



a FluorsidGroup Company

Sede legale e Stabilimento:  
Area Industriale di Cagliari  
2<sup>a</sup> strada Macchiareddu  
09032 Assemini (CA) - Italia  
T. +39 070 246321  
F. +39 070 2463235

Direzione Commerciale:  
Via Flavio Vegezio 12  
20149 Milano - Italia  
T. +39 02 92805840  
F. +39 02 92805839  
E. info@fluorsid.com  
www.fluorsid.com



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare – D.G. Valutazioni e Autorizzazioni Ambientali

E.prot DVA – 2015 – 0029676 del 26/11/2015

Spett.le ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale  
[protocollo.ispra@ispra.legalmail.it](mailto:protocollo.ispra@ispra.legalmail.it)

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare  
[aia@pec.minambiente.it](mailto:aia@pec.minambiente.it)  
[DGSalvaquardia.Ambientale@PEC.minambiente.it](mailto:DGSalvaquardia.Ambientale@PEC.minambiente.it)

e.p.c. ARPA Sardegna  
[dipartimento.ca@pec.arpa.sardegna.it](mailto:dipartimento.ca@pec.arpa.sardegna.it)  
[dts@pec.arpa.sardegna.it](mailto:dts@pec.arpa.sardegna.it)



Assemini, 24 Novembre 2015

Prot. n° 57/2015

**Oggetto:** Autorizzazione Integrata Ambientale Decreto GAB-DEC -2011- 0000233 del 12/11/2011 e Decreto di Aggiornamento n.131 del 09/07/2015 – impianto chimico Fluorsid S.p.A. – Stabilimento di Macchiareddu – Assemini (CA) - GAB-DEC -2011- 0000233 del 12/11/2011 – Invio documentazione integrativa  
Rif. prot. ISPRA n°44414 del 07/10/2015.

In riferimento all'Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio dell'impianto chimico Fluorsid S.p.A. sito nel Comune di Assemini (CA) (Decreto GAB-DEC -2011- 0000233 del 12/11/2011 pubblicato nella G.U. n°281 del 2/12/2011 e Decreto di Aggiornamento n.131 del 09/07/2015 pubblicato nella G.U. n°171 del 25/07/2015) e alla Vs nota del 07/10/2015 prot. 44414 si trasmette, in allegato, la "Relazione di equivalenza" per le acque di scarico e le acque sotterranee, elaborata dal laboratorio incaricato, conforme alle modalità stabilite dalla nota ISPRA (prot. 9611 del 28/02/2013). Nel documento è stato meglio esplicitato il confronto tra i valori LoQ e l'incertezza estesa (U) del metodo di riferimento e del metodo alternativo come da Voi richiesto.

Si coglie l'occasione per precisare che a fronte di anni di campionamenti e analisi che trovano evidenza nei bollettini analitici, il parametro BOD 5 ha un valore talmente basso che risulta trascurabile. Il rapporto COD/BOD5 risulta quindi falsato dal valore pressochè nullo di BOD 5. Si chiede pertanto di eliminare il parametro BOD 5 dal nostro piano di monitoraggio e controllo previsto per le acque di scarico. Ricordiamo inoltre che il processo Fluorsid riguarda esclusivamente composti inorganici.

Distinti saluti

Fluorsid SpA  
Il Gestore  
Dot. Ing. Michele Lavanga

Fluorsid SpA

Capitale sociale euro 12.379.896,00 iv.  
C.F. P.IVA e Registro Imprese di Cagliari n. 00142940923, R.E.A. di Cagliari n. 68922  
Società soggetta a direzione e coordinamento di FluorsidGroup



## DG Salvaguardia

---

**Da:** Ambiente <ambiente@pec.fluorsid.com>  
**Inviato:** mercoledì 25 novembre 2015 10:50  
**A:** protocollo.ispra@ispra.legalmail.it; Aia@pec.minambiente.it;  
DGSalvaguardia.Ambientale@PEC.minambiente.it;  
dipartimento.ca@pec.arpa.sardegna.it; 'Direzione tecnico - scientifica:'  
**Cc:** 'Michele Lavanga (Fluorsid SpA)'; 'Sandro Cossu (Fluorsid SPA)'; 'Giuseppe Steriti';  
'Luca Pala'  
**Oggetto:** AIA FLUORSID INVIO DOCUMENTAZIONE INTEGRATIVA ALLA NOTA ISPRA N°  
44414 DEL 7/10/2015  
**Allegati:** Nota Fluorsid .pdf; Relazione di equivalenza.pdf; Calcolo della incertezza metodo  
metrologico.pdf

In riferimento alla nota ISPRA n° 44414 del 07/10/2015 inviamo, in allegato, l'integrazione alla documentazione sulla relazione di equivalenza per le acque di scarico e le acque sotterranee unitamente ai calcoli della incertezza e la nota di riferimento.

Cordiali saluti

Fluorsid SpA



Questa e-mail è stata controllata per individuare virus con Avast antivirus.  
[www.avast.com](http://www.avast.com)

## DICHIARAZIONE E RELAZIONE DI EQUIVALENZA Rev.2

Come previsto dalla norma UNI EN ISO/IEC 17025 settembre 2005, si elencano gli schemi e gli apporti di evidenze oggettive che i requisiti particolari per l'utilizzazione sono soddisfacenti:

1. **Materiale di riferimento**
2. **Stima dell'incertezza dei risultati sulla base di una conoscenza scientifica dei principi teorici del metodo e di un'esperienza pratica**
3. **Studio del limite di rilevabilità espresso come la concentrazione equivalente a 3 volte la deviazione standard di misure replicate dell'analita in acqua.**
4. **L'incertezza estesa di misura ( UEstesa = Ucomposta \* K, con K=2)**

Valutato quanto sopra, si ritiene che i metodi sotto indicati da SGS sono conseguentemente idonei per le determinazioni degli analiti indicati.



**Costituenti inorganici non metallici**

	Metodo AIA-PMC		Metodo alternativo proposto	
Parametro	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione, <a href="#">dati tecnici del metodo AIA-PMC</a>	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione
Azoto nitrico	EPA 9056A	Cromatografia ionica. Si applica ad acque naturali e acque di scarico.	EPA 300.0	Cromatografia ionica. Si applica ad acque naturali e acque di scarico.
Fluoruri	EPA 9056A	Cromatografia ionica. Si applica ad acque naturali e acque di scarico.	EPA 300.0	Cromatografia ionica. Si applica ad acque naturali e acque di scarico.
Cloruri	EPA 9056A	Cromatografia ionica. Si applica ad acque naturali e acque di scarico.	EPA 300.0	Cromatografia ionica. Si applica ad acque naturali e acque di scarico.
Solfati	EPA 9056A	Cromatografia ionica. Si applica ad acque naturali e acque di scarico.	EPA 300.0	Cromatografia ionica. Si applica ad acque naturali e acque di scarico.

I metodi proposti risultano essere specifici o applicabili alla matrice da analizzare?

<input checked="" type="checkbox"/> si	<input type="checkbox"/> no
--	-----------------------------

I parametri risultano essere tra gli analiti misurabili con il metodo proposto?

<input checked="" type="checkbox"/> si	<input type="checkbox"/> no
--	-----------------------------

Metodo AIA-PMC		Metodo alternativo proposto		
Parametro	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione, <b>dati tecnici del metodo AIA-PMC</b>	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione, <b>dati tecnici del metodo proposto</b>
Sodio	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	Determinazione degli elementi mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma ( ICP-OES)	EPA 6010 C 2007	Determinazione degli elementi mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma ( ICP-OES)
Potassio	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	Determinazione degli elementi mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma ( ICP-OES)	EPA 6010 C 2007	Determinazione degli elementi mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma ( ICP-OES)
Calcio	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	Determinazione degli elementi mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma ( ICP-OES)	EPA 6010 C 2007	Determinazione degli elementi mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma ( ICP-OES)
Magnesio	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	Determinazione degli elementi mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma ( ICP-OES)	EPA 6010 C 2007	Determinazione degli elementi mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma ( ICP-OES)

I metodi proposti risultano essere specifici o applicabili alla matrice da analizzare?

sì  no

Il metodo EPA 6010 C -07 proposto risulta essere specifico e/o applicabile alla matrice da analizzare

sì  no

Altri parametri

Metodo AIA-PMC		Metodo alternativo proposto		
Parametro	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione, <u>dati tecnici del metodo AIA-PMC</u>	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione
COD	EPA 410.4	Ossidazione in vaso chiuso mediante Block Digestor alla temperatura di 150°C in presenza di Dicromato seguita da misura colorimetrica alla lunghezza d'onda di 600 nm.	ISO 15705:2002	Ossidazione in vaso chiuso mediante Block Digestor alla temperatura di 150°C in presenza di Dicromato seguita da misura colorimetrica alla lunghezza d'onda di 600 nm.
Solidi Totali disciolti a 180°C	UNI 10506:1996	Determinazione per gravimetria	Standards Methods (S.M.) 2540 C	Determinazione per gravimetria
BOD 5	APAT CNR IRSA 5120	Misura dell'Ossigeno disciolto prima e dopo incubazione di 5 giorni.	Standard Methods (S.M.) 5210 D	Determinazione mediante metodo respirometrico con misura diretta dell'ossigeno consumato dopo incubazione di 5 giorni.

I metodi proposti risultano essere specifici o applicabili alla matrice da analizzare?

si

no

I parametri risultano essere tra gli analiti misurabili con il metodo proposto?

si

no



Confronto tra i valori di LoQ e incertezza estesa ( U ) del metodo di riferimento previsto nel PMC e del metodo alternativo

con allegato modello di calcolo dell'incertezza di misura, MDL, MOL ed RL per le matrici in oggetto.



Scarichi idrici

**Metodi AIA previsti dal PMC**

Parametro	Nome o num. del metodo	Limite di rilevabilità (*)	Limite di quantificaz. (*)	Limite di emissione (tabella TECNOCASIC)	Incertezza estesa (**)	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
(+++) BOD 5	APAT CNR IRSA 5120	5 mg/L	15 mg/L	700 mg/L	105 mg/L	10 mg/L
Fluoruri	EPA 9056 A 2007	0,02 mg/L	0,06 mg/L	10 mg/L	0,5 mg/L	0,1 mg/L
(+++) COD	EPA 410.4 1993	3 mg/L	10 mg/L	1400 mg/L	100 mg/L	10 mg/L
Solfati	EPA 9056 A 2007	0,2 mg/L	0,6 mg/L	1500 mg/L	60 mg/L	6 mg/L

(\*) Trattasi di misure sperimentali (ottenuti dalle prove di laboratorio) , (\*\*) vedasi modello di calcolo incertezza allegata alla presente

**Acque Sotterranee**

**Metodi AIA previsti dal PMC**

Parametro	Nome o num. del metodo	Limite di rilevabilità (*)	Limite di quantificaz. (*)	Limite DLgs 152/06 Tab.2 Acque sotterranee	Incertezza estesa (**)	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
Solfati ( as SO4)	EPA 9056 A 2007	0,2 mg/L	0,6 mg/L	250 mg/L	10 mg/L	2 mg/L
Fluoruri (as F)	EPA 9056 A 2007	20 µg/l	60 µg/l	1500 µg/l	105 µg/l	30 µg/l
Cloruri (as Cl)	EPA 9056 A 2007	0,8 mg/L	2,7 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
Azoto Nitrico ( as NO3)	EPA 9056 A 2007	0,04 mg/L	0,14 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
Residuo secco a 180°C	UNI 10506:1996	10 mg/L	50 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.

(\*) Trattasi di misure sperimentali (ottenuti dalle prove di laboratorio) , (\*\*) vedasi modello di calcolo incertezza allegata alla presente

**Acque Sotterranee**

**Metodi AIA previsti dal PMC**

Parametro	Nome o num. del metodo	Limite di rilevabilità (*)	Limite di quantificaz. (**)	Limite di emissione (tabella 1 TECNOCASIC)	Incertezza estesa (**)	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
<b>Calcio</b>	APAT CNR IRSA 3020	0,04 mg/L	0,12 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
<b>Magnesio</b>	APAT CNR IRSA 3020	0,01 mg/L	0,05 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
<b>Sodio</b>	APAT CNR IRSA 3020	0,04 mg/L	0,12 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
<b>Potassio</b>	APAT CNR IRSA 3020	0,04 mg/L	0,12 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.

(\*) Trattasi di misure sperimentali (ottenuti dalle prove di laboratorio). (\*\*) vedasi modello di calcolo incertezza allegata alla presente



**(+++)** Limite di rapportaggio ed incertezza specifici del metodo .

**(n.a.)** Non applicabile in quanto non esiste un limite di emissione del parametro. Allegato alla presente il modello di calcolo dell'incertezza e degli

**MIDL –MQL-RL per tutti gli analiti presenti .**

**Metodi alternativi proposti**

Parametro	Nome o num. del metodo	Limite di rilevabilità (*)	Limite di quantificaz. (*)	Limite di emissione (tabella TECNOCASIC)	Incertezza estesa (**)	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
BOD 5	APHA (S.M.) 22 th Ed. 2012 5210 D	1 mg/L	10 mg/L	700 mg/L	80 mg/L	9 mg/L
Fluoruri	EPA 300.0 1999	0,02 mg/L	0,06 mg/L	10 mg/L	0,5 mg/L	0,1 mg/L
COD	ISO 15705:2002	1 mg/L	15 mg/L	1400 mg/L	100 mg/L	10 mg/L
Solfati ( as SO4)	EPA 300.0 1999	0,2 mg/L	0,6 mg/L	1500 mg/L	60 mg/L	6 mg/L

(\*) Trattasi di misure sperimentali (ottenuti dalle prove di laboratorio) , (\*\*) vedasi modello di calcolo incertezza allegata alla presente

## Acque Sotterranee

### Metodi alternativi proposti

Parametro	Nome o num. del metodo	Limite di rilevabilità (*)	Limite di quantificaz. (*)	Limite Dlgs 152/06 Tab.2 Acque sotterranee	Incertezza estesa (**)	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
Solfati ( as SO4)	EPA 300.0 1999	0,2 mg/L	0,6 mg/L	250 mg/L	10 mg/L	2 mg/L
Fluoruri (as F)	EPA 300.0 1999	20 µg/l	60 µg/l	1500 µg/l	105 µg/l	30 µg/l
Cloruri (as Cl)	EPA 300.0 1999	0,8 mg/L	2,7 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
Azoto Nitrico ( as NO3)	EPA 300.0 1999	0,04 mg/L	0,14 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
Residuo secco a 180°C	APHA (S.M.) 22 th Ed. 2012 2540 C	10 mg/L	50 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.

(\*) Trattasi di misure sperimentali (ottenuti dalle prove di laboratorio), (\*\*) vedasi modello di calcolo incertezza allegata alla presente



## Acque Sotterranee

Parametro	Nome o num. del metodo	Limite di rilevabilità (*)	Limite di quantificaz. (**)	Limite di emissione (tabella 1 TECNOCASIC)	Incertezza estesa (**)	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
Calcio	EPA 6010 C 2007	0,04 mg/L	0,12 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
Magnesio	EPA 6010 C 2007	0,01 mg/L	0,05 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
Sodio	EPA 6010C 2007	0,04 mg/L	0,12 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.
Potassio	EPA 6010C 2007	0,04 mg/L	0,12 mg/L	Nessuno	n.a.	n.a.

(\*) Trattasi di misure sperimentali (ottenuti dalle prove di laboratorio). (\*\*) vedasi modello di calcolo incertezza allegata alla presente



(n.a.) Non applicabile in quanto non esiste un limite di emissione del parametro. Allegato alla presente il modello di calcolo dell'incertezza e degli MDL-MQL-RL per tutti gli analiti presenti .

Assemini 23 Novembre 2015

Head of Laboratory

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'R. B.', written over a blue circular stamp.

**SGS Italia S.p.A.**  
Unità Operativa di Assemini  
ang. 3/4 Strada Z. Ind. Macchiarèdu  
09032 ASSEMINI (CA)  
P. IVA 11370520154

**COPIA CONFORME  
 ALL'ORIGINALE**

Calcolo della incertezza metodo metrologico			
<b>Fase 1</b>			
Definizione del Misurando		Matrice	U.M.
Metodo			
<b>Fase 2</b>			
Identificazione delle fonti di incertezza; distinzione tra contributi di tipo A e contributi di tipo B		A. incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (contributo di categoria A); B. incertezza della taratura strumentale (contributo di categoria B); C. incertezza del materiale di riferimento (calibrante) (contributo di categoria B).	
<b>Fase 3 valutazione contributo ripetibilità</b>			
Quantificare le componenti. A. Valutazione del contributo all'incertezza di ripetibilità			
Prova	Risultato		
1		Numero dati ( n ) :	
2		Media ( X <sub>m</sub> )	
3		Varianza ( S <sub>r</sub> <sup>2</sup> ) :	
4		Scarto tipo ( S <sub>r</sub> ) :	
5		Coeff. variaz. percentuale ( CVr % ) :	
6		Minimo ( Min. ) :	
7		Massimo ( Max ) :	
8		Intervallo ( Range ) :	
9		Mediana :	
10		Gradi di libertà ( v=n-1 ) :	
11		t di Student ( v =n-1; p=0,95 ) :	
		LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo ( r ) :	
		Scarto tipo prefissato o del metodo ( σ ) :	
$\frac{S_r}{\sigma_r} =$		Limite inferiore	
		Limite superiore	
		Contributo di ripetibilità: $u_{rip}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}}$	0
		Il valore relativo si calcola secondo l'espressione: $u_{rip}(X) = \frac{u_{rip}(X)}{X_m}$	
Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta			
<b>B. Valutazione del contributo all'incertezza della taratura strumentale</b>			
Dati del segnale di emissione		Le elaborazioni della curva di taratura sono riportati nel foglio di calcolo specifico.	
Livello	X	Y	
1			
2			
3			
4			
5			
6			
0			
0			
0			
0			
0			
0			
0			
0			
		Il contributo di taratura è dato da:	
		$u_{tar}(X_m) = \sqrt{\frac{\sum S_{tar}^2}{n}} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$	0



Definizione del Misurando	Matrice	U.M.
---------------------------	---------	------

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = u_{rip}(y) \cdot \sqrt{\frac{N}{m}}$$

Dove N è il numero di repliche effettuate per il calcolo della ripetibilità ed m è il numero di repliche effettuate per la determinazione di un campione incognito. Questa correzione è necessaria in quanto il contributo di ripetibilità è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Sostituendo si ottiene:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

La stessa correzione è necessaria per il contributo della taratura strumentale perché è stato replicato N volte mentre la misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{tar}(y) \right]_n = \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

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

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U = U_c \cdot X_n = 0$

**Fase 6. Valutazione dell'incertezza composta**

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella del t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} =$$

Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è

Fattore di copertura:

Incertezza estesa  $U = U_c \cdot x_{fc} = 0$       Incertezza percentuale

Espressione del risultato      0      +/-      0

Data elaborazione

COPIA CONFORME  
ALL'ORIGINALE  
REV.3

# MDL - MQL - RL

<b>Sigla strumento:</b>		<b>Unità di misura U.M.</b>	
<b>Analita:</b>		Unità massa atomica $\mu\text{mol}$ / lunghezza d'onda $\lambda$	
<b>Metodo</b>			
<b>Matrice</b>			

Il limite di rilevabilità del metodo (MDL) secondo l'EPA è la minima concentrazione di analita che produce un segnale significativamente differente dal bianco, rilevata dallo strumento con un metodo specifico in una matrice specifica. L'MDL viene valutato per ogni matrice, metodo, analita e strumento che viene utilizzato per l'analisi del campione. La modalità di esecuzione è la seguente:

- 1) Preparare ed analizzare sette campioni di matrix spike ( l'acqua bidistillata per metodi su matrici acquose, sabbia di Ottawa per metodi su matrici solide e perline di vetro di  $\leq 1$  mm di diametro per i metalli) che contengano l'analita ad un MDL stimato.
- 2) Calcolare la varianza ( $S^2$ ) per ciascun analita
- 3) Calcolare la Deviazione standard (s) delle n misure
- 4) Moltiplicare s per il valore della t di Student corrispondente a n-1 gradi di libertà e 98 % di fiducia. Il risultato sarà il limite di rilevabilità MDL dell'analita
- 5) se la quantità aggiunta ai 7 campioni iniziali è più di 10 volte l'MDL calcolato, ripetere il processo usando una quantità di aggiunta minore.

**Limite di rilevabilità MDL =  $3,14 * s$**

**Limite di Quantificazione della concentrazione MQL =  $MDL * 10/3$**

**Limite di rapportaggio RL = 1° punto di calibrazione del metodo**

## Calcolo MDL - MQL Liquidi

Campioni di matrix spike		Volume mL		Volume Finale		Fattore diluizione	
N° STD				Concentrazione aggiunta matrix spike		U.M.	
Prova	Risultato 0	gradi di libertà	L.F. 98 %	Elaborazione dati			
1		1	31,8	Numero dati ( n. ) :			
2		2	6,96	Media ( $X_m$ ) mg/L :			
3		3	4,54	Varianza ( $S^2$ ) :			
4		4	3,75	Scarto tipo ( $S_r$ ) :			
5		5	3,36	Coeff. variaz. percentuale ( CVr % ) :			
6		6	3,14	Minimo ( Min. ) :			
7		7	3,00	Massimo ( Max. ) :			
8		8	2,90	Intervallo ( Range ) :			
9		9	2,82	Mediana :			
10		10	2,76	Gradi di libertà ( $v=n-1$ ) :			
11		11	2,72	t di Student ( $v = n-1; p=0,98$ ) :			
				MDL ( Scarto tipo x L.F. 98 % )		0	
				MQL = ( MDL * 10/3 )		0	
				RL		0	
Criterio accettazione MDL				Spike < 10 MDL			
Data							
Analista							

Calcolo della Incertezza metodo metrologico			
<b>Fase 1</b>			
Definizione del Misurando		Fluoruri High	
Metodo		Metodo EPA 300.0/99 rev 2.2 Parametro Fluoruri matrice acqua Unità di misura mg/L	
<b>Fase 2</b>			
Identificazione delle fonti di incertezza; distinzione tra contributi di tipo A e contributi di tipo B		A. incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (contributo di categoria A); B. incertezza della taratura strumentale (contributo di categoria B); C. incertezza del materiale di riferimento (calibrante) (contributo di categoria B).	
<b>Fase 3</b>			
Quantificare le componenti. A.Valutazione del contributo all'incertezza di ripetibilità			
Prova	Risultato (mg/L)		
1	1,78	Numero dati ( n. ) :	10
2	1,74	Media ( X <sub>m</sub> ) mg/L	1,76
3	1,78	Varianza ( S <sub>r</sub> <sup>2</sup> ) :	3,7E-04
4	1,79	Scarto tipo ( S <sub>r</sub> ) :	1,92E-02
5	1,77	Coeff.variaz. percentuale ( CVr % ) :	1,1E+00
6	1,77	Minimo ( Min.) :	1,73
7	1,73	Massimo ( Max ) :	1,79
8	1,74	Intervallo ( Range ) :	0,06
9	1,75	Mediana :	1,76
10	1,76	Gradi di libertà ( v=n-1) :	9
		t di Student ( v=n-1; p=0,95) :	2,26
		LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo ( r ) :	0,06
Contributo di ripetibilità: $u_{rip}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}} = 0,006$ mg/L			
Il valore relativo si calcola secondo l'espressione: $u_{rip}(X) = \frac{u_{rip}(X)}{X_m} = 0,003$			
Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta			
<b>B. Valutazione del contributo all'incertezza della taratura strumentale</b>			
Dati del segnale di emissione		Le elaborazioni della curva di taratura sono riportati nel foglio di calcolo specifico.	
Livello	X	Y	
1	0,1	21437	Dalle repliche per ottenere la ripetibilità si sono ottenuti dieci valori di incertezza di taratura S <sub>tar</sub> e, mediati tra di loro, forniscono l'incertezza di taratura media per le dieci repliche.
1	0,1	27202	
1	0,1	21865	
2	0,2	50424	
2	0,2	44336	
2	0,2	54504	
3	0,499	114676	
3	0,499	117313	
3	0,499	118819	
4	0,998	259586	
4	0,998	257284	
4	0,998	256712	
5	1,996	527892	
5	1,996	529082	
5	1,996	529495	
Il contributo di taratura è dato da:			
$u_{tar}(X_m) = \sqrt{\sum \frac{S_{tar}^2}{n} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}} = 0,008$ mg/L			



media che è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Sostituendo si ottiene:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = 0,011 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

La stessa correzione è necessaria per il contributo della taratura strumentale perché è stato replicato tre volte mentre la misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{tar}(y) \right]_n = 0,01 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

$$U_c = \sqrt{u_{rip}^2 + u_{tar}^2 + u_{rif}^2} = 0,02$$

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U_c = U_c \cdot X_m = 0,04 \text{ mg/L}$

#### 5. Calcolo dell'incertezza estesa

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella del t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} = 192,14$$

Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è 2,0  
 Fattore di copertura: 2,0  
 Incertezza estesa  $U = U_c \cdot x_{fc} = 0,081 \text{ mg/L}$       Incertezza percentuale 5%

Espressione del risultato      Fluoruri High      1,76      +/-      0,081      mg/L

Data elaborazione      14/01/2009

Calcolo della Incertezza metodo metrologico			
<b>Fase 1</b>			
Definizione del Misurando		Solfati High	
Metodo		Metodo EPA 300.0/99 rev 2.2 Parametro Solfati matrice acqua Unità di misura mg/L	
<b>Fase 2</b>			
Identificazione delle fonti di incertezza; distinzione tra contributi di tipo A e contributi di tipo B		A. incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (contributo di categoria A);	
		B. incertezza della taratura strumentale (contributo di categoria B);	
		C. incertezza del materiale di riferimento (calibrante) (contributo di categoria B).	
<b>Fase 3</b>			
Quantificare le componenti. A. Valutazione del contributo all'incertezza di ripetibilità			
Prova	Risultato (mg/L)		
1	46,86	Numero dati ( n. ) :	9
2	46,59	Media ( X <sub>m</sub> ) mg/L	46,13
3	46,39	Varianza ( S <sub>r</sub> <sup>2</sup> ) :	1,6E-01
4	46,20	Scarto tipo ( S <sub>r</sub> ) :	4,03E-01
5	45,96	Coeff. variaz. percentuale ( CVr % ) :	8,7E-01
6	45,88	Minimo ( Min. ) :	45,76
7	45,76	Massimo ( Max. ) :	46,86
8	45,78	Intervallo ( Range ) :	1,10
9	45,76	Mediana :	45,96
10		Gradi di libertà ( v=n-1 ) :	8
		t di Student ( v =n-1; p=0,95 ) :	2,31
		LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo ( r ) :	1,3
Contributo di ripetibilità: $u_{rip}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}} = 0,13 \text{ mg/L}$			
Il valore relativo si calcola secondo l'espressione: $u_{rip}(X) = \frac{u_{rip}(X)}{X_m} = 0,0029$			
Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta			
<b>B. Valutazione del contributo all'incertezza della taratura strumentale</b>			
Dati del segnale di emissione		Le elaborazioni della curva di taratura sono riportati nel foglio di calcolo specifico.	
Livello	X	Y	
1	5	678194	Dalle repliche per ottenere la ripetibilità si sono ottenuti nove valori di incertezza di taratura S <sub>tar</sub> e, mediati tra di loro, forniscono l'incertezza di taratura media per le nove repliche.
1	5	688405	
1	5	679409	
2	10	1388220	
2	10	1394370	
2	10	1390180	
3	20	2932870	
3	20	2927560	
3	20	2945150	
4	30	4615350	
4	30	4603600	
4	30	4617900	
5	50	8235040	
5	50	8248840	
5	50	8260520	
Il contributo di taratura è dato da:			
$u_{tar}(X_m) = \sqrt{\frac{\sum S_{tar}^2}{n} \cdot \frac{1}{X_m}} = 0,28 \text{ mg/L}$			
Per cui il valore relativo sarà così calcolato:			
$u_{tar}(X_m) = \frac{u_{tar}(X_m)}{X_m} = 0,0061$			
Incertezze di taratura (S <sub>r</sub> )			
0,849553			
0,848415			
0,847556			



**SGS Italia Spa**

misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{ur}(y) \right]_r = 0,011 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

$$U_c = \sqrt{u_{ur}^2 + u_{ur}^2 + u_{ur}^2} = 0,022$$

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U_c = U_c * X_m = 1,00 \text{ mg/L}$

**5. Calcolo dell'incertezza estesa**

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella del t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} = 108,47$$

Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è **2,0**

Fattore di copertura: **2,0**

Incertezza estesa  $U = U_c * f_c = 2,00 \text{ mg/L}$

Incertezza percentuale **4%**

Espressione del risultato **Solfati High 46,1 +/- 2,0 mg/L**

Data elaborazione **14/01/2009**





media che è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Sostituendo si ottiene:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = 0,010 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

La stessa correzione è necessaria per il contributo della taratura strumentale perché è stato replicato tre volte mentre la misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{tar}(y) \right]_n = 0,01 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

$$U_c = \sqrt{u_{rip}^2 + u_{tar}^2 + u_{rif}^2} = 0,02$$

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U_c = U_c \cdot X_m = 1,58 \text{ mg/L}$

#### 5. Calcolo dell'incertezza estesa

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella del t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} = 56,95$$

Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è **2,0**  
 Fattore di copertura: **2,0**  
 Incertezza estesa  $U = U_c \cdot f_c = 3,2 \text{ mg/L}$       Incertezza percentuale **4%**  
 Espressione del risultato      Cloruri High      90,4      +/-      3,2      mg/L

Data elaborazione      14/01/2009

Calcolo della incertezza metodo metrologico			
<b>Fase 1</b>			
Definizione del Misurando		Nitrati High	
Metodo		Metodo EPA 300.0/99 rev 2.2 Parametro Nitrati matrice acqua Unità di misura mg/L	
<b>Fase 2</b>			
Identificazione delle fonti di incertezza; distinzione tra contributi di tipo A e contributi di tipo B		A. incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (contributo di categoria A); B. incertezza della taratura strumentale (contributo di categoria B); C. incertezza del materiale di riferimento (calibrante) (contributo di categoria B).	
<b>Fase 3</b>			
Quantificare le componenti. A.Valutazione del contributo all'incertezza di ripetibilità			
Prova	Risultato (mg/L)	Numero dati ( n ) :	9
1	24,60	Media ( X <sub>m</sub> ) mg/L	24,21
2	24,50	Varianza ( S <sub>r</sub> <sup>2</sup> ) :	4,7E-02
3	24,34	Scarto tipo ( S <sub>r</sub> ) :	2,17E-01
4	24,15	Coeff.variaz. percentuale ( CVr % ) :	9,0E-01
5	24,18	Minimo ( Min.) :	24,03
6	24,08	Massimo ( Max ) :	24,60
7	24,03	Intervallo ( Range ) :	0,58
8	24,03	Mediana :	24,15
9	24,03	Gradi di libertà ( v=n-1) :	8
10		t di Student ( v =n-1; p=0,95) :	2,31
		LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo ( r ) :	0,71
Contributo di ripetibilità: $u_{rip}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}} = 0,072 \text{ mg/L}$			
Il valore relativo si calcola secondo l'espressione: $u_{rip}(X) = \frac{u_{rip}(X)}{X_m} = 0,00299$			
Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta			
<b>B. Valutazione del contributo all'incertezza della taratura strumentale</b>			
Dati del segnale di emissione			Le elaborazioni della curva di taratura sono riportati nel foglio di calcolo specifico.
Livello	X	Y	Dalle repliche per ottenere la ripetibilità si sono ottenuti nove valori di incertezza di taratura S <sub>tar</sub> e, mediati tra di loro, forniscono l'incertezza di taratura media per le nove repliche.
1	0,999	101444	
1	0,999	100298	
1	0,999	98208	
2	4,995	514075	
2	4,995	514920	
2	4,995	524424	
3	9,99	1065980	
3	9,99	1058120	
3	9,99	1062500	
4	19,98	2260310	
4	19,98	2261820	
4	19,98	2254760	
5	24,975	2901790	
5	24,975	2906550	
5	24,975	2908820	
			Il contributo di taratura è dato da:
			$u_{tar}(X_m) = \sqrt{\frac{\sum S_{tar}^2}{n}} \times \frac{1}{\sqrt{n}} = 0,118 \text{ mg/L}$



media che è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Sostituendo si ottiene:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = 0,009 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

La stessa correzione è necessaria per il contributo della taratura strumentale perché è stato replicato tre volte mentre la misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{tar}(y) \right]_n = 0,01 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

$$U_c = \sqrt{u_{rip}^2 + u_{tar}^2 + u_{rif}^2} = 0,02$$

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U_c = U_c \cdot X_n = 0,52 \text{ mg/L}$

#### 5. Calcolo dell'incertezza estesa

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella dei t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} = 185,80$$

	Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è	2,0
Fattore di copertura:	2,0	
Incertezza estesa $U = U_c \cdot f_c =$	1,04 mg/L	Incertezza percentuale 4%
Espressione del risultato	Nitrati High	24,2 +/- 1,04 mg/L
Data elaborazione	14/01/2009	

Calcolo della incertezza metodo metrologico				
<b>Fase 1</b>				
Definizione del Misurando	Calcio	Matrice	acqua reflua	U.M. mg/l
Metodo	APAT CNR IRSA 3020 Man 29			LEVEL MED
<b>Fase 2</b>				
Identificazione delle fonti di incertezza; distinzione tra contributi di tipo A e contributi di tipo B	A. incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (contributo di categoria A);			
	B. incertezza della taratura strumentale (contributo di categoria B);			
	C. incertezza del materiale di riferimento (calibrante) (contributo di categoria B).			
<b>Fase 3 valutazione contributo ripetibilità</b>				
Quantificare le componenti. A. Valutazione del contributo all'incertezza di ripetibilità				
Prova	Risultato		Numero dati ( n. ) :	11
1	70,7		Media ( X <sub>m</sub> )	70,6
2	70,8		Varianza ( S <sub>r</sub> <sup>2</sup> ) :	0,06
3	70,4		Scarto tipo ( S <sub>r</sub> ) :	0,249
4	70,7		Coeff. variaz. percentuale ( CVr % ) :	0
5	70,4		Minimo ( Min. ) :	70,2
6	70,2		Massimo ( Max ) :	71,1
7	70,8		Intervallo ( Range ) :	0,90
8	70,4		Mediana :	70,5
9	70,5		Gradi di libertà ( v=n-1 ) :	10
10	70,5		t di Student ( v =n-1; p=0,95 ) :	2,2
11	71,1		LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo ( r ) :	0,8
			Scarto tipo prefissato o del metodo ( σ ) :	
		$\frac{S_r}{\sigma_r} = \#DIV/0!$	Limite inferiore	0,570
			Limite superiore	1,431
			Contributo di ripetibilità: $u_{rip}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}} =$	7,E-02 mg/l
		Il valore relativo si calcola secondo l'espressione:	$u_{rip}(X) = \frac{u_{rip}(X)}{X_m} =$	1,E-03
Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta				
<b>B. Valutazione del contributo all'incertezza della taratura strumentale</b>				
Dati del segnale di emissione			Le elaborazioni della curva di taratura sono riportati nel foglio di calcolo specifico.	
Livello	X	Y	Dalle repliche per ottenere la ripetibilità si sono ottenuti undici valori di incertezza di taratura S <sub>tar</sub> e, mediati tra di loro, forniscono l'incertezza di taratura media per le undici repliche.	
1	0	2,177		
2	10	20030		
3	50	98800		
4	100	194800		
5	200	378600		
			Il contributo di taratura è dato da:	
			$u_{tar}(X_m) = \sqrt{\sum \frac{S_{tar}^2}{n} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}}$	4,E-01 mg/l

Definizione del Misurando	Calcio	Matrice	acqua reflua	U.M.	mg/l
Incertezze di taratura ( $S_{tar}$ )	Per cui il valore relativo sarà così calcolato:				
1,290278	$u_{tar}(X_m) = \frac{u_{tar}(X_m)}{X_m} = 6, E-03$ <p>Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.</p>				
1,290264					
1,290299					
1,290278					
1,290305					
1,290323					
1,290268					
1,290305					
1,290268					
1,290293					
1,290241					

**Fase 4 Valutazione contributo taratura**

Per valutare questo termine si deve prendere in considerazione il tipo di vetreria utilizzata nella preparazione del materiale di riferimento (calibrante) e il grado di purezza certificato dalla ditta fornitrice dell'analita in considerazione.

Per la preparazione del calibrante si è utilizzata una soluzione certificata ad una concentrazione con un grado di purezza dichiarata dal produttore

L'incertezza (categoria B) sarà data da:

$$u_{rf} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

N.	Materiale	U.M.	Valore	Variabilità da specifica	Incertezza assoluta (u)	Incertezza relativa ( $u_{rel}$ )
1	MR	mg/L	1000	5	2,887	0,003
2	Pipetta 12	mL	0,2	0,0017	0,0060	3, E-02
3	Matraccio	mL	200	0,15	0,087	4, E-04
4	Pipetta 29	mL	5	0,235	0,050	1, E-02
5	Pipetta 36	mL	1	0,003	0,012	1, E-02

L'incertezza totale delle soluzioni finali utilizzati per la costruzione della retta di taratura è data da

$$u_{rf} = \sqrt{\sum u_{dii}^2} = 4, E-02$$

**Fase 5 Valutazione del contributo del materiale di riferimento**

Prima di applicare la formula generale di propagazione delle incertezza, è necessario correggere il contributo di ripetibilità per un fattore che tenga conto del numero di repliche eseguite per la determinazione incognita. Siccome l'incertezza di ripetibilità è stata calcolata replicando N volte la misura, e la misura del campione incognito viene replicata m volta, dobbiamo correggere il valore di incertezza di ripetibilità, prima di inserirlo nella legge generale delle propagazioni delle incertezze, per il fattore correttivo ottenuto dalla seguente espressione:



$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = u_{rip}(y) \sqrt{\frac{N}{m}}$$

Dove N è il numero di repliche effettuate per il calcolo della ripetibilità ed m è il numero di repliche effettuate per la determinazione di un campione incognito. Questa correzione è necessaria in quanto il contributo di ripetibilità è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Sostituendo si ottiene:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = 4, E-03 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

La stessa correzione è necessaria per il contributo della taratura strumentale perché è stato replicato N volte mentre la misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{tar}(y) \right]_n = 1, E-02 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

$$U_c = \sqrt{u_{rip}^2 + u_{tar}^2 + u_{rif}^2} = 4, E-02$$

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U = U_c \cdot X_n = 3, E+00 \quad \text{mg/l}$

#### Fase 6. Valutazione dell'incertezza composta

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella del t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} = 1972,20$$

Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è **2,0**

Fattore di copertura: **2,0**  
 Incertezza estesa  $U = U_c \cdot x_{f_c} = 5, E+00 \text{ mg/l}$       Incertezza percentuale **7%**

Espressione del risultato      Calcio      70,6      +/-      5, E+00 mg/l

Data elaborazione      27/05/2012

Calcolo della Incertezza metodo metrologico			
<b>Fase 1</b>			
Definizione del Misurando	Magnesio	Matrice	acqua reflua U.M. mg/l
Metodo	APAT CNR IRSA 3020 Man 29		LEVEL MED
<b>Fase 2</b>			
Identificazione delle fonti di incertezza; distinzione tra contributi di tipo A e contributi di tipo B	A. incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (contributo di categoria A);		
	B. incertezza della taratura strumentale (contributo di categoria B);		
	C. incertezza del materiale di riferimento (calibrante) (contributo di categoria B).		
<b>Fase 3 valutazione contributo ripetibilità</b>			
Quantificare le componenti. A. Valutazione del contributo all'incertezza di ripetibilità			
Prova	Risultato		Numero dati ( n. ) : 11
1	56,0		Media ( X <sub>m</sub> ) : 55,9
2	56,1		Varianza ( S <sub>r</sub> <sup>2</sup> ) : 0,06
3	56,0		Scarto tipo ( S <sub>r</sub> ) : 0,249
4	56,1		Coeff. variaz. percentuale ( CVr % ) : 0
5	55,8		Minimo ( Min. ) : 55,5
6	55,5		Massimo ( Max ) : 56,3
7	55,8		Intervallo ( Range ) : 0,74
8	55,6		Mediana : 55,8
9	55,7		Gradi di libertà ( v=n-1 ) : 10
10	55,5		t di Student ( v =n-1; p=0,95 ) : 2,2
11	56,3		LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo ( r ) : 0,8
			Scarto tipo prefissato o del metodo ( σ ) :
$\frac{S_r}{\sigma_r} = \#DIV/0!$		Limite inferiore	0,570
		Limite superiore	1,431
Contributo di ripetibilità: $u_{rip}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}} = 8,E-02 \text{ mg/l}$			
Il valore relativo si calcola secondo l'espressione: $u_{rip}(X) = \frac{u_{rip}(X)}{X_m} = 1,E-03$			
Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta			
<b>B. Valutazione del contributo all'incertezza della taratura strumentale</b>			
Dati del segnale di emissione			Le elaborazioni della curva di taratura sono riportati nel foglio di calcolo specifico. Dalle repliche per ottenere la ripetibilità si sono ottenuti undici valori di incertezza di taratura S <sub>tar</sub> e, mediati tra di loro, forniscono l'incertezza di taratura media per le undici repliche.
Livello	X	Y	
1	0	-2,989	
2	10	37020	
3	50	181600	
4	100	356300	
5	200	673900	
			Il contributo di taratura è dato da:
$u_{tar}(X_m) = \sqrt{\sum \frac{S_{tar}^2}{n} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}} = 8,E-01 \text{ mg/l}$			

Definizione del Misurando	Magnesio	Matrice	acqua reflua	U.M.	mg/l
Incertezze di taratura ( $S_{tar}$ )	Per cui il valore relativo sarà così calcolato:				
2,504363	$u_{tar}(X_m) = \frac{u_{tar}(X_m)}{X_m} = 1, E-02$ <p>Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.</p>				
2,504175					
2,504488					
2,5043					
2,504804					
2,505445					
2,504741					
2,505187					
2,505123					
2,505445					
2,503865					

**Fase 4 Valutazione contributo taratura**

Per valutare questo termine si deve prendere in considerazione il tipo di vetreria utilizzata nella preparazione del materiale di riferimento (calibrante) e il grado di purezza certificato dalla ditta fornitrice dell'analita in considerazione.

Per la preparazione del calibrante si è utilizzata una soluzione certificata ad una concentrazione con un grado di purezza dichiarata dal produttore

L'incertezza (categoria B) sarà data da:  $u_{rif} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

N.	Materiale	U.M.	Valore	Variabilità da specifica	Incertezza assoluta ( $u$ )	Incertezza relativa ( $u_{rel}$ )
1	MR	mg/L	1000	5	2,887	0,003
2	Pipetta 12	mL	0,2	0,0017	0,0060	3,E-02
3	Matraccio	mL	200	0,15	0,087	4,E-04
4	Pipetta 29	mL	5	0,235	0,050	1,E-02
5	Pipetta 36	mL	1	0,003	0,012	1,E-02

L'incertezza totale delle soluzioni finali utilizzati per la costruzione della retta di taratura è data da

$$u_{rif} = \sqrt{\sum u_{dii}^2} = 4, E-02$$

**Fase 5 Valutazione del contributo del materiale di riferimento**

Prima di applicare la formula generale di propagazione delle incertezze, è necessario correggere il contributo di ripetibilità per un fattore che tenga conto del numero di repliche eseguite per la determinazione incognita. Siccome l'incertezza di ripetibilità è stata calcolata replicando N volte la misura, e la misura del campione incognito viene replicata m volta, dobbiamo correggere il valore di incertezza di ripetibilità, prima di inserirlo nella legge generale delle propagazioni delle incertezze, per il fattore correttivo ottenuto dalla seguente espressione:

Definizione del Misurando	Magnesio	Matrice	acqua reflua	U.M.	mg/l
---------------------------	----------	---------	--------------	------	------

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = u_{rip}(y) \sqrt{\frac{N}{m}}$$

Dove N è il numero di repliche effettuate per il calcolo della ripetibilità ed m è il numero di repliche effettuate per la determinazione di un campione incognito. Questa correzione è necessaria in quanto il contributo di ripetibilità è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Sostituendo si ottiene:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = 4, E-03 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

La stessa correzione è necessaria per il contributo della taratura strumentale perché è stato replicato N volte mentre la misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{tar}(y) \right]_n = 2, E-02 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

$$U_c = \sqrt{u_{rip}^2 + u_{tar}^2 + u_{ref}^2} = 4, E-02$$

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U_c = U_c \cdot X_n = 2, E+00 \quad \text{mg/l}$

#### Fase 6. Valutazione dell'incertezza composta

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella del t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} = 102,08$$

Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è	2,0
Fattore di copertura:	2,0
Incertezza estesa $U = U_c \cdot f_c =$	5, E+00 mg/l
Incertezza percentuale	9%
Espressione del risultato	Magnesio 55,9 +/- 5, E+00 mg/l
Data elaborazione	27/05/2012

Calcolo della incertezza metodo metrologico				
<b>Fase 1</b>				
Definizione del Misurando	Sodio	Matrice	acqua reflua	U.M. mg/l
Metodo	APAT CNR IRSA 3020 Man 29			LEVEL MED
<b>Fase 2</b>				
Identificazione delle fonti di incertezza; distinzione tra contributi di tipo A e contributi di tipo B	A. incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (contributo di categoria A); B. incertezza della taratura strumentale (contributo di categoria B); C. incertezza del materiale di riferimento (calibrante) (contributo di categoria B).			
<b>Fase 3 valutazione contributo ripetibilità</b>				
Quantificare le componenti. A. Valutazione del contributo all'incertezza di ripetibilità				
Prova	Risultato		Numero dati (n):	11
1	61,7		Media (X <sub>m</sub> )	61,5
2	61,8		Varianza (S <sub>r</sub> <sup>2</sup> ):	0,11
3	61,4		Scarto tipo (S <sub>r</sub> ):	0,329
4	61,6		Coeff. variaz. percentuale (CVr %):	1
5	61,4		Minimo (Min.):	61,2
6	61,2		Massimo (Max):	62,3
7	61,5		Intervallo (Range):	1,13
8	61,2		Mediana:	61,5
9	61,2		Gradi di libertà (v=n-1):	10
10	61,5		t di Student (v=n-1; p=0,95):	2,2
11	62,3		LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo (r):	1,0
			Scarto tipo prefissato o del metodo (σ):	
$\frac{S_r}{\sigma_r} = \#DIV/0!$		Limite inferiore	0,570	
		Limite superiore	1,431	
		Contributo di ripetibilità: $u_{rip}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}} = 1, E-01 \text{ mg/l}$		
		Il valore relativo si calcola secondo l'espressione: $u_{rip}(X) = \frac{u_{rip}(X)}{X_m} = 2, E-03$		
Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta				
<b>B. Valutazione del contributo all'incertezza della taratura strumentale</b>				
Dati del segnale di emissione			Le elaborazioni della curva di taratura sono riportati nel foglio di calcolo specifico.	
Livello	X	Y		
1	0	-71,71	Dalle repliche per ottenere la ripetibilità si sono ottenuti undici valori di	
2	10	19360	incertezza di taratura S <sub>tar</sub> e, mediati tra di loro, forniscono l'incertezza di	
3	50	96190	taratura media per le undici repliche.	
4	100	191200		
5	200	372500		
			Il contributo di taratura è dato da:	
			$u_{tar}(X_m) = \sqrt{\frac{\sum S_{tar}^2}{n} \times \frac{1}{\sqrt{n}}} = 3, E-01 \text{ mg/l}$	

Definizione del Misurando	Sodio	Matrice	acqua reflua	U.M.	mg/l
Incertezze di taratura ( $S_{tar}$ )	Per cui il valore relativo sarà così calcolato:				
1,143227	$u_{rif}(X_m) = \frac{u_{tar}(X_m)}{X_m} = 6,E-03$ <p>Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.</p>				
1,14316					
1,143432					
1,143295					
1,143432					
1,143502					
1,143329					
1,143537					
1,143537					
1,143363					
1,142835					

**Fase 4 Valutazione contributo taratura**

Per valutare questo termine si deve prendere in considerazione il tipo di vetreria utilizzata nella preparazione del materiale di riferimento (calibrante) e il grado di purezza certificato dalla ditta fornitrice dell'analita in considerazione.

Per la preparazione del calibrante si è utilizzata una soluzione certificata ad una concentrazione con un grado di purezza dichiarata dal produttore

L'incertezza (categoria B) sarà data da:

$$u_{rif} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

N.	Materiale	U.M.	Valore	Variabilità da specifica	Incertezza assoluta (u)	Incertezza relativa ( $u_{rel}$ )
1	MR	mg/L	1000	5	2,887	0,003
2	Pipetta 12	mL	0,2	0,0017	0,0060	3,E-02
3	Matraccio	mL	200	0,15	0,087	4,E-04
4	Pipetta 29	mL	5	0,235	0,050	1,E-02
5	Pipetta 36	mL	1	0,003	0,012	1,E-02

L'incertezza totale delle soluzioni finali utilizzati per la costruzione della retta di taratura è data da

$$u_{rif} = \sqrt{\sum u_{diff}^2} = 4,E-02$$

**Fase 5 Valutazione del contributo del materiale di riferimento**

Prima di applicare la formula generale di propagazione delle incertezze, è necessario correggere il contributo di ripetibilità per un fattore che tenga conto del numero di repliche eseguite per la determinazione incognita. Siccome l'incertezza di ripetibilità è stata calcolata replicando N volte la misura, e la misura del campione incognito viene replicata m volta, dobbiamo correggere il valore di incertezza di ripetibilità, prima di inserirlo nella legge generale delle propagazioni delle incertezze, per il fattore correttivo ottenuto dalla seguente espressione:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = u_{rip}(y) \sqrt{\frac{N}{m}}$$

Dove N è il numero di repliche effettuate per il calcolo della ripetibilità ed m è il numero di repliche effettuate per la determinazione di un campione incognito. Questa correzione è necessaria in quanto il contributo di ripetibilità è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Sostituendo si ottiene:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = 5, E-03 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

La stessa correzione è necessaria per il contributo della taratura strumentale perché è stato replicato N volte mentre la misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{tar}(y) \right]_n = 1, E-02 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

$$U_c = \sqrt{u_{rip}^2 + u_{tar}^2 + u_{ref}^2} = 4, E-02$$

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U_c = U_c \cdot X_n = 2, E+00 \quad \text{mg/l}$

#### Fase 6. Valutazione dell'incertezza composta

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella del t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} = 1568,38$$

Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è **2,0**

Fattore di copertura: **2,0**

Incertezza estesa  $U = U_c \cdot f_c = 5, E+00 \quad \text{mg/l}$

Incertezza percentuale **7%**

Espressione del risultato **Sodio 61,5 +/- 5, E+00 mg/l**

Data elaborazione **27/05/2012**

Calcolo della Incertezza metodo metrologico			
<b>Fase 1</b>			
Definizione del Misurando	Potassio	Matrice	acqua reflua U.M. mg/l
Metodo	APAT CNR IRSA 3020 Mar 29		LEVEL MED
<b>Fase 2</b>			
Identificazione delle fonti di incertezza; distinzione tra contributi di tipo A e contributi di tipo B	A. incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (contributo di categoria A);		
	B. incertezza della taratura strumentale (contributo di categoria B);		
	C. incertezza del materiale di riferimento (calibrante) (contributo di categoria B).		
<b>Fase 3 valutazione contributo ripetibilità</b>			
Quantificare le componenti. A.Valutazione del contributo all'incertezza di ripetibilità			
Prova	Risultato	Numero dati ( n. ) :	11
1	10,7	Media ( X <sub>m</sub> )	10,8
2	10,7	Varianza ( S <sub>r</sub> <sup>2</sup> ) :	0,03
3	10,8	Scarto tipo ( S <sub>r</sub> ) :	0,184
4	10,7	Coeff.variaz. percentuale ( CVr % ) :	2
5	10,7	Minimo ( Min. ) :	10,6
6	10,6	Massimo ( Max ) :	11,3
7	10,7	Intervallo ( Range ) :	0,69
8	10,7	Mediana :	10,7
9	10,7	Gradi di libertà ( v=n-1 ) :	10
10	10,6	t di Student ( v =n-1; p=0,95 ) :	2,2
11	11,3	LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo ( r ) :	0,6
		Scarto tipo prefissato o del metodo ( σ ) :	
$\frac{S_r}{\sigma_r} = \#DIV/0!$		Limite inferiore	0,570
		Limite superiore	1,431
Contributo di ripetibilità: $u_{rip}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}} = 6,E-02 \text{ mg/l}$			
Il valore relativo si calcola secondo l'espressione: $u_{rip}(X) = \frac{u_{rip}(X)}{X_m} = 5,E-03$			
Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta			
<b>B. Valutazione del contributo all'incertezza della taratura strumentale</b>			
Dati del segnale di emissione			Le elaborazioni della curva di taratura sono riportati nel foglio di calcolo specifico. Dalle repliche per ottenere la ripetibilità si sono ottenuti undici valori di incertezza di taratura S <sub>tar</sub> e, mediati tra di loro, forniscono l'incertezza di taratura media per le undici repliche.
Livello	X	Y	
1	0	-0,0432	
2	1	615,4	
3	5	2941	
4	10	5873	
5	20	11740	
Il contributo di taratura è dato da:			
$u_{tar}(X_m) = \sqrt{\frac{\sum S_{tar}^2}{n} \times \frac{1}{\sqrt{n}}} = 5,E-03 \text{ mg/l}$			

Definizione del Misurando	Potassio	Matrice	acqua reflua	U.M.	mg/l
Incertezze di taratura ( $S_{tar}$ )	Per cui il valore relativo sarà così calcolato:				
0,018054	$u_{tar}(X_m) = \frac{u_{tar}(X_m)}{X_m} = 5, E-04$ <p>Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.</p>				
0,018061					
0,018084					
0,018058					
0,018052					
0,018024					
0,018047					
0,018059					
0,018038					
0,018012					
0,018245					

**Fase 4 Valutazione contributo taratura**

Per valutare questo termine si deve prendere in considerazione il tipo di vetreria utilizzata nella preparazione del materiale di riferimento (calibrante) e il grado di purezza certificato dalla ditta fornitrice dell'analita in considerazione.  
 Per la preparazione del calibrante si è utilizzata una soluzione certificata ad una concentrazione con un grado di purezza dichiarata dal produttore

L'incertezza (categoria B) sarà data da:  $u_{rif} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

N.	Materiale	U.M.	Valore	Variabilità da specifica	Incertezza assoluta (u)	Incertezza relativa ( $u_{rel}$ )
1	MR	mg/L	1000	5	2,887	0,003
2	Pipetta 12	mL	0,2	0,0017	0,0060	3,E-02
3	Matraccio	mL	200	0,15	0,087	4,E-04
4	Pipetta 29	mL	5	0,235	0,050	1,E-02
5	Pipetta 36	mL	1	0,003	0,012	1,E-02

L'incertezza totale delle soluzioni finali utilizzati per la costruzione della retta di taratura è data da

$$u_{rif} = \sqrt{\sum u_{dil}^2} = 4, E-02$$

**Fase 5 Valutazione del contributo del materiale di riferimento**

Prima di applicare la formula generale di propagazione delle incertezze, è necessario correggere il contributo di ripetibilità per un fattore che tenga conto del numero di repliche eseguite per la determinazione incognita. Siccome l'incertezza di ripetibilità è stata calcolata replicando N volte la misura, e la misura del campione incognito viene replicata m volta, dobbiamo correggere il valore di incertezza di ripetibilità, prima di inserirlo nella legge generale delle propagazioni delle incertezze, per il fattore correttivo ottenuto dalla seguente espressione:

Definizione del Misurando	Potassio	Matrice	acqua reflua	U.M.	mg/l
---------------------------	----------	---------	--------------	------	------

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = u_{rip}(y) \cdot \sqrt{\frac{N}{m}}$$

Dove N è il numero di repliche effettuate per il calcolo della ripetibilità ed m è il numero di repliche effettuate per la determinazione di un campione incognito. Questa correzione è necessaria in quanto il contributo di ripetibilità è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Sostituendo si ottiene:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_n = 2, E-02 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

La stessa correzione è necessaria per il contributo della taratura strumentale perché è stato replicato N volte mentre la misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{tar}(y) \right]_n = 9, E-04 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

$$U_c = \sqrt{u_{rip}^2 + u_{tar}^2 + u_{rif}^2} = 4, E-02$$

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U_c = U_c \cdot X_n = 4, E-01 \quad \text{mg/l}$

#### Fase 6. Valutazione dell'incertezza composta

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella del t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} = 87,89$$

Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è **2,0**  
 Fattore di copertura: **2,0**

Incetenza estesa  $U = U_c \cdot t_{fc} = 9, E-01 \text{ mg/l}$       Incetenza percentuale **8%**

Espressione del risultato      Potassio      10,8      +/-      9, E-01 mg/l

Data elaborazione      27/05/2012

Calcolo della Incertezza metodo metrologico			
<b>Fase 1</b>			
Definizione del Misurando	Residuo 180°C Matrice	Acqua	U.M. mg/L
Metodo	APHA 21 th, 2005, 2540 C		
<b>Fase 2</b>			
Identificazione delle fonti di incertezza; distinzione tra contributi di tipo A e contributi di tipo B	A. incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (contributo di categoria A); B. incertezza della taratura strumentale (contributo di categoria B); C. incertezza del materiale di riferimento (calibrante) (contributo di categoria B).		
<b>Fase 3 valutazione contributo ripetibilità</b>			
Quantificare le componenti. A. Valutazione del contributo all'incertezza di ripetibilità			
Prova	Risultato		
1	8380	Numero dati ( n ) :	10
2	8470	Media ( $X_m$ ) :	8594
3	8560	Varianza ( $S_r^2$ ) :	11589
4	8570	Scarto tipo ( $S_r$ ) :	108
5	8590	Coeff. variaz. percentuale ( CVr % ) :	1,3
6	8620	Minimo ( Min ) :	8380
7	8630	Massimo ( Max ) :	8745
8	8690	Intervallo ( Range ) :	365
9	8680	Mediana :	8605
10	8745	Gradi di libertà ( $v=n-1$ ) :	10
11		t di Student ( $v = n-1; p=0,95$ ) :	2,23
		LIMITE DI RIPETIBILITA' metodo ( r ) :	339
		Scarto tipo prefissato o del metodo ( $\sigma_r$ ) :	
$\frac{S_r}{\sigma_r} = \#DIV/0!$		Limite inferiore	0,57
		Limite superiore	1,43
Contributo di ripetibilità: $u_{rp}(X) = \sqrt{\frac{S_r^2}{n}} = 3,4 \text{E}+01 \text{ mg/L}$			
Il valore relativo si calcola secondo l'espressione: $u_{rp}(X) = \frac{u_{rp}(X)}{X_m} = 4,0 \text{E}-03$			
Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta			

Definizione del Misurando			Residuo 180°C	Matrice	Acqua	U.M.	mg/L
<b>B. Valutazione del contributo all'incertezza della taratura strumentale</b>							
Dati del segnale di emissione			<p>Le elaborazioni della curva di taratura sono riportati nel foglio di calcolo specifico.</p> <p>Dalle repliche per ottenere la ripetibilità si sono ottenuti undici valori di incertezza di taratura <math>S_{tar}</math> e, mediati tra di loro, forniscono l'incertezza di taratura media per le undici repliche.</p> <p>Il contributo di taratura è dato da:</p> $u_{tar}(X_m) = \sqrt{\frac{\sum S_{tar}^2}{n}} \times \frac{1}{\sqrt{n}} = 0,5+00 \quad \text{mg/L}$ <p>Per cui il valore relativo sarà così calcolato:</p> $i_{tar}(X_m) = \frac{u_{tar}(X_m)}{X_m} = 0,5+00$ <p>Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.</p>				
Livello	X	Y					
Incertezza di taratura ( $S_{tar}$ )							

**Fase 4 Valutazione contributo taratura**

Per valutare questo termine si deve prendere in considerazione il tipo di vetreria utilizzata nella preparazione del materiale di riferimento (calibrante) e il grado di purezza certificato dalla ditta fornitrice dell'analita in considerazione.

Per la preparazione del calibrante si è utilizzata una soluzione certificata ad una concentrazione con un grado di purezza dichiarata dal produttore

L'incertezza (categoria B) sarà data da:  $u_{rij} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

N.	Materiale	U.M.	Valore	Variabilità da specifica	Incertezza assoluta (u)	Incertezza relativa ( $u_{rel}$ )
1	BA2	gr	36	0,0002	0,0001	3,E-06
2	BA2	gr	38	0,0002	0,000	3,E-06
3	PIP 27	mL	10	0,0785	0,045	5,E-03
4	Stufa	°C	180	2	1,155	6,E-03
5	Stufa	°C	180	2	1,155	6,E-03
6	PIP 27	mL	10	0,0785	0,045	5,E-03
7	BA2	gr	36	0,0002	0,000	3,E-06
8	BA2	gr	36	0,0002	0,000	3,E-06

L'incertezza totale delle soluzioni finali utilizzati per la costruzione della retta di taratura è data da

$$u_{rij} = \sqrt{\sum u_{dij}^2} = 1,E-02$$

26

Definizione del Misurando	Residuo 180°C Matrice	Acqua	U.M.	mg/L
---------------------------	-----------------------	-------	------	------

**Fase 5 Valutazione del contributo del materiale di riferimento**

Prima di applicare la formula generale di propagazione delle incertezze, è necessario correggere il contributo di ripetibilità per un fattore che tenga conto del numero di repliche eseguite per la determinazione incognita. Siccome l'incertezza di ripetibilità è stata calcolata replicando N volte la misura, e la misura del campione incognito viene replicata m volta, dobbiamo correggere il valore di incertezza di ripetibilità, prima di inserirlo nella legge generale delle propagazioni delle incertezze, per il fattore correttivo ottenuto dalla seguente espressione:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_m = u_{rip}(y) \sqrt{\frac{N}{m}}$$

Dove N è il numero di repliche effettuate per il calcolo della ripetibilità ed m è il numero di repliche effettuate per la determinazione di un campione incognito. Questa correzione è necessaria in quanto il contributo di ripetibilità è sensibilmente più piccolo dello scarto tipo ottenuto da una sola misura replicata. Sostituendo si ottiene:

$$\left[ u_{rip}(y) \right]_m = 1, E-02 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

La stessa correzione è necessaria per il contributo della taratura strumentale perché è stato replicato N volte mentre la misura incognita viene replicata solamente una volta pertanto:

$$\left[ u_{tar}(y) \right]_1 = 0, E+00 \quad \text{Questo dato andrà inserito nella formula finale per il calcolo dell'incertezza composta.}$$

L'incertezza composta considerando i contributi calcolati precedentemente mediante è calcolata con l'espressione:

$$U_c = \sqrt{u_{rip}^2 + u_{tar}^2 + u_{ref}^2} = 2, E-02$$

L'incertezza composta assoluta è data da:  $U_c = U_c \cdot X_m = 2, E+02 \quad \text{mg/L}$

**Fase 6. Valutazione dell'incertezza composta**

Prima di calcolare l'incertezza estesa bisogna calcolare il numero di gradi di libertà effettivi, per estrapolare il fattore di copertura dalla tabella del t di Student.

L'algoritmo per il calcolo del numero di gradi di libertà effettivo è la seguente:

$$v_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_i \frac{u_i^4}{v_i}} = 8,39$$

Il t di Student corrispondente ai gradi di libertà effettivi per un livello di fiducia pari al 95% è **#NUM!**

Fattore di copertura: 2,0  
 Incertezza estesa  $U = U_c \cdot f_c = 3, E+02 \text{ mg/L}$       Incertezza percentuale **3,6%**

Espressione del risultato      Residuo 180°C      8594      +/-      308 mg/L

Data elaborazione      10/02/2012      Range Alto

