

**Valutazione  
dell'incertezza di  
misura in ambito  
chimico  
ESEMPI PRATICI**

Piero Anichini

# Sintesi

## ➤ Metodo di prova

- Acidità totale (% in Acido Oleico)
  - Reg. CEE 2568/2001 All. III
- Stima/valutazione dell'incertezza di misura
  - Caso A
    - Approccio UNI CEI ENV 13005:2000
  - Caso B
    - Utilizzo dei dati di validazione della Norma UNI EN ISO 660:1999
  - Caso C
    - Utilizzo dell'algoritmo empirico di Horwitz

# Premessa

- Tecnica di prova
  - Titolazione Acido/Base
- Il metodo di prova preso ad esempio non riporta dati statistici di validazione.
- L'espressione del risultato è espressa in % di Acido Oleico come media di due determinazioni condotte in condizioni di ripetibilità stretta.

# Premessa

- Espressione dell'acidità come % di Acido Oleico:

$$\frac{V \cdot c \cdot M}{10 \cdot m}$$

- $V$  è il volume, in millilitri, della soluzione titolata di Idrossido di Potassio utilizzata
- $c$  è concentrazione esatta, in moli per litro, della soluzione titolata
- $M$  è il peso molare, in grammi per mole, dell'Acido Oleico (282)
- $m$  è il peso, in grammi, della sostanza da analizzare

# Caso A (UNI CEI ENV 13005:2000)

- Contributi individuati dell'Incertezza Tipo Composta:
  - Incertezza tipo di ripetibilità (Incertezza di tipo A per 6 prove in condizioni di ripetibilità stretta ad un solo livello di concentrazione)
  - Incertezza della soluzione titolante (di tipo B rettangolare dal certificato del fornitore)
  - Incertezza della pesata (di tipo B dai dati di taratura ottenuti dal certificato di taratura SIT nei dintorni delle pesate effettuate)
  - Incertezza di taratura della buretta (di tipo B rettangolare dalla classe di precisione della buretta utilizzata)

# Caso A (UNI CEI ENV 13005:2000)

## ➤ Riferimento Documento SINAL DT 002 tabella 3

- Algoritmo per la propagazione delle incertezze da utilizzare:

- Funzione

$$\frac{A \cdot B \cdot C}{D}$$

- Incertezza tipo composta in valore assoluto

$$\frac{1}{D} \cdot \sqrt{[BC]^2 u_A^2 + [AC]^2 u_B^2 + [AB]^2 u_C^2 + \left(\frac{ABC}{D}\right)^2 u_D^2}$$

# Caso A (UNI CEI ENV 13005:2000)

- Algoritmo utilizzato dal laboratorio A

$$\sqrt{\dot{u}_A^2 + \dot{u}_B^2 + \dot{u}_C^2 + \dot{u}_D^2}$$

- Che considerando i contributi identificati diventa

$$\sqrt{\dot{u}_{\text{ripetibilità}}^2 + \dot{u}_{\text{pesata}}^2 + \dot{u}_{\text{titolante}}^2 + \dot{u}_{\text{buretta}}^2}$$

# Caso A (UNI CEI ENV 13005:2000)

## ➤ Sperimentazione

- Numero di dati: 6
- Media: 0,808 % (Acido Oleico)
- Scarto tipo ( $s_r$ )=0,01137
- Gradi di libertà ( $v_{=n-1}$ )=5
- t di Student ( $p=0,95$ )=2,57
- Limite di ripetibilità (laboratorio): 0,041
- Incertezza tipo della media: 0,004643
- Incertezza tipo della media in forma relativa: 0,00574

# Caso A (UNI CEI ENV 13005:2000)

## ➤ Contributo di tipo A

- Tenendo conto che il risultato della prova è sempre espresso come media di due repliche si deve riportare il contributo dell'incertezza tipo della media al numero di determinazioni eseguite di routine

$$\left[ \dot{u}_{\text{ripetibilità}} \right]_n = \dot{u}_{\text{ripetibilità}} \sqrt{\frac{N_{\text{Sperimentazione}}}{m_{\text{Routine}}}} = 0,00574 \sqrt{\frac{6}{2}} = 0,009954$$

# Caso A (UNI CEI ENV 13005:2000)

## ➤ Contributi di tipo B

- Pesata

$$i_{\text{pesata}} = 00,0013435$$

- Titolante

$$i_{\text{titolante}} = 0,005774$$

- Buretta

$$i_{\text{buretta}} = 0,0028649$$

# Caso A (UNI CEI ENV 13005:2000)

- Calcolo dell'incertezza composta (in forma relativa)

$$\sqrt{0,009954^2_{\text{ripetibilità}} + 0,001343^2_{\text{pesata}} + 0,005774^2_{\text{titolante}} + 0,002865^2_{\text{buretta}}} = 0,011935\% (\text{AcidoOleico})$$

- Valida nei dintorni del valore medio della sperimentazione

# Caso A (UNI CEI ENV 13005:2000)

## ➤ Calcolo dell'incertezza estesa

- Per fissare il fattore di copertura  $k$  sono stati calcolati i gradi di libertà effettivi con la formula di Welch-Satterhwaite

- $v_{\text{eff}} = 12,2$                        $k = t_{(v=12)} = 2,179$

## ➤ *L'incertezza estesa di misura espressa in forma relativa sarà:*

$$\dot{U} = 2,179 \cdot \dot{u}_c = 2,179 \cdot 0,011935 = 0,026$$

# Caso A (UNI CEI ENV 13005:2000)

- In conclusione:
- Per la media di due determinazioni = 0,95
- Sul rapporto di prova il risultato verrà espresso come segue:
- Acidità Totale =  $(0,95 \pm 0,026)$  % in Acido Oleico
  - Per  $k=2,179$  corrispondente a  $p=95\%$

# Caso B (UNI EN ISO 660:1999)

## ➤ **Determinazione del numero di acidità**

- **Campo di applicazione: Oli e grassi animali e vegetali**
  - La norma specifica tre metodi per la determinazione del numero di acidità negli oli e grassi animali e vegetali.
- **Il metodo riportato al § 5 è indicato per l'analisi di campioni non fortemente colorati.**
  - Il metodo riportato al § 5 è completamente sovrapponibile al metodo descritto dal Reg. CEE 2568/2001 All. III
- **La norma riporta i dati statistici di validazione ottenuti da un circuito internazionale di intercomparazione gestito secondo la norma ISO 5725:1994.**

# Caso B (UNI EN ISO 660:1999)

## ➤ Punto 5.4.6.2 ISO 17025

- Una stima ragionevole **deve** essere basata sulla conoscenza del metodo e **deve** fare uso, per esempio, delle esperienze precedenti e della validazione dei dati.

## ➤ Punto 5.4.6.2 DG 0007 rev. 4

- Quando un metodo normato riporta i dati statistici di validazione una stima dell'incertezza di misura è convenientemente ricavata dallo scarto tipo di riproducibilità.....

# Caso B (UNI EN ISO 660:1999)

Olio	Palm Kern el	<b>Girasole</b>	Cocco	Palm oil	Palm Oil	Palm Kernel	Palm Kernel
Numero di laboratori partecipanti	23	<b>23</b>	25	12	27	41	41
Numero di risultati validi	22	<b>22</b>	25	11	27	39	40
Valore medio dell'acidità % (in acido oleico)	7,28	<b>0,83</b>	1,49	3,11	4,09	6,46	1,72
Scarto tipo di ripetibilità ( $\sigma_r$ )	<b>0,019976</b>	<b>0,00946</b>	<b>0,007195873</b>	<b>0,008232229</b>	<b>0,017270095</b>	<b>0,020383124</b>	<b>0,017471249</b>
Ripetibilità ( r )	0,07	<b>0,025</b>	0,025	0,03	0,06	0,07	0,06
Scarto tipo di riproducibilità ( $\sigma_R$ )	<b>0,081199</b>	<b>0,025375</b>	<b>0,025744179</b>	<b>0,142689709</b>	<b>0,06363961</b>	<b>0,08131728</b>	<b>0,070710678</b>
Riproducibilità ( R )	0,24	<b>0,075</b>	0,075	0,45	0,18	0,23	0,2

# Caso B (UNI EN ISO 660:1999)

Dati del Laboratorio B		Sperimentazione eseguita		Dati della norma presi a riferimento	
Media di 10 prove (% acido oleico)		0,999		0,83	
Scarto tipo di ripetibilità ( $s_r$ )		0,008		0,0085	
Gradi di libertà		9		21	
ripetibilità ( r )		0,025568981		0,025	
Compatibilità ( $s_r/\sigma_r$ )		A=0,548	0,946	B=1,454	Si
Incertezza estesa		Media di 2 prove ripetute		Scarto tipo di riproducibilità	
		0,049166		0,0254	
Uest (p=95%; $\nu_{\text{eff}}=\infty$ )					

$$\sigma_r = \frac{0,025}{2,09 \cdot \sqrt{2}}$$

# Caso B (UNI EN ISO 660:1999)

- È stato utilizzato il seguente algoritmo:

$$\left( \bar{y} \pm K \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{s_r^2}{m}} \right) u.m.$$

➤ **Media delle prove di routine**

- *K* **fattore di copertura (=2?)**
- *σ<sub>L</sub>* **scarto tipo delle prove interlaboratorio (σ<sub>L</sub><sup>2</sup> = σ<sub>R</sub><sup>2</sup> - σ<sub>r</sub><sup>2</sup>)**
- **m** **numero delle prove eseguite per esprimere il risultato**

# Caso B (UNI EN ISO 660:1999)

- Sostituendo nella precedente .....

$$\left( \bar{y} \pm K \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 + \frac{s_r^2}{m}} \right) u.m.$$

- Quando il risultato è ottenuto con una sola prova di routine ( $m=1$  e  $\sigma_r \cong s_r$ )

$$\left( \bar{y} \pm K \cdot \sqrt{\sigma_R^2} \right) u.m. = \left( \bar{y} \pm K \cdot \sigma_R \right) u.m.$$

# Caso B (UNI EN ISO 660:1999)

➤ Per più prove di routine si applica integralmente la:

$$\left( \bar{y} \pm K \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 + \frac{s_r^2}{m}} \right) u.m.$$

$$\left( 0,95 \pm 2 \sqrt{0,0254^2_{R} - 0,0085^2_{r_{norma}} + \frac{0,008^2_{r_{Lab}}}{2}} \right) u.m. = 0,95 \pm 0,049$$

$U_{est} (p=95\%; \nu_{eff}=\infty); k=2$

# Caso C (Horwitz)

- Metodo applicabile ad analisi di alimenti ed acque
  - Tiene conto dell'andamento dello scarto tipo di riproducibilità al variare della concentrazione
- L'equazione di HORWITZ è la seguente:

$$\log_{10} \sigma_R = 0,8495 \log_{10} c - 1,6990$$

L'equazione di HORWITZ si può esprimere anche così:

$$\sigma_R = 0,02 \cdot c^{0,8495}$$

# Caso C (Horwitz)

➤ esprimibile anche come:

$$RSD_R = 2^{[1-0,5 \cdot \log c]}$$

*Dove:*

$\sigma_R$  = scarto tipo di riproducibilità

$RSD_R$  = scarto tipo relativo di riproducibilità

$c$  = concentrazione dell'analita espresso in  
unità (m/m)

*Composti puri  $c=1$ , ultra tracce  $c=10^{-12}$  (ng/kg)*

# Caso C (Horwitz)

## ➤ Passi da effettuare:

- Verifica della ripetibilità
- Verifica della significatività tramite il confronto riportato di seguito:

$$0,5 \sigma_R \leq s_r \leq 0,66 \sigma_R$$

È possibile ottenere dati di precisione tramite i rapporti:

$$\begin{aligned} \text{HORRAT}_R &= \text{RSD}_{R,\text{sperimentale}} / \text{RSD}_R \text{ dell'equazione di HORWITZ} \\ \text{HORRAT}_r &= \text{RSD}_{r,\text{sperimentale}} / \text{RSD}_r \text{ dell'equazione di HORWITZ} \end{aligned}$$

# Caso C (Horwitz)

Unità di misura	Concentrazione	$s_r$	$\sigma_R$ secondo Horwitz	$s_r/\sigma_R$	minimo	massimo
-----------------	----------------	-------	----------------------------	----------------	--------	---------

m/m	<b>9,50E-03</b>	8,00E-05	3,83E-04	2,09E-01	5,00E-01	6,60E-01
% (acido oleico)	0,950	0,0080	0,0383	0,209	0,500	0,660

Valutazione dell'incertezza					
Numero prove di routine		Varianza interlaboratorio		Incertezza estesa	
m/m	<b>2</b>	6,40E-09	1,46626E-07	1,40E-07	<b>7,57E-04</b>
% (acido oleico)					<b>0,07574</b>

# Caso C (Horwitz)

- Per la valutazione dell'incertezza di misura valgono, sostanzialmente gli stessi algoritmi già presi in considerazione nelle diapositive 17, 18 e 19.
- L'espressione del risultato sul rapporto di prova, in questo caso sarà:
  - Acidità Totale =  $(0,95 \pm 0,076)$  % in Acido Oleico
  - Per  $\nu = \infty$  e  $k=2$  corrispondente a  $p=95\%$

# Confronto dei risultati

	Risultato	Incertezza estesa
Laboratorio A	0,95	$\pm 0,026$
Laboratorio B	0,95	$\pm 0,049$
Laboratorio C	0,95	$\pm 0,076$

Limite legale per gli oli vergini 1,0% (fino al 2003)

## ➤ EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing

- Scopo: armonizzare la valutazione dell'incertezza associata a risultati di misure e prove.

➤ Le basi per la stima dell'incertezza di misura dovrebbero utilizzare dati sperimentali esistenti:

- carte di controllo (controllo interno della qualità)
- dati di validazione
- round robin tests, PT
- Materiali di Riferimento Certificati
- manuali
- .....

# EA - 4/16 Rev. 00 Dicembre 2003

- Ne consegue che utilizzando un approccio di tipo metrologico:
  - la definizione di un modello può essere parziale con conseguente introduzione di semplificazioni o, peggio, dimenticanze
  - la **stima** dell'incertezza di misura in campo chimico può condurre a risultati
    - non corretti
    - fuorvianti
    - non utili al cliente

# Un consiglio?

➤ Prendendo in considerazione l'EA 4/16 ed altri documenti, per la **valutazione** dell'incertezza associata ad una prova utilizzare:

- lo scarto tipo di riproducibilità
- materiali di riferimento certificati
- la partecipazione a circuiti interlaboratorio
- il controllo interno del processo
- l'equazione di HORWITZ (alimenti ed acque)

# Un secondo consiglio?

## ➤ Porsi delle domande

- È realistica la mia **stima** dell'incertezza di misura?
- Esistono dati di validazione della prova?
- Esistono circuiti interlaboratorio?
- Come fare nel tempo ad assicurare la prestazione (non solo del risultato)?
- La prova eseguita (e l'incertezza associata) è utile al cliente, lo potrebbe portare fuori strada od addirittura danneggiare?
- .....

# Un terzo consiglio?

- Non considerare l'attività svolta per la definizione dell'incertezza di misura della prova un momento che si chiude dopo averla ottenuta.
- Deve essere un processo dinamico che nel tempo ha il compito di affinare, correggere.....

# Stimare? (caso A)

- Verificare l'esistenza di norme con dati di validazione ( $\sigma_r$  e  $\sigma_R$ )
- Tenere conto che, comunque, in media negli esercizi interlaboratorio (**Laboratori esperti assoldati per validare i metodi**) si trova che:  $\sigma_r \approx 0,5 \sigma_R$ 
  - Ad indicazione dei contributi persi (non valutati oppure sottovalutati nella funzione utilizzata)
- Quesito da porre al laboratorio A
  - L'incertezza tipo composta **stimata** è almeno doppia dello scarto tipo di riproducibilità?
- Risposta: **NO** ( $u_c = 0,0119 \approx s_r = 0,0114$ )
- Conseguenza: Indagare, correggere

# Valutare? (caso B)

- La verifica se  $\sigma_r \approx 0,5 \sigma_R$  è già stata verificata ed insita nell'approccio considerato
- Comunque tenendo conto dei dati della norma di riferimento:
  - L'incertezza tipo composta è almeno doppia dello scarto tipo di riproducibilità?
- Risposta: **Sì** ( $u_c=0,02557$ ;  $s_r=0,008$ )
- Ancora qualche cosa da fare?
  - Per applicare fino in fondo l'approccio **dare dimostrazione del controllo dello scostamento**



ISO TS  
21748:2004

# Valutare? (caso C)

- L'approccio di Horwitz dovrebbe consentire una valutazione preliminare e non definitiva
- Comunque tenendo conto dello scarto tipo di riproducibilità stimato al livello di concentrazione della prova:
  - L'incertezza tipo composta è almeno doppia dello scarto tipo di riproducibilità?
- Risposta: **Sì** ( $u_c=0,0383$ ;  $s_r=0,008$ )
- Ancora qualche cosa da fare?
  - Per applicare fino in fondo l'approccio affinare la conoscenza delle prestazioni del metodo e **dare dimostrazione del controllo dello scostamento**

# I circuiti interlaboratorio

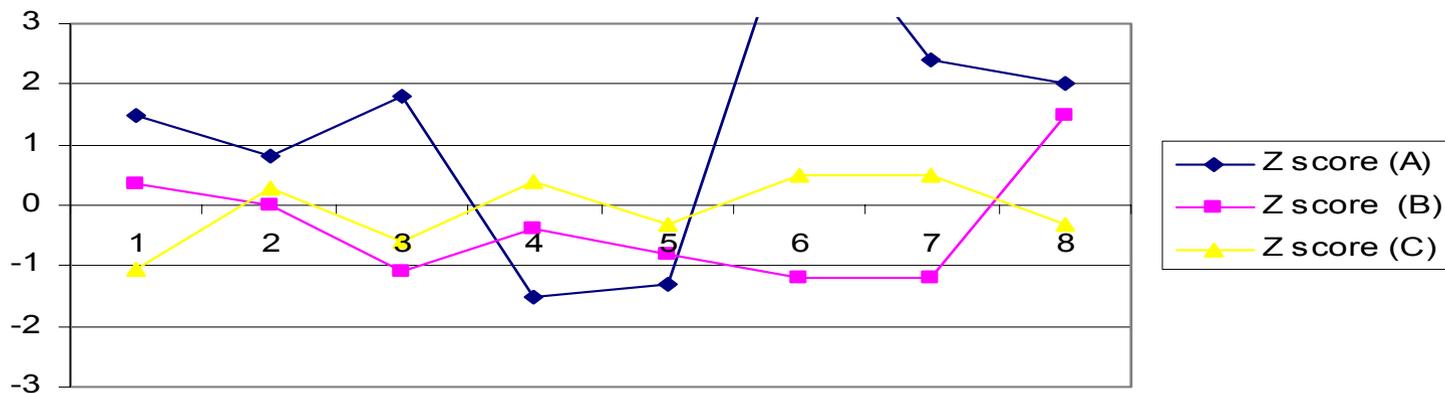
N° progr.	Laboratori N°	Media Generale	Ripetibilità	Riproducibilità	Lab. A	Z sc. (A)	Lab. B	Z sc. (B)	Lab. C	Z sc. (C)
1	20	0,16	0,02	0,07	0,20	1,49	0,17	0,34	0,14	-1,05
2	31	0,40	0,03	0,06	0,42	0,8	0,40	0	0,41	0,3
3	31	0,47	0,03	0,09	0,53	1,8	0,44	-1,1	0,45	-0,6
4	36	0,28	0,02	0,08	0,24	-1,5	0,27	-0,4	0,29	0,4
5	35	0,43	0,02	0,08	0,42	-1,3	0,41	-0,8	0,42	-0,3
6	42	0,39	0,03	0,08	0,55	5,2	0,36	-1,2	0,4	0,5
7	31	0,39	0,03	0,07	0,45	2,4	0,36	-1,2	0,4	0,5
8	31	0,22	0,02	0,05	0,26	2	0,25	1,5	0,22	-0,3
			<b>Media</b>	<b>0,025</b>	<b>0,074</b>	<b>1,36</b>		<b>-0,36</b>		<b>-0,07</b>
			<b>sigma medio</b>	<b>0,0087</b>	<b>0,0260</b>	<b>2,14</b>		<b>0,94</b>		<b>0,58</b>

$\sigma_{R'} \approx 1,5\sigma_R$

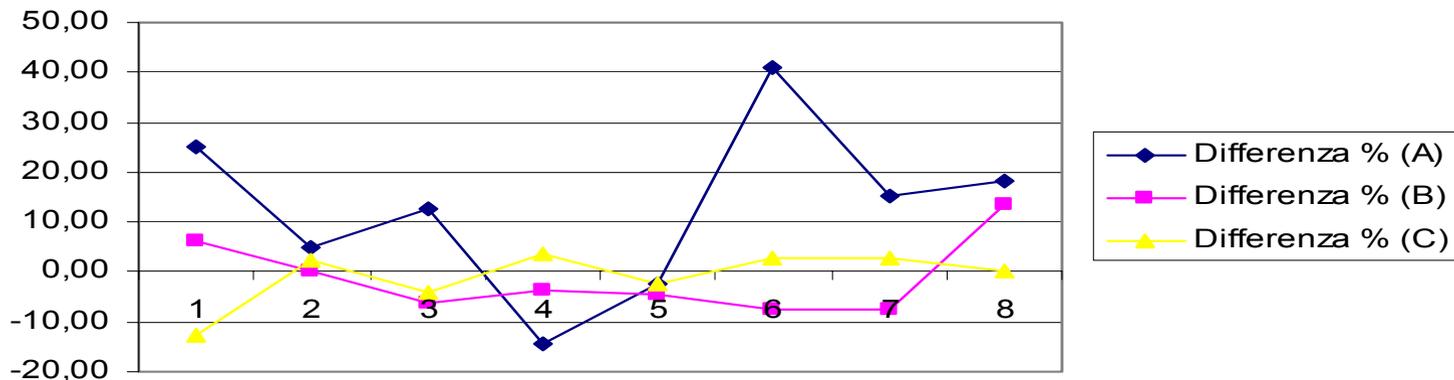
Media  $\approx 0$ ;  $\sigma \approx 1$   
ISO 13528: 2005

# I circuiti interlaboratorio

Carta degli Z score



Carta delle differenze %



# I circuiti interlaboratorio

## ➤ I definitiva:

- Laboratorio A: deve controllare meglio la precisione
- Laboratorio B: deve controllare l'accuratezza
- Laboratorio C: può adottare i dati di precisione del circuito

## ➤ Nella routine tutti devono adottare un controllo di processo che consenta di prevenire di riportare dati errati.

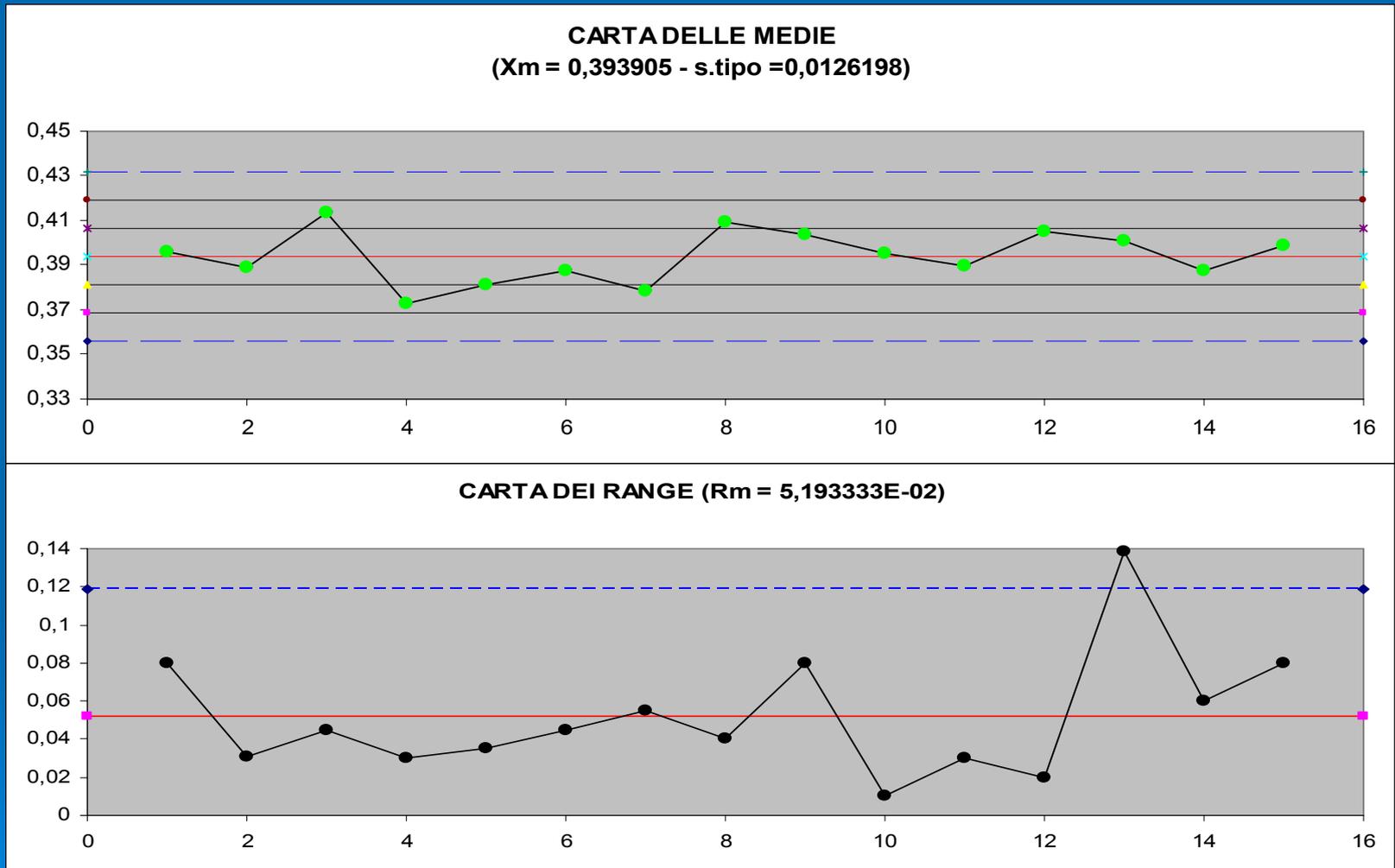
*Nuovo requisito  
17025:2005*

# Il controllo di processo interno

Xmedia	N° d'ordine	Range		
0,39625	1	0,08	<b>Ym</b>	0,393905014
0,388875	2	0,0305	<b>LCInfX</b>	0,356045614
0,413563	3	0,045	<b>LCSupX</b>	0,431764414
0,3725	4	0,03	<b>Sc.tipo</b>	0,0126198
0,38125	5	0,035	<b>Rm</b>	0,051933333
0,3875	6	0,045	<b>LCInfR</b>	0
.....	.....	.....	<b>LCSupR</b>	0,118511867
0,409013	15	0,04		

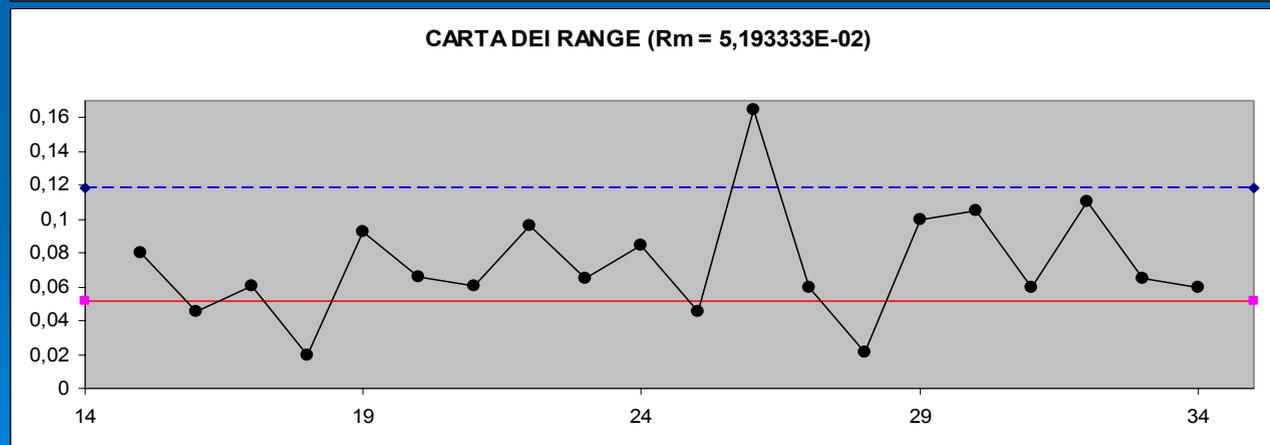
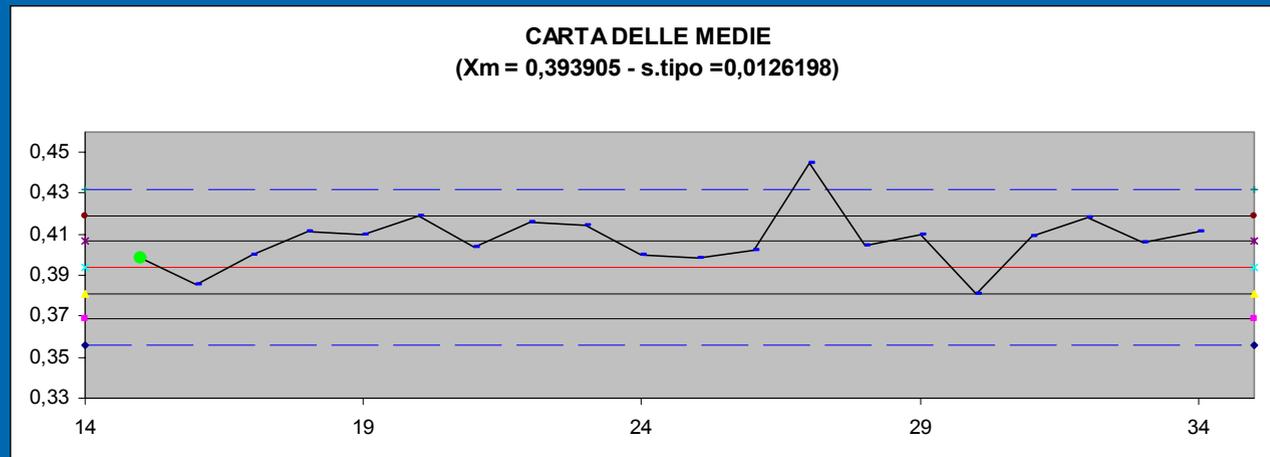
**Condotto secondo UNI  
ISO 8258:2004**

# Carte di controllo di Shewhart



# Carte di controllo di Shewhart

Xmedia	N° d'ordine	Range
0,400287	17	0,06086
0,411375	18	0,02
0,4095	19	0,093
0,418625	20	0,0655
0,403875	21	0,0605
0,415875	22	0,0965
.....	---	.....
0,39875	25	0,045
0,401875	26	0,165
0,445	27	0,06
0,40475	28	0,021
0,410125	29	0,0995
0,38075	30	0,105
0,40875	31	0,06
0,418	32	0,11
0,405775	33	0,065
0,411125	34	0,06



# Scarti tipo di riproducibilità stimati

- È possibile effettuare una stima dello scarto tipo di riproducibilità da ripetute misure di scarti tipo di ripetibilità ottenuti entro la durata di una corsa analitica

$$\hat{\sigma}_R \approx 2s_r$$

- Una stima alternativa dello scarto tipo di riproducibilità si può ottenere da misure di precisione ripetute da corsa a corsa (Controllo di Processo Interno)

$$\hat{\sigma}_R = 1,5s_{run}$$

# Scarti tipo all'interno e tra serie

- **REGOLAMENTO (CE) N. 213/2001 DELLA COMMISSIONE del 9 gennaio 2001 che stabilisce modalità d'applicazione del regolamento (CE) n. 1255/1999 per quanto riguarda i metodi per le analisi e la valutazione qualitativa del latte e dei prodotti lattiero-caseari e modifica i regolamenti (CE) n. 2771/1999 e (CE) n. 2799/1999**
  - **Allegato V - Controllo interno**
    - § 2.1 Determinazione della precisione nell'ambito di una serie
    - § 2.2 Determinazione della precisione tra serie differenti

# Precisione all'interno di una serie

- Quando esiste un materiale di controllo
  - Per minimo 12 analisi in doppio (**numero prove=p**) tutte eseguite in condizioni di ripetibilità stretta:
    - Test di Cochran dei risultati per eliminare le coppie sospette od erratiche
    - Per ciascuna prova in doppio si calcola:
      - La differenza dei due risultati
      - La sommatoria del quadrato delle differenze (**B**)
- Una stima dello scarto tipo nell'ambito di una serie sarà:

$$s_r = \sqrt{\frac{B}{2p}}$$

# Precisione tra serie

- Quando esiste un materiale di controllo
  - Per analisi in doppio (**numero prove=p**) eseguite in occasioni diverse
    - Test di Cochran dei risultati per eliminare le coppie sospette od erratiche
  - Per ciascuna prova in doppio si calcola:
    - La somma dei risultati
    - La sommatoria delle somme dei risultati (**A**)
    - La sommatoria del quadrato delle somme (**C**)
    - La differenza dei due risultati
    - La sommatoria del quadrato delle differenze (**B**)
- Una stima dello scarto tipo tra serie sarà:

$$s_{run} = \sqrt{\frac{1}{4(p-1)} \left( C - \frac{p-1}{p} B - \frac{A^2}{p} \right)}$$

# Per concludere

- Tenendo presente la guida EA 4/16 (§9):
  - I laboratori di prova non dovrebbero intraprendere una vera e propria ricerca scientifica per valutare l'incertezza di misura
  - La valutazione dell'incertezza di misura è un punto di partenza per ottimizzare il processo della prova attraverso una migliore conoscenza del processo stesso
  - L'incertezza di misura assiste in modo quantitativo in impegni importanti quali il controllo del rischio e la **credibilità** dei risultati di prova.

# Ed infine

Attenzione al

**“FITTNESS FOR PURPOSE”**

CHE VUOL DIRE CHIEDERSI

***Tutta questa attività è adeguata allo scopo per cui viene fatta?***

# Ringraziamenti

## ➤ Dr. Alessandro Sfreddo

- Laboratorio Chimico Merceologico della Camera di Commercio IAA di Udine

Per aver messo a disposizione i dati del circuito interlaboratorio cui il laboratorio partecipa

## ➤ Il circuito è organizzato ed i dati sono gestiti dal Laboratorio chimico della Camera di Commercio IAA di Roma.

# Bibliografia

- UNI CEI ENV 13005:2000 - Guida all'espressione dell'incertezza di misura
- EA 4/16 rev.00:2003 - EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing
- SINAL DT-0002 rev.1 - Guida per la valutazione e l'espressione dell'incertezza di misura
- SINAL DT-0002/3 rev.0 - Avvertenze per la valutazione dell'incertezza nel campo dell'analisi chimica.
- ISO 5725/1-6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
- UNICHIM Manuale 179/0:1999 - Linee guida per la validazione di metodi analitici nei laboratori di prova - Criteri generali
- UNICHIM Manuale 179/1:2001 - Linee guida per la validazione di metodi analitici nei laboratori di prova - Valutazione della precisione (ripetibilità stretta) di un metodo analitico
- UNICHIM Manuale 179/2:1995- Linee guida per la validazione di metodi analitici nei laboratori di prova - Valutazione della precisione (ripetibilità) di un metodo analitico eseguito in un unico laboratorio con più operatori/strumenti
- ISO TS 21748:2004 "Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation"
- ISO 13528:2005 "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"
- I manuali ARPA "Linee guida per la validazione dei metodi analitici e per il calcolo dell'incertezza di misura."
- Amc technical brief n. 2:2000, n. 13:2003, n. 15:2003; n. 17:2004 (Analytical Method Committee – Royal Society of Chemistry)

Gli AMC Technical Briefs si possono scaricare da: [www.rsc.org/lap/rscom/amc/amc\\_index.ht](http://www.rsc.org/lap/rscom/amc/amc_index.ht)

GRAZIE PER L'ATTENZIONE