

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

**Quantificazione dell'incertezza
nelle misure analitiche**

Seconda edizione (2000) della Guida EURACHEM / CITAC CG 4

Traduzione italiana a cura di
Marina Patriarca (a), Ferdinando Chiodo (a),
Federica Corsetti (a), Barbara Rossi (a), Antonio Menditto (a),
Michela Segà (b) e Margherita Plassa (b)

(a) Laboratorio di Biochimica Clinica, Istituto Superiore di Sanità, Roma
*(b) Sezione Massa, Istituto di Metrologia "G. Colonnetti",
Consiglio Nazionale delle Ricerche, Torino*

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN
03/30

Istituto Superiore di Sanità

Quantificazione dell'incertezza nelle misure analitiche. Seconda edizione (2000) della Guida EURACHEM / CITAC CG 4.

Traduzione italiana a cura di Marina Patriarca, Ferdinando Chiodo, Federica Corsetti, Barbara Rossi, Antonio Menditto, Michela Sega e Margherita Plassa
2003, vi, 119 p. Rapporti ISTISAN 03/30

Viene presentata la traduzione in lingua italiana, a cura di un gruppo di lavoro tra l'Istituto di Metrologia "G. Colonnetti" e l'Istituto Superiore di Sanità, della Guida "Quantifying uncertainty in analytical measurement", prodotta in collaborazione dalle organizzazioni internazionali EURACHEM e CITAC (Cooperation for International Traceability in Analytical Chemistry). La stima dell'incertezza di misura è indispensabile per definire il grado di fiducia che può essere riposto nel risultato di una misurazione ed è prevista dalle norme sull'accreditamento dei laboratori di prova e di taratura (UNI CEI ISO/IEC 17025:2000) e clinici (ISO 15189:2003). La Guida fornisce le basi teoriche e numerosi esempi pratici per la stima dell'incertezza di misura nelle misurazioni chimiche e descrive esplicitamente l'utilizzo dei dati della validazione del metodo e del controllo di qualità per ottenere stime dell'incertezza del tutto conformi ai principi formali per la stima dell'incertezza di misura esposti nella norma UNI CEI ENV 13005:2000.

Parole chiave: Metrologia, Incertezza di misura, Stima dell'incertezza di misura, Misure analitiche

Istituto Superiore di Sanità

Quantifying uncertainty in analytical measurement. Second edition (2000) of the EURACHEM / CITAC Guide CG 4.

Italian translation by Marina Patriarca, Ferdinando Chiodo, Federica Corsetti, Barbara Rossi, Antonio Menditto, Michela Sega and Margherita Plassa
2003, vi, 119 p. Rapporti ISTISAN 03/30 (in Italian)

The Italian translation of the EURACHEM/CITAC Guide "Quantifying uncertainty in analytical measurement", carried out by a joint working group between the Istituto di Metrologia "G. Colonnetti" and the Istituto Superiore di Sanità (the Italian National Institute of Health), is presented. The evaluation of the measurement uncertainty is necessary to define the level of confidence that can be placed in a measurement result and it is a requisite for the accreditation of testing, calibration (ISO/IEC 17025:1999) and medical (ISO 15189:2003) laboratories. The Guide describes the formal principles for the estimate of measurement uncertainty in analytical chemistry and gives numerous practical examples of their application. Furthermore, it provides explicitly for the use of validation and related data in the construction of uncertainty estimates in full compliance with the ISO "Guide to the expression of uncertainty in measurement".

Key words: Metrology, Uncertainty of measurement, Estimation of uncertainty of measurement, Analytical measurement

Per informazioni su questo documento scrivere a: a.mendit@iss.it; m.patria@iss.it; m.plassa@imgc.cnr.it

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: www.iss.it/pubblicazioni; e dal sito dell'Istituto di Metrologia "G. Colonnetti": www.imgc.cnr.it/mchimica.

La traduzione italiana è stata realizzata nell'ambito di una collaborazione tra Istituto Superiore di Sanità e Istituto di Metrologia "G. Colonnetti", Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Titolo originale: *Quantifying uncertainty in analytical measurement*. EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Second edition (2000). Editors: S L R Ellison (LGC, UK), M Rosslein (EMPA, Switzerland), A Williams (UK)
ISBN 0 948926 15 5. Testo in inglese disponibile online da: www.eurachem.ul.pt

Per la versione inglese: © 2000 EURACHEM / CITAC working group

Per la versione italiana: © 2003 Istituto Superiore di Sanità

Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità e Direttore responsabile: *Enrico Garaci*

Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Redazione: *Paola De Castro e Sandra Salinetti*

La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori.

Il Gruppo di lavoro EURACHEM / CITAC è composto da:

Membri EURACHEM

A Williams	<i>Chairman UK</i>
S Ellison	<i>Secretary LGC, Teddington, UK</i>
M Berglund	<i>Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium</i>
W Haesselbarth	<i>Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Germany</i>
K Hedegaard	<i>EUROM II</i>
R Kaarls	<i>Netherlands Measurement Institute, The Netherlands</i>
M Månsson	<i>SP Swedish National Testing and Research Institute, Sweden</i>
M Rösslein	<i>EMPA St. Gallen, Switzerland</i>
R Stephany	<i>National Institute of Public Health and the Environment, The Netherlands</i>
A van der Veen	<i>Netherlands Measurement Institute, The Netherlands</i>
W Wegscheider	<i>University of Mining and Metallurgy, Leoben, Austria</i>
H van de Wiel	<i>National Institute of Public Health and the Environment, The Netherlands</i>
R Wood	<i>Food Standards Agency, UK</i>

Membri CITAC

Pan Xiu Rong	<i>Director, NRCCRM, China</i>
M Salit	<i>National Institute of Science and Technology, USA</i>
A Squirrell	<i>NATA, Australia</i>
K Yasuda	<i>Hitachi Ltd, Japan</i>

Rappresentanti AOAC

R Johnson	<i>Agricultural Analytical Services, Texas State Chemist, USA</i>
Jung-Keun Lee	<i>U.S. FDA Washington</i>
D Mowrey	<i>Eli Lilly & Co., Greenfield, USA</i>

Rappresentanti IAEA

P De Regge	<i>IAEA Vienna</i>
A Fajgelj	<i>IAEA Vienna</i>

Rappresentante EA

D Galsworthy, UKAS, UK

Ringraziamenti del documento originale

Questo documento è stato prodotto dal Gruppo di lavoro congiunto EURACHEM / CITAC composto come sopra indicato. I curatori sono grati a tutte le persone e organizzazioni che hanno contribuito con commenti e consigli alla realizzazione del documento. La produzione della guida è stata in parte finanziata dal *UK Department of Trade and Industry* nell'ambito del *National Measurement System Valid Analytical Measurement (VAM) Programme*.

INDICE

Prefazione alla traduzione italiana	vii
Prefazione alla seconda edizione	1
1. Scopo e campo di applicazione	3
2. Incertezza	4
2.1. Definizione d'incertezza.....	4
2.2. Fonti d'incertezza.....	4
2.3. Componenti dell'incertezza.....	4
2.4. Errore e incertezza.....	5
3. Misure analitiche e incertezza	7
3.1. Validazione del metodo.....	7
3.2. Conduzione di studi sperimentali per la valutazione delle prestazioni di un metodo.....	8
3.3. Riferibilità	9
4. Il procedimento per la stima dell'incertezza di misura	11
5. Fase 1. Specificazione del misurando	13
6. Fase 2. Identificazione delle fonti d'incertezza	14
7. Fase 3. Quantificazione dell'incertezza	16
7.1. Introduzione	16
7.2. Procedimento di valutazione dell'incertezza.....	16
7.3. Attinenza degli studi precedenti	17
7.4. Valutazione dell'incertezza mediante quantificazione delle singole componenti	17
7.5. Materiali di riferimento certificati molto simili ai campioni da analizzare	17
7.6. Stima dell'incertezza in base ai dati di precedenti studi collaborativi per lo sviluppo e la validazione del metodo	17
7.7. Stima dell'incertezza utilizzando studi interni per lo sviluppo e la validazione del metodo	18
7.8. Valutazione dell'incertezza per metodi empirici.....	20
7.9. Valutazione dell'incertezza per metodi <i>ad hoc</i>	20
7.10. Quantificazione di singole componenti	21
7.11. Valutazione sperimentale di singoli contributi all'incertezza.....	21
7.12. Stima basata su altri risultati o dati.....	22
7.13. Modellizzazione da principi teorici	22
7.14. Stima basata sul giudizio	22
7.15. Significatività dello scostamento sistematico	24
8. Fase 4. Calcolo dell'incertezza composta	25
8.1. Incertezze tipo	25
8.2. Incertezza tipo composta	25
8.3. Incertezza estesa.....	27
9. Dichiarazione dell'incertezza	29
9.1. Generalità	29
9.2. Informazioni necessarie.....	29
9.3. Dichiarazione dell'incertezza tipo	29
9.4. Dichiarazione dell'incertezza estesa.....	29
9.5. Espressione numerica dei risultati	30
9.6. Conformità a limiti	30
Appendice A. Esempi	32
Introduzione.....	32
Esempio A1: Preparazione di una soluzione per taratura a titolo noto.....	34

Esempio A2: Titolazione di una soluzione di idrossido di sodio	40
Esempio A3: Titolazione acido/base.....	49
Esempio A4: Stima dell'incertezza da studi di validazione condotti in laboratorio. Determinazione di pesticidi organofosforici nel pane.....	59
Esempio A5: Determinazione del rilascio di cadmio da manufatti ceramici mediante spettrometria di assorbimento atomico	70
Esempio A6: Determinazione della fibra grezza in mangimi per animali.....	79
Esempio A7: Determinazione della quantità di piombo in acqua mediante doppia diluizione isotopica e spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente.....	87
Appendice B. Definizioni.....	95
Appendice C. Incertezza nei procedimenti analitici.....	99
Appendice D. Analisi delle fonti d'incertezza	100
D.1 Introduzione	100
D.2 Principi dell'approccio adottato	100
D.3 Analisi di causa ed effetto	100
D.4 Esempio.....	101
Appendice E. Procedimenti statistici utili.....	102
E.1 Funzioni di distribuzione.....	102
E.2 Metodo del foglio elettronico per il calcolo dell'incertezza	104
E.3 Incertezze derivanti dalla taratura con il metodo dei minimi quadrati	106
E.4 Documentazione dell'incertezza dipendente dal livello di analita	108
Appendice F. Incertezza di misura nell'intorno del limite di rivelabilità/limite di quantificazione	111
F.1 Introduzione	111
F.2 Osservazioni e stime.....	111
F.3 Interpretazione dei risultati e dichiarazioni di conformità.....	112
Appendice G. Fonti comuni e valori dell'incertezza.....	113
Appendice H. Bibliografia	119

Prefazione alla traduzione italiana

La stima dell'incertezza di misura da parte dei laboratori di prova, di taratura e clinici fornisce un'indicazione del grado di fiducia che l'utente finale può riporre nei risultati di misurazione, cosa particolarmente importante quando su di essi si basano decisioni rilevanti per la salute di individui e di popolazioni, la protezione dell'ambiente, la conformità a leggi, specifiche tecniche o norme, la libera circolazione delle merci. Tale esigenza è stata tradotta, già da alcuni anni, nella norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2000 "Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura", in un requisito specifico per l'accreditamento dei laboratori che viene ribadito anche nella norma, pubblicata successivamente, che specifica i requisiti per la qualità e la competenza dei laboratori clinici (ISO 15189:2003 "Medical laboratories – Particular requirements for quality and competence").

I principi generali per la stima dell'incertezza di misura sono descritti in dettaglio nella ISO "Guide to the expression of uncertainty in measurement" (ristampa del 1995), tradotta in italiano nel 1997 e successivamente adottata come norma UNI CEI ENV 13005:2000. Alla stesura della Guida ISO hanno partecipato le organizzazioni internazionali di metrologia (Bureau International des Poids et Mesures, Organisation Internationale de Métrologie Légale), le organizzazioni internazionali di normazione (International Electrotechnical Commission, International Organization for Standardization) e società scientifiche (International Union of Pure and Applied Physics, International Union of Pure and Applied Chemistry, International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine).

Tuttavia, nonostante l'universalità dei principi descritti in questo documento, la sua applicazione diretta nei laboratori di analisi chimiche e biologiche risulta di difficile attuazione. In particolare, mentre per la maggior parte delle misure di grandezze fisiche esistono campioni primari a cui fare riferimento ed è possibile costruire delle catene di riferibilità fino ad essi, nella maggior parte delle misurazioni chimiche e biologiche l'applicazione di un modello matematico rigoroso presenta notevoli difficoltà, legate, in gran parte, alla variabilità delle matrici da analizzare, alla complessità dei metodi analitici e alla carenza di materiali di riferimento certificati che garantiscano la riferibilità alle unità SI.

La Guida EURACHEM/CITAC, della cui seconda edizione (prima revisione QUAM 2000.1) si propone la traduzione in lingua italiana, nasce dalla riconosciuta esigenza di integrare i principi teorici enunciati nella Guida ISO con esempi pratici della loro applicazione nel campo delle misurazioni chimiche, con particolare attenzione alle modalità di stima dell'incertezza applicabili nei laboratori nei quali è operativo un sistema efficace di gestione della qualità. EURACHEM (A Focus on Analytical Chemistry in Europe) è un'associazione che raggruppa numerose organizzazioni in Europa, tra cui istituti di metrologia, università e centri di ricerca, con lo scopo di promuovere il dibattito e l'informazione sui temi della garanzia della qualità e della riferibilità internazionale in chimica analitica. CITAC (Co-operation on International Traceability in Analytical Chemistry), fondata nel 1993, ha l'obiettivo di stimolare la collaborazione tra le organizzazioni esistenti per migliorare la confrontabilità internazionale delle misurazioni chimiche, con attività strategiche tra cui la preparazione di linee guida.

La versione originale della Guida EURACHEM/CITAC è disponibile sul sito web di EURACHEM (www.eurachem.ul.pt), insieme ad altri documenti su temi affini, ed è stata già tradotta, in tutto o in parte, in svedese, russo, slovacco e portoghese. La complessità dell'argomento, unita alla sua indubbia importanza, ha fatto ritenere opportuna la sua traduzione anche in italiano, anch'essa resa disponibile in formato elettronico. La traduzione italiana è stata realizzata in collaborazione tra l'Istituto di Metrologia "G. Colonnetti" del Consiglio Nazionale delle Ricerche e l'Istituto Superiore di Sanità (ISS).

L'Istituto di Metrologia "G. Colonnetti" (IMGC) è uno dei tre Istituti Metrologici Primari italiani e svolge – per diverse grandezze, tra cui massa, lunghezza, temperatura e quantità di sostanza – attività di ricerca, di disseminazione delle unità SI, di trasferimento tecnologico e di formazione nella metrologia scientifica e tecnica (incluso il supporto alla normazione e alla metrologia legale), in collegamento con gli organismi metrologici internazionali.

L'ISS ha il compito di svolgere attività di ricerca, sperimentazione, controllo, consulenza, documentazione e formazione nel campo della salute pubblica, e, in questo ambito, svolge varie attività di tipo metrologico, tra cui misurazioni in qualità di laboratorio di riferimento, produzione e certificazione di materiali di riferimento, realizzazione di schemi di valutazione esterna di qualità (programmi di prove valutative), formazione e produzione di linee guida.

La collaborazione tra IMGC e ISS è riconosciuta nell'ambito della legge istitutiva del Sistema nazionale di taratura (Legge 11 agosto 1991, n.273), allo scopo di assicurare una sinergia di mezzi e di competenze tra istituti che svolgono attività metrologiche. Tale collaborazione è volta a favorire l'attuazione, sul territorio nazionale, di

misure per il rafforzamento della struttura metrologica nel settore della sanità pubblica, in accordo agli indirizzi internazionali di promuovere l'equivalenza e la riferibilità delle misure nel settore sanitario e lo sviluppo di linee guida armonizzate.

NOTA: Nella realizzazione di questa traduzione, si è avuta cura di mantenere quanto più possibile l'aderenza al testo originale. Quando si sono rese necessarie delle integrazioni, al fine di renderle facilmente identificabili, esse sono state inserite nel testo tra parentesi quadre come note del traduttore (*NdT*) o come note a piè di pagina, indicate con lettere alfabetiche per distinguerle dalle note originali indicate con numeri arabi. I riferimenti bibliografici a documenti normativi sono stati integrati ove possibile con l'indicazione delle loro versioni ufficiali in lingua italiana.

Prefazione alla seconda edizione

Molte decisioni importanti si basano su risultati di analisi chimiche quantitative; risultati di questo tipo sono utilizzati, per esempio, per stimare rese, per verificare la conformità di materiali a specifiche o limiti prescritti, per stime di tipo economico. Ogniqualevolta si debbano prendere decisioni in base a risultati analitici, è importante avere qualche indicazione circa la loro qualità, cioè sul loro livello di affidabilità rispetto allo scopo specifico. Per coloro che utilizzano risultati di analisi chimiche, in particolare nelle aree afferenti al commercio internazionale, è sempre più necessario evitare di duplicare l'impegno speso per ottenerli. Il prerequisito per raggiungere questo obiettivo è che l'utilizzatore possa avere fiducia nei dati ottenuti al di fuori della propria organizzazione. In alcuni settori della chimica analitica è ormai richiesto formalmente (spesso per legge) che i laboratori introducano provvedimenti per la garanzia della qualità tali da assicurare che essi sono in grado di produrre, ed effettivamente forniscono, dati della qualità richiesta. Provvedimenti di questo tipo includono: l'uso di metodi analitici validati; l'uso di procedure specificate di controllo interno della qualità; la partecipazione a programmi di prove valutative [per la valutazione esterna della qualità, *NdT*]; l'accreditamento in base alla norma ISO/IEC 17025 [H.1] e la dimostrazione della riferibilità dei risultati delle misurazioni.

In chimica analitica si è rivolta maggiore attenzione alla precisione dei risultati ottenuti con un dato metodo, piuttosto che alla loro riferibilità ad un dato campione (di misura) o ad una unità SI. Questo approccio ha condotto all'utilizzo di "metodi ufficiali" per soddisfare requisiti legislativi e commerciali. Tuttavia, dato che ora viene richiesto formalmente di definire il livello di fiducia dei risultati, è essenziale che un risultato di misura sia riferibile ad un riferimento dato, quale una unità SI, un materiale di riferimento o, ove applicabile, un metodo specificato o empirico (par. 5.2.). Le procedure di controllo interno della qualità, le prove valutative e l'accreditamento possono essere di aiuto per dimostrare la riferibilità ad un dato riferimento.

Di conseguenza, i chimici analitici si trovano, da parte loro, nella crescente necessità di dimostrare la qualità dei propri risultati e, in particolare, di dimostrare che gli stessi sono idonei allo scopo, fornendo una indicazione del grado di fiducia che vi si può riporre. Ci si può aspettare che una tale indicazione includa il grado di concordanza atteso tra risultati, in genere indipendentemente dai metodi analitici applicati. L'incertezza di misura ne è un'utile quantificazione.

Sebbene il concetto d'incertezza di misura sia noto ai chimici da molti anni, è stata la pubblicazione nel 1993^a della "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (GUM) [H.2] da parte dell'ISO, in collaborazione con BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP e OIML, a definire formalmente le regole generali per valutare ed esprimere l'incertezza di misura di un ampio spettro di misurazioni. Il presente documento EURACHEM illustra come i concetti della GUM [H.2] possano essere applicati nelle misurazioni chimiche. Per prima cosa viene introdotto il concetto d'incertezza e la distinzione tra incertezza ed errore, quindi segue una descrizione dei passaggi richiesti per la valutazione dell'incertezza con i relativi procedimenti illustrati da esempi dettagliati nell'Appendice A.

Per la valutazione dell'incertezza l'analista deve esaminare attentamente tutte le possibili fonti d'incertezza. Tuttavia, sebbene uno studio così dettagliato possa richiedere un notevole impegno, è essenziale che questo non sia sproporzionato. In pratica, uno studio preliminare permetterà d'identificare rapidamente le fonti più significative d'incertezza e, come mostrato negli esempi, il valore ottenuto per l'incertezza composta dipende quasi interamente dai contributi maggiori. Si può quindi ottenere una buona stima dell'incertezza concentrando l'impegno sui contributi preponderanti. Inoltre, una volta che sia stata valutata l'incertezza per un dato metodo applicato in un dato laboratorio (cioè per un dato procedimento di misurazione), la stima dell'incertezza ottenuta può essere applicata con fiducia ai risultati ottenuti successivamente con lo stesso metodo nello stesso laboratorio, purché i dati pertinenti del controllo di qualità giustifichino questa estrapolazione. Non dovrebbe essere necessaria nessun'altra azione a meno che il procedimento stesso o l'apparecchiatura utilizzata vengano cambiati, nel qual caso la stima dell'incertezza dovrebbe essere verificata come parte del normale processo di ri-validazione.

La prima edizione della Guida EURACHEM "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" [H.3] è stata pubblicata nel 1995 e si basava sulla GUM.

Questa seconda edizione della Guida EURACHEM è stata preparata alla luce dell'esperienza pratica sulla stima dell'incertezza di misura in laboratori chimici e della crescente consapevolezza della necessità che i laboratori adottino procedure formali di garanzia della qualità. La seconda edizione mette l'accento sul fatto che le

^a Corretta e ristampata nel 1995.

procedure adottate da un laboratorio per stimare la propria incertezza di misura dovrebbero essere integrate con i provvedimenti messi in atto per la garanzia della qualità, poiché questi spesso forniscono molte delle informazioni necessarie per valutare l'incertezza di misura. La guida quindi descrive esplicitamente l'utilizzo dei risultati della validazione e dati correlati per ottenere stime dell'incertezza del tutto conformi ai principi formali della GUM. Questo approccio è coerente anche con i requisiti della norma ISO/IEC 17025:1999 [H.1].^b

NOTA: Nell'Appendice A vengono forniti esempi dettagliati. Nell'Appendice B è riportata una lista numerata di definizioni. È stata adottata la convenzione di indicare in grassetto i termini definiti, la prima volta che vengono citati nel testo, con accanto il riferimento all'Appendice B in parentesi quadre. Le definizioni sono, nella maggior parte dei casi, prese dall'“International Vocabulary of Basic and General Standard Terms in Metrology” (VIM) [H.4], dalla GUM [H.2] e dalla norma ISO 3534 (Statistics - Vocabulary and symbols) [H.5]. L'Appendice C illustra, in termini generali, la struttura complessiva di un'analisi chimica fino al risultato della misurazione. L'Appendice D descrive un procedimento generale che può essere usato per identificare le componenti dell'incertezza e pianificare altri esperimenti, se necessario. L'Appendice E descrive alcune operazioni statistiche utilizzate per la stima dell'incertezza nelle analisi chimiche. Nell'Appendice F si discute la stima dell'incertezza di misura in prossimità del limite di rivelabilità. L'Appendice G elenca molte delle fonti d'incertezza più comuni e alcuni metodi per stimare il valore delle incertezze. Nell'Appendice H è riportata la bibliografia.

^b L'approccio è coerente anche con i requisiti della norma che definisce requisiti specifici per i laboratori clinici: ISO 15189. Medical laboratories – Particular requirements for quality and competence (2003).

1. Scopo e campo di applicazione

1.1. Questa Guida fornisce indicazioni dettagliate per la valutazione e l'espressione dell'incertezza nell'analisi chimica quantitativa, in base all'approccio adottato nella ISO "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" [H.2]^a. Queste indicazioni sono applicabili per tutti i livelli di accuratezza e in tutti i campi – dall'analisi di routine alla ricerca di base e ai metodi empirici e razionali (si veda il paragrafo 5.3). Alcune aree tipiche nelle quali sono necessarie misure chimiche, e nelle quali possono essere applicati i principi di questa Guida, sono:

- controllo della qualità e garanzia della qualità nell'industria manifatturiera;
- prove richieste per la verifica della conformità a norme, leggi o regolamenti;
- prove effettuate utilizzando un metodo concordato;
- taratura di campioni e apparecchiature;
- misure associate con lo sviluppo e la certificazione di materiali di riferimento;
- ricerca e sviluppo.

1.2. In alcuni casi sono necessari ulteriori approfondimenti rispetto a questa Guida. In particolare, l'assegnazione di valori a materiali di riferimento con metodi di consenso (che utilizzano più metodi di misurazione) non sarà trattata. Per l'uso di stime dell'incertezza nelle dichiarazioni di conformità e l'espressione e l'uso dell'incertezza a basse concentrazioni potrebbero essere necessarie indicazioni aggiuntive. Le incertezze associate con le operazioni di campionamento non sono trattate in modo esplicito.

1.3. Dal momento che in numerosi settori sono stati adottati dai laboratori provvedimenti formali per la garanzia della qualità, questa seconda Guida EURACHEM è ora in grado di illustrare come utilizzare per la stima dell'incertezza di misura i dati ottenuti con le seguenti procedure:

- valutazione dell'effetto delle fonti d'incertezza identificate sul risultato analitico per un particolare metodo adottato come **procedimento di misurazione [B.8]** in un dato laboratorio;
- risultati ottenuti da procedure definite di controllo interno della qualità in un dato laboratorio;
- risultati ottenuti da studi collaborativi usati per validare metodi di analisi in un certo numero di laboratori competenti;
- risultati ottenuti in programmi di prove valutative usati per valutare la competenza analitica di laboratori.

1.4. In questa Guida si fa l'ipotesi che, sia quando si eseguono misurazioni, sia quando si valutano le prestazioni di un procedimento di misurazione, siano attuati provvedimenti efficaci di garanzia e di controllo della qualità per assicurare che il processo di misurazione sia stabile e sotto controllo. Tali provvedimenti di solito includono, per esempio, personale appropriatamente qualificato, adeguata manutenzione, conservazione e taratura della strumentazione e dei reagenti, uso di idonei campioni di riferimento, procedimenti di misurazione documentati, uso di appropriati campioni di controllo e di carte di controllo. La voce bibliografica [H.6] fornisce ulteriori informazioni sulle procedure analitiche per la garanzia della qualità.

NOTA: Quanto detto in questo paragrafo sottintende che in questa Guida tutti i metodi analitici siano messi in opera utilizzando procedure interamente documentate. Qualsiasi riferimento generale a metodi analitici implica dunque la presenza di tali procedure. A rigor di termini, l'incertezza di misura può essere applicata solo ai risultati di procedimenti di misurazione e non a un più generale **metodo di misurazione [B.9]**.

^a In seguito abbreviata GUM.

2. Incertezza

2.1. Definizione d'incertezza

2.1.1. La definizione del termine incertezza (di misura) usata in questa guida, presa dalla versione corrente adottata nell'“International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology” [H.4] è:

“Parametro associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando”^a

NOTA 1 Il parametro può essere, per esempio, uno **scarto tipo [B.23]** (o un suo multiplo dato), o la semiampiezza di un intervallo avente un livello di fiducia stabilito.

NOTA 2 L'incertezza di misura, in generale, comprende più componenti. Talune di queste possono essere valutate dalla distribuzione statistica dei risultati di serie di misurazioni e possono dunque essere caratterizzate mediante scarti tipo sperimentali. Le altre componenti, anch'esse caratterizzabili mediante scarti tipo, sono valutate da distribuzioni di probabilità ipotizzate sulla base dell'esperienza o di informazioni di altro tipo. La GUM [H.2] si riferisce a questi differenti casi rispettivamente come a stime di Categoria A e di Categoria B.

2.1.2. In molti casi nell'analisi chimica, il **misurando [B.6]** sarà la concentrazione¹ di un analita. Tuttavia l'analisi chimica è utilizzata per misurare anche altre grandezze (es. colore, pH, ecc.), e quindi verrà utilizzato il termine generale “misurando”.

2.1.3. La definizione d'incertezza citata mette l'accento sull'intervallo di valori che l'analista ritiene possano essere ragionevolmente attribuiti al misurando.

2.1.4. Nell'uso generale, il termine *incertezza* è collegato al concetto generale di *dubbio*. In questa Guida, il termine *incertezza*, senza aggettivi, si riferisce o al parametro associato con la definizione indicata sopra, o alla conoscenza limitata di un particolare valore. L'*incertezza di misura* non

^a La traduzione italiana è presa dalla norma UNI CEI ENV 13005 punto B.2.18 [H.2].

¹ In questa Guida, il termine generico “concentrazione” si applica a una qualsiasi delle specifiche grandezze concentrazione in *massa*, concentrazione in *quantità di sostanza*, concentrazione in *numero* o concentrazione in *volume*, a meno che non siano indicate le unità (es. una concentrazione espressa in mg l⁻¹ è evidentemente una concentrazione in massa). Si noti anche che molte altre grandezze utilizzate per esprimere la composizione, come la frazione in massa, il contenuto di sostanza e la frazione molare, possono essere direttamente collegate alla concentrazione.

implica un dubbio sulla validità di una misurazione; al contrario, la conoscenza dell'incertezza implica una maggiore fiducia nella validità di un risultato di misurazione.

2.2. Fonti d'incertezza

2.2.1. In pratica l'incertezza sul risultato può derivare da molte possibili fonti, per esempio, definizione incompleta del misurando, campionamento, effetti di matrice e interferenze, condizioni ambientali, incertezze di masse e di dispositivi volumetrici, valori di riferimento, approssimazioni e assunti incorporati nel metodo e nel procedimento di misurazione, nonché variazioni casuali (una più ampia descrizione delle fonti d'incertezza è fornita nel paragrafo 6.7).

2.3. Componenti dell'incertezza

2.3.1. Per stimare l'incertezza globale, può essere necessario considerare ciascuna fonte d'incertezza e trattarla separatamente per valutarne il contributo. Ciascuno dei singoli contributi all'incertezza è denominato “componente dell'incertezza”. Quando una componente dell'incertezza è espressa come scarto tipo è detta **incertezza tipo [B.13]**. Se esiste una correlazione tra due o più componenti se ne deve tenere conto determinando la covarianza. Spesso è tuttavia possibile valutare l'effetto combinato di più componenti. In questo modo si può ridurre lo sforzo complessivo necessario e, qualora le componenti, il cui contributo è valutato complessivamente, siano correlate, potrebbe non essere necessario tenere conto anche della correlazione.

2.3.2. Per un risultato di misurazione y , l'incertezza totale, detta **incertezza tipo composta [B.14]** e indicata da $u_c(y)$, è uno scarto tipo stimato come la radice quadrata positiva della varianza totale ottenuta combinando tutte le componenti dell'incertezza, in qualsiasi modo stimate, usando la legge di propagazione dell'incertezza (si veda il capitolo 8).

2.3.3. Per gli scopi della chimica analitica, nella maggior parte dei casi si dovrebbe utilizzare un'**incertezza estesa [B.15]** U . L'incertezza estesa fornisce un intervallo all'interno del quale si può ritenere si trovi il valore del misurando con un più elevato livello di fiducia. U si ottiene moltiplicando $u_c(y)$, l'incertezza tipo composta, per un **fattore di copertura [B.16]** k . La scelta del fattore k dipende

dal livello di fiducia desiderato. Per un livello di fiducia di circa il 95%, k è 2.

NOTA Il fattore di copertura k dovrebbe essere sempre dichiarato, in modo tale che possa essere possibile risalire all'incertezza tipo composta della grandezza misurata per utilizzarla nel calcolo dell'incertezza tipo composta di risultati di altre misurazioni che potrebbero dipendere da quella grandezza.

2.4. Errore e incertezza

2.4.1. È importante distinguere tra errore e incertezza. L'**errore [B.19]** è definito come la differenza tra un singolo risultato di prova e il **valore vero [B.3]** del misurando. Come tale, l'errore è un valore singolo. In linea di principio, il valore di un errore noto può essere applicato come una correzione al risultato.

NOTA L'errore è un concetto ideale e gli errori non possono essere conosciuti con esattezza.

2.4.2. L'incertezza, d'altra parte, ha la forma di un intervallo, e, se stimata per un procedimento analitico e per un determinato tipo di materiale, può essere applicata a tutte le determinazioni di quel tipo. In generale, il valore dell'incertezza non può essere utilizzato per correggere un risultato di misurazione.

2.4.3. Per illustrare ulteriormente la differenza, il risultato di un'analisi, dopo la correzione, potrebbe essere casualmente molto vicino al valore del misurando e quindi avere un errore trascurabile. Tuttavia, l'incertezza potrebbe essere ancora molto grande, semplicemente perché l'operatore è molto incerto su quanto quel risultato è vicino al valore del misurando.

2.4.4. L'incertezza del risultato di una misurazione non dovrebbe mai essere interpretata come se rappresentasse l'errore stesso, né come l'errore residuo dopo la correzione.

2.4.5. Un errore si considera costituito da una componente casuale e una sistematica.

2.4.6. In genere l'**errore casuale [B.20]** deriva da variazioni non prevedibili delle grandezze d'influenza. Questi effetti casuali danno origine a variazioni nelle osservazioni ripetute del misurando. L'errore casuale su un risultato analitico non può essere corretto, ma di solito può essere ridotto aumentando il numero di osservazioni.

NOTA Lo scarto tipo sperimentale della **media aritmetica [B.22]** o media di una serie di osservazioni *non* è l'errore casuale della media, sebbene sia chiamato così in alcune pubblicazioni sull'incertezza. Esso è invece una misura dell'incertezza della media dovuta ad alcuni effetti casuali. L'esatto valore dell'errore

casuale della media che deriva da questi effetti non può essere conosciuto.

2.4.7. L'**errore sistematico [B.21]** è definito come una componente di errore che, nel corso di un certo numero di analisi dello stesso misurando, rimane costante o varia in modo prevedibile. Esso è indipendente dal numero di misurazioni fatte e non può quindi essere ridotto aumentando il numero di analisi effettuate mantenendo costanti le condizioni di misurazione.

2.4.8. Gli errori sistematici costanti, per esempio la mancata correzione per il bianco reagenti in una determinazione, o le inaccurately nella taratura a più punti di uno strumento, sono costanti per un dato livello del valore misurato, ma possono variare con esso.

2.4.9. Gli effetti la cui entità varia in modo sistematico durante una serie di analisi, causati, per esempio, da un controllo inadeguato delle condizioni sperimentali, danno origine a errori sistematici che non sono costanti.

ESEMPI:

1. Un aumento graduale della temperatura di una serie di campioni durante un'analisi chimica può portare a variazioni progressive nel risultato.
2. Anche sensori e sonde che risentono di effetti di invecchiamento nel periodo di tempo necessario per l'esecuzione di un esperimento possono introdurre errori sistematici non costanti.

2.4.10. Il risultato di una misurazione dovrebbe essere corretto per tutti gli effetti sistematici significativi riconosciuti.

NOTA Gli strumenti e i sistemi di misurazione spesso sono regolati o tarati utilizzando campioni di misura e materiali di riferimento per correggere gli effetti sistematici. In questo caso è necessario tenere conto delle incertezze associate con questi campioni e materiali e dell'incertezza della correzione.

2.4.11. Un altro tipo di errore è l'errore spurio, o errore grossolano. Errori di questo tipo invalidano la misurazione e di solito derivano da errore umano o da un malfunzionamento strumentale. La trasposizione di cifre in un numero durante la registrazione dei dati, la presenza di una bolla d'aria nella cella a flusso di uno spettrofotometro, o una contaminazione incrociata accidentale tra i campioni sottoposti ad analisi sono esempi comuni di questo tipo di errore.

2.4.12. Le misurazioni per le quali sono stati identificati errori di questo tipo devono essere rifiutate e questi errori non devono mai essere inclusi nell'analisi statistica dei dati. Tuttavia, errori quali la trasposizione di cifre possono essere corretti (esattamente), soprattutto se si verificano nelle cifre più significative.

2.4.13. Gli errori grossolani non sono sempre ovvi e, quando è disponibile un numero sufficiente di misure replicate, di solito è opportuno applicare un test per i dati aberranti (*outlier*), per verificare la presenza di numeri sospetti in una determinata serie di dati. Qualsiasi risultato positivo a questo test dovrebbe essere considerato con attenzione e, se possibile, si dovrebbe chiedere a chi lo ha prodotto

di confermarlo. Di solito non è saggio rifiutare un valore su base puramente statistica.

2.4.14. Le incertezze stimate utilizzando questa Guida non tengono conto della possibilità di errori grossolani.

3. Misure analitiche e incertezza

3.1. Validazione del metodo

3.1.1. In pratica, l' idoneità allo scopo dei metodi analitici impiegati nelle analisi di routine si valuta di solito mediante studi di validazione del metodo [H.7]. Tali studi forniscono risultati, sulle prestazioni globali e su singoli fattori d'influenza, che possono essere utilizzati per la stima dell'incertezza associata con i risultati del metodo durante il suo uso corrente.

3.1.2. Gli studi di validazione si basano sulla determinazione di parametri indicativi delle prestazioni globali del metodo. Questi si ottengono nella fase di sviluppo del metodo mediante uno studio interlaboratorio o seguendo protocolli di validazione interna. Singole fonti d'errore o d'incertezza sono di solito studiate solo quando siano significative rispetto alle stime adottate per la precisione globale. Lo scopo principale è l'identificazione e la rimozione (piuttosto che la correzione) degli effetti significativi. In questo caso si giunge a una situazione nella quale sono stati identificati la maggior parte dei fattori d'influenza potenzialmente significativi e ne è stata verificata, e dimostrata trascurabile, l'importanza rispetto alla precisione globale. In queste circostanze, i dati a disposizione degli analisti sono principalmente risultati relativi alle prestazioni globali, documentazione della non-significatività della maggior parte degli effetti e misure degli effetti significativi residui.

3.1.3. Negli studi di validazione di metodi analitici quantitativi di solito vengono determinati uno o più dei seguenti parametri:

Precisione. Le principali misure della precisione includono lo scarto tipo di ripetibilità s_r , lo scarto tipo di riproducibilità s_R , (ISO 3534-1) [H.5] e la precisione intermedia, qualche volta indicata con s_{zi} , dove i indica il numero di fattori variati (ISO 5725-3:1994) [H.10]. La ripetibilità s_r indica la variabilità osservata all'interno del laboratorio, in un breve periodo di tempo, con lo stesso operatore, lo stesso strumento, ecc. s_r può essere stimata all'interno del laboratorio o mediante studi interlaboratorio. Lo scarto tipo della riproducibilità s_R per un particolare metodo può essere stimato direttamente solo mediante uno studio interlaboratorio; s_R indica la variabilità ottenuta quando laboratori diversi analizzano lo stesso campione. La precisione intermedia è in relazione alla variabilità dei risultati osservata quando uno o più fattori, quali tempo, apparecchiature e operatori, cambiano all'interno dello stesso laboratorio; a seconda di quali fattori

sono tenuti costanti si ottengono valori diversi. Stime della precisione intermedia sono di solito ottenute nel singolo laboratorio, ma possono essere determinate anche da uno studio interlaboratorio. La precisione osservata di un procedimento analitico è una componente essenziale dell'incertezza globale, sia che venga determinata dalla combinazione di singole varianze o dallo studio relativo all'applicazione dell'intero metodo.

Scostamento sistematico. Lo scostamento sistematico (*bias*)^a di un metodo analitico si determina di solito mediante studi su materiali di riferimento idonei o con prove di recupero di aggiunte note. La determinazione dello scostamento sistematico globale rispetto ad appropriati valori di riferimento è importante per garantire la **referibilità [B.12]** a campioni riconosciuti (si veda il paragrafo 3.2). Lo scostamento sistematico può essere espresso come recupero analitico (valore trovato diviso il valore atteso). Si dovrebbe dimostrare che lo scostamento sistematico sia trascurabile o che sia stato corretto, ma in entrambi i casi l'incertezza associata con la sua determinazione rimane una componente essenziale dell'incertezza globale.

Linearità. La linearità è una proprietà importante dei metodi usati per eseguire misurazioni in un intervallo di concentrazioni. Può essere determinata la linearità della risposta sia per sostanze pure che per campioni realistici. La linearità, generalmente, non si quantifica, ma si verifica mediante controllo visivo o usando test di significatività per la non-linearità. Di solito, una non-linearità significativa viene corretta utilizzando funzioni di taratura non lineari o eliminata restringendo l'intervallo su cui si opera. Normalmente è sufficiente considerare eventuali deviazioni residue dalla linearità come incluse nella stima della precisione globale effettuata a diversi livelli di concentrazione, oppure nell'incertezza associata con la taratura (Appendice E.3).

Limite di rivelabilità. Di solito durante la validazione del metodo si determina il limite di rivelabilità solo per stabilirne il limite inferiore di applicabilità. Sebbene le incertezze vicine al limite di rivelabilità richiedano un'attenta considerazione e un trattamento specifico (Appendice F), il limite di rivelabilità, comunque determinato, non è direttamente rilevante per la stima dell'incertezza.

^a Il termine *bias* viene reso in italiano in vari modi, come scostamento sistematico, vizio [H5] o distorsione [H2].

Robustezza. Molti protocolli per lo sviluppo o la validazione di un metodo richiedono che sia studiata in modo diretto la sensibilità del metodo a variazioni di determinati parametri. Questo di solito si esegue mediante un "test di robustezza" preliminare, nel quale si osserva l'effetto delle variazioni di uno o più parametri. Se l'effetto è significativo (paragonato alla precisione del test di robustezza) si esegue uno studio più approfondito per determinarne l'entità e, di conseguenza, scegliere l'intervallo operativo permesso. I risultati del test di robustezza possono quindi fornire informazioni sull'effetto di parametri importanti.

Selettività/Specificità. Sebbene definiti in modo vago, entrambi i termini si riferiscono al grado di univocità con cui un metodo risponde all'analisi d'interesse. In un tipico studio di selettività si valutano gli effetti di possibili interferenti, spesso mediante l'aggiunta del potenziale interferente sia al bianco sia a campioni fortificati, e osservando l'effetto sulla risposta. I risultati sono di solito utilizzati per dimostrare che in pratica gli effetti non sono significativi. Tuttavia, poiché questi studi misurano direttamente le variazioni della risposta, è possibile utilizzarne i dati per stimare l'incertezza associata con interferenze potenziali, se è noto l'intervallo di concentrazioni dell'interferente.

3.2. Conduzione di studi sperimentali per la valutazione delle prestazioni di un metodo

3.2.1. Una descrizione dettagliata della pianificazione ed esecuzione di studi per la validazione di metodi e per la valutazione delle loro prestazioni è già stata oggetto di pubblicazione [H.7] e non sarà ripetuta qui. Tuttavia, i concetti di base e la loro rilevanza ai fini di studi per la stima dell'incertezza sono pertinenti e sono quindi indicati di seguito.

3.2.2. La *rappresentatività* è essenziale. Questo significa che, per quanto possibile, gli studi dovrebbero essere condotti in modo tale da fornire un'indagine realistica sul numero e la varietà degli effetti che si verificano durante il normale uso del metodo, coprendo l'intervallo di concentrazioni e le tipologie di campioni che rientrano nel campo di applicazione del metodo. Per esempio, quando un fattore sia stato fatto variare in modo rappresentativo durante un esperimento sulla precisione, gli effetti di quel fattore compaiono direttamente nella varianza osservata e non è necessario uno studio aggiuntivo, a meno che non sia opportuna un'ulteriore ottimizzazione del metodo.

3.2.3. In questo contesto, *variazione rappresentativa* significa che un parametro d'influenza deve assumere una distribuzione di valori adeguata rispetto all'incertezza del parametro in questione. Per variabili continue, questa potrebbe

essere un intervallo permesso o un'incertezza dichiarata; per variabili discrete, quali la matrice dei campioni, questo intervallo corrisponde alla varietà delle tipologie permesse o che si presentano nel normale uso del metodo. Si noti che la rappresentatività si riferisce non solo all'intervallo di valori, ma anche alla loro distribuzione.

3.2.4. Nel selezionare i fattori da sottoporre a variazione, è importante assicurarsi che, ove possibile, siano fatti variati quelli che causano gli effetti più grandi. Per esempio, se la variazione da giorno a giorno (es. dovuta all'effetto della ritardatura) è notevole rispetto alla ripetibilità, si ottiene una stima migliore della precisione intermedia eseguendo due determinazioni al giorno in 5 giorni diversi, piuttosto che 5 determinazioni al giorno in due giorni diversi. Dieci determinazioni singole in giorni differenti forniscono una stima ancora migliore se prodotte in condizioni sufficientemente controllate, sebbene non diano ulteriori informazioni sulla ripetibilità nel giorno.

3.2.5. Generalmente è più semplice trattare i risultati ottenuti da una selezione casuale che da una variazione sistematica. Per esempio, esperimenti eseguiti in tempi scelti in modo casuale, in un periodo di tempo sufficientemente lungo, di solito comprendono effetti rappresentativi della variazione della temperatura ambiente, mentre esperimenti condotti in modo sistematico ad intervalli di 24 ore potrebbero essere soggetti ad una distorsione dovuta a una variazione regolare della temperatura ambiente durante la giornata di lavoro. Nel primo esperimento, è necessario valutare soltanto lo scarto tipo globale; nel secondo, si deve far variare in modo sistematico la temperatura ambiente, tenendo poi conto della reale distribuzione dei valori di temperatura. La variazione casuale è, tuttavia, meno efficiente. Con pochi studi sistematici si può stimare rapidamente l'entità di un effetto, mentre di solito occorrono anche più di 30 determinazioni per stimare un contributo all'incertezza con un'accuratezza migliore del 20%. Se possibile, perciò, è spesso preferibile studiare in modo sistematico un numero piccolo degli effetti più rilevanti.

3.2.6. Quando è noto, o si suppone, che alcuni fattori interagiscano, è importante garantire che si tenga conto anche dell'effetto dell'interazione, o assicurando una selezione casuale di differenti livelli dei parametri che interagiscono, o mediante una pianificazione sistematica [dell'esperimento, *NdT*] per ottenere informazioni sia sulla varianza sia sulla covarianza.

3.2.7. Nella conduzione di studi sullo scostamento sistematico globale, è importante che i materiali di riferimento e i loro valori siano confrontabili con i materiali di solito sottoposti ad analisi.

3.2.8. Uno studio intrapreso per valutare un effetto e verificarne la significatività dovrebbe avere potenza sufficiente a rivelare tali effetti prima che questi diventino significativi da un punto di vista pratico.

3.3. Riferibilità

3.3.1. È importante che i risultati di laboratori differenti, od ottenuti nello stesso laboratorio in tempi differenti, possano essere confrontati con fiducia. A questo scopo si deve garantire che tutti i laboratori utilizzino la stessa scala di misura o gli stessi "punti di riferimento". In molti casi, ciò si ottiene istituendo una catena di tarature che conduce a campioni primari nazionali o internazionali, idealmente (per la coerenza a lungo termine) alle unità di misura del Sistema Internazionale (SI). Un esempio familiare è il caso delle bilance analitiche; ogni bilancia viene tarata utilizzando masse di riferimento che sono esse stesse verificate attraverso una serie di confronti che conducono fino ai campioni nazionali i quali, a loro volta, sono riferiti al chilogrammo prototipo internazionale. Questa catena ininterrotta di confronti, che porta ad un valore di riferimento noto, fornisce la "riferibilità" a un punto di riferimento comune, assicurando che operatori diversi utilizzino le stesse unità di misura. Nelle misurazioni di routine, la coerenza delle misurazioni tra un laboratorio (o un momento temporale) e un altro è molto aumentata se si realizza la riferibilità per tutte le misurazioni intermedie rilevanti utilizzate per ottenere o controllare un risultato di misura. La riferibilità è quindi un concetto importante per tutti i tipi di misure.

3.3.2. La riferibilità è definita formalmente [H.4] come:

"Proprietà del risultato di una misurazione o del valore di un campione tale che esso possa essere collegato a riferimenti determinati, generalmente campioni nazionali o internazionali, attraverso una catena ininterrotta di confronti tutti con incertezza dichiarata."^b

L'incertezza entra in gioco perché le incertezze nella catena della riferibilità di ciascun laboratorio limitano, in parte, la concordanza tra i laboratori. La riferibilità è dunque strettamente legata all'incertezza. La riferibilità fornisce il mezzo per collocare tutte le misurazioni dello stesso tipo su una scala di misura coerente, mentre l'incertezza caratterizza la "forza" dei legami della catena e il grado di concordanza prevedibile tra laboratori che eseguono misurazioni simili.

3.3.3. In generale, l'incertezza di un risultato riferibile ad un dato riferimento sarà l'incertezza del riferimento insieme all'incertezza sull'esecuzione della misurazione rispetto a quel riferimento.

3.3.4. La riferibilità del risultato del procedimento analitico completo dovrebbe essere stabilita attraverso una combinazione dei seguenti procedimenti:

1. uso di campioni riferibili per la taratura di strumenti di misurazione;
2. uso di un metodo primario o confronto con i risultati di un metodo primario;
3. uso di una sostanza pura come materiale di riferimento (MR);
4. uso di un appropriato materiale di riferimento certificato (MRC) in matrice;
5. uso di un procedimento di misurazione accettato, strettamente definito.

Ciascuno di questi procedimenti verrà trattato di seguito.

3.3.5. Taratura degli strumenti di misurazione

In tutti i casi, la taratura degli strumenti di misurazione usati deve essere riferibile a campioni idonei. Lo stadio di quantificazione del procedimento analitico implica spesso una taratura con una sostanza pura come MR, il cui valore è riferibile al SI. Questa prassi assicura la riferibilità dei risultati al SI per questa parte del procedimento. Tuttavia, è necessario anche assicurare, con ulteriori procedure, la riferibilità dei risultati di operazioni che precedono lo stadio di quantificazione, come l'estrazione e la purificazione del campione.

3.3.6. Misurazioni utilizzando metodi primari

La definizione in vigore di metodo primario è la seguente:

"Un metodo di misurazione primario è un metodo che possiede le più elevate qualità metrologiche, il cui svolgimento può essere completamente descritto e compreso e per il quale le incertezze sono espresse in unità SI. Un metodo primario diretto misura il valore di un'incognita senza far riferimento ad un campione della stessa grandezza. Un metodo primario di rapporto misura il valore di un rapporto tra un'incognita e un campione della stessa grandezza; lo svolgimento di questo metodo deve essere completamente descritto da un'equazione di misura"^c

Il risultato di un metodo primario è di solito direttamente riferibile al SI e possiede la minima incertezza raggiungibile rispetto ad esso. I metodi primari sono di solito utilizzati solo dagli Istituti Metrologici Nazionali e sono raramente applicati a tarature e misurazioni di routine. Quando possibile, la riferibilità ai risultati di un metodo primario si ottiene per confronto diretto dei risultati di misura del metodo primario e del metodo di prova o di taratura.

^b La traduzione è dei curatori.

^c La definizione è stata aggiornata con quella del Verbale della 4^a sessione del CCQM, febbraio 1998.

3.3.7. Misurazioni utilizzando una sostanza pura come Materiale di Riferimento (MR)

La riferibilità può essere dimostrata mediante la misurazione di un campione costituito da, o contenente, una quantità nota di una sostanza pura con caratteristiche di MR, per esempio, mediante aggiunte note (*spiking*). In ogni caso è sempre necessario valutare la differenza nella risposta del sistema di misurazione ai materiali utilizzati per la taratura e ai campioni da analizzare. Purtroppo, in molte analisi chimiche e nel caso particolare delle aggiunte, sia la correzione delle differenze nella risposta, sia la sua incertezza, potrebbero essere grandi. Di conseguenza, sebbene la riferibilità del risultato alle unità del SI possa essere stabilita in linea di principio, in pratica, in tutti i casi tranne i più semplici, l'incertezza sul risultato può essere troppo grande o addirittura non quantificabile. Se l'incertezza non è quantificabile, la riferibilità non è stata dimostrata.

3.3.8. Misurazioni su un Materiale di Riferimento Certificato (MRC)

La riferibilità può essere dimostrata mediante il confronto dei risultati di misurazione su un MRC in matrice con il(i) valore(i) certificato(i). Questo modo di operare può ridurre l'incertezza rispetto all'uso di una sostanza pura come MR, se è disponibile un MRC con una matrice idonea. Se il valore dell'MRC è riferibile al SI, allora queste misurazioni assicurano la riferibilità alle unità SI.

La valutazione dell'incertezza utilizzando questi MR è ripresa nel paragrafo 7.5. Tuttavia, anche in questo caso, l'incertezza sul risultato potrebbe essere troppo grande o perfino non quantificabile, soprattutto se la composizione del campione e quella dell'MR non sono sufficientemente simili.

3.3.9. Misurazioni utilizzando un procedimento accettato

Spesso un adeguato confronto può essere eseguito solo mediante l'utilizzo di un procedimento definito nel dettaglio e generalmente accettato. Il procedimento sarà di solito definito rispetto ai parametri d'ingresso: per esempio, specifici tempi di estrazione, dimensioni di particelle, ecc. I risultati ottenuti applicando un procedimento di questo tipo sono considerati riferibili quando i valori dei parametri d'ingresso sono riferibili nel modo usuale a riferimenti dichiarati. L'incertezza sui risultati deriva sia dalle incertezze dei parametri d'ingresso specificati sia dagli effetti dovuti a una specificazione incompleta e alla variabilità d'esecuzione (si veda il paragrafo 7.8.1). Se i risultati di un metodo o di un procedimento alternativo devono essere paragonabili ai risultati di un procedimento accettato, la riferibilità ai valori accettati si ottiene confrontando i risultati ottenuti con il procedimento accettato e con quello alternativo.

4. Il procedimento per la stima dell'incertezza di misura

4.1. In linea di principio la stima dell'incertezza è semplice. I paragrafi seguenti riassumono le operazioni da eseguire in sequenza per ottenere una stima dell'incertezza associata con un risultato di misurazione. I capitoli successivi forniscono altre indicazioni, applicabili in circostanze diverse, che riguardano soprattutto l'uso dei dati ottenuti in studi di validazione del metodo e l'uso delle regole formali per la propagazione dell'incertezza. Le fasi del procedimento sono:

Fase 1: Specificazione del misurando

Definire chiaramente e in modo univoco cosa si sta misurando, comprese le relazioni tra il misurando e le grandezze d'ingresso dalle quali il misurando dipende (es. grandezze misurate, costanti, valori di campioni di taratura, ecc.). Ove possibile, vanno incluse le correzioni per gli effetti sistematici noti. Queste informazioni dovrebbero essere riportate nella relativa Procedura Operativa (PO) o altro documento che descriva il procedimento di misurazione.

Fase 2: Identificazione delle fonti d'incertezza

Elencare le possibili fonti d'incertezza. L'elenco deve includere le fonti che contribuiscono all'incertezza sui parametri nella relazione specificata nella Fase 1, ma potrebbe comprenderne altre e deve includere le fonti d'incertezza che derivano da ipotesi di carattere chimico. Una procedura generale per formulare un elenco strutturato è riportata nell'Appendice D.

Fase 3: Quantificazione delle componenti dell'incertezza

Misurare o stimare l'entità delle componenti dell'incertezza associate con ciascuna potenziale fonte d'incertezza identificata. Spesso è possibile stimare o determinare in un singolo contributo l'incertezza associata con un certo numero di fonti diverse. È importante anche considerare se i dati disponibili tengano adeguatamente conto di tutte le fonti d'incertezza, e pianificare attentamente studi ed esperimenti aggiuntivi per garantire che tutte le fonti d'incertezza siano state adeguatamente prese in considerazione.

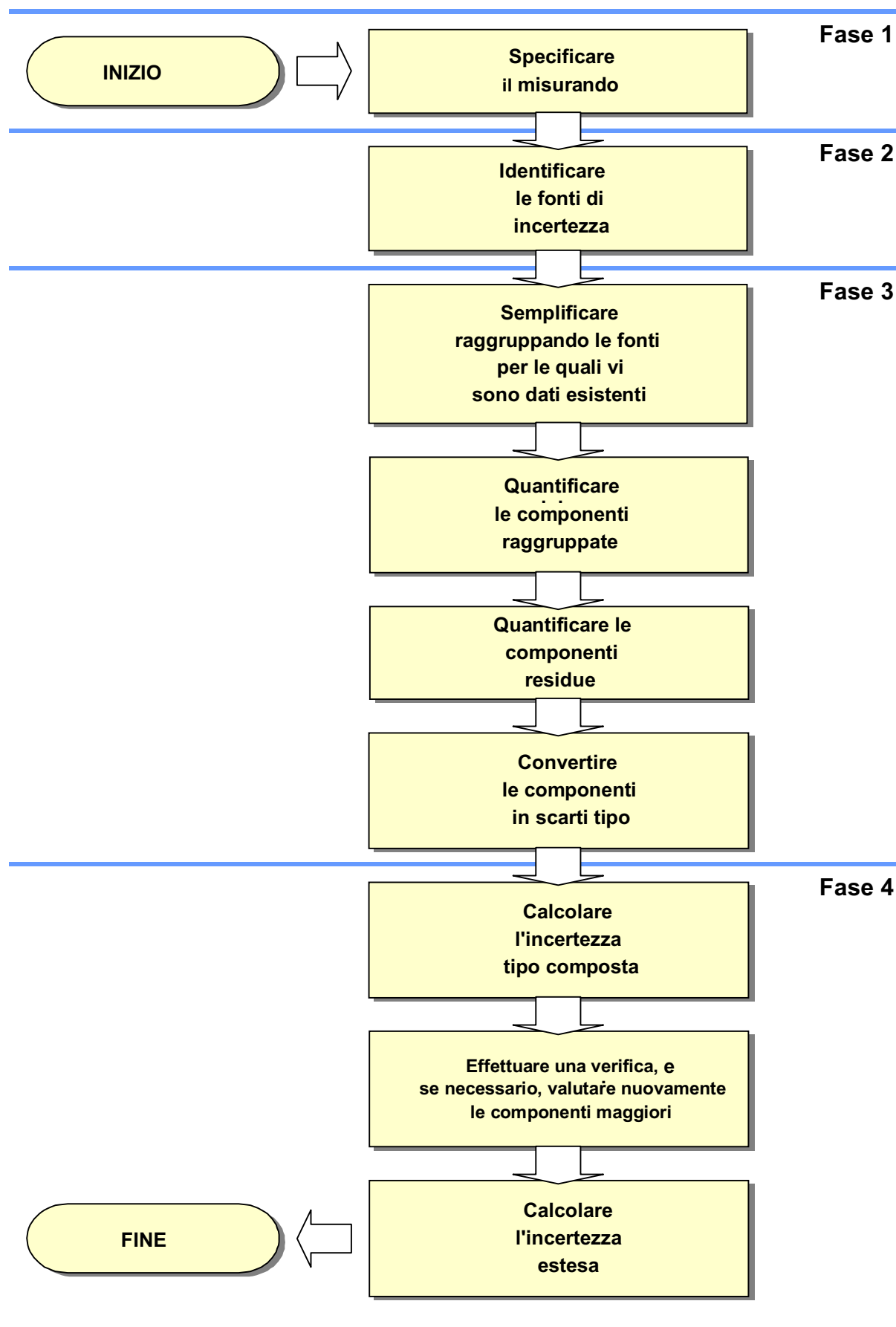
Fase 4: Calcolo dell'incertezza composta

Le informazioni ottenute nella Fase 3 consistono in un certo numero di contributi quantificati all'incertezza globale, ciascuno associato o con una singola fonte o con gli effetti combinati di numerose fonti. I contributi devono essere espressi come scarti tipo e combinati secondo appropriate regole matematiche per ottenere un'incertezza tipo composta. L'incertezza estesa può essere calcolata applicando il fattore di copertura (k) appropriato.

La Figura 1 descrive schematicamente questo procedimento.

4.2. I capitoli successivi forniscono linee guida per l'esecuzione di tutte le fasi descritte sopra e mostrano come la procedura possa essere semplificata se sono disponibili informazioni sugli effetti combinati di varie fonti.

Figura 1: Il procedimento per la stima dell'incertezza



5. Fase 1. Specificazione del misurando

5.1. Nel contesto della stima dell'incertezza, la specificazione del misurando richiede sia una chiara e univoca definizione di cosa si stia misurando, sia un'espressione quantitativa che metta in relazione il valore del misurando con i parametri dai quali esso dipende. Questi parametri possono essere altri misurandi, grandezze che non sono misurate direttamente o costanti. Deve essere chiarito se la fase di campionamento sia inclusa o meno nel procedimento. Se lo è, deve essere considerata anche la stima dell'incertezza associata con la procedura di campionamento. Tutte queste informazioni devono trovarsi nella Procedura Operativa (PO).

5.2. Nelle misurazioni analitiche, è di fondamentale importanza distinguere le misurazioni che hanno lo scopo di produrre risultati indipendenti dal metodo utilizzato da quelle che non hanno questa finalità. In quest'ultimo caso si usa spesso il termine *metodi empirici*. Gli esempi che seguono possono chiarire ulteriormente questo punto.

ESEMPI

1. I metodi per la determinazione della quantità di nichel presente in una lega dovrebbero fornire lo stesso risultato, nella stesse unità, di solito espresso come frazione in massa o frazione molare. In teoria, qualsiasi effetto sistematico dovuto a distorsione del metodo o alla matrice dovrebbe essere corretto, sebbene di solito si preferisca fare in modo che tali effetti siano piccoli. Normalmente non c'è bisogno di indicare il metodo utilizzato per ottenere i risultati, tranne che a scopo informativo. Metodi di questo tipo non sono empirici.

2. Determinazioni di "grasso estraibile" possono dare risultati sostanzialmente diversi a seconda delle condizioni di estrazione specificate. Dal momento che la quantità di "grasso estraibile" dipende totalmente dalla scelta delle condizioni

di estrazione, il metodo usato è *empirico*. Non ha alcun significato una correzione per la distorsione intrinseca al metodo, poiché il misurando è definito dal metodo utilizzato. I risultati sono di solito riportati specificando il metodo e senza correggerli per la distorsione intrinseca al metodo. Il metodo è considerato empirico.

3. In casi in cui variazioni nel substrato o nella matrice abbiano effetti grandi e non prevedibili, spesso si sviluppa una procedura con il solo scopo di ottenere la confrontabilità tra laboratori che effettuano misurazioni sullo stesso materiale. La procedura può poi essere adottata come un metodo normato a livello locale, nazionale o internazionale, in base al quale vengono prese decisioni su aspetti commerciali o di altro tipo, senza alcun intento di ottenere una misura assoluta della reale quantità di analita presente. Per convenzione, si ignorano correzioni per lo scostamento sistematico del metodo o per gli effetti di matrice (indipendentemente dal fatto che siano stati minimizzati nella fase dello sviluppo del metodo). Di solito, i risultati vengono riportati senza applicare correzioni per lo scostamento sistematico del metodo o per gli effetti di matrice. Il metodo è considerato empirico.

5.3. La distinzione tra metodi empirici e non empirici (qualche volta chiamati *razionali*) è importante perché ha delle conseguenze sulla stima dell'incertezza. Negli esempi 2 e 3 sopra descritti, dato che vengono utilizzate delle convenzioni, le incertezze associate con alcuni effetti piuttosto grandi non sono rilevanti per l'uso corrente del dato. Di conseguenza, si dovrebbe dare dovuta considerazione alla dipendenza o meno dei risultati di misurazione dal metodo adottato e solo gli effetti rilevanti per il risultato, così come viene riportato, dovrebbero essere inclusi nella stima dell'incertezza.

6. Fase 2. Identificazione delle fonti d'incertezza

6.1. Si dovrebbe compilare un elenco completo delle possibili fonti significative d'incertezza. In questa fase non è necessario preoccuparsi della quantificazione delle singole componenti, poiché lo scopo è quello di definire in modo chiaro gli elementi da considerare. Il modo migliore per trattare ciascuna fonte d'incertezza verrà descritto nella Fase 3.

6.2. Nella stesura dell'elenco delle fonti d'incertezza conviene di solito iniziare dall'equazione di base utilizzata per calcolare il misurando dai valori intermedi. Tutti i parametri in questa equazione possono avere un'incertezza associata con il loro valore e sono quindi potenziali fonti d'incertezza. Inoltre ci possono essere altri parametri che non compaiono esplicitamente nell'equazione usata per calcolare il valore del misurando, ma che tuttavia influenzano i risultati della misurazione, ad esempio il tempo di estrazione o la temperatura. Anche questi parametri sono potenziali fonti d'incertezza. Tutte queste fonti diverse dovrebbero essere incluse nell'elenco. Altre indicazioni sono fornite nell'Appendice C (Incertezze nei procedimenti analitici).

6.3. Il diagramma di causa-effetto descritto nell'Appendice D è un modo molto utile di elencare le fonti d'incertezza: esso mostra le loro reciproche relazioni e indica la loro influenza sull'incertezza del risultato. Il diagramma aiuta anche a evitare di contare alcune fonti più di una volta. Sebbene l'elenco delle fonti d'incertezza possa essere preparato in altri modi, nei capitoli successivi e in tutti gli esempi dell'Appendice A verrà utilizzato il diagramma di causa-effetto. Indicazioni supplementari sono fornite nell'Appendice D (Analisi delle fonti d'incertezza).

6.4. Quando l'elenco delle fonti d'incertezza è stato compilato, gli effetti sul risultato possono, in teoria, essere rappresentati da un modello formale della misura, nel quale ogni effetto è associato con un parametro o una variabile in un'equazione. In questo caso l'equazione costituisce un modello completo del procedimento di misurazione espresso in base a tutti i singoli fattori che influenzano il risultato. Questa funzione potrebbe essere molto complicata e potrebbe non essere possibile scriverla in modo esplicito. Tuttavia, l'equazione dovrebbe essere formulata ogni qual volta sia possibile, dal momento che la sua forma generalmente determina il metodo per combinare le singole componenti dell'incertezza.

6.5. Potrebbe essere inoltre utile considerare il procedimento di misurazione come una serie di

operazioni discrete, talvolta chiamate operazioni unitarie (*unit operation*), ciascuna delle quali può essere valutata separatamente per ottenere una stima dell'incertezza ad essa associata. Questo è un approccio particolarmente utile quando procedimenti di misurazione simili condividono alcune operazioni unitarie. Le incertezze distinte, stimate per ogni operazione, costituiscono i contributi all'incertezza totale.

6.6. In pratica, nelle misurazioni analitiche è più comune considerare le incertezze associate con le caratteristiche di prestazione globale del metodo, come la precisione osservabile e lo scostamento sistematico misurato rispetto a MR idonei. Questi contributi sono generalmente quelli dominanti nella stima dell'incertezza, ed è meglio inserirli nel modello come effetti che agiscono separatamente sul risultato. È poi necessario valutare altri possibili contributi solo per verificarne l'importanza, quantificando solo quelli che sono significativi. Ulteriori indicazioni su questo approccio, che si applica in modo particolare all'uso dei dati di validazione del metodo, vengono date nel paragrafo 7.2.1.

6.7. Fonti comuni d'incertezza sono:

- Campionamento

Se il campionamento in laboratorio o sul campo è parte della procedura specificata, effetti quali le variazioni casuali tra diverse aliquote e la possibilità di introdurre scostamenti sistematici nella procedura di campionamento sono componenti dell'incertezza sul risultato finale.

- Condizioni di conservazione

Se i campioni vengono conservati anche per un breve periodo di tempo prima dell'analisi, le condizioni di conservazione potrebbero influenzare i risultati. Sia la durata della conservazione sia le condizioni di conservazione dovrebbero quindi essere considerate come fonti d'incertezza.

- Effetti strumentali

Gli effetti strumentali possono includere, per esempio: i limiti di accuratezza per la taratura di una bilancia analitica; un sistema di controllo della temperatura che mantiene una temperatura media diversa (all'interno delle specifiche dichiarate) da quella impostata; un analizzatore automatico che potrebbe essere soggetto a effetti di memoria.

- Purezza dei reagenti

La concentrazione di una soluzione titolata potrebbe non essere nota esattamente anche se il materiale di partenza è stato analizzato, perché rimane l'incertezza legata alla procedura di assegnazione del titolo. Molti coloranti organici, per esempio, non sono puri al 100% e possono contenere isomeri e sali inorganici. I produttori di solito dichiarano che la purezza di tali sostanze è *non meno di* un certo livello specificato. Qualsiasi assunto sul grado di purezza introduce un elemento d'incertezza.

- Stechiometria presunta

Se si presume che un procedimento analitico segua una particolare reazione stechiometrica, può essere necessario tener conto di deviazioni dalla stechiometria attesa, a causa di una reazione incompleta o di reazioni collaterali.

- Condizioni di misurazione

Per esempio, la vetreria tarata potrebbe essere utilizzata a una temperatura ambiente differente da quella a cui è stata tarata. Gli effetti di temperatura più rilevanti dovrebbero essere corretti e si dovrebbe, comunque, tener conto delle incertezze nella temperatura del liquido o del vetro. Ugualmente, l'umidità potrebbe essere importante quando i materiali sono sensibili a possibili variazioni di umidità.

- Effetti del tipo di campione

Il recupero di un analita da una matrice complessa, o la risposta strumentale, potrebbero essere condizionati dalla composizione della matrice. La speciazione dell'analita potrebbe contribuire a questo effetto.

La stabilità di matrice/analita potrebbe cambiare durante l'analisi a causa di variazioni nel regime termico o di effetti fotolitici.

Quando si usa un'aggiunta per valutare il recupero, il recupero dell'analita dal campione potrebbe differire dal recupero dell'aggiunta introducendo un'incertezza che deve essere valutata.

- Effetti dei calcoli

La scelta del modello di taratura, per esempio usare una retta di taratura su una risposta curvilinea, può portare a un'aderenza peggiore e a un'incertezza più elevata.

Troncamenti e arrotondamenti possono portare a inaccurazze sul risultato finale. Dal momento che queste sono raramente prevedibili, potrebbe essere necessario tenerne conto nella stima dell'incertezza.

- Correzione del bianco

Si dovrà associare un'incertezza sia al valore sia all'appropriatezza della correzione del bianco. Questo è particolarmente importante nell'analisi di tracce.

- Effetti legati all'operatore

Possibilità di leggere un indicatore o una scala sotto- o soprastimando sistematicamente.

Possibilità di interpretare il metodo in modo leggermente differente.

- Effetti casuali

Gli effetti casuali contribuiscono all'incertezza in tutte le determinazioni. Questo contributo dovrebbe essere incluso nell'elenco in ogni caso.

NOTA: Le fonti elencate non sono necessariamente indipendenti.

7. Fase 3. Quantificazione dell'incertezza

7.1. Introduzione

7.1.1. Dopo aver identificato le fonti d'incertezza, come spiegato nella Fase 2 (Capitolo 6), il passo successivo è quello di quantificare l'incertezza che scaturisce da queste fonti. Ciò può essere ottenuto

- valutando le incertezze derivanti da ogni singola fonte per poi combinarle come descritto nel Capitolo 8. Gli esempi da A1 ad A3 illustrano come applicare questo procedimento

oppure

- determinando direttamente dai dati di prestazione del metodo il contributo complessivo all'incertezza sul risultato dovuto ad alcune o a tutte queste fonti. Gli esempi da A4 ad A6 rappresentano applicazioni di questo procedimento.

In pratica, di solito è necessario e conveniente ricorrere a una combinazione di entrambi i procedimenti.

7.1.2. Indipendentemente dall'approccio utilizzato, è verosimile che la maggior parte delle informazioni necessarie per valutare l'incertezza sia già disponibile dai risultati di studi di validazione, da dati di QA/QC [*Quality Assurance/Quality Control*, Assicurazione della qualità / Controllo della qualità, *NdT*] e da altro lavoro sperimentale già eseguito per verificare le prestazioni del metodo. Tuttavia è possibile che non siano disponibili dati per valutare l'incertezza derivante da tutte le fonti e può essere necessario eseguire ulteriori indagini, come descritto nei paragrafi 7.10-7.14.

7.2. Procedimento di valutazione dell'incertezza

7.2.1. Il procedimento usato per stimare l'incertezza globale dipende dai dati disponibili sulle prestazioni del metodo. Le fasi del procedimento sono:

- **Mettere a confronto i dati disponibili con quelli richiesti**

Innanzitutto, va esaminato l'elenco delle fonti d'incertezza per vedere quali possano essere valutate in base ai dati disponibili, provenienti sia da uno studio esplicito di un singolo contributo, sia dalla sua variazione implicita durante lo svolgimento di esperimenti con l'intero metodo. Queste fonti dovrebbero essere spuntate dall'elenco preparato nella Fase 2 mantenendo tutte le rimanenti allo scopo di documentare quali contributi all'incertezza siano stati presi in considerazione.

- **Pianificare come ottenere gli altri dati necessari**

Per le fonti d'incertezza non adeguatamente documentate da dati esistenti, si possono ottenere altre informazioni dalla letteratura scientifica o da dati altrimenti dichiarati (certificati, specifiche tecniche di strumenti, ecc.), oppure si possono pianificare esperimenti volti a ottenere gli ulteriori dati necessari. Gli esperimenti supplementari potrebbero consistere in studi specifici di un singolo contributo all'incertezza, o nei consueti studi di prestazione del metodo svolti in modo da assicurare variazioni rappresentative dei fattori importanti.

7.2.2. Deve essere chiaro che non tutte le componenti, anzi, in pratica, solo un piccolo numero di esse, daranno un contributo significativo. Non è necessario valutare in dettaglio le componenti che sono inferiori a un terzo di quella più grande, a meno che non siano molto numerose. Si dovrebbe fare una stima preliminare del contributo all'incertezza di ciascuna componente, o combinazione di componenti, ed eliminare quelle non significative.

7.2.3. I paragrafi seguenti forniscono indicazioni sui procedimenti da adottare, a seconda dei dati disponibili e delle informazioni supplementari necessarie. Nel paragrafo 7.3 sono indicati i requisiti per l'uso di dati provenienti da studi sperimentali precedenti, compresi dati di validazione. Nel paragrafo 7.4 si discute in breve la valutazione dell'incertezza esclusivamente in base a fonti singole. Questo procedimento può essere necessario per tutte, o solo per alcune, delle fonti identificate, a seconda dei dati disponibili, e di conseguenza sarà preso in considerazione anche in paragrafi successivi. Nei paragrafi da 7.5 a 7.9 sarà descritta la valutazione dell'incertezza in diverse circostanze. Il paragrafo 7.5 tratta dei casi in cui vengono usati MR molto simili ai campioni da analizzare. Il paragrafo 7.6 descrive l'uso di dati provenienti da studi collaborativi e il paragrafo 7.7 tratta l'uso di dati di validazione interna. Il paragrafo 7.8 riporta particolari considerazioni applicabili nel caso dei metodi empirici e il paragrafo 7.9 tratta i metodi *ad hoc*. Metodi per quantificare le singole componenti dell'incertezza, compresi studi sperimentali, informazioni documentate di altro tipo, formulazione di modelli e il giudizio professionale, sono illustrati dettagliatamente nei paragrafi 7.10-7.14. Nel paragrafo 7.15 viene descritto il trattamento di scostamenti sistematici noti nella stima dell'incertezza.

7.3. Attinenza degli studi precedenti

7.3.1. Quando le stime dell'incertezza sono basate, almeno in parte, su studi precedenti delle prestazioni del metodo, è necessario dimostrare che sia valido applicare i risultati di tali studi. In generale si dovrà:

- dimostrare che può essere raggiunta una precisione paragonabile a quella ottenuta in precedenza;
- dimostrare che l'uso dei dati sullo scostamento sistematico ottenuti in precedenza è giustificato, in genere attraverso la determinazione dello scostamento sistematico su idonei MR (si veda anche la Guida ISO 33 [H.8]), con studi appropriati sul recupero di aggiunte, oppure ottenendo prestazioni soddisfacenti in schemi di valutazione esterna di qualità o altri confronti interlaboratorio pertinenti;
- dimostrare, mediante risultati ottenuti con regolarità su campioni di QC e l'attuazione di procedure di QA, che le prestazioni del metodo sono mantenute sotto controllo statistico in modo continuativo.

7.3.2. Se le condizioni di cui sopra sono verificate e il metodo è impiegato nei limiti del proprio scopo e campo di applicazione, è di norma accettabile applicare direttamente i dati provenienti da studi precedenti (inclusi gli studi di validazione) alle stime dell'incertezza nel laboratorio in questione.

7.4. Valutazione dell'incertezza mediante quantificazione delle singole componenti

7.4.1. In alcuni casi, soprattutto quando sono disponibili pochi o nessun dato sulle prestazioni del metodo, il procedimento più appropriato può consistere nel valutare separatamente ciascuna componente dell'incertezza.

7.4.2. Il procedimento generale usato per combinare le singole componenti consiste nel formulare un modello quantitativo dettagliato del procedimento sperimentale (si vedano i capitoli 5 e 6, specialmente il paragrafo 6.4), stimare le incertezze tipo associate con i singoli parametri di ingresso, e combinarle utilizzando la legge di propagazione delle incertezze, come descritto nel capitolo 8.

7.4.3. Per maggior chiarezza si rimanda ai paragrafi 7.10-7.14 per indicazioni dettagliate sulla valutazione dei singoli contributi mediante esperimenti o altri mezzi. Gli Esempi A1-A3 nell'Appendice A illustrano in modo particolareggiato il procedimento. Ampie indicazioni sull'applicazione di questo procedimento sono contenute anche nella GUM [H.2].

7.5. Materiali di riferimento certificati molto simili ai campioni da analizzare

7.5.1. Misurazioni su MRC sono eseguite normalmente nell'ambito della validazione o rivalidazione del metodo, e in effetti rappresentano una taratura dell'intero procedimento di misurazione per confronto con un campione riferibile. Poiché con questo procedimento si ottengono informazioni sull'effetto combinato di molte fonti potenziali d'incertezza, esso fornisce dati molto utili per la valutazione dell'incertezza. Dettagli ulteriori saranno dati nel paragrafo 7.7.4.

NOTA: Sull'uso degli MR per la verifica delle prestazioni del metodo si veda anche la Guida ISO 33 [H.8].

7.6. Stima dell'incertezza in base ai dati di precedenti studi collaborativi per lo sviluppo e la validazione del metodo

7.6.1. Uno studio collaborativo eseguito per validare un metodo pubblicato, per esempio secondo il protocollo dell'AOAC/IUPAC [H.9] o la norma ISO 5725 [H.10], è una fonte preziosa di dati per la stima dell'incertezza. I dati generalmente comprendono stime dello scarto tipo di riproducibilità, s_R , per diversi livelli di risposta, una stima lineare della dipendenza di s_R dal livello di risposta e talvolta anche una stima dello scostamento sistematico basata su studi con MRC. Il modo in cui questi dati possono essere utilizzati dipende dai fattori presi in considerazione quando è stato eseguito lo studio. Durante la fase "di confronto" descritta nel paragrafo 7.2, è necessario identificare qualsiasi fonte d'incertezza che non sia inclusa nei dati dello studio collaborativo. Le fonti che dovrebbero essere prese in particolare considerazione sono:

- **Campionamento.** Gli studi collaborativi raramente comprendono una fase di campionamento. Se il metodo interno usato comprende un sottocampionamento o se la specifica del misurando (si veda il capitolo 5) è tale che una proprietà dell'intero sistema viene stimata a partire da un campione piuttosto piccolo, gli effetti del campionamento dovrebbero essere studiati e presi in considerazione.
- **Pretrattamento.** Nella maggior parte degli studi i campioni vengono omogeneizzati, a volte anche stabilizzati, prima della distribuzione. Può essere necessario studiare e includere gli effetti delle specifiche procedure di pretrattamento adottate nel laboratorio.

- **Scostamento sistematico del metodo.** Spesso lo scostamento sistematico del metodo viene valutato prima o durante lo studio interlaboratorio, se possibile per confronto con metodi o materiali di riferimento. Qualora lo stesso scostamento sistematico, l'incertezza nei valori di riferimento usati e la precisione associata con la verifica dello scostamento sistematico siano tutti piccoli in confronto a s_R , non è necessario includere termini aggiuntivi per tener conto dell'incertezza sullo scostamento sistematico. In caso contrario, sarà necessario includere altri termini.
- **Variazione nelle condizioni.** I laboratori che partecipano a uno studio possono tendere verso i valori medi degli intervalli permessi per le condizioni sperimentali, determinando una sottostima dell'intervallo di risultati possibili nelle condizioni previste dal metodo. Tuttavia, se tali effetti sono stati presi in considerazione ed è stato dimostrato che sono insignificanti nell'intero intervallo di valori permessi, non è necessario tenerne conto.
- **Cambiamenti nella matrice del campione.** Deve essere presa in considerazione l'incertezza derivante dalla composizione della matrice o dai livelli di sostanze interferenti che si trovano al di fuori dello spettro incluso nello studio.

7.6.2. Ciascuna fonte significativa d'incertezza non inclusa nei dati dello studio collaborativo dovrebbe essere valutata come un'incertezza tipo e combinata con lo scarto tipo di riproducibilità s_R nel modo consueto (capitolo 8).

7.6.3. Per metodi utilizzati all'interno del loro campo di applicazione, quando la fase di confronto [si veda il paragrafo 7.2.1, *NdT*] indichi che tutte le fonti d'incertezza identificate sono state incluse nello studio di validazione, o quando sia stato dimostrato che i contributi di qualsiasi fonte rimanente, ad esempio quelle discusse nel paragrafo 7.6.1, sono trascurabili, allora lo scarto tipo di riproducibilità s_R , eventualmente corretto per la concentrazione, può essere usato come incertezza tipo composta.

7.6.4. L'uso di questo procedimento è illustrato nell'esempio A6 (Appendice A).

7.7. Stima dell'incertezza utilizzando studi interni per lo sviluppo e la validazione del metodo

7.7.1. Gli studi di sviluppo e di validazione interni consistono principalmente nella determinazione dei parametri di prestazione del metodo indicati nel paragrafo 3.1.3. Per la stima dell'incertezza a partire da questi parametri vengono utilizzati:

- la migliore stima disponibile della precisione globale;
- le migliori stime disponibili dello scostamento sistematico globale e della sua incertezza;
- la quantificazione di ogni altra incertezza associata con effetti stimati in modo incompleto nei suddetti studi delle prestazioni globali del metodo.

Studio della precisione

7.7.2. La precisione dovrebbe essere valutata, per quanto possibile, su un periodo di tempo lungo, scegliendo condizioni tali da permettere la naturale variabilità di tutti i fattori in grado di influenzare il risultato. Ciò si può ottenere da

- lo scarto tipo dei risultati per un campione tipico analizzato parecchie volte nel tempo e, se possibile, con operatori e apparecchiature diversi (queste informazioni possono essere fornite dai risultati di misurazioni sui campioni utilizzati nel corso del QC);
 - lo scarto tipo ottenuto da analisi replicate eseguite su ciascun campione di una serie di più campioni;
- NOTA: I replicati dovrebbero essere eseguiti in tempi materialmente diversi per ottenere stime della precisione intermedia; i replicati nella serie forniscono solo stime della ripetibilità.
- esperimenti multifattoriali, pianificati formalmente, analizzati per mezzo dell'ANOVA per ottenere stime separate della varianza per ciascun fattore.

7.7.3. Si noti che frequentemente la precisione varia in misura significativa con il livello della risposta. Per esempio lo scarto tipo osservato spesso aumenta in misura significativa e in modo sistematico con la concentrazione dell'analita. In questi casi, la stima dell'incertezza dovrebbe essere corretta per tener conto della precisione relativa a quel particolare risultato. Nell'Appendice E.4 sono fornite informazioni aggiuntive su come trattare questo caso.

Studio dello scostamento sistematico

7.7.4. La miglior stima dello scostamento sistematico globale si ottiene analizzando ripetutamente un MRC idoneo, applicando l'intero procedimento di misurazione. In questo caso, se lo scostamento sistematico trovato non è significativo, l'incertezza a esso associata è semplicemente la combinazione dell'incertezza tipo sul valore dell'MRC con lo scarto tipo associato con lo scostamento sistematico.

NOTA: Lo scostamento sistematico stimato in questo modo combina lo scostamento sistematico dovuto alla prestazione del laboratorio con l'eventuale scostamento sistematico intrinseco

al metodo in uso. Considerazioni particolari si applicano quando il metodo in uso è empirico; si veda il paragrafo 7.8.1.

- Quando l'MR rappresenta solo in modo approssimativo i materiali da analizzare, dovrebbero essere considerati dei fattori supplementari, fra cui (se pertinenti) differenze nella composizione e nell'omogeneità; gli MR sono spesso più omogenei dei campioni esaminati. Se necessario, per assegnare [un valore a] queste incertezze dovrebbero essere usate delle stime basate sul giudizio professionale (si veda il paragrafo 7.14).
- Si devono prendere in considerazione eventuali effetti derivanti da diverse concentrazioni dell'analita; per esempio non è raro osservare che le perdite durante un'estrazione sono diverse a concentrazioni dell'analita alte o basse.

7.7.5. Lo scostamento sistematico per il metodo che si sta studiando può essere determinato anche confrontando i risultati con quelli di un metodo di riferimento. Se i risultati mostrano che lo scostamento sistematico non è statisticamente significativo, l'incertezza tipo è quella del metodo di riferimento (se applicabile; si veda il paragrafo 7.8.1), combinata con l'incertezza tipo associata alla differenza misurata tra i metodi. Quest'ultimo contributo all'incertezza è dato dal termine "scarto tipo" usato nel test di significatività applicato per decidere se la differenza è statisticamente significativa, come spiegato nell'esempio seguente.

ESEMPIO

Un metodo (Metodo 1) per determinare la concentrazione di selenio viene confrontato con un metodo di riferimento (Metodo 2). I risultati (in mg kg⁻¹) per i due metodi sono i seguenti:

	\bar{x}	s	n
Metodo 1	5.40	1.47	5
Metodo 2	4.76	2.75	5

Gli scarti tipo sono cumulati per dare uno scarto tipo cumulato di ripetibilità s_c

$$s_c = \sqrt{\frac{1.47^2 \times (5-1) + 2.75^2 \times (5-1)}{5+5-2}} = 2.205$$

e un valore corrispondente di t :

$$t = \frac{(5.40 - 4.76)}{2.205 \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = \frac{0.64}{1.4} = 0.46$$

t_{crit} è 2.3 per 8 gradi di libertà, per cui non c'è differenza significativa tra le medie dei risultati ottenuti con i due metodi. Tuttavia, nell'equazione scritta sopra, la differenza (0.64) è confrontata con il termine relativo allo scarto tipo (1.4). Questo valore di 1.4 è lo scarto tipo

associato con la differenza, e di conseguenza rappresenta il contributo relativo all'incertezza associata con lo scostamento sistematico misurato.

7.7.6. Lo scostamento sistematico globale può anche essere stimato mediante l'aggiunta di analita a un materiale studiato in precedenza. Si applicano le stesse considerazioni viste sopra [paragrafo 7.7.4] per lo studio degli MR. In più dovrebbe essere preso in considerazione, e tenuto in conto, il comportamento differente del materiale aggiunto e del materiale originale del campione. Una valutazione di questo contributo può essere fatta in base a:

- studi della distribuzione dello scostamento sistematico osservato per varie matrici e vari livelli di analita aggiunto;
- confronto dei risultati osservati in un MR con il recupero dell'analita aggiunto nello stesso MR;
- giudizio sulla base di materiali specifici di cui sia noto il comportamento estremo. Per esempio è ben noto come il tessuto d'ostrica, un MR comune per i tessuti di animali marini, abbia la tendenza durante la digestione a coprecipitare alcuni elementi con sali di calcio. Questo materiale può fornire una stima del "peggior recupero" su cui si può basare una stima dell'incertezza (ad esempio, trattando il caso peggiore come un estremo di una distribuzione rettangolare o triangolare);
- giudizio sulla base dell'esperienza precedente.

7.7.7. Lo scostamento sistematico può anche essere stimato mediante il confronto del risultato ottenuto con uno specifico metodo con il valore determinato con il metodo delle aggiunte, nel quale quantità note dell'analita vengono aggiunte al materiale da esaminare e la concentrazione dell'analita è dedotta mediante estrapolazione. L'incertezza associata con lo scostamento sistematico è quindi normalmente dominata dalle incertezze associate con l'estrapolazione, combinate (ove appropriato) con eventuali contributi significativi dovuti alla preparazione e all'aggiunta della soluzione madre.

NOTA: Per fornire informazioni effettivamente pertinenti, le aggiunte dovrebbero essere fatte al campione originale piuttosto che a un suo preparato.

7.7.8. È un requisito generale della GUM [H2] che siano apportate correzioni per tutti gli effetti sistematici riconosciuti e significativi. Quando si applica una correzione per tener conto di uno scostamento sistematico globale significativo, l'incertezza a esso associata è stimata come descritto nel paragrafo 7.7.5 nel caso di uno scostamento sistematico non significativo.

7.7.9. Se lo scostamento sistematico è significativo ma, nonostante ciò, viene trascurato ai fini pratici, sono necessari altri interventi (si veda il paragrafo 7.15).

Altri fattori

7.7.10. Gli effetti di qualsiasi fattore rimanente dovrebbero essere valutati separatamente, sia mediante variazioni sperimentali, sia per deduzione da una teoria accettata. L'incertezza associata con questi fattori dovrebbe essere stimata, documentata e combinata con gli altri contributi nel modo consueto.

7.7.11. Quando sia dimostrato che l'effetto di questi fattori rimanenti è trascurabile se confrontato con la precisione dello studio (cioè statisticamente non significativo), si raccomanda di associare a ogni fattore un contributo all'incertezza uguale allo scarto tipo associato al relativo test di significatività.

ESEMPIO

L'effetto di una variazione ammessa di 1 ora sul tempo di estrazione è stato studiato mediante un t-test su due serie di cinque determinazioni ciascuna, eseguite sullo stesso campione, [utilizzando] un tempo di estrazione normale o un tempo ridotto di 1 ora. Le medie e gli scarti tipo (in mg l⁻¹) sono stati: tempo normale: media 1.8, scarto tipo 0.21; tempo variato: media 1.7, scarto tipo 0.17. Per il t-test si calcola la varianza cumulata:

$$\frac{(5-1) \times 0.21^2 + (5-1) \times 0.17^2}{(5-1) + (5-1)} = 0.037$$

per ottenere

$$t = \frac{(1.8 - 1.7)}{\sqrt{0.037 \times \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = \frac{0.1}{0.12} = 0.82$$

Questo non è significativo se confrontato con $t_{crit} = 2.3$. Notare però che la differenza (0.1) viene confrontata con lo scarto tipo calcolato $\sqrt{0.037 \times (1/5 + 1/5)} = 0.12$. Questo valore è il contributo all'incertezza associato con l'effetto dovuto alla variazione ammessa del tempo di estrazione.

7.7.12. Se è stato determinato un effetto che sia statisticamente significativo, ma sufficientemente piccolo da essere in pratica trascurabile, si applicano le azioni descritte nel paragrafo 7.15.

7.8. Valutazione dell'incertezza per metodi empirici

7.8.1. Un "metodo empirico" è un metodo concordato allo scopo di produrre misure confrontabili in un campo di applicazione specifico per il quale la caratteristica del misurando è quella di dipendere dal metodo in uso. Di conseguenza il metodo definisce il misurando. Gli esempi includono metodi per il rilascio di metalli da materiali ceramici e per la quantità di fibra in mangimi (si veda anche il paragrafo 5.2 e gli esempi A5 e A6).

7.8.2. Se un metodo di questo tipo è utilizzato entro il campo di applicazione definito, lo scostamento sistematico associato con il metodo è zero per definizione. In queste circostanze, la stima dello scostamento sistematico deve basarsi solo sulle prestazioni del laboratorio e non deve tenere conto anche dello scostamento intrinseco del metodo. Ne derivano le implicazioni riportate di seguito.

7.8.3. Gli studi con MR, sia volti a dimostrare che lo scostamento sistematico sia trascurabile, sia volti a misurare lo scostamento sistematico, dovrebbero essere eseguiti utilizzando MR certificati con quel particolare metodo, o per i quali sia disponibile, per il confronto, un valore ottenuto con quel metodo.

7.8.4. Se non sono disponibili MR con queste caratteristiche, il controllo complessivo dello scostamento sistematico è determinato dal controllo dei parametri del metodo che influenzano il risultato, di solito fattori quali tempi, temperature, masse, volumi, ecc. Di conseguenza, si deve valutare l'incertezza associata con questi fattori d'ingresso e dimostrare che essa è trascurabile, o altrimenti quantificarla (vedi esempio A6).

7.8.5. I metodi empirici sono di solito oggetto di studi collaborativi e quindi l'incertezza può essere valutata come descritto nel paragrafo 7.6.

7.9. Valutazione dell'incertezza per metodi *ad hoc*

7.9.1. I metodi *ad hoc* sono metodi adottati per effettuare studi esplorativi in tempi brevi o per un numero limitato di materiali da analizzare. Tali metodi sono di solito basati su metodi normati o già consolidati nel laboratorio, modificati in modo sostanziale (per esempio per studiare un analita diverso). In questi casi generalmente non sono giustificati studi formali di validazione per il particolare materiale in questione.

7.9.2. Poiché l'impegno che si può dedicare per valutare i contributi rilevanti all'incertezza è limitato, è necessario basarsi principalmente sulle prestazioni note di sistemi correlati o di parti di essi. La stima dell'incertezza dovrebbe quindi essere basata sulle prestazioni note di uno o più sistemi correlati. La pertinenza di queste informazioni dovrebbe essere confermata eventualmente con altri studi. Le raccomandazioni seguenti presuppongono che un tale sistema correlato esista e che sia stato studiato a sufficienza per ottenere una stima affidabile dell'incertezza, oppure che il metodo consista di parti di altri metodi e che l'incertezza in queste parti sia stata valutata precedentemente.

7.9.3. Come minimo, è essenziale che per il metodo considerato siano disponibili una stima dello scostamento sistematico globale e un'indicazione della precisione. Idealmente lo scostamento sistematico si misura per confronto con un MR, ma

in pratica lo si valuta più spesso in base al recupero di un'aggiunta nota. Si applicano quindi le considerazioni del paragrafo 7.7.4, tranne che i recuperi di aggiunte note dovrebbero essere confrontati con quelli osservati sul sistema correlato così da stabilire la pertinenza degli studi precedenti rispetto al metodo *ad hoc*. Lo scostamento sistematico globale osservato per il metodo *ad hoc* sui materiali in esame dovrebbe essere confrontabile con quello osservato per il sistema correlato, nei limiti dei requisiti dello studio.

7.9.4. L'esperimento minimo sulla precisione consiste di un'analisi in duplicato. Si raccomanda tuttavia di eseguire quanti più replicati siano in pratica eseguibili. La precisione dovrebbe essere confrontata con quella del sistema correlato; lo scarto tipo per il metodo *ad hoc* deve essere paragonabile.

NOTA: Si raccomanda che il confronto si basi su un attento esame. I test statistici di significatività (per esempio, l'F-test) saranno generalmente inaffidabili con un piccolo numero di replicati e tenderanno a portare alla conclusione che non c'è "differenza significativa" semplicemente a causa della bassa potenza del test.

7.9.5. Se le condizioni sopra descritte risultano verificate in modo inequivocabile, la stima dell'incertezza per il sistema correlato può essere applicata direttamente ai risultati ottenuti con il metodo *ad hoc*, apportando le correzioni appropriate per la dipendenza dalla concentrazione e per altri fattori noti.

7.10. Quantificazione di singole componenti

7.10.1. È quasi sempre necessario considerare alcune fonti d'incertezza singolarmente. In alcuni casi questo è necessario soltanto per alcune fonti; in altri casi, in particolare quando sono disponibili pochi o nessun dato sulle prestazioni del metodo, può essere necessario studiare ogni fonte individualmente (vedi Esempi A1, A2 e A3 nell'Appendice A per maggiori spiegazioni). Ci sono diversi metodi generali per valutare le singole componenti dell'incertezza:

- variazione sperimentale delle variabili d'ingresso;
- dati esistenti, quali i certificati di misurazione e di taratura;
- in base a modelli derivati da principi teorici;
- usando il giudizio basato sull'esperienza o sull'informazione derivata dalla modellizzazione di determinati presupposti.

Questi metodi sono discussi brevemente di seguito.

7.11. Valutazione sperimentale di singoli contributi all'incertezza

7.11.1. È spesso possibile e praticabile ottenere stime dei contributi all'incertezza da studi sperimentali specifici per singoli parametri.

7.11.2. L'incertezza tipo dovuta a effetti casuali viene di solito misurata mediante studi di ripetibilità e quantificata in termini di scarto tipo dei valori misurati. In pratica, di solito non è necessario considerare più di quindici replicati, a meno che non sia richiesta una precisione elevata.

7.11.3. Altri esperimenti tipici sono:

- Studi dell'effetto della variazione di un singolo parametro sul risultato: sono particolarmente indicati nel caso di parametri continui, controllabili, indipendenti da altri effetti, come il tempo o la temperatura. L'andamento della variazione del risultato in funzione della variazione del parametro può essere ottenuto dai dati sperimentali e deve essere combinato direttamente con l'incertezza del parametro per ottenere il relativo contributo all'incertezza.

NOTA: La variazione del parametro dovrebbe essere tale da far variare in modo considerevole il risultato rispetto alla precisione ottenibile nello studio (per esempio di cinque volte lo scarto tipo di misurazioni replicate).

- Studi di robustezza, che esaminano in modo sistematico il significato di piccole variazioni nei parametri: sono particolarmente appropriati per una identificazione rapida di effetti significativi, e vengono comunemente utilizzati per l'ottimizzazione del metodo. Questo approccio può essere applicato nel caso di effetti discreti, quali variazioni della matrice, o piccole variazioni nella configurazione dell'apparecchiatura che hanno effetti non prevedibili sul risultato. Se si trova che un fattore è significativo, di solito è necessario effettuare ulteriori indagini. Se non è significativo, l'incertezza associata è (almeno per una stima iniziale) quella ottenuta dallo studio di robustezza.
- Protocolli sperimentali multifattoriali sistematici volti a valutare gli effetti di singoli fattori e le loro interazioni: tali studi sono di particolare utilità quando è coinvolta una variabile categorica. Una variabile categorica è una variabile il cui valore è indipendente dalla grandezza dell'effetto: ne sono esempi il numero di laboratori in uno studio, i nomi degli operatori, o i tipi di campione. Per esempio, l'effetto di variazioni nei tipi di matrice (comprese nel campo di applicazione dichiarato nel metodo) può essere valutato mediante studi del recupero da più matrici diverse. Un'analisi della varianza fornisce poi le componenti intra-

e inter-matrice per il recupero analitico osservato. La componente inter-matrice della varianza fornisce un'incertezza tipo associata con la variazione della matrice.

7.12. Stima basata su altri risultati o dati

7.12.1. È spesso possibile stimare alcune incertezze tipo usando qualsiasi informazione pertinente sia disponibile sull'incertezza della grandezza in esame. I paragrafi successivi suggeriscono alcune fonti di informazione.

7.12.2. Schemi di prove valutative (*Proficiency testing*). I risultati ottenuti da un laboratorio partecipando a schemi di prove valutative possono essere utilizzati per una verifica dell'incertezza stimata, dal momento che l'incertezza dovrebbe essere compatibile con la dispersione dei risultati ottenuti da quel laboratorio su un certo numero di prove valutative. Inoltre, nel caso particolare in cui:

- la composizione dei campioni usati nello schema copra l'intero spettro di quelli analizzati correntemente
- i valori assegnati in ciascuna prova valutativa siano riferibili a valori di riferimento appropriati, e
- l'incertezza sul valore assegnato sia piccola se confrontata con la dispersione osservata dei risultati,

allora la dispersione delle differenze tra i valori trovati e quelli assegnati, ottenuti in ripetute prove valutative, fornisce una base per una buona stima dell'incertezza dovuta alle parti del procedimento di misurazione comprese nel campo di applicazione dello schema. Per esempio, per uno schema che opera con materiali e concentrazioni di analita simili, lo scarto tipo delle differenze fornisce l'incertezza tipo. Naturalmente, devono anche essere prese in considerazione la deviazione sistematica da valori assegnati, riferibili e ogni altra fonte d'incertezza (come quelle indicate nel paragrafo 7.6.1).

7.12.3. Dati di assicurazione della qualità e controllo della qualità (QA/QC). Come indicato precedentemente è necessario garantire che siano raggiunti i criteri di qualità stabiliti nelle procedure operative e che le misurazioni sui campioni di controllo indichino che i criteri continuano a essere soddisfatti. Se si usano MR per il controllo, il paragrafo 7.5 indica come i dati possono essere utilizzati per stimare l'incertezza. Se viene utilizzato qualsiasi altro materiale stabile, i dati del QA/QC forniscono una stima della precisione intermedia (si veda il paragrafo 7.7.2). Questi dati permettono anche una verifica continua del valore indicato per l'incertezza. Chiaramente, l'incertezza

composta derivante dagli effetti casuali non può essere inferiore allo scarto tipo ottenuto nel controllo.

7.12.4. Informazioni dei produttori. Per molte fonti d'incertezza si possono ottenere informazioni dai certificati di taratura o dai cataloghi dei produttori. Per esempio, la tolleranza della vetreria tarata può essere ottenuta dal catalogo del produttore o dallo specifico certificato di taratura relativo ad un particolare prodotto prima del suo uso.

7.13. Modellizzazione da principi teorici

7.13.1. In molti casi, principi fisici ben noti forniscono buoni modelli di effetti sul risultato. Per esempio, gli effetti della temperatura sui volumi e sulla densità sono ben conosciuti. In tali casi, le incertezze possono essere calcolate o stimate dalla forma della relazione usando i metodi di propagazione dell'incertezza descritti nel capitolo 8.

7.13.2. In altre circostanze potrebbe essere necessario utilizzare modelli teorici approssimati combinati con i dati sperimentali. Per esempio, se una misurazione analitica dipende dal tempo di una reazione di derivatizzazione, è necessario valutare le incertezze associate con la durata permessa della reazione. Questo potrebbe essere verificato semplicemente variando il tempo della reazione di derivatizzazione. Tuttavia, una soluzione migliore potrebbe essere quella di stabilire un modello approssimato dell'andamento della reazione mediante brevi studi sperimentali della cinetica di derivatizzazione in prossimità delle concentrazioni di interesse, e valutare l'incertezza dalla velocità di cambiamento predetta a un dato tempo.

7.14. Stima basata sul giudizio

7.14.1. La valutazione dell'incertezza non è né un'operazione di routine né un calcolo puramente matematico; essa dipende dalla conoscenza dettagliata della natura del misurando, dal metodo di misurazione e dal procedimento utilizzato. La qualità e l'utilità dell'incertezza dichiarata per il risultato di una misurazione dipendono quindi fondamentalmente dalla comprensione della problematica, dalla capacità di analisi critica, e dall'integrità di tutti coloro che contribuiscono all'assegnazione del suo valore.

7.14.2. Gran parte delle distribuzioni di dati possono essere interpretate nel senso che è meno probabile osservare dati ai margini della distribuzione che al centro. La quantificazione di queste distribuzioni e degli scarti tipo a esse associati si ottiene attraverso misurazioni ripetute.

7.14.3. Tuttavia, nei casi in cui non possono essere eseguite misurazioni ripetute o queste non forniscono una misura significativa di una

particolare componente dell'incertezza, potrebbero essere necessarie valutazioni diverse degli intervalli.

7.14.4. Ci sono numerosi esempi in chimica analitica in cui quest'ultima situazione prevale ed è necessario un elemento di giudizio. Per esempio:

- una valutazione del recupero e della sua incertezza non può essere eseguita per ogni singolo campione. Al contrario, la valutazione viene fatta per classi di campioni (per esempio raggruppati per tipo di matrice) e i risultati sono applicati a tutti i campioni di tipo simile. Il grado di somiglianza è esso stesso sconosciuto, così questa influenza (dal tipo di matrice al campione specifico) è associata con un elemento ulteriore dell'incertezza che non può essere interpretato attraverso un approccio di tipo frequentistico;
- il modello della misurazione come definito dalla procedura analitica è utilizzato per convertire la grandezza misurata nel valore del misurando (risultato analitico). Questo modello è – come tutti i modelli nella scienza – soggetto a incertezza. Si assume solamente che la natura si comporti secondo questo specifico modello, ma di questo non può mai esserci certezza definitiva;
- l'uso di MR è altamente incoraggiato, ma rimane l'incertezza non solo relativa al valore vero, ma relativa anche alla idoneità di un dato MR per l'analisi di uno specifico campione. Si deve giudicare fino a che punto una sostanza di riferimento dichiarata idonea sia ragionevolmente simile alla natura dei campioni in una particolare situazione;
- un'altra fonte d'incertezza deriva dall'insufficiente definizione del misurando nella procedura. Consideriamo la determinazione delle “sostanze ossidabili dal permanganato” che sono indubbiamente differenti se si tratta di analisi di acque superficiali o dell'acqua proveniente dai reflui urbani. Non solo fattori quali la temperatura di ossidazione, ma anche effetti chimici come la composizione o l'interferenza della matrice, potrebbero avere influenza sul misurando così specificato;
- una pratica comune nella chimica analitica si basa sull'aggiunta di una singola sostanza, per esempio un analogo strutturale o isotopomero, dalla quale si valuta il recupero della rispettiva sostanza nativa o perfino quello di un'intera classe di composti. È chiaro che l'incertezza associata può essere valutata sperimentalmente purché l'operatore sia preparato a studiare il recupero a tutti i livelli di concentrazione e per tutti i rapporti fra i misurandi e l'aggiunta in tutte le matrici di interesse. Tuttavia

frequentemente si evita questa fase sperimentale e la si sostituisce con valutazioni su:

- la dipendenza dei recuperi del misurando dalla concentrazione,
- la dipendenza dei recuperi dell'aggiunta dalla concentrazione,
- la dipendenza dei recuperi dal tipo e sottotipo di matrice,
- il tipo di legame delle sostanze native e delle sostanze aggiunte.

7.14.5. Un giudizio di questo tipo non è basato sui risultati sperimentali ottenuti al momento, ma piuttosto su una probabilità soggettiva (personale), un'espressione che qui può essere usata come sinonimo di “grado di convinzione”,^a “probabilità intuitiva” e “credibilità” [H.11]. Si assume anche che il grado di convinzione non sia basato su un giudizio all'impronta, ma su un giudizio di probabilità ben ponderato e motivato.

7.14.6. Sebbene sia riconosciuto che la probabilità soggettiva varia da una persona all'altra, e perfino, nel tempo, nella stessa persona essa non è arbitraria poiché è influenzata dal senso comune, da una conoscenza basata sull'esperienza e da precedenti esperimenti e osservazioni.

7.14.7. Questo può sembrare uno svantaggio ma in pratica non conduce necessariamente a stime peggiori di quelle ottenute da misurazioni ripetute. Tale approccio si applica in modo particolare se la variabilità occorrente nel mondo reale non può essere simulata in condizioni sperimentali e quindi la variabilità riscontrata nei dati sperimentali non fornisca un'immagine fedele del reale.

7.14.8. Un tipico problema di questa natura nasce se è necessario valutare la variabilità a lungo termine quando non sono disponibili dati di studi collaborativi. Un ricercatore che non sostituisca la probabilità soggettiva ad una effettivamente misurata (quando la seconda non sia disponibile) probabilmente ignora contributi importanti all'incertezza composta, essendo in definitiva meno obiettivo di colui che si basa sulle probabilità soggettive.

7.14.9. Due caratteristiche delle stime basate sul grado di convinzione sono essenziali per la stima delle incertezze composte:

- il grado di convinzione è considerato come un intervallo valutabile, cioè viene fornito un limite superiore e un limite inferiore in modo simile a una distribuzione di probabilità classica,

^a Il termine “degree of belief” è stato tradotto con “grado di convinzione” invece di “grado di fiducia” per evitare la confusione con “livello di fiducia”.

- per ottenere l'incertezza composta dai contributi all'incertezza basati sul "grado di convinzione" si applicano le stesse regole di calcolo come per gli scarti tipo derivati da altri metodi.

7.15. Significatività dello scostamento sistematico

7.15.1. È un requisito generale della GUM [H.2] che tutti gli effetti sistematici noti e significativi siano corretti.

7.15.2. Per decidere se uno scostamento sistematico noto può ragionevolmente essere trascurato, si raccomanda l'approccio che segue:

- i) stimare l'incertezza composta senza considerare lo scostamento sistematico pertinente;
- ii) confrontare lo scostamento sistematico con l'incertezza composta;
- iii) se lo scostamento sistematico non è significativo in confronto all'incertezza composta, esso può essere trascurato;

iv) se lo scostamento sistematico è significativo in confronto all'incertezza composta, sono necessarie ulteriori azioni, quali ad esempio:

- eliminare o correggere per lo scostamento sistematico, tenendo in debito conto l'incertezza della correzione;
- riportare lo scostamento sistematico osservato e la sua incertezza in aggiunta al risultato.

NOTA: Se per convenzione uno scostamento sistematico noto non viene corretto, il metodo dovrebbe essere considerato empirico (si veda il paragrafo 7.8).

8. Fase 4. Calcolo dell'incertezza composta

8.1. Incertezze tipo

8.1.1. Tutti i contributi all'incertezza, prima di essere combinati, devono essere espressi come incertezze tipo, vale a dire come scarti tipo. Ciò potrebbe comportare una conversione da altre misure di dispersione. Le regole seguenti forniscono una guida per convertire una componente dell'incertezza in scarto tipo.

8.1.2. Se una componente dell'incertezza è stata valutata sperimentalmente dalla dispersione dei valori di misurazioni ripetute, può essere espressa direttamente come scarto tipo. Per il contributo all'incertezza in misurazioni singole, l'incertezza tipo è semplicemente lo scarto tipo osservato; per risultati che devono essere mediati, si utilizza lo **scarto tipo sperimentale della media [B.24]**.

8.1.3. Se la stima dell'incertezza deriva da risultati o dati precedenti, dovrebbe essere già espressa come scarto tipo. Tuttavia, quando viene fornito un intervallo di fiducia con un livello di fiducia (nella forma $\pm a$, per un dato livello di p in %), allora lo scarto tipo viene calcolato dividendo il valore di a per il percentile della distribuzione normale corrispondente al livello di fiducia utilizzato.

ESEMPIO

Una specifica tecnica dichiara che la lettura della bilancia è entro ± 0.2 mg con un livello di fiducia del 95%. Consultando le tabelle dei valori di p in % della distribuzione normale, l'intervallo di fiducia pari al 95% è calcolato utilizzando un valore di 1.96σ . Usando questo valore otteniamo un'incertezza tipo di $(0.2/1.96) \approx 0.1$.

8.1.4. Se i limiti $\pm a$ non sono accompagnati da un intervallo di fiducia, ma si può ritenere che i valori estremi siano verosimili, si può assumere una distribuzione rettangolare, con uno scarto tipo $a/\sqrt{3}$ (si veda Appendice E).

ESEMPIO

Un matraccio tarato di classe A da 10 ml è certificato entro un intervallo di ± 0.2 ml. L'incertezza tipo è $0.2/\sqrt{3} \approx 0.12$ ml.

8.1.5. Se i limiti $\pm a$ non sono accompagnati da un intervallo di fiducia, ma si può ritenere che i valori estremi siano poco probabili, si può assumere una distribuzione triangolare, con uno scarto tipo $a/\sqrt{6}$ (si veda Appendice E).

ESEMPIO

Un matraccio tarato di classe A da 10 ml è certificato entro un intervallo di ± 0.2 ml, ma le verifiche effettuate periodicamente in laboratorio indicano che i valori estremi sono rari. L'incertezza tipo è $0.2/\sqrt{6} \approx 0.08$ ml.

8.1.6. Se si deve fare una stima basata su un giudizio personale, può essere possibile stimare la componente direttamente come scarto tipo. Se questo non è possibile si deve fare una stima del massimo scarto che si può ragionevolmente verificare in pratica (escludendo le vere e proprie sviste). Se si ritiene che un valore minore sia considerevolmente più probabile, si deve trattare questa stima come se rappresentasse una distribuzione triangolare. Se non ci sono ragioni per ritenere che un errore piccolo sia più probabile di un errore grande, la stima deve essere trattata come se rappresentasse una distribuzione rettangolare.

8.1.7. I fattori di conversione [in scarti tipo] per le funzioni di distribuzione più comunemente utilizzate sono fornite nell'Appendice E.1.

8.2. Incertezza tipo composta

8.2.1. Dopo aver stimato le singole componenti dell'incertezza, o gruppi di componenti, e averle espresse come incertezze tipo, la fase successiva è quella di calcolare l'incertezza tipo composta utilizzando una delle procedure descritte sotto.

8.2.2. La relazione generale tra l'incertezza tipo composta $u_c(y)$ di un valore y e l'incertezza di parametri indipendenti x_1, x_2, \dots, x_n dai quali essa dipende è:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} *$$

dove $y(x_1, x_2, \dots)$ è una funzione di una serie di parametri x_1, x_2, \dots , c_i è un coefficiente di sensibilità definito come $c_i = \partial y / \partial x_i$, ossia il differenziale parziale di y rispetto a x_i , e $u(y, x_i)$ denota l'incertezza in y dovuta all'incertezza in x_i . Il contributo di ciascuna variabile $u(y, x_i)$ è proprio il quadrato dell'incertezza associata, espressa come scarto tipo, moltiplicato per il quadrato del coefficiente di sensibilità pertinente. Questi coefficienti di sensibilità descrivono come il valore di y si modifica al variare dei parametri x_1, x_2 , ecc.

* La GUM usa la forma più breve $u_i(y)$ invece di $u(y, x_i)$

NOTA: I coefficienti di sensibilità possono essere valutati direttamente mediante un esperimento; questo assume particolare importanza se non esiste una descrizione matematica affidabile della relazione.

8.2.3. Se le variabili non sono indipendenti, la relazione è più complessa:

$$u(y(x_i, x_j, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k \cdot u(x_i, x_k)}$$

dove $u(x_i, x_k)$ è la covarianza tra x_i e x_k e c_i e c_k sono i coefficienti di sensibilità come descritti e calcolati in 8.2.2. La covarianza è legata al coefficiente di correlazione r_{ik} da

$$u(x_i, x_k) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}$$

dove $-1 \leq r_{ik} \leq 1$.

8.2.4. Queste procedure generali si applicano se le incertezze sono collegate sia a singoli parametri, sia ad un insieme di parametri, sia all'intero metodo. Tuttavia, quando il contributo all'incertezza è associato all'intera procedura, di solito è espresso come un effetto sul risultato finale. In tali casi, o quando l'incertezza su un parametro è espressa direttamente in termini del suo effetto su y , il coefficiente di sensibilità $\partial y / \partial x_i$ è uguale a 1.0.

ESEMPIO

Un risultato di 22 mg l⁻¹ ha uno scarto tipo misurato di 4.1 mg l⁻¹. L'incertezza tipo $u(y)$ associata con la precisione in queste condizioni è 4.1 mg l⁻¹. Il modello implicito per la misurazione, trascurando per chiarezza altri fattori, è:

$$y = (\text{Risultato calcolato}) + \epsilon$$

dove ϵ rappresenta l'effetto della variazione casuale nelle condizioni di misurazione. Di conseguenza $\partial y / \partial \epsilon$ è uguale a 1.0.

8.2.5. Ad eccezione del caso sopra indicato, quando il coefficiente di sensibilità è uguale a 1, e per i casi speciali dati nella Regola 1 e nella Regola 2 (riportate nel seguito), devono essere utilizzati o la procedura generale, che richiede la generazione di differenziali parziali, o l'equivalente numerico. L'Appendice E fornisce i dettagli di un metodo numerico, suggerito da Kragten [H.12], che utilizza un foglio di calcolo elettronico per fornire l'incertezza tipo composta a partire da incertezze tipo immesse e da un modello noto della misurazione. Si raccomanda di usare questo metodo, o altri che utilizzino programmi di calcolo appropriati, in tutti i casi tranne i più semplici.

8.2.6. In alcuni casi le espressioni per la composizione delle incertezze si riducono a formule molto più semplici. Qui vengono indicate due semplici regole per la composizione delle incertezze tipo.

Regola 1

Per modelli che comprendono solo somme o differenze di grandezze, ad esempio $y=(p+q+r+\dots)$, l'incertezza tipo composta $u_c(y)$ è data da:

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

Regola 2

Per modelli che comprendono solo quozienti o prodotti di grandezze, ad esempio $y=(p \times q \times r \dots)$ o $y=p / (q \times r \times \dots)$, l'incertezza tipo composta $u_c(y)$ è data da:

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

dove $(u(p)/p)$ ecc. sono le incertezze dei singoli parametri espresse come scarti tipo relativi.

NOTA La sottrazione è trattata come l'addizione, e la divisione allo stesso modo della moltiplicazione.

8.2.7. Per la composizione dei contributi all'incertezza, è molto più conveniente scomporre i modelli matematici originali in espressioni che consistano solamente di operazioni riconducibili a una delle regole sopra descritte. Per esempio, l'espressione:

$$(o + p) / (q + r)$$

può essere separata nei due elementi $(o+p)$ e $(q+r)$. L'incertezza per ciascuno di essi può essere calcolata utilizzando la Regola 1; queste incertezze parziali possono poi essere composte utilizzando la Regola 2 per dare l'incertezza tipo composta.

8.2.8. I seguenti esempi illustrano l'uso delle regole date sopra:

ESEMPIO 1

$y = (p - q + r)$. I valori sono $p=5.02$, $q=6.45$ e $r=9.04$ con incertezze tipo $u(p)=0.13$, $u(q)=0.05$ e $u(r)=0.22$.

$$y = 5.02 - 6.45 + 9.04 = 7.61$$

$$u(y) = \sqrt{0.13^2 + 0.05^2 + 0.22^2} = 0.26$$

ESEMPIO 2

$y = (op/qr)$. I valori sono $o=2.46$, $p=4.32$, $q=6.38$ e $r=2.99$, con incertezze tipo $u(o)=0.02$, $u(p)=0.13$, $u(q)=0.11$ e $u(r)=0.07$.

$$y = (2.46 \times 4.32) / (6.38 \times 2.99) = 0.56$$

$$u(y) = 0.56 \times \sqrt{\left(\frac{0.02}{2.46}\right)^2 + \left(\frac{0.13}{4.32}\right)^2 + \left(\frac{0.11}{6.38}\right)^2 + \left(\frac{0.07}{2.99}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(y) = 0.56 \times 0.043 = 0.024$$

8.2.9. Vi sono molti casi in cui l'entità delle componenti dell'incertezza varia con la concentrazione dell'analita. Per esempio, le incertezze sui recuperi possono essere più piccole per alte concentrazioni di materiale, o i segnali spettroscopici possono variare casualmente su una scala approssimativamente proporzionale all'intensità (coefficiente di variazione costante). In questi casi, è importante prendere in considerazione le variazioni dell'incertezza tipo composta con la concentrazione dell'analita. Gli approcci possibili includono:

- restringere il campo di applicazione della procedura specificata o la stima dell'incertezza ad un piccolo intervallo di concentrazioni di analita;
- fornire una stima dell'incertezza in termini di Scarto Tipo Relativo (STR);
- stabilire esplicitamente la relazione tra l'incertezza e la concentrazione e quindi, in base ad essa, determinare di nuovo l'incertezza di un dato risultato.

L'Appendice E4 fornisce ulteriori informazioni su questi aspetti.

8.3. Incertezza estesa

8.3.1. La fase finale è quella di moltiplicare l'incertezza tipo composta per un fattore di copertura scelto, in modo da ottenere l'incertezza estesa. L'incertezza estesa fornisce un intervallo tale da comprendere, presumibilmente, una grande frazione della distribuzione di valori che possono essere ragionevolmente attribuiti al misurando.

8.3.2. Nello scegliere un valore per il fattore di copertura k devono essere considerati vari aspetti, fra cui:

- livello di fiducia richiesto
- informazioni disponibili sulle distribuzioni sottostanti
- eventuali informazioni sul numero di valori utilizzati per stimare gli effetti casuali (si veda il paragrafo 8.3.3).

8.3.3. Nella maggior parte dei casi il valore raccomandato per k è uguale a 2. Tuttavia, questo valore di k potrebbe essere insufficiente se l'incertezza composta è basata su osservazioni statistiche con un numero relativamente piccolo di gradi di libertà (grosso modo meno di sei). La scelta di k quindi dipende dal numero effettivo di gradi di libertà.

8.3.4. Se l'incertezza tipo composta è dominata da un singolo contributo con un numero di gradi di libertà minore di sei, si raccomanda che k sia posto uguale al valore del t di Student nel caso bilaterale per il numero di gradi di libertà associati con quel contributo, e per il livello di fiducia richiesto (normalmente il 95%). La Tabella 1 (pagina 28) dà una breve lista di valori per t .

ESEMPIO:

Un'incertezza tipo composta per un'operazione di pesata include i contributi $u_{\text{tar}}=0.01$ mg derivante dall'incertezza della taratura e $s_{\text{oss}}=0.08$ mg ottenuta come scarto tipo di cinque osservazioni ripetute. L'incertezza tipo composta u_c è uguale a $\sqrt{0.01^2 + 0.08^2} = 0.081$ mg.

Essa è chiaramente dominata dal contributo della ripetibilità s_{oss} che è basato su cinque osservazioni, dando $5-1=4$ gradi di libertà. k quindi è basato sul t di Student. Dalle tabelle il valore di t nel caso bilaterale per quattro gradi di libertà e il livello di fiducia del 95% è 2.8; di conseguenza k è posto uguale a 2.8 e l'incertezza estesa $U=2.8 \times 0.081=0.23$ mg.

8.3.5. La GUM [H.2] fornisce ulteriori indicazioni sulla scelta di k quando per stimare grandi effetti casuali viene utilizzato un piccolo numero di misurazioni e dovrebbe essere consultata quando si valutano i gradi di libertà nei casi in cui parecchi contributi siano significativi.

8.3.6. Se le distribuzioni di interesse sono normali, un fattore di copertura di 2 (oppure scelto in accordo ai paragrafi 8.3.3.-8.3.5. utilizzando un livello di fiducia del 95%) dà luogo ad un intervallo che contiene approssimativamente il 95% della distribuzione dei valori. In assenza di una conoscenza delle distribuzioni di interesse, non si dovrebbe considerare questo intervallo come corrispondente ad un intervallo di fiducia del 95%.

Tabella 1: t di Student per un livello di fiducia del 95% (caso del test bilaterale)

Gradi di libertà v	t
1	12.7
2	4.3
3	3.2
4	2.8
5	2.6
6	2.5

9. Dichiarazione dell'incertezza

9.1. Generalità

9.1.1. Le informazioni necessarie per riportare il risultato di una misurazione dipendono dall'uso che se ne deve fare. I principi ai quali fare riferimento sono:

- presentare informazioni sufficienti a permettere che il risultato possa essere nuovamente valutato se si rendono disponibili nuovi dati o informazioni
- è preferibile commettere l'errore di fornire troppe informazioni piuttosto che troppo poche.

9.1.2. Se i dettagli di una misurazione, compreso il modo in cui è stata determinata l'incertezza, si basano su documenti pubblicati, è imperativo che tali documenti siano tenuti aggiornati e siano coerenti con i metodi in uso.

9.2. Informazioni necessarie

9.2.1. Un rapporto completo sul risultato di misura dovrebbe includere, o riferirsi a, documentazione contenente:

- una descrizione dei metodi utilizzati per calcolare il risultato di una misurazione e la sua incertezza dalle osservazioni sperimentali e dai dati d'ingresso;
- i valori e le fonti di tutte le correzioni e le costanti utilizzate sia nei calcoli sia nell'analisi dell'incertezza;
- un elenco di tutte le componenti dell'incertezza e la documentazione completa di come ciascuna sia stata valutata.

9.2.2. I risultati e le analisi dovrebbero essere presentati in modo che le fasi più importanti possano essere seguite prontamente e i calcoli dei risultati possano essere, se necessario, ripetuti.

9.2.3. Se è richiesto un rapporto dettagliato che includa valori di ingresso intermedi, il rapporto dovrebbe:

- fornire ogni valore di ingresso, la sua incertezza tipo e una descrizione di come è stato ottenuto;
- fornire la relazione tra il risultato e il valore di ingresso e tutte le derivate parziali, covarianze o coefficienti di correlazione utilizzati per tener conto degli effetti di correlazione;

- dichiarare il numero di gradi di libertà stimati per l'incertezza tipo di ciascun valore di ingresso (metodi per stimare i gradi di libertà sono forniti nella GUM [H.2]).

NOTA: Se la relazione funzionale è estremamente complessa o non esiste in modo esplicito (per esempio, potrebbe esistere solo come programma per elaboratore), la relazione dovrebbe essere descritta in termini generali o mediante citazione di appropriati riferimenti. In tali casi deve essere chiaro come sono stati ottenuti il risultato e la sua incertezza.

9.2.4. Quando si riportano i risultati di analisi di routine, può essere sufficiente dichiarare soltanto il valore dell'incertezza estesa e il valore di k .

9.3. Dichiarazione dell'incertezza tipo

9.3.1. Quando l'incertezza è espressa come incertezza tipo composta u_c (cioè come un singolo scarto tipo), si consiglia la seguente forma:

“(Risultato): x (unità) [con una] incertezza tipo di u_c (unità) [dove l'incertezza tipo è quella definita nell'International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, 2nd ed., ISO 1993 e corrisponde a 1 scarto tipo.]”

NOTA L'uso del simbolo \pm non è consigliato quando si usa l'incertezza tipo poiché il simbolo è comunemente associato con intervalli corrispondenti ad alti livelli di fiducia.

I termini posti fra parentesi quadre possono essere omissi oppure abbreviati in modo appropriato.

ESEMPIO:

Azoto totale: 3.52 % m/m

Incetezza tipo: 0.07 % m/m*

* L'incetezza tipo corrisponde ad 1 scarto tipo

9.4. Dichiarazione dell'incertezza estesa

9.4.1. Se non richiesto diversamente, il risultato x dovrebbe essere dichiarato insieme con l'incertezza estesa U calcolata utilizzando il fattore di copertura $k=2$ (o come descritto nel paragrafo 8.3.3). Si consiglia la seguente forma:

“(Risultato): $(x \pm U)$ (unità)

[dove] l'incetezza riportata è [l'incetezza estesa come definita nell'International Vocabulary of

Basic and General Terms in Metrology, 2nd ed., ISO 1993] calcolata utilizzando un fattore di copertura pari a 2 [che fornisce un livello di fiducia approssimativamente del 95%]”

I termini posti fra parentesi quadre possono essere omessi oppure abbreviati in modo appropriato. Il fattore di copertura dichiarato dovrebbe, naturalmente, corrispondere a quello effettivamente usato.

ESEMPIO:

Azoto totale: $(3.52 \pm 0.14) \% \text{ m/m}^*$

* L'incertezza riportata è l'incertezza estesa calcolata utilizzando un fattore di copertura pari a 2 che dà un livello di fiducia approssimativamente del 95%.

9.5. Espressione numerica dei risultati

9.5.1. I valori numerici del risultato e la sua incertezza non dovrebbero essere espressi con un numero di cifre eccessivo. Se si fornisce l'incertezza estesa U o un'incertezza tipo u , è raramente necessario indicare più di due cifre significative per l'incertezza. I risultati dovrebbero essere arrotondati in modo da essere coerenti con l'incertezza dichiarata.

9.6. Conformità a limiti

9.6.1. 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 ciascuna valutazione dovrebbero essere presi in considerazione entrambi i fattori. I paragrafi seguenti forniscono esempi di pratiche correnti.

9.6.2. Supponendo che i limiti siano stati stabiliti senza tener conto dell'incertezza, si possono verificare quattro situazioni nel caso di conformità ad un limite superiore (vedi Figura 2):

- i) il risultato più l'incertezza estesa supera il valore limite.
- ii) il risultato supera il valore limite di meno dell'incertezza estesa.
- iii) il risultato è al di sotto del valore limite di meno dell'incertezza estesa.
- iv) il risultato più l'incertezza estesa è inferiore al valore limite.

Il caso i) è normalmente interpretato come una chiara dimostrazione di non conformità. Il caso iv) è normalmente interpretato come dimostrazione di conformità. I casi ii) e iii) richiederanno normalmente valutazioni *ad hoc* eventualmente in base ad accordi con l'utilizzatore dei dati. Analoghe argomentazioni si applicano nel caso di conformità con un limite inferiore.

9.6.3. Se è noto, o si ritiene, che i limiti siano stati stabiliti tenendo conto dell'incertezza, un ragionevole giudizio di conformità può essere emesso solo conoscendone il valore. Fa eccezione il caso in cui la conformità viene stabilita per confronto con un metodo dichiarato che opera in circostanze definite. In questo caso vi è l'assunto implicito che l'incertezza, o almeno la riproducibilità del metodo, sia abbastanza piccola da essere trascurata per scopi pratici. In questo caso, e purché siano in atto misure adeguate di controllo della qualità, la conformità è di solito valutata solo in base al valore del risultato specifico. Una dichiarazione in tal senso deve essere presente in ogni norma che adotti questo approccio.

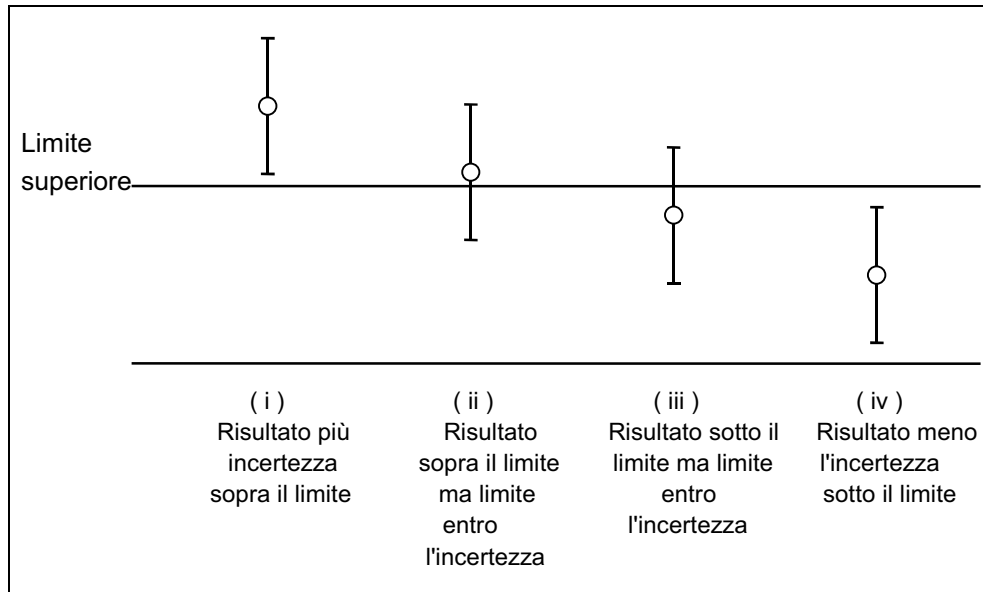


Figura 2: Incertezza e conformità ai limiti

Appendice A. Esempi

Introduzione

Introduzione generale

Questi esempi illustrano come le tecniche per la valutazione dell'incertezza, descritte nei capitoli 5-7, possano essere applicate ad alcune analisi chimiche tipiche. Tutti gli esempi seguono la procedura indicata nel diagramma di flusso (Figura 1 a pagina 12). Le fonti d'incertezza sono identificate e indicate in un diagramma di causa-effetto (si veda l'Appendice D). Ciò aiuta a evitare di contare più volte le fonti e a raggruppare le componenti il cui effetto può essere stimato cumulativamente. Gli esempi 1-6 illustrano l'uso del metodo del foglio elettronico dell'Appendice E.2 per il calcolo delle incertezze composte a partire dai contributi calcolati $u(y, x_i)$.*

Gli esempi 1-6 hanno un sommario introduttivo, che fornisce uno schema del metodo analitico, una tabella delle fonti d'incertezza e dei loro rispettivi contributi, un confronto grafico fra i differenti contributi e l'incertezza composta.

Gli esempi 1-3 illustrano la valutazione dell'incertezza mediante la quantificazione separata dell'incertezza dovuta a ciascuna fonte. Ciascun esempio fornisce un'analisi dettagliata dell'incertezza associata con la misura di volumi per mezzo di vetreria tarata e con la misura di masse per differenza. L'analisi dettagliata ha uno scopo illustrativo e non deve essere presa come una regola generale riguardo al livello di dettaglio richiesto o all'approccio da utilizzare. Per molte analisi, l'incertezza associata con queste operazioni non sarà significativa e non sarà necessaria una valutazione così dettagliata. Dovrebbe essere sufficiente usare valori tipici per tali operazioni tenendo conto dei valori effettivi delle masse e dei volumi utilizzati.

Esempio A1

Nell'esempio A1 viene trattato il caso molto semplice della preparazione di una soluzione a titolo noto di cadmio in HNO_3 per la taratura in spettrometria di assorbimento atomico. Lo scopo è di mostrare come valutare le componenti dell'incertezza collegate a semplici operazioni di misure di volume e di massa e come combinare queste componenti per determinare l'incertezza globale.

* Il paragrafo 8.2.2 spiega la teoria per il calcolo dei contributi $u(y, x_i)$.

Esempio A2

In questo esempio viene trattata la preparazione di una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) titolata con il materiale di riferimento titrimetrico ftalato di potassio acido (*potassium hydrogen phthalate*, KHP). È inclusa la valutazione dell'incertezza su semplici misure di volume e di massa, come descritto nell'esempio A1, ma si esamina anche l'incertezza associata con la titolazione.

Esempio A3

L'esempio A3 amplia l'esempio A2 includendo la titolazione di una soluzione di HCl con la soluzione di NaOH dell'esempio A2.

Esempio A4

Questo esempio illustra l'uso di dati ricavati dalla validazione interna del metodo, come descritto nel paragrafo 7.7, e fa vedere come questi dati possano essere usati per valutare l'incertezza dovuta all'effetto combinato di varie fonti. Esso mostra inoltre come valutare l'incertezza associata con lo scostamento sistematico del metodo.

Esempio A5

Questo esempio illustra come valutare l'incertezza sui risultati ottenuti usando un metodo "empirico" condiviso per misurare la quantità di metalli pesanti rilasciati da materiali ceramici sottoposti ad una procedura definita, come descritto nei paragrafi 7.2-7.8. Lo scopo è mostrare come, in assenza di dati di studi collaborativi o di studi di robustezza, è necessario considerare l'incertezza dovuta agli intervalli, ammessi nella definizione del metodo, per i vari parametri (per esempio la temperatura, il tempo di attacco e la forza dell'acido). Questo processo risulta notevolmente semplificato quando siano disponibili dati di studi collaborativi, come è mostrato nell'esempio successivo.

Esempio A6

Il sesto esempio consiste nella stima dell'incertezza per la determinazione di fibra grezza in mangimi. Poiché l'analita è definito solo dal metodo condiviso, il metodo è empirico. In questo caso, poiché erano disponibili i risultati di uno studio collaborativo, del controllo della qualità interno e dati dalla letteratura, è stato possibile utilizzare l'approccio descritto nel paragrafo 7.6. Gli studi interni al laboratorio verificano che le prestazioni del metodo siano quelle previste in base allo studio collaborativo. L'esempio mostra come

l'uso di dati di studi collaborativi, confermati da verifiche interne delle prestazioni del metodo, possa ridurre sostanzialmente il numero di contributi necessari in queste circostanze per elaborare una stima dell'incertezza.

Esempio A7

L'esempio fornisce una descrizione dettagliata della valutazione dell'incertezza della misurazione del contenuto di piombo in un campione d'acqua

mediante spettrometria di massa con diluizione isotopica (IDMS). Oltre a identificare le possibili fonti d'incertezza e a quantificarle con metodi statistici, l'esempio indica come sia anche necessario includere la valutazione di componenti basata sul giudizio professionale come descritto nel paragrafo 7.14. L'uso del giudizio professionale, come descritto nella GUM [H.2], è un caso speciale di stima di Categoria B.

Esempio A1: Preparazione di una soluzione per taratura a titolo noto

Sommario

Obiettivo

Preparare, a partire da un metallo (cadmio) di elevata purezza, una soluzione per taratura a titolo noto con una concentrazione di circa 1000 mg l⁻¹.

Procedimento di misurazione

La superficie del metallo di elevata purezza viene pulita per rimuovere qualsiasi traccia di ossido. Successivamente il metallo viene pesato e poi solubilizzato con acido nitrico in un matraccio tarato. I passaggi del procedimento sono indicati nel seguente diagramma di flusso.

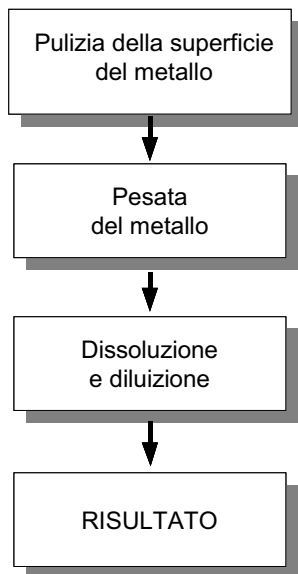


Figura A1.1: Preparazione della soluzione a titolo noto di cadmio

Misurando

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \text{ [mg l}^{-1}\text{]}$$

dove

c_{Cd} :concentrazione della soluzione per taratura a titolo noto [mg l⁻¹]

1000 :fattore di conversione da [ml] a [l]

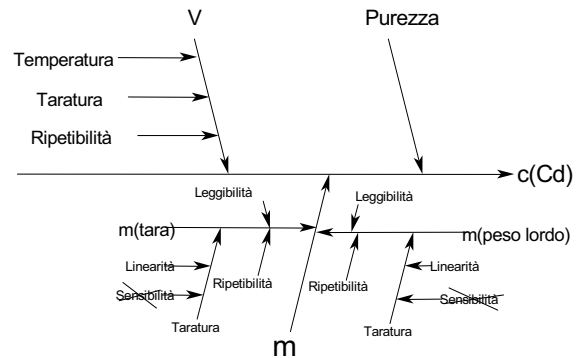
m :massa del metallo di elevata purezza [mg]

P :purezza del metallo espressa come frazione in massa

V :volume della soluzione per taratura a titolo noto [ml]

Identificazione delle fonti d'incertezza

Le fonti d'incertezza che intervengono sono illustrate nel seguente diagramma di causa-effetto:



Quantificazione delle componenti dell'incertezza

I valori delle grandezze e le loro incertezze sono riportati nella Tabella A1.1.

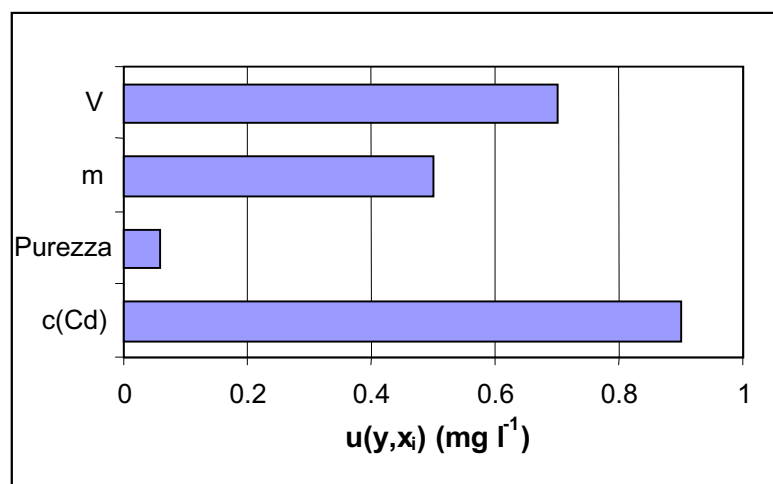
Incertezza tipo composta

L'incertezza tipo composta per la preparazione di una soluzione per taratura a titolo noto a concentrazione di Cd pari a 1002.7 mg l⁻¹ è 0.9 mg l⁻¹.

I diversi contributi sono riportati in grafico nella Figura A1.2.

Tabella A1.1: Valori e incertezze

	Descrizione	Valore	Incetenza tipo	Incetenza tipo relativa $u(x)/x$
P	Purezza del metallo	0.9999	0.000058	0.000058
m	Massa del metallo	100.28 mg	0.05 mg	0.0005
V	Volume del matraccio	100.0 ml	0.07 ml	0.0007
c_{Cd}	Concentrazione della soluzione a titolo noto	1002.7 mg l ⁻¹	0.9 mg l ⁻¹	0.0009



I valori di $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ sono presi dalla Tabella A1.3

Figura A1.2: Contributi all'incertezza nella preparazione di una soluzione a titolo noto di cadmio

Esempio A1: Preparazione di una soluzione per taratura a titolo noto. Discussione dettagliata

A1.1 Introduzione

Nel primo esempio introduttivo viene discussa la preparazione di una soluzione a titolo noto per la taratura in spettrometria di assorbimento atomico (AAS), a partire dal metallo di elevata purezza (in questo esempio $\approx 1000 \text{ mg l}^{-1}$ di Cd in HNO_3 diluito). Anche se l'esempio non riguarda una misurazione analitica completa, l'uso di soluzioni per taratura a titolo noto è parte integrante di quasi tutte le determinazioni, poiché le moderne misure analitiche di routine sono misure relative, che necessitano di un campione (di misura) per garantire la loro riferibilità al Sistema Internazionale (SI).

A1.2 Fase 1: Specificazione del misurando

L'obiettivo della prima fase è scrivere una chiara definizione di cosa debba essere misurato. Questa definizione include una descrizione della preparazione della soluzione per taratura a titolo noto e della relazione matematica tra il misurando e i parametri da cui esso dipende.

Procedimento

I dettagli per la preparazione di una soluzione a titolo noto sono di solito forniti dalla Procedura Operativa. La preparazione consiste nelle operazioni descritte di seguito.

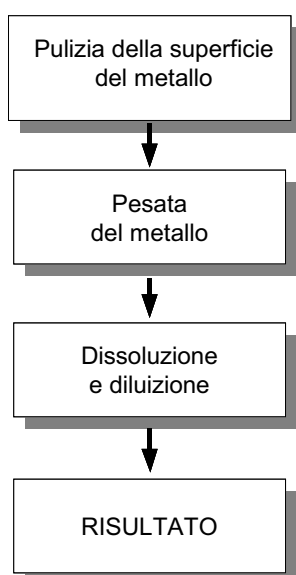


Figura A1.3: Preparazione di una soluzione per taratura a titolo noto di cadmio

Le singole operazioni sono:

- i) La superficie del metallo di elevata purezza viene trattata con una miscela di acidi per rimuovere completamente la contaminazione da ossido. Il metodo per la pulizia è indicato dalla casa produttrice del metallo ed è necessario applicarlo per ottenere la purezza dichiarata sul certificato.
- ii) Il matraccio tarato (100 ml) viene pesato prima e dopo l'introduzione del metallo puro. La bilancia usata ha una risoluzione di 0.01 mg.
- iii) 1 ml di acido nitrico (65% m/m) e 3 ml di acqua deionizzata vengono aggiunti al matraccio per solubilizzare il cadmio (circa 100 mg pesati accuratamente). Successivamente il matraccio viene riempito con acqua deionizzata fino al segno e la soluzione viene mescolata invertendo il matraccio per almeno trenta volte.

Calcoli:

Il misurando in questo esempio è la concentrazione della soluzione per taratura a titolo noto, che dipende dalla pesata del metallo di elevata purezza (Cd), dalla sua purezza e dal volume del liquido in cui è disciolto. La concentrazione è data da:

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \text{ mg l}^{-1}$$

dove

c_{Cd} :concentrazione della soluzione per taratura a titolo noto [mg l^{-1}]

1000 :fattore di conversione da [ml] a [l]

m :massa del metallo di elevata purezza [mg]

P :purezza del metallo espressa come frazione in massa

V :volume della soluzione per taratura a titolo noto [ml]

A1.3 Fase 2: Identificazione e analisi delle fonti d'incertezza

Lo scopo di questa seconda fase è di elencare tutte le fonti d'incertezza per ciascuno dei parametri che incidono sul valore del misurando.

Purezza (P)

La purezza del metallo (Cd) è dichiarata nel certificato del produttore come $99.99 \pm 0.01\%$. P è quindi 0.9999 ± 0.0001 . Questo valore dipende dall'efficacia del procedimento di pulizia della superficie del metallo di elevata purezza. Se il procedimento descritto dal produttore viene seguito fedelmente, non è necessario aggiungere al valore dato nel certificato alcuna ulteriore incertezza dovuta alla contaminazione della superficie da parte dell'ossido. Non sono disponibili informazioni sul fatto che la dissoluzione del metallo sia del 100%. Quindi si deve verificare, ripetendo l'esperimento di preparazione, che questo contributo possa essere trascurato.

Massa (m)

Il secondo passaggio della preparazione comprende la pesata del metallo di elevata purezza. Si devono preparare 100 ml di una soluzione di Cd alla concentrazione di 1000 mg l^{-1} .

La massa del Cd si determina con una bilancia tarata che fornisce: $m = 0.10028 \text{ g}$

La documentazione del produttore identifica tre fonti d'incertezza per la pesata: la ripetibilità; la leggibilità (risoluzione digitale) della scala della bilancia; il contributo dovuto all'incertezza nella funzione di taratura della scala. Questa funzione di taratura ha due potenziali fonti d'incertezza, identificate come la sensibilità della bilancia e la sua linearità. La sensibilità può essere trascurata perché la massa è determinata per differenza sulla stessa bilancia in un intervallo molto ristretto.

NOTA: La correzione per la spinta dell'aria non viene considerata perché tutti i risultati delle pesate sono espressi sulla base del valore convenzionale delle pesate in aria [H.19]. Le incertezze rimanenti sono troppo piccole per essere considerate. Si veda anche la Nota 1, Appendice G.

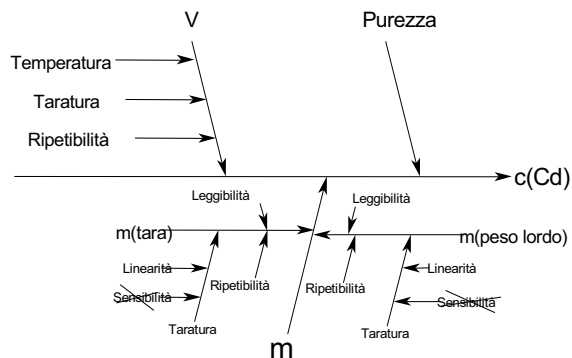
Volume (V)

Il volume della soluzione contenuta nel matraccio tarato risente di tre principali fonti d'incertezza:

- l'incertezza del volume certificato del matraccio;
- la variazione nel riempire il matraccio al segno;
- l'eventuale differenza tra le temperature del matraccio e della soluzione e la temperatura alla quale il volume del matraccio è stato tarato.

Questi effetti e la loro influenza sono mostrati in un diagramma di causa-effetto in Figura A1.4 (si veda l'Appendice D per la descrizione).

Figura A1.4: Incertezze nella preparazione di una soluzione a titolo noto di Cd

**A1.4 Fase 3: Quantificazione delle componenti dell'incertezza**

Nella fase 3 l'entità di ogni potenziale fonte d'incertezza identificata viene o misurata direttamente o stimata utilizzando risultati sperimentali precedenti o derivata da principi teorici.

Purezza (P)

La purezza del Cd è fornita dal certificato come 0.9999 ± 0.0001 . Poiché non si hanno ulteriori informazioni sul valore dell'incertezza, si ipotizza una distribuzione rettangolare. Per ottenere l'incertezza tipo $u(P)$ il valore 0.0001 deve essere diviso per $\sqrt{3}$ (si veda l'Appendice E1.1)

$$u(P) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058$$

Massa (m)

L'incertezza associata con la massa del cadmio è stimata pari a 0.05 mg, usando i dati del certificato di taratura e le raccomandazioni del produttore per la stima dell'incertezza. Questa stima tiene conto dei tre contributi identificati precedentemente (si veda il paragrafo A1.3).

NOTA: I calcoli dettagliati per le incertezze sulla massa possono essere molto complicati ed è importante far riferimento alla documentazione fornita dal produttore quando le incertezze sulla massa sono preponderanti. In questo esempio i calcoli sono omessi per chiarezza.

Volume (V)

Il volume ha tre principali fonti d'incertezza: la taratura, la ripetibilità e gli effetti della temperatura.

- Taratura:** Il produttore dichiara per il matraccio un volume di $100 \text{ ml} \pm 0.1 \text{ ml}$ misurato ad una temperatura di $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Il valore dell'incertezza è dato senza specificare un intervallo di fiducia o il tipo di distribuzione. In questo caso l'incertezza

tipo si calcola assumendo una distribuzione triangolare:

$$\frac{0.1 \text{ ml}}{\sqrt{6}} = 0.04 \text{ ml}$$

NOTA: È stata scelta una distribuzione triangolare perché, in un processo di produzione efficace, il valore nominale è più probabile dei valori estremi. La distribuzione risultante è rappresentata meglio da una distribuzione triangolare che da una rettangolare.

- ii) *Ripetibilità*: l'incertezza dovuta alle variazioni nel riempimento può essere stimata da un esperimento di ripetibilità su un matraccio dello stesso tipo di quello usato. Una serie di dieci esperimenti di riempimento e pesata con un matraccio da 100 ml ha dato uno scarto tipo di 0.02 ml. Questo valore può essere usato direttamente come un'incertezza tipo.
- iii) *Temperatura*: Secondo le informazioni fornite dal produttore il matraccio è stato tarato a una temperatura di 20 °C, mentre la temperatura del laboratorio varia nell'intervallo 20 °C ± 4 °C. L'incertezza dovuta a questo effetto può essere calcolata dalla stima dell'intervallo di temperatura e dal coefficiente di dilatazione in volume. La dilatazione in volume del liquido è notevolmente maggiore di quella del matraccio, così è sufficiente considerare solo la prima. Il coefficiente di dilatazione in volume per l'acqua è $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, che porta ad una variazione di volume di:

$$\pm (100 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.084 \text{ ml}$$

L'incertezza tipo si calcola assumendo una distribuzione rettangolare per la variazione imputabile alla temperatura, ossia

$$\frac{0.084 \text{ ml}}{\sqrt{3}} = 0.05 \text{ ml}$$

I tre contributi vengono combinati per dare l'incertezza tipo $u(V)$ del volume V

$$u(V) = \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.05^2} = 0.07 \text{ ml}$$

Tabella A1.2: Valori e incertezze

Descrizione	Valore x	$u(x)$	$u(x)/x$
Purezza del metallo P	0.9999	0.000058	0.000058
Massa del metallo m (mg)	100.28	0.05 mg	0.0005
Volume del matraccio V (ml)	100.0	0.07 ml	0.0007

A1.5 Fase 4: Calcolo dell'incertezza tipo composta

c_{Cd} è data da

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \quad [\text{mg l}^{-1}]$$

I valori intermedi, le loro incertezze tipo e le loro incertezze tipo relative sono raccolte nella Tabella A1.2.

Utilizzando questi valori, la concentrazione della soluzione per taratura a titolo noto è

$$c_{Cd} = \frac{1000 \times 100.28 \times 0.9999}{100.0} = 1002.7 \text{ mg l}^{-1}$$

Per questa semplice espressione moltiplicativa, le incertezze associate a ogni componente sono composte come segue.

$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{Cd})}{c_{Cd}} &= \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.000058^2 + 0.0005^2 + 0.0007^2} \\ &= 0.0009 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_c(c_{Cd}) &= c_{Cd} \times 0.0009 = 1002.7 \text{ mg l}^{-1} \times 0.0009 \\ &= 0.9 \text{ mg l}^{-1} \end{aligned}$$

È preferibile derivare l'incertezza tipo composta ($u_c(c_{Cd})$) usando il metodo del foglio di calcolo illustrato in Appendice E, dato che esso può essere utilizzato anche per espressioni complesse. Il foglio di calcolo completato è mostrato nella Tabella A1.3.

I contributi dei diversi parametri sono illustrati in Figura A1.5. Il contributo dell'incertezza sul volume del matraccio è il più grande e quello proveniente dalle pesate è simile. L'incertezza sulla purezza del Cd praticamente non incide sull'incertezza globale.

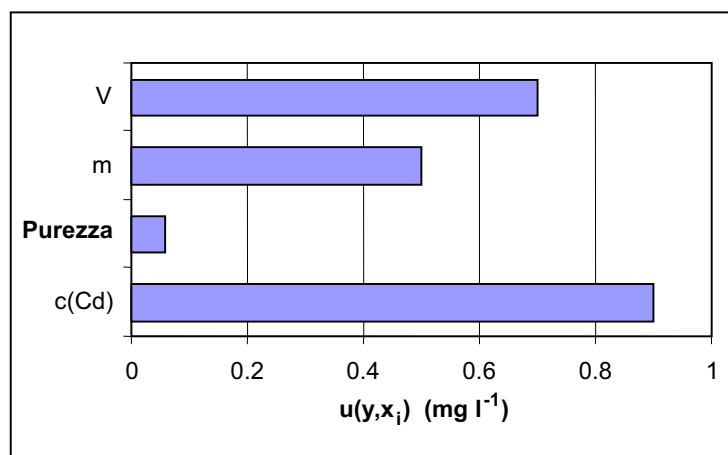
L'incertezza estesa $U(c_{Cd})$ si ottiene moltiplicando l'incertezza tipo composta per un fattore di copertura 2, come segue:

$$U(c_{Cd}) = 2 \times 0.9 \text{ mg l}^{-1} = 1.8 \text{ mg l}^{-1}$$

Tabella A1.3: Calcolo dell'incertezza con il metodo del foglio elettronico

	A	B	C	D	E
1			P	m	V
2		Valore	0.9999	100.28	100.00
3		Incetezza	0.000058	0.05	0.07
4					
5	P	0.9999	0.999958	0.9999	0.9999
6	m	100.28	100.28	100.33	100.28
7	V	100.0	100.00	100.00	100.07
8					
9	$c(\text{Cd})$	1002.69972	1002.75788	1003.19966	1001.99832
10	$u(y, x_i)$		0.05816	0.49995	-0.70140
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0.74529	0.00338	0.24995	0.49196
12					
13	$u(c(\text{Cd}))$	0.9			

I valori dei parametri vengono introdotti nella seconda riga da C2 a E2. Le loro incertezze tipo sono nella riga successiva (C3-E3). Il foglio di calcolo copia i valori da C2 e E2 nella seconda colonna da B5 a B7. Il risultato ($c(\text{Cd})$) usando questi valori è dato in B9. C5 mostra il valore di P in C2 sommato alla sua incertezza data in C3. Il risultato del calcolo usando i valori C5-C7 è dato in C9. Nelle colonne D ed E si esegue una procedura simile. I valori mostrati nella riga 10 (C10-E10) sono le differenze della riga (C9-E9) meno il valore dato in B9. Nella riga 11 (C11-E11) i valori della riga 10 (C10-E10) sono elevati al quadrato e sommati per dare il valore mostrato in B11. B13 dà l'incertezza tipo composta, che è la radice quadrata di B11.



I valori di $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ sono presi dalla Tabella A1.3

Figura A1.5: Contributi all'incertezza nella preparazione di una soluzione a titolo noto di Cd

Esempio A2: Titolazione di una soluzione di idrossido di sodio

Sommario

Obiettivo

Una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) viene titolata con il materiale di riferimento (MR) ftalato di potassio acido (KHP).

Procedimento di misurazione

Il materiale di riferimento per la titolazione (KHP) viene essiccato e pesato. Dopo la preparazione della soluzione di NaOH, la quantità pesata di KHP viene disciolta e poi titolata usando la soluzione di NaOH. I passaggi del procedimento sono mostrati nel diagramma di flusso in Figura A2.1.

Misurando

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

dove

c_{NaOH} : concentrazione della soluzione di NaOH [mol l⁻¹]

1000 : fattore di conversione da [ml] a [l]

m_{KHP} : massa del materiale di riferimento per la titolazione KHP [g]

P_{KHP} : purezza del materiale di riferimento per la titolazione, espressa come frazione in massa

M_{KHP} : massa molare di KHP [g mol⁻¹]

V_T : volume di titolazione della soluzione di NaOH [ml]

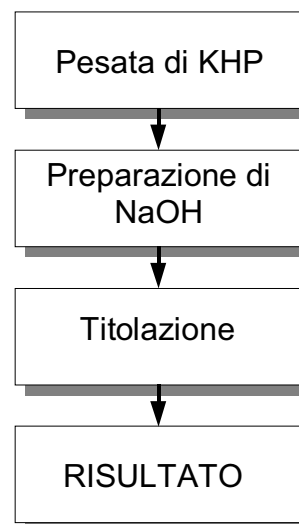


Figura A2.1: Titolazione di NaOH

Identificazione delle fonti d'incertezza:

Le fonti d'incertezza rilevanti sono illustrate nel diagramma causa-effetto in Figura A2.2.

Quantificazione delle componenti dell'incertezza

I vari contributi all'incertezza sono riportati nella Tabella A2.1, e in forma grafica in Figura A2.3. L'incertezza tipo composta per la soluzione di NaOH 0.10214 mol l⁻¹ è 0.00010 mol l⁻¹.

Tabella A2.1: Valori e incertezze nella titolazione di NaOH

	Descrizione	Valore x	Incertezza tipo u	Incertezza tipo relativa $u(x)/x$
rep	Ripetibilità	1.0	0.0005	0.0005
m_{KHP}	Massa di KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	Purezza di KHP	1.0	0.00029	0.00029
M_{KHP}	Massa molare di KHP	204.2212 g mol ⁻¹	0.0038 g mol ⁻¹	0.000019
V_T	Volume di NaOH per la titolazione con KHP	18.64 ml	0.013 ml	0.0007
c_{NaOH}	Soluzione di NaOH	0.10214 mol l ⁻¹	0.00010 mol l ⁻¹	0.00097

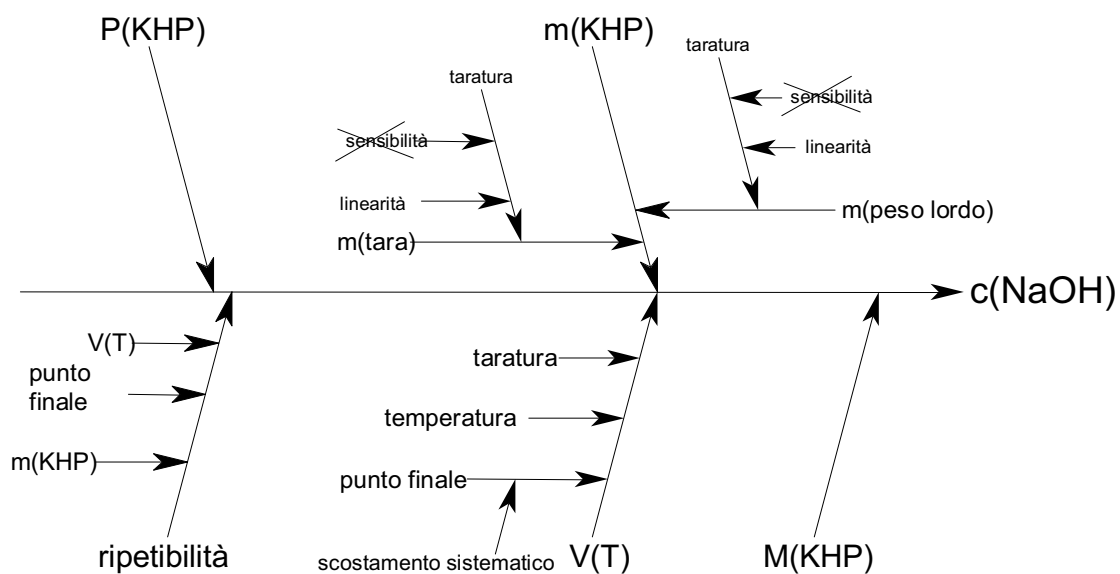
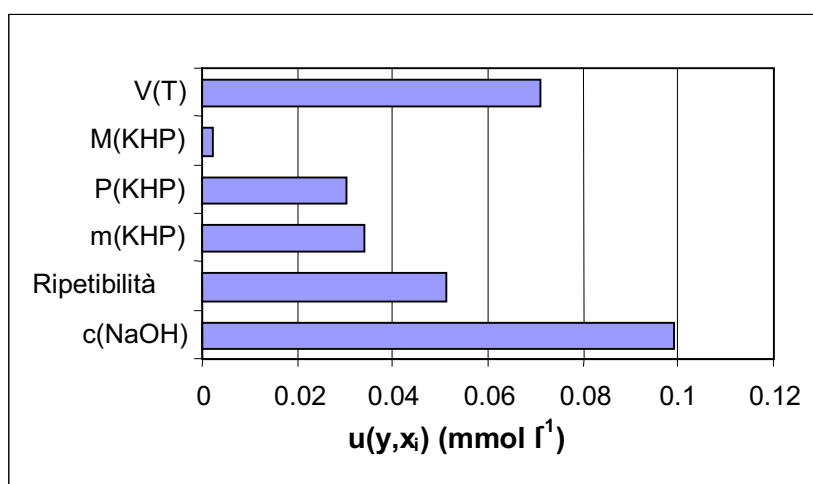


Figura A2.2: Diagramma di causa-effetto per la titolazione



I valori di $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ sono presi dalla Tabella A2.3

Figura A2.3: Contributi all'incertezza della titolazione

Esempio A2: Titolazione di una soluzione di idrossido di sodio. Discussione dettagliata

A2.1 Introduzione

In questo secondo esempio introduttivo viene discusso un esperimento per determinare la concentrazione di una soluzione di idrossido di sodio (NaOH). NaOH viene titolato con ftalato di potassio acido (KHP). Si assume che la concentrazione di NaOH sia dell'ordine di 0.1 mol l^{-1} . Il punto finale della titolazione viene determinato con un sistema di titolazione automatico che usa un elettrodo combinato per determinare l'andamento della curva di pH. La composizione strutturale del materiale di riferimento titrimetrico KHP, cioè il numero di protoni liberi rispetto al numero totale di molecole, fornisce la riferibilità al SI della concentrazione della soluzione di NaOH.

A2.2 Fase 1: Specificazione del misurando

Lo scopo della prima fase è descrivere il procedimento di misurazione. Questa descrizione consiste in un elenco delle fasi della misurazione e di una definizione matematica del misurando e dei parametri da cui esso dipende.

Procedimento

La sequenza operativa per la titolazione della soluzione di NaOH è la seguente:

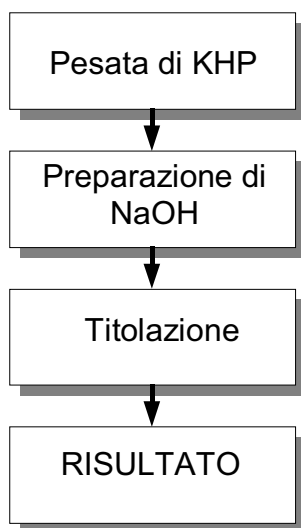


Figura A2.4: Titolazione di una soluzione di idrossido di sodio

Le singole operazioni sono:

- i) Il materiale di riferimento primario KHP viene essiccato secondo le istruzioni del fornitore.

Le istruzioni sono riportate nel catalogo del fornitore, che dichiara anche la purezza del materiale di riferimento per la titolazione (KHP) e la sua incertezza. Per un volume di titolazione approssimativo di 19 ml di una soluzione di NaOH 0.1 mol l^{-1} deve essere pesata una quantità il più possibile vicina a

$$\frac{204.2212 \times 0.1 \times 19}{1000 \times 1.0} = 0.388 \text{ g}$$

La pesata si effettua con una bilancia che apprezza 0.1 mg.

- ii) Si prepara una soluzione di NaOH 0.1 mol l^{-1} . Per preparare 1 l di soluzione è necessario pesare $\approx 4 \text{ g}$ di NaOH. Tuttavia, poiché la concentrazione della soluzione di NaOH deve essere determinata per titolazione con il materiale di riferimento primario KHP e non direttamente per calcolo, non sono necessarie informazioni sulle fonti d'incertezza associate al peso molecolare o alla massa di NaOH pesata.
- iii) La quantità pesata di KHP viene sciolta con $\approx 50 \text{ ml}$ di acqua deionizzata e poi titolata usando la soluzione di NaOH. Un sistema automatico di titolazione controlla l'aggiunta di NaOH, registra la curva del pH e determina il punto finale della titolazione dall'andamento della curva registrata.

Calcoli

Il misurando è la concentrazione della soluzione di NaOH, che dipende dalla massa di KHP, dalla sua purezza, dal suo peso molecolare e dal volume di NaOH al punto finale della titolazione

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_T} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

dove

- c_{NaOH} : concentrazione della soluzione di NaOH $[\text{mol l}^{-1}]$
- 1000 : fattore di conversione da [ml] a [l]
- m_{KHP} : massa di KHP [g]
- P_{KHP} : purezza del KHP espressa come frazione in massa
- M_{KHP} : massa molare di KHP $[\text{g mol}^{-1}]$
- V_T : volume di titolazione della soluzione di NaOH [ml]

A2.3 Fase 2: Identificazione e analisi delle fonti d'incertezza

Lo scopo di questa fase è identificare tutte le fonti d'incertezza principali e comprendere il loro effetto sul misurando e sulla sua incertezza. È stato osservato che questa è una delle fasi più difficili nella valutazione dell'incertezza delle misure analitiche, perché da una parte c'è il rischio di trascurare fonti d'incertezza, dall'altra quello di

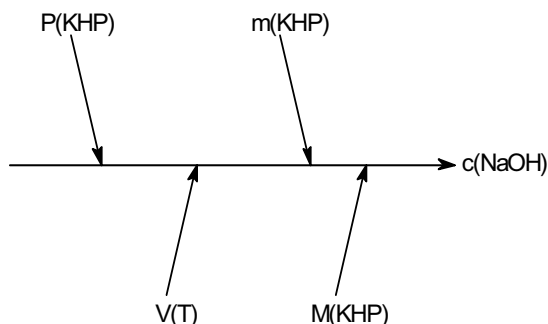


Figura A2.5: Prima fase nella preparazione di un diagramma di causa-effetto

contarle due volte. L'uso di un diagramma di causa-effetto (Appendice D) è uno dei possibili modi per impedire che questo accada. La prima fase nella preparazione del diagramma è tracciare i quattro parametri dell'equazione del misurando come rami principali.

Successivamente, si considera ogni passaggio del metodo e si aggiunge ogni ulteriore grandezza d'influenza come una componente del diagramma

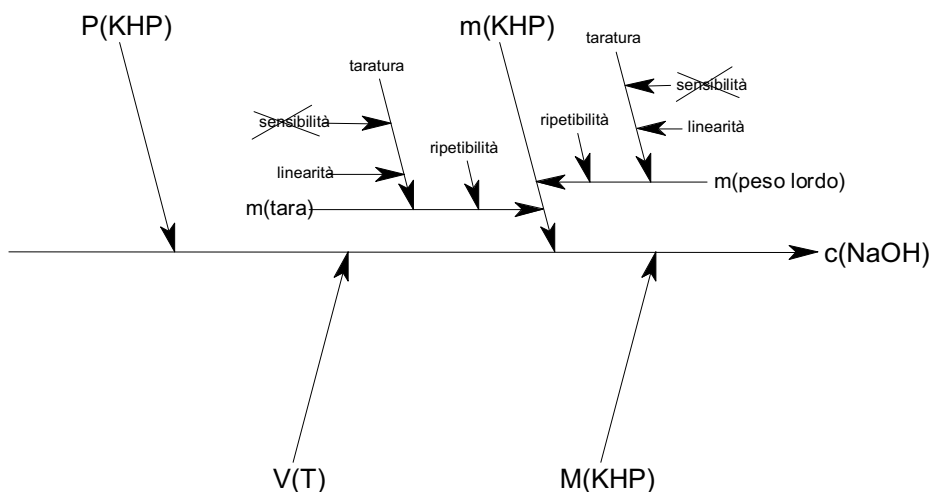


Figura A2.6: Diagramma di causa-effetto con le fonti d'incertezza per il procedimento di pesata

che si dirama da quella principale. Si continua per ogni ramo finché gli effetti divengono abbastanza remoti, cioè fino a che gli effetti sul risultato diventano trascurabili.

Massa (m_{KHP})

Per titolare la soluzione di NaOH si pesano circa 388 mg di KHP. La procedura per la pesata prevede una pesata per differenza. Ciò implica che vengano tracciati sul diagramma di causa-effetto un ramo per la determinazione della tara (m_{tara}) ed un altro ramo per il peso lordo ($m_{peso\ lordo}$). Ognuna delle due pesate è soggetta alla variabilità inter-pesata ed all'incertezza della taratura della bilancia. La taratura stessa presenta due possibili fonti d'incertezza: la sensibilità e la linearità della funzione di taratura. Se la pesata viene eseguita sulla stessa scala e su un intervallo ristretto di valori allora il contributo della sensibilità può essere trascurato.

Tutte queste fonti d'incertezza vengono aggiunte nel diagramma di causa-effetto (Figura A2.6).

Purezza (P_{KHP})

La purezza di KHP, riportata nel catalogo del fornitore, è compresa tra i limiti 99.95% e 100.05%. P_{KHP} è pertanto 1.0000 ± 0.0005 . Non ci sono altre fonti d'incertezza se la fase di essiccamento è stata eseguita secondo le istruzioni del fornitore.

Massa molare (M_{KHP})

La formula empirica del KHP è: $C_8H_5O_4K$.

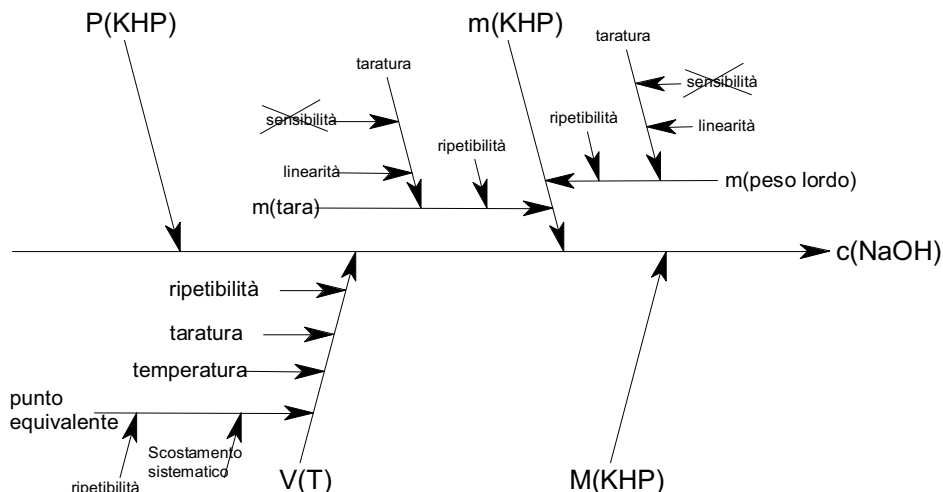


Figura A2.7: Diagramma di causa-effetto (tutte le fonti)

L'incertezza della massa molare del composto può essere determinata combinando l'incertezza per i pesi atomici degli elementi costitutivi. Una tabella dei pesi atomici con le relative incertezze stimate viene pubblicata ogni due anni dalla IUPAC nel *Journal of Pure and Applied Chemistry*. La massa molare può essere calcolata direttamente da questi pesi atomici; per semplicità, nel diagramma causa-effetto (Figura A2.7) sono stati omessi i singoli pesi atomici.

Volume V_T

La titolazione viene eseguita usando una buretta a pistone da 20 ml. Il volume di NaOH erogato dalla buretta risente delle stesse tre fonti d'incertezza del riempimento del matraccio nell'esempio precedente. Queste fonti d'incertezza sono la ripetibilità del volume erogato, l'incertezza della taratura di tale volume e l'incertezza risultante dalla differenza tra la temperatura nel laboratorio e quella della taratura della buretta. Inoltre c'è il contributo della individuazione del punto finale, che ha due fonti d'incertezza:

1. la ripetibilità dell'individuazione del punto finale, che è indipendente dalla ripetibilità del volume erogato.
2. la possibilità di una differenza sistematica tra il punto finale determinato e il punto di equivalenza (scostamento sistematico), dovuta sia all'assorbimento di carbonato durante la titolazione sia all'inaccuratezza nella valutazione matematica del punto finale dalla curva di titolazione.

Questi termini sono inclusi nel diagramma di causa-effetto mostrato in Figura A2.7.

A2.4 Fase 3: Quantificazione delle componenti dell'incertezza

Nella fase 3, l'incertezza derivante da ogni fonte identificata nella fase 2 deve essere quantificata e poi convertita in incertezza tipo. Tutti gli esperimenti includono sempre almeno il contributo della ripetibilità del volume dispensato dalla buretta a pistone e della ripetibilità dell'operazione di pesata. Quindi è ragionevole combinare tutti i contributi alla ripetibilità in un unico contributo per l'esperimento nel suo complesso e usare i valori ottenuti nella validazione del metodo per quantificarlo. Il diagramma di causa-effetto così modificato è riportato in Figura A2.8.

La validazione del metodo indica una ripetibilità per l'esperimento di titolazione dello 0.05%. Questo valore può essere utilizzato direttamente per il calcolo dell'incertezza tipo composta.

Massa (m_{KHP})

Le pesate nell'esempio sono:

contenitore e KHP:	60.5450 g (osservata)
contenitore meno KHP:	60.1562 g (osservata)
KHP:	0.3888 g (calcolata)

Poiché è stato identificato precedentemente un termine complessivo per la ripetibilità, non c'è bisogno di tener conto della ripetibilità della pesata. Eventuali sfasamenti sistematici lungo la scala si compensano (perché il valore è ottenuto per differenza). L'incertezza perciò deriva soltanto dall'incertezza sulla linearità della bilancia.

Linearità: Il certificato della taratura della bilancia fornisce per la linearità un intervallo di ± 0.15 mg. Questo valore è la differenza

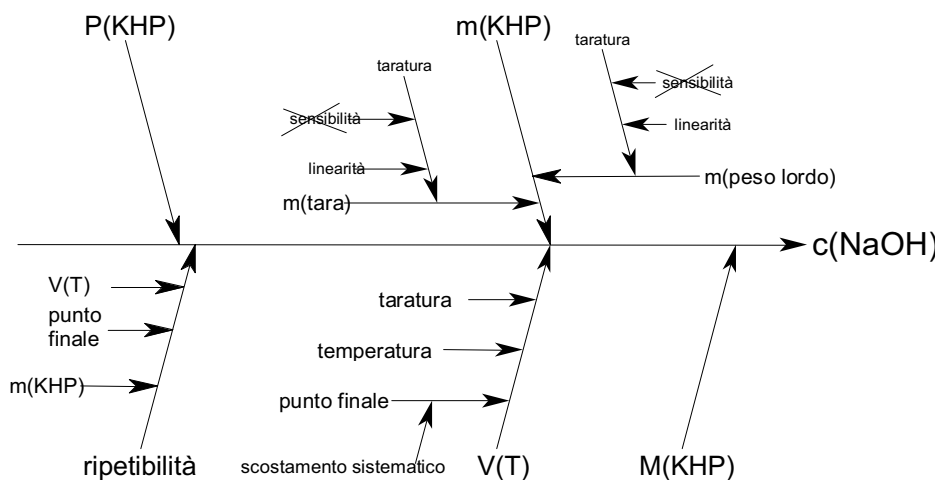


Figura A2.8: Diagramma di causa-effetto (con le ripetibilità combinate)

massima tra la massa effettiva sul piatto della bilancia e la lettura della scala. La valutazione dell'incertezza da parte del produttore della bilancia raccomanda l'uso di una distribuzione rettangolare per convertire il contributo della linearità in incertezza tipo.

Di conseguenza, il contributo della linearità della bilancia è

$$\frac{0.15 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0.09 \text{ mg}$$

Questo contributo si deve contare due volte, una per la tara, una per il peso lordo, perché ogni pesata è un'osservazione indipendente e gli effetti della linearità non sono correlati.

L'incertezza tipo $u(m_{\text{KHP}})$ della massa m_{KHP} , ha quindi un valore di

$$u(m_{\text{KHP}}) = \sqrt{2 \times (0.09)^2}$$

$$\Rightarrow u(m_{\text{KHP}}) = 0.13 \text{ mg}$$

NOTA 1: La correzione per la spinta dell'aria non viene considerata perché tutti i risultati delle pesate sono determinati sulla base del valore convenzionale della pesata in aria [H.19]. Le incertezze rimanenti sono troppo piccole per essere considerate. Per maggiori informazioni si veda la nota 1 nell'Appendice G.

NOTA 2: Ci sono altre difficoltà nel pesare un materiale di riferimento titrimetrico. Una differenza di temperatura di solo 1 °C tra il materiale di riferimento e la bilancia causa una deriva dello stesso ordine di grandezza del contributo della ripetibilità. Il materiale di riferimento titrimetrico è stato essiccato completamente, ma le operazioni di pesata sono eseguite a valori intorno al 50% di umidità relativa, quindi si deve prevedere un certo adsorbimento di umidità.

Purezza (P_{KHP})

P_{KHP} è 1.0000 ± 0.0005 . Nel catalogo il fornitore non dà ulteriori informazioni riguardo all'incertezza. Quindi si suppone che questa incertezza abbia una distribuzione rettangolare, così l'incertezza tipo $u(P_{\text{KHP}})$ è:

$$0.0005 / \sqrt{3} = 0.00029.$$

Massa molare (M_{KHP})

In base ai valori più recenti tabulati dalla IUPAC, i pesi atomici e le relative incertezze per gli elementi che costituiscono KHP ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) sono:

Elemento	Peso atomico	Incertezza dichiarata	Incertezza tipo
C	12.0107	± 0.0008	0.00046
H	1.00794	± 0.00007	0.000040
O	15.9994	± 0.0003	0.00017
K	39.0983	± 0.0001	0.000058

Per ogni elemento, l'incertezza tipo viene ricavata trattando le incertezze fornite dalla IUPAC come i limiti di una distribuzione rettangolare. La corrispondente incertezza tipo è quindi ottenuta dividendo questi valori per $\sqrt{3}$.

Il contributo di ciascun elemento alla massa molare, e il relativo contributo all'incertezza, sono:

	Calcolo	Risultato	Incertezza tipo
C_8	8×12.0107	96.0856	0.0037
H_5	5×1.00794	5.0397	0.00020
O_4	4×15.9994	63.9976	0.00068
K	1×39.0983	39.0983	0.000058

L'incertezza di ciascuno di questi valori viene calcolata moltiplicando l'incertezza tipo della tabella precedente per il numero degli atomi.

Questo calcolo fornisce per KHP una massa molare di:

$$M_{KHP} = 96.0856 + 5.0397 + 63.9976 + 39.0983 \\ = 204.2212 \text{ g mol}^{-1}$$

Poiché questa espressione è una somma di valori indipendenti, l'incertezza tipo $u(M_{KHP})$ è semplicemente la radice quadrata della somma dei quadrati dei singoli contributi:

$$u(M_{KHP}) = \sqrt{0.0037^2 + 0.0002^2 + 0.00068^2 \\ + 0.00058^2} \\ \Rightarrow u(M_{KHP}) = 0.0038 \text{ g mol}^{-1}$$

NOTA: Poiché i contributi di ciascun elemento a M_{KHP} sono semplicemente la somma dei contributi dei singoli atomi, ci si potrebbe aspettare, in base alla regola generale per combinare i contributi dell'incertezza, che l'incertezza per il contributo di ciascun elemento sia calcolato dalla somma dei quadrati dei contributi dei singoli atomi, che per il carbonio è,

$$u(M_C) = \sqrt{8 \times 0.00037^2} = 0.001.$$

Si ricordi, tuttavia, che questa regola si applica solo ai contributi indipendenti, cioè ai contributi ottenuti da determinazioni separate del valore. In questo caso, il totale è ottenuto moltiplicando un singolo valore per 8. Si noti che i contributi da elementi diversi sono indipendenti e quindi verranno combinati nel solito modo.

Volume (V_T)

1. *Ripetibilità del volume erogato*: Come detto prima, si è già tenuto conto della ripetibilità attraverso il termine complessivo per la ripetibilità attribuito all'intero esperimento.
2. *Taratura*: I limiti di esattezza del volume erogato sono indicati dal produttore con un numero preceduto dal segno \pm . Per una buretta con pistone da 20 ml il valore tipico è ± 0.03 ml. Assumendo una distribuzione di frequenza triangolare, l'incertezza tipo si calcola come

$$0.03/\sqrt{6} = 0.012 \text{ ml}$$

NOTA: La GUM (F.2.3.3) raccomanda di adottare una distribuzione di frequenza triangolare se è ragionevole prevedere che i valori centrali dell'intervallo siano più frequenti di quelli agli estremi. Per la vetreria negli esempi A1 e A2, è

stata assunta una distribuzione triangolare (si veda la discussione nel paragrafo "Incertezze sul volume" nell'esempio A1).

3. *Temperatura*: L'incertezza dovuta alla mancanza di controllo della temperatura viene calcolata nello stesso modo dell'esempio precedente, ma in questo caso si considera una variazione possibile della temperatura di ± 3 °C (con un livello di fiducia del 95%). Utilizzando il coefficiente di dilatazione in volume per l'acqua di $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ si ottiene un valore di

$$\frac{19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.006 \text{ ml}$$

Quindi l'incertezza tipo dovuta ad un controllo incompleto sulla temperatura è 0.006 ml.

NOTA: Quando si trattano incertezze derivanti dal controllo incompleto di fattori ambientali come la temperatura, è essenziale tener conto di possibili correlazioni negli effetti su diversi valori intermedi. In questo esempio, si considera che l'effetto dominante sulla temperatura della soluzione sia dovuto al diverso riscaldamento dei soluti, poiché le soluzioni non sono in equilibrio a temperatura ambiente. In questo esempio, quindi, gli effetti di temperatura su ogni concentrazione della soluzione alla temperatura e alla pressione di riferimento non sono correlati e sono di conseguenza trattati come contributi indipendenti all'incertezza.

4. *Scostamento sistematico nell'identificazione del punto finale*: La titolazione viene eseguita sotto un strato di argon per escludere ogni scostamento sistematico dovuto all'assorbimento di CO_2 nella soluzione di titolazione. Questo approccio segue il principio che è meglio prevenire uno scostamento sistematico piuttosto che correggerlo. Non ci sono altri motivi per supporre che il punto finale determinato dall'andamento della curva del pH non corrisponda al punto di equivalenza, dato che un acido forte viene titolato con una base forte. Quindi si assume che lo scostamento sistematico per l'identificazione del punto finale e l'incertezza a esso associata siano trascurabili.

Il valore sperimentale di V_T è 18.64 ml e combinando i contributi discussi sopra per l'incertezza $u(V_T)$ del volume V_T si ottiene un valore di

$$u(V_T) = \sqrt{0.012^2 + 0.006^2} \\ \Rightarrow u(V_T) = 0.013 \text{ ml}$$

Tabella A2.2: Valori e incertezze per la titolazione

	Descrizione	Valore x	Incertezza tipo $u(x)$	Incertezza tipo relativa $u(x)/x$
rep	Ripetibilità	1.0	0.0005	0.0005
m_{KHP}	Massa di KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	Purezza di KHP	1.0	0.00029	0.00029
M_{KHP}	Massa molare di KHP	204.2212 g mol ⁻¹	0.0038 g mol ⁻¹	0.000019
V_T	Volume di NaOH per la titolazione con KHP	18.64 ml	0.013 ml	0.0007

A2.5 Fase 4: Calcolo dell'incertezza tipo composta

c_{NaOH} è data da

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP} \cdot V_T} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

I valori dei parametri in questa equazione, le loro incertezze tipo e le loro incertezze tipo relative sono riportate nella Tabella A2.2.

Usando i valori riportati in tabella:

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0}{204.2212 \times 18.64} = 0.10214 \text{ mol l}^{-1}$$

Per un'espressione di tipo moltiplicativo come questa le incertezze tipo sono combinate come segue:

$$\frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} = \sqrt{\left(\frac{u(rep)}{rep}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} = \sqrt{0.0005^2 + 0.00033^2 + 0.00029^2 + 0.000019^2 + 0.00070^2}$$

$$= 0.00097$$

$$\Rightarrow u_c(c_{NaOH}) = c_{NaOH} \times 0.00097 = 0.00010 \text{ mol l}^{-1}$$

Per semplificare il calcolo dell'incertezza tipo composta si può utilizzare un foglio elettronico (vedi Appendice E.2). Il foglio elettronico in cui sono stati inseriti i relativi valori è mostrato nella Tabella A2.3, con ulteriori spiegazioni per il suo uso.

È istruttivo esaminare i contributi relativi ai singoli parametri. I contributi possono essere visualizzati facilmente usando un istogramma. La Figura A2.9 mostra i valori $|u(y,x_i)|$ calcolati dalla Tabella A2.3.

Il contributo dell'incertezza del volume di titolazione V_T è di gran lunga il contributo più grande, seguito da quello della ripetibilità. Le operazioni di pesata e la purezza del materiale di riferimento titrimetrico sono dello stesso ordine di grandezza, mentre l'incertezza del peso molecolare è più piccola di quasi un ordine di grandezza.

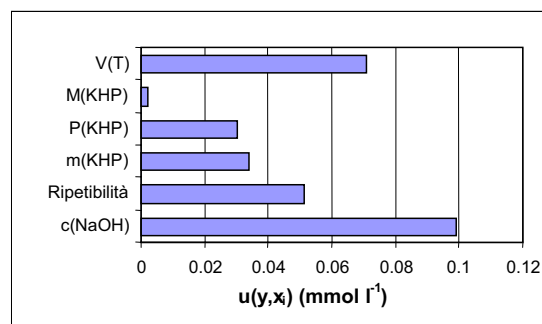


Figura A2.9: Contributi all'incertezza nella titolazione di NaOH

A2.6 Fase 5: Rivalutazione delle componenti significative

Il contributo di $V(T)$ è il più grande. Il volume di NaOH per la titolazione di KHP ($V(T)$) risente esso stesso di quattro grandezze d'influenza: la ripetibilità del volume erogato, la taratura della buretta a pistone, la differenza tra la temperatura a cui si opera e quella di taratura della buretta e la ripetibilità della determinazione del punto finale. Se si osserva la dimensione di ogni contributo, quello per la taratura è di gran lunga il maggiore. Quindi questo contributo deve essere esaminato in modo più approfondito.

Tabella A2.3: Calcolo dell'incertezza di titolazione mediante un foglio elettronico

	A	B	C	D	E	F	G
1			Rep	$m(\text{KHP})$	$P(\text{KHP})$	$M(\text{KHP})$	$V(T)$
2		Valore	1.0	0.3888	1.0	204.2212	18.64
3		Incertezza	0.0005	0.00013	0.00029	0.0038	0.013
4							
5	rep	1.0	1.0005	1.0	1.0	1.0	1.0
6	$m(\text{KHP})$	0.3888	0.3888	0.38893	0.3888	0.3888	0.3888
7	$P(\text{KHP})$	1.0	1.0	1.0	1.00029	1.0	1.0
8	$M(\text{KHP})$	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2250	204.2212
9	$V(T)$	18.64	18.64	18.64	18.64	18.64	18.653
10							
11	$c(\text{NaOH})$	0.102136	0.102187	0.102170	0.102166	0.102134	0.102065
12	$u(y, x_i)$		0.000051	0.000034	0.000030	-0.000002	-0.000071
13	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	9.72E-9	2.62E-9	1.16E-9	9E-10	4E-12	5.041E-9
14							
15	$u(c(\text{NaOH}))$	0.000099					

I valori dei parametri sono riportati nella seconda riga da C2 a G2. Le loro incertezze tipo sono riportate nella riga sotto (C3-G3). Il foglio di calcolo copia i valori da C2 a G2 nella seconda colonna da B5 a B9. Il risultato ($c(\text{NaOH})$) ottenuto usando questi valori è dato in B11. C5 riporta il valore della ripetibilità della cella di C2 più la sua incertezza riportata in C3. Il risultato ottenuto per $c(\text{NaOH})$ usando i valori C5-C9 è riportato in C11. Nelle colonne D e G si esegue una procedura simile. I valori riportati nella riga 12 (C12-G12) sono le differenze tra i valori nelle celle (C11-G11) meno il valore dato in B11. Nella riga 13 (C13-G13) i valori della riga 12 (C12-G12) sono elevati al quadrato e sommati per dare il valore indicato in B13. B15 fornisce l'incertezza tipo composta, che è la radice quadrata di B13.

L'incertezza tipo della taratura di $V(T)$ è stata calcolata dai dati forniti dal produttore assumendo una distribuzione triangolare. L'effetto della scelta del tipo di distribuzione è mostrato in Tabella A2.4.

Secondo la GUM, 4.3.9, Nota 1:

“Per una distribuzione normale avente valore medio μ e scarto tipo σ , l'intervallo $\mu \pm 3\sigma$ comprende approssimativamente il 99.73 per cento della distribuzione. Pertanto, se gli estremi superiore ed inferiore a_+ e a_- definiscono limiti al 99.73 per cento invece che al 100 per cento, e se si può per X_i ipotizzare una distribuzione approssimativamente normale, contrariamente alla situazione di ignoranza totale circa X_i all'interno dei limiti, come in 4.3.7, allora $u^2(x_i) = a^2/9$. A titolo di confronto, la varianza di una distribuzione rettangolare simmetrica di semiampiezza a è $a^2/3$... e quella di una distribuzione triangolare simmetrica di semiampiezza a è $a^2/6$... I valori delle varianze delle tre

distribuzioni sono sorprendentemente simili tenuto conto delle grandi differenze nelle quantità di informazione necessarie a giustificarle.”

Perciò la scelta della funzione di distribuzione di questa grandezza d'influenza ha scarso effetto sul valore dell'incertezza tipo composta ($u_c(c_{\text{NaOH}})$) ed è appropriato assumere che sia triangolare.

L'incertezza estesa $U(c_{\text{NaOH}})$ si ottiene moltiplicando l'incertezza tipo composta per un fattore di copertura di 2.

$$U(c_{\text{NaOH}}) = 0.00010 \times 2 = 0.0002 \text{ mol l}^{-1}$$

Perciò la concentrazione della soluzione di NaOH è **(0.1021 ± 0.0002) mol l⁻¹**.

Tabella A2.4: Effetto sull'incertezza dovuto all'utilizzo di distribuzioni diverse

Distribuzione	Fattore	$u(V(T; \text{cal}))$ (ml)	$u(V(T))$ (ml)	$u_c(c_{\text{NaOH}})$
Rettangolare	$\sqrt{3}$	0.017	0.019	0.00011 mol l ⁻¹
Triangolare	$\sqrt{6}$	0.012	0.015	0.00009 mol l ⁻¹
Normale ^{Nota 1}	$\sqrt{9}$	0.010	0.013	0.000085 mol l ⁻¹

Nota 1: Il fattore $\sqrt{9}$ deriva dal fattore 3 nella Nota 1 della GUM 4.3.9 (vedi sopra).

Esempio A3: Titolazione acido/base

Sommario

Obiettivo

Il titolo di una soluzione di acido cloridrico (HCl) è determinato mediante titolazione con una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) a concentrazione nota.

Procedimento di misurazione

Una soluzione di acido cloridrico (HCl) è titolata con una soluzione di idrossido di sodio (NaOH), che è stata titolata con il materiale di riferimento titrimetrico ftalato di potassio acido (KHP) per determinare la sua concentrazione. I passaggi del procedimento sono mostrati in Figura A3.1.

Misurando

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

I simboli corrispondono a quelli riportati nella Tabella A3.1 ed il valore 1000 è un fattore di conversione da [ml] a [l].

Identificazione delle fonti d'incertezza

Le fonti d'incertezza da considerare sono illustrate nella Figura A3.2.

Quantificazione delle componenti dell'incertezza

L'incertezza finale è stimata pari a $0.00016 \text{ mol l}^{-1}$. La Tabella A3.1 riassume i valori delle grandezze e le loro incertezze.

La Figura A3.3 illustra graficamente i valori delle incertezze.

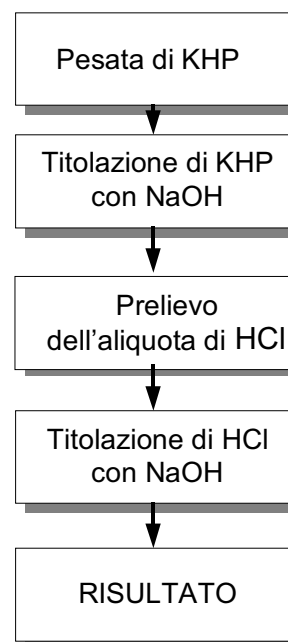


Figura A3.1: Procedimento di titolazione

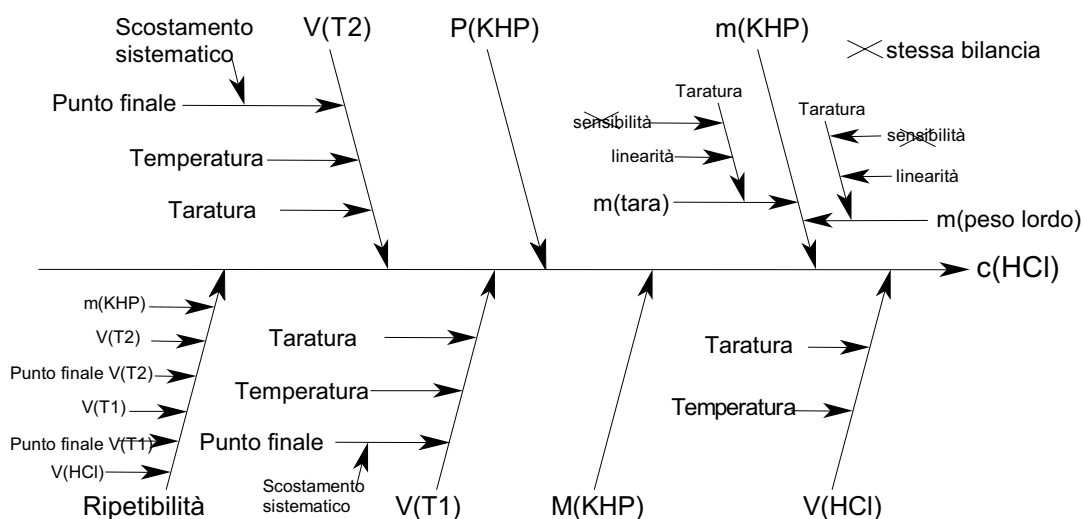
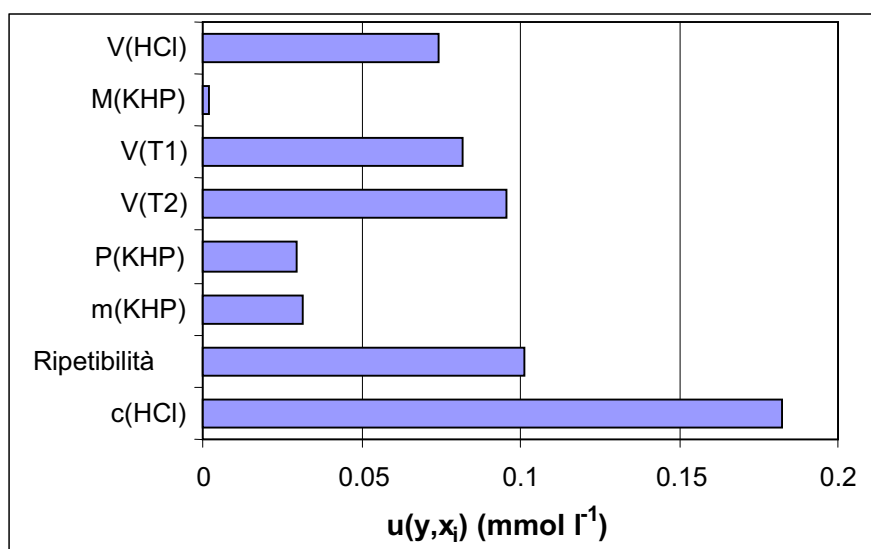


Figura A3.2: Diagramma di causa-effetto per la titolazione acido-base

Tabella A3.1: Valori delle grandezze e delle loro incertezze nella titolazione acido-base

	Descrizione	Valore x	Incertezza tipo $u(x)$	Incertezza tipo relativa $u(x)/x$
rep	Ripetibilità	1	0.001	0.001
m_{KHP}	Massa di KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	Purezza di KHP	1.0	0.00029	0.00029
V_{T2}	Volume di NaOH per la titolazione di HCl	14.89 ml	0.015 ml	0.0010
V_{T1}	Volume di NaOH per la titolazione di KHP	18.64 ml	0.016 ml	0.00086
M_{KHP}	Massa molare di KHP	204.2212 g mol ⁻¹	0.0038 g mol ⁻¹	0.000019
V_{HCl}	Aliquota di HCl per la titolazione di NaOH	15 ml	0.011 ml	0.00073
c_{HCl}	Concentrazione della soluzione di HCl	0.10139 mol l ⁻¹	0.00016 mol l ⁻¹	0.0016



I valori di $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ sono presi dalla Tabella A3.3.

Figura A3.3: Contributi all'incertezza nella titolazione acido-base

Esempio A3: Titolazione acido/base. Discussione dettagliata

A3.1 Introduzione

In questo esempio si discute una sequenza di esperimenti per determinare la concentrazione di una soluzione di acido cloridrico (HCl). Inoltre, vengono messi in evidenza un certo numero di aspetti particolari della tecnica di titolazione. L'HCl è titolato con una soluzione di NaOH, a sua volta da poco titolata con ftalato di potassio acido (KHP). Come nell'esempio precedente (A2), si suppone che la concentrazione di HCl sia dell'ordine di 0.1 mol l^{-1} e che il punto finale della titolazione sia determinato con un sistema di titolazione automatico valutando l'andamento della curva di pH. Questo procedimento fornisce l'incertezza di misura espressa in unità di misura SI.

A3.2 Fase 1: Specificazione del misurando

Nella prima fase viene presentata una descrizione dettagliata del procedimento di misurazione. Questa descrizione consiste in un elenco delle fasi del procedimento di misurazione e in una definizione matematica del misurando.

Procedimento

La determinazione della concentrazione della soluzione di HCl consiste nei seguenti passi (si veda anche la Figura A3.4):

- i) il materiale di riferimento titrimetrico KHP viene essiccato per assicurare la purezza dichiarata nel certificato del fornitore. Vengono pesati approssimativamente 0.388 g del materiale di riferimento essiccato per ottenere un volume di titolazione di 19 ml di NaOH.
- ii) il materiale di riferimento titrimetrico KHP viene disciolto con ≈ 50 ml di acqua deionizzata e poi titolato con la soluzione di NaOH. Un sistema di titolazione controlla l'aggiunta di NaOH e registra la curva del pH. Il punto finale della titolazione viene ricavato dall'andamento della curva registrata.
- iii) si prelevano 15 ml della soluzione di HCl con una pipetta tarata. La soluzione di HCl viene diluita con acqua deionizzata fino ad ottenere un volume di circa 50 ml nel recipiente di titolazione.
- iv) lo stesso sistema di titolazione automatico esegue la misurazione della soluzione di HCl.

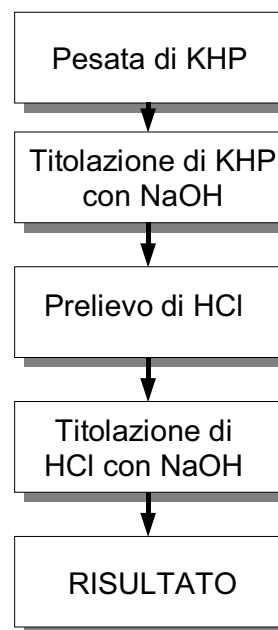


Figura A3.4: Determinazione della concentrazione di una soluzione di HCl

Calcoli

Il misurando è la concentrazione della soluzione di HCl, c_{HCl} . Essa dipende dalla massa di KHP, dalla sua purezza, dalla sua massa molare, dai volumi di NaOH al punto finale delle due titolazioni e dall'aliquote di HCl:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \quad [\text{mol l}^{-1}]$$

dove

- c_{HCl} : concentrazione della soluzione di HCl [mol l^{-1}]
 1000 : fattore di conversione da [ml] a [l]
 m_{KHP} : massa di KHP [g]
 P_{KHP} : purezza del KHP espressa come frazione in massa
 V_{T2} : volume della soluzione di NaOH consumato per titolare HCl [ml]
 V_{T1} : volume della soluzione di NaOH consumato per titolare KHP [ml]
 M_{KHP} : massa molare di KHP [g mol^{-1}]
 V_{HCl} : volume di HCl titolato con la soluzione di NaOH [ml]

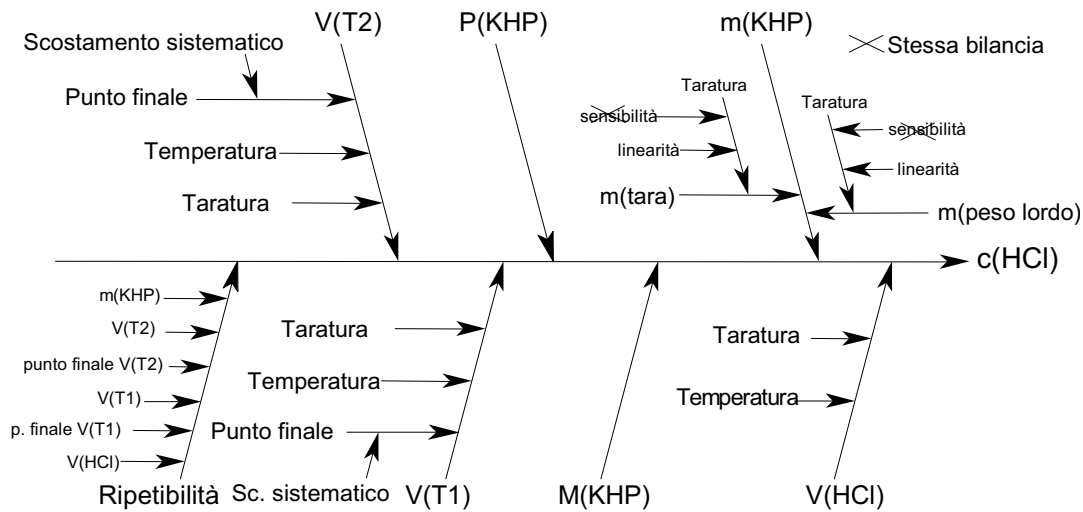


Figura A3.5: Diagramma finale di causa-effetto

A3.3 Fase 2: Identificazione e analisi delle fonti d'incertezza

Le differenti fonti d'incertezza ed il loro effetto sul misurando vengono analizzati meglio visualizzandoli prima in un diagramma di causa-effetto (Figura A3.5).

Poiché è disponibile una stima della ripetibilità da studi di validazione dell'intero procedimento, non c'è bisogno di considerare individualmente tutti i contributi alla ripetibilità. Essi sono quindi raggruppati in un unico contributo (illustrato nel diagramma di causa-effetto in Figura A3.5).

I fattori che influenzano i parametri V_{T2} , V_{T1} , m_{KHP} , P_{KHP} e M_{KHP} sono stati discussi ampiamente nell'esempio precedente, perciò in questo paragrafo saranno trattati più dettagliatamente solo le nuove grandezze d'influenza su V_{HCl} .

Volume (V_{HCl})

15 ml della soluzione di HCl esaminata vengono prelevati con una pipetta tarata. Il volume di HCl erogato dalla pipetta è soggetto alle stesse tre fonti d'incertezza di tutti i dispositivi per la misura di volumi:

1. la variabilità o ripetibilità del volume erogato;
2. l'incertezza sul volume dichiarato della pipetta;
3. la differenza tra la temperatura della soluzione e quella di taratura della pipetta.

A3.4 Fase 3: Quantificazione delle componenti dell'incertezza

L'obiettivo di questa fase è quantificare ciascuna fonte d'incertezza analizzata nella fase 2. La quantificazione dei rami del diagramma o piuttosto delle differenti componenti è stata descritta in

dettaglio nei due esempi precedenti. Quindi sarà fornito solo un riassunto per ognuno dei differenti contributi.

Ripetibilità

La validazione del metodo indica che la ripetibilità per questa determinazione è dello 0.1% (come scarto tipo relativo %). Questo valore può essere utilizzato direttamente per il calcolo dell'incertezza tipo composta associata con i vari termini di ripetibilità.

Massa (m_{KHP})

Taratura/linearità: Il produttore della bilancia dichiara un intervallo di ± 0.15 mg per il contributo della linearità. Questo valore rappresenta la massima differenza tra la massa effettiva sul piatto della bilancia e la lettura sulla scala. Si assume che il contributo della linearità abbia una distribuzione rettangolare e lo si converte in incertezza tipo:

$$\frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087 \text{ mg}$$

Il contributo per la linearità deve essere preso in considerazione due volte, sia per la tara e sia per la massa lorda, perciò l'incertezza $u(m_{\text{KHP}})$ è

$$u(m_{\text{KHP}}) = \sqrt{2 \times (0.087)^2}$$

$$\Rightarrow u(m_{\text{KHP}}) = 0.12 \text{ mg}$$

NOTA 1: Questo contributo è considerato due volte perché non sono state fatte ipotesi sull'andamento della non-linearità. Di conseguenza la non-linearità viene trattata come un effetto sistematico su ogni pesata, il cui valore varia in modo casuale nell'intervallo di misura.

NOTA 2: La correzione per la spinta dell'aria non viene considerata perché tutti i risultati delle pesate sono riportati sulla base del valore convenzionale della pesata in aria [H.19]. Le incertezze rimanenti sono troppo piccole per essere considerate. Si veda la nota in Appendice G.

Purezza (P_{KHP})

Il valore di P_{KHP} fornito dal certificato del produttore è $100\% \pm 0.05\%$. Per l'incertezza dichiarata si assume una distribuzione rettangolare, così l'incertezza tipo $u(P_{KHP})$ è

$$u(P_{KHP}) = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029.$$

Volume (V_{T2})

i) *Taratura*: il produttore dichiara un'incertezza di (± 0.03 ml) per la quale si assume una distribuzione triangolare, per cui l'incertezza tipo è $0.03/\sqrt{6} = 0.012$ ml.

ii) *Temperatura*: la variazione di temperatura possibile è entro i limiti di ± 4 °C e si assume una distribuzione rettangolare

$$15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007 \text{ ml}.$$

iii) *Scostamento sistematico nell'identificazione del punto finale*: uno scostamento sistematico tra il punto finale determinato ed il punto di equivalenza dovuto alla CO_2 atmosferica può essere evitato eseguendo la titolazione in atmosfera di argon. Non si considerano fonti d'incertezza.

V_{T2} ha un valore sperimentale di 14.89 ml e combinando i due contributi all'incertezza $u(V_{T2})$ del volume V_{T2} si ottiene un valore di

$$u(V_{T2}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2} \\ \Rightarrow u(V_{T2}) = 0.014 \text{ ml}$$

Volume (V_{T1})

Tutti i contributi tranne quello per la temperatura sono gli stessi di V_{T2} :

i) *Taratura*: $0.03/\sqrt{6} = 0.012$ ml

ii) *Temperatura*: Il volume approssimato per la titolazione di 0.3888 g di KHP è 19 ml di NaOH, perciò il suo contributo all'incertezza è $19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.009$ ml.

iii) *Scostamento sistematico*: Trascurabile

V_{T1} ha un valore sperimentale di 18.64 ml con un'incertezza tipo $u(V_{T1})$ di

$$u(V_{T1}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2} \\ \Rightarrow u(V_{T1}) = 0.015 \text{ ml}$$

Massa molare (M_{KHP})

I pesi atomici e le incertezze elencate (dalle tabelle IUPAC più recenti) per gli elementi che costituiscono KHP ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) sono:

Elemento	Peso atomico	Incetezza dichiarata	Incetezza tipo
C	12.0107	± 0.0008	0.00046
H	1.00794	± 0.00007	0.000040
O	15.9994	± 0.0003	0.00017
K	39.0983	± 0.0001	0.000058

Per ogni elemento, l'incertezza tipo viene ricavata trattando le incertezze dichiarate dalla IUPAC come gli estremi di una distribuzione rettangolare. La corrispondente incertezza tipo è quindi ottenuta dividendo questi valori per $\sqrt{3}$.

La massa molare M_{KHP} di KHP e la sua incertezza $u(M_{KHP})$ sono, rispettivamente:

$$M_{KHP} = 8 \times 12.0107 + 5 \times 1.00794 + 4 \times 15.9994 \\ + 39.0983 \\ = 204.2212 \text{ g mol}^{-1}$$

$$u(M_{KHP}) = \sqrt{(8 \times 0.00046)^2 + (5 \times 0.00004)^2 \\ + (4 \times 0.00017)^2 + 0.000058^2} \\ \Rightarrow u(M_{KHP}) = 0.0038 \text{ g mol}^{-1}$$

NOTA: I contributi dei singoli atomi non sono indipendenti. L'incertezza per i contributi degli atomi è quindi calcolata moltiplicando l'incertezza tipo dei pesi atomici per il numero degli atomi.

Volume (V_{HCl})

i) *Taratura*: l'incertezza dichiarata dal produttore per una pipetta da 15 ml è ± 0.02 ml; assumendo una distribuzione triangolare, l'incertezza tipo è pari a: $0.02/\sqrt{6} = 0.008$ ml.

ii) *Temperatura*: la temperatura del laboratorio è compresa nei limiti ± 4 °C. Assumendo una distribuzione rettangolare si ottiene un'incertezza tipo di $15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007$ ml.

Combinando questi contributi si ha

$$u(V_{HCl}) = \sqrt{0.008^2 + 0.007^2 + 0.007^2} \\ \Rightarrow u(V_{HCl}) = 0.011 \text{ ml}$$

Tabella A3.2: Valori e incertezze per una titolazione acido-base (procedimento a 2 fasi)

	Descrizione	Valore x	Incertezza tipo $u(x)$	Incertezza tipo relativa $u(x)/x$
rep	Ripetibilità	1	0.001	0.001
m_{KHP}	Massa di KHP	0.3888 g	0.00012 g	0.00031
P_{KHP}	Purezza di KHP	1.0	0.00029	0.00029
V_{T2}	Volume di NaOH per la titolazione di HCl	14.89 ml	0.014 ml	0.00094
V_{T1}	Volume di NaOH per la titolazione di KHP	18.64 ml	0.015 ml	0.00080
M_{KHP}	Massa molare di KHP	204.2212 g mol ⁻¹	0.0038 g mol ⁻¹	0.000019
V_{HCl}	Aliquota di HCl per la titolazione di NaOH	15 ml	0.011 ml	0.00073

A3.5 Fase 4: Calcolo dell'incertezza tipo composta

c_{HCl} è data da

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}}$$

NOTA: La stima della ripetibilità è, in questo esempio, trattata come un effetto relativo; il modello matematico completo è quindi

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \times rep$$

Tutti i valori intermedi dell'esperimento in due fasi e le loro incertezze tipo sono raccolti nella Tabella A3.2. Usando questi valori:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0 \times 14.89}{18.64 \times 204.2212 \times 15} \times 1 = 0.10139 \text{ mol l}^{-1}$$

Le incertezze associate ad ogni componente sono combinate secondo l'espressione:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{HCl})}{c_{HCl}} &= \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2 + u(rep)^2} \\ &= \sqrt{0.00031^2 + 0.00029^2 + 0.00094^2 + 0.00080^2 + 0.000019^2 + 0.00073^2 + 0.001^2} \\ &= 0.0018 \\ \Rightarrow u_c(c_{HCl}) &= c_{HCl} \times 0.0018 = 0.00018 \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

Può essere utilizzato un foglio elettronico (vedi Appendice E) per semplificare il calcolo dell'incertezza tipo composta. Il foglio di calcolo compilato con i valori di questo esempio è mostrato in Tabella A3.3, con le spiegazioni opportune.

L'entità dei vari contributi può essere confrontata utilizzando un istogramma. La Figura A3.6 illustra i valori dei contributi $|u(y, x_i)|$ riportati nella Tabella A3.3.

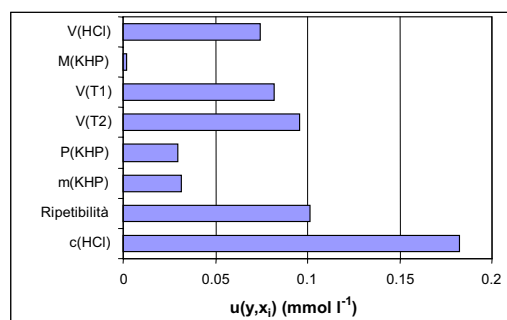


Figura A3.6: Incertezze nella titolazione acido-base

L'incertezza estesa $U(c_{HCl})$ viene calcolata moltiplicando l'incertezza tipo composta per un fattore di copertura pari a 2:

$$U(c_{HCl}) = 0.00018 \times 2 = 0.00036 \text{ mol l}^{-1}$$

La concentrazione della soluzione di HCl è

$$(0.1014 \pm 0.0004) \text{ mol l}^{-1}$$

Tabella A3.3: Titolazione acido-base: calcolo dell'incertezza con un foglio di calcolo

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1			rep	m(KHP)	P(KHP)	V(T2)	V(T1)	M(KHP)	V(HCl)
2		valore	1.0	0.3888	1.0	14.89	18.64	204.2212	15
3		incertezza	0.001	0.00012	0.00029	0.014	0.015	0.0038	0.011
4									
5	rep	1.0	1.001	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
6	m(KHP)	0.3888	0.3888	0.38892	0.3888	0.3888	0.3888	0.3888	0.3888
7	P(KHP)	1.0	1.0	1.0	1.00029	1.0	1.0	1.0	1.0
8	V(T2)	14.89	14.89	14.89	14.89	14.904	14.89	14.89	14.89
9	V(T1)	18.64	18.64	18.64	18.64	18.64	18.655	18.64	18.64
10	M(KHP)	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2250	204.2212
11	V(HCl)	15	15	15	15	15	15	15	15.011
12									
13	c(HCl)	0.101387	0.101489	0.101418	0.101417	0.101482	0.101306	0.101385	0.101313
14	$u(y, x_i)$		0.000101	0.000031	0.000029	0.000095	-0.000082	-0.0000019	-0.000074
15	$\frac{u(y)^2}{u(y, x_i)^2}$	3.34E-8	1.03E-8	9.79E-10	8.64E-10	9.09E-9	6.65E-9	3.56E-12	5.52E-9
16									
17	$u(c(\text{HCl}))$	0.00018							

I valori dei parametri sono riportati nella seconda riga da C2 a I2. Le loro incertezze tipo sono riportate nella riga sottostante (C3-I3). Il foglio di calcolo copia i valori da C2 a I2 nella seconda colonna da B5 a B11. Il risultato ($c(\text{HCl})$) ottenuto usando questi valori è dato in B13. C5 riporta il valore della ripetibilità della cella C2 più la sua incertezza riportata in C3. Il risultato del calcolo usando i valori C5-C11 è riportato in C13. Nelle colonne da D a I si esegue una procedura simile. I valori riportati nella riga 14 (C14-I14) sono le differenze tra i valori nelle celle C13-I13 meno il valore dato in B13. Nella riga 15 (C15-I15) i valori della riga 14 (C14-I14) sono elevati al quadrato e sommati per dare il valore riportato in B15. B17 fornisce l'incertezza tipo composta, che è la radice quadrata di B15.

A3.6 Aspetti particolari dell'esempio di titolazione

In questa seconda parte dell'esempio saranno trattati tre aspetti particolari dell'esperimento di titolazione. È interessante vedere quale effetto avrebbero sul risultato finale e sulla sua incertezza tipo composta le eventuali variazioni nel disegno sperimentale o nell'esecuzione della titolazione.

Influenza di una temperatura ambiente media di 25 °C

Per le analisi di routine, i chimici analitici raramente correggono l'effetto sistematico della temperatura del laboratorio sul volume. Nella parte seguente viene presa in esame l'incertezza introdotta dalle correzioni necessarie.

I dispositivi per la misura del volume sono tarati ad una temperatura di 20 °C, ma raramente i laboratori di analisi sono dotati di un sistema di controllo che mantenga la temperatura ambiente a quel valore. Per esempio, si consideri la correzione per una temperatura media di 25 °C.

Il risultato analitico finale viene calcolato usando i volumi corretti e non i volumi tarati a 20 °C. Un valore di volume viene corretto per l'effetto di temperatura secondo l'espressione

$$V' = V[1 - \alpha(T - 20)]$$

dove

V' : volume reale misurato alla temperatura media T

V : volume tarato a 20 °C

α : coefficiente di dilatazione di una soluzione acquosa [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]

T : temperatura osservata nel laboratorio [$^{\circ}\text{C}$]

L'equazione del misurando deve essere riscritta:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot \frac{V'_{T2}}{V'_{T1} \cdot V'_{\text{HCl}}}}{M_{\text{KHP}}}$$

Introducendo i termini di correzione per la temperatura si ottiene:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V'_{T2}}{V'_{T1} \cdot V'_{HCl}}$$

$$= \left(\frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \right) \times \left(\frac{V_{T2} [1 - \alpha(T - 20)]}{V_{T1} [1 - \alpha(T - 20)] \cdot V_{HCl} [1 - \alpha(T - 20)]} \right)$$

Questa espressione può essere semplificata assumendo che la temperatura media T e il coefficiente di dilatazione di una soluzione acquosa α siano gli stessi per tutti e tre i volumi

$$c_{HCl} = \left(\frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \right) \times \left(\frac{V_{T2}}{V_{T1} \cdot V_{HCl} \cdot [1 - \alpha(T - 20)]} \right)$$

Questo fornisce un risultato leggermente diverso per la concentrazione di HCl a 20 °C:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \times 0.3888 \times 1.0 \times 14.89}{204.2236 \times 18.64 \times 15 \times [1 - 2.1 \times 10^{-4} (25 - 20)]}$$

$$= 0.10149 \text{ mol l}^{-1}$$

Questo valore è ancora compreso nell'intervallo dato dall'incertezza tipo composta del risultato ad una temperatura media di 20 °C, cosicché il risultato non è influenzato in modo significativo. Il cambiamento non influenza neanche la valutazione dell'incertezza tipo composta, perché si assume ancora una variazione di temperatura di ± 4 °C alla temperatura media ambiente di 25 °C.

Individuazione visiva del punto finale

Se viene usato l'indicatore fenolftaleina per visualizzare il punto finale, invece di un sistema automatico di titolazione che estrapola il punto di equivalenza dalla curva del pH, si introduce uno scostamento sistematico. La variazione cromatica da incolore a rosso/violetto si verifica tra pH 8.2 e pH 9.8. Questo ampio intervallo comporta l'aggiunta di volume in eccesso, introducendo uno scostamento sistematico rispetto alla determinazione del punto finale ottenuta con un pHmetro. È stato dimostrato che l'eccesso di volume è di circa 0.05 ml con un'incertezza tipo per l'individuazione visiva del punto finale di circa 0.03 ml. Lo scostamento sistematico dovuto al volume in eccesso deve essere considerato nel calcolo del risultato finale. Il volume effettivo, quando si usi l'individuazione visiva del punto finale è dato da

$$V_{T1;Ind} = V_{T1} + V_{Excess}$$

dove

$V_{T1;Ind}$: volume determinato con individuazione visiva del punto finale

V_{T1} : volume al punto di equivalenza

V_{Excess} : volume in eccesso necessario per la variazione di colore della fenolftaleina

Questa correzione per il volume conduce ai seguenti cambiamenti nell'equazione del misurando

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot (V_{T2;Ind} - V_{Excess})}{M_{KHP} \cdot (V_{T1;Ind} - V_{Excess}) \cdot V_{HCl}}$$

Le incertezze tipo $u(V_{T2})$ e $u(V_{T1})$ devono essere ricalcolate usando l'incertezza tipo dell'individuazione visiva del punto finale come componente dell'incertezza della ripetibilità dell'individuazione del punto finale.

$$u(V_{T1}) = u(V_{T1;Ind} - V_{Excess})$$

$$= \sqrt{0.004^2 + 0.012^2 + 0.009^2 + 0.03^2}$$

$$= 0.034 \text{ ml}$$

$$u(V_{T2}) = u(V_{T2;Ind} - V_{Excess})$$

$$= \sqrt{0.004^2 + 0.012^2 + 0.007^2 + 0.03^2}$$

$$= 0.033 \text{ ml}$$

L'incertezza tipo composta

$$u_c(c_{HCl}) = 0.0003 \text{ mol l}^{-1}$$

è considerevolmente più grande di prima.

Determinazione in triplicato per ottenere il risultato finale

L'esperimento in due fasi viene eseguito tre volte per ottenere il risultato finale. Ci si aspetta che la determinazione in triplicato riduca il contributo della ripetibilità e quindi riduca l'incertezza globale.

Come è stato descritto nella prima parte di questo esempio, tutte le variazioni dovute alla ripetibilità della singola operazione sono state combinate in un'unica componente, che rappresenta la ripetibilità sperimentale globale come indicato nel diagramma di causa-effetto (Figura A3.5).

Le componenti dell'incertezza sono quantificate nel modo seguente:

Massa (m_{KHP})

$$\text{linearità: } 0.15/\sqrt{3} = 0.087 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times 0.87^2} = 0.12 \text{ mg}$$

Purezza (P_{KHP})

$$\text{purezza: } 0.0005/\sqrt{3} = 0.00029$$

Volume (V_{T2})

$$\text{taratura: } 0.03/\sqrt{6} = 0.012 \text{ ml}$$

temperatura:

$$15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow u(V_{T2}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2} = 0.014 \text{ ml}$$

Ripetibilità

Le registrazioni della qualità per la determinazione in triplicato indicano, sul lungo periodo, uno scarto tipo medio per l'esperimento di 0.001 (come STR). Si raccomanda di non usare lo scarto tipo effettivo ottenuto dalle tre determinazioni perché questo valore ha esso stesso un'incertezza del 52%. Lo scarto tipo 0.001 viene diviso per la radice quadrata del numero di determinazioni, $\sqrt{3}$, per ottenere l'incertezza tipo della determinazione in triplicato (tre misurazioni indipendenti)

$$\text{Rep} = 0.001/\sqrt{3} = 0.00058$$

(come STR della media)

Volume (V_{HCl})

$$\text{taratura: } 0.02/\sqrt{6} = 0.008 \text{ ml}$$

$$\text{temperatura: } 15 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.007 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow u(V_{HCl}) = \sqrt{0.008^2 + 0.007^2} = 0.01 \text{ ml}$$

Massa molare (M_{KHP})

$$u(M_{KHP}) = 0.0038 \text{ g mol}^{-1}$$

Volume (V_{T1})

$$\text{taratura: } 0.03/\sqrt{6} = 0.012 \text{ ml}$$

temperatura:

$$19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.009 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow u(V_{T1}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2} = 0.015 \text{ ml}$$

Tutti i valori delle componenti dell'incertezza sono raccolti in Tabella A3.4. Il valore dell'incertezza tipo composta è $0.00016 \text{ mol l}^{-1}$, che rappresenta una riduzione molto modesta dell'incertezza in seguito alla determinazione in triplicato. Il confronto dei contributi all'incertezza nell'istogramma, in Figura A3.7, evidenzia alcune delle motivazioni che conducono a questo risultato. Sebbene il contributo dovuto alla ripetibilità si sia ridotto di molto, rimangono i contributi delle incertezze delle misure volumetriche, che limitano il miglioramento.

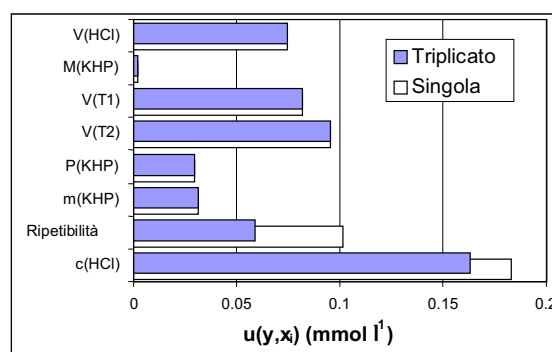


Figura A3.7: Valori e incertezze della titolazione acido-base in triplicato

Tabella A3.4: Valori e incertezze della titolazione acido-base in triplicato

	Descrizione	Valore x	Incetezza tipo $u(x)$	Incetezza tipo relativa $u(x)/x$
Rep	Ripetibilità della determinazione	1.0	0.00058	0.00058
m_{KHP}	Massa di KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	Purezza di KHP	1.0	0.00029	0.00029
V_{T2}	Volume di NaOH per la titolazione di HCl	14.90 ml	0.014 ml	0.00094
V_{T1}	Volume di NaOH per la titolazione di KHP	18.65 ml	0.015 ml	0.0008
M_{KHP}	Massa molare di KHP	204.2212 g mol ⁻¹	0.0038 g mol ⁻¹	0.000019
V_{HCl}	Aliquota di HCl per la titolazione di NaOH	15 ml	0.01 ml	0.00067

Esempio A4: Stima dell'incertezza da studi di validazione condotti in laboratorio. Determinazione di pesticidi organofosforici nel pane

Sommario

Obiettivo

La quantità di residuo di un pesticida organofosforico nel pane viene determinata impiegando un procedimento di estrazione e misurazione con gascromatografia (GC).

Procedimento di misurazione

Le fasi per determinare la quantità di residuo di un pesticida organofosforico sono mostrate in Figura A4.1.

Misurando

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{hom} \text{ mg kg}^{-1}$$

dove

P_{op} : Livello del pesticida nel campione [mg kg^{-1}]

I_{op} : Intensità del picco del campione estratto

c_{ref} : Concentrazione del materiale di riferimento per la taratura [$\mu\text{g ml}^{-1}$]

V_{op} : Volume finale dell'estratto [ml]

I_{ref} : Intensità del picco del materiale di riferimento per la taratura

Rec : Recupero

m_{sample} : Massa dell'aliquota sottoposta ad analisi [g]

F_{hom} : Fattore di correzione per la disomogeneità del campione

Identificazione delle fonti d'incertezza

Le fonti d'incertezza sono mostrate nel diagramma di causa-effetto in Figura A4.2.

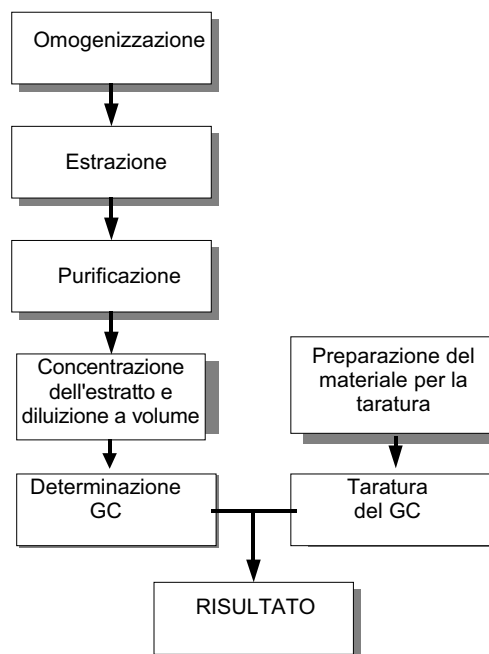


Figura A4.1: Analisi di pesticidi organofosforici

Quantificazione delle componenti dell'incertezza

I tre contributi maggiori all'incertezza, stimati dai dati dello studio di validazione, sono elencati in Tabella A4.1 e mostrati nel diagramma in Figura A4.3 (i valori provengono dalla Tabella A4.5).

Tabella A4.1: Incertezze nell'analisi di pesticidi

Descrizione	Valore x	Incertezza tipo $u(x)$	Incertezza tipo relativa $u(x)/x$	Commenti
Ripetibilità (1)	1.0	0.27	0.27	In base ad analisi in duplicato di differenti tipi di campioni
Scostamento sistematico (Rec) (2)	0.9	0.043	0.048	Campioni con aggiunta
Altre fonti (3) (Omogeneità)	1.0	0.2	0.2	Stime basate su presupposti di modello
P_{op}	--	--	0.34	Incertezza tipo relativa

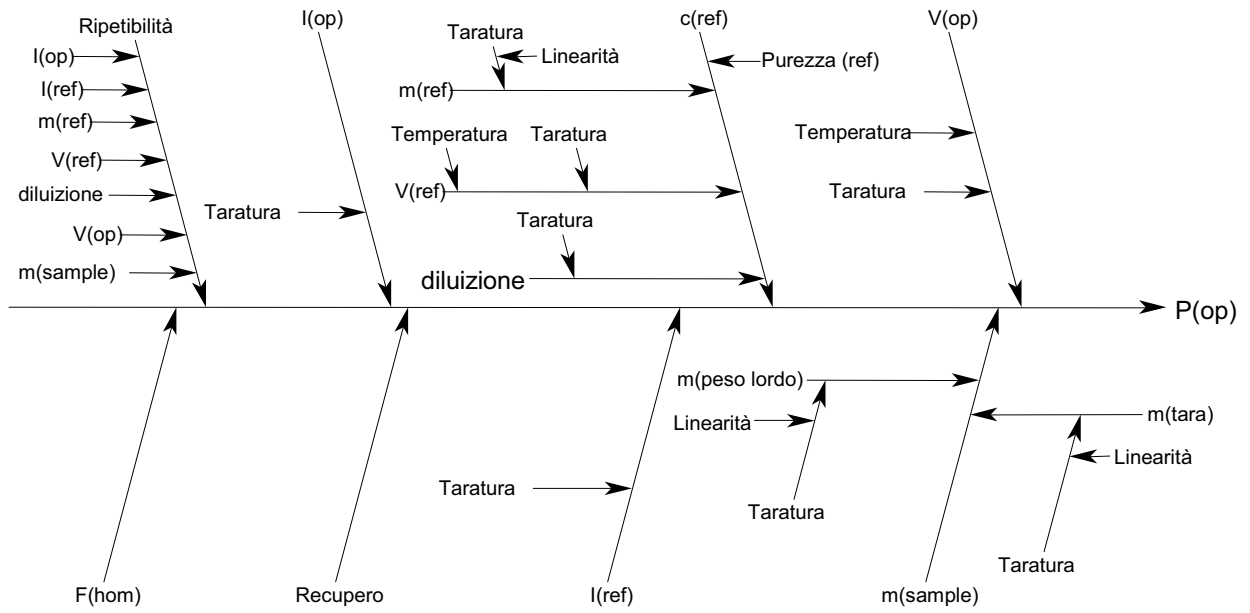
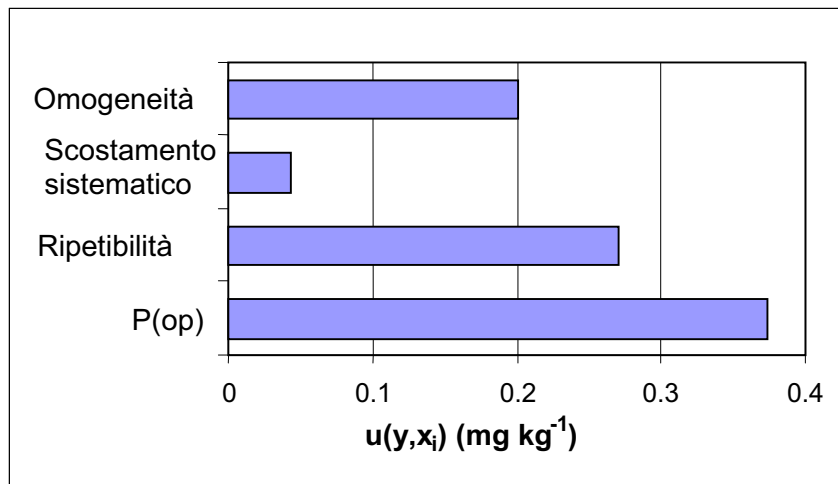


Figura A4.2: Fonti d'incertezza nell'analisi di pesticidi



I valori di $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ provengono dalla Tabella A4.5

Figura A4.3: Incertezze nell'analisi di pesticidi

Esempio A4: Determinazione di pesticidi organofosforici nel pane. Discussione dettagliata

A4.1 Introduzione

Questo esempio illustra il modo in cui i dati provenienti da studi di validazione condotti nel laboratorio possono essere usati per quantificare l'incertezza di misura. Lo scopo della misurazione è determinare la quantità di residuo di pesticidi organofosforici nel pane. Lo schema e gli esperimenti di validazione dimostrano la riferibilità mediante misurazioni su campioni con aggiunta. Si assume che l'incertezza dovuta a qualsiasi differenza nella risposta della misura tra l'analita aggiunto al campione e quello originariamente presente sia piccola rispetto all'incertezza totale sul risultato.

A4.2 Fase 1: Specificazione del misurando

Il modo migliore per definire il misurando per metodi analitici più complessi è dare una descrizione completa delle differenti fasi del metodo analitico e fornire l'equazione del misurando.

Procedimento

Il procedimento di misura è illustrato schematicamente in Figura A4.4. Le fasi distinte sono:

- i) Omogeneizzazione: l'intero campione viene diviso in piccoli frammenti (di circa 2 cm), 15 dei quali vengono scelti in modo casuale e omogeneizzati. Quando si sospetta una notevole disomogeneità si esegue un campionamento proporzionale prima del mescolamento.
- ii) La pesata dell'aliquota per l'analisi fornisce la massa m_{sample}
- iii) Estrazione: estrazione quantitativa dell'analita con solvente organico, decantando ed essiccando mediante colonne di solfato di sodio, e concentrazione dell'estratto usando un apparecchio di Kuderna-Danish.
- iv) Estrazione liquido-liquido: ripartizione acetonitrile/esano, lavaggio dell'estratto in acetonitrile con esano, essiccamento dello strato di esano mediante colonna di solfato di sodio.
- v) Concentrazione dell'estratto lavato con un flusso di gas fino quasi all'essiccamento.
- vi) Diluizione fino al volume predeterminato V_{op} (circa 2 ml) in una provetta graduata da 10 ml.

- vii) Misurazione: iniezione e misurazione in GC di 5 μl del campione estratto per ottenere un picco d'intensità I_{op} .
- viii) Preparazione di un materiale di riferimento per la taratura alla concentrazione approssimativa di 5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ (concentrazione effettiva c_{ref}).
- ix) Taratura del GC usando il materiale di riferimento preparato: iniezione e misurazione in GC di 5 μl del materiale di riferimento per ottenere un picco di riferimento di intensità I_{ref} .

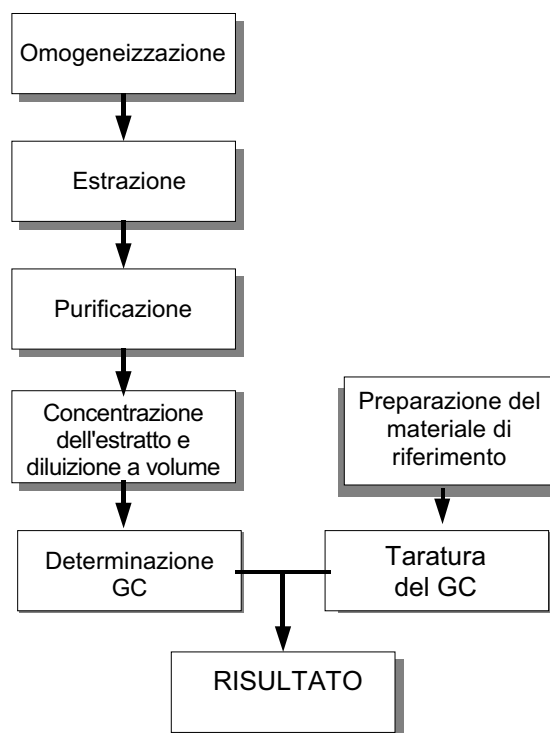


Figura A4.4: Analisi di pesticidi organofosforici

Calcoli

La concentrazione c_{op} nel campione finale è data da:

$$c_{op} = c_{ref} \cdot \frac{I_{op}}{I_{ref}} \quad \mu\text{g ml}^{-1}$$

e la stima, P_{op} , del livello di pesticida nel campione originale (in mg kg^{-1}) è data da

$$P_{op} = \frac{c_{op} \cdot V_{op}}{Rec \cdot m_{sample}} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

o, sostituendo con c_{op} ,

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

dove

- P_{op} : Livello di pesticida nel campione [mg kg^{-1}]
- I_{op} : Intensità del picco dell'estratto dal campione
- c_{ref} : Concentrazione del materiale di riferimento per la taratura [$\mu\text{g ml}^{-1}$]
- V_{op} : Volume finale dell'estratto [ml]
- I_{ref} : Intensità del picco del materiale di riferimento per la taratura
- Rec : Recupero
- m_{sample} : Massa dell'aliquota sottoposta ad analisi [g]

Scopo

Il metodo analitico è applicabile ad un piccolo gruppo di pesticidi chimicamente simili, a concentrazioni comprese tra 0.01 e 2 mg kg^{-1} , in vari tipi di pane come matrice.

A4.3 Fase 2: Identificazione e analisi delle fonti d'incertezza

L'identificazione di tutte le fonti d'incertezza per un procedimento analitico così complesso si effettua meglio tracciando un diagramma di causa-effetto. I parametri nell'equazione del misurando sono rappresentati dai rami principali del diagramma. Vengono aggiunti al diagramma ulteriori fattori, considerando ogni fase della procedura analitica (A4.2), fino a che i fattori che contribuiscono diventano abbastanza remoti.

La disomogeneità del campione non è un parametro nell'equazione originale del misurando, ma ha un effetto significativo nel procedimento analitico. Di conseguenza un nuovo ramo, $F_{(hom)}$, che rappresenta la disomogeneità del campione viene aggiunto al diagramma di causa-effetto (Figura A4.5).

Infine, il ramo dell'incertezza dovuto alla disomogeneità del campione, deve essere incluso nel calcolo del misurando. Per illustrare con chiarezza l'effetto dell'incertezza derivante da tale fonte, è opportuno scrivere

$$P_{op} = F_{hom} \cdot \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \quad [\text{mg kg}^{-1}]$$

dove F_{hom} è un fattore di correzione che si assume essere unitario nel calcolo originario. Ciò rende evidente che le incertezze sul fattore di correzione

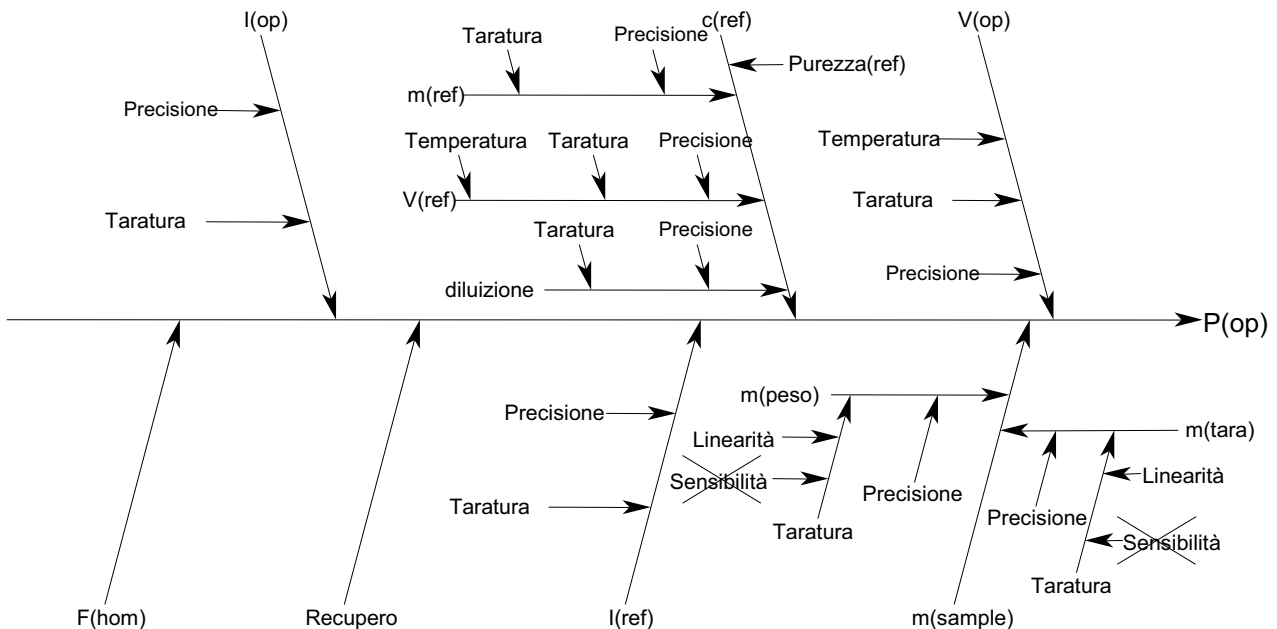


Figura A4.5: Diagramma di causa-effetto con l'aggiunta di un ramo principale per la disomogeneità del campione

devono essere incluse nella stima dell'incertezza globale. L'espressione finale indica anche come si dovrà tener conto di questa incertezza.

NOTA: Fattori di correzione: questo approccio è abbastanza generale e può essere molto prezioso per mettere in evidenza assunti non espliciti. In linea di principio, vi sono fattori di correzione associati a ogni misura, che si assumono normalmente unitari. Per esempio, l'incertezza di c_{op} può essere espressa come un'incertezza tipo per c_{op} , o come l'incertezza tipo che rappresenta l'incertezza di un fattore di correzione. In quest'ultimo caso, il valore è ugualmente l'incertezza per c_{op} espressa come uno scarto tipo relativo.

A4.4 Fase 3: Quantificazione delle componenti dell'incertezza

In accordo con il paragrafo 7.7, la quantificazione delle varie componenti dell'incertezza utilizza dati provenienti da studi per lo sviluppo e la validazione del metodo condotti nel laboratorio:

- la miglior stima disponibile della variazione globale tra diverse esecuzioni del processo analitico;
- la miglior stima disponibile dello scostamento sistematico globale (Rec) e della sua incertezza;
- la quantificazione di qualsiasi incertezza associata con effetti di cui non si sia tenuto conto in modo completo negli studi delle prestazioni globali.

È opportuno fare qualche modifica nel diagramma di causa-effetto per rendere più chiare le relazioni reciproche e l'estensione di questi dati d'ingresso (Figura A4.6).

NOTA: Abitualmente, i campioni vengono analizzati in piccoli gruppi e per ciascun gruppo si include una taratura, un campione per verificare il recupero e controllare lo scostamento sistematico e duplicati scelti in modo casuale per controllare la precisione. Se queste verifiche mostrano scostamenti significativi dalle prestazioni riscontrate durante la validazione, vengono prese azioni correttive. Questa basilare forma di controllo della qualità soddisfa i requisiti fondamentali per l'uso dei dati della validazione nella stima dell'incertezza per analisi di routine.

Avendo inserito il termine ulteriore 'Ripetibilità' nel diagramma di causa-effetto, il modello opportuno per calcolare P_{op} diventa

$$P_{op} = F_{hom} \cdot \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{Rep} \quad \text{mg kg}^{-1}$$

Eq. A4.1

cioè, la ripetibilità viene trattata come un fattore moltiplicativo F_{Rep} come l'omogeneità. Questa forma è stata scelta per convenienza nei calcoli, come si vedrà in seguito.

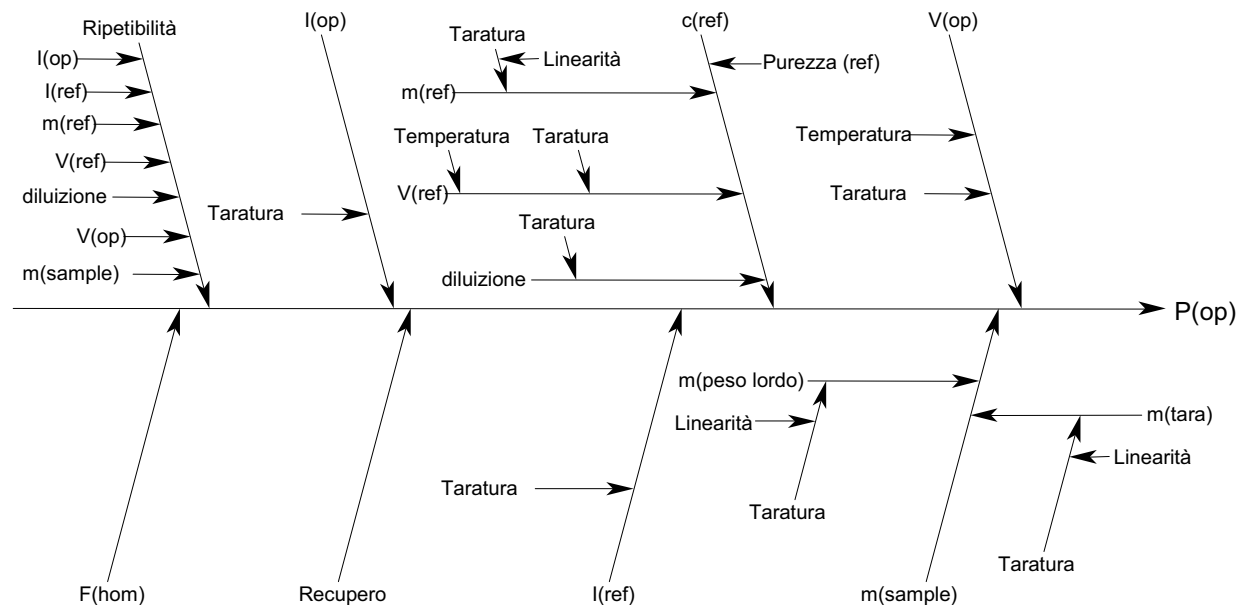


Figura A4.6: Diagramma di causa-effetto modificato per introdurre i dati dello studio di validazione

Tabella A4.2: Risultati delle analisi in duplicato di pesticidi

Residuo	D1 [mg kg ⁻¹]	D2 [mg kg ⁻¹]	Media [mg kg ⁻¹]	Differenza D1-D2	Differenza/ media
Malathion	1.30	1.30	1.30	0.00	0.000
Malathion	1.30	0.90	1.10	0.40	0.364
Malathion	0.57	0.53	0.55	0.04	0.073
Malathion	0.16	0.26	0.21	-0.10	-0.476
Malathion	0.65	0.58	0.62	0.07	0.114
Pirimiphos Methyl	0.04	0.04	0.04	0.00	0.000
Chlorpyrifos Methyl	0.08	0.09	0.085	-0.01	-0.118
Pirimiphos Methyl	0.02	0.02	0.02	0.00	0.000
Chlorpyrifos Methyl	0.01	0.02	0.015	-0.01	-0.667
Pirimiphos Methyl	0.02	0.01	0.015	0.01	0.667
Chlorpyrifos Methyl	0.03	0.02	0.025	0.01	0.400
Chlorpyrifos Methyl	0.04	0.06	0.05	-0.02	-0.400
Pirimiphos Methyl	0.07	0.08	0.75	-0.10	-0.133
Chlorpyrifos Methyl	0.01	0.01	0.10	0.00	0.000
Pirimiphos Methyl	0.06	0.03	0.045	0.03	0.667

Consideriamo ora la valutazione dei diversi effetti.

1. Studi della precisione

Lo studio della variazione complessiva tra ripetizioni (precisione) del procedimento analitico è stato eseguito con un certo numero di analisi in duplicato (lo stesso campione omogeneizzato, procedimento completo di estrazione/misura) per tipici pesticidi organofosforici trovati in diversi campioni di pane. I risultati sono riportati in Tabella A4.2.

Le differenze normalizzate (la differenza diviso la media) forniscono una misura della variabilità complessiva tra ripetizioni. Per ottenere la stima dell'incertezza tipo relativa per singole determinazioni, si divide lo scarto tipo delle differenze normalizzate per $\sqrt{2}$ per trasformare lo scarto tipo delle differenze per dati appaiati nell'incertezza tipo per singoli valori. In questo modo si ottiene un valore di $0.382/\sqrt{2} = 0.27$ per l'incertezza tipo associata con la variazione tra le ripetizioni dell'intero procedimento analitico, inclusa la variazione del recupero, ma non gli effetti della disomogeneità.

NOTA: A prima vista, potrebbe sembrare che le misurazioni in duplicato forniscano gradi di libertà insufficienti. Ma qui l'obiettivo non è di ottenere stime molto accurate per la precisione del procedimento analitico per uno specifico pesticida in un particolare tipo di pane.

In questo studio è più importante analizzare un'ampia varietà di materiali e concentrazioni differenti di campioni, che forniscano una selezione rappresentativa dei tipici pesticidi organofosforici, il che si ottiene nel modo più efficiente con l'analisi in duplicato di molti materiali, che fornisce (per la stima della ripetibilità) circa un grado di libertà per ogni materiale studiato in duplicato.

2. Studio dello scostamento sistematico

Lo scostamento sistematico del procedimento analitico è stato esaminato durante lo studio di validazione in laboratorio mediante prove di recupero (campioni omogeneizzati divisi in due aliquote, una delle quali addizionata dell'analita d'interesse). La Tabella A4.3 riporta i risultati di uno studio a lungo termine di campioni addizionati di vari tipi.

La riga in grigio indica i dati per il pane. Il recupero medio per quarantadue campioni è del 90%, con uno scarto tipo (s) del 28%. L'incertezza tipo è stata calcolata come scarto tipo della media $u(\overline{Rec}) = 0.28/\sqrt{42} = 0.0432$.

Si usa un test per la significatività (t-test) per verificare se il recupero medio è significativamente diverso da 1.0. Il valore di t si calcola con la seguente equazione:

Tabella A4.3: Risultati di prove di recupero di pesticidi

Substrato	Tipo di residuo	Conc. [mg kg ⁻¹]	N ¹⁾	Media ²⁾ [%]	s ²⁾ [%]
Olio di scarico	PCB	10.0	8	84	9
Burro	OC	0.65	33	109	12
Mangimi per animali I	OC	0.325	100	90	9
Grassi animali & vegetali I	OC	0.33	34	102	24
Cavoli 1987	OC	0.32	32	104	18
Pane	OP	0.13	42	90	28
Fette biscottate	OP	0.13	30	84	27
Mangimi a base di carne ed ossa	OC	0.325	8	95	12
Mangimi a base di glutine di mais	OC	0.325	9	92	9
Mangimi a base di rape I	OC	0.325	11	89	13
Mangimi a base di frumento I	OC	0.325	25	88	9
Mangimi a base di soia I	OC	0.325	13	85	19
Mangimi a base di orzo I	OC	0.325	9	84	22

(1) Numero di esperimenti condotti

(2) La media e lo scarto tipo s sono dati come percentuali di recupero.

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})} = \frac{(1 - 0.9)}{0.0432} = 2.315$$

Questo valore viene confrontato con il valore critico per il test bilaterale, t_{crit} , per $n-1$ gradi di libertà ad un livello di fiducia del 95% (dove n è il numero dei risultati usati per stimare \overline{Rec}). Se t è maggiore o uguale a t_{crit} allora \overline{Rec} è significativamente diverso da 1.

$$t = 2.31 \geq t_{crit;41} \cong 2.021$$

In questo esempio verrà applicato un fattore di correzione ($1/\overline{Rec}$) e quindi \overline{Rec} è esplicitamente incluso nel calcolo del risultato.

3. Altre fonti d'incertezza

Il diagramma di causa-effetto in Figura A4.7 mostra quali altre fonti d'incertezza sono adeguatamente incluse negli studi di precisione (1), o negli studi di recupero (2) o devono essere ulteriormente esaminate ed eventualmente considerate nel calcolo dell'incertezza di misura (3).

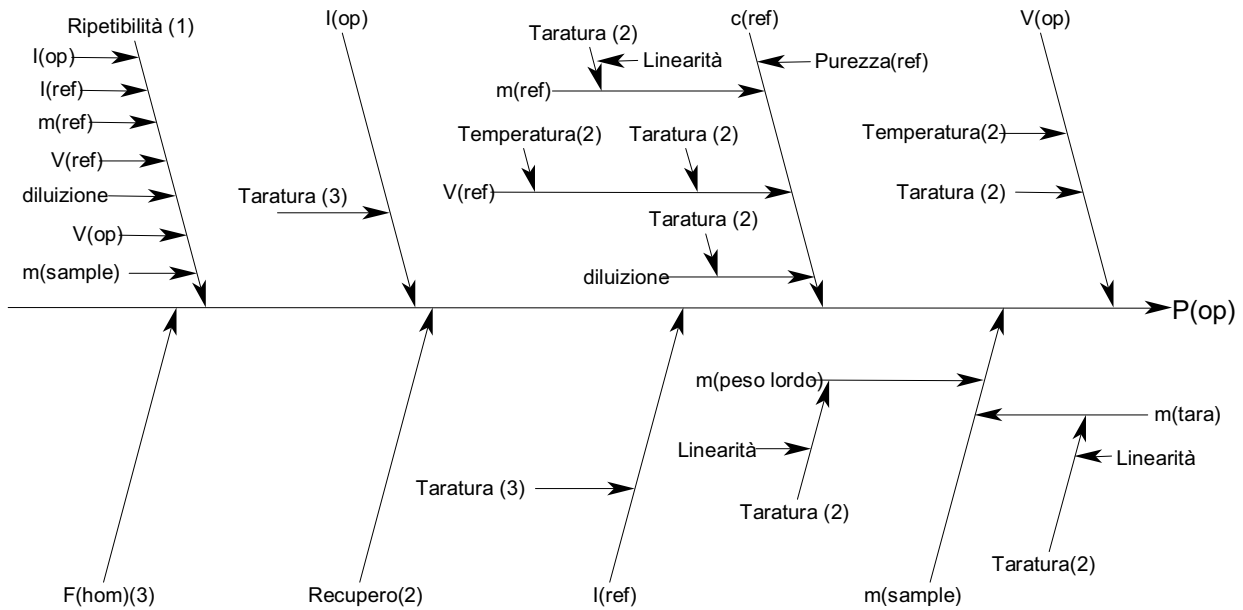
Tutte le bilance e le attrezzature per la misura dei volumi più significativi sono controllate regolarmente. Gli studi di precisione e di recupero tengono conto dell'influenza della taratura delle varie attrezzature per la misura di volumi perché durante questo studio sono stati usati svariati matracci e pipette. Questi ampi studi della variabilità, che si sono protratti per più di sei mesi, includono anche l'influenza della temperatura ambiente sul risultato. Rimane solo la purezza del materiale di riferimento, la possibile non linearità

della risposta in GC (rappresentata dai termini 'taratura' per I_{ref} e I_{op} nel diagramma), e l'omogeneità del campione come componenti aggiuntivi che richiedono ulteriore studio.

La purezza del materiale di riferimento dichiarata dal produttore è 99.53% \pm 0.06%. La purezza è una ulteriore fonte potenziale d'incertezza con un'incertezza tipo di $0.0006/\sqrt{3} = 0.00035$ (distribuzione rettangolare). Il contributo è così piccolo (se confrontato, per esempio, con quello relativo alla stima della precisione) che può essere sicuramente trascurato.

La linearità della risposta a specifici pesticidi organofosforici per un dato intervallo di concentrazioni viene determinata durante gli studi di validazione. Inoltre, con studi multi-livello del tipo indicato in Tabella A4.2 e in Tabella A4.3, la non linearità contribuirebbe alla precisione osservata. Non è necessario includere contributi aggiuntivi, come dimostrato dallo studio di validazione condotto in laboratorio.

L'omogeneità dell'aliquota di pane sottoposta ad analisi è l'ultima altra fonte d'incertezza rimasta. In letteratura non erano disponibili dati sulla distribuzione di composti organici in traccia nel pane, nonostante un'ampia ricerca bibliografica (a prima vista ciò è sorprendente, ma la maggior parte degli analisti preferisce cercare di ottenere l'omogeneizzazione piuttosto che valutare separatamente la disomogeneità). Non è neanche pratico misurare direttamente l'omogeneità. Questo contributo è stato quindi stimato sulla base del metodo di campionamento usato.



- (1) Ripetibilità (F_{Rep} nell'equazione A4.1) considerata durante lo studio sulla variabilità del procedimento analitico.
 (2) Considerata durante lo studio dello scostamento sistematico del procedimento analitico.
 (3) Da considerare durante la valutazione delle altre fonti d'incertezza.

Figura A4.7: Valutazione delle altre fonti d'incertezza

Per facilitare la stima, sono state considerate varie probabili tipologie di distribuzione di residui di pesticidi ed è stata usata una semplice distribuzione statistica binomiale per calcolare l'incertezza tipo per il contenuto totale di pesticidi nel campione analizzato (si veda paragrafo A4.6). I casi considerati, e le incertezze tipo relative calcolate per la quantità di pesticida nel campione finale, erano:

- Caso (a) Residuo distribuito solo sulla superficie della parte superiore: 0.58.
- Caso (b) Residuo distribuito uniformemente sulla sola superficie: 0.20.
- Caso (c) Residuo distribuito uniformemente nel campione, ma vicino alla superficie la concentrazione risulta ridotta per evaporazione o decomposizione: 0.05-0.10 (a seconda dello spessore dello "strato superficiale").

Il caso (a) può essere specificamente affrontato con il campionamento proporzionale o con l'omogeneizzazione completa: si verifica nel caso di aggiunte decorative (grani interi) su una sola superficie. Il caso (b) è il caso probabilmente peggiore. Il caso (c) è considerato quello più probabile, ma non può essere facilmente distinto da (b). Su questa base, è stato scelto il valore di 0.20.

NOTA: Per ulteriori informazioni sulla formulazione di un modello per la disomogeneità vedere l'ultimo paragrafo di questo esempio.

A4.5 Fase 4: Calcolo dell'incertezza tipo composta

Durante gli studi di validazione del procedimento analitico condotti in laboratorio, la ripetibilità, lo scostamento sistematico e tutte le altre probabili fonti d'incertezza sono stati esaminati a fondo. I loro valori e le loro incertezze sono stati raccolti nella Tabella A4.4.

I valori relativi sono combinati perché il modello matematico (equazione A4.1) è interamente di tipo moltiplicativo:

$$\frac{u_c(P_{op})}{P_{op}} = \sqrt{0.27^2 + 0.048^2 + 0.2^2} = 0.34$$

$$\Rightarrow u_c(P_{op}) = 0.34 \times P_{op}$$

Il foglio di calcolo per questo caso è mostrato in Tabella A4.5. Si noti che il foglio di calcolo fornisce un'incertezza in valore assoluto (0.377) per un risultato nominale corretto di 1.1111, dando un valore di 0.377/1.11=0.34.

Tabella A4.4: Incertezze nell'analisi di pesticidi

Descrizione	Valore x	Incertezza tipo $u(x)$	Incertezza tipo relativa $u(x)$	Note
Ripetibilità (1)	1.0	0.27	0.27	Analisi in duplicato di differenti tipi di campioni
Scostamento sistematico (Rec) (2)	0.9	0.043	0.048	Prove di recupero
Altre fonti (3) (Omogeneità)	1.0	0.2	0.2	Stime basate su modelli teorici
P_{op}	--	--	0.34	Incertezza tipo relativa

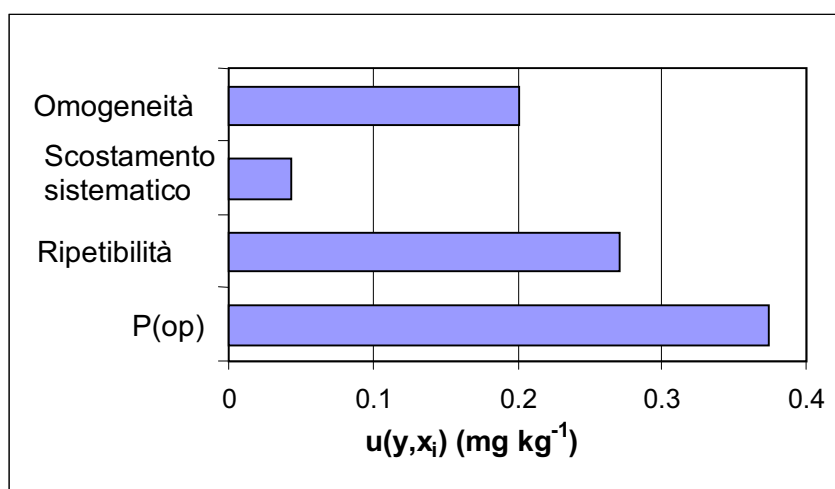
Le dimensioni relative dei tre differenti contributi possono essere confrontati mediante un istogramma. La Figura A4.8 mostra i valori $|u(y,x_i)|$ presi dalla Tabella A4.5.

La ripetibilità è il contributo più grande all'incertezza di misura. Poiché questa componente deriva dalla variabilità totale del metodo, sono necessari ulteriori esperimenti per dimostrare quali miglioramenti possano essere apportati.

Per esempio, l'incertezza potrebbe essere ridotta significativamente omogeneizzando l'intera forma di pane prima di prelevarne un campione.

L'incertezza estesa $U(P_{op})$ viene calcolata moltiplicando l'incertezza tipo composta per un fattore di copertura 2:

$$U(P_{op}) = 0.34 \times P_{op} \times 2 = 0.68 \times P_{op}$$



I valori di $u(y,x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ sono stati presi dalla Tabella A4.5

Figura A4.8: Incertezze nell'analisi di pesticidi

Tabella A4.5: Incertezze nell'analisi di pesticidi

	A	B	C	D	E
1			Ripetibilità	Scostamento sistematico	Omogeneità
2		valore	1.0	0.9	1.0
3		incertezza	0.27	0.043	0.2
4					
5	Ripetibilità	1.0	1.27	1.0	1.0
6	Scostamento sistematico	0.9	0.9	0.943	0.9
7	Omogeneità	1.0	1.0	1.0	1.2
8					
9	P_{op}	1.1111	1.4111	1.0604	1.333
10	$u(y, x_i)$		0.30	-0.0507	0.222
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0.1420	0.09	0.00257	0.04938
12					
13	$u(P_{op})$	0.377	(0.377/1.111 = 0.34 come incertezza tipo relativa)		

I valori dei parametri sono inseriti nella seconda riga da C2 a E2. Le loro incertezze tipo sono nella riga sottostante (C3:E3). Il foglio di calcolo copia i valori da C2 e E2 nella seconda colonna da B5 a B7. Il risultato ottenuto è in B9 (=B5×B7/B6, basato sull'equazione A4.1). C5 mostra il valore della ripetibilità da C2 più la sua incertezza in C3. Il risultato del calcolo usando i valori C5:C7 è dato in C9. Nelle colonne D e E si esegue una procedura simile. I valori mostrati nella riga 10 (C10:E10) sono le differenze della riga (C9:E9) meno il valore dato in B9. Nella riga 11 (C11:E11) i valori della riga 10 (C10:E10) sono elevati al quadrato e sommati, per ottenere il valore in B11. B13 fornisce l'incertezza tipo composta, che è la radice quadrata di B11.

A4.6 Aspetti particolari: elaborazione di un modello di disomogeneità per l'incertezza sull'analisi di pesticidi organofosforici

Assumendo che tutto il materiale d'interesse in un campione possa essere estratto per l'analisi indipendentemente dal suo stato, il caso peggiore per la disomogeneità è la situazione in cui una parte o alcune parti di un campione contengono tutta la sostanza d'interesse. Un caso più generale, ma strettamente correlato, è quello in cui due livelli, L_1 e L_2 , del materiale sono presenti in parti diverse dell'intero campione. L'effetto di questa disomogeneità nel caso del campionamento casuale può essere stimato utilizzando la statistica binomiale. I valori richiesti sono la media μ e lo scarto tipo σ della quantità di materiale in n porzioni uguali selezionate casualmente dopo separazione.

Questi valori sono dati da

$$\mu = n \cdot (p_1 l_1 + p_2 l_2) \Rightarrow$$

$$\mu = np_1 \cdot (l_1 - l_2) + nl_2 \quad [1]$$

$$\sigma^2 = np_1 \cdot (1 - p_1) \cdot (l_1 - l_2)^2 \quad [2]$$

dove l_1 e l_2 costituiscono la quantità della sostanza in porzioni provenienti da zone del campione contenenti rispettivamente le frazioni totali L_1 ed L_2 della quantità totale X , mentre p_1 e p_2 sono le probabilità di selezionare porzioni di queste zone (n

deve essere piccolo rispetto al numero totale di porzioni da cui si effettua la selezione).

Le formule di cui sopra sono state applicate nei calcoli seguenti, assumendo che una tipica forma di pane sia approssimativamente $12 \times 12 \times 24$ cm, usando una porzione delle dimensioni di $2 \times 2 \times 2$ cm (per un totale di 432 porzioni ed assumendo che 15 di queste porzioni vengano selezionate casualmente ed omogeneizzate.

Caso (a)

Il materiale è presente solo in un singolo ampio strato (la parte superiore) del campione. L_2 è quindi zero come l_2 ; e $L_1=1$. Ogni porzione che include parte della superficie superiore conterrà una quantità l_1 del materiale. Per le dimensioni date, è chiaro che una ogni sei porzioni (2/12) risponde a questo criterio, p_1 è quindi 1/6, o 0.167, e l_1 è $X/72$ (cioè ci sono 72 porzioni "superficiali").

Da ciò scaturisce

$$\mu = 15 \times 0.167 \times l_1 = 2.5 l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.167 \times (1 - 0.17) \times l_1^2 = 2.08 l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{2.08 l_1^2} = 1.44 l_1$$

$$\Rightarrow \text{STR} = \frac{\sigma}{\mu} = 0.58$$

NOTA: Per calcolare la concentrazione X nell'intero campione, μ viene moltiplicato per $432/15$, ottenendo una stima di X medio di

$$X = \frac{432}{15} \times 2.5 \times l_1 = 72 \times \frac{X}{72} = X$$

Questo risultato è tipico del campionamento casuale; il valore atteso della media è esattamente il valore medio della popolazione. Per il campionamento casuale, non c'è quindi altro contributo all'incertezza globale se non la variabilità tra le ripetizioni dell'intero procedimento, espressa qui come σ o STR.

Caso (b)

Il materiale è distribuito uniformemente sull'intera superficie. Seguendo argomentazioni simili ed assumendo che tutte le porzioni della superficie contengano la stessa quantità l_1 del materiale, l_2 è ancora zero, e p_1 è, usando le dimensioni citate sopra, dato da

$$p_1 = \frac{(12 \times 12 \times 24) - (8 \times 8 \times 20)}{(12 \times 12 \times 24)} = 0.63$$

cioè p_1 è quella frazione del campione "esterna" di 2 cm. Usando gli stessi assunti allora $l_1 = X/272$.

NOTA: Il valore è variato rispetto al caso (a)

Ciò fornisce:

$$\mu = 15 \times 0.63 \times l_1 = 9.5 l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.63 \times (1 - 0.63) \times l_1^2 = 3.5 l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3.5 l_1^2} = 1.87 l_1$$

$$\Rightarrow \text{STR} = \frac{\sigma}{\mu} = 0.2$$

Caso (c)

La quantità di materiale vicino la superficie è ridotta a zero per evaporazione o per altre perdite. Questo caso può essere esaminato molto semplicemente considerandolo come l'inverso del caso (b), con $p_1=0.37$ e l_1 uguale a $X/160$. Ciò implica

$$\mu = 15 \times 0.37 \times l_1 = 5.6 l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.37 \times (1 - 0.37) \times l_1^2 = 3.5 l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3.5 \times l_1^2} = 1.87 l_1$$

$$\Rightarrow \text{STR} = \frac{\sigma}{\mu} = 0.33$$

Comunque, se la perdita arriva ad una profondità minore della dimensione della porzione rimossa, come ci si può aspettare, ogni porzione contiene del materiale, quindi l_1 e l_2 sarebbero diversi da zero. Considerando il caso in cui tutte le porzioni esterne contengano il 50% "di centro" ed il 50% "di esterno"

$$l_1 = 2 \times l_2 \Rightarrow l_1 = X/296$$

$$\begin{aligned} \mu &= 15 \times 0.37 \times (l_1 - l_2) + 15 \times l_2 \\ &= 15 \times 0.37 \times l_2 + 15 \times l_2 = 20.6 l_2 \end{aligned}$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0.37 \times (1 - 0.37) \times (l_1 - l_2)^2 = 3.5 l_2^2$$

fornendo una STR di $1.87/20.6 = 0.09$.

Nel modello corrente, questo corrisponde ad una profondità di 1 cm da cui si ha perdita di materiale. Dall'esame di tipici campioni di pane, lo spessore della crosta risulta essere di solito 1 cm o meno, e se si prende questo valore come la profondità alla quale il materiale di interesse viene perso (la stessa formazione della crosta inibisce perdite nella parte più interna), ne segue che variazioni realistiche del caso (c) daranno valori di σ/μ non oltre 0.09.

NOTA: In questo caso, l'incertezza è ridotta perché la disomogeneità si manifesta su una scala più piccola rispetto alla porzione presa per l'omogeneizzazione. In generale, questo conduce ad un contributo ridotto all'incertezza. Ne segue che non è necessario elaborare ulteriori modelli per casi in cui numerose piccole parti (come i grani incorporati nella massa complessiva del pane) contengano quantità non proporzionate del materiale di interesse. Purché la probabilità che tali parti siano incorporate nelle porzioni prese per l'omogeneizzazione sia sufficientemente grande, il contributo all'incertezza non sarà superiore a quelli già calcolati per i casi trattati precedentemente.

Esempio A5: Determinazione del rilascio di cadmio da manufatti ceramici mediante spettrometria di assorbimento atomico

Sommario

Obiettivo

La quantità di cadmio rilasciato da manufatti ceramici viene determinata mediante spettrometria di assorbimento atomico. Il procedimento impiegato è il metodo empirico descritto nella norma BS 6748.

Procedimento di misurazione

Le varie fasi della determinazione della quantità di cadmio rilasciato da manufatti ceramici sono illustrate nel diagramma di flusso (Figura A5.1).

Misurando

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d \cdot f_{\text{acido}} \cdot f_{\text{tempo}} \cdot f_{\text{temp}} \quad \text{mg dm}^{-2}$$

Le variabili sono descritte in Tabella A5.1.

Identificazione delle fonti d'incertezza

Le fonti d'incertezza sono mostrate nel diagramma di causa-effetto in Figura A5.2.

Quantificazione delle fonti d'incertezza

La dimensione dei vari contributi è data nella Tabella A5.1 e mostrata graficamente in Figura A5.2.

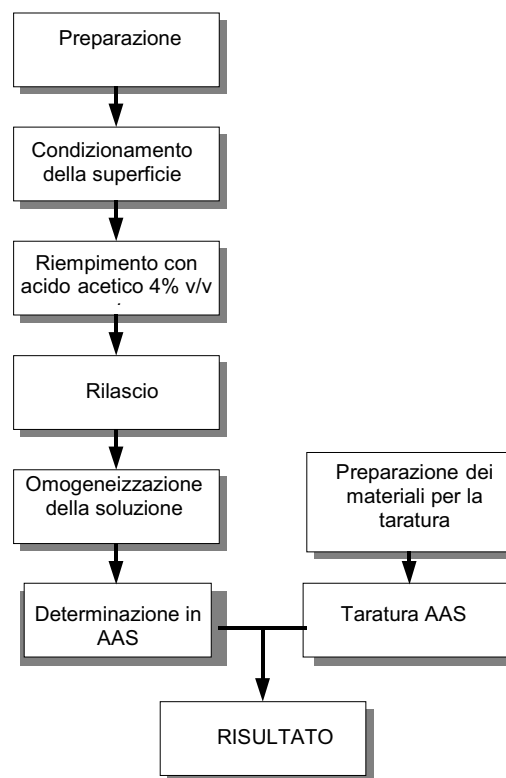


Figura A5.1: Procedimento per la determinazione del metallo estraibile

Tabella A5.1: Incertezze nella determinazione del cadmio estraibile

	Descrizione	Valore x	Incertezza tipo $u(x)$	Incertezza tipo relativa $u(x)/x$
c_0	Contenuto di cadmio nella soluzione di estrazione	0.26 mg l ⁻¹	0.018 mg l ⁻¹	0.069
d	Fattore di diluizione (se usato)	1.0 ^{Nota 1}	0 ^{Nota 1}	0 ^{Nota 1}
V_L	Volume della soluzione in cui viene rilasciato il cadmio	0.332 l	0.0018 l	0.0054
a_V	Area della superficie del manufatto	2.37 dm ²	0.06 dm ²	0.025
f_{acido}	Influenza della concentrazione di acido	1.0	0.0008	0.0008
f_{tempo}	Influenza della durata	1.0	0.001	0.001
f_{temp}	Influenza della temperatura	1.0	0.06	0.06
r	Massa di cadmio rilasciato per unità di area	0.036 mg dm ⁻²	0.0033 mg dm ⁻²	0.09

Nota 1: Non è stata considerata alcuna diluizione in questo esempio; di conseguenza d è esattamente 1.0

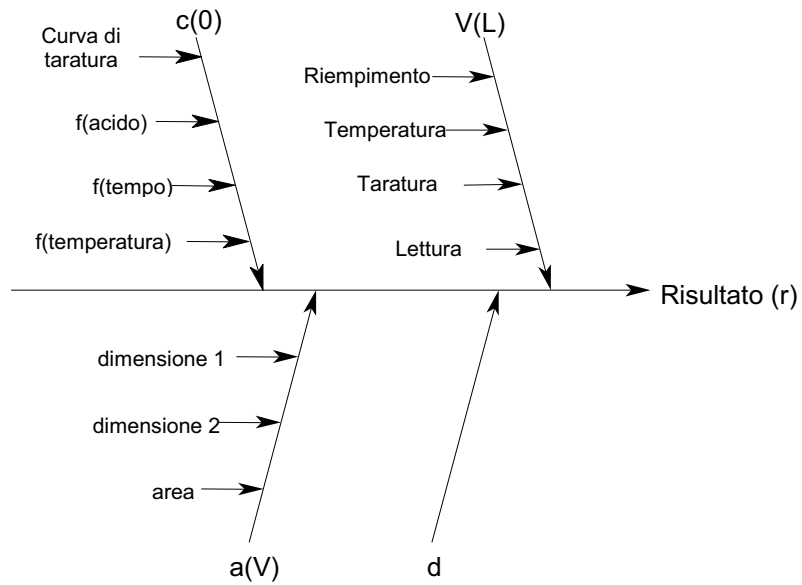
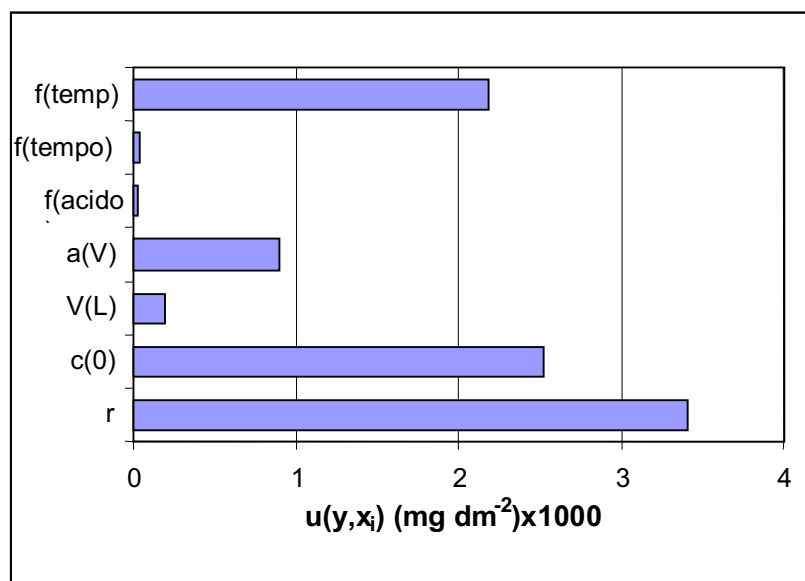


Figura A5.2: Fonti d'incertezza nella determinazione del cadmio estraibile



I valori di $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ sono presi dalla Tabella A5.4

Figura A5.3: Incertezze nella determinazione di Cd estraibile

Esempio A5: Determinazione del rilascio di cadmio da manufatti ceramici mediante spettrometria di assorbimento atomico. Discussione dettagliata

A5.1 Introduzione

Questo esempio tratta la valutazione dell'incertezza per un metodo empirico, in questo caso BS 6748 [H.13], che tratta della determinazione del rilascio di metallo da manufatti ceramici, di vetro, di vetro-ceramica e vasellame smaltato. Il test viene usato per determinare mediante spettrometria di assorbimento atomico (AAS) la quantità di piombo o di cadmio rilasciata dalla superficie di manufatti ceramici in una soluzione acquosa 4% (v/v) di acido acetico. I risultati ottenuti con questo metodo analitico devono soltanto essere confrontabili con altri risultati ottenuti con lo stesso metodo.

A5.2 Fase 1: Specificazione del misurando

Il procedimento completo è descritto in British Standard BS 6748:1986 "Limits of metal release from ceramic ware, glass ware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware" [H.13] e questo costituisce la specificazione del misurando. Qui viene fornita solo una descrizione generale.

A5.2.1 Requisiti per la strumentazione e i reagenti

I requisiti per i reagenti che possono avere

influenza sulla stima dell'incertezza sono:

- una soluzione preparata di fresco di acido acetico glaciale in acqua al 4% v/v, ottenuta diluendo 40 ml di acido acetico glaciale a 1 l;
- una soluzione di riferimento di piombo (1000 ± 1) mg l⁻¹ in acido acetico al 4% (v/v);
- una soluzione di riferimento di cadmio (500 ± 0.5) mg l⁻¹ in acido acetico al 4% (v/v).

La vetreria di laboratorio deve essere almeno di classe B e non deve rilasciare livelli misurabili di piombo o di cadmio in acido acetico al 4% durante il procedimento analitico. Lo spettrometro per assorbimento atomico deve avere limiti di rivelabilità di almeno 0.2 mg l⁻¹ per il piombo e 0.02 mg l⁻¹ per il cadmio.

A5.2.2 Procedimento

Il procedimento generale è illustrato schematicamente in Figura A5.4. I parametri che influiscono sulla stima dell'incertezza sono:

- il campione è condizionato a (22 ± 2) °C. Nei casi in cui è possibile (articoli di 'categoria 1'), viene determinata l'area della superficie dell'articolo. Per questo esempio, è stata calcolata un'area di superficie di 2.37 dm² (la Tabella A5.1 e la Tabella A5.3 includono i valori sperimentali per l'esempio);
- il campione condizionato è riempito con la soluzione acida al 4% v/v a (22 ± 2) °C fino a 1 mm dal punto di straripamento, misurato dal bordo superiore del manufatto, o fino a 6 mm dall'orlo estremo di un manufatto con bordo piatto o inclinato;
- la quantità di acido acetico 4% v/v usata è indicata con un'accuratezza di $\pm 2\%$ (in questo esempio, sono stati usati 332 ml di acido acetico);
- il campione viene mantenuto ad una temperatura di (22 ± 2) °C per 24 ore (al buio se si deve determinare il cadmio) con la precauzione di evitare le perdite per evaporazione;
- dopo quest'incubazione, la soluzione viene sufficientemente agitata per omogeneizzarla, poi si preleva una porzione per l'analisi, diluendola di un fattore d se necessario, e la si analizza in AA, usando le lunghezze d'onda appropriate e, in questo esempio, una curva di taratura elaborata con il metodo dei minimi quadrati;

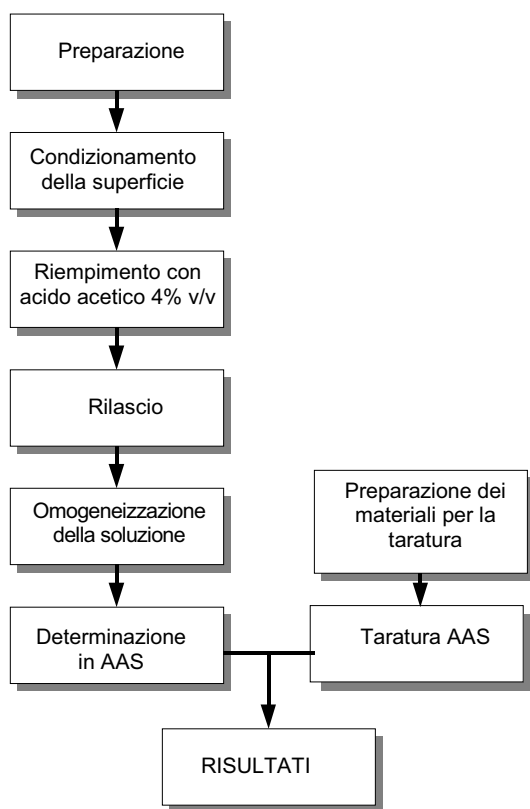


Figura A5.4: Procedimento per la determinazione del metallo estraibile

vi) il risultato è calcolato (vedere equazione seguente) e riportato come la quantità di piombo e/o di cadmio nel volume totale della soluzione di estrazione, espressa in milligrammi di piombo o di cadmio per decimetro quadrato di area della superficie per articoli di categoria 1 o in milligrammi di piombo o di cadmio per litro di volume per articoli di categoria 2 e 3.

A5.3 Fase 2: Individuazione e analisi delle fonti d'incertezza

La fase 1 descrive un 'metodo empirico'. Se tale metodo è usato nei limiti del campo di applicazione per esso definito, lo scostamento sistematico del metodo è zero per definizione. Quindi la stima dello scostamento sistematico si riferisce alla prestazione del laboratorio e non allo scostamento sistematico intrinseco al metodo. Poiché non sono disponibili MRC per questo metodo normato, il controllo globale dello scostamento sistematico si riferisce al controllo dei parametri del metodo che influenzano il risultato. Tali grandezze d'influenza sono tempo, temperatura, massa e volumi, ecc.

La concentrazione c_0 di piombo o cadmio in acido acetico dopo la diluizione viene determinata mediante spettrometria di assorbimento atomico e calcolata usando

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1} \quad \text{mg l}^{-1}$$

dove

c_0 : concentrazione di piombo o cadmio nella soluzione di estrazione [mg l^{-1}]

A_0 : assorbanza del metallo nell'estratto

B_0 : intercetta della curva di taratura

B_1 : pendenza della curva di taratura

Per manufatti di "categoria 1" considerati in questo esempio, il metodo empirico richiede che il risultato sia espresso come massa r di piombo o cadmio rilasciato per unità di area. r è dato da

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d = \frac{V_L \cdot (A_0 - B_0)}{a_V \cdot B_1} \cdot d \quad \text{mg dm}^{-2}$$

in cui i parametri aggiuntivi sono

r : massa di Cd o Pb rilasciati per unità di area [mg dm^{-2}]

V_L : il volume della soluzione in cui il metallo viene rilasciato [l]

a_V : l'area della superficie del manufatto [dm^2]

d : fattore di diluizione

La prima parte dell'equazione soprascritta per il misurando è utilizzata per tracciare il diagramma di causa-effetto di partenza (Figura A5.5).

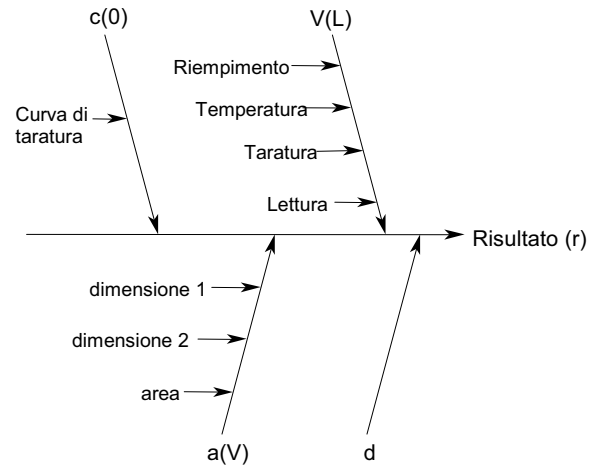


Figura A5.5: Diagramma di causa-effetto iniziale

Non sono disponibili MRC per questo metodo empirico mediante i quali si possano valutare le prestazioni del laboratorio. Quindi, tutte le possibili grandezze d'influenza, come la temperatura, il tempo del procedimento di rilascio e la concentrazione di acido devono essere considerate. Per inserire tutte le grandezze d'influenza aggiuntive, l'equazione viene modificata con i rispettivi fattori di correzione, come segue

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d \cdot f_{acido} \cdot f_{tempo} \cdot f_{temp}$$

Questi fattori aggiuntivi sono inclusi nel diagramma di causa-effetto modificato (Figura A5.6) come effetti su c_0 .

NOTA: L'ampiezza dell'intervallo di temperatura permesso dal materiale di riferimento è un caso di incertezza derivante dall'incompleta definizione del misurando. Tenere conto dell'effetto della temperatura permette la stima dell'intervallo dei risultati che potrebbero essere ottenuti quando si applica il metodo empirico nel modo migliore possibile in pratica. Si noti in particolare che le variazioni nel risultato causate da temperature di analisi diverse ma comprese nell'intervallo non possono essere considerate ragionevolmente uno scostamento sistematico poiché si tratta di risultati ottenuti in conformità alle definizioni del metodo.

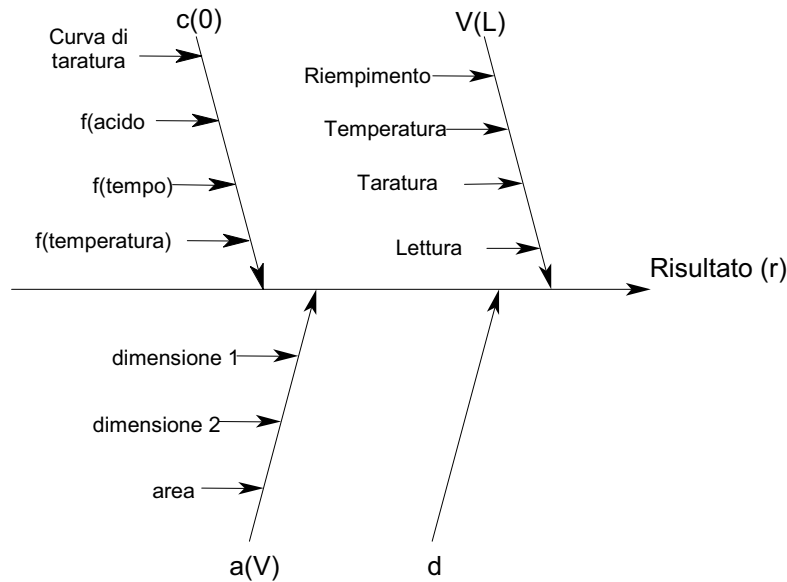


Figura A5.6: Diagramma di causa ed effetto che include gli assunti non espliciti (fattori di correzione)

A5.4 Fase 3: Quantificazione delle fonti d'incertezza

Lo scopo di questa fase è quantificare l'incertezza dovuta a ciascuna delle fonti identificate precedentemente, sia utilizzando dati sperimentali sia assunti solidamente fondati.

Fattore di diluizione (d)

Per questo esempio, non è necessaria alcuna diluizione della soluzione in cui viene rilasciato il cadmio, quindi non si considera alcun contributo all'incertezza.

Volume (V_L)

Riempimento: Il metodo empirico richiede che il recipiente sia riempito 'fino ad 1 mm dal bordo'. Per un tipico bicchiere o per un utensile da cucina, 1 mm rappresenta circa l'1% dell'altezza del recipiente. Il recipiente sarà riempito per il $99.5 \pm 0.5\%$ (cioè V_L sarà approssimativamente 0.995 ± 0.005 del volume del recipiente).

Temperatura: La temperatura dell'acido acetico deve essere $22 \text{ °C} \pm 2\text{°C}$. Questo intervallo di temperatura produce un'incertezza nel volume determinato, dovuta alla dilatazione in volume del liquido notevolmente maggiore rispetto a quella del recipiente. L'incertezza tipo di un volume di 332 ml, assumendo una distribuzione di temperatura rettangolare, è

$$\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 332 \times 2}{\sqrt{3}} = 0.08 \text{ ml}$$

Lettura: Il volume V_L dovrebbe essere misurato entro il 2%, in pratica, con un cilindro graduato

l'incaccuratezza è di circa l'1% (cioè $0.01V_L$). L'incertezza tipo si calcola assumendo una distribuzione triangolare.

Taratura: Secondo quanto specificato dal produttore il volume di un cilindro graduato di 500 ml viene tarato entro un intervallo di ± 2.5 ml. L'incertezza tipo si ottiene assumendo una distribuzione triangolare.

Per questo esempio viene usato un volume di 332 ml e le quattro componenti dell'incertezza vengono combinate secondo

$$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0.005 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0.08)^2 + \left(\frac{0.01 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2.5}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1.83 \text{ ml}$$

Concentrazione di cadmio (c_0)

La quantità di cadmio rilasciata viene calcolata usando una curva di taratura preparata manualmente. A questo proposito cinque materiali per la taratura, con concentrazioni 0.1 mg l^{-1} , 0.3 mg l^{-1} , 0.5 mg l^{-1} , 0.7 mg l^{-1} e 0.9 mg l^{-1} , sono stati preparati da un materiale di riferimento per il cadmio a concentrazione $500 \pm 0.5 \text{ mg l}^{-1}$. Il metodo dei minimi quadrati usato assume che le incertezze dei valori dell'ascissa siano considerevolmente più piccole rispetto alle incertezze sui valori delle ordinate. Perciò i soliti procedimenti per il calcolo dell'incertezza su c_0 riflettono solo l'incertezza sull'assorbanza e non l'incertezza dei materiali per

la taratura, né le inevitabili correlazioni indotte da successive diluizioni della stessa soluzione di partenza. In questo caso, comunque, l'incertezza sui materiali per la taratura è abbastanza piccola da essere trascurata.

I cinque materiali per la taratura sono stati misurati tre volte ciascuno, ottenendo i risultati di Tabella A5.2.

La curva di taratura è data da

$$A_j = c_i \cdot B_1 + B_0$$

dove

A_j : j^{ma} misura dell'assorbanza del i^{mo} materiale per la taratura

c_i : concentrazione del i^{mo} materiale per la taratura

B_1 : pendenza

B_0 : intercetta

ed i risultati ottenuti per intercetta e pendenza con il metodo dei minimi quadrati sono:

	Valore	Scarto tipo
B_1	0.2410	0.0050
B_0	0.0087	0.0029

con un coefficiente di correlazione r di 0.997. La retta è riportata in Figura A5.7. Lo scarto tipo residuo S è 0.005486.

La soluzione in cui è stato effettivamente rilasciato il cadmio è stata misurata due volte, fornendo una concentrazione c_0 di 0.26 mg l⁻¹. Il calcolo dell'incertezza $u(c_0)$ associata al metodo dei minimi

Tabella A5.2: Risultati della taratura

Concentrazione [mg l ⁻¹]	1	2	3
0.1	0.028	0.029	0.029
0.3	0.084	0.083	0.081
0.5	0.135	0.131	0.133
0.7	0.180	0.181	0.183
0.9	0.215	0.230	0.216

quadrati è descritto in dettaglio nell'Appendice E3. Qui viene fornita solo una breve descrizione delle diverse fasi di calcolo.

$u(c_0)$ è data da

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

$$= \frac{0.005486}{0.241} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0.26 - 0.5)^2}{1.2}}$$

$$\Rightarrow u(c_0) = 0.018 \text{ mg l}^{-1}$$

con lo scarto tipo residuo S dato da

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}} = 0.005486$$

e

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 1.2$$

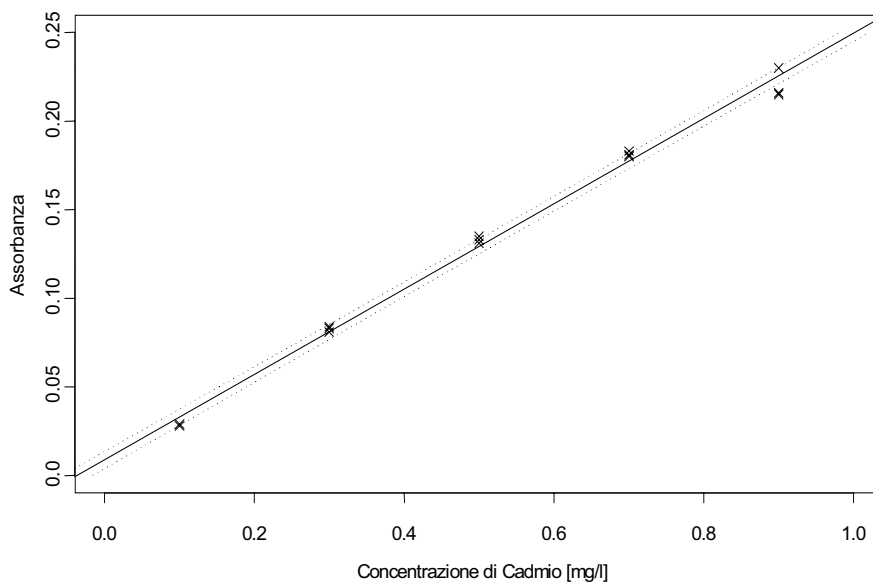


Figura A5.7: Interpolazione lineare con il metodo dei minimi quadrati e intervallo d'incertezza per determinazioni in duplicato

dove

- B_1 : pendenza
 p : numero di misure per determinare c_0
 n : numero di misure per la taratura
 c_0 : concentrazione di cadmio determinata nella soluzione reale in cui il cadmio viene rilasciato
 \bar{c} : valore medio dei vari materiali per la taratura (n numero di misure)
 i : indice per il numero di materiali per la taratura
 j : indice per il numero di misure per ottenere la curva di taratura

Area (a_v)

Misura della lunghezza: l'area della superficie totale calcolata dalle dimensioni misurate, è di 2.37 dm². Poiché la forma è approssimativamente cilindrica ma non perfettamente regolare, le misure sono state stimate entro i 2 mm ad un livello di fiducia del 95%. Le dimensioni tipiche sono tra 1.0 dm e 2.0 dm e l'incertezza di misura sulle dimensioni è stimata pari a 1 mm (dopo aver diviso la cifra relativa al 95% per 1.96). Le misurazioni dell'area richiedono sempre le misure di due dimensioni, l'altezza e la larghezza (cioè 1.45 dm e 1.64 dm)

Area: poiché l'oggetto non ha una forma geometrica perfetta, c'è anche un'incertezza nel calcolo dell'area; in questo esempio, è stato stimato un contributo ulteriore del 5% ad un livello di fiducia del 95%.

I contributi all'incertezza della misura di lunghezza e dell'area stessa vengono combinati come al solito.

$$u(a_v) = \sqrt{0.01^2 + 0.01^2 + \left(\frac{0.05 \times 2.37}{1.96}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(a_v) = 0.06 \text{ dm}^2$$

Effetto della temperatura (f_{temp})

È stato effettuato un certo numero di studi sull'effetto della temperatura sul rilascio di metallo dai materiali ceramici⁽¹⁻⁵⁾. In generale, l'effetto della temperatura è notevole e si osserva un incremento quasi esponenziale nel rilascio del metallo con la temperatura finché non si raggiungono valori limite. Uno studio¹ soltanto ha fornito indicazioni su questi effetti nell'intervallo 20-25 °C. Dai dati presentati in grafico, si ricava che vicino a 25 °C la variazione nel rilascio del metallo con la temperatura è approssimativamente lineare, con un gradiente di circa 5% °C⁻¹. Per l'intervallo ±2 °C ammesso dal metodo empirico si perviene ad un fattore f_{temp} di 1±0.1. Convertendolo ad incertezza tipo si ottiene, assumendo una distribuzione rettangolare:

$$u(f_{temp}) = 0.1/\sqrt{3} = 0.06$$

Effetto del tempo (f_{tempo})

Per un procedimento relativamente lento come il rilascio, la quantità di metallo rilasciato sarà approssimativamente proporzionale al tempo per piccole variazioni di tempo. Krinitz e Franco¹ hanno trovato una variazione media di concentrazione durante le ultime sei ore del rilascio di circa 1.8 mg l⁻¹ in 86 mg l⁻¹, cioè, circa 0.3%/h. Per un tempo di (24±0.5) h c_0 dovrà essere corretta di un fattore f_{tempo} di 1±(0.5×0.003) = 1±0.0015. Questa è una distribuzione rettangolare che conduce all'incertezza tipo

$$u(f_{tempo}) = 0.0015/\sqrt{3} \cong 0.001$$

Concentrazione dell'acido (f_{acido})

Uno studio sull'effetto della concentrazione di acido sul rilascio del piombo ha dimostrato che per una variazione della concentrazione da 4 a 5% v/v, il rilascio di piombo da un particolare tipo di materiali ceramici aumentava da 92.9 a 101.9 mg l⁻¹, corrispondente ad un cambiamento in f_{acido} di (101.9 - 92.9)/92.9 = 0.097 ossia di circa 0.1. Un altro studio, in cui è stato usato un metodo di rilascio a caldo, ha dimostrato una variazione paragonabile (50% di variazione nel piombo estratto per una variazione dal 2 al 6% v/v della concentrazione di acido)³. Assumendo che questo effetto sia approssimativamente lineare rispetto alla concentrazione di acido si ottiene una variazione stimata di f_{acido} di circa 0.1 per ogni % di variazione della concentrazione (v/v) di acido. In un esperimento diverso la concentrazione e la sua incertezza tipo sono state determinate usando la titolazione con NaOH (3.996% v/v $u = 0.008\%$ v/v). Considerando un'incertezza dello 0.008% v/v sulla concentrazione dell'acido si ha un'incertezza per f_{acido} di 0.008×0.1 = 0.0008. Poiché l'incertezza sulla concentrazione dell'acido è già espressa come un'incertezza tipo, questo valore può essere usato direttamente come incertezza associata ad f_{acido} .

NOTA: In linea di principio, sarebbe necessario correggere il valore dell'incertezza per l'assunto che l'unico studio esaminato precedentemente sia sufficientemente rappresentativo di tutti i materiali ceramici. Tuttavia il valore utilizzato fornisce una ragionevole stima della dimensione dell'incertezza.

A5.5 Fase 4: Calcolo dell'incertezza tipo composta

La quantità di cadmio rilasciata per unità di area, assumendo che non ci sia stata alcuna diluizione, è data da:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot f_{acido} \cdot f_{tempo} \cdot f_{temp} \text{ mg dm}^{-2}$$

I valori intermedi e le loro incertezze tipo sono raccolti nella Tabella A5.3. Impiegando questi valori

$$r = \frac{0.26 \times 0.332}{2.37} \times 1.0 \times 1.0 \times 1.0 = 0.036 \text{ mg dm}^{-2}$$

Per calcolare l'incertezza tipo composta di un'espressione moltiplicativa (come sopra) le incertezze tipo di ogni componente vengono usate come segue:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(r)}{r} &= \sqrt{\left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(a_V)}{a_V}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{u(f_{acido})}{f_{acido}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{tempo})}{f_{tempo}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{temp})}{f_{temp}}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.069^2 + 0.0054^2 + 0.025^2} \\ &= \sqrt{0.0008^2 + 0.001^2 + 0.06^2} = 0.095 \\ \Rightarrow u_c(r) &= 0.095r = 0.0034 \text{ mg dm}^{-2} \end{aligned}$$

L'approccio più semplice del foglio di calcolo per calcolare l'incertezza tipo composta è mostrato in Tabella A5.4. Una descrizione del metodo è fornita nell'Appendice E.

I contributi dei vari parametri e grandezze

d'influenza all'incertezza di misura sono illustrati in Figura A5.8, paragonando l'entità di ogni contributo (C13:H13 in Tabella A5.4) con l'incertezza composta (B16).

L'incertezza estesa $U(r)$ si ottiene moltiplicando per un fattore di copertura 2

$$U_r = 0.0034 \times 2 = 0.007 \text{ mg dm}^{-2}$$

Così la quantità di cadmio rilasciata secondo il metodo BS 6748:1986 è

$$(0.036 \pm 0.007) \text{ mg dm}^{-2}$$

dove l'incertezza dichiarata è calcolata usando un fattore di copertura pari a 2.

A5.6 Bibliografia per l'Esempio 5

1. B. Krinitz, V. Franco, J. AOAC **56** 869-875 (1973)
2. B. Krinitz, J. AOAC **61**, 1124-1129 (1978)
3. J. H. Gould, S. W. Butler, K. W. Boyer, E. A. Stelle, J. AOAC **66**, 610-619 (1983)
4. T. D. Seht, S. Sircar, M. Z. Hasan, Bull. Environ. Contam. Toxicol. **10**, 51-56 (1973)
5. J. H. Gould, S. W. Butler, E. A. Steele, J. AOAC **66**, 1112-1116 (1983)

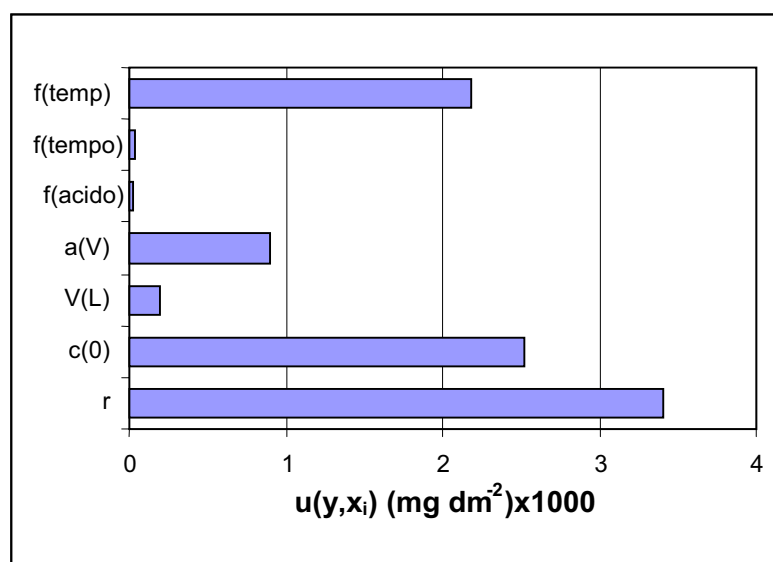
Tabella A5.3: Valori intermedi e incertezze per l'analisi del cadmio estraibile

	Descrizione	Valore	Incertezza tipo $u(x)$	Incertezza tipo relativa $u(x)/x$
c_0	Contenuto di cadmio nella soluzione di estrazione	0.26 mg l ⁻¹	0.018 mg l ⁻¹	0.069
V_L	Volume della soluzione in cui il cadmio viene rilasciato	0.332 l	0.0018 l	0.0054
a_V	Area della superficie del manufatto	2.37 dm ²	0.06 dm ²	0.025
f_{acido}	Influenza della concentrazione di acido	1.0	0.0008	0.0008
f_{tempo}	Influenza della durata	1.0	0.001	0.001
f_{temp}	Influenza della temperatura	1.0	0.06	0.06

Tabella A5.4: Foglio elettronico per il calcolo dell'incertezza nell'analisi del cadmio estraibile

	A	B	C	D	E	F	G	H
1			c_0	V_L	a_V	f_{acido}	f_{tempo}	f_{temp}
2		valore	0.26	0.332	2.37	1.0	1.0	1.0
3		incertezza	0.018	0.0018	0.06	0.0008	0.001	0.06
4								
5	c_0	0.26	0.278	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
6	V_L	0.332	0.332	0.3338	0.332	0.332	0.332	0.332
7	a_V	2.37	2.37	2.37	2.43	2.37	2.37	2.37
8	f_{acido}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0008	1.0	1.0
9	f_{tempo}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.001	1.0
10	f_{temp}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.06
11								
12	r	0.036422	0.038943	0.036619	0.035523	0.036451	0.036458	0.038607
13	$u(y, x_i)$		0.002521	0.000197	-0.000899	0.000029	0.000036	0.002185
14	$u(y)^2$, $u(y, x_i)^2$	1.199 E-5	6.36 E-6	3.90 E-8	8.09 E-7	8.49 E-10	1.33 E-9	4.78 E-6
15								
16	$u_c(r)$	0.0034						

I valori dei parametri sono inclusi nella seconda riga da C2 ad H2, e le loro incertezze tipo nella riga sotto (C3:H3). Il foglio di calcolo copia i valori da C2:H2 nella seconda colonna (B5:B10). Il risultato (r) ottenuto da questi valori è dato in B12. C5 mostra il valore di c_0 da C2 più la sua incertezza data in C3. Il risultato del calcolo usando i valori C5:C10 è dato in C12. Nelle colonne D ed H si esegue un procedimento simile. La riga 13 (C13:H13) mostra le differenze tra la riga (C12:H12) meno il valore dato in B12. Nella riga 14 (C14:H14) i valori della riga13 (C13:H13) sono elevati al quadrato e sommati per dare il valore mostrato in B14. B16 fornisce l'incertezza tipo composta, che è la radice quadrata di B14.



I valori di $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ sono presi dalla Tabella A5.4

Figura A5.8: Incertezze nella determinazione del Cd estraibile

Esempio A6: Determinazione della fibra grezza in mangimi per animali

Sommario

Obiettivo

La determinazione della fibra grezza secondo un metodo ufficiale.

Procedimento di misurazione

Il procedimento di misurazione è un procedimento standardizzato che implica le fasi generali indicate in Figura A6.1. Le stesse fasi sono ripetute su un bianco per ottenere il relativo valore per la correzione.

Misurando

Il contenuto in fibra, espresso come percentuale in peso del campione, C_{fibra} , è dato da:

$$C_{fibra} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

dove:

- a è la massa (g) del campione (circa 1 g);
- b è la perdita di massa (g) dopo incenerimento durante la determinazione;
- c è la perdita di massa (g) dopo incenerimento durante l'analisi del bianco.

Identificazione delle fonti d'incertezza

In Figura A6.9 è riportato il diagramma di causa-effetto completo.

Quantificazione delle componenti dell'incertezza

Gli esperimenti eseguiti hanno dimostrato che le prestazioni del metodo ottenute in laboratorio giustificavano pienamente l'uso dei dati di riproducibilità ottenuti in uno studio collaborativo. In generale non vi erano altri contributi significativi, ma, per le basse concentrazioni è stato

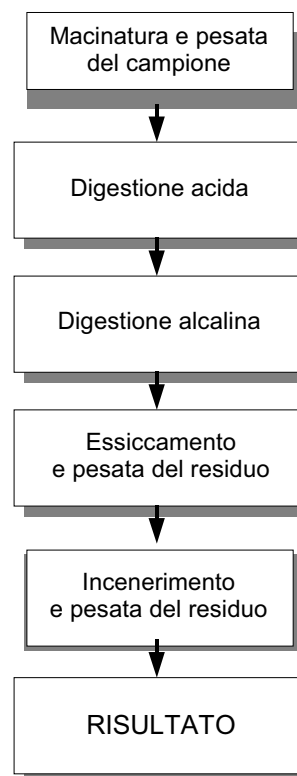


Figura A6.1: Determinazione della fibra

necessario tener conto del procedimento di essiccamento specifico usato. Le tipiche stime dell'incertezza che ne derivano sono riportate in Tabella A6.1 (come incertezze tipo).

Tabella A6.1: Incertezze tipo composte

Contenuto in fibra (%m/m)	Incertezza tipo $u_c(C_{fibra})$ (%m/m)	Incertezza tipo relativa $u_c(C_{fibra}) / C_{fibra}$
2.5	$\sqrt{0.29^2 + 0.115^2} = 0.31$	0.12
5	0.4	0.08
10	0.6	0.06

Esempio A6: Determinazione della fibra grezza in mangimi per animali. Discussione dettagliata

A6.1 Introduzione

La fibra grezza è stata definita nel campo di applicazione del metodo come la quantità di sostanze organiche non grasse insolubili in acidi ed alcali. Il procedimento è standardizzato e i relativi risultati utilizzati direttamente. Un cambiamento nel procedimento determina la modifica del misurando; questo dunque è un esempio di un metodo empirico.

Per questo metodo ufficiale erano disponibili dati provenienti da studi collaborativi (ripetibilità e riproducibilità). Gli esperimenti di precisione descritti sono stati pianificati come parte della valutazione in laboratorio delle prestazioni del metodo. Per questo metodo non sono disponibili materiali di riferimento idonei (cioè, certificati con lo stesso metodo).

A6.2 Fase 1: Specificazione del misurando

Il modo migliore per specificare il misurando per metodi analitici più complessi è dare una descrizione completa delle differenti fasi del metodo analitico e fornire l'equazione del misurando.

Procedimento

Si tratta di un procedimento complesso che comprende digestione, filtrazione, essiccamento, incenerimento e determinazione per pesata, ripetuto anche per un bianco, e riassunto in Figura A6.2. Lo scopo è di digerire la maggior parte dei componenti, in modo che rimanga solo il materiale non digerito. Il materiale organico viene incenerito, lasciando un residuo inorganico. La differenza tra il peso del residuo secco organico/inorganico ed il peso del residuo incenerito costituisce il "contenuto in fibra". Le fasi principali sono:

- i) macinare il campione per farlo passare attraverso un setaccio di 1 mm;
- ii) pesare 1 g del campione in un crogiuolo precedentemente pesato;
- iii) aggiungere i reagenti per la digestione acida a concentrazioni e volumi prestabiliti; far bollire per un tempo prestabilito e standardizzato, filtrare e lavare il residuo;
- iv) aggiungere i reagenti per la digestione alcalina e far bollire per il tempo richiesto, filtrare, lavare con acqua e poi con acetone;

- v) seccare ad un peso costante ad una temperatura standardizzata (nel metodo pubblicato non c'è la definizione di "peso costante", né sono indicate altre condizioni di essiccamento come la circolazione di aria o la dispersione del residuo);
- vi) registrare il peso del residuo secco;
- vii) incenerire ad una temperatura prestabilita ad un "peso costante" (in pratica si incenerisce per un intervallo di tempo stabilito, deciso in base a studi in laboratorio);
- viii) pesare il residuo incenerito e calcolare il contenuto di fibra per differenza, dopo aver sottratto il peso del residuo trovato per il bianco.

Misurando

Il contenuto in fibra, espresso come percentuale in peso del campione, C_{fibra} , è dato da:

$$C_{fibra} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

dove:

- a* è la massa (g) del campione. Circa 1 g del campione viene prelevato per l'analisi.
- b* è la perdita di massa (g) dopo l'incenerimento durante la determinazione.
- c* è la perdita di massa (g) dopo l'incenerimento durante la misurazione del bianco.

A6.3 Fase 2: Identificazione ed analisi delle fonti d'incertezza

Sono state identificate un certo numero di fonti d'incertezza, mostrate nel diagramma di causa-effetto per il metodo (si veda Figura A6.9). Questo diagramma è stato semplificato per eliminare le duplicazioni seguendo le indicazioni dell'Appendice D; questo, insieme alla rimozione delle componenti non significative, conduce al diagramma di causa-effetto semplificato di Figura A6.10.

Poiché per il metodo erano disponibili dati precedenti di studi collaborativi e di studi in laboratorio, nel seguito è discusso l'uso di questi dati per la valutazione dei vari contributi all'incertezza.

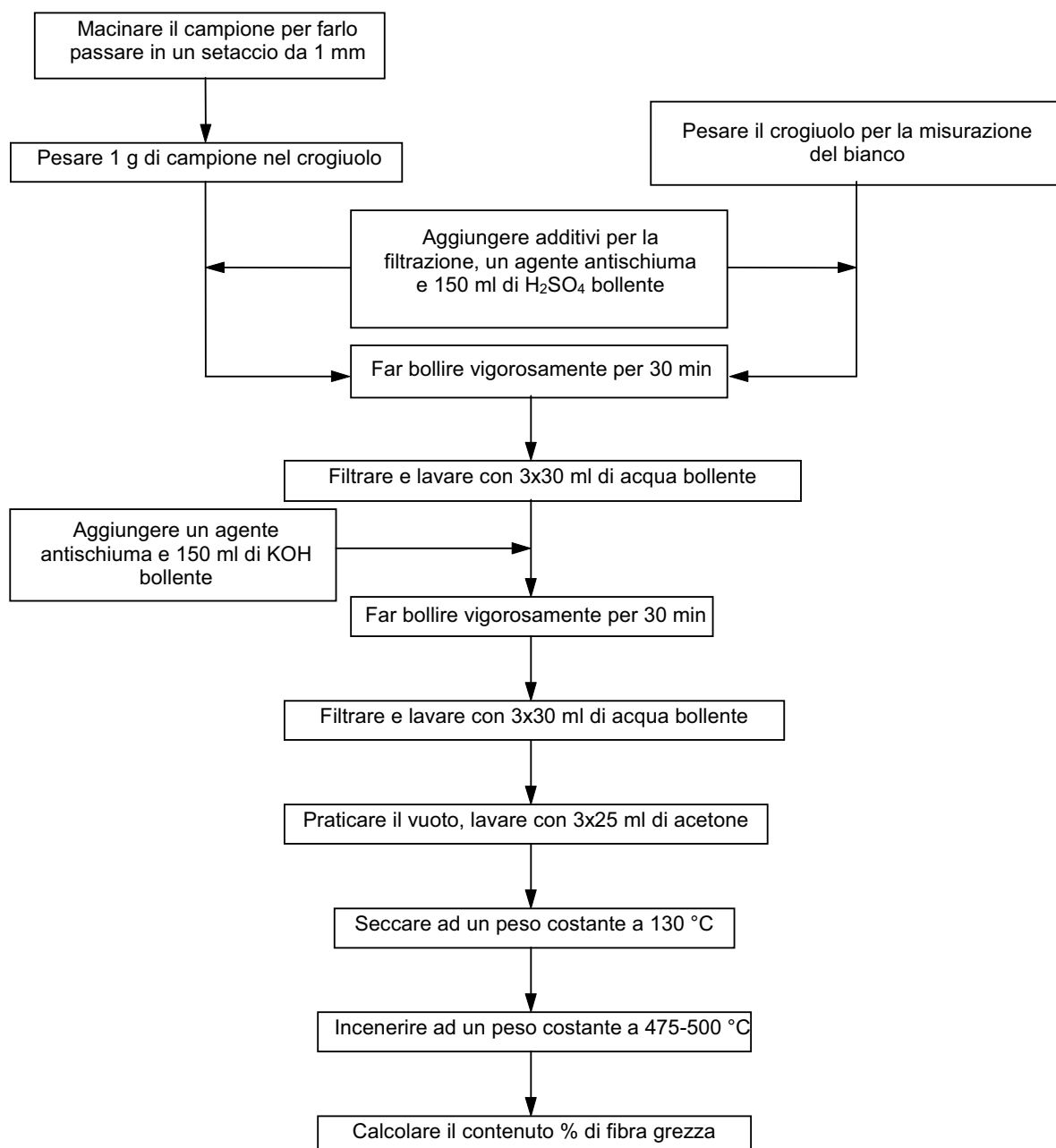


Figura A6.2: Diagramma di flusso per le fasi del metodo ufficiale per la determinazione della fibra in mangimi animali

A6.4 Fase 3: Quantificazione delle componenti dell'incertezza

Risultati di studi collaborativi

Il metodo è stato sottoposto ad uno studio collaborativo nel quale sono stati analizzati cinque differenti mangimi rappresentativi di tipiche concentrazioni di fibra e grasso. I partecipanti allo studio hanno eseguito tutte le fasi del metodo, inclusa la macinazione dei campioni. In Tabella A6.2 sono presentate le stime della

ripetibilità e della riproducibilità ottenute nello studio collaborativo.

Come parte della validazione del metodo in laboratorio, sono stati pianificati esperimenti per valutare la ripetibilità (precisione nella serie) per mangimi con concentrazioni di fibra simili a quelle dei campioni analizzati nello studio collaborativo. I risultati sono riassunti nella Tabella A6.2. Ciascuna stima della ripetibilità in laboratorio è basata su 5 replicati.

Tabella A6.2: Sommario dei risultati ottenuti dallo studio collaborativo del metodo e da verifiche della ripetibilità effettuate in laboratorio

Campione	Contenuto di fibra (% m/m)			
	Risultati dello studio collaborativo			Scarto tipo di ripetibilità in laboratorio
	Media	Scarto tipo di riproducibilità (s_R)	Scarto tipo di ripetibilità (s_r)	
A	2.3	0.293	0.198	0.193
B	12.1	0.563	0.358	0.312
C	5.4	0.390	0.264	0.259
D	3.4	0.347	0.232	0.213
E	10.1	0.575	0.391	0.327

Le stime della ripetibilità ottenute in laboratorio erano confrontabili con quelle ottenute nello studio collaborativo. Questo indica che la precisione del metodo in questo laboratorio è simile a quella dei laboratori che hanno partecipato allo studio collaborativo. È quindi accettabile usare lo scarto tipo della riproducibilità ottenuto nello studio collaborativo nel bilancio dell'incertezza per il metodo. Per completare il bilancio dell'incertezza è necessario considerare se ci siano altri effetti non compresi nello studio collaborativo che devono essere valutati. Lo studio collaborativo ha compreso varie tipologie di campioni e di pretrattamento, poiché ai partecipanti sono stati forniti campioni da macinare prima dell'analisi. Le incertezze associate agli effetti della matrice ed al pretrattamento dei campioni non richiedono quindi alcuna ulteriore considerazione. Altri parametri che influiscono sul risultato sono legati alle condizioni di estrazione e di essiccazione usate nel metodo. Queste sono state esaminate separatamente per assicurare che lo scostamento sistematico del laboratorio fosse mantenuto sotto controllo (cioè, piccolo rispetto allo scarto tipo della riproducibilità). I parametri considerati sono discussi di seguito.

Perdita di massa nell'incenerimento

Poiché non ci sono materiali di riferimento appropriati per questo metodo, lo scostamento sistematico del laboratorio deve essere valutato considerando le incertezze associate con le singole fasi del metodo. Vari fattori contribuiranno all'incertezza associata con la perdita di massa dopo l'incenerimento:

- concentrazione dell'acido;
- concentrazione degli alcali;
- tempo di digestione acida;
- tempo di digestione alcalina;
- temperatura e tempo di essiccaimento;
- temperatura e tempo di incenerimento.

Concentrazioni dei reagenti e tempi di digestione

Gli effetti della concentrazione dell'acido, della concentrazione degli alcali, del tempo di digestione acida e del tempo di digestione alcalina sono stati studiati in articoli pubblicati precedentemente. In questi studi è stato valutato l'effetto di variazioni di ciascun parametro sul risultato dell'analisi. Per ogni parametro è stato calcolato il coefficiente di sensibilità (cioè, la velocità del cambiamento nel risultato finale con le variazioni del parametro) e l'incertezza del parametro.

Le incertezze date in Tabella A6.3 sono piccole rispetto ai valori della riproducibilità presentati in Tabella A6.2. Per esempio, lo scarto tipo della riproducibilità per un campione contenente il 2.3 % m/m di fibra è 0.293 % m/m. L'incertezza associata alle variazioni del tempo di digestione acida è stimata come lo 0.021 % m/m (cioè, 2.3×0.009). Possiamo quindi trascurare le incertezze associate alle variazioni di questi parametri del metodo.

Temperatura e tempo di essiccaimento

Non erano disponibili dati da studi precedenti. Nel metodo si dichiara che il campione dovrebbe essere seccato a 130 °C fino ad un "peso costante". In questo caso il campione viene seccato per 3 ore a 130 °C e quindi pesato. Viene quindi seccato per un'altra ora e ripeso. In questo laboratorio si definisce peso costante un cambiamento di meno di 2 mg tra pesate successive. In uno studio condotto in laboratorio, campioni replicati di quattro mangimi sono stati seccati a 110, 130 e 150 °C e pesati dopo 3 e 4 ore di essiccaimento. Nella maggior parte dei casi, la variazione di peso da 3 a 4 ore era minore di 2 mg. Questo valore è stato quindi preso come la peggiore stima dell'incertezza della variazione di peso dopo essiccaimento. L'intervallo ± 2 mg delimita una distribuzione rettangolare, che è convertita a scarto tipo dividendo per $\sqrt{3}$. L'incertezza nel peso registrato

Tabella A6.3: Incertezze associate ai parametri del metodo

Parametro	Coefficiente di sensibilità ^{Nota 1}	Incertezza del parametro	Incertezza del risultato finale come STR ^{Nota 4}
Concentrazione di acido	0.23 (mol l ⁻¹) ⁻¹	0.0013 mol l ⁻¹ Nota 2	0.00030
Concentrazione di alcali	0.21 (mol l ⁻¹) ⁻¹	0.0023 mol l ⁻¹ Nota 2	0.00048
Tempo di digestione acida	0.0031 min ⁻¹	2.89 min ^{Nota 3}	0.0090
Tempo di digestione alcalina	0.0025 min ⁻¹	2.89 min ^{Nota 3}	0.0072

Nota 1. I coefficienti di sensibilità sono stati stimati mettendo in grafico la variazione normalizzata nel contenuto di fibra in funzione della forza del reagente o del tempo di digestione. L'andamento della variazione del risultato dell'analisi con la variazione dei parametri è stato calcolato mediante la regressione lineare.

Nota 2. Le incertezze tipo per le concentrazioni delle soluzioni di acido e di alcali sono state calcolate da stime della precisione e dell'esattezza della vetreria tarata usata nella loro preparazione, degli effetti di temperatura ecc. Vedere gli esempi A1-A3 per ulteriori esempi di incertezze calcolate per le concentrazioni delle soluzioni.

Nota 3. Il metodo specifica un tempo di digestione di 30 minuti. Il tempo di digestione è controllato entro ± 5 minuti. Questa è una distribuzione rettangolare che viene convertita ad incertezza tipo dividendo per $\sqrt{3}$.

Nota 4. L'incertezza del risultato finale, come incertezza tipo relativa, viene calcolata moltiplicando il coefficiente di sensibilità per l'incertezza del parametro

dopo l'essiccamento fino ad un peso costante è quindi 0.00115 g. Il metodo specifica un campione del peso di 1 g. Per un campione di 1 g, l'incertezza sull'essiccamento ad un peso costante corrisponde ad un'incertezza tipo di 0.115 % m/m nel contenuto di fibra. Questa fonte d'incertezza è indipendente dal contenuto di fibra del campione. Ci sarà quindi un contributo fisso di 0.115 % m/m al bilancio dell'incertezza per ciascun campione, indipendentemente dalla concentrazione di fibra nel campione. A qualsiasi concentrazione di fibra, questa incertezza è più piccola dello scarto tipo della riproducibilità e per tutte le concentrazioni, tranne quelle più piccole, è inferiore a 1/3 del valore di s_R . Perciò, anche questa fonte d'incertezza può, di solito, essere trascurata. Tuttavia, per basse concentrazioni di fibra, questa incertezza è maggiore di 1/3 del valore di s_R perciò si dovrebbe includere un ulteriore termine nel bilancio dell'incertezza (vedere Tabella A6.4).

Temperatura e tempo di incenerimento

Questo metodo richiede che il campione sia incenerito tra i 475 ed i 500 °C per almeno 30 min. Uno studio pubblicato sugli effetti delle condizioni di incenerimento ha riguardato la determinazione del contenuto di fibra in un certo numero di differenti combinazioni di temperatura/tempo di incenerimento, comprese tra 450 °C per 30 minuti e 650 °C per 3 ore. Non sono state osservate differenze significative nel contenuto di fibra ottenuto nelle varie condizioni. L'effetto sul risultato finale di piccole variazioni nella temperatura e nel tempo di incenerimento può essere considerato trascurabile.

Perdita di massa dopo l'incenerimento del bianco

Non sono disponibili dati sperimentali per questo parametro. Tuttavia, come discusso precedentemente, è probabile che gli effetti delle variazioni di questo parametro siano piccoli.

A6.5 Fase 4: Calcolo dell'incertezza tipo composta

Questo è un esempio di un metodo empirico per cui erano disponibili dati di studi collaborativi. La riproducibilità in laboratorio è stata valutata e trovata confrontabile con quella prevista dallo studio collaborativo. È quindi appropriato usare i valori di s_R ottenuti nello studio collaborativo. La discussione presentata nella Fase 3 porta alla conclusione che, con l'eccezione dell'effetto delle condizioni di essiccamento a basse concentrazioni di fibra, le altre fonti d'incertezza identificate sono tutte piccole rispetto a s_R . In casi come questo, la stima dell'incertezza può essere basata sullo scarto tipo della riproducibilità, s_R , ottenuto nello studio collaborativo. Per campioni con un contenuto di fibra di 2.5 % m/m, è stato incluso un ulteriore termine che tiene conto dell'incertezza associata con le condizioni di essiccamento.

Incetezza tipo

Le incertezze tipo composte caratteristiche per varie concentrazioni di fibra sono riportate nella Tabella A6.4.

Incertezza estesa

fattore di copertura k uguale a 2, che fornisce un livello di fiducia approssimativamente del 95%.

Le incertezze estese tipiche sono riportate nella Tabella A6.5. Queste sono state calcolate usando un

Tabella A6.4: Incertezze tipo composte

Contenuto di fibra (% m/m)	Incertezza tipo $u_c(C_{fibra})$ (% m/m)	Incertezza tipo relativa $u_c(C_{fibra}) / C_{fibra}$
2.5	$\sqrt{0.29^2 + 0.115^2} = 0.31$	0.12
5	0.4	0.08
10	0.6	0.06

Tabella A6.5: Incertezze estese

Contenuto di fibra (% m/m)	Incertezza estesa $U(C_{fibra})$ (% m/m)	Incertezza estesa (% del contenuto in fibra)
2.5	0.62	25
5	0.8	16
10	0.12	12

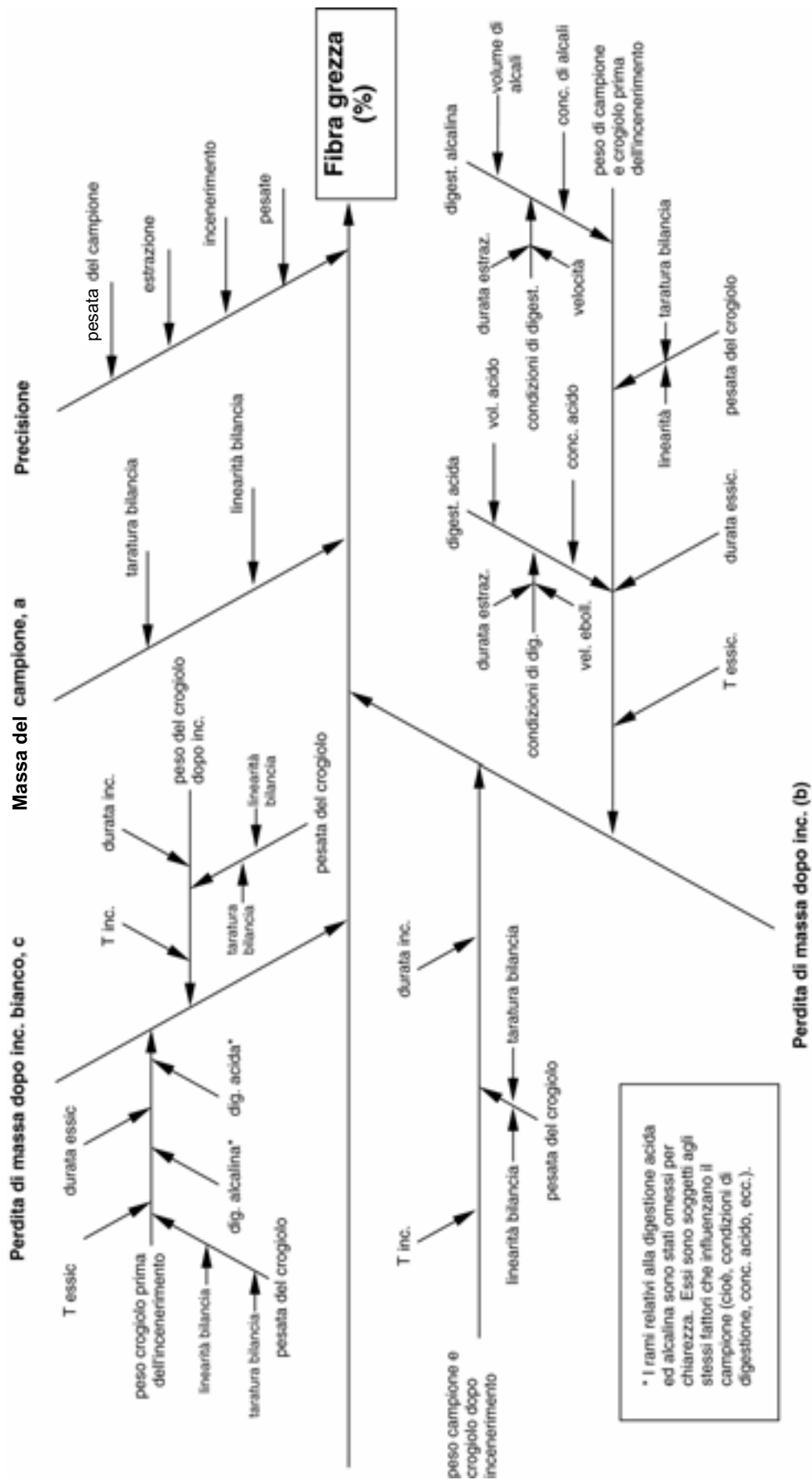


Figura A6.9: Diagramma di causa-effetto per la determinazione di fibra in mangimi

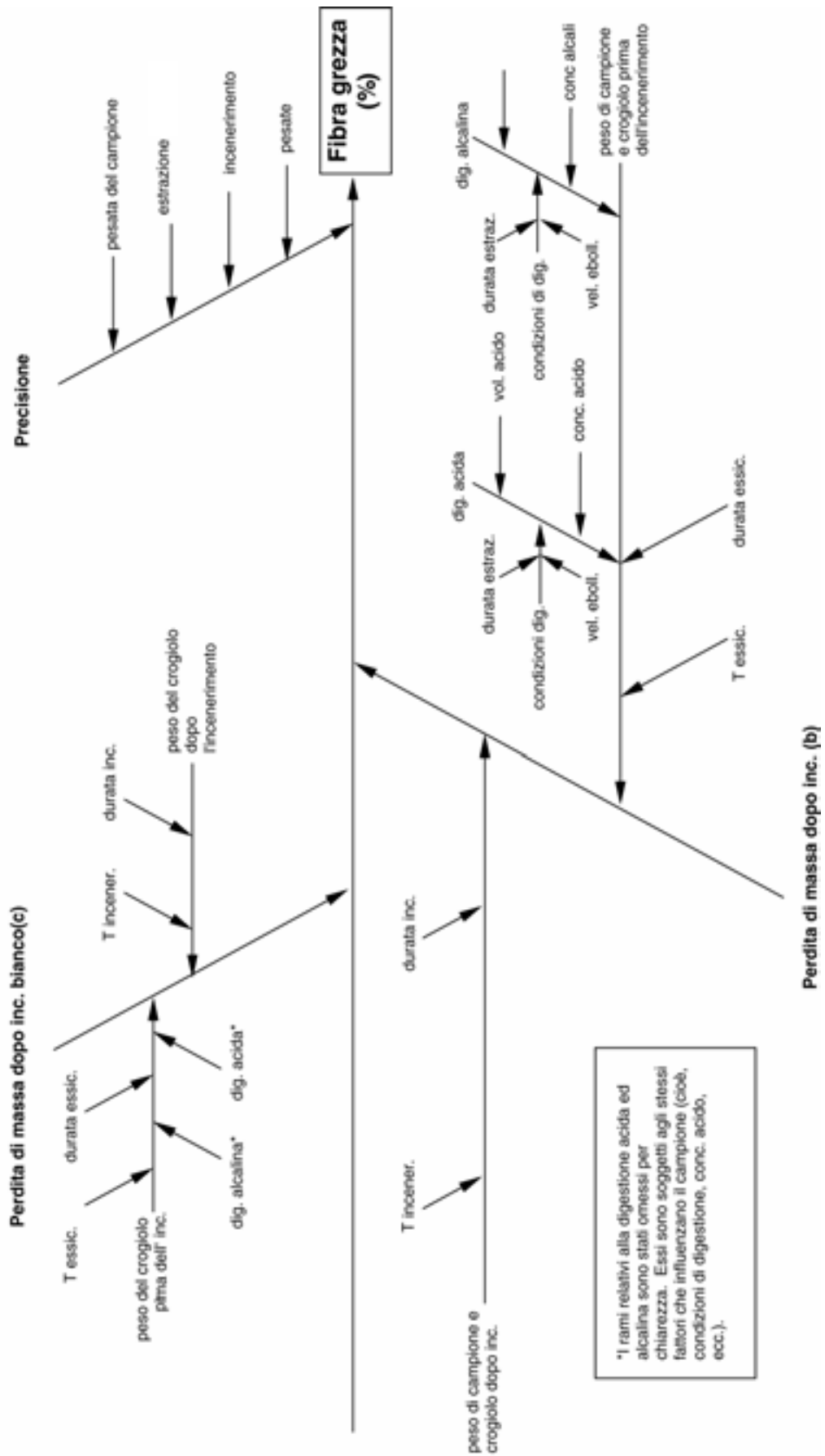


Figure A6.10: Diagramma di causa-effetto semplificato

Esempio A7: Determinazione della quantità di piombo in acqua mediante doppia diluizione isotopica e spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente

A7.1 Introduzione

Questo esempio illustra come il concetto d'incertezza può essere applicato a una misurazione della quantità di piombo contenuta in un campione d'acqua mediante spettrometria di massa a diluizione isotopica (IDMS) e spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

Introduzione generale alla doppia IDMS

L'IDMS è una delle tecniche riconosciute dal "Comité consultatif pour la quantité de matière" (CCQM) come un metodo di misurazione potenzialmente primario, e pertanto è disponibile un'espressione ben definita che descrive come calcolare il misurando. Nel caso più semplice della diluizione isotopica, facendo uso di un materiale di riferimento isotopico arricchito (*spike*) certificato, vengono misurati i rapporti isotopici nello *spike*, nel campione ed in una miscela b a composizione nota del campione e dello *spike*. La quantità dell'elemento c_x nel campione è data da:

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (1)$$

dove c_x e c_y sono rispettivamente le quantità dell'elemento nel campione e nello *spike* (il simbolo c è usato qui al posto di k per la quantità¹ per evitare confusione con i fattori K ed i fattori di copertura k). m_x e m_y sono rispettivamente le masse del campione e dello *spike*. R_x , R_y e R_b sono i rapporti isotopici. Gli indici x , y e b rappresentano rispettivamente il campione, lo *spike* e la miscela. Un unico isotopo, generalmente il più abbondante nel campione, viene selezionato e tutti i rapporti isotopici sono espressi relativamente ad esso. Viene quindi selezionata una particolare coppia di isotopi, l'isotopo di riferimento e preferibilmente l'isotopo più abbondante nello *spike*, come rapporto da monitorare, ad esempio $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$. R_{xi} e R_{yi} sono tutti i possibili rapporti isotopici rispettivamente nel campione e nello *spike*. Per l'isotopo di riferimento questo rapporto è unitario. K_{xi} , K_{yi} e K_b sono i fattori di correzione per la discriminazione di massa, per un particolare rapporto isotopico, rispettivamente nel campione, nello *spike* e nella miscela. I fattori K vengono misurati usando un materiale di riferimento

isotopico certificato secondo l'equazione (2).

$$K = K_0 + K_{\text{bias}}; \text{ dove } K_0 = \frac{R_{\text{certificato}}}{R_{\text{osservato}}} \quad (2)$$

dove K_0 è il fattore di correzione per la discriminazione di massa al tempo 0, K_{bias} è un fattore di scostamento sistematico il cui effetto compare quando il fattore K è applicato per correggere un rapporto misurato ad un tempo diverso da zero durante la misura. K_{bias} comprende anche altre fonti possibili di scostamento sistematico quali la correzione del tempo morto del fotomoltiplicatore, gli effetti di matrice, ecc. $R_{\text{certificato}}$ è il rapporto isotopico certificato fornito dal certificato di un materiale di riferimento isotopico e $R_{\text{osservato}}$ è il valore osservato per questo materiale di riferimento isotopico. Negli esperimenti di IDMS, mediante spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS), la frammentazione di massa varia con il tempo, cosa che richiede che tutti i rapporti isotopici nell'equazione (1) siano corretti individualmente per la discriminazione di massa.

Spesso un materiale certificato arricchito di un isotopo specifico non è disponibile. Per superare questo problema, frequentemente si usa una 'doppia' IDMS, che prevede l'uso di un materiale arricchito isotopicamente, meno ben caratterizzato, insieme ad un materiale certificato (chiamato z) di composizione isotopica naturale. Il materiale certificato di composizione naturale funge da campione primario per l'analisi. Si usano due miscele; la miscela b è una miscela di campione e materiale arricchito, come nell'equazione (1). Per eseguire una doppia IDMS viene preparata una seconda miscela, b' , dal materiale di riferimento primario [z], a concentrazione c_z , e dal materiale arricchito y . Si ottiene così un'espressione simile all'equazione (1):

$$c_z = c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K'_{y1} \cdot R'_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K'_{z1} \cdot R'_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (3)$$

dove c_z è la quantità dell'elemento nella soluzione del materiale di riferimento primario e m_z è la massa del materiale di riferimento primario usato

Tabella A7.1. Sommario dei parametri IDMS

Parametro	Descrizione	Parametro	Descrizione
m_x	Massa del campione nella miscela b [g]	m_y	Massa di <i>spike</i> arricchito nella miscela b [g]
m'_y	Massa di <i>spike</i> arricchito nella miscela b' [g]	m_z	Massa del materiale di riferimento primario per l'analisi nella miscela b' [g]
c_x	Quantità di elemento nel campione x [mol g ⁻¹ o μmol g ⁻¹] ^{Nota 1}	c_z	Quantità di elemento nel materiale di riferimento primario per l'analisi [mol g ⁻¹ or μmol g ⁻¹] ^{Nota 1}
c_y	Quantità di elemento nello <i>spike</i> y [mol g ⁻¹ o μmol g ⁻¹] ^{Nota 1}	c_{bianco}	Quantità di elemento osservata nel bianco [mol g ⁻¹ or μmol g ⁻¹] ^{Nota 1}
R_b	Rapporto isotopico misurato della miscela b, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K_b	Fattore di correzione di R_b per lo scostamento sistematico sulla massa
R'_b	Rapporto isotopico misurato della miscela b', $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K'_b	Fattore di correzione di R'_b per lo scostamento sistematico sulla massa
R_{y1}	Rapporto misurato tra l'isotopo arricchito e l'isotopo di riferimento nello <i>spike</i> arricchito	K_{y1}	Fattore di correzione di R_{y1} per lo scostamento sistematico sulla massa
R_{zi}	Tutti i rapporti isotopici nel materiale di riferimento primario per l'analisi, R_{z1} , R_{z2} ecc.	K_{zi}	Fattori di correzione di R_{zi} per lo scostamento sistematico sulla massa
R_{xi}	Tutti i rapporti isotopici nel campione	K_{xi}	Fattori di correzione di R_{xi} per lo scostamento sistematico sulla massa
R_{x1}	Rapporto misurato tra l'isotopo arricchito e l'isotopo di riferimento nel campione x	R_{z1}	Come R_{x1} ma nel materiale di riferimento primario per l'analisi

Nota 1: Le unità di misura sono sempre specificate nel testo.

per preparare la nuova miscela. m'_y è la massa della soluzione di materiale arricchito, K'_b , R'_b , K_{z1} e R_{z1} sono il fattore di correzione K ed il rapporto rispettivamente per la nuova miscela e per il materiale di riferimento. Dividendo l'equazione (1) per l'equazione (3) si ha

$$\frac{c_x}{c_z} = \frac{c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}}{c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}} \quad (4)$$

Semplificando questa equazione ed introducendo un bianco, c_{bianco} , si ottiene:

$$c_x = c_z \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{m_z}{m'_y} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \times \frac{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}}{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})} - c_{\text{bianco}} \quad (5)$$

Questa è l'equazione finale, dalla quale è stato eliminato c_y . In questo esempio l'indice numerico su R rappresenta i seguenti rapporti isotopici:

$$R_1 = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \quad R_2 = n(^{206}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$$

$$R_3 = n(^{207}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \quad R_4 = n(^{204}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$$

Per praticità i parametri sono raccolti in Tabella A7.1.

A7.2 Fase 1: Specificazione del misurando

Il procedimento generale di misurazione è mostrato in Tabella A7.2. I calcoli e le misurazioni necessari sono descritti di seguito.

Procedimento di calcolo per la quantità di elemento c_x

Per questa determinazione del piombo in acqua, sono state preparate quattro miscele sia di b' (materiale primario di riferimento + *spike*), sia di b (campione + *spike*). Questo dà un totale di 4 valori per c_x . Una di queste determinazioni sarà descritta in dettaglio in accordo alle fasi da 1 a 4 descritte nella Tabella A7.2. Il valore riportato per c_x sarà la media dei quattro replicati.

Tabella A7.2. Procedimento generale

Fase	Descrizione
1	Preparazione del materiale di riferimento primario per l'analisi
2	Preparazione delle miscele b' e b
3	Misurazioni dei rapporti isotopici
4	Calcolo della quantità di Pb nel campione, c_x
5	Stima dell'incertezza di c_x

Calcolo della massa molare

A causa della variazione naturale nella composizione isotopica di alcuni elementi, incluso il Pb, è necessario determinare la massa molare, M , del materiale di riferimento primario poiché influenza la quantità c_z . Si noti che questo non è necessario quando c_z è espressa in mol g^{-1} . La massa molare, $M(E)$, per un elemento E, è numericamente uguale al peso atomico dell'elemento E, $A_r(E)$. Il peso atomico può essere calcolato secondo l'espressione generale:

$$A_r(E) = \frac{\sum_{i=1}^p R_i \cdot M(^iE)}{\sum_{i=1}^p R_i} \quad (6)$$

in cui i valori R_i sono tutti i rapporti isotopici reali per l'elemento E e $M(^iE)$ sono le masse tabulate dei nuclidi.

Si noti che i rapporti isotopici nell'equazione (6) devono essere rapporti assoluti, cioè devono essere corretti per la discriminazione di massa. Con l'uso di indici appropriati, si ha l'equazione (7). Per il calcolo, i valori delle masse dei nuclidi, $M(^iE)$, sono stati presi dalla letteratura², mentre i rapporti isotopici, R_{zi} , ed i fattori K_0 , $K_0(z_i)$, sono stati misurati (si veda la Tabella A7.8). Questi valori forniscono:

$$M(\text{Pb, Standard 1}) = \frac{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi} \cdot M_z(^iE)}{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi}} \quad (7)$$

$$= 207.21034 \text{ g mol}^{-1}$$

Misurazione dei fattori K e dei rapporti isotopici

Per correggere la discriminazione di massa, si usa un fattore di correzione K , come specificato nell'equazione (2). Il fattore K_0 può essere calcolato usando un materiale di riferimento certificato per la composizione isotopica. In questo caso, per monitorare una possibile variazione nel fattore K_0 , è

stato usato il materiale di riferimento certificato per la composizione isotopica NIST SRM 981. Il fattore K_0 viene misurato prima e dopo il rapporto che deve correggere. Una sequenza analitica tipica è: 1. (bianco), 2. (NIST SRM 981), 3. (bianco), 4. (miscela 1), 5. (bianco), 6. (NIST SRM 981), 7. (bianco), 8. (campione), ecc.

Le misurazioni del bianco non sono utilizzate solo per la correzione per il bianco, ma anche per monitorare il numero di conteggi per il bianco. Non è stata iniziata una nuova analisi finché i conteggi per il bianco non si sono stabilizzati e non sono tornati ad un livello normale. Si noti che il campione, le miscele, lo *spike* ed il materiale di riferimento primario per l'analisi sono stati diluiti in modo appropriato prima delle misurazioni. I rapporti isotopici misurati, i fattori K_0 e K_{bias} calcolati sono raccolti in Tabella A7.8.

Preparazione del materiale di riferimento primario per l'analisi e calcolo della quantità c_z .

Sono stati prodotti due materiali di riferimento primari per l'analisi, ciascuno da un pezzo diverso di piombo metallico con una purezza chimica di $w=99.999\%$. I due pezzi provenivano dallo stesso lotto di piombo di elevata purezza. I pezzi sono stati disciolti in circa 10 ml di una soluzione 1:3 m/m HNO_3 :acqua riscaldando moderatamente, poi ulteriormente diluiti. Da ognuno di questi due materiali di riferimento sono state preparate due miscele. I valori numerici per uno di questi materiali di riferimento primari sono descritti di seguito.

0.36544 g di piombo, m_1 , sono stati disciolti e diluiti in una soluzione acquosa di HNO_3 (0.5 mol l^{-1}) fino ad una massa totale di $d_1=196.14$ g. Questa soluzione è chiamata *Standard 1*. Una seconda soluzione (*Standard 2*) più diluita è stata preparata diluendo $m_2=1.0292$ g dello *Standard 1* in una soluzione acquosa di HNO_3 (0.5 mol l^{-1}) fino ad una massa totale di $d_2=99.931$ g. La quantità di Pb nello *Standard 2*, c_z , viene poi calcolata secondo l'equazione (8):

$$c_z = \frac{m_2}{d_2} \cdot \frac{m_1 \cdot w}{d_1} \cdot \frac{1}{M(\text{Pb, Standard 1})} \quad (8)$$

$$= 9.2605 \times 10^{-8} \text{ mol g}^{-1} = 0.092605 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$$

Preparazione delle miscele

La frazione in massa dello *spike* è approssimativamente $20 \text{ } \mu\text{g}$ di Pb per g di soluzione e anche la frazione in massa di Pb nel campione si trova in questo intervallo. La Tabella A7.3 mostra i dati delle pesate per le due miscele usate in questo esempio.

Tabella A7.3

Miscela	b		b'	
	Spike	Campione	Spike	Standard 2
Soluzioni usate				
Parametro	m_y	m_x	m'_y	m_z
Massa (g)	1.1360	1.0440	1.0654	1.1029

Misurazione del bianco c_{Bianco}

In questo caso, il bianco è stato misurato usando una taratura esterna. Per un procedimento più completo si potrebbe aggiungere uno *spike* arricchito a un bianco e analizzarlo nello stesso modo dei campioni. In questo esempio, sono stati usati solo reagenti di elevata purezza, che darebbero luogo a rapporti estremi nelle miscele e di conseguenza ad una scarsa affidabilità del procedimento. Il bianco è stato misurato quattro volte utilizzando una taratura esterna, ottenendo un valore di c_{Bianco} di $4.5 \times 10^{-7} \mu\text{mol g}^{-1}$, con un'incertezza tipo, di categoria A, di $4.0 \times 10^{-7} \mu\text{mol g}^{-1}$.

Calcolo della quantità incognita c_x

Inserendo i dati, misurati o calcolati, della Tabella A7.8 nell'equazione (5) si ha $c_x = 0.053738 \mu\text{mol g}^{-1}$. I risultati dei quattro replicati sono riportati nella Tabella A7.4.

A7.3 Fasi 2 e 3: Identificazione e quantificazione delle fonti d'incertezza

Strategia per il calcolo dell'incertezza

Se le equazioni (2), (7) e (8) dovessero essere incluse nell'equazione finale (5) per l'IDMS, il solo numero di parametri renderebbe l'equazione quasi impossibile da risolvere. Per semplificarla, i fattori K_0 , la quantità di elemento nella soluzione del materiale di riferimento per l'analisi e le incertezze ad essi associate vengono trattate separatamente e quindi introdotte nell'equazione per l'IDMS (5). In questo caso ciò non influenzerà l'incertezza composta finale di c_x ed è opportuno semplificare per ragioni pratiche.

Per calcolare l'incertezza tipo composta, $u_c(c_x)$, verranno utilizzati i valori di una delle misurazioni, come descritto nel paragrafo A7.2. L'incertezza composta di c_x sarà calcolata usando il metodo del foglio di calcolo descritto in Appendice E.

Incetezza dei fattori K

i) Incetezza di K_0

K viene calcolato secondo l'equazione (2) e, usando i valori di K_{x1} come esempio, si ha per K_0 :

Tabella A7.4

	$c_x (\mu\text{mol g}^{-1})$
Replicato 1 (nostro esempio)	0.053738
Replicato 2	0.053621
Replicato 3	0.053610
Replicato 4	0.053822
Media	0.05370
Scarto tipo sperimentale (s)	0.0001

$$K_0(x1) = \frac{R_{\text{certificato}}}{R_{\text{osservato}}} = \frac{2.1681}{2.1699} = 0.9992 \text{ (9)}$$

Per calcolare l'incertezza di K_0 si parte dal certificato in cui il rapporto isotopico, 2.1681, ha un'incertezza dichiarata di 0.0008 per un livello di fiducia del 95%. Questa può essere convertita ad incertezza tipo dividendo per 2. Si ottiene un'incertezza tipo di $u(R_{\text{certificato}}) = 0.0004$. Il rapporto osservato, $R_{\text{osservato}} = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$, ha un'incertezza tipo di 0.0025 (come STR). Per il fattore K , l'incertezza composta può essere calcolata come:

$$\frac{u_c(K_0(x1))}{K_0(x1)} = \sqrt{\left(\frac{0.0004}{2.1681}\right)^2 + (0.0025)^2} \text{ (10)}$$

$$= 0.002507$$

Questo indica chiaramente che i contributi all'incertezza dovuti ai rapporti certificati sono trascurabili. Nel seguito, come incertezze su K_0 saranno utilizzate le incertezze sui rapporti misurati, $R_{\text{osservati}}$.

Incetezza di K_{bias}

Il fattore scostamento sistematico viene introdotto per tener conto delle possibili deviazioni del valore del fattore di discriminazione di massa. Come si può vedere nel diagramma di causa-effetto e nell'equazione (2) c'è uno scostamento sistematico associato con ogni fattore K . Nel nostro caso i valori di questi scostamenti sistematici sono sconosciuti per cui si attribuisce loro un valore 0. Naturalmente ad ogni scostamento sistematico è associata un'incertezza che deve essere considerata quando si calcola l'incertezza finale. In linea di principio, si applicherebbe uno scostamento sistematico come nell'equazione (11), che usa, a titolo di dimostrazione, una parte dell'equazione (5) ed i parametri K_{y1} e R_{y1} .

$$c_x = \dots \cdot \frac{(K_0(y1) + K_{\text{bias}}(y1)) \cdot R_{y1} - \dots}{\dots} \cdot \dots \text{ (11)}$$

I valori di tutti gli scostamenti sistematici, $K_{\text{bias}}(y_i, x_i, z_i)$, sono (0 ± 0.001) . Questa stima è basata su

una lunga esperienza di misurazioni del piombo con IDMS. Nelle Tabelle A7.5 e A7.9 e nell'equazione (5), non sono inclusi in dettaglio tutti i parametri $K_{\text{bias}}(y_i, x_i, z_i)$; ma essi sono usati in tutti i calcoli dell'incertezza.

Incetezza delle masse pesate

In questo caso, le pesate sono state eseguite da un laboratorio specializzato in metrologia della massa. Il procedimento applicato è stato la tecnica della forcilla (*bracketing*) utilizzando masse tarate ed un comparatore di massa. Il procedimento è stato ripetuto almeno sei volte per ogni determinazione della massa del campione. È stata applicata la correzione per la spinta dell'aria. In questo caso non sono state applicate correzioni per la stechiometria e per le impurezze. Le incertezze riportate nei rapporti di prova del laboratorio sono state trattate come incertezze tipo e sono state riportate in Tabella A7.8.

Incetezza della quantità di elemento, c_z , nella soluzione di riferimento Standard 2

i) Incetezza del peso atomico del Pb

Per prima cosa, si calcola l'incertezza composta della massa molare della soluzione Standard 1. I valori in Tabella A7.5 sono noti o sono stati misurati.

Secondo l'equazione (7), il calcolo della massa molare assume la forma:

$$M(\text{Pb, Standard 1}) =$$

$$\frac{K_{z1} \cdot R_{z1} \cdot M_1 + R_{z2} \cdot M_2 + K_{z3} \cdot R_{z3} \cdot M_3 + K_{z4} \cdot R_{z4} \cdot M_4}{K_{z1} \cdot R_{z1} + K_{z2} \cdot R_{z2} + K_{z3} \cdot R_{z3} + K_{z4} \cdot R_{z4}} \quad (12)$$

Per calcolare l'incertezza tipo composta della massa molare del Pb nello Standard 1, è stato usato il modello di foglio elettronico descritto nell'Appendice E. Sono state eseguite otto misurazioni di ogni rapporto e di ogni K_0 . È stata ottenuta una massa molare $M(\text{Pb, Standard 1})=207.2103 \text{ g mol}^{-1}$, con un'incertezza $0.0010 \text{ g mol}^{-1}$.

ii) Calcolo dell'incetezza tipo composta di c_z

Per calcolare l'incertezza della quantità di Pb c_z nella soluzione Standard 2, sono stati usati i dati ricavati dalla tabella A7.2 e dall'equazione (8). Le incertezze sono state prese dai certificati delle pesate, si veda la Tabella A7.3. Tutti i parametri usati nell'equazione (8) sono indicati con le loro incertezze nella Tabella A7.6.

La quantità di elemento c_z è stata calcolata usando l'equazione (8). Seguendo l'Appendice E.2, l'incertezza tipo composta di c_z , è stata stimata come $u_c(c_z)=0.000028$. Questo fornisce $c_z=0.092606 \mu\text{mol g}^{-1}$ con un'incertezza tipo di $0.000028 \mu\text{mol g}^{-1}$ (0.03% come STR%).

Per calcolare $u_c(c_x)$, per il replicato 1, è stato applicato il modello di foglio elettronico (Appendice E). Il bilancio dell'incertezza per il replicato 1 è esemplificativo per questo tipo di misurazioni. A causa del numero di parametri nell'equazione (5), il foglio di calcolo non sarà riportato. I valori dei parametri, le loro incertezze e anche l'incertezza tipo composta di c_x sono presentati in Tabella A7.8.

Tabella A7.5

	Valore	Incetezza tipo	Categoria Nota 1
$K_{\text{bias}}(z_i)$	0	0.001	B
R_{z1}	2.1429	0.0054	A
$K_0(z1)$	0.9989	0.0025	A
$K_0(z3)$	0.9993	0.0035	A
$K_0(z4)$	1.0002	0.0060	A
R_{z2}	1	0	A
R_{z3}	0.9147	0.0032	A
R_{z4}	0.05870	0.00035	A
M_1	207.976636	0.000003	B
M_2	205.974449	0.000003	B
M_3	206.975880	0.000003	B
M_4	203.973028	0.000003	B

Nota 1. Categoria A (valutazione statistica) o categoria B (altro)

Tabella A7.6

	Valore	Incertezza
Massa del pezzo di piombo, m_1 (g)	0.36544	0.00005
Massa totale della prima diluizione, d_1 (g)	196.14	0.03
Aliquota della prima diluizione, m_2 (g)	1.0292	0.0002
Massa totale della seconda diluizione, d_2 (g)	99.931	0.01
Purezza del pezzo di piombo metallico, w (frazione in massa)	0.99999	0.000005
Massa molare del Pb nel materiale di riferimento primario, M (g mol^{-1})	207.2104	0.0010

A7.4 Fase 4: Calcolo dell'incertezza tipo composta

La media e lo scarto tipo dei quattro replicati sono indicati in Tabella A7.7. I valori provengono dalla Tabella A7.4 e dalla Tabella A7.8.

Tabella A7.7

Replicato 1		Media dei replicati 1-4		
$c_x =$	0.05374	$c_x =$	0.05370	$\mu\text{mol g}^{-1}$
$u_c(c_x) =$	0.00018	$s =$	0.00010 ^{Nota 1}	$\mu\text{mol g}^{-1}$

Nota 1. Questa è l'incertezza tipo e non lo scarto tipo sperimentale della media.

In IDMS, ed in molte analisi non di routine, un controllo statistico completo del procedimento di misurazione richiederebbe risorse e tempi illimitati. Un buon metodo per controllare se siano state

tralasciate fonti d'incertezza, è confrontare le incertezze ottenute da stime di categoria A con lo scarto tipo sperimentale dei quattro replicati. Se lo scarto tipo sperimentale è maggiore dei contributi delle fonti d'incertezza ottenuti da stime di categoria A, ciò potrebbe indicare che il procedimento di misurazione non è pienamente compreso. Come approssimazione, usando i dati della Tabella A7.8, la somma delle incertezze di categoria A valutate sperimentalmente può essere calcolata prendendo il 92.2% dell'incertezza sperimentale totale, che è $0.00041 \mu\text{mol g}^{-1}$. Questo valore è chiaramente più alto dello scarto tipo di $0.00010 \mu\text{mol g}^{-1}$, si veda Tabella A7.7. Ciò indica che i contributi all'incertezza ottenuti da stime di categoria A comprendono lo scarto tipo sperimentale osservato e che non è necessario considerare altri contributi di categoria A dovuti alla preparazione delle miscele. Tuttavia potrebbe esserci uno scostamento sistematico associato alle preparazioni delle miscele. In questo esempio, un possibile scostamento sistematico nella preparazione delle miscele viene considerato trascurabile rispetto alle fonti maggiori di incertezza.

La quantità di piombo nel campione d'acqua è:

$$c_x = (0.05370 \pm 0.00036) \mu\text{mol g}^{-1}$$

Il risultato è presentato con un'incertezza estesa ottenuta usando un fattore di copertura 2.

Bibliografia per l'Esempio 7

1. T. Cvitaš, *Metrologia*, 1996, **33**, 35-39
2. G. Audi and A.H. Wapstra, *Nuclear Physics*, A565 (1993)

Tabella A7.8

parametro	categoria	valore	incertezza sperimentale (Nota 1)	Contributo ad $u_c(\%)$	incertezza finale (Nota 2)	contributo ad $u_c(\%)$
ΣK_{bias}	B	0	0.001 ^{Nota 3}	7.2	0.001 ^{Nota 3}	37.6
c_z	B	0.092605	0.000028	0.2	0.000028	0.8
$K_0(b)$	A	0.9987	0.0025	14.4	0.00088	9.5
$K_0(b')$	A	0.9983	0.0025	18.3	0.00088	11.9
$K_0(x1)$	A	0.9992	0.0025	4.3	0.00088	2.8
$K_0(x3)$	A	1.0004	0.0035	1	0.0012	0.6
$K_0(x4)$	A	1.001	0.006	0	0.0021	0
$K_0(y1)$	A	0.9999	0.0025	0	0.00088	0
$K_0(z1)$	A	0.9989	0.0025	6.6	0.00088	4.3
$K_0(z3)$	A	0.9993	0.0035	1	0.0012	0.6
$K_0(z4)$	A	1.0002	0.006	0	0.0021	0
m_x	B	1.0440	0.0002	0.1	0.0002	0.3
m_{y1}	B	1.1360	0.0002	0.1	0.0002	0.3
m_{y2}	B	1.0654	0.0002	0.1	0.0002	0.3
m_z	B	1.1029	0.0002	0.1	0.0002	0.3
R_b	A	0.29360	0.00073	14.2	0.00026 ^{Nota 4}	9.5
R'_b	A	0.5050	0.0013	19.3	0.00046	12.7
R_{x1}	A	2.1402	0.0054	4.4	0.0019	2.9
R_{x2}	Costante	1	0		0	
R_{x3}	A	0.9142	0.0032	1	0.0011	0.6
R_{x4}	A	0.05901	0.00035	0	0.00012	0
R_{y1}	A	0.00064	0.00004	0	0.000014	0
R_{z1}	A	2.1429	0.0054	6.7	0.0019	4.4
R_{z2}	Costante	1	0		0	
R_{z3}	A	0.9147	0.0032	1	0.0011	0.6
R_{z4}	A	0.05870	0.00035	0	0.00012	0
c_{Bianco}	A	4.5×10^{-7}	4.0×10^{-7}	0	2.0×10^{-7}	0
c_x		0.05374	0.00041		0.00018	
			$\Sigma A_{\text{contrib.}} = 92.2$			$\Sigma A_{\text{contrib.}} = 60.4$
			$\Sigma B_{\text{contrib.}} = 7.8$			$\Sigma B_{\text{contrib.}} = 39.6$

Note alla pagina seguente

Note alla Tabella A7.8

Nota 1. L'incertezza sperimentale viene calcolata senza tener conto del numero di misurazioni di ciascun parametro.

Nota 2. Nell'incertezza finale si è tenuto conto del numero di misurazioni. In questo caso tutti i parametri di categoria A sono stati misurati 8 volte. Le loro incertezze tipo sono state divise per $\sqrt{8}$.

Nota 3. Questo valore è per un solo K_{bias} . Viene utilizzato il parametro $\sum K_{\text{bias}}$ invece di elencare tutti i K_{bias} (z_i, x_i, y_i), che hanno tutti lo stesso valore (0 ± 0.001).

Nota 4. In ciascuna miscela, R_b è stato misurato 8 volte per totale di 32 osservazioni. Quando non ci sono variazioni tra miscele, come in questo esempio, tutte le 32 osservazioni possono essere tenute in considerazione includendo tutti i quattro replicati delle miscele nel modello. Questa operazione può impiegare molto tempo e poiché, in questo caso, essa non influisce notevolmente sull'incertezza, non viene effettuata.

Appendice B. Definizioni^a

Nozioni generali

B.1 Accuratezza di misura

Grado di concordanza tra il risultato di una misurazione ed il *valore vero* del misurando [H.4].

NOTA 1 “Accuratezza” è un concetto qualitativo.

NOTA 2 Il termine “precisione” non deve essere usato per “accuratezza”.

B.2 Precisione

Grado di concordanza tra risultati di prova indipendenti ottenuti nelle condizioni stabilite [H.5].

NOTA 1 La precisione dipende solo dalla distribuzione degli errori casuali e non è in relazione al valore vero o al valore di specifica.

NOTA 2 La misura della precisione è solitamente espressa in termini di imprecisione e viene calcolata come scarto tipo dei risultati di prova. Una precisione minore è rispecchiata da uno scarto tipo più grande.

NOTA 3 “Risultati di prova indipendenti” significa risultati ottenuti in modo da non essere influenzati da un risultato precedente sullo stesso oggetto di prova o su uno similare. Le misure quantitative della precisione dipendono in modo critico dalle condizioni stipulate. Le condizioni di ripetibilità e di riproducibilità sono degli insiemi particolari di condizioni estreme stabilite.

B.3 Valore vero [di una grandezza]

Valore compatibile con la definizione di una data grandezza in senso determinato [H.4].

NOTA 1 Esso è un valore che sarebbe ottenuto da una misurazione perfetta.

NOTA 2 I valori veri sono per natura indeterminati.

NOTA 3 In connessione a “valore vero” si usa l’articolo indeterminativo “un” piuttosto che l’articolo determinativo “il” perché vi possono essere diversi valori compatibili con la definizione di una data grandezza in senso determinato.

B.4 Valore convenzionalmente vero [di una grandezza]

Valore attribuito ad una grandezza in senso determinato ed accettato, a volte per convenzione, come avente un’incertezza adatta per un dato scopo [H.4].

ESEMPI

a) In un dato luogo, si può prendere come valore convenzionalmente vero il valore assegnato alla grandezza realizzata da un campione di riferimento.

b) Il valore raccomandato da CODATA (1986) per la costante d’Avogadro, $6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

NOTA 1 Il “valore convenzionalmente vero” è a volte denominato *valore assegnato, miglior stima del valore, valore convenzionale o valore di riferimento*.

NOTA 2 Spesso per stabilire un valore convenzionalmente vero si utilizza un certo numero di risultati di misurazione di una grandezza.

B.5 Grandezza d’influenza

Grandezza che non è il misurando ma che altera il risultato della misurazione [H.4].

ESEMPI

1. Temperatura di un micrometro usato per misurare lunghezze;

2. Frequenza nella misurazione dell’ampiezza di una tensione elettrica alternata;

3. Concentrazione di bilirubina nella misurazione della concentrazione di emoglobina in un campione di plasma sanguigno umano.

^a Le definizioni corrispondono, ove possibile, al testo integrale delle traduzioni ufficiali in lingua italiana dei documenti citati. Sebbene il VIM [H4] non sia stato tradotto in italiano, le definizioni date qui sono citate nella GUM [H.2].

Misurazione**B.6 Misurando**

Grandezza in senso determinato sottoposta a misurazione [H.4].

ESEMPIO

Pressione di vapore di un dato campione d'acqua a 20 °C.

NOTA La specificazione di un misurando può richiedere indicazioni su grandezze come tempo, temperatura e pressione.

B.7 Misurazione

Insieme di operazioni che ha lo scopo di determinare un valore di una grandezza [H.4].

NOTA Tali operazioni possono essere effettuate automaticamente.

B.8 Procedimento di misurazione

Insieme delle operazioni, descritte in termini dettagliati, usate per effettuare determinate misurazioni secondo un dato metodo [H.4].

NOTA Il procedimento di misurazione è di solito registrato in un documento che a volte è chiamato esso stesso "procedura di misurazione" (o *metodo di misurazione*) e di solito è abbastanza dettagliato da permettere ad un operatore di effettuare una misurazione senza bisogno di ulteriori informazioni.

B.9 Metodo di misurazione

Sequenza logica di operazioni, descritte in termini generali, usate per effettuare una misurazione [H.4].

NOTA Il metodo di misurazione può essere qualificato in diversi modi come:

- metodo di sostituzione
- metodo differenziale
- metodo di zero

B.10 Risultato di una misurazione

Valore attribuito ad un misurando, ottenuto mediante misurazione [H.4].

NOTA I Quando si dà un risultato, occorre chiarire se ci si riferisce:

- all'indicazione.
- al risultato bruto.
- al risultato corretto.

e se è stata effettuata una media su diversi valori.

NOTA 2 Un'espressione completa del risultato di una misurazione comprende informazioni sull'incertezza di misura.

Incerteza**B.11 Incerteza (di misura)**

Parametro, associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando [H.4].

NOTA 1 Il parametro può essere, per esempio, uno scarto tipo (o un suo multiplo dato), o la semiampiezza di un intervallo avente un livello di fiducia stabilito.

NOTA 2 L'incerteza di misura, in generale, comprende più componenti. Talune di queste possono essere valutate dalla distribuzione statistica dei risultati di serie di misurazioni e possono dunque essere caratterizzate mediante scarti tipo sperimentali. Le altre componenti, anch'esse caratterizzabili mediante scarti tipo, sono valutate da distribuzioni di probabilità ipotizzate sulla base dell'esperienza o di informazioni di altro tipo.

NOTA 3 S'intende che il risultato della misurazione è la migliore stima del valore del misurando, e che tutte le componenti dell'incerteza, comprese quelle determinate da effetti sistematici, quali quelle associate a correzioni e campioni di riferimento, contribuiscono alla dispersione.

B.12 Riferibilità

"Proprietà del risultato di una misurazione o del valore di un campione tale che esso possa essere collegato a riferimenti determinati, generalmente campioni nazionali o internazionali, attraverso una catena ininterrotta di confronti tutti con incerteza dichiarata."^b [H.4].

B.13 Incerteza tipo

$u(x_i)$ Incerteza del risultato x_i di una misurazione espressa come scarto tipo [H.2].

B.14 Incerteza tipo composta

$u_c(y)$ Incerteza tipo del risultato y di una misurazione allorché il risultato è ottenuto mediante i valori di un certo numero di altre grandezze; essa è uguale alla radice quadrata positiva di una somma di termini, che sono le varianze o le covarianze di quelle grandezze pesate

^b La traduzione è dei curatori.

secondo la variazione del risultato della misurazione al variare di esse [H.2].

B.15 Incertezza estesa

U Grandezza che definisce intorno al risultato di una misurazione, un intervallo che ci si aspetta comprendere una frazione rilevante della distribuzione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando [H.2].

NOTA 1 La frazione può essere interpretata come la probabilità di copertura o livello di fiducia dell'intervallo.

NOTA 2 Per poter associare uno specifico livello di fiducia all'intervallo definito dall'incertezza estesa è necessario fare ipotesi, esplicite o implicite, sulla distribuzione di probabilità caratterizzata dal risultato della misurazione e dalla sua incertezza tipo composta. Il livello di fiducia che può essere attribuito a questo intervallo può essere conosciuto solo nei limiti entro i quali quelle ipotesi siano giustificate.

NOTA 3 L'incertezza estesa è denominata incertezza globale nel paragrafo 5 della raccomandazione INC-1 (1980).²

B.16 Fattore di copertura

k Fattore numerico utilizzato come moltiplicatore dell'incertezza tipo composta per ottenere un'incertezza estesa [H.2].

NOTA Il fattore di copertura *k* è tipicamente nell'intervallo da 2 a 3.

B.17 Valutazione (dell'incertezza) di categoria A

Metodo di valutazione dell'incertezza per mezzo dell'analisi statistica di serie di osservazioni [H.2].

B.18 Valutazione (dell'incertezza) di categoria B

Metodo di valutazione dell'incertezza con mezzi diversi dall'analisi statistica di serie di osservazioni [H.2]

Errore

B.19 Errore (di misura)

Risultato di una misurazione meno un valore vero del misurando [H.4].

NOTA 1 Dato che un valore vero non si può determinare, in pratica si usa un valore convenzionalmente vero (si vedano B.3 e B.4).

NOTA 2 Quando è necessario distinguere tra "errore" ed "errore relativo" il primo è talvolta chiamato errore assoluto della misura. Non bisogna confondere questo termine con il valore dell'errore, che è il modulo dell'errore.

B.20 Errore casuale

Risultato di una misurazione meno la media che risulterebbe da un numero infinito di misurazioni dello stesso misurando effettuate sotto condizioni di ripetibilità [H.4].

NOTA 1 L'errore casuale è uguale all'errore meno l'errore sistematico.

NOTA 2 Poiché si può eseguire solo un numero finito di misurazioni, è possibile determinare soltanto una stima dell'errore casuale.

B.21 Errore sistematico

Media che risulterebbe da un numero infinito di misurazioni dello stesso misurando, effettuate sotto condizioni di ripetibilità, meno un valore vero del misurando [H.4].

NOTA 1 L'errore sistematico è uguale all'errore meno l'errore casuale.

NOTA 2 Come il valore vero, l'errore sistematico e le sue cause non possono essere conosciuti completamente.

NOTA 3 Per uno strumento per misurazione vedere "errore sistematico strumentale" ([VIM] 5.25).

Termini statistici

B.22 Media aritmetica

\bar{x} Somma dei valori divisa per il loro numero.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1,n} x_i}{n}$$

B.23 Scarto tipo campionario

s Una stima dello scarto tipo della popolazione σ ottenuta da un campione di *n* risultati.^c

² Un'incertezza estesa *U* viene calcolata dall'incertezza tipo composta *u_c* e da un fattore di copertura *k* usando

$$U = k \times u_c$$

^c La definizione di scarto tipo riportata nella ISO 3534-1 è: "Radice quadrata positiva della varianza. NOTA Lo scarto tipo campionario è uno stimatore viziato dello scarto tipo della popolazione." Si veda anche [H.2, B.2.17]

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

B.24 Scarto tipo sperimentale della media

$s_{\bar{x}}$ Lo scarto tipo sperimentale della media \bar{x} di n valori presi da una popolazione è dato da

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

I termini “errore standard “ ed “errore standard della media” sono stati utilizzati per descrivere la stessa grandezza.

B.25 Scarto tipo relativo (STR)

STR Una stima dello scarto tipo di una popolazione da un campione di n risultati diviso per la media di quel campione, noto anche come coefficiente di variazione (CV). Si esprime frequentemente anche come percentuale.

$$\mathbf{STR} = \frac{s}{\bar{x}}$$

Appendice C. Incertezza nei procedimenti analitici

C.1 Allo scopo di identificare le possibili fonti d'incertezza in un procedimento analitico è utile suddividere l'analisi in una serie di fasi principali:

1. **Campionamento**
2. **Preparazione del campione**
3. **Scelta dei materiali di riferimento certificati in relazione al sistema di misura**
4. **Taratura degli strumenti**
5. **Analisi (acquisizione dei dati)**
6. **Elaborazione dei dati**
7. **Presentazione dei risultati**
8. **Interpretazione dei risultati**

C.2 Queste fasi possono essere ulteriormente suddivise in base ai contributi all'incertezza identificabili in ciascuna di esse. La lista seguente, sebbene non necessariamente esauriente, fornisce una guida ai fattori da considerare.

1. **Campionamento**
 - Omogeneità.
 - Effetti di una strategia di campionamento specifica (es. casuale, casuale stratificata, proporzionale, ecc.).
 - Effetti del movimento all'interno del campione (in particolar modo la distribuzione di densità).
 - Stato di aggregazione del campione (solido, liquido, gas).
 - Effetti di temperatura e pressione.
 - Il procedimento di campionamento modifica la composizione? Ad esempio adsorbimento differenziale nel sistema di campionamento.
2. **Preparazione del campione**
 - Effetti di omogeneizzazione e/o di sub-campionamento.
 - Essiccamento.
 - Macinazione.
 - Dissoluzione.
 - Estrazione.
 - Contaminazione.
 - Derivatizzazione (effetti chimici).

- Errori di diluizione.
 - (Pre-)Concentrazione.
 - Controllo degli effetti di speciazione.
3. **Scelta dei materiali di riferimento certificati in relazione al sistema di misura**
 - Incertezza per l'MRC.
 - Somiglianza di MRC al campione.
 4. **Taratura della strumentazione**
 - Errori nella taratura degli strumenti con MRC.
 - Materiale di riferimento e sua incertezza.
 - Somiglianza del campione al materiale per la taratura.
 - Precisione dello strumento.
 5. **Analisi**
 - Effetti di memoria negli analizzatori automatici.
 - Effetti dovuti all'operatore, es. daltonismo, paralasse, altri errori sistematici.
 - Interferenze di matrice, reagenti ed altri analiti.
 - Purezza dei reagenti.
 - Impostazione dei parametri dello strumento, ad esempio parametri d'integrazione.
 - Precisione tra prove analitiche ripetute.
 6. **Elaborazione dei dati**
 - Calcolo della media.
 - Controllo dell'arrotondamento e del troncamento.
 - Elaborazioni statistiche.
 - Algoritmi per l'elaborazione (adeguatezza dei modelli di calcolo, per esempio metodo dei minimi quadrati).
 7. **Presentazione dei risultati**
 - Risultato finale.
 - Stima dell'incertezza.
 - Livello di fiducia.
 8. **Interpretazione dei risultati**
 - In confronto a limiti/fasce.
 - Per la conformità a requisiti normativi.
 - Per l'idoneità allo scopo.

Appendice D. Analisi delle fonti d'incertezza

D.1 Introduzione

Di solito è necessario individuare e registrare una lista di fonti d'incertezza rilevanti per un metodo analitico. Spesso è utile strutturare questo procedimento, sia per assicurare una lista completa sia per evitare ripetizioni. La seguente procedura (basata su un metodo pubblicato precedentemente [H.14]), fornisce un modo possibile di sviluppare un'analisi adeguatamente strutturata dei contributi all'incertezza.

D.2 Principi dell'approccio adottato

D.2.1 La strategia è costituita di due fasi:

- **Identificazione degli effetti su un risultato**
In pratica, l'analisi strutturata necessaria viene effettuata usando *un diagramma di causa-effetto* (noto anche come un diagramma di Ishikawa o “a lisca di pesce” [H.15]).
- **Semplificazione e risoluzione dei duplicati**
La lista iniziale viene ridefinita per semplificare la presentazione e assicurare che gli effetti non siano duplicati senza necessità.

D.3 Analisi di causa ed effetto

D.3.1 I principi per la costruzione di un diagramma di causa-effetto sono descritti dettagliatamente altrove. Il procedimento impiegato è il seguente:

1. Scrivere l'equazione completa per il risultato. I parametri dell'equazione costituiscono i rami principali del diagramma. È pressoché sempre necessario aggiungere un ramo principale che rappresenta una correzione nominale per lo scostamento globale, di solito come recupero, e di conseguenza si raccomanda di farlo in questa fase, quando appropriato.
2. Considerare ogni fase del metodo e aggiungere ogni ulteriore fattore al diagramma, a partire dagli effetti principali. Gli esempi includono effetti ambientali e di matrice.
3. Per ogni ramo, aggiungere i fattori che contribuiscono finché gli effetti diventano sufficientemente remoti, cioè finché gli effetti sul risultato diventano trascurabili.
4. Risolvere le duplicazioni e ridisegnare il diagramma per rendere espliciti i contributi e accoppiare le cause collegate. È conveniente in questa fase raggruppare i termini relativi alla

precisione su un ramo separato per la precisione.

D.3.2 La fase finale dell'analisi del diagramma di causa-effetto richiede ulteriori delucidazioni. Quando i contributi vengono elencati separatamente per ciascun parametro d'ingresso, si verificano naturalmente delle duplicazioni. Per esempio, la variabilità tra prove è sempre presente, almeno nominalmente, per ogni fattore d'influenza; questi effetti contribuiscono alla varianza globale osservata per il metodo nell'insieme e non dovrebbero essere aggiunti separatamente qualora già inclusi per questa via. In modo analogo, è comune che l'uso ripetuto dello stesso strumento per pesare materiali conduca ad un conteggio ripetuto della sua incertezza di taratura. Queste considerazioni conducono alle seguenti regole supplementari per il perfezionamento del diagramma (sebbene esse si applichino ugualmente bene ad ogni lista strutturata di effetti):

- **Effetti che si compensano:** rimuoverli entrambi. Per esempio, in una pesata per differenza, vengono determinate due masse, entrambe influenzate dallo “scostamento dello zero” della bilancia. Lo scostamento dello zero sarà eliminato dalla pesata per differenza, e può essere rimosso dai rami corrispondenti a pesate separate.
- **Effetto simile, stesso tempo:** combinare entro una singola grandezza d'ingresso. Per esempio, le variazioni tra prove di molte grandezze d'ingresso possono essere combinate in un “ramo” complessivo di precisione tra prove. Si richiede qualche accortezza; precisamente, la variabilità nelle operazioni condotte singolarmente per ogni determinazione può essere combinata, mentre la variabilità nelle operazioni condotte su serie complete (come la taratura dello strumento) sarà osservabile solo in misure di precisione tra serie.
- **Casi diversi: ri-nominare.** È comune trovare effetti denominati in modo simile che in realtà si riferiscono a casi diversi di misurazioni simili. Questi devono essere distinti chiaramente prima di procedere.

D.3.3 Questa forma di analisi non porta a liste strutturate in modo univoco. In quest'esempio, la temperatura può essere considerata o come un effetto diretto sulla densità da misurare, o come un effetto sulla massa da misurare del materiale

contenuto in un picnometro; entrambe le forme possono essere utilizzate per il diagramma di partenza. In pratica questo non incide sull'utilità del metodo. Purché tutti gli effetti importanti compaiano una volta, in qualche posto nella lista, la metodologia complessiva rimane efficace.

D.3.4 Una volta completata l'analisi di causa-effetto, sarebbe appropriato ritornare all'equazione originale per il risultato e aggiungere all'equazione eventuali nuovi termini (come la temperatura).

D.4 Esempio

D.4.1 Il procedimento è descritto in riferimento a una misurazione diretta semplificata di densità. Si consideri il caso della determinazione diretta della densità $d(\text{EtOH})$ di etanolo mediante pesata di un volume noto V in un recipiente graduato adatto con tara m_{tara} e peso lordo, incluso l'etanolo, $m_{\text{peso lordo}}$. La densità viene calcolata da

$$d(\text{EtOH}) = (m_{\text{peso lordo}} - m_{\text{tara}}) / V$$

Per chiarezza, saranno considerati solo tre effetti: la taratura dell'apparecchiatura, la temperatura e la precisione di ogni determinazione. Le Figure D1-D3 illustrano graficamente il procedimento.

D.4.2 Un diagramma di causa-effetto consiste di una struttura gerarchica che culmina in un singolo risultato. Nel caso presente, questo risultato è un particolare risultato analitico (' $d(\text{EtOH})$ ' in Figura D1). I 'rami' che conducono al risultato sono gli effetti contribuenti, che includono sia i risultati di particolari misure intermedie sia altri fattori, come effetti ambientali o di matrice. Ogni ramo può avere a sua volta ulteriori effetti contribuenti. Questi 'effetti' comprendono tutti i fattori che influiscono sul risultato, sia variabili sia costanti; le incertezze di ciascuno di questi effetti evidentemente contribuiranno all'incertezza del risultato.

D.4.3 La Figura D1 illustra un possibile diagramma ottenuto direttamente dall'applicazione delle fasi 1-3. I rami principali sono i parametri dell'equazione e gli effetti su ognuno di essi sono rappresentati dai rami secondari. Si noti che esistono due effetti di 'temperatura', tre effetti di 'precisione' e tre effetti di 'taratura'.

D.4.4 In Figura D2 sono rappresentati gli effetti di precisione e temperatura raggruppati seguendo la seconda regola (stesso effetto/tempo); la temperatura può essere trattata come un singolo effetto sulla densità, mentre le variazioni individuali in ciascuna determinazione contribuiscono alla variazione osservata nella replicazione dell'intero metodo.

D.4.5 Lo scostamento sistematico legato alla taratura sulle due pesate si elide e può essere

rimosso (Figura D3) seguendo la prima regola (rimozione).

D.4.6 Alla fine, sarebbe necessario distinguere i rimanenti rami della 'taratura' come due contributi (differenti) dovuti alla possibile non-linearità della risposta della bilancia, insieme all'incertezza della taratura associata alla determinazione volumetrica.

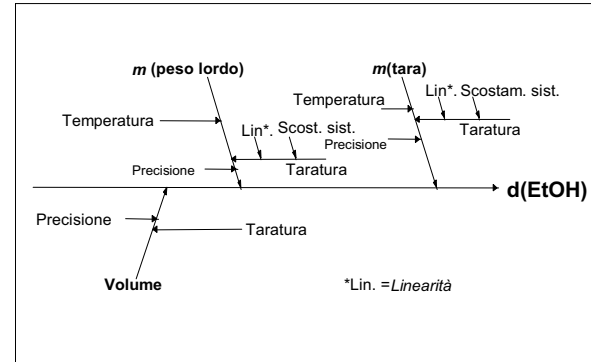


Figura D1: Lista iniziale

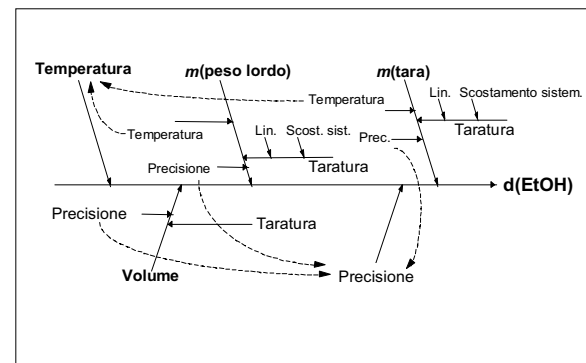


Figura D2: Combinazione di effetti simili

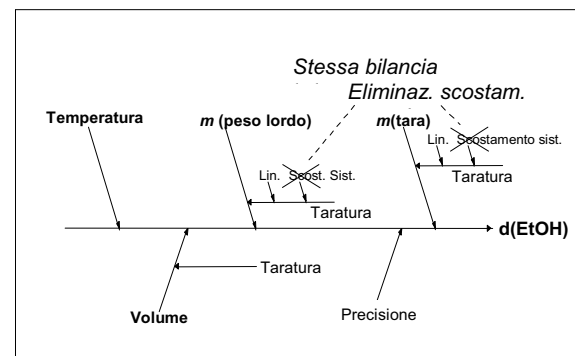


Figura D3: Rimozione

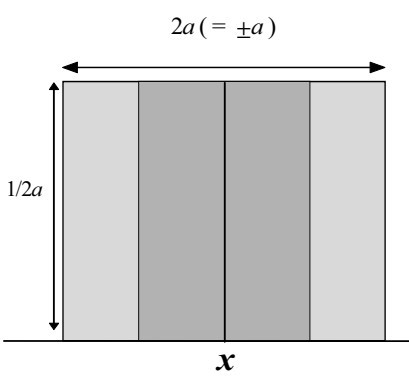
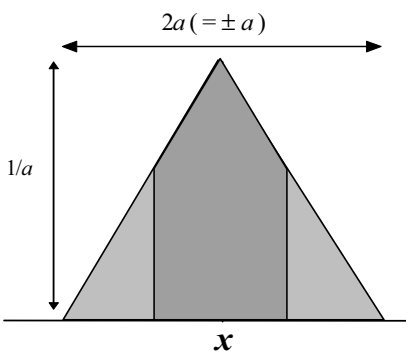
Appendice E. Procedimenti statistici utili

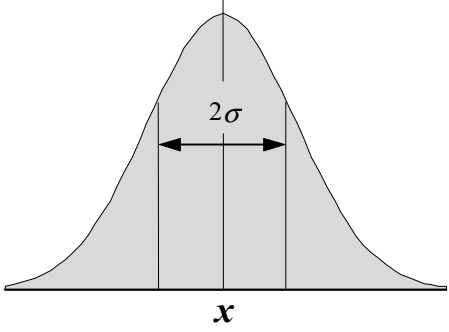
E.1 Funzioni di distribuzione

La tabella seguente illustra come calcolare un'incertezza tipo a partire dai parametri delle due funzioni di distribuzione più importanti e fornisce un'indicazione in merito ai casi in cui ciascuna può essere usata.

ESEMPIO

Un chimico stima un fattore d'influenza come non inferiore a 7 o superiore a 10, ma ha la sensazione che il valore potrebbe essere ovunque all'interno di quell'intervallo, senza avere idea se una certa parte dell'intervallo sia più probabile di un'altra. Questa è una descrizione di una funzione di distribuzione rettangolare con un'ampiezza pari a $2a=3$ (semi ampiezza $a=1.5$). Usando la funzione riportata di seguito per una distribuzione rettangolare, può essere calcolata una stima dell'incertezza tipo. Usando l'intervallo indicato, $a=1.5$, risulta un'incertezza tipo di $(1.5/\sqrt{3}) = 0.87$.

Distribuzione rettangolare		
Forma	Usare quando:	Incertezza
	<ul style="list-style-type: none"> Un certificato o altre specifiche forniscono dei limiti senza indicare un livello di fiducia (es. 25 ml ± 0.05 ml) Una stima viene effettuata nella forma di un intervallo massimo (±a) senza alcuna conoscenza della forma della distribuzione. 	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
Distribuzione triangolare		
Forma	Usare quando:	Incertezza
	<ul style="list-style-type: none"> L'informazione disponibile riguardo ad x è meno limitata che nel caso di una distribuzione rettangolare. Valori vicini ad x sono più probabili rispetto a valori vicini agli estremi. Una stima viene effettuata nella forma di un intervallo massimo (±a) descritto da una distribuzione simmetrica. 	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$

Distribuzione normale		
Forma	Usare quando:	Incertezza
	<ul style="list-style-type: none"> • Una stima viene effettuata sulla base di osservazioni ripetute ottenute con un procedimento che è soggetto a variazioni casuali. • Un'incertezza viene data nella forma di uno scarto tipo s, di uno scarto tipo relativo s/\bar{x}, o di un coefficiente di variazione CV% senza specificare la distribuzione. • Un'incertezza viene data nella forma di un intervallo di fiducia del 95% (o altro livello) $x \pm c$ senza specificare la distribuzione. 	<p>$u(x) = s$</p> <p>$u(x) = s$</p> <p>$u(x) = x \cdot (s / \bar{x})$</p> <p>$u(x) = \frac{CV\%}{100} \cdot x$</p> <p>$u(x) = c / 2$ (per c a 95%)</p> <p>$u(x) = c / 3$ (per c a 99.7%)</p>

E.2 Metodo del foglio elettronico per il calcolo dell'incertezza

E.2.1 Il software per il foglio elettronico può essere usato per semplificare i calcoli illustrati nel capitolo 8. Il procedimento si serve di un metodo numerico approssimato di differenziazione e richiede la sola conoscenza dei calcoli usati per ricavare il risultato finale (inclusi fattori di correzione o altre influenze) e dei valori numerici dei parametri e delle loro incertezze. La descrizione qui riportata si basa su quella di Kragten [H.12].

E.2.2 Nell'espressione per $u(y(x_1, x_2, \dots, x_n))$

$$\sqrt{\sum_{i=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot u(x_i, x_k) \right)}$$

purché $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ sia lineare in x_i o $u(x_i)$ sia piccola rispetto a x_i , le derivate parziali $(\partial y / \partial x_i)$ possono essere approssimate a:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

Moltiplicando per $u(x_i)$ per ottenere l'incertezza $u(y, x_i)$ di y dovuta all'incertezza di x_i si ottiene

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$$

Così $u(y, x_i)$ è proprio la differenza tra i valori di y calcolati per $[x_i + u(x_i)]$ ed x_i rispettivamente.

E.2.3 L'assunto che $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ sia lineare in x_i o che $u(x_i)$ sia piccola rispetto a x_i non sarà sempre strettamente soddisfatto. Ciò nonostante il metodo fornisce un'accuratezza accettabile ai fini pratici se si considerano le approssimazioni necessarie nella stima dei valori di $u(x_i)$. Il riferimento H.12 discute l'argomento in modo più completo e suggerisce metodi per controllare la validità dell'assunto.

E.2.4 Il foglio di calcolo di base viene impostato come segue, avendo assunto che il risultato y sia una funzione dei quattro parametri p, q, r , ed s :

- i) Inserire i valori di p, q , ecc. e la formula per calcolare y nella colonna A del foglio di calcolo. Copiare la colonna A nelle colonne successive una volta per ogni variabile (si veda la Figura E2.1). È conveniente porre i valori delle incertezze $u(p), u(q)$, ecc. nella riga 1 come illustrato.
- ii) Aggiungere $u(p)$ a p nella cella B3, $u(q)$ a q nella cella C4 ecc., come in Figura E2.2. Nel ricalcolo la cella B8 diventa $f(p+u(p), q, r, \dots)$ (indicata come $f(p', q, r, \dots)$ nelle Figure E.2.2 ed E.2.3), la cella C8 diventa $f(p, q+u(q), r, \dots)$ ecc.

- iii) Nella riga 9 inserire la riga 8 meno A8 (per esempio, la cella B9 diventa B8-A8). Questo fornisce i valori di $u(y, p)$ come

$$u(y, p) = f(p+u(p), q, r, \dots) - f(p, q, r, \dots) \text{ ecc.}$$

- iv) Per ottenere l'incertezza tipo di y , questi singoli contributi vengono elevati al quadrato, addizionati e poi se ne estrae la radice quadrata, inserendo $u(y, p)^2$ nella riga 10 (Figura E2.3) e mettendo la radice quadrata della loro somma in A10. Cioè, nella cella A10 si trova la formula

$$\text{RADQ}(\text{SOMMA}(\text{B10}+\text{C10}+\text{D10}+\text{E10}))$$

che fornisce l'incertezza tipo di y .

E.2.5 I contenuti delle celle B10, C10 ecc. riportano i contributi elevati al quadrato $u(y, x_i)^2 = (c_i u(x_i))^2$ delle singole componenti dell'incertezza all'incertezza di y e da qui è facile vedere quali componenti sono significative.

E.2.6 Si può ottenere facilmente l'aggiornamento automatico dei calcoli quando varia un parametro singolo o si ritocca un'incertezza. Nella precedente fase i), piuttosto che copiare la colonna A direttamente nelle colonne B-E, si copino i singoli valori da p a s mantenendo la colonna A come riferimento, ossia, da A3 nelle celle da B3 a E3, da A4 nelle celle da B4 a E4 ecc. Le frecce orizzontali nella Figura E2.1 illustrano il procedimento per la riga 3. Si noti che le celle da B8 a E8 devono ancora riferirsi ai valori nelle colonne da B a E rispettivamente, come illustrato per la colonna B dalle frecce verticali nella Figura E2.1. Nella fase precedente ii), si sommano le incertezze utilizzando il riferimento alle celle della riga 1 (come illustrato dalle frecce nella Figura E2.2). Per esempio, la cella B3 diventa A3+B1, la cella C4 diventa A4+C1 ecc. Le variazioni o dei parametri o delle incertezze si rifletteranno quindi immediatamente sul risultato globale in A8 e sull'incertezza tipo composta in A10.

E.2.7 Se alcune variabili sono correlate, il termine aggiuntivo necessario viene addizionato alla SOMMA in A10. Per esempio, se p e q sono correlati, con un coefficiente di correlazione $r(p, q)$, allora si addiziona il termine supplementare $2 \times r(p, q) \times u(y, p) \times u(y, q)$ alla somma calcolata prima di estrarre la radice quadrata. La correlazione può essere quindi inclusa facilmente aggiungendo idonei termini supplementari al foglio di calcolo.

Figura E2.1

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	p	p	p	p
4	q	q	q	q	q
5	r	r	r	r	r
6	s	s	s	s	s
7					
8	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$
9					
10					
11					

Figura E2.2

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	$p+u(p)$	p	p	p
4	q	q	$q+u(q)$	q	q
5	r	r	r	$r+u(r)$	r
6	s	s	s	s	$s+u(s)$
7					
8	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p',...)$	$y=f(..q',..)$	$y=f(..r',..)$	$y=f(..s',..)$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,s)$
10					
11					

Figura E2.3

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	$p+u(p)$	p	p	p
4	q	q	$q+u(q)$	q	q
5	r	r	r	$r+u(r)$	r
6	s	s	s	s	$s+u(s)$
7					
8	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p',...)$	$y=f(..q',..)$	$y=f(..r',..)$	$y=f(..s',..)$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,s)$
10	$u(y)$	$u(y,p)^2$	$u(y,q)^2$	$u(y,r)^2$	$u(y,s)^2$
11					

E.3 Incertezze derivanti dalla taratura con il metodo dei minimi quadrati

E.3.1 Per l'applicazione di un metodo analitico o per l'uso di uno strumento spesso si esegue una taratura osservando le risposte, y , a diversi livelli di analita, x . Nella maggior parte dei casi questa relazione è considerata lineare cioè:

$$y = b_0 + b_1 x \quad \text{Eq. E3.1}$$

Tale retta di taratura è quindi usata per ottenere la concentrazione x_{pred} dell'analita da un campione che produce una risposta osservata y_{obs} mediante

$$x_{pred} = (y_{obs} - b_0) / b_1 \quad \text{Eq. E3.2}$$

È consuetudine determinare le costanti b_1 e b_0 con la regressione ai minimi quadrati ponderati o non ponderati su una serie di n coppie di valori (x_i, y_i) .

E.3.2 Ci sono quattro principali fonti d'incertezza da considerare per giungere ad un'incertezza della concentrazione stimata x_{pred} :

- variazioni casuali nella misurazione di y , che influenzano sia le risposte dei materiali di riferimento y_i sia la risposta del campione y_{obs} ;
- effetti casuali che risultano in errori nei valori di riferimento assegnati x_i ;
- i valori di x_i e y_i possono essere soggetti ad una deviazione costante sconosciuta, che ha luogo per esempio quando i valori di x sono ottenuti da diluizioni in serie di una soluzione di partenza;
- l'ipotesi di linearità può non essere valida.

Tra queste, le più significative nella pratica usuale sono le variazioni casuali di y ed i metodi di stima dell'incertezza per questa fonte sono qui descritti in dettaglio. Anche le fonti rimanenti vengono considerate brevemente per dare un'indicazione sui metodi disponibili.

E.3.3 L'incertezza $u(x_{pred}, y)$ di un valore previsto x_{pred} dovuta alla variabilità di y può essere stimata in molti modi:

Dal calcolo della varianza e della covarianza

Se i valori di b_1 e di b_0 , le loro varianze $\text{var}(b_1)$, $\text{var}(b_0)$ e la loro covarianza, $\text{covar}(b_1, b_0)$, sono determinati mediante il metodo dei minimi quadrati, la varianza di x , $\text{var}(x)$, ottenuta usando la formula del capitolo 8 e differenziando le equazioni normali, è data da

$$\text{var}(x_{pred}) = \frac{\text{var}(y_{obs}) + x_{pred}^2 \cdot \text{var}(b_1) + 2 \cdot x_{pred} \cdot \text{covar}(b_0, b_1) + \text{var}(b_0)}{b_1^2} \quad \text{Eq. E3.3}$$

e la corrispondente incertezza $u(x_{pred}, y)$ è $\sqrt{\text{var}(x_{pred})}$.

Dai dati della taratura

La formula precedente per $\text{var}(x_{pred})$ può essere scritta in termini di una serie di n punti sperimentali, (x_i, y_i) , usati per determinare la funzione di taratura:

$$\text{var}(x_{pred}) = \text{var}(y_{obs}) / b_1^2 + \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left(\frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum w_i x_i^2) - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i} \right) \quad \text{Eq. E3.4}$$

dove $S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{\hat{i}})^2}{(n-2)}$, $(y_i - y_{\hat{i}})$ è il

residuo per il punto i -esimo, n è il numero di punti sperimentali nella taratura, b_1 la miglior stima calcolata per il gradiente, w_i il peso assegnato a y_i e $(x_{pred} - \bar{x})$ la differenza tra x_{pred} e la media \bar{x} degli n valori x_1, x_2, \dots

Per dati non ponderati e quando $\text{var}(y_{obs})$ si basa su un numero p di misurazioni, l'equazione E3.4 diventa

$$\text{var}(x_{pred}) = \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n} \right) \quad \text{Eq. E3.5}$$

Questa è la formula usata nell'esempio 5 con $S_{xx} = \left[\sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n \right] = \sum (x_i - \bar{x})^2$.

Dalle informazioni fornite dal software usato per ottenere le curve di taratura

Alcuni software forniscono il valore di S , chiamato in modi diversi, per esempio, scarto tipo dei residui o errore standard dei residui. Esso può essere usato nell'equazione E3.4 o E3.5. Comunque alcuni software possono fornire anche lo scarto tipo $s(y_c)$ di un valore di y calcolato dalla retta interpolata per un nuovo valore di x e questo può essere usato per calcolare $\text{var}(x_{pred})$, poiché per $p=1$

$$s(y_c) = S \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n}}$$

che dà per confronto con l'equazione E3.5,

$$\text{var}(x_{pred}) = [s(y_c) / b_1]^2 \quad \text{Eq. E3.6}$$

E.3.4 Ciascun valore di riferimento x_i può avere incertezze che si propagano fino al risultato finale. In pratica, le incertezze di questi valori sono generalmente piccole rispetto alle incertezze delle risposte y_i del sistema e possono essere ignorate. Una stima approssimata dell'incertezza $u(x_{pred}, x_i)$ di un valore previsto x_{pred} dovuta all'incertezza di un particolare valore di riferimento x_i è

$$u(x_{pred}, x_i) \approx u(x_i)/n \quad \text{Eq. E3.7}$$

dove n è il numero di valori x_i usato nella taratura. Questa espressione può essere usata per verificare la significatività di $u(x_{pred}, x_i)$.

E.3.5 L'incertezza che deriva dall'assunto che la relazione tra y e x sia lineare normalmente non è tanto grande da richiedere una stima aggiuntiva. Purché i residui mostrino che non c'è una deviazione sistematica significativa dalla relazione ipotizzata, l'incertezza derivante da questo assunto (oltre a quella già inclusa nel conseguente incremento della varianza di y) può essere considerata trascurabile. Se i residui mostrano un andamento sistematico allora potrebbe essere necessario includere termini di ordine più elevato

nella funzione di taratura. I metodi per il calcolo della $\text{var}(x)$ in questi casi si trovano nei testi di riferimento. Si può anche formulare un giudizio basato sull'ampiezza della deviazione sistematica.

E.3.6 I valori di x e di y possono essere soggetti a una deviazione costante sconosciuta (per esempio quando i valori di x sono ottenuti da diluizioni in serie di una soluzione di partenza che ha un'incertezza sul suo valore certificato). Se le incertezze tipo di y e di x provenienti da questi effetti sono $u(y, \text{cost})$ e $u(x, \text{cost})$, allora l'incertezza del valore interpolato x_{pred} è data da:

$$u(x_{pred})^2 = u(x, \text{cost})^2 + (u(y, \text{cost})/b_1)^2 + \text{var}(x) \quad \text{Eq. E3.8}$$

E.3.7 Le quattro componenti dell'incertezza descritte in E.3.2 possono essere calcolate usando le equazioni da Eq. E3.3 a Eq. E3.8. L'incertezza globale che deriva dall'applicazione di una taratura lineare può poi essere calcolata combinando queste quattro componenti nel modo solito.

E.4 Documentazione dell'incertezza dipendente dal livello di analita

E.4.1 Introduzione

E.4.1.1 Si osserva spesso nelle misurazioni chimiche che, in un ampio intervallo di concentrazioni di analita, i contributi dominanti all'incertezza globale variano in modo approssimativamente proporzionale al livello di analita, cioè $u(x) \propto x$. In tali casi spesso è appropriato esprimere le incertezze come scarti tipo relativi o, per esempio, come coefficienti di variazione percentuali (CV%).

E.4.1.2 Quando l'incertezza non è influenzata dalla concentrazione, per esempio a bassi livelli, o quando è coinvolto un intervallo relativamente stretto di livelli di analita, è generalmente più sensato riportare un valore assoluto dell'incertezza.

E.4.1.3 In alcuni casi, sono importanti sia gli effetti costanti sia quelli proporzionali. Di seguito si espone un approccio generale per la documentazione delle informazioni sull'incertezza quando la variazione dell'incertezza con il livello di analita è un problema e fornire un semplice coefficiente di variazione è inadeguato.

E.4.2 Principio dell'approccio adottato

E.4.2.1 Per tener conto sia della proporzionalità dell'incertezza sia della possibilità di un valore essenzialmente costante con il livello, si usa la seguente espressione generale:

$$u(x) = \sqrt{s_0^2 + (x \cdot s_1)^2} \quad [1]$$

dove

$u(x)$ è l'incertezza tipo composta del risultato x (cioè l'incertezza espressa come uno scarto tipo)

s_0 rappresenta un contributo costante all'incertezza globale

s_1 è una costante di proporzionalità.

L'equazione si basa sul metodo normale della combinazione dei due contributi all'incertezza globale, assumendo che un contributo (s_0) sia costante ed uno (xs_1) proporzionale al risultato. La Figura E.4.1 illustra la forma di questa funzione.

NOTA: L'approccio precedente si dimostra pratico solo quando è possibile calcolare un numero grande di valori. Quando viene impiegato uno studio sperimentale, spesso non sarà possibile stabilire la relativa relazione parabolica. In tali circostanze, si può ottenere un'approssimazione adeguata da una semplice regressione lineare su quattro o più incertezze composte ottenute a diverse concentrazioni di analita. Questo procedimento è conforme con quello impiegato negli studi di riproducibilità e di ripetibilità secondo la norma ISO 5725:1994. [H.10] L'espressione appropriata è quindi

$$u(x) \approx s'_0 + x \cdot s'_1$$

E.4.2.2 La figura può essere approssimativamente suddivisa in zone (da **A** a **C** nella Figura):

A: Il termine s_0 è dominante e l'incertezza è approssimativamente costante e vicina a s_0 .

B: Entrambi i termini contribuiscono in modo significativo; l'incertezza risultante è significativamente maggiore sia di s_0 sia di xs_1 , ed è visibile una certa curvatura.

C: Il termine xs_1 è dominante; l'incertezza aumenta con andamento approssimativamente lineare all'aumentare di x ed è vicina a xs_1 .

E.4.2.3 Si noti che in molti casi sperimentali la forma completa della curva non verrà visualizzata. Molto spesso l'intervallo dei livelli di analita ammessi dal campo di applicazione del metodo è interamente incluso in una singola zona del grafico; ne risulta una serie di casi speciali trattati più dettagliatamente in seguito.

E.4.3 Documentazione dei dati d'incertezza dipendenti dal livello di analita

E.4.3.1 In generale, le incertezze possono essere documentate sotto forma di un valore ciascuno per s_0 e per s_1 . Questi valori possono essere usati per fornire una stima dell'incertezza nell'intero campo di applicazione del metodo. Questo è particolarmente utile quando i calcoli per metodi ben caratterizzati sono effettuati su calcolatore, dove la forma generale dell'equazione può essere ottenuta indipendentemente dai valori dei parametri (uno dei quali può essere zero – si veda più avanti). Perciò, ad eccezione dei casi particolari descritti di seguito o quando la dipendenza è forte ma non lineare,³ si raccomanda che le incertezze vengano documentate sotto forma di valori per un termine costante rappresentato da s_0 e per un termine variabile rappresentato da s_1 .

³ Un esempio importante di dipendenza non-lineare è l'effetto del rumore dello strumento sulla misura dell'assorbanza a valori vicini al limite superiore della capacità dello strumento, in particolare quando l'assorbanza viene calcolata dalla trasmittanza (come nella spettroscopia infrarossa). In queste circostanze, per valori elevati di assorbanza, il rumore di fondo causa incertezze molto grandi e l'incertezza aumenta molto più rapidamente rispetto a quanto previsto da una semplice stima lineare. Di solito l'approccio è quello di ridurre l'assorbanza, generalmente mediante diluizione, per portarne i valori entro l'intervallo di lavoro; in questo caso il modello lineare usato qui sarà di norma adeguato. Altri esempi includono la risposta 'sigmoidale' di alcuni metodi immunologici.

E.4.4. Casi particolari

E.4.4.1. Incertezza non dipendente dal livello di analita (s_0 dominante)

In genere l'incertezza sarà effettivamente indipendente dalla concentrazione di analita osservata quando:

- il risultato è vicino a zero (per esempio, entro il limite di rivelabilità dichiarato per il metodo). Zona **A** in Figura E.4.1
- l'intervallo possibile per i risultati (specificato nel campo di applicazione del metodo o nella dichiarazione dello scopo per la stima dell'incertezza) è piccolo rispetto al livello di analita osservato.

In queste circostanze, il valore di s_I può essere indicato come zero. s_0 è normalmente l'incertezza tipo calcolata.

E.4.4.2. Incertezza completamente dipendente dall'analita (s_I dominante)

Quando il risultato è lontano dallo zero (per esempio, al di sopra di un "limite di determinazione") e c'è una chiara evidenza che l'incertezza varia proporzionalmente con il livello di analita ammesso entro il campo di applicazione del metodo, il termine s_I è dominante (si veda la zona **C** nella Figura E.4.1). In questi casi, e quando il campo di applicabilità del metodo non include livelli di analita vicini a zero, s_0 può essere ragionevolmente indicato come zero ed s_I è semplicemente l'incertezza espressa come scarto tipo relativo.

E.4.4.3. Dipendenza intermedia

In casi intermedi, ed in particolare quando la situazione corrisponde alla zona **B** nella Figura E.4.1, possono essere adottati due approcci.

a) Applicare una dipendenza variabile

L'approccio più generale è determinare, registrare e usare sia s_0 sia s_I . Le stime dell'incertezza, quando necessario, possono essere effettuate sulla base del risultato riportato. Questo è l'approccio raccomandato qualora fattibile.

NOTA: Si veda la nota del paragrafo E.4.2.

b) Applicare un'approssimazione fissa

Per analisi generiche e nei casi in cui

- la dipendenza non è molto forte (ossia, vi è scarsa evidenza di proporzionalità)
oppure
- l'intervallo dei risultati previsti non è molto grande

qualora in entrambi i casi le incertezze non differiscano di più del 15% circa da una stima

dell'incertezza media, spesso sarà ragionevole calcolare e stabilire un valore fisso dell'incertezza per un uso generale, basandosi su un valore medio dei risultati attesi. Quindi

o

si usa un valore medio o tipico di x per calcolare un'unica stima dell'incertezza e la si usa in alternativa a stime calcolate singolarmente

o

si è ottenuto un unico valore dello scarto tipo, in base a studi su materiali che ricoprono l'intero intervallo dei livelli di analita ammessi (entro il campo di applicazione per la stima dell'incertezza) e c'è scarsa evidenza che giustifichi un'ipotesi di proporzionalità. Questo caso dovrebbe essere generalmente trattato come un caso di dipendenza nulla e lo scarto tipo in oggetto riportato come s_0 .

E.4.5. Determinare s_0 ed s_I

E.4.5.1. Nei casi particolari nei quali un termine è dominante, sarà normalmente sufficiente usare l'incertezza espressa come scarto tipo o scarto tipo relativo rispettivamente come valore di s_0 o di s_I . Quando la dipendenza è meno ovvia, potrebbe tuttavia essere necessario determinare s_0 ed s_I indirettamente da una serie di stime dell'incertezza a differenti livelli di analita.

E.4.5.2. Dato un calcolo d'incertezza composta da varie componenti, alcune delle quali dipendono dal livello di analita mentre altre no, sarà generalmente possibile indagare sulla dipendenza dell'incertezza globale dal livello di analita mediante una simulazione con il procedimento seguente:

1. calcolare (o ottenere sperimentalmente) le incertezze $u(x_i)$ per almeno dieci livelli x_i di analita, che coprono l'intero intervallo ammesso
2. riportare in grafico $u(x_i)^2$ in funzione di x_i^2
3. mediante regressione lineare, ottenere stime di m e di c per la curva $u(x)^2 = mx^2 + c$
4. calcolare s_0 e s_I da $s_0 = \sqrt{c}$, $s_I = \sqrt{m}$
5. registrare s_0 e s_I

E.4.6. Dichiarare l'incertezza

E.4.6.1. L'approccio qui delineato permette la stima di un'incertezza tipo per ogni singolo risultato. In linea di principio, quando si deve riportare l'informazione sull'incertezza, essa sarà nella forma di

$$[\text{risultato}] \pm [\text{incertezza}]$$

dove l'incertezza espressa come scarto tipo è calcolata come sopra e se necessario estesa (solitamente mediante un fattore due) per dare un intervallo di fiducia maggiore.^a Tuttavia, qualora un

^a Si vedano anche i paragrafi 9.3. e 9.4.

certo numero di risultati vengano riportati insieme, è possibile e perfettamente accettabile fornire una stima dell'incertezza applicabile a tutti i risultati riportati.

E.4.6.2. La Tabella E.4.1 fornisce alcuni esempi. I valori dell'incertezza per una lista di diversi analiti

possono essere utilmente tabulati seguendo principi simili.

NOTA: Quando si usa un limite (di rivelabilità o altro) per riportare i risultati nella forma “<x” o “nd”, di solito sarà necessario indicare sia il limite usato sia le incertezze applicabili ai risultati che si trovano al di sopra di tale limite.

Tabella E.4.1: Riassumere l'incertezza per svariati campioni

Situazione	Termine dominante	Esempio/i di dichiarazione
Incertezza essenzialmente costante per tutti i risultati	s_0 o approssimazione fissa (paragrafi E.4.4.1. o E.4.4.3.a)	Scarto tipo; incertezza estesa; intervallo di fiducia del 95%
Incertezza generalmente proporzionale al livello	$x \cdot s_1$ (si veda il paragrafo E.4.4.2)	Scarto tipo relativo; coefficiente di variazione percentuale (CV%)
Combinazione di proporzionalità e valore limite inferiore per l'incertezza	Caso intermedio (paragrafo E.4.4.3)	Scarto tipo ottenuto da CV% o scarto tipo relativo combinato con il limite inferiore

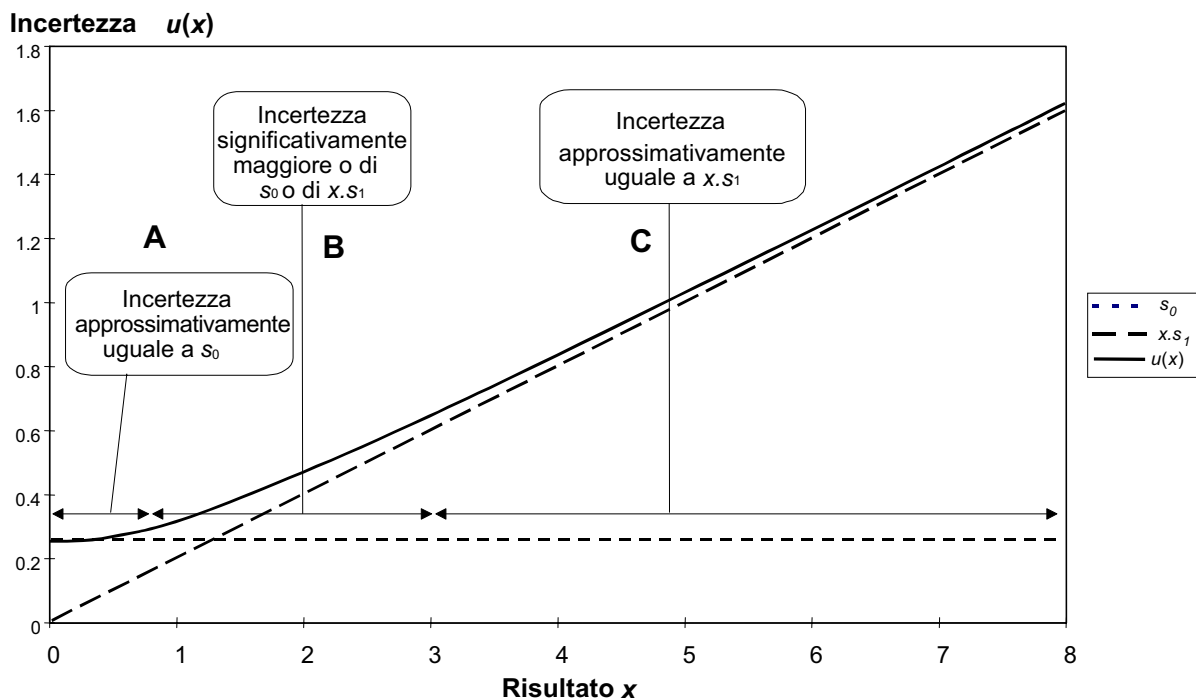


Figura E.4.1: Variazione dell'incertezza con il risultato osservato

Appendice F. Incertezza di misura nell'intorno del limite di rivelabilità/limite di quantificazione

F.1 Introduzione

F.1.1. A basse concentrazioni diventa influente un numero crescente di fattori quali, per esempio:

- la presenza di rumore o di una linea di base instabile;
- il contributo di interferenze al segnale (grezzo);
- l'influenza del bianco analitico usato; e
- le perdite durante l'estrazione, l'isolamento o la purificazione.

A causa di tali effetti, al diminuire della concentrazione di analita, l'incertezza relativa associata al risultato tende ad aumentare, prima a una frazione significativa del risultato e infine al punto in cui l'intervallo di incertezza (simmetrico) include lo zero. Questa zona è associata tipicamente al limite pratico di rivelabilità per un dato metodo.

NOTA: La terminologia e le convenzioni associate con il misurare ed il riportare bassi livelli di analita sono state discusse ampiamente altrove (si veda la Bibliografia [H.16, H.17, H.18] per esempi e definizioni). Qui, il termine 'limite di rivelabilità' implica solo un livello al quale la rivelabilità diventa problematica, e non è associato ad alcuna definizione specifica.

F.1.2. È largamente accettato che l'uso più importante del 'limite di rivelabilità' sia dimostrare a che punto le prestazioni del metodo diventano insufficienti per una quantificazione accettabile e richiedono miglioramenti. Idealmente, quindi, non dovrebbero essere eseguite misurazioni quantitative in questa zona. Nonostante ciò, la determinazione di analiti a livelli molto bassi è importante in così tanti materiali che è inevitabile eseguire misure in questa zona e riportarne i risultati.

F.3. La GUM [H.2] non fornisce istruzioni esplicite per la stima dell'incertezza quando i risultati sono piccoli e le incertezze grandi rispetto ai risultati. Anzi, la forma base della 'legge di propagazione dell'incertezza', descritta nel capitolo 8 di questa guida, può non fornire più stime accurate in questa zona: uno degli assunti su cui si basa il calcolo è che l'incertezza sia piccola rispetto al valore del misurando. Un'ulteriore difficoltà, seppure filosofica, deriva dalla definizione d'incertezza data dalla GUM: sebbene osservazioni negative siano possibili e addirittura comuni in questa zona, una dispersione che includa implicitamente valori negativi non può essere "... ragionevolmente

attribuita al valore del misurando" quando il misurando è una concentrazione, perché le concentrazioni stesse non possono essere negative.

F.1.4. Queste difficoltà non precludono l'applicazione dei metodi delineati in questa guida, ma si richiede qualche precauzione nell'interpretare e nel riportare i risultati della stima dell'incertezza di misura in questo intorno. Lo scopo della presente Appendice è di fornire alcune indicazioni a supplemento di quanto già disponibile in altre fonti.

NOTA: Simili considerazioni possono essere applicate ad altre zone; per esempio, frazioni molari o in massa vicino al 100% possono condurre a simili difficoltà.

F.2 Osservazioni e stime

F.2.1. Un principio fondamentale della scienza delle misure è che i *risultati sono stime dei valori veri*. I risultati analitici, per esempio, sono espressi inizialmente in unità del segnale osservato, ad esempio mV, unità di assorbanza ecc. Per la comunicazione ad un pubblico più vasto, in particolare ai clienti di un laboratorio o ad altre autorità, è necessario convertire i dati grezzi in grandezze chimiche, quali concentrazione e quantità di sostanza. Questa conversione richiede tipicamente una procedura di taratura (che può includere, per esempio, correzioni per perdite osservate e ben caratterizzate). Nonostante la conversione, comunque, il numero prodotto è un'osservazione o un segnale. Se l'esperimento è eseguito in modo appropriato, questa osservazione rimane la 'miglior stima' del valore del misurando.

F.2.2. Le osservazioni spesso non sono vincolate agli stessi limiti fondamentali che si applicano alle concentrazioni reali. Per esempio, è assolutamente sensato riportare una 'concentrazione osservata', ossia una stima, negativa. È ugualmente sensato parlare di una dispersione di *osservazioni* possibili che si estende nella stessa zona. Per esempio, quando si esegue una misura non distorta su un campione in assenza dell'analita, si *dovrebbero* vedere circa metà delle osservazioni cadere sotto lo zero. In altre parole, risultati come

$$\text{concentrazione osservata} = 2.4 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$$

$$\text{concentrazione osservata} = -4.2 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$$

non solo sono possibili, ma dovrebbero essere considerati risultati validi.

F.2.3. I metodi di stima dell'incertezza descritti in questa guida si applicano bene alla stima dell'incertezza delle osservazioni. Ne consegue che quando si riportano le osservazioni e le incertezze a esse associate ad un pubblico informato, non ci sono ostacoli o contraddizioni nel riportare la miglior stima e la sua incertezza anche quando il risultato implica una situazione fisica impossibile. Anzi, in alcune circostanze (per esempio quando si riporta un valore per un bianco analitico che sarà successivamente usato per correggere altri risultati) è assolutamente essenziale riportare l'osservazione e la sua incertezza (per quanto grande).

F.2.4. Questo rimane vero ogniqualvolta l'uso finale del risultato sia in dubbio. Poiché solo l'osservazione e l'incertezza associate a essa possono essere usate direttamente (per esempio, in ulteriori calcoli, nell'analisi dell'andamento o per la ri-interpretazione), dovrebbe essere sempre disponibile l'osservazione non elaborata.

F.2.5. Di conseguenza, l'ideale è riportare osservazioni valide e le incertezze associate a prescindere dai valori.

F.3 Interpretazione dei risultati e dichiarazioni di conformità

F.3.1. Nonostante quanto detto precedentemente, si deve tener presente che molti rapporti di analisi e dichiarazioni di conformità possono includere interpretazioni a beneficio dell'utente finale. Tipicamente, tali interpretazioni includerebbero possibili inferenze sui livelli di analita che potrebbero essere ragionevolmente presenti in un materiale. Una tale interpretazione è un'inferenza sul mondo reale, e di conseguenza ci si aspetta (da parte dell'utente finale) che corrisponda a limiti reali. Lo stesso vale per la stima dell'incertezza associata.

F.3.2. In tali circostanze, quando l'uso finale è ben conosciuto e se l'utente finale non può realisticamente essere informato sulla natura delle osservazioni di misura, possono essere ragionevolmente applicate le indicazioni generali fornite altrove (per esempio nei riferimenti H.16, H.17, H.18) su come riportare risultati a basse concentrazioni.

F.3.3. Tuttavia un'ulteriore precauzione è appropriata. Gran parte della letteratura sui limiti di rivelabilità si basa fortemente sulla statistica delle osservazioni ripetute. Dovrebbe essere chiaro ai lettori di questa guida che la variazione osservata solo raramente è una buona indicazione dell'incertezza globale dei risultati. Di conseguenza, proprio come per i risultati in ogni altra zona, tutte le incertezze che influenzano un dato risultato dovrebbero essere prese in attenta considerazione prima di riportarne i valori.

Appendice G. Fonti comuni e valori dell'incertezza

Le tabelle seguenti riassumono alcuni esempi tipici di componenti dell'incertezza. Le tabelle forniscono:

- il particolare misurando o il procedimento sperimentale (determinazione della massa, del volume, ecc.)
- le principali componenti e fonti d'incertezza in ciascun caso
- un metodo consigliato per determinare l'incertezza derivante da ogni fonte
- un esempio di caso tipico.

Le tabelle sono presentate solo per riassumere gli esempi e per indicare metodi generali di stima delle incertezze analitiche. Non sono state elaborate per essere complete, né i valori dati dovrebbero essere usati direttamente senza una valutazione indipendente. I valori possono, comunque, essere d'aiuto nel decidere se una particolare componente sia significativa.

Determinazione	Componenti dell'incertezza	Causa	Metodo di determinazione	Valori tipici	
				Esempio	Valore
Massa	Incertezza di taratura della bilancia	Accuratezza limitata nella taratura	Dichiarata nel certificato di taratura, convertita in scarto tipo	Bilancia a 4 cifre	0.5 mg
	Linearità		i) Sperimentale, con una serie di pesi certificati ii) Specifiche del fabbricante		circa 0.5 volte l'ultima cifra significativa
	Leggibilità	Risoluzione limitata su visore o scala	Dall'ultima cifra significativa		0.5 volte l'ultima cifra significativa fratto 3
	Deriva giornaliera	Varie, inclusa la temperatura	Scarto tipo di pesate di controllo a lungo termine. Calcolare come STR se necessario.		circa 0.5 volte l'ultima cifra significativa
	Variabilità tra prove	Varie	Scarto tipo fra campioni consecutivi o pesate di controllo		circa 0.5 volte l'ultima cifra significativa
	Effetti dovuti alla densità (su base convenzionale) ^{Nota 1}	La differenza tra la densità del peso certificato utilizzato per la taratura e quella del materiale di prova causa una differenza nell'effetto della spinta aerostatica	Calcolati da densità note o assunte e da condizioni atmosferiche tipiche		Acciaio, nickel alluminio solidi organici acqua idrocarburi
Effetti dovuti alla densità (base in vuoto) ^{Nota 1}	Come sopra.	Si calcoli la differenza della spinta aerostatica sul materiale di prova e sul peso utilizzato per la taratura		100 g acqua 10 g nickel	+0.1g (effetto) <1 mg (effetto)

Nota 1. Per costanti fondamentali o definizioni di unità SI, le determinazioni di massa mediante pesata vengono di solito corrette riportandole alla massa nel vuoto. Nella maggior parte delle situazioni pratiche, invece, la massa viene espressa su una base convenzionale come è stabilito dall'OIML [H.19]. La convenzione prescrive di riferire i valori di massa a una densità dell'aria di 1.2 kg m⁻³ ed a una densità del campione di 8000 kg m⁻³, il che corrisponde a pesare dell'acciaio a livello del mare in condizioni atmosferiche normali. La correzione alla massa convenzionale dovuta alla spinta aerostatica è zero quando la densità del campione è 8000 kg m⁻³ e la densità dell'aria è 1.2 kg m⁻³. Poiché la densità dell'aria è di solito molto vicina al valore sopra riportato, la correzione alla massa convenzionale può essere di norma trascurata. I valori di incertezza tipo dati nella tabella per effetti correlati alla densità nel caso della massa convenzionale sono sufficienti per stime preliminari per pesate su base convenzionale effettuate al livello del mare senza correzione per la spinta aerostatica. Il valore convenzionale della massa può, comunque, differire dalla 'massa vera' (in condizioni di vuoto) dello 0.1% o più (si vedano gli effetti nell'ultima riga della tabella).

Determinazione	Componenti dell'incertezza	Causa	Metodo di determinazione	Valori tipici	
				Esempio	Valore
Volume (liquido)	Incertezza di taratura	Accuratezza limitata nella taratura	Dichiarata nel certificato del produttore, convertita in scarto tipo. Per la vetreria di classe A, secondo l'ASTM per un volume V, il limite è circa $V^{0.6} / 200$	10 ml (classe A)	$0.02 / 3 = 0.01 \text{ ml}^*$
	Temperatura	Una temperatura operativa diversa da quella di taratura determina una differenza di volume rispetto a quello alla temperatura di riferimento	$\Delta T \cdot \alpha / (2 \sqrt{3})$ fornisce lo STR, dove ΔT è l'intervallo di temperatura possibile ed il coefficiente di dilatazione del volume del liquido. α è approssimativamente $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ per l'acqua e $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ per liquidi organici.	100 ml di acqua	0.03 ml operando entro 3°C intorno alla temperatura operativa dichiarata*
	Variabilità tra prove	Varie	Scarto tipo di volumi erogati consecutivamente (determinati per pesata)	pipetta da 25 ml	Riempimento/pesata in replicato: $s = 0.0092 \text{ ml}$

*Avendo assunto una distribuzione rettangolare

Determinazione	Componenti dell'incertezza	Causa	Metodo di determinazione	Valori tipici	
				Esempio	Valore
Concentrazione del materiale di riferimento	Purezza	Le impurezze riducono la quantità di materiale di riferimento presente. Le impurezze reattive possono interferire con la misurazione	Dichiarata nel certificato del produttore. I certificati spesso forniscono limiti non meglio specificati; questi dunque dovrebbero essere trattati come distribuzioni rettangolari e divisi per $\sqrt{3}$. Nota: se la natura delle impurezze non è dichiarata, potrebbe essere necessario tenerne conto o fare ulteriori verifiche per determinare limiti per le interferenze, ecc.	Materiale di riferimento ftalato di potassio acido certificato come 99.9±0.1%	$0.1/\sqrt{3} = 0.06\%$ *
	Concentrazione (certificata)	Incertezza certificata della concentrazione del materiale di riferimento	Dichiarata nel certificato del produttore. I certificati spesso forniscono limiti non meglio specificati; questi dunque dovrebbero essere trattati come distribuzioni rettangolari e divisi per $\sqrt{3}$.	Acetato di cadmio in acido acetico al 4%. Certificato per un valore di (1000 ±2) mg l ⁻¹ .	$2/\sqrt{3} = 1.2$ mg l ⁻¹ (0.0012 come STR)*
	Concentrazione (per preparazioni da materiale di riferimento certificato)	Combinazione delle incertezze associate ai valori di riferimento e alle fasi intermedie	Si combinano valori associati alle fasi precedenti per ottenere un STR globale.	Acetato di cadmio dopo tre diluizioni: da 1000 mg l ⁻¹ a 0.5 mg l ⁻¹	$\sqrt{0.0012^2 + 0.0017^2 + 0.0021^2 + 0.0017^2} = 0.0034$ come STR

*Avendo assunto una distribuzione rettangolare

Determinazione	Componenti dell'incertezza	Causa	Metodo di determinazione	Valori tipici	
				Esempio	Valore
Assorbanza	Taratura dello strumento Nota: questa componente si riferisce alla lettura dell'assorbanza rispetto all'assorbanza del materiale di riferimento, non alla taratura della concentrazione in base alla lettura dell'assorbanza	Accuratezza limitata nella taratura.	Dichiarata nel certificato di taratura sotto forma di limiti, convertiti a scarto tipo		
	Variatione tra prove	Varie	Scarto tipo di determinazioni in replicato, o prestazioni nel QA.	Media di 7 letture di assorbanza con $s=1.63$	$1.63/\sqrt{7} = 0.62$
Campionamento	Omogeneità	Il sotto-campionamento da materiale disomogeneo generalmente non è rigorosamente rappresentativo dell'intero campione. Nota: un campionamento casuale risulterà generalmente in uno scostamento sistematico nullo. Potrebbe essere necessario verificare che il campionamento sia effettivamente casuale.	i) Scarto tipo di risultati di sotto-campioni separati (se la disomogeneità è grande rispetto all'accuratezza analitica). ii) Scarto tipo stimato a partire da parametri di popolazione noti o assunti.	Campionamento dal pane per cui si assume una disomogeneità a due livelli (Si veda l'esempio A4)	Per 15 porzioni del campione prese tra 72 porzioni contaminate e 360 non contaminate: STR = 0.58

Determinazione	Componenti dell'incertezza	Cause	Metodo di determinazione	Valori tipici	
				Esempio	Valore
Recupero di estrazione	Recupero medio	L'estrazione è raramente completa e può aumentare la quantità o il numero di interferenti.	Recupero calcolato in termini percentuali da materiale di riferimento confrontabile o da aggiunte rappresentative. Incertezza ottenuta dallo scarto tipo sperimentale della media di prove di recupero. Nota: il recupero può essere anche calcolato direttamente da coefficienti di ripartizione misurati precedentemente.	Recupero di un pesticida dal pane; 42 esperimenti, media 90%, s=28% (si veda l'esempio A4)	$28/\sqrt{42} = 4.3\%$ (0.048 come STR)
	Variazione del recupero tra prove	Varie	Scarto tipo di esperimenti in replicato.	Recupero di pesticidi dal pane; dati di repliche in duplicato. (si veda l'esempio A4)	0.31 come STR.

Appendice H. Bibliografia

- H.1. ISO/IEC 17025. *General requirements for the competence of calibration and testing laboratories*. Geneva: International Organization for Standardization; 1999. (Trad. it.: UNI CEI EN ISO/IEC 17025. *Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura*. Milano: Ente Nazionale Italiano di Unificazione; 2000).
- H.2. International Organization for Standardization. *Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Geneva: ISO; 1993. (Corretta e ristampata nel 1995). (Trad. it.: UNI CEI ENV 13005:2000. *Guida all'espressione dell'incertezza di misura*. Milano: Ente Nazionale Italiano di Unificazione; 2000).
- H.3. EURACHEM. *Quantifying uncertainty in analytical measurement*. London: Laboratory of the Government Chemist; 1995.
- H.4. International Organization for Standardization. *International vocabulary of basic and general terms in metrology*; Geneva: International Organization for Standardization; 1993.
- H.5. ISO 3534. *Statistics - Vocabulary and Symbols, part 1 and 2*. Geneva: International Organization for Standardization; 1993. (Trad. it.: UNI ISO 3534. *Statistica - Vocabolario e simboli, parte 1 e 2*. Milano: Ente Nazionale Italiano di Unificazione; 2000.)
- H.6. Thompson M, Brown DW, Evans WH, Gardner MJ, Greenhow EJ, Howarth R, Miller JN, Newman EJ, Ripley BD, Swan KJ, Williams A, Wood R, Wilson JJ. (Analytical Methods Committee, Royal Society of Chemistry) Internal quality control of analytical data. *Analyst* 1995;120:29-34.
- H.7. EURACHEM. *The fitness for purpose of analytical methods*. 1998. Disponibile all'indirizzo: <http://www.eurachem.ul.pt/guides/valid.pdf>; ultima consultazione 28/8/2003.
- H.8. ISO Guide 33. *Uses of certified reference materials*. Geneva: International Organization for Standardization; 1989; 2002.
- H.9. International Union of Pure and Applied Chemistry. Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. *Pure Appl Chem* 1995;67:331-43.
- H.10. ISO 5725. *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, Parts 1-4 and 6*. Geneva: International Organization for Standardization; 1993. Per altri metodi di stima della precisione vedi anche: ISO 5725. *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, Part 5*. Geneva: International Organization for Standardization; 1998.
- H.11. Good IJ. Degree of belief. In: Kotz S, Johnson N (Ed.). *Encyclopaedia of statistical sciences*. Vol. 2. New York: John Wiley; 1982.
- H.12. Kragten J. Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique. *Analyst* 1994; 119:2161-6.
- H.13. BS 6748. Limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware. London: British Standard Institute; 1986.
- H.14. Ellison SLR, Barwick VJ. Estimating measurement uncertainty: reconciliation using cause and effect approach. *Accred Qual Assur* 1998; 3:101-5.
- H.15. ISO 9004-4. *Total quality management. Part 2. Guidelines for quality improvement*. Geneva: International Organization for Standardization; 1993.
- H.16. Kaiser H. Quantitation in elemental analysis. *Anal Chem* 1970;42:24A-41A.
- H.17. Currie LA. Limits for qualitative detection and quantitative determinations. Application to radiochemistry. *Anal Chem* 1968 ;40:586-93.
- H.18. Fassel VA, Scribner BF, Alkemade CThJ, Birks LS, Menzies AC, Plško E, Robin JP, Winefordner JD, Jenkins R, Kaiser H, Kvalheim V, Walters J. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - II. Data Interpretation, 4.1 Limit of Detection. *Spectrochim Acta* 1978;33B: 242-5.
- H.19. Organisation Internationale de Métrologie Légale, International Recommendation n. 33. *Conventional value of the result of weighing in air*. Paris: OIML; 1973.

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN
deve essere preventivamente autorizzata.*

*Stampato da Ditta Grafiche Chicca & C. snc
Via di Villa Braschi 143, 00019 Tivoli (Roma)*

Roma, dicembre 2003 (n. 4) 1° Suppl.