

<b>Procedura P02.09</b>			
<b>DETERMINAZIONE DELL'INCERTEZZA DI MISURA</b>			
		Pag. 1 di 20	
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

## Lista di Distribuzione

ente emittente

RSGQA

Enti destinatari

*Direzione Generale*

*Direzione Commerciale*

*Direzione Tecnica*

*Ufficio Tecnico*

*Resp. Sistema Gestione Qualità e Ambiente*

*Laboratorio*

*Campionamenti e Prelievi*

Questa procedura è sottoposta a distribuzione controllata e quindi ne è assicurato l'aggiornamento in relazione alla suddetta lista di distribuzione.

L'aggiornamento delle altre copie non è assicurato.

Il destinatario del documento deve restituire al resp. SGQ copia di questa pagina datata e firmata per conferma di ricezione e deve distruggere la precedente versione del documento non più valida.

Il presente documento è operativo il 10° giorno di calendario dalla data di emissione.

## Storia del Documento


Rev.	Data	Descrizione modifiche
000	28/02/2005	Prima emissione
001	01/12/2009	Corretta espressione incertezza estesa MR
002	15/03/2013	Rimozione incertezza puntuale +Allegato 1
003	12/04/2017	Interpolazione recupero e gestione dati intermedi
004	26/09/2017	Aggiornamenti e determinazione dell'incertezza da associare
005	06/08/2018	Inserimento metodo calcolo incertezza emissioni e allegato 2
006	16/01/2019	Inserimento calcolo limiti fiduciari fibre
007	03/07/2019	Modifica Norma a seguito rilievo da esame documentale
008	01/08/2021	Inserimento calcolo incertezza campionamento

**ALLEGATO 1 "CALCOLO INCERTEZZA"**

**ALLEGATO 2 "CALCOLO DELL' INCERTEZZA DELL' EMISSIONE DA SORGENTE FISSA"**

**ALLEGATO 3 "CALCOLO LIMITI FIDUCIARI"**

**ALLEGATO 4 "CALCOLO INCERTEZZA CAMPIONAMENTO"**

<b>Procedura P02.09</b>			
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
			Pag. 2 di 20
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

## 1 SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

La procedura descrive le modalità per la definizione e il calcolo dell'incertezza di misura.

Nella procedura vengono stabiliti tutti i criteri per identificare un intervallo, riferito al valore misurato, all'interno del quale, ad un predefinito livello di confidenza, si trova il valore ritenuto vero della misurazione per tutti gli analiti nonché per le emissioni in atmosfera.

## 2 RIFERIMENTI

La presente procedura è definita con stretto riferimento ai seguenti documenti di origine esterna:

- DT-0002 Guida per la valutazione e l'espressione dell'incertezza nelle misurazioni, SINAL, rev.1 febbraio 2000
- DT-0002/3 Avvertenze per la valutazione dell'incertezza nel campo dell'analisi chimica, SINAL, rev.0 aprile 2000
- DT-0002/4 Esempi applicativi di valutazione dell'incertezza nelle Misurazioni Chimiche, SINAL, rev.0 aprile 2000
- SINAL DT-0002/6 Guida al calcolo della ripetibilità di un metodo di prova ed alla sua verifica nel tempo
- Horwitz W. Albert R.; Anal. Chem. 69, 789-790, 1997
- EURACHEM-CITAC Guide, 2<sup>nd</sup> Ed., 2000
- EA-4/02, "Expression of the uncertainty of measurements in Calibration"
- UNI CE 70098-3:2016
- RT-08 Prescrizioni per l'accreditamento dei laboratori di prova
- UNI EN ISO 20988 2007 "qualità dell'aria" Linea guida per il calcolo dell'incertezza.
- VDI 4219 2009
- UNI EN TS 15675 Misurazione di emissioni da sorgente fissa.
- UNI CEI EN ISO/IEC 17025: 2018
- D.M. 06.09.94
- ISO 16000-7 -2007
- EURACHEM CITAC 2019 Measurement uncertainty arising from sampling


## 3 RESPONSABILITA'

La responsabilità dell'applicazione della seguente procedura è del Responsabile di laboratorio insieme al Direttore Tecnico.

## 4 CALCOLO DELL'INCERTEZZA

### 4.1 APPROCCIO METROLOGICO

Prima di entrare nel dettaglio si ricorda che le incertezze si dividono in:

<b>Procedura P02.09</b>			
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
			Pag. 3 di 20
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

- Incertezza di tipo "A", definita come derivante da sperimentazioni, ripetizioni, effettuate del laboratorio con distribuzione dell'errore di tipo normale, derivante da errori "Random"
- Incertezza di tipo "B", definita come derivante da misure o dichiarazioni effettuate da altri o comunque non valutate attraverso misure ripetute dal laboratorio, con distribuzione dell'errore di tipo " Rettangolare " o " triangolare ", dovute quindi ad errori sistematici.


Inoltre, le incertezze possono essere classificate in funzione della loro fonte:

- RIPETIBILITA' : come contributo prevalente, definito di Cat. "A"
- PESATE : contributo di tipo "B" derivante dal certificato di taratura. E' presente inoltre la componente di tipo "A" dovuta alla pesata materiale, che rientra nella incertezza di Ripetibilità se il numero delle pesate effettuate è uguale a quello delle pesate effettuate in validazione.
- Gli elementi in ingresso sono tipicamente dovuti alla Pesata del Campione, alla pesata del Materiale di riferimento ecc.
- VOLUMI: contributo di tipo "B" derivante dal certificato di taratura della pipetta o dalla dichiarazione del fabbricante della vetreria per la misurazione dei volumi, E' presente inoltre la componente di tipo "A" dovuta alla operazione materiale di dispensazione del volume (menisco, temperatura ecc.) che rientra nella incertezza di Ripetibilità se il numero delle dispensazioni volumetriche effettuate è uguale per numero e tipologia quello effettuate in validazione. (stesso numero e stessi volumi)
- CURVA DI CALIBRAZIONE : contributo di tipo "B" stabilito a priori dal metodo o dal laboratorio sulla tolleranza massima nella lettura degli standard sulla curva o tramite RSD dei fattori di risposta degli standard interni.
- Se invece la validazione è stata effettuata utilizzando una sola curva , allora l'incertezza della curva durante le prove "routinarie" viene stimata tutte le volte, ed il contributo NON rientra nell'incertezza di ripetibilità e viene quantificato volta per volta .
- RECUPERI : contributo di tipo "A" se stimato dal laboratorio, oppure di tipo "B" se dichiarato dal metodo.
- Se nell'algorithmo di calcolo per la quantificazione della grandezza è presente anche il "recupero" (vedere formula di calcolo), allora occorre verificare che lo scostamento tra il valore trovato ed il valore di riferimento sia statisticamente significativo (t-test): In caso affermativo, l'incertezza del Recupero DEVE essere computata nell'incertezza combinata. Se invece il valore del "t" trovato non supera il valore critico, allora l'incertezza del Recupero NON DEVE essere computata nella stima dell'incertezza combinata.

#### 4.1.1 STIMA DELL'INCERTEZZA

##### 4.1.1.1 Stima dell'incertezza di ripetibilità o singola

Per procedere alla stima dell'incertezza di ripetibilità assoluta di una grandezza di misura  $x_i$ , ripetuta  $n_i$  volte, è necessario calcolare la media ( $\bar{x}_i$ ) e lo scarto tipo ( $s_i$ ) con le seguenti relazioni, dove  $n_i$  è la numerosità delle misurazioni effettuate per uno stesso valore del misurando della  $i$ -esima grandezza di misura in esame:

<b>Procedura P02.09</b>			
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
		Pag. 4 di 20	
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{q=1}^{n_i} x_{iq}}{n_i} \quad s_i = \sqrt{\frac{\sum_{q=1}^{n_i} (x_{iq} - \bar{x}_i)^2}{n_i - 1}}$$

L'incertezza estesa di ripetibilità si ottiene moltiplicando lo scarto tipo per un fattore di copertura k, detto anche fattore di confidenza a cui è associato un particolare livello di confidenza:

$$u(x_{iq}) = k * s_i$$

Il valore del k è rappresentato :

- dal t-Student relativo ai gradi di libertà complessivi della validazione del metodo per un livello di confidenza del 95% e per un numero di osservazioni inferiori a 10,
- se il numero di osservazioni è superiore a 10 si può assumere il valore di k uguale a 2.

Considerando che per un distribuzione campionaria lo scarto tipo della media della distribuzione è pari allo scarto tipo della popolazione diviso la radice quadratica della numerosità dei campioni estratti, è possibile stimare anche l'incertezza assoluta della media come:

$$u(\bar{x}_i) = \frac{u(x_{iq})}{\sqrt{n_i}}$$

Si definisce la **Incetenza relativa**  $u_r(x_i)$  il rapporto tra l'incertezza assoluta e il valore della grandezza in esame


$$u_r(x_{iq}) = \frac{u(x_{iq})}{x_{iq}}$$

#### 4.1.1.2 Stima dell'incertezza composta

Nel caso di una grandezza y funzione di altre grandezze x, è possibile stimare l'incertezza composta della grandezza y a partire dalle incertezze sulle singole grandezza x attraverso una stima dell'incertezza composta  $u_c$  secondo la formula più generale della propagazione delle incertezze, ovvero:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 * u^2(\bar{x}_i)}$$

Che in termini relativi si scrive:

<b>Procedura P02.09</b>			
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Pag. 5 di 20
			Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 * \left( \frac{x_i}{y} \right)^2 u_c(\bar{x}_i)}$$

Nei casi più semplici di legami funzionali prodotto o rapporto tra le varie grandezze  $x_i$  la relazione diventa più semplicemente:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_c(\bar{x}_i)}$$

come la radice quadrata della sommatoria dei quadrati delle varie incertezze relative.

Nel caso delle misure per differenza deve essere posta particolare attenzione (ad esempio differenza tra due pesate). In tal caso, infatti l'espressione dell'incertezza dall'espressione generale diventa:

$$u_c(y) = u_c(\bar{x}) * \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2}{(x_1 - x_2)^2}}$$

Nell'ipotesi che le due misure sono effettuate con lo stesso strumento in sequenza e quindi l'incertezza relativa delle due misure rimane la stessa durante le due misurazioni.

E' facile osservare che l'espressione dell'incertezza composta per una misura per differenza diverge al diminuire della differenza tra le due misure.


#### 4.1.1.3 CONTRIBUTI ALL'INCERTEZZA DEL RISULTATO NELLE DIVERSE FASI DEL PROCEDIMENTO ANALITICO

##### 1) *Incetezza di Ripetibilità*

Questo tipo di incertezza si determina valutando lo scarto tipo su una sequenza data da 3 serie di 6 ripetizioni, a 3 livelli di concentrazione diversi che coprano, in estensione, l'intero campo di misura (livello minimo(LOQ), livello massimo, punto centrale).

Si calcola l'incertezza di ripetibilità come indicato nel paragrafo 4, combinando, nel caso delle tre serie di dati, la sommatoria delle le tre stime come la risultante complessiva della incertezza di ripetibilità.

Ogni dato di intensità utilizzato per il calcolo della ripetibilità è moltiplicato per una costante. Questa costante è la concentrazione utilizzata per ottenere questa intensità diviso l'intensità stessa. In questo modo i valori rappresentano la concentrazione del singolo dato.

<b>Procedura P02.09</b>			
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Pag. 6 di 20
			Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

## 2) *Curva di calibrazione*

L'incertezza derivante dalla curva di calibrazione è di tipo "B".  
E' definita dal rapporto:

$$u(xi) = \frac{RSD}{\sqrt{3}}$$

dove RSD:

- per calibrazioni con standard esterno è la tolleranza massima dichiarata dal metodo o specificato dal laboratorio nella valutazione degli standard di controllo della calibrazione.
- per calibrazioni con standard interno è la deviazione standard relativa massima definita dal metodo o dalle specifiche del laboratorio dei fattori di risposta.

## 3) *Pesate*

La pesata ha una duplice influenza :

### *i. Incertezza dovuta alla pesata*

Lo scarto tipo connesso con la pesata rientra nell'incertezza di ripetibilità ed è una componente di tipo A se nell'esecuzione delle prove vengono effettuate le stesse pesate utilizzate durante la validazione del metodo.

### *ii. Incertezza dovuta alla taratura della bilancia*

Questo termine rientra nella componente di tipo "B" e non rientra nell'incertezza di ripetibilità poiché la bilancia viene tipicamente tarata 1-2 volte l'anno e non immediatamente prima delle pesate.


Attenzione : l'incertezza della taratura della bilancia nelle pesate, deve essere considerata DUE VOLTE poiché l'azzeramento che viene effettuato ogni volta, costituisce in effetti una vera e propria pesata.

## 4) *Volumi*

Nelle operazioni di volumetria sono stati considerati i seguenti tre contributi alla formazione dell'incertezza:

### *iii. Incertezza del portare a volume*

Incetezza dovuta alla operazione fisica della esecuzione della portata a volume è una incetezza di tipo "A" ed è controllata dall'incetezza di ripetibilità nella validazione del metodo, a condizione che le

<b>Procedura P02.09</b>			
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

operazioni di portata a volume avvengano sempre con le stesse modalità (numero di operazioni e tipologia di strumenti per gestire i volumi, come matracci, pipette ecc.).

*iv. Incertezza dovuta alla temperatura ambiente*

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. Anche questa incertezza è da addebitare alla ripetibilità nella validazione del metodo, a condizione che le operazioni di portata a volume avvengano sempre con le stesse modalità (rispetto delle condizioni termogravimetriche previste dal metodo).

*v. Incertezza dovuta alla taratura della vetreria*

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. Questo termine rientra nella componente di tipo "B" e non rientra nell'incertezza di ripetibilità poiché la vetreria viene tipicamente verificata e tarata una tantum dal costruttore e verificata 1-2 volte l'anno e non immediatamente prima delle misure.

*vi. Incertezza dovuta al materiale di riferimento*

La quarta causa riguarda l'incertezza derivante dall'utilizzo di un materiale di riferimento. Questo termine rientra nella componente di tipo "B" e non rientra nell'incertezza di ripetibilità.

Normalmente si prende il valore della tolleranza dichiarata dal produttore e si divide per 2; quindi utilizzando una distribuzione rettangolare si stima il contributo come rapporto tra il valore ricavato e la radice quadrata di 3.

## 5) Recupero

Il contributo all'incertezza determinato dal recupero viene gestito come contributo di tipo "A" se stimato dal laboratorio, oppure di tipo "B" se dichiarato dal metodo.


Nel caso in cui venisse stimato dal Laboratorio l'incertezza viene determinata su n°09 prove di recupero.

Si considera solo quando la differenza tra il valore medio trovato ed il valore atteso e' significativa con il test statistico t, ad un livello di probabilità del 95%. si calcola utilizzando la formula:

$$u_{rec}(x) = \sqrt{\left( u_{riprec}^2 + u_{rif}^2 \right)} \quad \text{dove}$$

$u_{riprec}$  = incertezza di ripetibilità relativa di almeno 5 prove di recupero effettuate in condizioni di ripetibilità

$u_{rif}$  = incertezza relativa del materiale di riferimento utilizzato per incrementare il campione

<b>Procedura P02.09</b>			
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Pag. 8 di 20
			Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

A partire dal recupero si valuta l'esattezza analitica del metodo, mediante il test statistico t, calcolato utilizzando la seguente equazione:

$$t_{sper} = \frac{|1 - r_{recm}|}{u_{recm}}$$

che deve essere inferiore al valore di t di Student a 2 code per n-1 gradi di libertà, al 95% di probabilità. Se tale condizione e' soddisfatta, il metodo e' considerato esatto e non occorre moltiplicare il risultato per il fattore di recupero.

Pertanto nel calcolo dell'incertezza combinata non si deve tenere conto dell'incertezza del recupero che e' compresa nell'incertezza di ripetibilità del metodo.

Nel caso in cui il test t non sia soddisfatto, occorre aggiungere agli altri contributi di incertezza relativi, il contributo dell'incertezza del recupero.

In questo caso e' opportuno che il risultato sia corretto per il fattore di recupero  $f = 1/recm$  specificando sul rapporto di prova che il risultato riportato e' stato corretto per il fattore di recupero.

#### 6) *Calcolo delle incertezze di tipo "B"*

Trattasi di contributi di incertezze non derivanti da misurazioni effettuate dal laboratorio. Sono da considerare incertezze di tipo B quelle informazioni derivanti da:

- dati di precedenti misure
- specifiche tecniche dichiarate dal costruttore
- da certificati di taratura interni o esterni
- incertezze prese da manuali assegnati a valori di riferimento

In tutti i casi di cui sopra la distribuzione dell'errore si può assumere di tipo rettangolare e l'incertezza assoluta  $u(x_i)$  si calcola con l'espressione:


$$u(x_i) = \frac{x_{i\max} - x_{i\min}}{2 * \sqrt{3}}$$

#### 4.1.1.4 MODALITÀ SEQUENZIALE PER LA DI STIMA DELL'INCERTEZZA

- Identificare le fonti di incertezza di tipo "A" o "B" del processo analitico
- Calcolare le incertezze relative per le componenti di tipo "A"
- Calcolare le incertezze relative per le componenti di tipo "B"
- Calcolare l'incertezza composta
- Calcolare i gradi di libertà
- Calcolare l'incertezza estesa

#### Incertezza tipo composta relativa



<b>Procedura P02.09</b>			
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Pag. 9 di 20
			Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

Si sommano sotto radice quadrata le incertezze di tipo A e B elevate al quadrato.

$$u_c = \sqrt{u_{rip}^2 + u_{tar}^2 + u_{rif}^2 + u_{rec}^2}$$

### Incerteza estesa

Si ottiene moltiplicando l'incertezza composta per un fattore di copertura k. Per una confidenza del 95% con un numero di gradi di libertà effettivi > 10 il fattore di copertura k viene posto=2.

$$U = k u_c (y)$$

Per un numero di gradi effettivi < 10 il fattore di copertura k si ricava a seconda del valore dalla tabella di correlazione relativa (vedere DT-0001).

#### **4.1.1.5 CALCOLO DELL'INCERTEZZA ESTESA PER ANALISI ROUTINARIE**

L'incertezza estesa da associare alle prove **U(y)** sarà data dal prodotto tra:

$$U(y) = t * \bar{u}(x_i) * \bar{x} * \sqrt{\frac{m}{n}}$$

Dove:

- un fattore di copertura **t**, relativo ai gradi di libertà della validazione
- il valore della incertezza composta relativa del metodo **u(x<sub>i</sub>)**
- il valore medio trovato  $\bar{x}$
- la radice quadrata del rapporto tra il numero **m** delle prove di validazione e il numero **n** delle prove di routine realmente effettuate.

#### **4.2 Calcolo dell'incertezza per metodi che contengono dati di precisione**

Nel caso in cui il metodo contiene dati di precisione l'incertezza è espressa sulla base dello scarto tipo di riproducibilità, dopo aver verificato la capacità di eseguire la prova con una ripetibilità compatibile con quella indicata dal metodo e dopo aver stabilito se la bias del laboratorio è confrontabile con il valore atteso sulla base dei dati ottenuti. Inoltre, dove possibile, n (numero delle prove) deve essere scelto in

maniera tale che sia garantita la seguente relazione  $\sqrt{\frac{s_r^2}{n}} < 0,2 \cdot S_R$

Il risultato in questo caso è espresso come:

$$(y \pm ks_R) \text{u.m.}$$

dove:  $y$  = valore misurato

$k$  = fattore di copertura (=2)

$s_R$  = scarto tipo di riproducibilità

u.m. = unità di misura

La verifica sulla bias è effettuata mediante la seguente relazione:

$$|\Delta| < 2s_D^2$$


con  $\Delta$  = media del laboratorio m- il valore atteso  $\mu$

$$s_D^2 = s_R^2 + \frac{s_r^2}{n}$$

Per la verifica della capacità di soddisfare la ripetibilità indicata dal metodo si devono eseguire n repliche, calcolare lo scarto tipo s, confrontare il rapporto tra lo scarto tipo s calcolato e quello indicato dalla norma  $\sigma$  e verificare che il rapporto  $s/\sigma$  cada entro i limiti A e B correlati al numero di repliche eseguite.

$$A \leq s/\sigma \leq B$$

<b>LIMITI DELL'INTERVALLO DEL RAPPORTO S/σ</b>		
<b>v= n-1</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
1	0.031	2.241
2	0.160	1.921

<b>Procedura P02.09</b>		 Pag. 11 di 20
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>		
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale
		Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

3	0.268	1.765
4	0.348	1.669
5	0.408	1.662
6	0.454	1.551
7	0.491	1.512
8	0.522	1.480
9	0.548	1.454
10	0.570	1.431
15	0.646	1.354

(livello di confidenza  $\rho = 0.95$ )

#### **4.4 Determinazioni su matrici alimentari – Relazione di Horwitz**

Per le prove su matrici alimentari il laboratorio Ecosistem utilizza la relazione empirica di Horwitz:


$$\sigma_R = \frac{CV_R \% \cdot x_m}{100}$$

$$CV_R \% = 2^{(1-0.51 \log C)}$$

dove  $CV_R \% =$  coefficiente di variazione percentuale della riproducibilità

$C =$  concentrazione dell'analita espressa come frazione di massa

Prima di applicare la relazione di Horwitz il laboratorio calcola lo scarto tipo di ripetibilità  $S_r$  e verifica che sia rispettata la seguente relazione:

<b>Procedura P02.09</b>			 Pag. 12 di 20
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

$$\frac{1}{2}\sigma_R \leq s_r \leq \frac{2}{3}\sigma_R$$

$s_r$  = lo scarto tipo di ripetibilità del laboratorio;

$\sigma_R$  = scarto tipo di riproducibilità ricavato dalla relazione di Horwitz;

In tal caso l'incertezza estesa da associare alla prova si ottiene moltiplicando per il fattore di copertura  $K=2$  ( $p=95\%$ ) lo scarto tipo di riproducibilità  $\sigma_R$  calcolato con la relazione di Horwitz.

Per valori di concentrazione inferiori a 120 ppb l'equazione di Horwitz è stata semplificata da Thompson secondo la seguente relazione:

$$\sigma_R = 0.22C$$

dove C è la concentrazione espressa in frazione di massa.

che può essere applicata solo dopo la stessa verifica di conformità prevista per Horwitz.

#### 4.5 Esclusioni

Il laboratorio non calcola le incertezze di misura di metodi qualitativi

### 5. CALCOLO DELL'INCERTEZZA ESTESA PER ANALISI SU EMISSIONI


L'attività di calcolo dell'incertezza di misura nel caso particolare delle prove alle emissioni ha:

- la difficoltà nel realizzare misure ripetute, la difficoltà di reperire sorgenti stabili;
- la difficoltà di reperire campioni di riferimento rappresentativi;
- la difficoltà nei calcoli ed approcci statistici molto complicati, presenza di campionamento.
- la difficoltà di reperire circuiti interlaboratorio;
- l'elevato costo economico nel processo di validazione.

Il laboratorio, per la valutazione dell'incertezza di misura, relativa alle misurazioni in oggetto, applica l'approccio metodologico della UNI EN ISO 20988:07; in particolare fa riferimento *“all'approccio diretto”* in cui le variazioni e gli errori delle misure sono valutate direttamente secondo una modalità definita *“pooled”*.

Per la determinazione dei contributi all'incertezza di tipo A, sul parametro velocità, il laboratorio segue, rispetto a quanto previsto dalla norma UNI EN ISO 20988:07 l'approccio sperimentale “A6” che prevede “coppie di misure eseguite con identici sistemi di misura.

In questo caso il laboratorio, non avendo la possibilità di fare misure in parallelo, effettua misure consecutive (due da intendersi come coppia) con:

<b>Procedura P02.09</b>		 Pag. 13 di 20
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>		
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale
		Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

- strumenti di tipologia adeguata;
- camini equipaggiati con bocchelli di prelievo che permettano correttamente l'esecuzione.

Le coppie di misura, intese come due misure consecutive vengono ripetute nel tempo (precisamente un punto la mattina e uno il pomeriggio per un totale di 10 giorni di misurazione) al fine di raccogliere 20 coppie.

Le coppie di campioni prodotte sono analizzate dal laboratorio nel modo più indipendente possibile impiegando:

- una sola retta di taratura, in questo caso non andrà considerato il dato relativo all'incertezza di taratura purché il contributo dovuto alla taratura non superi il 5% del contributo dovuto alle prove di ripetibilità, altrimenti nel calcolo finale si dovrà considerare il contributo dovuto all'incertezza di taratura.

Una volta raccolta una serie di prove sufficienti (si consiglia non meno di 20 coppie di dati per eseguire un test significativo e la stima una incertezza estesa  $U(y)$  0,95 su un intervallo di fiducia al 95% di probabilità per un fattore di copertura  $K_p = 2$ ) si potrà effettuare la valutazione statistica dei dati sperimentali calcolando lo scarto tipo "pooled" delle prove definito come:

$$u(f) = \sqrt{\frac{1}{2N} \sum_{i=1}^n (y_{1,j} - y_{2,j})^2}$$

Con questa formula si arriva a definire :

- una incertezza di ripetibilità (in termini assoluti) che avrà valore nel campo compreso tra il massimo ed il minimo dei dati utilizzati per la valutazione statistica.  
 $r = \text{RADQ}(2) * t * u(f)$
- Incertezza interna  $u$  legata ad una singola misura di una singola squadra  
 $u = t * u(f)$  dove  $t$  fattore di student

Le altre componenti (di tipo B) sono valutate ed aggiunte soltanto se significative (se superano la soglia del 5% dell'incertezza sopra calcolata).


**Velocità locale di flusso** (media temporale) al punto di misura  $i$ -esimo  $v_i$ , in m/s:

$$v_i = K \times \sqrt{\frac{2 \times \Delta p_i}{\rho}}$$

dove:

$K$  è il coefficiente del tubo di Pitot che include il fattore di taratura del tubo di Pitot e valori costanti relativi al modello;

$\Delta p_i$  è la pressione dinamica media misurata alle prese del tubo di Pitot nel generico punto  $i$ , in Pascal;

<b>Procedura P02.09</b>			 Pag. 14 di 20
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

$\rho$  è la densità (massa volumica) dell'effluente gassoso umido nelle condizioni di esercizio, in  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

Tra tutti i contributi di tipo B i principali apporti eventualmente da considerare, saranno:

- **Incetenza della misura della pressione dinamica  $\Delta p_i$**

L'incetenza della misura della pressione differenziale  $\Delta p_i$  è la somma di due contributi :

- incetenza di taratura determinata a partire dall'incetenza estesa riportata nell'ultimo Certificato di taratura LAT convertita in Pa ( $u_{\Delta p_i}$ ).
- Incetenza di ripetibilità ottenuta dalla deviazione standard sulle 20 misurazioni

$$(u_{\Delta p_i})^2 = (u_{rdt}/2)^2 + (u_{rip})^2$$

### **Incetenza standard sul coefficiente del tubo di Pitot**

L'incetenza legata al coefficiente del tubo di Pitot è la metà dell'incetenza estesa come determinata nell'ultimo Certificato di taratura LAT

$$u(K) = u_{rdt}/2$$

### **Incetenza della densità**

In questo caso è necessario considerare che essendo la densità (massa volumica) del gas nelle condizioni di esercizio, in  $\text{kg}/\text{m}^3$ :

$$\rho = M \cdot P_c / R \cdot T_c$$

dove:

M è la massa molare del gas umido, in  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$P_c$  è la pressione assoluta del gas nel piano di misura, in Pascal;

R è costante dei gas pari a  $8,314 \text{ J}/(\text{K mol})$ ;

$T_c$  è la temperatura del gas nel condotto, in gradi kelvin.

I contributi da considerare sono:

- **Incetenza associata alle misure della temperatura  $T_c$**

L'incetenza della misura della temperatura è la somma di due contributi :

- incertezza di taratura è la metà dell'incertezza estesa come determinata nell'ultimo Rapporto di Taratura; essa viene convertita da °C a K secondo la formula:

$$u_T = u_{rdt}/2$$

$$u_T \text{ °C} = u_T \text{ K}$$

- Incertezza di ripetibilità ottenuta dalla deviazione standard sulle 20 misurazioni

$$(U_{C_T})^2 = (u_T)^2 + (u_{rip})^2$$

- **Incetezza associata al calcolo della pressione Pc**

L'incetezza associata alla pressione del condotto, essendo questa :

$$P_c = P_{atm} + P_{stat}$$

$$(u_{P_c})^2 = (u_{atm})^2 + (u_{stat})^2$$

$(u_{atm})^2 = (300/\text{rad}2(3))^2 + (20/2\text{rad}2(3))^2 = 173,3 \text{ Pa}$  valore fisso considerando che il massimo errore permesso è 300Pa e l'errore permesso stimato sulla lettura è 20 Pa.

$$(u_{stat})^2 = (u_{rip_{stat}})^2 + (u_{rdt}/2)^2$$

$u_{rdt}/2$  è l'incetezza di taratura riportata sul rapporto di taratura dello strumento

$u_{rip_{stata}}$  e l'incetezza legata alla deviazione standard sulle 20 misurazioni

**Incetezza sulla determinazione della massa molare del gas:**

Nella determinazione della massa molare bisogna considerare i parametri chimico fisici determinati sull'effluente gassoso che vanno inseriti nello strumento:


%O<sub>2</sub>, % CO<sub>2</sub> e %H<sub>2</sub>O

per cui nella incetezza composta della velocità, dove va inserita il contributo dell'incetezza sulla densità, ci sono anche i contributi dell'incetezza dovuta alla determinazione di questi tre parametri. L'incetezza legata alla determinazione della % di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> è la somma dell'incetezza di ripetibilità ottenuta dall'analisi statistica delle 20 misurazioni effettuate, e dall'incetezza di risoluzione della bombola fornita dal fornitore:

$$(U_{O_2})^2 = (u_{rip_{O_2}})^2 + (u_{ris})^2$$

$$U_{CO_2} = (u_{rip_{CO_2}})^2 + (u_{ris})^2$$

L'incetezza legata alla determinazione della quantità di acqua è la somma dell'incetezza di ripetibilità ottenuta dall'analisi statistica delle 20 misurazioni effettuate, dell'incetezza di taratura del contatore

<b>Procedura P02.09</b>			 Pag. 16 di 20
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

volumetrico per due poiche il volume è dato dalla differenza di misure e dall'incertezza della pesata sempre considerata due volte in quanto la massa di acqua è ottenuta sempre per differenza

$$(U_{H_2O})^2 = (u_{ripH_2O})^2 + (2 * u_{pesata})^2 + (2 * u_{rdtv})^2$$

A questo punto l'incertezza composta sulla densità è:

$$(U_{cQ})^2 = [(u_{pc})^2 + (U_T)^2 + (U_{O_2})^2 + (U_{CO_2})^2 + (U_{H_2O})^2] * (1/R)^2$$

A questo punto l'incertezza composta  $U_{c_v}$  sulla velocità è la somma di tutti i contributi sopra considerati:

$$(U_{c_v})^2 = (U_{rip_v})^2 + (U_k)^2 + (U_{\Delta Pi})^2 + (U_{\rho})^2$$

$$U_{estesa_v} = U_{c_v} * t_{student} \quad \text{dove}$$

$$t_{student} = 2$$

Sul parametro **portata** espressa in Nmc/h e' necessario considerare la formula per il calcolo:

$$P = (v * A * 3600) * [273 / (273 + T_m)] * [(P_{mis} + P_{rif}) / P_{rif}]$$

A questo punto i contributi sono l'incertezza sulla velocità e l'incertezza sulla sezione

$$(U_{c_p})^2 = [(U_v)^2 + (U_A)^2] * (3600)^2$$

$$U_{estesa_p} = U_{c_p} * t_{student} \quad \text{dove}$$

$$t_{student} = 2$$

- **Incetenza della sezione del condotto**

L'incetenza della determinazione della sezione del condotto viene calcolata a partire dalle incetENZE delle misure delle dimensioni interne:


- Se la sezione è circolare:

$$(u_A)^2 = (2 * u_{di})^2$$

L'incetenza della misura delle dimensioni interne del condotto viene assunta come la massima ammessa dal metodo, ovvero come pari all'2% della dimensione lineare; pertanto

$$u_{di} = d_i \times 2\%$$



<b>Procedura P02.09</b>			 Pag. 17 di 20
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

- Se la sezione è rettangolare:

$$(u_A)^2 = (u_{d1})^2 + (u_{d2})^2$$

$$u_{d1} = d_1 \times 2\% \quad e \quad u_{d2} = d_2 \times 2\%$$

dove:

A è la sezione del condotto

$d_i$  è la i-esima dimensione della sezione del condotto (diametro o lato)

## 6. CALCOLO DEI LIMITI FIDUCIARI PER ANALISI DI FIBRE IN MOCF

Nell'ambito di un laboratorio che esegue continuamente analisi di campioni applicando il metodo del filtro a membrana per le fibre di amianto, e' stato sperimentalmente riscontrato un coefficiente di variazione (CV) intralaboratorio che puo' essere rappresentato dalla relazione:

$$CV = (\sqrt{[N+(0.2 \cdot N)^2]})/N$$

dove N = numero fibre trovate nel numero di campi ispezionati. Il limite fiduciario superiore (LFS) e inferiore (LFI) nel caso di campioni con densita' di fibre inferiore a ca. 20 ff/mm<sup>2</sup> possono essere calcolati dalle seguenti relazioni:

$$LFI = N - 1,3 \cdot CV \cdot N$$

$$LFS = N + 2,3 \cdot CV \cdot N$$

L'alternativa, scelta dal laboratorio, è il calcolo considerando la distribuzione di Poisson la quale definisce la variazione nel conteggio delle fibre che risulta dall'osservazione di campi di analisi scelti casualmente sul filtro.

Questa è la minima incertezza inerente del metodo del filtro a membrana, e caratterizza tutti i metodi basati sul conteggio ottico di particelle su filtro.

Dato "N" il numero di fibre contate durante l'analisi, per ogni valore di n sono tabulati gli estremi

dell'intervallo di confidenza del 95% della distribuzione di Poisson. I limiti fiduciali inferiore e superiore per il valore di concentrazione di fibre aerodisperse sono ottenuti sostituendo, nella formula riportata, il numero di fibre conteggiate nell'analisi  $n$ , con gli estremi rispettivamente inferiore e superiore dell'intervallo di confidenza di Poisson tabulati in tabella.

L'incertezza così calcolata non tiene conto delle altre componenti che possono influire sul risultato: incertezza sul volume di campionamento, sulla misura del diametro effettivo del filtro, sul numero di campi di analisi contati, sulla variabilità inter-operatore (acutezza visiva e modalità di interpretazione/conteggio individuali). Queste componenti, in laboratori dove vengono seguiti regolari programmi di controlli di qualità interni ed esterni, risultano tuttavia in prima approssimazione trascurabili rispetto all'incertezza intrinseca statistica (ISO-GUM).

I calcoli per entrambe le modalità vengono effettuati con l'all.3

## 7.VALUTAZIONE DELLA INCERTEZZA DI CAMPIONAMENTO

L'incertezza di campionamento è un contributo fondamentale all'incertezza legata al risultato di un'analisi. Essa è scomponibile in due fattori:

- Uno legato all'attività di campionamento manualità ed esperienza dei campionatori che può essere minimizzata adottando buone pratiche di laboratorio;
- Il secondo legato alla omogeneità della matrice.

Il calcolo dell'incertezza si basa sull'approccio empirico con il metodo del duplicato. Ovvero l'operatore o una squadra di due operatori eseguono in condizioni di stretta ripetibilità due campionamenti su quali eseguire analisi di un certo numero di parametri. Su ogni campione prelevato si esegue una analisi in doppio e si elaborano statisticamente i risultati come riportato nell'Eurachem per il calcolo dello scarto tipo o varianza. L'incertezza di campionamento è legata a due contributi:

- allo scarto tipo di ripetibilità sui due campionamenti
- bias di prove interlaboratorio o matrici referenziate

$$U_{\text{camp}} = k \cdot (s_{\text{camp}} + \text{bias})$$

In assenza di valore certificato non si considera il contributo del bias all'incertezza.

$$U_{\text{camp}} = k \cdot s_{\text{camp}}$$

Incidenza percentuale relativa è:

A questo punto l'incertezza totale è

$$U_{\text{tot}} = k \cdot (s_{\text{camp}} + s_{\text{anal}})$$


I calcoli vengono effettuati con l'all.4

## 8. VALUTAZIONE DELLA DISPERSIONE DEI RISULTATI

Per la verifica delle eventuali misure anomale presenti come previsto dal manuale UNICHIM 179/1, l'operatore esegue una serie di prove in condizioni di ripetibilità stretta (di norma  $n=12$ ) effettua il "test di normalità" secondo Shapiro-Wilk per assicurare che la dispersione dei dati ottenuti sia di tipo normale (Gauss) e successivamente il "test di anomalia" secondo Dixon e Grubbs per verificare se qualche valore è anomalo rispetto agli altri, e quindi eliminarlo (è ammesso al max 1 dato anomalo). Quindi prima di usare i dati delle prove vengono effettuati i suddetti test per l'analisi della qualità delle misure.

## 9. GESTIONE DEI DATI DI INCERTEZZA

Le prove per il calcolo dell'incertezza vengono generalmente eseguite in tre punti dell'intervallo di concentrazione il limite inferiore, che generalmente rappresenta il LOQ, a metà e al punto superiore. Nel caso in cui il campo di applicazione del metodo di prova copra più di un ordine di grandezza, DT sceglie i livelli di concentrazione, almeno 1 prova per ogni ordine di grandezza (es: 10-200, 2 ordini di grandezza) su cui fare le verifiche stabilite, e dà disposizioni ai tecnici su come utilizzare tali dati.

<b>Procedura P02.09</b>			 Pag. 20 di 20
<b>Determinazione dell'incertezza di misura</b>			
Predisposto da Resp. SGQA	Verificato da RSGQA	Approvato da Dir. Generale	Edizione 0 del 28/02/2005 Rev.8 del 01.08.2021

L'incertezza da associare alla misura ottenuta, a seconda del parametro, si ottiene o utilizzando una retta concentrazione-incertezza laddove c'è una buona correlazione lineare, o a partire dall'incertezza relativa per ogni intervallo di concentrazione dove la relazione concentrazione-incertezza è rappresentata da una spezzata, oppure associando il valore di incertezza più alto tra le concentrazioni valutate. La scelta viene indicata nella procedura di prova. L'espressione dell'incertezza del misurando, da riportare nel rapporto di prova, deve rendere immediatamente e univocamente interpretabili i risultati della misurazione, va indicato sempre e solo il valore dell'incertezza estesa. Questa scelta ha lo scopo di evitare fraintendimenti e favorire la trasparenza dei risultati. Per questo motivo viene fatto obbligo di indicare anche il fattore di copertura utilizzato e il corrispondente livello di probabilità. Per quanto riguarda il numero delle cifre significative di  $U(y)$ , se il metodo fornisce cifre significative o decimali con cui esprimere il risultato, l'incertezza dovrà avere lo stesso numero di cifre decimali richiesto dal metodo. Se il metodo non da indicazioni il laboratorio riporta l'incertezza con al massimo due cifre significative per cui il misurando dovrà avere un numero di cifre decimali coerenti con quelle dell'incertezza.

Il laboratorio, sulla base della incertezza estesa calcolata per ogni valore del misurando, per emettere il giudizio di conformità fissa la seguente regola decisionale:

**1) il campione è conforme se:**

- a)  $X \pm U_c$  è inferiore al limite di legge;
- b)  $X$  è inferiore al limite di legge ma con l'incertezza lo supera;

**2) il campione non è conforme se:**

- a)  $X$  è superiore al limite di legge ma con l'incertezza risulta inferiore;
- b)  $X \pm U_c$  sono superiori al limite di legge.