

Determinazione del Cadmio

Tecnica: Fornetto di Grafite

Limiti di legge

Acque Potabili (D.Lgs 31/2001): 5 ug/L

A. Superficiali e Sotterranee (D.Lgs 152/1999): 5 ug/L

A. Superficiali nel 2008 (Decreto 367/2003): 0,2 ug/L



La stima della ripetibilità intermedia (S_1) rappresenta una modalità di grande interesse per la valutazione dell'incertezza dei risultati di prova.

La norma UNI ENV ISO 13530:2001 “ Guida al controllo della qualità analitica per l'analisi dell'acqua” raccomanda di stabilire le prestazioni di un sistema analitico con uno studio di ripetibilità intermedia (prove in doppio ripetute in almeno 8 giorni diversi).



La norma UNI ISO 5725: 2004 “Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati e metodi di misurazione . Parte 3 : Misure intermedie di precisione...” riporta che S_1 è , spesso, due o tre volte superiore allo scarto tipo di ripetibilità stretta (S_r) e non dovrebbe essere superiore allo scarto tipo di riproducibilità S_R .

La Linea Guida ISO 33:2000 “Uses of certified reference materials” riporta che , in molti casi, S_1 può rappresentare la dispersione tra laboratori S_L



Nel caso studiato, l'incertezza estesa è stata calcolata sommando quadraticamente lo scarto tipo di ripetibilità intermedia con l'incertezza di taratura, utilizzando i dati di controllo qualità, necessari per monitorare la validità delle prove e delle tarature strumentali (UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2000.Punto 5.9 “Assicurazione della qualità dei risultati di prova e taratura”)

$$U_{estesa} = 2\sqrt{S_I^2 + u_{tar}^2}$$



Nel caso della determinazione dei metalli nelle acque potabili, il metodo impiegato deve garantire, sul limite di legge, le seguenti prestazioni:

- Precisione ($CV\% = \leq 10\%$) : $\sigma_{r(\max)} = 0,5 \mu\text{g/L}$
- Esattezza (Scostamento $\leq 10\%$): $5 \pm 0,5 \mu\text{g/L}$
- Limite di rivelabilità $\leq 1/10$ del valore del limite:
 $\leq 0,5 \mu\text{g/L}$

Il D.Lgs 31/2001 impegna i laboratori ad applicare metodi emessi o riconosciuti validi da ISTISAN.



I dati presentati sono stati ottenuti nel laboratorio del Dipartimento provinciale ARPAT di Arezzo, applicando il metodo ISTISAN e riguardano in particolare:

- la costruzione della curva di taratura (parabola), ripetuta ad ogni serie di prove ed il calcolo, ogni volta, dell' incertezza di taratura (norma ISO 8466-2 :2001);*
- lo studio iniziale di ripetibilità stretta e quello, prolungato nel tempo, di ripetibilità intermedia.*



Saranno infine confrontati i valori di incertezza estesa ottenuti, nel laboratorio di Arezzo, dai dati di ripetibilità intermedia e di incertezza di taratura , con quelli :

- stimati dallo scarto tipo di ripetibilità stretta e dalla incertezza di taratura;
- ricavabili dai dati di scarto tipo di riproducibilità di circuiti (dati UNICHIM o EPA o riportati in norme ISO) o calcolati dalle relazioni di Horwitz e di Thompson.



Determinazione del Cd nelle acque potabili

Tecnica ETA-AAS Metodo ISTISAN

Costruzione della curva interpolatrice:

Soluzione madre: Standard certificato Merk (1001 ± 2 mg/L)

Apparecchiatura: Varian 220 V (con correzione Zeeman)

Parametri di taratura:

Standard utilizzati	0,5 - 1,0 - 2,5 - 5,0 $\mu\text{g/L}$
Numero letture strumentali	3
Curva interpolatrice	Parabola (Confermata con ANOVA)
Limite di rilevabilità*	0,2 $\mu\text{g/L}$
Limite di determinazione* (al 95%)	0,4 $\mu\text{g/L}$

* Calcolati con l' utilizzo delle iperbole di confidenza (95%) della retta costruita sui primi 3 livelli di taratura (0; 0,5; 1 $\mu\text{g/L}$) con un numero di letture strumentali pari a 2 (ISO 8466-1).



Controllo prestazioni strumentali tramite il calcolo della massa caratteristica

$$mc_{(pg)} = \frac{0,0044 [Volume (ul) \cdot Concentrazione STD (ug / L)]}{(Ass. Media STD - Ass. Media Bianco)}$$

mc riportato dal costruttore = 0,38 pg (manuale Varian)

Limite di accettabilità + 25 % (0,48 pg)

Vol (ul)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Con (ug/L)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ass Media STD	0,2866	0,2936	0,4015	0,4222	0,3977	0,215	0,3977	0,2203	0,2166
Ass Media bianco	0,007	0,007	0,0133	0,0144	0,0096	0,008	0,0067	0,007	0,008
Massa Caratteristica	0,31	0,31	0,23	0,22	0,23	0,43	0,23	0,41	0,42

Le prove sono state condotte tra il
11/04 e il 01/05



Parametri delle curve di taratura nel tempo

Equazione della parabola = $a X^2 + b X + c$

Curva	a	b	c
1	-0,005	0,46	-0,037
2	-0,038	0,468	-0,007
3	-0,005	0,215	0,01
4	-0,031	0,437	-0,001
5	-0,019	0,284	0,021
6	-0,019	0,28	0,018
7	-0,032	0,439	-0,003
8	-0,003	0,199	0,018

Tutte le curve sono state costruite tra 11/04 e 01/05



ARPAT Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana DIREZIONE GENERALE - SISTEMA QUALITA' STAMPA PAGINA

Inserimento dei dati

CALCOLA RESET BIANCO MAT. RIP. PUNTUALE

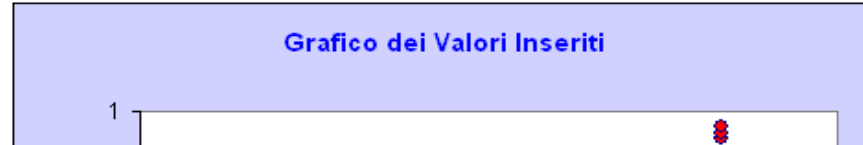
ID	Livello	X	Y	Livello di Rischio (α)
1	1	0	0,007	0,05
2	1	0	0,0102	
3	1	0	0,0069	
4	2	0,5	0,1317	
5	2	0,5	0,1278	
6	2	0,5	0,1287	
7	3	1	0,2118	
8	3	1	0,2214	
9	3	1	0,2119	
10	4	2,5	0,5052	
11	4	2,5	0,5141	
12	4	2,5	0,5143	
13	5	5	0,8834	
14	5	5	0,9048	
15	5	5	0,9335	
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				

IDENTIFICAZIONE PROVA RESET INFO

Dipartimento ARPAT di	Arezzo	Data	10/11/2004
Unità Operativa	U.O. Laboratorio	Operatore	F. Mannelli
Apparecchiatura	Zeeman 220 V	N° Identificativo	AP 08-0042
Analita	Cadmio	Prossima Taratura	All' uso
Metodo	Rapp. ISTISAN 00/14	Matrice	Acqua Potabile
Unità di misura	ug/L	Tecnica	ETA-AAS (Zeeman)

VALUTAZIONE DEI RISULTATI

1) Esistenza di una relazione tra dati della curva di taratura	SI
2) Esistenza di una relazione lineare tra i dati (Misure replicate test ANOVA)	NO
3) Risultato del Test di Mendel	Non Lineare
La curva che meglio interpola i dati è la	Parabola



PARAMETRI PARABOLA

CONTROLLO METROLOGICO

LIMITI PARABOLA

INCERTEZZA PARABOLA

PREDIZIONE PARABOLA

VERIFICA RESIDUI

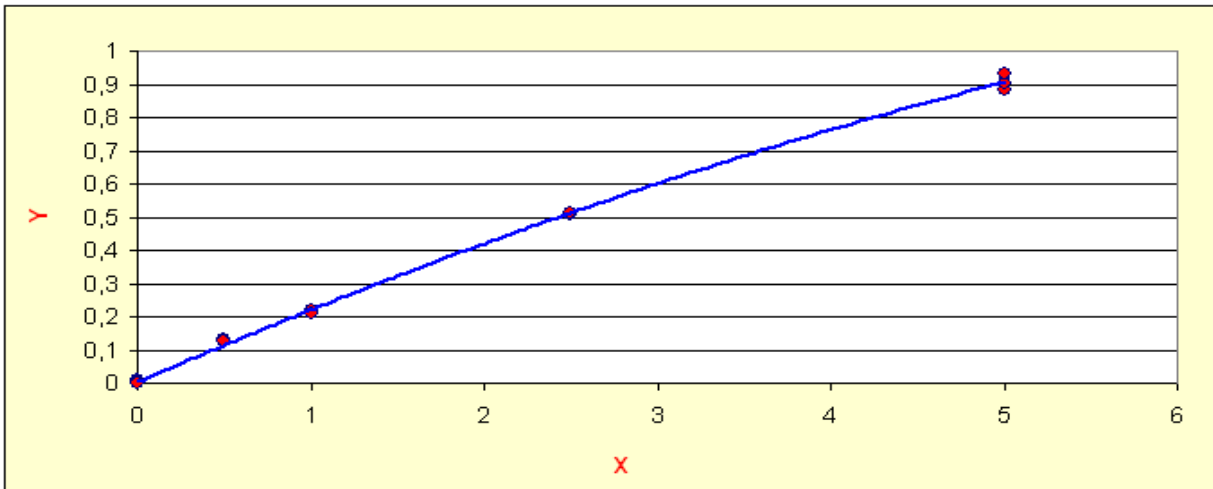
	X	Y	Ycalc
Min :	0,00E+00	6,90E-03	3,32E-02
Max :	5,00E+00	9,34E-01	9,25E-01
Media :	1,80E+00	3,54E-01	3,54E-01

Risultati ($y = a + bx + cx^2$)					
n	$\sum x^2$	$\sum xy$	$\sum x^3$	$\sum x^4$	$\sum x^2 y$
15	4,89E+01	8,72E+00	2,50E+02	1,36E+03	4,38E+01
Parametri parabola					
a	b	c			
-3,77E-02	4,60E-01	-5,40E-03			
Scarto tipo della parabola					
S_{yp}	6,82E-01				
DS^2	-5,57E+00				
Fcalcolato	11,98				
F critico	4,75				
$\alpha =$	0,05				
$p =$	0,95				

Equazione polinomio di 2° grado

$$Y = -5,40E-03 X^2 + 0,4601 X - 0,0377$$

Risultato test di Mandel
Modello non lineare



Valutazione dell' incertezza di taratura nel tempo

La scelta della parabola come curva interpolatrice è stata confermata dall' analisi della varianza Tabella ANOVA e dal test di Mandel

Curva	Parabola $y = aX^2 + bX + c$			Incertezza di taratura calcolata secondo la ISO 8466-2		
	a	b	c	1 ug/L	2,5 ug/L	5 ug/L
1	-0,005	0,46	-0,037	0,038	0,062	0,086
8	-0,003	0,199	0,018	0,059	0,07	0,087

Se fosse stata utilizzata una retta avremmo avuto:

Curva	Retta $y = mX + q$			Incertezza di taratura calcolata secondo la ISO 8466-1		
	m	q	R^2	1 ug/L	2,5 ug/L	5 ug/L
1	0,181	0,03	0,995	0,104	0,102	0,119
8	0,185	0,02	0,997	0,073	0,076	0,082



Controllo della procedura di Reslope

Il RESLOPE non modifica sensibilmente né la curva né la sua incertezza associata

Equazione Curva (Parabola)			
y =	aX ² +	bX +	c
	a	b	c
Originale	-0,0054	0,460033	-0,03773
Reslope 1	0,003497	0,458711	-0,03785
Reslope 2	0,000457	0,466118	-0,03926
Reslope 3	0,001824	0,469337	-0,03999
Reslope 4	0,002963	0,470282	-0,04024



Variabilità dell' incertezza di taratura in funzione del reslope

	Conc.		Conc.		Conc.	
Curva	1	incertezza	2,5	incertezza	5	incertezza
Originale	1,1	0,038862	2,4	0,062671	4,6	0,08642
	1,2	0,038855	2,3	0,063132	4,5	0,08707
Reslope 1	1,3	0,042986	2,3	0,066949	4,6	0,085454
	1,3	0,042902	2,2	0,066882	5	0,082449
Reslope 2	1,3	0,030795	2,2	0,067256	4,3	0,089372
	1,1	0,031397	2,4	0,069004	4,7	0,089071
Reslope 3	1,3	0,030429	2,4	0,068264	4,6	0,091948
	1,3	0,029994	2,5	0,069743	4,5	0,096689
Reslope 4	0,9	0,039282	2,5	0,062945	4,7	0,094929
	0,9	0,039249	2,4	0,060641	5	0,095113



Condizioni sperimentali

Per lo studio di precisione e di esattezza sono stati impiegati campioni di acqua potabile fortificata, in modo da avere Cadmio presente a 4 livelli di concentrazione: 1 - 2,5 – 4 – 5 ug/L

- Lo scarto tipo di ripetibilità stretta è stata stimato con 10 prove replicate dallo stesso operatore , senza interventi strumentali (stessa parabola di taratura e nessun “reslope”);*
- Lo scarto tipo di ripetibilità intermedia è stato stimato , ripetendo sui campioni fortificati , ad ogni sessione di analisi, la prova all’ inizio e alla fine delle letture dei campioni di prova (con interventi di “reslope” e con diverse parabole di taratura)*



Le formule di calcolo della varianza di ripetibilità intermedia e della varianza di ripetibilità stretta ottenibili dai dati delle carte di controllo del “range” sono gestiti con la stessa statistica che gestisce i dati dei circuiti interlaboratorio

$$S_r^2 = \frac{\sum_{j=1}^g d_j^2}{2g}$$

$$S_{IM}^2 = \frac{\sum_{j=1}^g \left(\bar{X}_j - \bar{\bar{X}} \right)^2}{g-1} = S_{IL}^2 + \frac{S_r^2}{2}$$

$$S_I^2 = S_{IL}^2 + S_r^2 = S_{IM}^2 + \frac{S_r^2}{2}$$



Ripetibilità intermedia nel tempo con prova in doppio eseguita ogni giorno

INFORMAZIONI

Tecnica analitica: Assorbimento Atomico effetto Zeeman Metodo di prova: Rapporti ISTISAN 00/14 p.1 pagina 93

Codice campione: Acqua Analita / Determinand: Cadmio U.d.M.

Valore di riferimento campione (X_{ref}): 5 ug/L

Operatore (nominativo): Dott. Fabrizio Mannelli

Verifica dati anomali delle medie (X _{mj})			Test di Cochran varianza massima			Test della varianza minima	
Test di Huber			Grado rischio	5%	Grado rischio		
			Replie giorno	2	Replie giorno		
			Numero giorni	8	Numero giorni		
			Valore critico tabulato (Tab 4 ISO 5725-2:1994E)			Valore critico tabulato Unichim M179/2	
			0,680			0,0000034	
Rapp.	D _j / MD _j <= 4	D _j / MD _j > 4,5	Rapporto S _j ² / SS _j ²	S _j ² / SS _j ² <= 0,680	S _j ² / SS _j ² > 0,680	S _j ² / SS _j ² = > 0,0000034	S _j ² / SS _j ² <= 0,0000034
	Accettabile	Anomalo	Accettabile	Anomalo	Accettabile	Anomalo	Anomalo
1	0,00	*	0,02083333	*		*	
2	0,00	*	0,1875	*		*	
3	0,29	*	0,33333333	*		*	
4	1,43	*	0,08333333	*		*	
5	2,00	*	0,08333333	*		*	
6	4,00	*	0,02083333	*		*	
7	0,57	*	0,1875	*		*	
8	3,71	*	0,08333333	*		*	

n.	Data	Doc. riferim rintracciab. dei dati elaborati	Prove repliche giorno (n _i)	X _{1j}	X _{2j}	d _j (X _{1j} -X _{2j})	d _j ²	X _{mj}	D _j	S _j	S _j ²
1	09/11/2004		2	5,1	5	0,100	0,010	5,050	0,000	0,071	0,00500
2	17/11/2004		2	4,9	5,2	-0,300	0,090	5,050	0,000	0,212	0,04500
3	23/11/2004		2	4,9	5,3	-0,400	0,160	5,100	0,050	0,283	0,08000
4	06/12/2004		2	4,7	4,9	-0,200	0,040	4,800	0,250	0,141	0,02000
5	13/12/2004		2	4,6	4,8	-0,200	0,040	4,700	0,350	0,141	0,02000
6	04/01/2005		2	5,8	5,7	0,100	0,010	5,750	0,700	0,071	0,00500
7	13/01/2005		2	5,1	4,8	0,300	0,090	4,950	0,100	0,212	0,04500
8	26/01/2005		2	5,8	5,6	0,200	0,040	5,700	0,650	0,141	0,02000

File Modifica Visualizza Inserisci Formato Strumenti Dati Finestra ?

AG48 =SE(\$AF48<>" ";SE(E(ASS(\$AF48)>=0;(ASS(\$AF48)<=4,5));"","");"")

A	B	C	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	U	W	X	Y	AF	AG	AH	AI	AJ	AL	AN	AO	AP	AQ	AR	AS
20																														
21																														
22																														
23																														
24																														
25																														
26																														
27																														
28																														
29																														
30																														

totale giorni_g	8
totale prove effettuate_M	16
l. repliche giorno_nj	2
ommatoria media giornaliera	41,1
Media repliche tot.giorni_XM	5,1375
varianza medie giornaliera_S ² _{M(T)}	0,149821429
carto tipo medie giorni (SM)	0,387068
omma delle varianze (SSj ²)	0,24
valore max. varianze (Sj ²)	0,08
varianza differ. prove doppio (S ² _T)	0,03
Mediana (MXmj)	5,05
Mediana Dj (MDj)	0,175
varianza tutte le prove n= 16	0,155833333
carto tipo tutte le prove i 16	0,394757309

RIPETIBILITA' INTERMEDIA

Ripetibilità nel tempo con una prova in doppio eseguita ogni giorno da uno stesso operatore

Varianza media delle prove eseguite in parallelo di ciascuna giornata

$$S^2_{T} = \frac{\sum_{i=1}^g d_i^2}{2 \times g} \quad S^2_{T} = 0,03$$

$$S^2_{T/2} = 0,015 \quad S_{T} = 0,173205081$$

$v_1 = g(n-1) = 8$

Varianza tra i diversi gruppi di prove nelle diverse giornate

$$S^2_{M(T)} = \frac{1}{g-1} \sum_{i=1}^g (X_{mi} - XM)^2 \quad v_2 = (g-1) = 7$$

$$S^2_{M(T)} = 0,149821429 \quad S_{M(T)} = 0,387067731$$

Varianza effetto tempo che intercorre tra un gruppo di prove e l'altro $S^2_{M(T)} = S^2_{M(T)} - \frac{S^2_T}{2}$

$$S^2_{M(T)} = 0,134821429$$

Varianza totale - ripetibilità intermedia

$$S^2_{M(T)} = S^2_{M(T)} + S^2_T = S^2_{M(T)} + \frac{S^2_T}{2}$$

$$S^2_{M(T)} = 0,164821429 \quad S_{M(T)} = 0,405982054$$

Confronto tra varianza delle medie giornaliera e varianza prove in doppio

$$F_{cal} = \frac{2 \times S^2_{M(T)}}{S^2_T}$$

Calcolato **F_{cal} = 9,99**

$F(v_1, v_2, p=0,95)$ $v_1 = 7$ $v_2 = v_1 = 8$ **F = 3,50** (Tabulato)

VALUTAZIONE DEL RISULTATO

A: Fsp > F tabulato E' soddisfatto questo criterio quindi $S_{M(T)} = \sqrt{S^2_{M(T)}}$

Scarto tipo ripetibilità intermedia **S_{M(T)} = 0,406**

$v_{M(T)} = \frac{g \cdot n \cdot g \cdot (g-1)}{g \cdot [g \cdot (g-1) + 1] + (g-1) \cdot (g-1)}$

Rapporto tra la stima ($\gamma = S_{M(T)} / S_{T}$) $\gamma = 2,34$

$g = n \cdot \text{gruppi prove} = 8$ $n = \text{di repliche} = 2$

$v_{M(T)} = 8$ t di Student ($v_{M(T)}; p=0,95$) **2,306**

Limite ripetibilità intermedia $r_{M(T)} = t_{M(T)} \times S_{M(T)} \times \sqrt{2} = 1,324$

$v_1 = gn-1$

$$S_{T} = \frac{1}{gn-1} \times \sum_{j=1}^g \sum_{i=1}^n (X_{ji} - XM)^2$$

t di Student ($v_1; p=0,95$) = $t_{v_1} \times s_{T} \times \sqrt{2} =$

ESATTEZZA (accuratezza della media)

Bias (XM - X rif) **bias = 0,1375** **bias % = 2,75** (bias / X rif) x 100

Valutazione dell'esattezza del metodo di prova (se disponibile X rif)

gradi di libertà $v = (g-1) = 7$	Significatività p = 0,95	t di Student tabulato 2,3646
$\frac{ XM - X_{rif} }{SM} \times \sqrt{g} =$	<= t	> t
1,0048	esatto	esatto

gradi di libertà $v = (g-1) = 7$	Significatività p = 0,99	t di Student tabulato 3,4995
$\frac{ XM - X_{rif} }{SM} \times \sqrt{g} =$	<= t	> t
1,0048	esatto	esatto

INFORMAZIONI

CONTROLLO

PI

Confronto tra il valore di incertezza estesa stimata utilizzando S_r , con quello ottenuto utilizzando S_I

Conc. µg/L	Dati elaborati con la ripetibilità ristretta*					Dati elaborati con la ripetibilità intermedia**					
	X medio	N	S_r (ug/L)	u_{TAR}	U_{ESTESA}	X medio	N	S_r	S_I	u_{TAR}	U_{ESTESA}
1	0,95	10	0,075	0,038	0.17	1,17	14	0,059	0,275	0,038	0,56
2,5	2,41	10	0,133	0,062	0.29	2,57	11	0,110	0,351	0,062	0,71
4	4,12	10	0,117	0,070	0.27	4,24	8	0,141	0,326	0,070	0,67
5	5,08	10	0,179	0,086	0.40	5,20	8	0,259	0,408	0,086	0,83

$$* U_E = 2 \times \sqrt{S_r^2 / n + u^2_{Tar}}$$

$$** U_E = 2 \times \sqrt{S_I^2 + u^2_{Tar}}$$



Incertezze estese

Conc.	Stima dell' incertezza dai dati di controllo qualità		Circuiti UNICHIM 2°,3°,8° 2σ _R	Relazione Thompson U _e = 2 (C x 0,22)	Relazione Horwitz U _E = 2 x σ _R	APAT IRSA CNR Met.3120 2σ _R	Cd Fometto ISO 15586:2003 2σ _R	Circuiti EPA STD Method 3113 (Ring test) 2σ _R
μg/L	<i>Ristretta*</i>	<i>Intermedia**</i>	(Estrapolati)					(Estrapolati)
0,5				0,22	0,5	0,07		
1	0.23	0,56	0,40	0,44	0,90		0,25	0,56
2				0,88	1,62	0,18		
2,5	0.32	0,71	1,16	1,10	1,97		0,54	0,83
4	0.29	0,67	1,93	1,76	2,92		0,83	1,09
5	0.40	0,83	2,45	2,20	3,54		1,03	1,26

$$* U_E = 2 \times \sqrt{S_r^2 / n + u^2_{Tar}}$$

$$** U_E = 2 \times \sqrt{S_I^2 + u^2_{Tar}}$$



Limiti di rilevabilità e determinazione

Curva	Limite* (in ug/L) di	
	rilevabilità	determinazione
1	0,2	0,36
3	0,2	0,38
8	0,26	0,42
Media	0,2	0,4

* Calcolati con l' utilizzo delle iperbole di confidenza (95%) della retta costruita sui primi 3 livelli di taratura (0; 0,5; 1 $\mu\text{g/L}$) con un numero di letture strumentali pari a 2.



Conclusioni (1)

-Il laboratorio applica il metodo ISTISAN con risultati di precisione, esattezza e limite di rivelabilità significativamente migliori di quanto richiesto dal D.Lgs. 31:2001;

-Il valore dello scarto tipo stimato in condizioni di ripetibilità stretta ($Sr=0,179$) risulta significativamente più basso di quello risultante dallo studio di ripetibilità intermedia ($Sr=0,259$).

In ogni caso i valori rimangono inferiori al valore “target” richiesto dal D.Lgs 31 ($\sigma_r=0,5$)



Conclusioni (2)

A tutti i livelli di concentrazione studiati, l'incertezza stimata con l'approccio proposto (S_1 e u_{tar}) risulta coerente con i valori riportati nel metodo ISO 15586:2003 o desunti dai circuiti EPA; mentre risulta significativamente: più alta di quella stimata da S_r e più bassa di quella desumibile dai circuiti UNICHIM o dalle relazioni di Thompson o Horwitz.



Conclusioni (3)

-L'incertezza di taratura contribuisce ,al livello di $5\mu\text{g/L}$, in modo non significativo rispetto all'incertezza globale, per cui il laboratorio può decidere di accettare, come valide, parabole di taratura con incertezze superiori anche, ad esempio, del 50% rispetto ai valori controllati in questo studio = circa $0,087\ \mu\text{g/L}$.

La conferma metrologica dell'apparecchiatura potrebbe, quindi, essere ritenuta coerente con l'applicazione del metodo, anche ponendo $<0,13\ \mu\text{g/L}$ il valore "soglia" dell'incertezza della parabola.



Conclusioni (4)

L'incertezza dello spostamento ("Bias")

Al livello di $5 \mu\text{g/L}$, lo scostamento verificato in condizioni di ripetibilità intermedia ($5,2 - 5 = 0,2 \mu\text{g/L}$) non è significativo. Il risultato non deve essere corretto; ma, nel "budget" delle incertezze, dovrebbe essere considerata anche l'incertezza dello scostamento:

$$u_{Bias} = \frac{S_{IM}}{\sqrt{m}} = \frac{0,387}{\sqrt{8}} = 0,136 \mu\text{g} / L$$



Conclusioni (5)

L'incertezza estesa, anche tenendo conto dell'incertezza del bias, rimane sostanzialmente uguale a quella stimabile considerando soltanto S_I

$$\begin{aligned} U_{estesa(5 \mu\text{g} / \text{L})} &= 2\sqrt{S_I^2 + u_{tar}^2 + u_{bias}^2} = \\ &= 2\sqrt{0,405^2 + 0,087^2 + 0,136^2} = 0,871 \end{aligned}$$



Il modello sperimentale applicato per la stima dell'incertezza estesa , utilizzando i dati del controllo qualità, è stato condiviso con il collega dott. Fabrizio Mannelli , che ha , inoltre, eseguito tutte le verifiche strumentali e le prove di ripetibilità stretta e di ripetibilità intermedia.

Bonacchi Graziano : g.bonacchi@arpat.toscana.it

Mannelli Fabrizio : f.mannelli@arpat.toscana.it

