

Procedura operativa per il calcolo dell'incertezza

Le procedure di seguito riportate vengono utilizzate per stimare l'incertezza della preparazione dei materiali di riferimento da parte di ULTRA Scientific Inc. Il presente documento è un riassunto utilizzato per la presente giornata informativa.

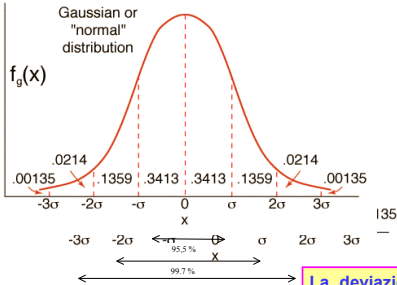
1) Definizioni

Incetenza standard, u : incetenza del risultato di una misura espressa come deviazione standard.

Valutazione dell'incetenza standard di TIPO A: Contributi all'incetenza di misura la cui valutazione è basata sull'analisi statistica di una serie di osservazioni.

Si ottengono da distribuzioni di frequenza sperimentali, attraverso procedure di analisi statistica dei dati ottenuti da prove ripetute. Essi dipendono dalle variabilità intrinseche del metodo, non sono prevedibili, sono misurabili e contribuiscono al calcolo dell'incetenza valutando la precisione del metodo espressa in termini di scarto tipo.

Valutazione dell'incertezza standard di TIPO A:



La deviazione standard o un suo multiplo viene opportunamente scelto per rappresentare la dispersione dei risultati.



4

1) Definizioni

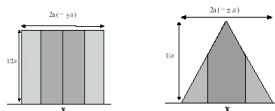
Valutazione dell'incertezza standard di TIPO B: Sono contributi all'incertezza di misura la cui valutazione è basata su metodi diversi dall'analisi statistica di una serie di osservazioni.

Sono tratti da distribuzioni di probabilità note a priori, ipotesi ragionevoli, specifiche del costruttore, certificati di taratura, ecc.... Quando possibile, sono stimati in termini di scarto tipo, valutato da distribuzioni di probabilità ipotizzate sulla base dell'esperienza o da informazioni di altro genere.



5

La distribuzione rettangolare si applica nel caso in cui all'interno di un dato intervallo tutti i valori sono ugualmente possibili, mentre la distribuzione triangolare si applica quando sono i valori centrali ad essere più probabili



6

1) Definizioni

Incertezza standard combinata, u_c : incertezza standard del risultato di una misura quando viene ottenuto dai valori di vari contributi. Viene ottenuta sommando le incertezze individuali (tipo A e B) usando il metodo per combinare le deviazioni standard (la radice quadrata delle somme dei quadrati).

L'incertezza combinata equivale a una deviazione standard di una distribuzione normale, che copre il 68,7% dei valori oggetto della distribuzione.

1) Definizioni

Incertezza estesa, U : fornisce un intervallo all'interno del quale è compreso, con un certo livello di confidenza (intervallo di confidenza) il valore del risultato. U viene ottenuta moltiplicando $u_c(y)$ per un fattore di copertura k . La scelta di k dipende dal livello di confidenza scelto. Normalmente k è uguale a 2 con cui si raggiunge un livello di confidenza del 95%.

(Per convenzione, il valore del risultato di una misura viene compreso nei limiti di incertezza con una probabilità del 95% il che significa approssimativamente due volte la deviazione standard. Per riportare l'incertezza della misura ottenuta in linea con la pratica comune occorre moltiplicarla per due, un fattore noto come FATTORE DI COPERTURA. Il fattore di copertura si applica soltanto al risultato finale.)

2) Procedure

2a) Specificare ciò che si sta misurando e le relazioni tra il risultato e i parametri da cui dipende. Dove possibile includere correzioni a errori sistematici.

La maggior parte dei risultati delle misure chimiche sono ottenuti alla fine delle procedure e il valore finale dipende da un certo numero di quantità intermedie o aggiunte: a tutti i valori intermedi è associata un'incertezza.

2) Procedure

2b) Dividere la procedura di misurazione in steps più semplici, che possono essere usati per stimare l'incertezza estesa.

2) Procedure

2c) Identificare le fonti di incertezza di ogni parametro in ogni step.

•Elenco delle possibili fonti di incertezza, includendo le costanti. Si deve essere il più completi possibile. Le possibili fonti di incertezza comprendono scostamenti strumentali, la purezza dei reagenti, le condizioni di misura, l'effetto matrice, contaminazioni, bias dipendenti dall'operatore ed effetti casuali.

•Misurare e stimare la grandezza dell'incertezza associata per ogni potenziale fonte di incertezza.

2) Procedure

Ci sono 4 modi base attraverso cui l'incertezza di ogni componente può essere individuata:

- 1)** L'incertezza viene determinata sperimentalmente e quantificata in termini di deviazione standard.
- 2)** L'incertezza viene determinata effettuando misure su materiali di riferimento, che possono fornire indicazioni sull'effetto di molte fonti di incertezza. Anche in questo caso si esprime come deviazione standard dei risultati delle misure

2) Procedure

3) L'incertezza viene stimata utilizzando risultati ottenuti precedentemente nel laboratorio o altrove. Questi dati possono provenire da specifiche del fornitore, da manuali, da certificati di taratura o precedenti studi. In alcuni di questi casi, l'incertezza viene definita come deviazione standard e viene utilizzata direttamente. In altri casi, l'incertezza può essere espressa come intervallo di confidenza, da cui può essere calcolata la deviazione standard.

See *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Eurachem, for guidance in converting confidence intervals into uncertainties.



13

2) Procedure

4) L'incertezza può essere stimata utilizzando il giudizio dell'analista basato sull'esperienza.

See *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Eurachem for a discussion of this type of estimate.



14

2) Procedure

2d) Verificare che tutte le fonti di incertezza siano state considerate ricontrollando la procedura e l'elenco stilato .



15

2) Procedure

2e) Le componenti dell'incertezza estesa che danno un contributo trascurabile possono essere eliminate.

2) Procedure

2f) Si calcola l'incertezza combinata standard, considerando le varie componenti.



1) Per modelli che coinvolgono solo la **somma o la differenza** di quantità ad es. $y=k(p+q+r+...)$ dove k è una costante, l'incertezza combinata standard $u_c(y)$ è data dalla relazione:

$$u_c(y) = k\sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + u(r)^2 + \dots}$$

2) Per modelli che coinvolgono il prodotto o il quoziente di quantità ad es. $y=k(pqr\dots)$ dove k è una costante, l'incertezza combinata standard $u_c(y)$ è data dalla relazione:

$$u_c(y) = y \sqrt{\left[\frac{u(p)}{p}\right]^2 + \left[\frac{u(q)}{q}\right]^2 + \left[\frac{u(r)}{r}\right]^2 + \dots}$$

dove $[u(p)/p]$ è l'incertezza espressa come deviazione standard relativa.

3) Per modelli che coinvolgono le due situazioni precedenti, si divide l'equazione nei due contributi.

Ex. Per l'espressione $(o+p)/(q+r)$ si divide l'espressione in due $(o+p)$ e $(q+r)$. L'incertezza combinata calcolata per due espressioni si calcola utilizzando l'equazione 1. Queste incertezze possono essere combinate usando l'equazione 2 per l'incertezza standard combinata.

3) Incertezza

1) Quando l'incertezza è espressa come incertezza standard combinata, u_c (come deviazione standard singola) il risultato e l'incertezza dovrebbero essere espressi come segue:

“Risultato = x unità con una incertezza standard combinata di u_c unità, dove l'incertezza standard corrisponde a una deviazione standard”.

Non usare \pm per esprimere una singola incertezza standard poiché è più comunemente usata gli intervalli di confidenza.

2) Quando l'incertezza è espressa come incertezza estesa U (come intervallo di confidenza), il risultato e l'incertezza dovrebbero essere espressi come segue:
"Risultato = $x \pm U$ unità, dove l'incertezza riportata è un'incertezza estesa calcolata usando un fattore di copertura di 2, che dà un livello di confidenza approssimativamente del 95%".

4) Esempio di calcolo dell'incertezza: Concentrazione dell'ammoniaca come N in un campione concentrato per proficiency test

Introduzione: Campione concentrato per Blind Solution come parte di un proficiency test.

La concentrazione richiesta 0,450 mg/mL.
Il batch in cui viene preparata la soluzione è di 2000 mL, la quantità di ammonio cloruro sarà approssimativamente di 3,45 g per raggiungere la concentrazione desiderata.

Specifiche: Il valore da determinare è la concentrazione di azoto. Il campione è preparato pesando la quantità richiesta di ammonio cloruro e sciogliendola portando a volume con acqua. La concentrazione di ammonio può essere ottenuta utilizzando la seguente formula:

$$\text{concentration}(N) = \frac{\text{weight}(NH_4Cl) \times \text{purity}(NH_4Cl) \times \text{atomic wt.}(N)}{\text{volume} \times \text{formula weight}(NH_4Cl)}$$

La procedura è costituita da 3 steps:

- 1) Pesare l'ammonio cloruro
- 2) Scioglierlo e portare a volume con acqua
- 3) Calcolare la concentrazione di azoto

Identificazione delle fonti di incertezza per ogni step

Step 1: l'operatore pesa 3,4500 g di ammonio cloruro su una bilancia analitica. Effettuare una pesata su una bilancia ha **2** fonti di incertezza.

Primo l'incertezza della bilancia stessa.

Secondo l'incertezza della pesata cioè la ripetibilità della misura che combina diverse fonti d'incertezza come le condizioni di misura, l'operatore, effetti casuali.

Step 2: l'operatore scioglie l'ammonio cloruro e porta a volume con acqua in una beuta da 2000 ml, vetreria di classe A. Ci sono **3** possibili fonti d'incertezza:

Primo l'incertezza del volume della vetreria.

Secondo l'incertezza associata alla variazione nel riempire la beuta.

Terzo la temperatura della beuta e della soluzione possono essere diverse rispetto alla temperatura di taratura.

Step 3: la concentrazione di N viene calcolata utilizzando la formula precedente e ogni parametro ha un'incertezza associata.

Quantificazione delle fonti di incertezza per ogni step

Step 1: L'operatore pesa 3.4500 g in un contenitore tarato. Lo scarto tipo (deviazione standard) associato alla bilancia usata specificata dal produttore è 0,0002 g (ed è confermato dal recente certificato di taratura). L'incertezza del processo di misurazione può essere determinato utilizzando i dati del controllo qualità della bilancia. Lo scarto tipo per le ultime 30 pesate di controllo (1g) è di 0,000101 g. Le due incertezze daranno la seguente incertezza combinata, secondo l'equazione vista in precedenza



$$u(\text{weight}) = \sqrt{(0.0002^2 + 0.000101^2)} = 0.000224 \text{ g}$$

Step 2: l'operatore scioglie l'ammonio cloruro e porta a volume con acqua in una beuta da 2000 ml, vetreria di classe A. L'incertezza per la **vetreria** è fornita dal produttore: la tolleranza indicata è ±0,5 mL. Questo valore viene assunto da una distribuzione rettangolare (vedere *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Appendix A*, Version 5, Eurachem Workshop Draft, September 1994) e lo scarto tipo sarà 0,5 diviso $\sqrt{3}$, quindi 0,29 mL.

L'incertezza associata al **riempimento della beuta** si può determinare effettuando una serie di esperimenti di ripetibilità. (16 esperimenti danno uno scarto tipo di 0,16 mL).

Infine l'effetto delle **temperatura** può essere calcolato stimando il range di temperatura e il coefficiente di espansione dell'acqua (si assume che il coefficiente di espansione del vetro sia trascurabile rispetto a quello dell'acqua). Considerando la variazione di temperatura compresa in ± 2 gradi (con il 95% di confidenza), con il coefficiente di espansione per l'acqua 0,00021, si ottiene per un volume di 2000 mL, con un intervallo di confidenza del 95%, $(2000 \times 2 \times 0,00021) = 0,84$ mL (lo scarto tipo si otterrà dividendo questo valore per 1,96). Quindi si calcherà l'incertezza estesa per il volume con la seguente formula:

$$u(\text{volume}) = \sqrt{(0,29^2 + 0,16^2 + 0,43^2)} = 0,54 \text{ mL}$$



31

Step 3: la concentrazione di N viene calcolata utilizzando la formula precedente e ogni parametro ha un'incertezza associata.

$$\text{concentration}(N) = \frac{\text{weight}(NH_4Cl) \times \text{purity}(NH_4Cl) \times \text{atomic wt.}(N)}{\text{volume} \times \text{formula weight}(NH_4Cl)}$$

L'incertezza sulla pesata e sul volume sono state determinate negli steps precedenti. Quindi si deve determinare l'incertezza per la purezza e il peso molecolare dell'ammonio cloruro e del peso atomico dell'azoto.

La purezza certificata dal produttore per l'ammonio cloruro è $99,7 \pm 0,1\%$. Considerando l'incertezza riportata come una distribuzione rettangolare si otterrà:

$$u(\text{purity}) = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 0,00058$$



32

L'incertezza sui pesi atomici dell'azoto, idrogeno e cloro e le relative incertezze associate sono riportate sulla tavola periodica della IUPAC e sono:

N	14,00674 \pm 0,00007
H	1,00794 \pm 0,00007
Cl	35,4527 \pm 0,00009

Considerando l'incertezza riportata come una distribuzione rettangolare e dividendo l'incertezza riportata per ogni elemento per la radice di 3 si otterrà:

$$u(\text{at. wt. } N) = 0,000040$$



33

Il peso molecolare dell'ammonio cloruro calcolato è 53,4912. L'incertezza verrà calcolata moltiplicando l'incertezza di ogni singolo elemento per il numero di atomi presenti (es. Incertezza dell'H per 4).

Quindi l'incertezza standard per ogni elemento verrà sommata per ottenere l'incertezza sulla formula bruta del sale:

$$u(f.wt.NH_4Cl) = \sqrt{(0.000040^2 + 0.00016^2 + 0.00052^2)} = 0.00055$$



34

Calcolo dell'incertezza combinata



La concentrazione viene calcolata utilizzando l'equazione:

$$concentration(N) = \frac{weight(NH_4Cl) \times purity(NH_4Cl) \times atomic\ wt.(N)}{volume \times formula\ weight(NH_4Cl)}$$

Sostituendo con i valori ottenuti si ottiene:

$$concentration(N) = \frac{3.4500\text{g} \times 0.997 \times 14.00674}{2000\text{ mL} \times 53.4912} = 0.000450\text{ g / mL} = 0.450\text{ mg / mL}$$

L'incertezza combinata per il calcolo della concentrazione si calcolerà utilizzando l'equazione:

$$u_c(conc.) = conc. \times \sqrt{\left[\frac{u(weight)}{weight}\right]^2 + \left[\frac{u(volume)}{volume}\right]^2 + \left[\frac{u(purity)}{purity}\right]^2 + \left[\frac{u(at.wt.N)}{at.wt.N}\right]^2 + \left[\frac{u(f.wt.NH_4Cl)}{f.wt.NH_4Cl}\right]^2}$$

Sostituendo con i valori ottenuti si ottiene:



$$u_c(conc.) = 0.450 \times \sqrt{\left[\frac{0.000224}{3.4500}\right]^2 + \left[\frac{0.54}{2000}\right]^2 + \left[\frac{0.00058}{0.997}\right]^2 + \left[\frac{0.000040}{14.00674}\right]^2 + \left[\frac{0.00055}{53.4912}\right]^2}$$

$$u_c(conc.) = 0.450 \times \sqrt{(6.49 \times 10^{-5})^2 + (2.7 \times 10^{-4})^2 + (5.81 \times 10^{-4})^2 + (2.86 \times 10^{-6})^2 + (1.03 \times 10^{-5})^2}$$

$$u_c(conc.) = 0.450 \times \sqrt{4.22 \times 10^{-9} + 7.29 \times 10^{-8} + 3.38 \times 10^{-7} + 8.16 \times 10^{-12} + 1.06 \times 10^{-10}}$$

$$u_c(conc.) = 0.450 \times 6.45 \times 10^{-4} = 0.000290\text{ mg/mL}$$

I contributi all'incertezza del peso atomico dell'azoto e del peso molecolare del sale di ammonio potrebbero essere trascurati.

Comunque in questo esempio la concentrazione di ammoniaca come N sarà riportata come 0,450 mg/mL, con una incertezza standard combinata di 0,000290 mg/mL, dove la incertezza standard corrisponde ad 1 deviazione standard.

36
