



## **AVVERTENZE PER LA VALUTAZIONE DELL'INCERTEZZA NEL CAMPO DELL'ANALISI CHIMICA**

### INDICE

<b>parte</b>	<b>sezione</b>	<b>pagina</b>
1.	Introduzione	2
2.	Contributi all'incertezza del risultato nelle diverse fasi del procedimento analitico	2
2.1.	Incerezze sulla pesata	2
2.2.	Incerezze legate alla diluizione	3
2.3.	Incerezza legata ai trattamenti	3
2.4.	Incerezza legata alla misurazione	3
2.5.	Incerezza delle concentrazioni del materiale di riferimento per la taratura	3
3.	Valutazione dell'incerezza tipo composta	4
4.	Calcolo ed espressione dell'incerezza estesa	5

---

## 1. Introduzione

L'approccio alla valutazione dell'incertezza descritto dalla norma UNI CEI 9 e sinteticamente riportato nella Parte Generale di questo documento viene talvolta chiamato approccio "dal basso verso l'alto" ("bottom-up approach"). Esso, per quanto assicura omogeneità di trattamento dei dati chimici rispetto ad altri campi di misurazione, sembra differire in modo sostanziale dalla metodologia utilizzata normalmente in chimica analitica. La pratica più seguita per stabilire gli intervalli di confidenza e la confrontabilità dei risultati è quella che fa affidamento sulla valutazione dei parametri di qualità del metodo usato, in particolar modo la ripetibilità e la riproducibilità.

Queste stime vengono ricavate durante il lavoro di validazione del metodo sia all'interno di un solo laboratorio che in sperimentazioni interlaboratorio.

E' importante notare che questo approccio tradizionale non viene costruito su alcun modello matematico esplicito, a differenza di quello proposto da UNI CEI 9. Inoltre, tenendo conto di queste caratteristiche, l'approccio tradizionale può essere indicato come approccio "dall'alto verso il basso" ("top-down" approach). Altri distinguono i due modi di procedere come "olistico" quello tradizionale e "decostruttivo" quello proposto da UNI CEI 9.

Quest'ultima metodologia non è di facile applicazione nei procedimenti di analisi chimica, per diversi motivi. Infatti, talune sorgenti di variazione anche importanti possono sfuggire completamente all'indagine dell'analista oppure essere di difficile quantificazione, quando siano lasciate al suo giudizio professionale. Detto altrimenti, si può affermare che l'individuazione e la valutazione dei contributi di categoria B all'incertezza dei risultati resta problematico per la maggior parte degli sperimentatori in campo chimico. Quindi l'applicazione della metodologia proposta da UNI CEI 9 viene raramente seguita nella sua integrità. D'altra parte, è ormai riconosciuto ampiamente che la valutazione della ripetibilità quale approccio "up-down" per fornire l'incertezza dei risultati è insufficiente anche se questo può essere allargato fino a comprendere cause di variabilità quali gli operatori e le apparecchiature.

Sotto questo aspetto, il lavoro interlaboratorio fornisce valutazioni più complete e attendibili. Sfortunatamente, di rado è possibile disporre di una simile opportunità per valutare la qualità dei risultati ottenibili con un metodo d'analisi.

Che cosa può fare allora un singolo laboratorio? Usare insieme entrambi gli approcci e migliorare la valutazione dell'incertezza ottenuta con il valore della ripetibilità aggiungendo l'effetto delle variazioni di alcune grandezze e parametri che è in grado di documentare con sicurezza. Ma esiste un rischio anche in questa operazione ed è quello di "duplicare" ossia contare due volte lo stesso contributo.

A questo scopo, nel seguito, si cercherà di esaminare le diverse fasi che costituiscono normalmente il processo di analisi chimica, individuando per ciascuna di esse il contributo all'incertezza controllato con la ripetibilità e quello non controllato.

Le operazioni sono solitamente le seguenti: pesata del campione, diluizione, trattamento, misurazione.

Inoltre, con lo stesso scopo, verranno considerate anche le operazioni necessarie per preparare le soluzioni di riferimento per la misurazione con cui costruire la curva di taratura.

## 2. Contributi all'incertezza del risultato nelle diverse fasi del procedimento analitico

### 2.1. Incertezze sulla pesata

Le incertezze sono date dallo scarto aleatorio connesso con la pesata e dalla taratura della bilancia. Una semplice riflessione porta a concludere che la prima incertezza è senz'altro controllata dalla ripetibilità mentre la seconda dipende da parametri non sperimentati in fase di messa a punto del metodo. Infatti, nel corso delle analisi ripetute per lo studio della precisione, sono state eseguite tante pesate quanti sono i risultati impiegati per il calcolo

## **DT-0002/3 \* INCERTEZZA NELLE MISURAZIONI CHIMICHE**

della ripetibilità stessa; invece, così non è stato per la taratura della bilancia, nel senso che ciascuna pesata non è stata preceduta da una taratura. Essa è stata ritenuta valida per tutte le pesate eseguite per le analisi ripetute.

### **2.2. Incertezze legate alla diluizione**

La diluizione può essere eseguita per pesata o volumetricamente. Nel primo caso, valgono le considerazioni fatte al punto precedente. Cioè, l'incertezza delle pesate è compresa nella ripetibilità, mentre quella dovuta alla taratura della bilancia non ne fa parte.

Nel caso di diluizioni eseguite volumetricamente, bisogna considerare tre cause di incertezza. La prima è connessa con l'operazione del portare a volume. L'incertezza che ne scaturisce è da considerare parte della ripetibilità. Infatti, in ciascuna delle prove ripetute per stabilire questo parametro, tale operazione viene eseguita. La seconda riguarda l'effetto che la variazione non controllata della temperatura ambiente (solitamente qualche grado) produce sul volume della soluzione diluita. In funzione del coefficiente di espansione, l'effetto sarà più o meno importante; per l'acqua, è abbastanza piccolo (coefficiente di espansione:  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ml/}^\circ\text{C}$ ) e viene generalmente trascurato.

Comunque, anche questa incertezza è da addebitare alla ripetibilità, poichè le prove ripetute si svolgono in un intervallo di tempo, di solito non breve, in cui le eventuali variazioni di temperatura possono intervenire. La terza causa riguarda l'incertezza derivante dalla taratura della vetreria da parte del costruttore. E' noto che esistono classi diverse di questo materiale in base all'incertezza dichiarata, sia in valore assoluto che percentuale. Tale incertezza non è compresa nella ripetibilità. La ragione è la stessa esposta per quella della taratura della bilancia: la taratura della vetreria non è stata ripetuta per ciascuna prova condotta durante lo studio della ripetibilità, ma è stata eseguita dal costruttore.

### **2.3. Incertezza legata ai trattamenti**

Il campione, tal quale o dopo diluizione, può essere sottoposto a uno o più trattamenti.

L'incertezza che scaturisce da queste operazioni è compresa o no nella ripetibilità?

Seguendo il criterio già esposto nei paragrafi precedenti, la risposta è affermativa. Infatti, durante ciascuna prova ripetuta, i trattamenti previsti dal metodo vengono eseguiti.

Se però il coefficiente di recupero è mediamente diverso da 1, si introduce così uno scostamento nei risultati delle prove.

Per tenerne conto, questo coefficiente, stabilito con prove ripetute in fase di messa a punto del metodo viene introdotto nella formula di calcolo del risultato finale, ma la sua incertezza non è compresa nella ripetibilità.

### **2.4. Incertezza legata alla misurazione**

Anche in questo caso, come nella pesata, l'incertezza ha due componenti : quella dovuta alla misurazione stessa e quella imputabile alla taratura della strumentazione impiegata.

Con lo stesso criterio già espresso nei paragrafi precedenti si può affermare che l'incertezza di misura è compresa in quella della ripetibilità. Infatti, ogni prova ripetuta è stata conclusa da almeno una misura.

Al contrario, la taratura della strumentazione dà origine a una incertezza di cui non si tiene conto con la ripetibilità poichè tutte le analisi eseguite per la determinazione di questo parametro fanno riferimento ai risultati di una stessa taratura. A rigore, questo è vero per la ripetibilità in tempi stretti.

Per una ripetibilità intermedia, in cui si eseguono diverse tarature, quanto affermato resta valido per ciascuna taratura nei confronti del corrispondente gruppo di misure.

### **2.5. Incertezza delle concentrazioni del materiale di riferimento per la taratura**

Questa incertezza ha diversi componenti che traggono origine dall'incertezza del titolo di purezza del materiale di riferimento originale, dalle pesate, dalle eventuali diluizioni e trattamenti che tale materiale deve subire prima di essere pronto per le misurazioni.

Le considerazioni svolte nei paragrafi precedenti si applicano anche in questo caso, con la cautela di ignorare la distinzione fra incertezze comprese o no nella ripetibilità. Infatti, la preparazione della curva di taratura precede la ripetibilità e non è una operazione ripetuta.

### 3. Valutazione dell'incertezza tipo composta

L'uso della equazione (7) della Parte Generale per questa valutazione sembra portare a calcoli complicati. Fortunatamente, nella maggior parte dei casi che interessano le analisi chimiche, è possibile semplificarla e renderla di uso più agevole. Infatti, le formule impiegate comunemente per calcolare il risultato finale,  $y$ , sono del tipo :

$$y = (c \cdot d \cdot f) / p \quad (1)$$

dove :

- $c$ : è il valore ricavato dalla curva di taratura;
- $d$ : è la eventuale diluizione;
- $f$ : è il coefficiente di efficienza dell'eventuale trattamento (estrazione, separazione, ecc.)
- $p$ : è la pesata dell'aliquota di campione esaminata.

Applicando a questa equazione l'algoritmo descritto dalla formula (7) della Parte Generale, si ottiene :

$$[u(y)/y]^2 = [u(c)/c]^2 + [u(d)/d]^2 + [u(f)/f]^2 + [u(p)/p]^2 \quad (2)$$

Come si vede immediatamente, questa equazione è di applicazione più semplice. È sufficiente addizionare tra loro i quadrati degli scarti tipo relativi riferentesi alle grandezze che figurano nella formula di calcolo del risultato finale,  $y$ .

Il valore che si ottiene rappresenta il quadrato dell'incertezza tipo combinata relativa; bisogna, quindi, estrarne la radice quadrata e moltiplicare per  $y$  per avere il valore dell'incertezza tipo combinata.

Se la formula di calcolo del risultato finale,  $y$ , non è descritta da un monomio come è il caso della (1), ma vi sono più termini, allora è necessario ricorrere all'uso diretto della formula (7) della Parte Generale, oppure di qualcuna di quelle riportate in Tabella 3 sempre della Parte Generale.

Nella pratica, come si utilizza la formula (2), tenendo conto che i risultati delle analisi ripetute forniscono già una incertezza di ripetibilità?

Si è visto al punto 2 che l'incertezza di ciascuna delle grandezze presenti nell'equazione (1) è la somma, in genere, di due componenti : una compresa nell'incertezza di ripetibilità e una non compresa.

Così, indicando con  $u(c)_A$ ,  $u(d)_A$ ,  $u(f)_A$ ,  $u(p)_A$  le incertezze comprese e con  $u(c)_B$ ,  $u(d)_B$ ,  $u(f)_B$ ,  $u(p)_B$  quelle non comprese nell'incertezza di ripetibilità, la formula (2)

diventa :

$$[u(y)/y]^2 = \left( [u(c)_A/c]^2 + [u(c)_B/c]^2 \right) + \left( [u(d)_A/d]^2 + [u(d)_B/d]^2 \right) + \left( [u(f)_A/f]^2 + [u(f)_B/f]^2 \right) + \left( [u(p)_A/p]^2 + [u(p)_B/p]^2 \right) \quad (3)$$

Se con  $[u(y)_A/y]^2$  si indica il quadrato dell'incertezza tipo relativa corrispondente alla ripetibilità, allora la (3) diventa:

$$[u(y)/y]^2 = [u(y)_A/y]^2 + [u(c)_B/c]^2 + [u(d)_B/d]^2 + [u(f)_B/f]^2 + [u(p)_B/p]^2 \quad (4)$$

L'applicazione di questa formula permette di giungere abbastanza agevolmente a stabilire il valore di  $u(y)$  in moltissimi casi.

#### **4. Calcolo ed espressione dell'incertezza estesa**

Per il calcolo dell'incertezza estesa e per la sua espressione si seguono, rispettivamente, le formule di paragrafo 4 e le raccomandazioni del paragrafo 5 della Parte Generale.

#### **BIBLIOGRAFIA**

1. ISO, BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP, OIML: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)
2. UNI CEI 9: Guida all'espressione dell'incertezza di misura
3. Analytical Methods Committee (The Royal Society of Chemistry, London): Uncertainty of Measurement: Implications of its use in Analytical science, Analyst (1995), 120, 2303
4. S.R.L. Ellison and V.J. Barwick: Using validation data for ISO measurement uncertainty estimation. Part 1. Principles of an approach using cause and effect analysis, Analyst (1998), 123, 1387
5. EURACHEM Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Laboratory of Government Chemist, London, 1995.