) di specifica o di Legge può non essere semplice ed univoco.

Tali criteri, cioè l'impianto metodologico e le sue modalità di utilizzo, costituiscono le "regole decisionali" del confronto del risultato della misura con il VL.

Sia i VL che le regole decisionali sono strumenti essenziali per stabilire il limite accettabile di parametro della caratteristica misurata; per questo la definizione e l'enunciazione delle regole decisionali dovrebbero essere strettamente associate a quella del VL all'interno di norme di riferimento e capitoli contrattuali.

L'utilizzo di regole decisionali diverse nei diversi centri di misura e nei diversi centri decisionali può portare, a fronte di misure col medesimo risultato, a valutazioni di conformità diverse e può, quindi, vanificare gli sforzi fatti nella direzione della maggiore confrontabilità di misure e relative incertezze.

Il presente documento trova principale riferimento nella guida EURACHEM/CITAC [4] e si incardina su tre punti principali:

- le regole decisionali da utilizzare;
- espressioni numeriche dei valori a confronto;
- schemi procedurali.

3. SCOPO DEL DOCUMENTO

Scopo del presente documento è fornire indirizzi per l'esecuzione dell'analisi di conformità tra il risultato di analisi e/o di misure eseguite dalle Agenzie Ambientali in presenza di espressione dell'incertezza di misura e il VL previsto dalla norma di Legge.

La "norma di Legge" con l'espressione del VL e le "norme tecniche di riferimento" con le procedure analitiche seguite nell'esecuzione delle misure costituiscono (in questo documento) le "norme di riferimento".

4. CAMPO DI APPLICAZIONE DEL DOCUMENTO

Le presenti note di indirizzo riguardano i tipi di analisi e/o misure che rispondono ai seguenti requisiti:

- a) Sono eseguite dalle Agenzie per l'Ambiente;
- b) Sono eseguite con lo scopo di valutare la conformità a VL stabiliti da norme di Legge;
- c) Riportano l'incertezza di misura associata al Risultato della misura (R) valutata al livello analitico misurato di R ;
- d) Presentano distribuzioni dei valori attribuibili al misurando di tipo normale (o ad essa riconducibili secondo UNI-13005 [1]);

-
- e) Sono da confrontare con un *VL* di riferimento espresso come valore massimo accettabile (vedi ISO-10576 [3] figura 1 caso a) e non espresso come “Limite Minimo di Rendimento Richiesto” dalla norma di Legge relativamente alla procedura analitica;
 - f) Sono da confrontare con il *VL* riferito ad analisi/misure puntuali e non a medie o percentili di serie di dati;
 - g) Sono da confrontare con *VL* che non sono espressamente considerati dal Normatore “numeri esatti” ovvero dotati di un numero infinito di cifre significative (ASTM E29-08 [12]: Absolute Method).

5. REGOLE DECISIONALI

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

- 5.1.** 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”).

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”».

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

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).

5.3. 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%.

In relazione alla possibilità di utilizzare livelli di probabilità maggiori del 95%, per esempio 99%, val bene ricordare come si esprime UNI-13005 [1] al punto G.1.2 :

”.....Ottendere intervalli plausibili con livelli del 99% (una possibilità su 100) o più è poi particolarmente difficile, anche nell'ipotesi di non avere trascurato alcun effetto sistematico, a causa della scarsità di informazioni disponibili circa le parti estreme o “code” delle distribuzioni di probabilità delle grandezze d'ingresso.”

Nella formulazione della regola 5.3. 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” (in conformità con EURACHEM/CITAC [4]) la quantità g espressa da :

$$g = k'_{0,95} * u_{RdP} \quad (1)$$

Con:

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

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

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

Se la U_{RdP} è solo di tipo analitico e nella stima dell'incertezza rientrano, in conformità con EURACHEM/CITAC [4], ulteriori contributi relativi all'incertezza di campionamento ($u_{\text{campionamento}}$), in funzione delle definizioni di misurando e di VL previsto dalle norme di riferimento, si procede nel seguente modo:

1) stima dell'incertezza tipo composta (u_c) conformemente a EURACHEM/CITAC [5] ed a UNI-13005 [1] secondo l'espressione:

$$u_c = \sqrt{u_{\text{analitica}}^2 + u_{\text{campionamento}}^2} \quad (4)$$

2) stima del numero dei gradi di libertà effettivi ($\nu_{\text{eff.}}$) con la formula di Welch-Satterthwaite [1] in particolare quando i contributi in u_c sono approssimativamente della stessa grandezza ed ognuno con numero di gradi di libertà piccolo (≤ 10) (ISO-21748 [10]). L'espressione della formula di Welch-Satterthwaite è riportata per comodità nella legenda della figura di paragrafo 7.2. di questo documento.

3) calcolo della “guard band” con l'espressione:

$$g = k'_{0,95} * u_c \quad (5)$$

Con:

u_c =incertezza tipo composta

Dove il fattore $k'_{0,95}$ è calcolabile con le seguenti modalità:

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

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

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

$$k'_{0,95} = t_{0,95(\nu_{eff})} \quad (3\text{-tris})$$

Con:

$t_{0,95(\nu_{eff})}$ = "t" student unilaterale

corrispondente a ν_{eff} gradi di libertà effettivi e
95 % della distribuzione

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:

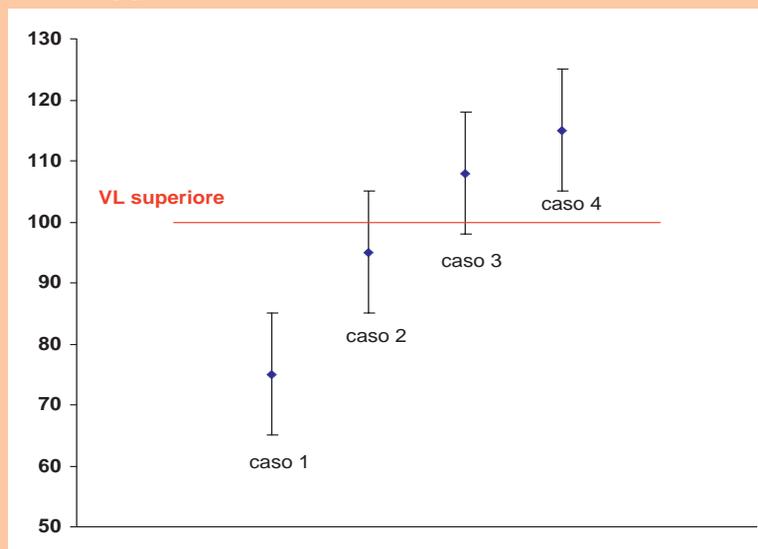
$$R-g \leq VL \quad (6)$$

non è possibile stabilire, oltre ogni ragionevole dubbio, la non conformità rispetto al VL. Il VL potrà essere considerato "raggiunto" e di questo potrà essere fornito commento, ad esempio, con l'espressione: "Il valore misurato, tenuto conto dell'incertezza, non risulta significativamente maggiore del VL, al livello di confidenza del 95%".

Il criterio del punto 5.3 del presente documento risulta applicabile solo quando gli **intervalli di incertezza sono congrui**, in relazione a:

- l'utilizzo di procedure di misura adatte allo scopo di verifica della conformità rispetto al VL e/o corrispondenti allo "stato dell'arte";
- l'utilizzo di procedure di stima dell'incertezza armonizzate.

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.).

6. ESPRESSIONI DEL RISULTATO DELLA MISURA E DEL VALORE LIMITE

Nel caso generale, se non diversamente indicato nella norma tecnica di riferimento, i risultati delle misure (R) (per quel che concerne le cifre decimali) e le incertezze associate (per quanto concerne le cifre significative) devono essere espressi nel RdP in modo da riflettere le reali caratteristiche del metodo di prova, per esempio, conformemente con EA-4/16 [6] al fine di non rinunciare ad alcuna informazione della misura.

Il documento EA-4/16 [6] al punto 7.6 riporta (traduzione a cura dei redattori del presente documento):

«Il numero di cifre decimali in una incertezza riportata deve sempre riflettere la pratica capacità della tecnica di misura. Con riguardo al processo di valutazione delle incertezze, è raramente giustificato riportare più di due cifre significative. Spesso una sola cifra significativa è appropriata. In analogia, il valore numerico del risultato deve essere arrotondato in modo che l'ultima cifra decimale corrisponda all'ultima cifra (decimale) dell'incertezza. Le normali regole dell'arrotondamento possono essere applicate in entrambi i casi. Per esempio, se è ottenuto un risultato di 123,456 unità, ed è risultata dalla stima una incertezza di 2,27 unità, l'uso di due cifre significative porterebbe ai valori arrotondati di $123,5 \pm 2,3$ unità».

Nei casi di cui al punto 5.3. e se non diversamente indicato nella norma di Legge o in sue interpretazioni, nell'analisi di conformità, i VL devono essere considerati con il numero di cifre decimali con il quale sono espressi nella norma di Legge.

Quindi, quando vale l'espressione:

$$(R-VL)_{arr} \leq 0 \quad (7)$$

Con:

$(R-VL)_{arr}$ = 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

a prescindere dalla dimensione dell'incertezza della misura, si dovrà concludere che R non eccede il VL perché R si trova all'interno della zona di accettabilità definita, di fatto, dal Normatore con la scelta delle modalità di espressione del VL .

In particolare, quando vale l'espressione:

$$(R-VL)_{arr} = 0 \quad (7 \text{ bis})$$

il VL potrà essere considerato "raggiunto" e di questo potrà essere fornito commento, ad esempio, con l'espressione: "Il valore misurato, stante le modalità di espressione del VL , non risulta diverso dallo stesso VL ".

L'arrotondamento della differenza $(R-VL)$ al numero di decimali del VL è da effettuare secondo le consuete regole di approssimazione matematica. In particolare è qui suggerito l'utilizzo del metodo di arrotondamento descritto in EPA-SI100 [7] nel seguente modo: "Se il valore del-

la prima cifra da scartare è inferiore a 5, lascia la cifra da tenere senza nessun cambiamento. Se il valore della prima cifra da scartare è pari a 5 o maggiore, aumenta di una unità il valore della cifra da tenere” (traduzione a cura dei redattori del presente documento). Tale modalità di arrotondamento, coerente con la Regola B, Appendice B della ISO 31-0 [13], è quella normalmente più utilizzata nei programmi informatici di calcolo.

Si riportano, per maggior chiarezza, alcuni esempi:				
esempio	R	VL	(R-VL)	(R-VL) _{arr}
1	0,14	0,10	0,04	0,04
2	1,048	1,0	0,048	0,0
3	1,043	1,0	0,043	0,0
4	1,052	1,0	0,052	0,1
5	1,1	1,00	0,10	0,10

È da notare che nel documento [9] il Normatore Europeo dà menzione dei problemi che possono derivare dall'interpretazione dell'espressione del VL nelle Norme di Legge. Nel capitolo 3 riporta (traduzione a cura dei redattori del presente documento):

«3. NUMERO DI CIFRE SIGNIFICATIVE CONSIDERATE QUANDO SI PRESENTANO I RISULTATI E SI INTERPRETANO IN RELAZIONE A LIMITI LEGALI

3.1 Introduzione

Esistono potenziali problemi rispetto al modo con il quale sono interpretati i valori limite da parte delle autorità preposte e dagli analisti di controllo. Questa interpretazione dipende dal numero di cifre significative che sono indicate nella legislazione e quindi dal numero di cifre significative usate nell'espressione del risultato analitico. Se non diversamente specificato, alcuni analisti esprimono i risultati analitici usando lo stesso numero di cifre significative come indicato nella pertinente legislazione. Al fine di evitare situazioni nelle quali i risultati analitici sono interpretati in relazione ai limiti di Legge in modo non-armonizzato, è importante assicurare che il limite di Legge sia uniforme e consistente. Ciò può essere illustrato da un esempio:

Limite di Legge (unità indipendenti)	Range entro il quale può cadere un risultato “accettabile”
1	Da 0 a 1,4
1,0	Da 0 a 1,04
1,00	Da 0 a 1,004

È riconosciuto che esistono significative differenze tra valori limite di 1 mg/kg e 1.0 mg/kg come illustrato sopra. È essenziale che coloro che fissano i valori limite nelle Leggi siano pienamente consapevoli di queste differenze. I funzionari che sono coinvolti nella definizione dei valori limite possono non essere consapevoli delle conseguenze della forma con la quale sono espressi i valori limite, e dovrebbero pienamente rendersi conto di ciò quando si discute dei valori limite».

Il Legislatore italiano ha espressamente richiesto il rispetto di tale Report nel DM 18 aprile 2006 (recepimento della direttiva 2005/4/CE relativa ai metodi per il prelievo di campioni e ai metodi di analisi per il controllo ufficiale dei tenori massimi di piombo, cadmio, mercurio e 3MCPD nei prodotti alimentari).

Solamente se valgono contemporaneamente le equazioni:

$$(R-VL)_{arr} > 0 \quad (8)$$

Con:

$$(R-VL)_{arr} = \text{vedi legenda dell'equazione (7)}$$

$$R-g-VL > 0 \quad (9)$$

si può concludere che il misurando è maggiore del VL con una probabilità maggiore del 95% [4].

Dunque, solo se valgono contemporaneamente la (8) e (9) si potrà stabilire la non conformità del campione al quale si riferisce il risultato della misura.

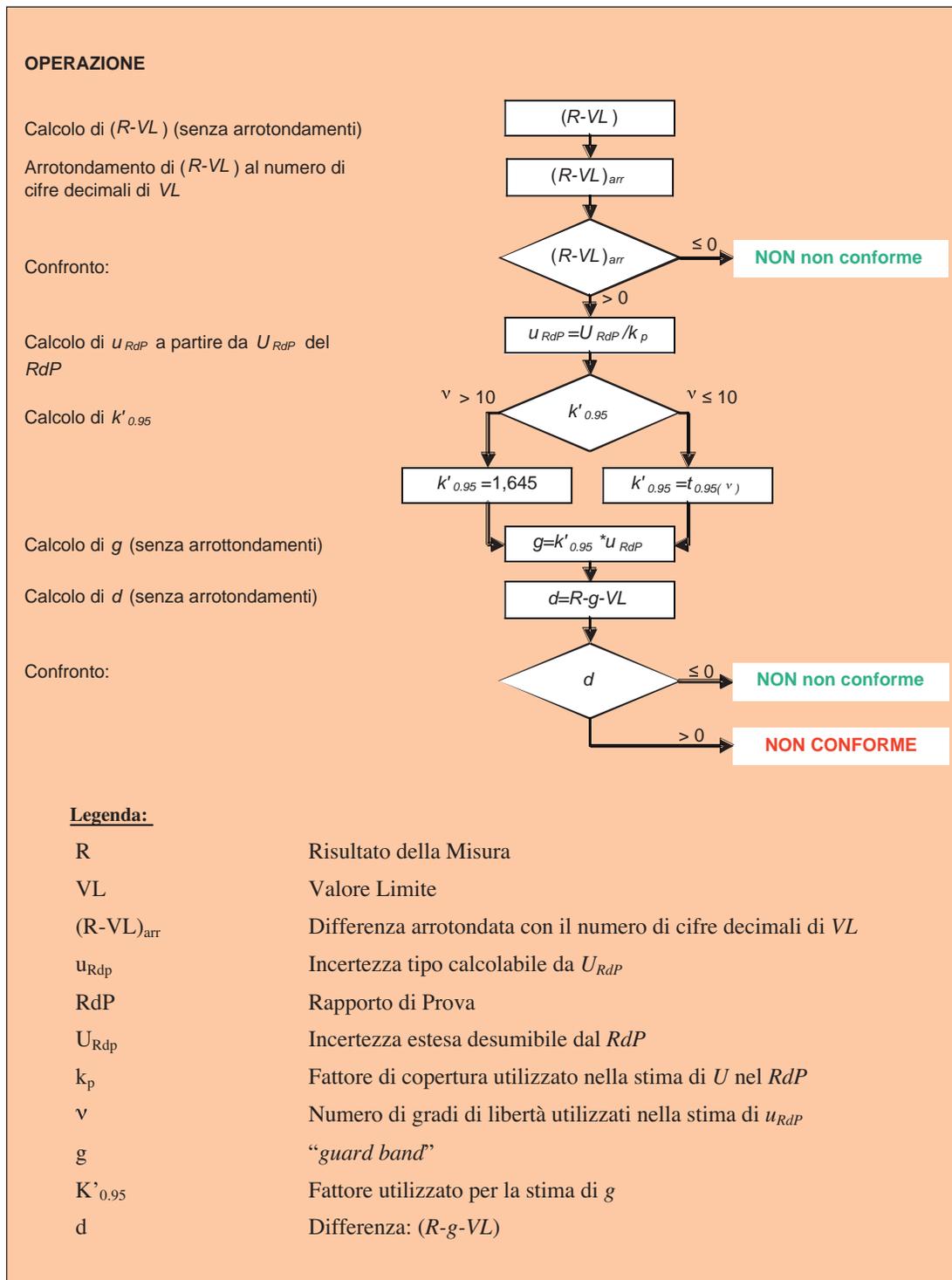
E' noto come nell'espressione del VL con soli numeri interi (es. 100), non è evidente se gli zeri finali siano o no significativi. Il criterio adottato in questo paragrafo, e compreso nell'espressione (8), considera di fatto come significative tutte le cifre dei numeri interi. Pertanto, in assenza di diverse e specifiche indicazioni da parte del Normatore, quando i VL sono espressi con numeri privi di cifre decimali, tutti gli "zero" posti alla destra di altre cifre "non zero" sono considerati significativi.

L'utilizzo da parte del Normatore della "notazione scientifica" nell'espressione dei VL porterebbe chiara indicazione del numero di cifre significative del VL ; in questo caso la relazione (8) richiederebbe l'espressione di R con la stessa notazione scientifica del VL .

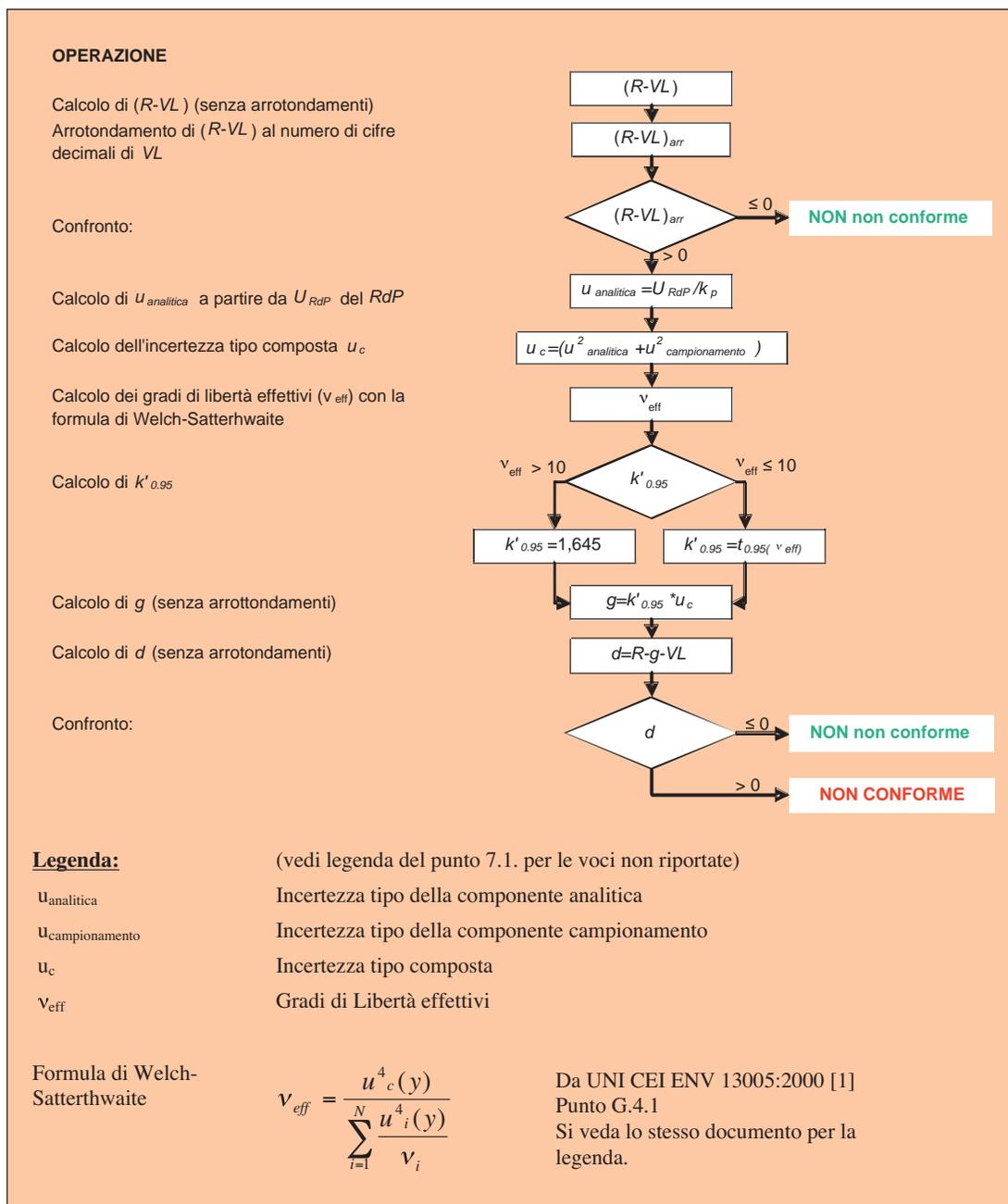
7. SCHEMI PROCEDURALI

La valutazione di conformità potrà seguire i seguenti schemi logico/decisionali:

7.1. Nel caso di utilizzo della sola incertezza espressa nel RdP

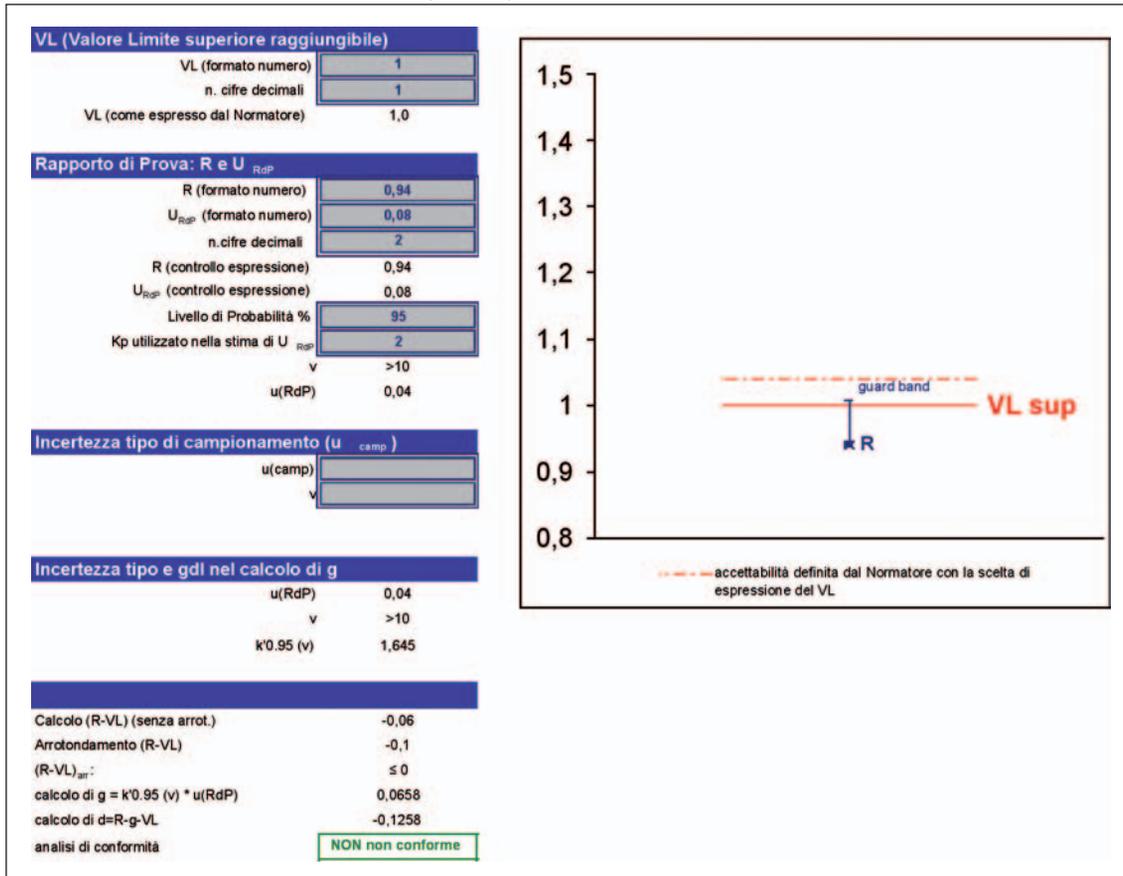


7.2. Nel caso di utilizzo dell'incertezza espressa nel RdP e di ulteriori contributi relativi all'incertezza di campionamento



8. ESEMPI

8.1. R è un numero inferiore al VL ($R < VL$)



8.2. R è un numero uguale al VL (R=VL)

VL (Valore Limite superiore raggiungibile)	
VL (formato numero)	1
n. cifre decimali	1
VL (come espresso dal Normatore)	1,0

Rapporto di Prova: R e U _{RdP}	
R (formato numero)	1
U _{RdP} (formato numero)	0,06
n. cifre decimali	2
R (controllo espressione)	1,00
U _{RdP} (controllo espressione)	0,06
Livello di Probabilità %	95
Kp utilizzato nella stima di U _{RdP}	2
v	>10
u(RdP)	0,03

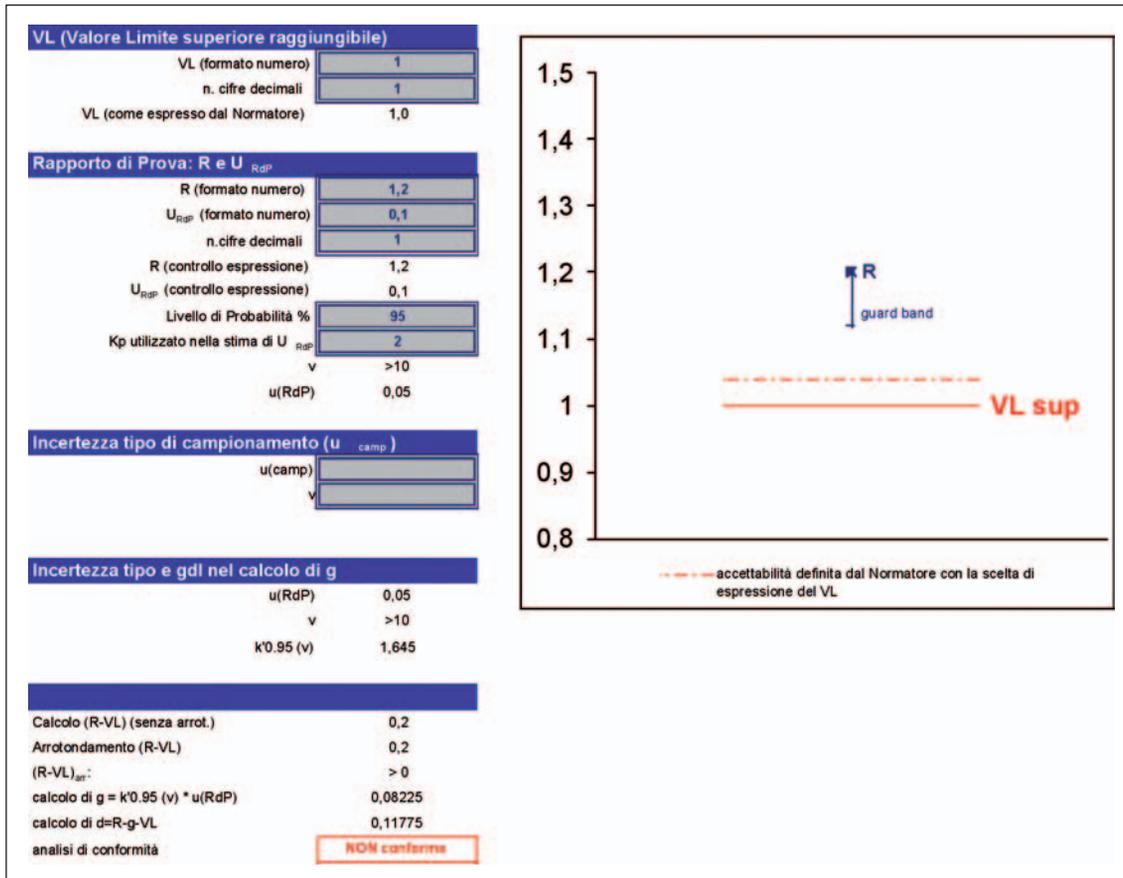
Incertezza tipo di campionamento (u _{camp})	
u(camp)	
v	

Incertezza tipo e gdi nel calcolo di g	
u(RdP)	0,03
v	>10
k'0.95 (v)	1,645

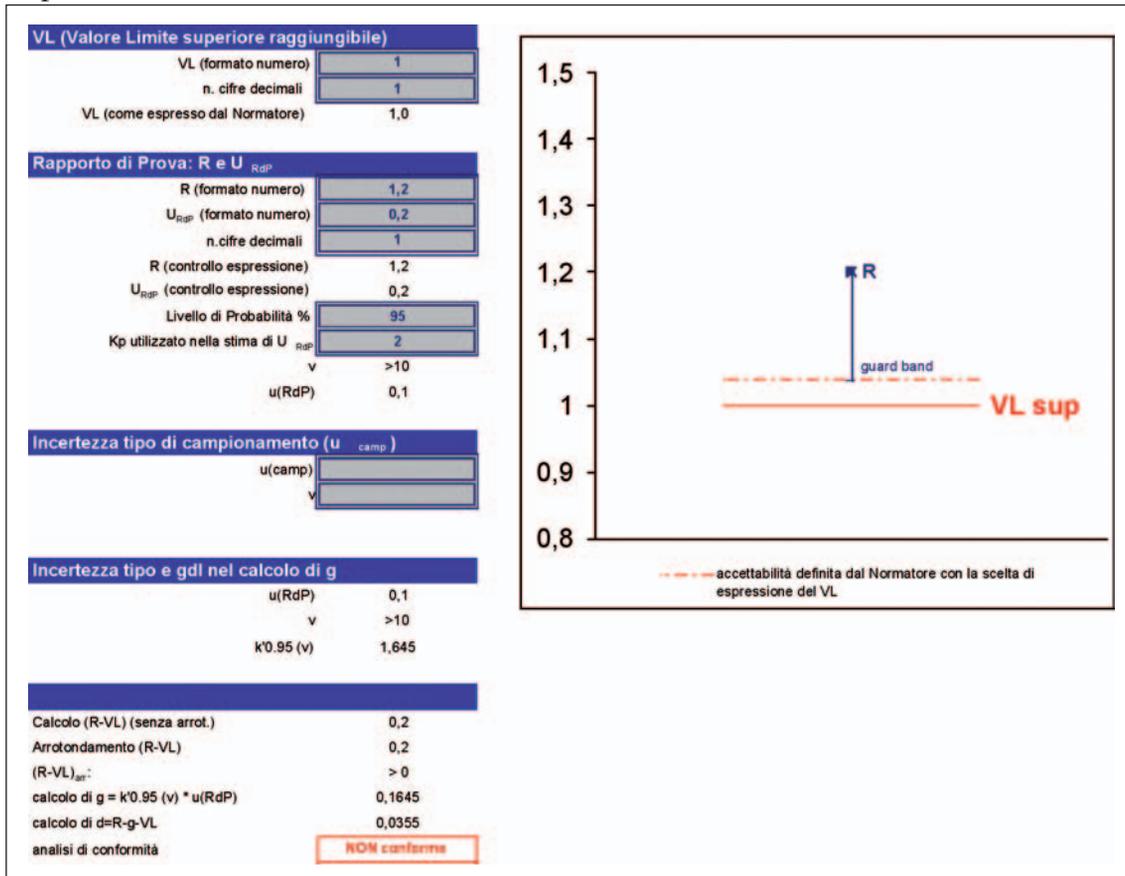
Calcolo (R-VL) (senza arrotond.)	0
Arrotondamento (R-VL)	0
(R-VL) _{arr} :	≤ 0
calcolo di g = k'0.95 (v) * u(RdP)	0,04935
calcolo di d=R-g-VL	-0,04935
analisi di conformità	NON non conforme

8.3. R è un numero maggiore del VL ($R > VL$)

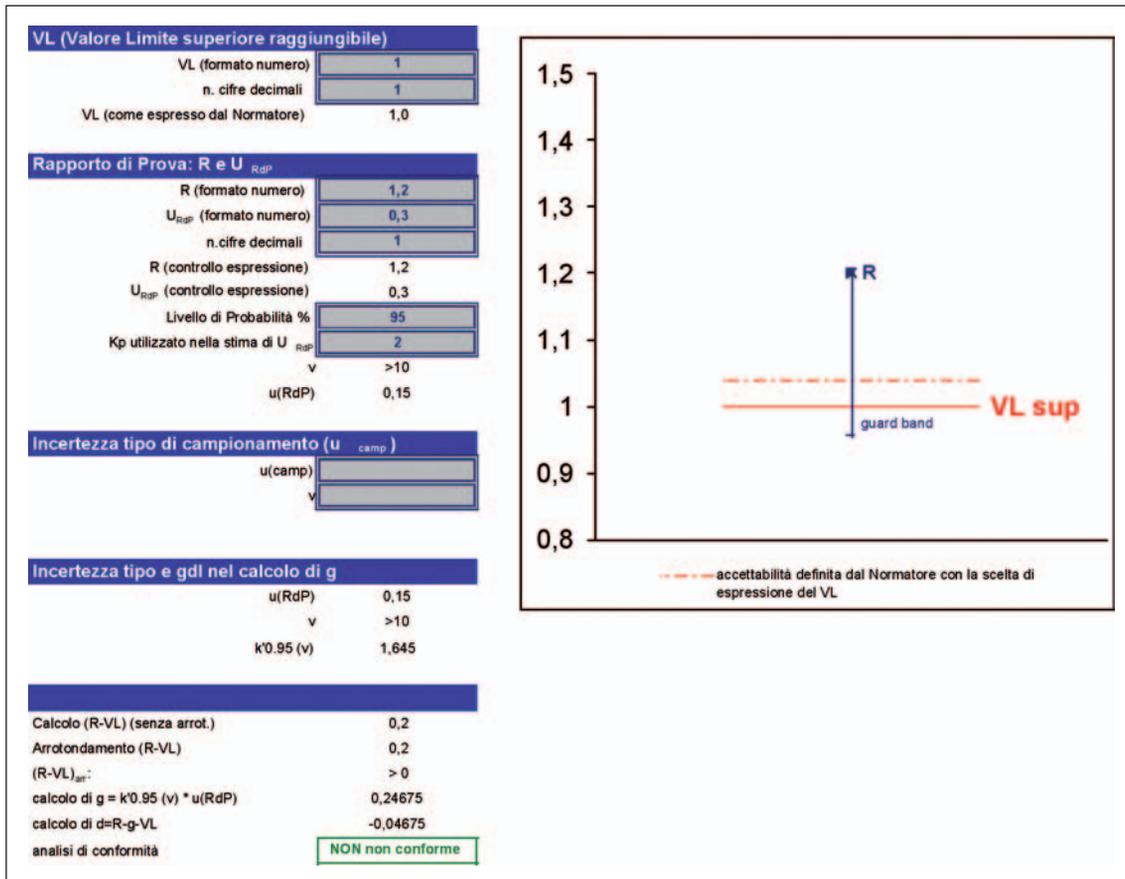
Esempio 8.3.a



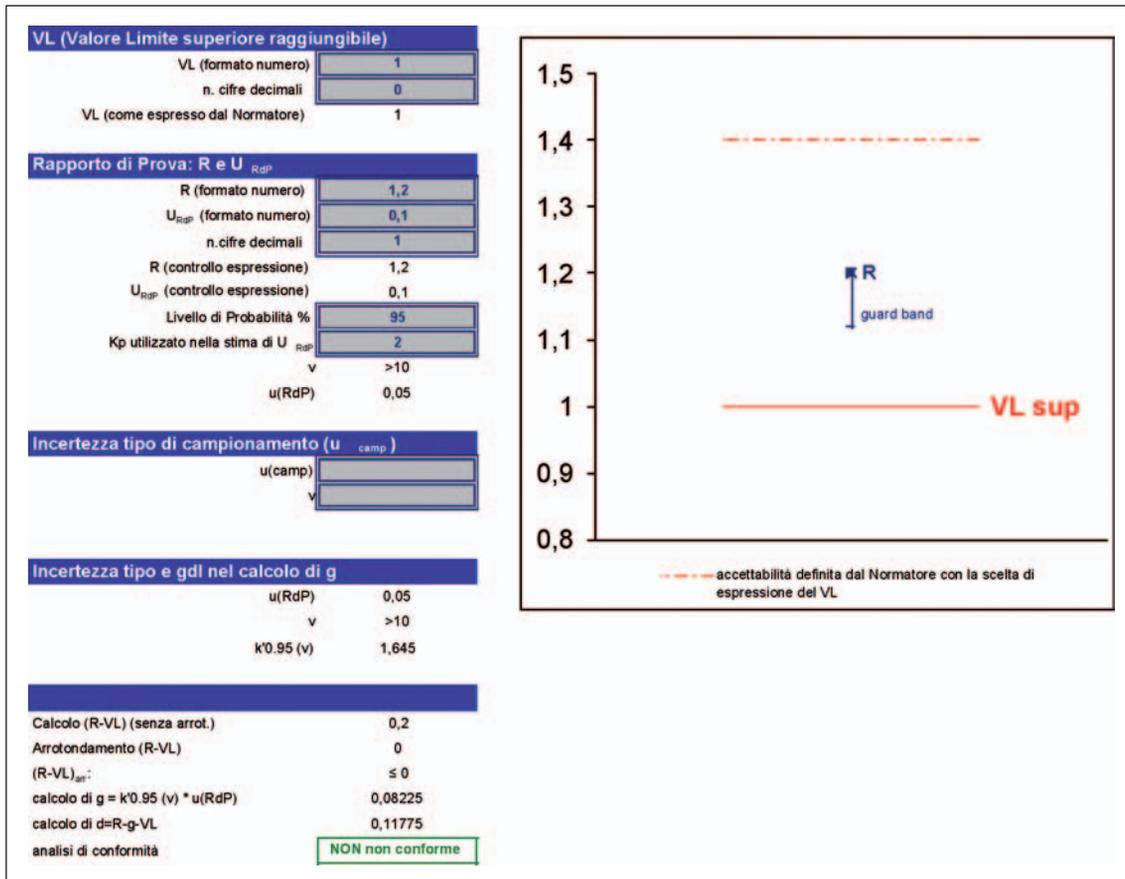
Esempio 8.3.b



Esempio 8.3.c



Esempio 8.3.d



Esempio 8.3.e

VL (Valore Limite superiore raggiungibile)	
VL (formato numero)	1
n. cifre decimali	0
VL (come espresso dal Normatore)	1

Rapporto di Prova: R e U _{RdP}	
R (formato numero)	1,2
U _{RdP} (formato numero)	0,3
n. cifre decimali	1
R (controllo espressione)	1,2
U _{RdP} (controllo espressione)	0,3
Livello di Probabilità %	95
Kp utilizzato nella stima di U _{RdP}	2
v	>10
u(RdP)	0,15

Incertezza tipo di campionamento (u _{camp})	
u(camp)	
v	

Incertezza tipo e gdl nel calcolo di g	
u(RdP)	0,15
v	>10
k'0.95 (v)	1,645

Calcolo (R-VL) (senza arrotond.)	0,2
Arrotondamento (R-VL)	0
(R-VL) _{arr.}	≤ 0
calcolo di g = k'0.95 (v) * u(RdP)	0,24675
calcolo di d=R-g-VL	-0,04675
analisi di conformità	NON non conforme

Esempio 8.3.f

VL (Valore Limite superiore raggiungibile)	
VL (formato numero)	1
n. cifre decimali	0
VL (come espresso dal Normatore)	1

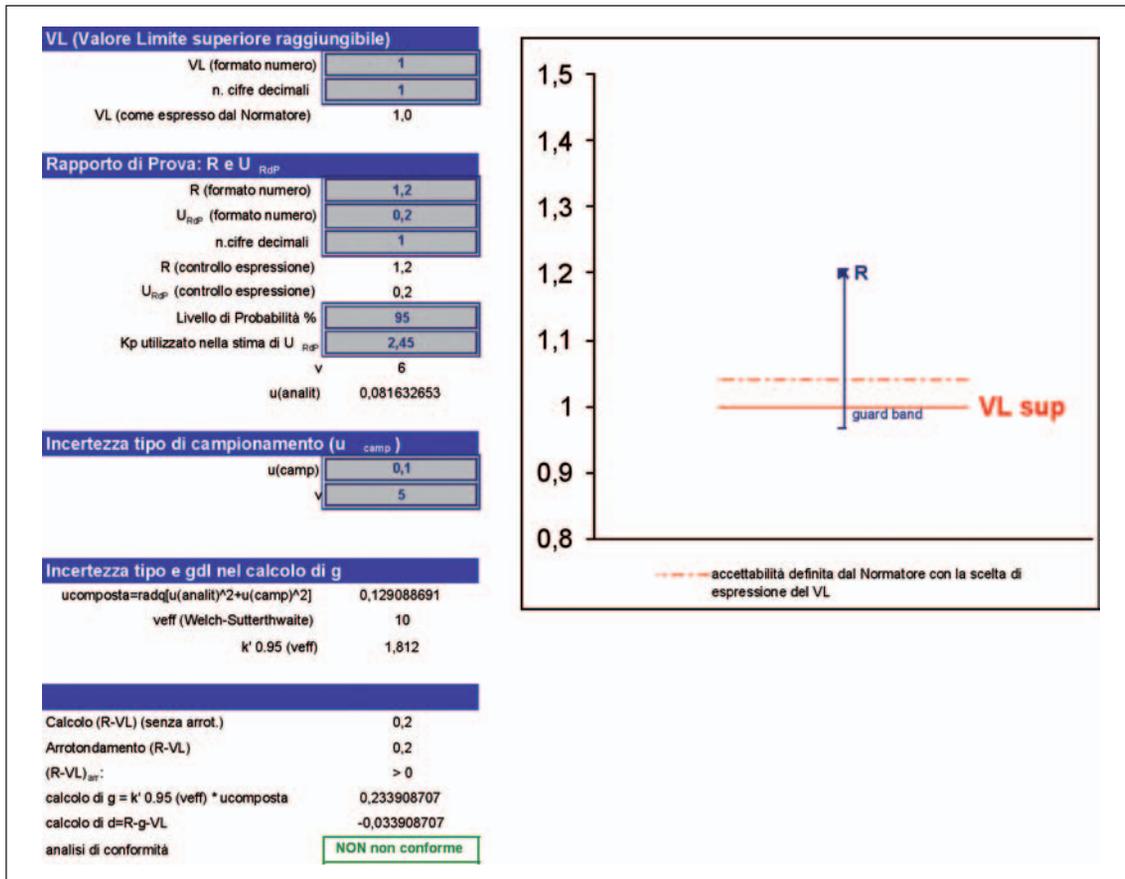
Rapporto di Prova: R e U _{RdP}	
R (formato numero)	1,2
U _{RdP} (formato numero)	0,3
n. cifre decimali	1
R (controllo espressione)	1,2
U _{RdP} (controllo espressione)	0,3
Livello di Probabilità %	95
Kp utilizzato nella stima di U _{RdP}	2
v	>10
u(RdP)	0,15

Incertezza tipo di campionamento (u _{camp})	
u(camp)	
v	

Incertezza tipo e gdl nel calcolo di g	
u(RdP)	0,15
v	>10
k'0.95 (v)	1,645

Calcolo (R-VL) (senza arrotond.)	0,2
Arrotondamento (R-VL)	0
(R-VL) _{arr.}	≤ 0
calcolo di g = k'0.95 (v) * u(RdP)	0,24675
calcolo di d=R-g-VL	-0,04675
analisi di conformità	NON non conforme

Esempio 8.3.g

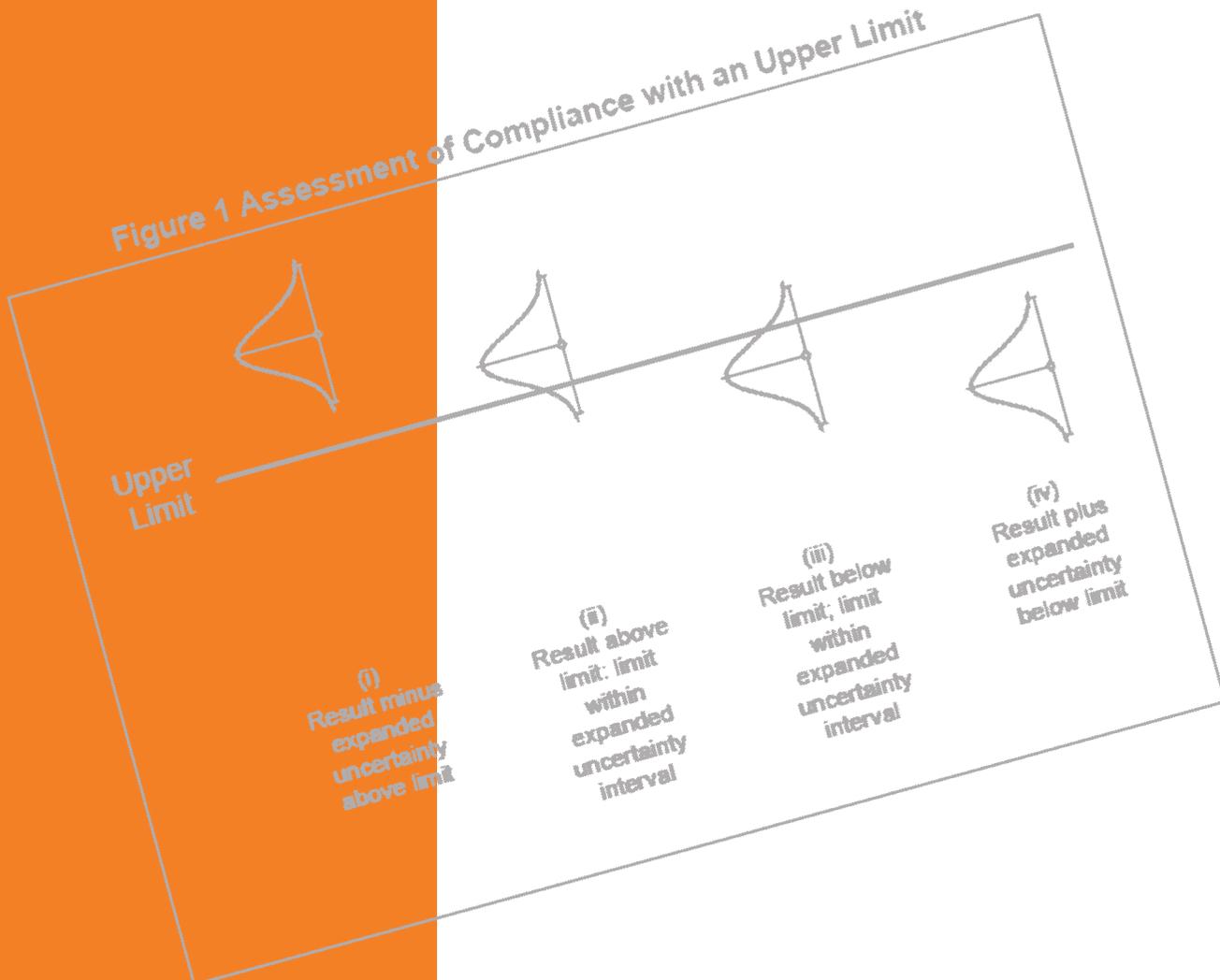


9. RIFERIMENTI

- [1] UNI CEI ENV 13005:2000 – Guida all’espressione dell’incertezza di misura
- [2] UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 – Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura
- [3] ISO 10576-1:2003 – Statistical methods – Guidelines for the evaluation of conformity with specified requirements – Part 1: General principles
- [4] EURACHEM/CITAC Guide – Use of uncertainty information in compliance assessment – First Edition 2007
- [5] EURACHEM/CITAC Guide – Measurement uncertainty arising from sampling – A guide to methods and approaches – First Edition 2007
- [6] EA-4/16 – EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing – December 2003 rev 00
- [7] EPA – SI:100 Mathematics Review for Air Pollution Control
Lesson 2: Significant Figures and Rounding Off. (rev 1.0 – 6/3/94)
- [8] ILAC-G8:03/2009 – Guidelines on the Reporting of Compliance with Specification
- [9] Report on the relationship between analytical results, measurement uncertainty, recovery factors and provisions of EU food and feed legislation, with particular reference to community legislation concerning – 2004
- [10] ISO/TS 21748:2004(E) – Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation
- [11] Rapporti ISTISAN 03/30 – Quantificazione dell’incertezza nelle misure analitiche – seconda edizione (2000) della Guida EURACHEM/CITAC CG4
- [12] ASTM E29 – 08 – Standard Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance with Specifications
- [13] UNI CEI ISO 31-0:1996 – Grandezze ed unità di misura – Principi generali



Figure 1 Assessment of Compliance with an Upper Limit



ISBN 978-88-448-0414-5



9 788844 804145