



RAPPORTI ISTISAN 22|39

ISSN: 1123-3117 (cartaceo) • 2384-8936 (online)

Guida Eurachem/CITAC

Incertezza di misura dovuta al campionamento

**Guida ai metodi e agli approcci
Seconda edizione 2019**

Traduzione italiana

A cura di E. Gregori, P. Moscatti per il Gruppo di lavoro



FORMAZIONE
E INFORMAZIONE

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

**Guida Eurachem/CITAC
Incertezza di misura
dovuta al campionamento
Guida ai metodi e agli approcci.
Seconda edizione 2019**

Traduzione italiana

A cura di
Emanuela Gregori (a, b), Paolo Moscati (c)
per il Gruppo di lavoro

*(a) Dipartimento Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria,
Istituto Superiore di Sanità, Roma
(b) Eurachem Italia, Roma
(c) EUROLAB, Milano*

ISSN: 1123-3117 (cartaceo) • 2384-8936 (online)

**Rapporti ISTISAN
22/39**

Istituto Superiore di Sanità

Guida Eurachem/CITAC. Incertezza di misura dovuta al campionamento. Guida ai metodi e agli approcci. Seconda edizione 2019. Traduzione italiana.

A cura di Emanuela Gregori, Paolo Moscatti per il Gruppo di lavoro
2022, vi, 106 p. Rapporti ISTISAN 22/39

Questa guida ha lo scopo di descrivere i vari metodi che possono essere utilizzati nella valutazione del contributo del campionamento all'incertezza di misura, incluso la preparazione del campione di laboratorio. È rivolta principalmente a professionisti del settore quali gli addetti al campionamento e a quanti si occupano direttamente di misurazioni analitiche in chimica che hanno bisogno di valutare l'incertezza associata al loro risultato di misura. La complessità e l'importanza dell'argomento ha indotto gli autori di questo documento a produrre una traduzione in lingua italiana del testo originale in lingua inglese.

Parole chiave: Campionamento; Valutazione incertezza

Istituto Superiore di Sanità

Eurachem/CITAC Guide. Measurement uncertainty arising from sampling - A guide to methods and approaches. Second Edition 2019. Italian translation.

Edited by Emanuela Gregori, Paolo Moscatti for the Working Group
2022, vi, 106 p. Rapporti ISTISAN 22/39 (in Italian)

This Guide aims to describe various methods that can be used to estimate the uncertainties arising from the processes of sampling and the preparation of samples to be tested. It is intended primarily for professionals such as sampling technicians and for laboratory staff who needs to estimate the uncertainty associated with their measurement results. The complexity and the relevance of the topic encouraged the authors to draw up an Italian version of the English original text of the guide.

Key word: Sampling; Uncertainty evaluation

La traduzione italiana è stata realizzata nell'ambito di una collaborazione tra ACCREDIA, ALPI-EUROLAB, l'Istituto Superiore di Sanità, l'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica e l'Istituto Superiore di Protezione e Ricerca Ambientale.

La prima stesura della traduzione è stata realizzata con il contributo economico di ALPI-EUROLAB.

Per informazioni su questo documento scrivere a: emanuela.gregori@iss.it

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: www.iss.it; e dal sito di Eurachem: www.eurachem.org.

Documento originale

Ramsey MH, Ellison SLR, Rostron P (Ed.). *Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling - A guide to methods and approaches*. Second Edition. Eurachem 2019.

Disponibile online da: www.eurachem.org.

Per la versione inglese: © 2019 Eurachem project group

Per la versione italiana: © 2022 Istituto Superiore di Sanità

Citare questo documento come segue:

Gregori E, Moscatti P per il Gruppo di lavoro (Ed.). *Guida Eurachem/CITAC. Incertezza di misura dovuta al campionamento. Guida ai metodi e agli approcci. Seconda edizione 2019. Traduzione italiana*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 2022. (Rapporti ISTISAN 22/39).

Legale rappresentante dell'Istituto Superiore di Sanità: *Silvio Brusaferrò*

Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 114 (cartaceo) e n. 115 (online) del 16 maggio 2014

Direttore responsabile della serie: *Paola De Castro*

Redazione: *Sandra Salinetti*

La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori, che dichiarano di non avere conflitti di interesse.



Il Gruppo di lavoro Eurachem / CITAC è composto da:

Membri Eurachem

Michael H Ramsey	<i>Coordinatore, University of Sussex, Regno Unito</i>
Stephen L R Ellison	<i>Segretario, LGC, Regno Unito</i>
Paolo de Zorzi	<i>ISPRA (Istituto Nazionale per la Protezione e la Ricerca Ambientale), Italia</i>
Pentti Minkkinen	<i>LUT University (Lappeenranta-Lahti University of Technology), Finlandia</i>
Eskil Sahlin	<i>RISE (Research Institutes of Sweden), Svezia</i>
Alex Williams	<i>Eurachem, Regno Unito</i>
Silke Richter	<i>BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung), Germania</i>

Membri EUROLAB

Irache Visiers	<i>Applus, Spagna</i>
Ruediger Kaus	<i>EUROLAB, Germania</i>

Membri CITAC

Ilya Kuselman	<i>Consulente indipendente di metrologia, Israele</i>
Jorge Eduardo S. Sarkis	<i>Institute of Nuclear and Energy Research, Brasile</i>

Rappresentante Nordtest

Bertil Magnusson	<i>Trollboken AB, Svezia</i>
------------------	------------------------------

Rappresentanti RSC AMC

Peter Rostron	<i>RSC (Royal Society of Chemistry), Regno Unito</i>
Roger Wood	<i>Food Standards Agency, Regno Unito</i>

Ringraziamenti del documento originale

Questo documento è stato prodotto principalmente dal Gruppo di lavoro congiunto Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC composto come sopra indicato nel periodo 2017-2019. I curatori sono grati a tutte le persone e organizzazioni che hanno contribuito con commenti e consigli alla realizzazione del documento. La produzione della guida è stata in parte finanziata dall'*Analytical Methods Trust*.

Il Gruppo di lavoro per revisione della traduzione italiana è composto da:

Sabrina Barbizzi	<i>Area Metrologia – Centro Nazionale per la Rete Nazionale e dei Laboratori, Istituto Superiore di Protezione e Ricerca Ambientale, Roma</i>
Barbara De Santis	<i>Dipartimento Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma</i>
Paolo de Zorzi	<i>Area Metrologia – Centro Nazionale per la Rete Nazionale e dei Laboratori, Istituto Superiore di Protezione e Ricerca Ambientale, Roma</i>
Emanuela Gregori	<i>Dipartimento Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma</i>
Sergio Guzzi	<i>ACCREDIA, Roma</i>
Paolo Moscatti	<i>ALPI-EUROLAB, Milano</i>
Marina Patriarca	<i>Dipartimento Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma</i>
Valeria Patriarca	<i>Dipartimento Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria, Istituto Superiore di Sanità, Roma</i>
Federico Pecoraro	<i>ACCREDIA, Roma</i>
Francesca Pennechi	<i>Divisione Metrologia Applicata e Ingegneria, Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, Torino</i>
Michela Segà	<i>Divisione Metrologia Applicata e Ingegneria, Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, Torino</i>
Patrizia Stefanelli	<i>Dipartimento Ambiente e Salute, Istituto Superiore di Sanità, Roma</i>

INDICE

Prefazione alla traduzione italiana	v
Prefazione	1
Riassunto	3
Elenco di acronimi e abbreviazioni	5

PARTE 1. Introduzione e campo di applicazione

1. Introduzione	7
1.1 Fondamento logico della Guida.....	7
1.2 Obiettivo della Guida.....	7
1.3 Applicazione per la valutazione dell' idoneità allo scopo.....	7
1.4 Destinatari della Guida.....	8
1.5 Rapporto tra questa Guida e altri documenti.....	8
1.6 Utilizzo della Guida.....	9
2. Scopo e campo di applicazione	10
3. Terminologia	10

PARTE 2. Concetti fondamentali

4. Campionamento nel procedimento di misura	11
5. Incertezza di misura	13
5.1 Definizione di incertezza di misura.....	13
5.2 Specificazione del misurando.....	14
5.3 Errore, precisione e incertezza.....	15
5.4 Campionamento e preparazione fisica (del campione) come fonti di incertezza di misura.....	16
5.5 Fonti di incertezza.....	16
5.6 Eterogeneità come fonte di incertezza.....	17
5.7 Variazione dell'incertezza in base al livello di concentrazione.....	18

PARTE 3. Valutazione dell'incertezza di misura, compreso il campionamento

6. Approcci alla valutazione dell'incertezza	20
7. Il misurando	21
8. Principi generali per l'esecuzione di studi sull'incertezza di campionamento	21
9. Approccio empirico	21
9.1 Panoramica.....	21
9.2 Fonti di incertezza.....	22
9.3 Modello statistico per la valutazione empirica dell'incertezza.....	23
9.4 Valutazione empirica dell'incertezza.....	24
9.5 Calcolo dell'incertezza e delle sue componenti.....	26
9.6 Metodi empirici alternativi per la valutazione dell'incertezza.....	28
10. Approccio di modellizzazione	28
10.1 Modellizzazione causa-effetto.....	28
10.2 Teoria del campionamento per la valutazione dell'incertezza.....	29

PARTE 4. Problematiche gestionali

11. Responsabilità per la qualità del campionamento	33
12. Scelta dell'approccio per la valutazione dell'incertezza	33

13. Controllo qualità del campionamento	34
13.1 Relazione tra validazione e controllo qualità.....	34
13.2 Metodologie per il controllo di qualità interno del campionamento.....	35
14. Riportare e interpretare l'incertezza	37
14.1 Introduzione.....	37
14.2 Incertezza estesa, U.....	37
14.3 Dichiarazioni di incertezza relativa.....	38
14.4 Fattore di incertezza.....	38
14.5 Contributi all'incertezza.....	38
14.6 Applicabilità delle valutazioni dell'incertezza.....	39
14.7 Uso dell'incertezza nel confronto dei risultati con i limiti.....	39
15. Costi della valutazione dell'incertezza associata al campionamento	40
16. Valutazione dell'idoneità allo scopo delle misurazioni mediante l'incertezza	40
17. Implicazioni per la pianificazione delle strategie di campionamento e di misura	42
17.1 Perizie e consulenze.....	42
17.2 Come evitare lo scostamento di campionamento.....	43
17.3 Pianificazione per la valutazione dell'incertezza.....	43
17.4 Criteri di idoneità allo scopo.....	43
17.5 Utilizzo di dati di validazione precedenti.....	43
17.6 Accettabilità dell'incertezza di campionamento.....	44
17.7 Valutazione dell'incertezza per le misurazioni in campo e in situ.....	44
Appendice A. Esempi	45
Introduzione.....	45
Esempio A1. Nitrato in lattuga coltivata in serra.....	46
Esempio A2. Piombo nello strato superficiale di un terreno contaminato.....	50
Esempio A3. Ferro disciolto nelle acque sotterranee.....	58
Esempio A4. Vitamina A in alimenti per lattanti e bambini, a base di frutta e cereali macinati.....	64
Esempio A5. Enzima nel mangime per polli.....	77
Esempio A6. Cadmio e fosforo nello strato superficiale di un terreno agricolo attraverso l'approccio di modellizzazione.....	80
Appendice B. Terminologia	88
Appendice C. Procedure statistiche utili	94
C1. Stima dello scostamento tra due metodi di campionamento attraverso l'utilizzo di campioni appaiati ...	94
C2. Ulteriore descrizione degli errori di campionamento dalla teoria del campionamento.....	95
C3. Fonti per software di calcolo.....	98
Appendice D. Schemi sperimentali alternativi per la valutazione empirica dell'incertezza	99
D1. Schemi multi-livello per valutare gli effetti di altre componenti.....	99
D2. Schemi semplificati e non bilanciati per ridurre i costi di implementazione.....	100
Appendice E. Modificare l'incertezza di campionamento utilizzando le predizioni della teoria del campionamento	101
Bibliografia	102

Prefazione alla traduzione italiana

La valutazione dell'incertezza di misura, nelle sue componenti di incertezza di campionamento e di incertezza analitica, è un parametro importante ai fini della qualità e della validità del risultato di misura. Queste componenti sono particolarmente importanti quando sul risultato analitico si basano decisioni rilevanti per la salute di individui e di popolazioni, per la protezione dell'ambiente, la conformità a leggi, specifiche tecniche o norme, e per la libera circolazione delle merci.

La Guida, organizzata in una parte introduttiva ed in esempi reali, intende approfondire l'importanza dell'incertezza totale di una misurazione e la sua influenza sull'interpretazione delle misurazioni, nonché sulla loro idoneità allo scopo. Nella sua stesura il documento copre l'intero processo di misurazione definendo ciascuna delle sue fasi e descrivendo gli effetti e gli errori che causano incertezza nel risultato finale, con particolare attenzione ai problemi di campionamento che possono presentarsi nelle nostre abituali attività lavorative.

La versione originale della Guida Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC è disponibile sul sito web di Eurachem (<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/musamp>), insieme ad altri documenti relativi alla valutazione dell'incertezza di misura, ed è stata già tradotta in spagnolo, portoghese e ceco. La complessità dell'argomento, unita alla sua indubbia importanza, ha fatto ritenere opportuna la sua traduzione anche in italiano, nella quale si è avuta cura di mantenere quanto più possibile l'aderenza al testo originario. Per i termini definiti nell'*International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms* è stata adottata la traduzione ufficiale italiana, pubblicata nella norma UNI CEI 70099. I riferimenti bibliografici sono quelli indicati nella versione inglese della Guida.

La traduzione italiana è stata realizzata grazie alla cooperazione e alla passione del personale di vari Enti, come l'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, l'Istituto Superiore di Protezione e Ricerca Ambientale, l'Istituto Superiore di Sanità, l'Ente Italiano di Accreditamento ACCREDIA e l'associazione ALPI (Associazione Laboratori e Organismi di Certificazione e Ispezione). La traduzione comprende le correzioni editoriali pubblicate tra il 2019 e il 2023 nell'originale compresa l'ultima, in corso di pubblicazione, su nostra segnalazione.

I curatori

NOTA alla traduzione

Nella realizzazione di questa traduzione, si è avuta cura di mantenere quanto più possibile l'aderenza al testo originale, per questo motivo si è deciso di non tradurre gli indici delle formule matematiche/statistiche.

Quando si sono rese necessarie delle integrazioni, al fine di renderle facilmente identificabili, esse sono state inserite nel testo tra parentesi quadre come note del traduttore (NdT) o come note a piè di pagina, indicate con lettere alfabetiche per distinguerle dalle note originali indicate con numeri arabi. I riferimenti bibliografici a documenti normativi sono stati integrati ove possibile con l'indicazione delle loro versioni ufficiali in lingua italiana.

Nella presente Guida, le espressioni quali “to estimate the uncertainty” ed “estimation of uncertainty/uncertainty estimation” sono state tradotte, rispettivamente, con “valutare l'incertezza” e “valutazione dell'incertezza”, piuttosto che con “stimare l'incertezza” e “stima dell'incertezza”. All'interno della GUM (JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement), infatti, il termine “estimate” è deputato ad indicare la stima di un misurando, oppure la stima della varianza (teorica) di una popolazione statistica. Nelle valutazioni dell'incertezza di categoria A (cfr. GUM, sec. 3.3.5), le stime di tali varianze sono utilizzate per esprimere l'incertezza (al quadrato). Ma l'incertezza in quanto tale non viene stimata, bensì valutata. La presente scelta di traduzione è in linea con la nomenclatura usata nella UNI CEI 70098-3 “Incertezza di misure - Parte 3: Guida all'espressione dell'incertezza di misura”, che è la traduzione italiana della GUM stessa.

In lingua italiana, l'espressione “campione primario”, usata in questo contesto come traduzione dell'espressione inglese “primary sample”, è utilizzata per indicare il “campione primario di misura” (in inglese “primary measurement standard” o “primary standard”), accezione diversa da quella che ha in questo contesto. Nel VIM, alla voce 5.4, il “campione primario” viene infatti definito come “campione di misura definito utilizzando una procedura di riferimento primaria o realizzato mediante un oggetto appositamente costruito, scelti per convenzione”.

Prefazione

L'incertezza di misura è il più importante parametro singolo che descrive la qualità delle misurazioni. Ciò è dovuto al fatto che l'incertezza influenza significativamente le decisioni che si basano sul risultato di una misurazione. Nell'elaborazione delle procedure volte a valutare l'incertezza originata nella parte analitica della misurazione sono stati fatti notevoli progressi e sono disponibili linee guida su tali procedure (1). Tuttavia, una misurazione prevede quasi sempre un processo di campionamento. Ciò avviene perché in genere è impossibile analizzare l'intero volume di materiale da caratterizzare (oggetto di campionamento). Se l'obiettivo della misurazione è quello di stimare il valore della concentrazione dell'analita in un oggetto di campionamento, allora l'incertezza associata al processo di campionamento deve inevitabilmente contribuire all'incertezza associata al risultato espresso. È sempre più evidente che il campionamento è spesso il contributo più importante all'incertezza e richiede una gestione e un controllo altrettanto attenti. L'incertezza attribuibile al processo di campionamento dovrebbe pertanto essere valutata. Mentre le linee guida esistenti identificano il campionamento come possibile contributo all'incertezza di un risultato, le procedure per la valutazione dell'incertezza risultante non sono ben sviluppate e sono necessarie ulteriori linee guida specifiche.

Storicamente, i ricercatori nel campo delle misurazioni si sono occupati principalmente delle misurazioni effettuate all'interno dei laboratori e il processo di campionamento viene condotto, sotto la propria responsabilità, da un diverso gruppo di persone che spesso si trovano in organizzazioni diverse dal laboratorio. La conoscenza del processo di campionamento da parte dei ricercatori che eseguono le misurazioni è quindi molto limitata. Al contrario, l'avvento di tecniche analitiche *in situ* consente talvolta a tali ricercatori di effettuare misurazioni sul sito di campionamento e a contatto con il materiale da campionare. Esempi di questa situazione sono l'analisi di processo nell'ambito della produzione industriale e le misurazioni in situ su terreni contaminati. Il posizionamento del sensore analitico in queste situazioni rappresenta quindi il prelievo del campione e il ricercatore nel campo delle misurazioni diventa non solo consapevole, ma anche responsabile, di tutte le fasi del procedimento di misura, compreso il campionamento. Indipendentemente dalla suddivisione dell'impegno, è importante la consapevolezza dell'intero processo. Poiché i processi analitici e di campionamento contribuiscono all'incertezza del risultato, l'incertezza può essere valutata solo se vi è una comprensione dell'intero processo. Inoltre, l'ottimizzazione dell'impegno relativo nel campionamento e nell'analisi è possibile solo se i processi analitici e di campionamento sono entrambi compresi.

Se le diverse fasi sono di competenza di persone diverse, è necessario che vi sia una buona comunicazione tra tutte le parti coinvolte. Gli addetti alla pianificazione del campionamento e i ricercatori analitici devono ottimizzare l'intera procedura di misura e individuare una strategia per valutare l'incertezza. Entrambe le figure devono discutere gli obiettivi delle misurazioni con il cliente. Tutte e tre le parti necessitano di linee guida da parte dell'appropriata autorità di regolamentazione sul modo in cui queste stime dell'incertezza devono essere attuate, per garantire l'affidabilità delle decisioni basate sulle misurazioni. A sostegno di queste decisioni, tutte le parti hanno bisogno di stime affidabili dell'incertezza, compresa quella attribuibile al campionamento. Sebbene nessuna linea guida generale possa sostituire il parere di esperti in casi complessi o critici, la presente Guida descrive i metodi necessari per soddisfare la necessità di valutazioni affidabili dell'incertezza attribuibile al campionamento per la maggior parte dei sistemi di misura analitica.

Dalla pubblicazione della prima edizione della Guida, nel 2007, ci sono stati alcuni importanti sviluppi che sono stati introdotti in questa seconda edizione. Tra questi vi sono:

- l’espressione dell’incertezza di misura come fattore di incertezza (FU) quando la distribuzione di frequenza che descrive l’incertezza di campionamento è log-normale piuttosto che normale e l’uso di un “fattore di incertezza” nel bilancio dell’incertezza;
- l’uso di uno schema non bilanciato per valutare l’incertezza in modo meno oneroso rispetto a quanto si possa ottenere con uno schema bilanciato del “metodo dei duplicati”;
- aggiornamenti delle definizioni e dei riferimenti per riflettere la letteratura e i documenti internazionali correnti, comprese le applicazioni di questi metodi alle misurazioni in campo e *in situ* effettuate sia nella macro che nella micro scala.

Riassunto

La presente Guida ha lo scopo di descrivere vari metodi che possono essere utilizzati per valutare l'incertezza di misura, in particolare quella associata ai processi di campionamento e alla preparazione fisica dei campioni. La visione del procedimento di misura che viene adottata è di tipo olistico in modo tale da includere tutte queste fasi così come il processo analitico, ove il misurando è definito in termini di valore della concentrazione dell'analita nell'oggetto di campionamento, anziché nel solo campione consegnato al laboratorio. La Guida inizia illustrando l'importanza di conoscere l'incertezza di misura totale per interpretare in modo affidabile le misurazioni e giudicare la loro idoneità allo scopo. Essa descrive l'intero procedimento di misura, attraverso la definizione di ciascuna delle diverse fasi e la spiegazione degli effetti e degli errori che causano l'incertezza di misura finale.

Verranno descritti due dei principali approcci utilizzati per valutare l'incertezza attribuibile al campionamento. L'approccio empirico utilizza analisi e campionamenti ripetuti, in varie condizioni, per quantificare gli effetti causati da fattori quali l'eterogeneità dell'analita nell'oggetto di campionamento e le variazioni nell'applicazione di uno o più protocolli di campionamento, per quantificare l'incertezza (e solitamente alcune delle sue componenti). L'approccio di modellizzazione utilizza un modello predefinito che identifica ciascuna delle componenti dell'incertezza, attraverso la valutazione di ogni componente, e le somma per ottenere una valutazione complessiva. I modelli della teoria del campionamento vengono a volte utilizzati in questo approccio per valutare alcune delle componenti a partire dalla conoscenza delle caratteristiche degli elementi che costituiscono il particolare.

Di ciascuno di questi approcci verranno forniti esempi dettagliati provenienti da una serie di aree di applicazione diverse. Queste comprendono indagini ambientali (del suolo e dell'acqua), degli alimenti (in fase di coltivazione e di lavorazione) e dei mangimi. Le valutazioni dell'incertezza estesa sono comprese tra pochi punti percentuali fino a oltre l'80% rispetto al misurando. Il contributo del campionamento a volte è piccolo ma è spesso dominante (può superare il 90% dell'incertezza di misura espressa come varianza). Ciò suggerisce che è necessario destinare una percentuale maggiore alle spese al campionamento, piuttosto che all'analisi chimica, se si desidera ridurre l'incertezza totale per raggiungere l'idoneità allo scopo.

Le problematiche gestionali affrontate comprendono la responsabilità della qualità dell'intero procedimento di misura, che deve includere la procedura di campionamento. Verranno fornite indicazioni sulla scelta dell'approccio più appropriato per qualsiasi applicazione e specificato se è sufficiente una sola validazione iniziale del sistema o se invece è necessario un monitoraggio continuo dell'incertezza attribuibile al campionamento mediante il controllo di qualità del campionamento. I costi aggiuntivi per la valutazione dell'incertezza verranno considerati anche in relazione ai risparmi che potranno essere realizzati conoscendo l'incertezza di misura in modo più affidabile.

Una Guida di questo tipo non potrà mai essere completamente esaustiva e, sebbene vi siano appendici con dettagli su alcune delle tecniche statistiche utilizzate e fonti di consulenza più dettagliate, spesso in situazioni più complesse, sarà necessario il parere di esperti. Questa Guida vuole essere un'utile introduzione a questo argomento, ma ci auguriamo che stimoli anche ulteriori ricerche per migliorare i metodi di valutazione dell'incertezza.

Elenco di acronimi e abbreviazioni

ANOVA	<i>ANalysis Of VAriance</i> (analisi della varianza)
AQC	<i>Analytical Quality Control</i> (controllo della qualità analitica)
BIPM	<i>Bureau International des Poids et Mesures</i> (Ufficio internazionale dei pesi e delle misure)
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i> (Comitato europeo di normazione)
CH	<i>Constitution Heterogeneity</i> (eterogeneità della composizione)
CRM	<i>Certified Reference Material</i> (materiale di riferimento certificato)
CTS	<i>Collaborative Trial in Sampling</i> (studio collaborativo per il campionamento)
df	<i>degrees of freedom</i> (gradi di libertà)
DH	<i>Distribution Heterogeneity</i> (eterogeneità della distribuzione)
Fapas	nome dell'ente che organizza le prove valutative a livello internazionale
FSE	<i>Fundamental Sampling Error</i> (errore fondamentale di campionamento)
GEE	<i>Global Estimation Error</i> (errore di stima complessivo)
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> (spettrometria di assorbimento atomico in fornetto di grafite)
GSE	<i>Grouping and Segregation Error</i> (errore di segregazione e raggruppamento)
GUM	<i>Guide to the expression of Uncertainty in Measurement</i> (Guida all'espressione dell'incertezza di misura)
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (cromatografia liquida ad alta prestazione)
IDE	<i>Increment Delimitation Error</i> (errore di delimitazione degli incrementi)
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i> (Commissione elettrotecnica internazionale)
IFCC	<i>International Federation of Clinical Chemistry and laboratory medicine</i> (Federazione internazionale di chimica clinica e medicina di laboratorio)
IPE	<i>Increment and sample Preparation Error</i> (errore di incremento e di preparazione del campione)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organizzazione internazionale per la normazione)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Unione internazionale di chimica pura e applicata)
IUPAP	<i>International Union of Pure and Applied Physics</i> (Unione internazionale di fisica pura e applicata)
IXE	<i>Increment eXtraction Error</i> (errore di estrazione degli incrementi)
LOD	<i>Limit Of Detection</i> (limite di rivelabilità)
LOQ	<i>Limit Of Quantification</i> (limite di quantificazione)

MU	<i>Measurement Uncertainty</i> (incertezza di misura)
NIFES	<i>National Institute of Nutrition and Seafood Research</i> (Istituto nazionale per la ricerca nutrizionale e i prodotti ittici – Norvegia)
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> (Istituto nazionale delle norme tecniche e della tecnologia – Stati Uniti)
OIML	<i>Organisation Internationale de Métrologie Légale</i> (Organizzazione internazionale di metrologia legale)
PSE	<i>Point Selection Error</i> (errore di selezione del punto)
PME	<i>Point Mineralisation Error</i> (errore di mineralizzazione del punto)
PT	<i>Proficiency Test</i> (prova valutativa)
QA	<i>Quality Assurance</i> (assicurazione di qualità)
QC	<i>Quality Control</i> (controllo di qualità)
RANOVA	<i>Robust ANalysis Of VAriance</i> (analisi della varianza robusta)
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> (scarto tipo relativo)
RST	<i>Reference Sampling Target</i> (oggetto di campionamento di riferimento)
SD	<i>Standard Deviation</i> (scarto tipo)
SPT	<i>Sampling Proficiency Test</i> (prova valutativa per il campionamento)
SS	<i>Sum of Squares</i> (somma dei quadrati)
SWE	<i>Weighting Error</i> (errore di pesata)
TAE	<i>Total Analytical Error</i> (errore analitico totale)
TSE	<i>Total Sampling Error</i> (errore di campionamento complessivo)

PARTE 1. Introduzione e campo di applicazione

1. Introduzione

1.1 Fondamento logico della Guida

Lo scopo principale di una misurazione è quello di consentire di prendere decisioni. L'affidabilità di queste decisioni dipende dalla conoscenza dell'*incertezza* dei risultati di misura. Se l'incertezza di misura viene sottovalutata, ad esempio perché il *campionamento* non viene preso in considerazione, è possibile che vengano prese decisioni errate che possono avere serie conseguenze dal punto di vista economico. L'*idoneità allo scopo* dei risultati di misura può essere valutata solo in base a stime affidabili delle loro incertezze. Per questo motivo è fondamentale avere a disposizione procedure efficaci per valutare le incertezze derivanti da tutte le fasi del procedimento di misura. Queste devono includere le incertezze attribuibili a qualsiasi processo di campionamento e preparazione del campione ritenuti pertinenti. La valutazione circa l'accettabilità del contributo analitico all'incertezza può essere effettuata solo se si conosce l'incertezza che ha origine nel resto della procedura di misura.

1.2 Obiettivo della Guida

- 1.2.1** L'obiettivo di questa Guida è quello di spiegare la logica e l'applicazione pratica dei metodi disponibili per la valutazione dell'incertezza, compreso il contributo del campionamento. La Guida non mira a consigliare singoli protocolli di campionamento, spesso prescritti in altri documenti o regolamenti, ma piuttosto a considerare l'incertezza di misura generata da qualsiasi protocollo utilizzato.
- 1.2.2** La Guida intende anche spiegare l'importanza del campionamento per il bilancio dell'incertezza totale e quindi per l'affidabilità delle decisioni prese di conseguenza utilizzando le misurazioni. Oltre a spiegare come valutare l'incertezza, la Guida spiegherà il motivo per cui è necessario includere il campionamento nella gestione complessiva del procedimento di misura.
- 1.2.3** A differenza dell'ipotesi che spesso viene formulata sulle valutazioni dell'incertezza per un metodo analitico, la stima per un protocollo di campionamento relativo a un determinato lotto di materiale non dovrebbe applicarsi in automatico a un qualsiasi lotto di materiale successivo. Ad esempio, a seconda dell'oggetto di campionamento, il grado di *eterogeneità* (cioè la disomogeneità) potrebbe cambiare in modo significativo. Sarà quindi necessario un monitoraggio di routine dei parametri chiave della qualità del campionamento per esaminare e aggiornare le valutazioni dell'incertezza per i lotti successivi.

1.3 Applicazione per la valutazione dell'idoneità allo scopo

Uno dei principali vantaggi dati dal conoscere l'incertezza di una misurazione è quello di consentire a un operatore del settore (stakeholder) di valutarne l'idoneità ad uno scopo specifico. Una corretta comprensione dell'*incertezza attribuibile al campionamento* dovrebbe quindi essere inserita nella prospettiva più ampia dell'idoneità allo scopo. Ciò è importante per due motivi. In

primo luogo, garantisce che la valutazione dell'incertezza di ogni misura sia realistica se confrontata con il valore di incertezza ottimale richiesto per formulare decisioni affidabili. In secondo luogo, dato il livello di incertezza richiesto per l'idoneità allo scopo, è necessario distribuire l'impegno (o la spesa) tra il campionamento e gli aspetti analitici del procedimento di misura al fine di ottenere l'incertezza richiesta nel modo meno oneroso possibile. Queste idee verranno ulteriormente sviluppate e nella Sezione 16 verrà introdotto un approccio quantitativo per valutare l'idoneità allo scopo, bilanciando l'incertezza con i costi.

1.4 Destinatari della Guida

Questa Guida è destinata principalmente a specialisti come gli addetti alla pianificazione del campionamento e ai chimici analitici che devono valutare l'incertezza associata ai risultati di misura. Gli altri operatori del settore dovrebbero chiedere una consulenza specialistica per applicazioni specifiche.

1.5 Rapporto tra questa Guida e altri documenti

- 1.5.1** La pratica attuale per la valutazione dell'incertezza di un'ampia gamma di misure segue la "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (GUM) (2), pubblicata nel 2008 dall'ISO in collaborazione con BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP e OIML. La GUM stabilisce i concetti richiesti, definisce i principi generali e fornisce una procedura applicabile ai casi in cui è disponibile un modello adeguato di procedimento di misura. L'applicazione di questo approccio all'analisi chimica è stata descritta nel 1995 nella Guida Eurachem "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" (3), ampliata nella terza edizione del 2012 (1) per includere l'uso dei dati di validazione e delle prestazioni del metodo. Altri contributi utili alla valutazione pratica dell'incertezza delle misurazioni analitiche attraverso l'utilizzo di dati di studi collaborativi vengono dal *Analytical Methods Committee* (AMC) della *Royal Society of Chemistry* (RSC) nel 1995 (4) e dall'ISO TC/69 nel 2017 (5). Questa Guida sul campionamento è coerente con i principi generali stabiliti nella GUM.
- 1.5.2** La teoria del campionamento si è sviluppata in gran parte in modo indipendente dalla chimica analitica e dalla metrologia chimica. La qualità del campionamento è stata generalmente affrontata nella teoria del campionamento attraverso la selezione di un protocollo di campionamento "corretto", un'adeguata validazione e la formazione di personale addetto al campionamento (cioè di campionatori) per garantire la corretta applicazione del protocollo (6). Si presume quindi che i campioni saranno rappresentativi e non distorti e che la varianza sarà quella prevista dal modello.
- 1.5.3** Un approccio alternativo è quello di valutare l'incertezza di campionamento per materiali tipici, o per gli oggetti di campionamento, durante la validazione del protocollo di campionamento, e nella pratica di confermare la conformità attraverso un controllo di qualità continuo. Questo metodo è più conforme con le procedure già in essere per il resto del procedimento di misura. È interessante notare che la qualità del campionamento è quantificabile solo attraverso le misurazioni effettuate sui campioni risultanti.
- 1.5.4** Sono stati redatti specifici protocolli di campionamento per descrivere la procedura consigliata per il campionamento per innumerevoli tipologie di materiali e per molti componenti chimici diversi. Questi protocolli sono talvolta specificati nei regolamenti o in

accordi internazionali ¹ (7). Queste procedure raramente identificano i contributi relativi del campionamento e dell'analisi chimica all'incertezza composta ².

- 1.5.5** Esiste quindi una letteratura precedente sulla teoria e la pratica del campionamento. Come spiegato nella Sezione 1.2.1, questa Guida non intende proporre ulteriori protocolli di campionamento, ma si prefigge piuttosto di fornire metodologie per quantificare l'incertezza quando viene utilizzato un determinato protocollo.
- 1.5.6** Il gruppo Nordtest ha preparato un manuale sulla base di questa Guida, ampliato con ulteriori casi di studio, in cui vengono descritte le procedure per la valutazione dell'incertezza attribuibile al campionamento (8).

1.6 Utilizzo della Guida

- 1.6.1** Questo documento riassume i concetti necessari per comprendere l'incertezza di campionamento e fornisce le procedure che ne consentono l'attuazione pratica. La Guida descrive inoltre le problematiche relative alla gestione, all'assicurazione qualità e all'espressione dei risultati con incertezza. Lo scopo e il campo di applicazione previsto sono illustrati nella Sezione 2, in cui vengono riassunti anche gli approcci trattati. La terminologia è discussa nella Sezione 3 e i termini chiave sono definiti nell'Appendice B.
- 1.6.2** I concetti fondamentali sono trattati nelle Sezioni 4 e 5. Una panoramica del procedimento di misura è fornita nella Sezione 4. Questa comprende una spiegazione della terminologia di campionamento utilizzata e indica quali fasi del procedimento vengono considerate nel dettaglio in questa Guida. L'incertezza di misura e le sue fonti sono discusse ulteriormente nella Sezione 5.
- 1.6.3** Le Sezioni da 6 a 10 descrivono le metodologie per la valutazione dell'incertezza, con una riflessione sui vantaggi delle varie opzioni. I due grandi approcci disponibili sono riassunti nella Sezione 6 e spiegati nel dettaglio nelle Sezioni 9 e 10 rispettivamente. L'obiettivo è quello di fornire una gamma di opzioni applicabili, piuttosto che specificare un particolare approccio.
- 1.6.4** I temi riguardanti la gestione e la qualità sono trattati nelle Sezioni da 11 a 13. Questi comprendono una brevissima discussione sulle responsabilità per la qualità del campionamento (Sezione 11) prima di passare alla discussione della scelta dell'approccio alla valutazione dell'incertezza nella Sezione 12. L'uso del controllo della qualità del campionamento per monitorare le prestazioni di campionamento è illustrato nella Sezione 13. La dichiarazione e l'uso dell'incertezza, unitamente al suo effetto sull'affidabilità delle decisioni, sono discussi nella Sezione 14. Il costo è un fattore importante e la scelta del metodo di valutazione più appropriato e vantaggioso dal punto di vista economico viene spiegata nella Sezione 15. Conoscere il valore dell'incertezza contribuisce a valutare l'idoneità allo scopo della misurazione nel suo complesso e delle sue componenti; questo tema viene discusso nella Sezione 16.
- 1.6.5** Come appendici vengono forniti una serie di esempi, un glossario dettagliato dei termini e delle definizioni utilizzati in questa Guida, alcune importanti procedure statistiche e disegni

¹ Le "procedure di campionamento per accettazione" si applicano al campionamento di un'ampia gamma di materiali (7).

² Alcuni concetti della teoria del campionamento possono essere adattati in modo utile per la valutazione dell'incertezza di misura (Sezione 10.2).

sperimentali, nonché una discussione sul miglioramento dell'incertezza di campionamento ricorrendo alle previsioni della teoria del campionamento.

2. Scopo e campo di applicazione

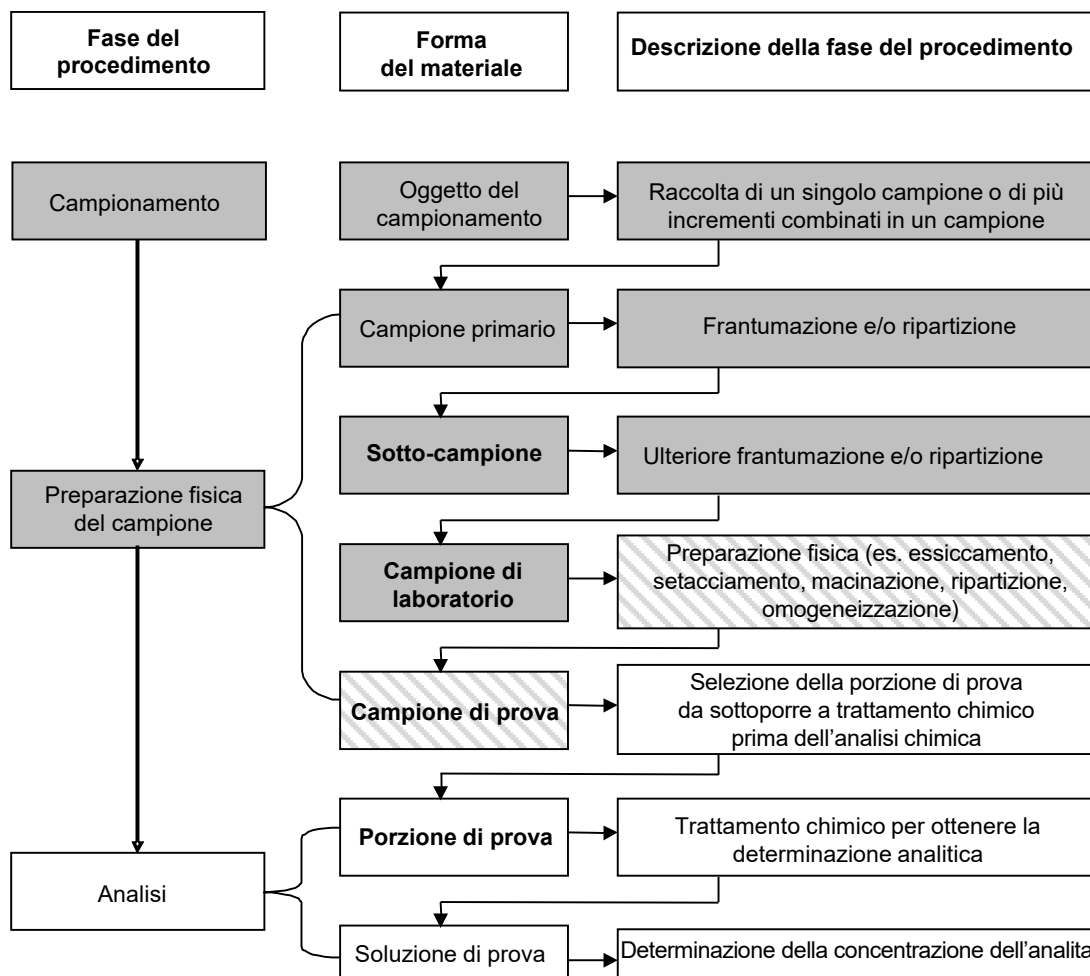
- 2.1. I principi di questa Guida si applicano alla valutazione dell'incertezza associata ad un'intera gamma di materiali soggetti a misurazione analitica (es. gas, liquidi e solidi). Questi comprendono matrici ambientali (es. roccia, suolo, acqua, aria, rifiuti e biota), alimenti, materiali industriali (es. materie prime, semilavorati e prodotti), materiali forensi e prodotti farmaceutici. Questo approccio è applicabile al campionamento con qualsiasi protocollo, sia che utilizzi campioni singoli o composti, sia che utilizzi determinazioni analitiche singole o multiple.
- 2.2. La Guida descrive la valutazione dell'incertezza attraverso l'uso di i) misurazioni e campionamenti replicati ("approccio empirico") e ii) modellizzazioni basate su grandezze d'influenza identificate e considerazioni teoriche ("approccio di modellizzazione").
- 2.3. Viene descritto inoltre l'uso di valutazioni dell'incertezza nella valutazione dell'idoneità allo scopo e nell'ottimizzazione dell'impegno delle singole parti del procedimento di misura. I metodi di valutazione dell'idoneità allo scopo descritti comprendono quelli basati sulla percentuale della varianza totale e altri basati sull'analisi costi-benefici.
- 2.4. Nonostante i principi generali siano applicabili, questa guida non tratta in modo specifico il campionamento nel settore microbiologico. La Guida non tratta neppure la valutazione dell'incertezza nelle informazioni spaziali o temporali, quali la posizione o la dimensione di aree ad alta concentrazione di analita.

3. Terminologia

- 3.1. Le definizioni precise di molti dei termini utilizzati in questa Guida variano a seconda dell'area di applicazione. Un elenco completo dei termini e delle loro diverse definizioni è riportato nell'Appendice B. In questa Guida sono state selezionate le definizioni normative di ciascun termine applicabili nel modo più generale possibile a tutti i settori di applicazione. I termini utilizzati sono elencati nell'Appendice B e segnalati in grassetto quando compaiono per la prima volta nel testo.
- 3.2. La scienza analitica si occupa generalmente della composizione, quindi il misurando è solitamente correlato alla quantità o alla proporzione di un analita in una miscela. Questo può essere espresso in diversi modi, tra cui, ad esempio, la frazione in massa, la frazione di volume, la frazione in quantità di sostanza (molare) e la massa o quantità di sostanza per unità di volume. Purtroppo, non esiste un termine generale ampiamente accettato che copra tutti questi concetti. In questa guida, quindi, il termine generico "concentrazione", quando non stabilito si applica a una qualsiasi di tali diverse misure di proporzione o quantità. Quando il testo richiede un'interpretazione ristretta, il termine "concentrazione" viene precisato (es. con "quantità in concentrazione di sostanza") o sostituito con un termine più specifico (es. "frazione in massa").

PARTE 2. Concetti fondamentali

4. Campionamento nel procedimento di misura



La figura mostra un procedimento di misura completo, che inizia con il campionamento primario e termina con la determinazione analitica. Esistono molte fasi intermedie, come il trasporto e la conservazione dei campioni, non sempre tutte presenti. Ogni fase contribuisce all'incertezza di misura. Questa Guida si concentra sulle fasi di campionamento e di preparazione fisica del campione (riquadri con sfondo grigio scuro), in quanto l'ultima fase è stata ampiamente discussa nella linea guida precedente (1). Si noti che due delle fasi di campionamento avvengono all'interno del laboratorio (riquadri con sfondo grigio chiaro a righe trasversali) e sono spesso considerate parte del procedimento analitico. Per le definizioni dei termini si veda l'Appendice B.

Figura 1. Diagramma schematico del procedimento di misura tipico

Con oggetto di campionamento si intende la porzione di materiale che, in un determinato momento, il campione (e quindi il risultato di misura) intende rappresentare. L'oggetto di campionamento deve essere definito prima della redazione del piano di campionamento. Può essere definito da un regolamento, come ad esempio per un intero lotto o partita. Se le proprietà e le caratteristiche (es. la concentrazione dell'analita) del materiale in un'area o periodo di tempo

specifici risultano di interesse e devono essere note, allora lo stesso può essere considerato un oggetto di campionamento. Quando è richiesta la composizione di un intero lotto (es. di alimenti), allora l'intero lotto costituisce l'oggetto di campionamento. Quando è richiesto di conoscere la variazione spaziale (o temporale) della concentrazione (es. tramite l'individuazione di "punti critici" all'interno di un materiale contaminato), allora ogni punto in cui è richiesta la concentrazione costituirà un oggetto di campionamento separato. Qualsiasi oggetto di campionamento genererà alla fine l'espressione di un risultato di misura e un'incertezza.

I **campioni primari**^a sono spesso costituiti da una serie di **incrementi** che, prima di effettuare una misurazione, sono uniti a formare un **campione composito**. Ciò che è richiesta è la valutazione dell'incertezza sul singolo valore misurato ottenuto sul campione composito, derivante da tutte le fasi preparatorie. Il valore di tale incertezza sarà spesso influenzato dal numero di incrementi prelevati. Questa situazione è diversa da quella in cui diversi campioni primari distinti (n) vengono prelevati da diverse parti dell'oggetto di campionamento e misurati separatamente. Se la composizione dell'oggetto di campionamento viene calcolata prendendo il valore medio di queste misurazioni separate, allora l'incertezza sul valore medio viene calcolata usando lo scarto tipo della media (s/\sqrt{n}). Ciò è diverso dall'incertezza sulla singola misurazione, la cui valutazione costituisce l'obiettivo di questa Guida.

- 4.1. L'intero procedimento di misura (Figura 1) comunemente inizia con il prelievo del campione primario da un oggetto di campionamento. Il campione risultante passa attraverso una o più fasi prima della determinazione analitica. Quando il valore dell'analita richiesto (cioè il valore del **misurando** o il valor vero) viene espresso in termini di concentrazione dell'analita nell'oggetto di campionamento, tutte le fasi contribuiscono all'incertezza del risultato finale. Esistono già delle linee guida sulla stima delle fasi analitiche del procedimento di misura (1). Queste comprendono certamente la selezione della porzione di prova, il trattamento chimico che precede la misurazione e la determinazione analitica, ma può anche includere la preparazione fisica del campione di laboratorio con mezzi quali l'essiccamento, il setacciamento, la macinazione, la ripartizione e l'omogeneizzazione.
- 4.2. La prassi comune prevede che tutte le diverse porzioni di materiale nella seconda colonna della Figura 1 siano spesso indicate semplicemente come "campione". È ovviamente importante differenziarle con attenzione durante la discussione, in particolare quelle prese maggiormente in considerazione in questa Guida (riquadri con sfondo grigio scuro della Figura 1). Per maggiori dettagli si rimanda alla Sezione 5.2.
- 4.3. I metodi descritti nella Guida aiuteranno ad identificare la fonte dominante dell'incertezza, come il campionamento piuttosto che l'analisi chimica, ma non necessariamente ne spiegheranno la causa. Tuttavia, è noto che l'eterogeneità all'interno dell'oggetto di campionamento, sia spaziale che temporale, possa essere in molte circostanze una causa significativa di incertezza. Per caratterizzare la variabilità che contribuisce all'incertezza sono necessari studi specifici. Ai fini della presente Guida, l'eterogeneità all'interno dell'oggetto di campionamento è considerata semplicemente come una causa dell'incertezza di misura finale. Ciò è valido indipendentemente dalle azioni intraprese per minimizzare gli effetti dell'eterogeneità tramite l'applicazione di un particolare protocollo di campionamento.

^a [NdT] Il campione primario a cui si fa riferimento nel testo non è da confondere con il campione di misura primario o campione primario, inteso come riferimento in senso metrologico, definito nel VIM (definizione 5.4) nel modo seguente: "campione di misura definito utilizzando una procedura di riferimento primaria o realizzato mediante un oggetto appositamente costruito, scelti per convenzione".

5. Incertezza di misura

5.1 Definizione di incertezza di misura

5.1.1 In metrologia (2), per incertezza di misura (MU) si intende un:

Parametro associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando.

La definizione comprende diverse caratteristiche importanti, che vengono discusse nei paragrafi seguenti.

5.1.2 Il “parametro” potrebbe essere, ad esempio, un range, uno scarto tipo, un intervallo (come un intervallo di fiducia) o un semi-intervallo ($\pm u$ indica un semi-intervallo) o altra misura di dispersione come un coefficiente di variazione. Si noti che quando la MU viene espressa come scarto tipo, il parametro è noto come “incertezza tipo”, rappresentata generalmente con il simbolo u . Altre forme di espressione verranno illustrate nella Sezione 14.

5.1.3 L’incertezza è “associata” ad ogni risultato di misura. Un risultato di misura completo comprende generalmente un’indicazione dell’incertezza nella forma $x \pm U$, dove x è il risultato di misura e U è l’indicazione dell’incertezza (si vedrà che il simbolo U ha un significato speciale in questa Guida; esso indica un’”incertezza estesa”, discussa più avanti nella Sezione 14). Questa forma di espressione del risultato indica all’utente finale che, con ragionevole fiducia, il risultato implica che il valore del misurando è compreso in questo intervallo.

5.1.4 Il misurando è semplicemente una grandezza, come una lunghezza, una massa o la concentrazione di una sostanza, oggetto di misurazione. Il termine “valore del misurando” è strettamente legato al concetto tradizionale di “valor vero” nella terminologia statistica classica. Da questo punto di vista alternativo, l’”incertezza” è stata storicamente definita come³:

Una stima legata ad un risultato di prova che caratterizza l’escursione dei valori entro cui si suppone rientri il valor vero.

Questa definizione (che sarà indicata come definizione statistica) ha il vantaggio di essere più facile da spiegare ai responsabili decisionali, che spesso riconoscono l’espressione “valor vero” come valore di interesse per la loro decisione. Ha lo svantaggio che il valor vero in sé non può mai essere noto e ciò richiede generalmente ulteriori spiegazioni.

5.1.5 La definizione metrologica afferma che l’incertezza esprime “la dispersione dei valori che potrebbero essere ragionevolmente attribuiti al misurando”. Si tratta di un’espressione particolarmente importante. Indica che, sebbene l’incertezza sia associata ad un risultato di misura, l’intervallo citato deve essere riferito al possibile intervallo di valori per il misurando. Ad esempio, il misurando potrebbe essere la massa d’oro totale di un deposito geologico. Tale intervallo è molto diverso da una dichiarazione di **precisione**, che descriverebbe l’intervallo di risultati che potrebbero essere osservati nel caso in cui la misurazione fosse ripetuta. Richiedendo informazioni su “dove potrebbe trovarsi il valore del misurando”, questa definizione di incertezza richiede implicitamente che il ricercatore nel campo delle misurazioni consideri tutti gli effetti che potrebbero influenzare il risultato di misura. Questi effetti includono ovviamente le cause di variazione casuale da una

³ ISO 3534-1: 1993 Statistics – Vocabulary and Symbols, International Organization for Standardization, Geneva.

misurazione all'altra nell'arco di tempo della misurazione. È anche essenziale considerare le fonti di **scostamento** (*bias*) durante l'esperimento; molto spesso queste generano effetti più grandi di quelli che possono osservarsi con la sola misurazione ripetuta. In pratica, l'incertezza di misura richiede automaticamente un intervallo che includa una tolleranza per gli effetti sia casuali che sistematici.

- 5.1.6** Per considerare un semplice esempio analitico, una semplice misurazione della concentrazione in un solido comporta tipicamente l'estrazione del materiale, la pesatura, le operazioni volumetriche ed eventualmente la spettrometria o la cromatografia. La misurazione ripetuta indicherà una dispersione di valori dovuta a variazioni casuali di queste operazioni. Tutti gli analisti sanno però che l'estrazione è di rado completa e che, per un dato materiale, la mancata estrazione porta ad un risultato normalmente basso. Anche se la buona pratica analitica cerca sempre di ridurre tali effetti a livelli irrilevanti, rimarranno sempre alcuni scostamenti. Nell'esprimere l'incertezza del valore del misurando, quindi, l'analista deve tener conto della ragionevole possibilità di uno scostamento da tali cause. (Solitamente, ciò viene fatto prendendo in considerazione informazioni quali l'intervallo di recupero dell'analita osservato su materiali di riferimento o con prove di recupero di aggiunte note - *spiking*).
- 5.1.7** Le stesse considerazioni valgono per il campionamento. È noto che diversi campioni prelevati da un materiale sfuso mostreranno spesso una reale variazione di valore, evidenziata da misurazioni ripetute. È anche noto che il campionamento potrebbe essere distorto, ad esempio, dalla rimozione differenziale dei materiali, da tempi di campionamento non adeguati in caso di fluttuazioni temporali o da restrizioni nell'accesso al materiale. Questi effetti influenzeranno la relazione tra il valore del misurando e il risultato osservato. Anche se le buone pratiche di campionamento mirano a ridurre questi effetti fino a renderli irrilevanti, un'attenta valutazione dell'incertezza considera sempre la possibilità di effetti sistematici residui.
- 5.1.8** L'attuale guida sull'incertezza di misura (2) spiega che l'incertezza di misura (Sezione 2.2 di riferimento del (2)) non intende tenere conto di "errori grossolani" o "strafalcioni" (Sezione 3.4.7 di riferimento del (2)). Ciò precluderebbe, ad esempio, inesattezze dovute a errori di trascrizione o a un utilizzo errato del protocollo di misura. Il campionamento può, tuttavia, produrre alti livelli di incertezza (es. 80% del valore di concentrazione), semplicemente attraverso la routinaria applicazione di un approvato protocollo di misura ad un materiale altamente eterogeneo. Anche quando le procedure sono nominalmente corrette, ci saranno lievi variazioni nelle procedure reali a causa dell'ambiguità dei protocolli di misura, e dei piccoli adattamenti apportati ai protocolli in situazioni di campionamento nel mondo reale. Il fatto che questi livelli elevati di incertezza portino a livelli inaccettabili di affidabilità nelle relative decisioni, dipende da una valutazione rigorosa dell'idoneità allo scopo (si veda la Sezione 16).

5.2 Specificazione del misurando

- 5.2.1** Quando a un utente finale viene presentato un risultato di concentrazione calcolato per un campione globale nella forma ' $x \pm U$ ', lo stesso interpreterà in modo naturale che l'intervallo includa il range di valori attribuibili alla concentrazione nell'oggetto di campionamento (es. un lotto di materiale). In questa visione resta implicita l'idea che il misurando sia "la concentrazione (dell'analita) nel lotto di materiale" e che l'incertezza comprenda un margine di tolleranza dovuto all'eterogeneità nella massa totale. L'analista, invece,

potrebbe fare riferimento alla “concentrazione nel campione di laboratorio analizzato”, escludendo implicitamente la variazione tra i campioni di laboratorio. Appare evidente che un punto di vista include gli effetti del campionamento, mentre l’altro no. L’effetto sull’incertezza può, naturalmente, essere molto significativo. In termini metrologici, questa distinzione deriva dal fatto che i due punti di vista prendono in considerazione misurandi diversi. Uno prende in considerazione la “concentrazione nell’oggetto di campionamento”, l’altro la “concentrazione nel campione di laboratorio”. Un altro esempio potrebbe essere la “concentrazione di contaminante in un magazzino al momento del campionamento”, confrontata con la “concentrazione media annuale di contaminante”.

5.2.2 Queste ambiguità interpretative possono essere evitate solo attraverso un’attenta specificazione del misurando. È chiaramente necessario indicare la grandezza (massa, lunghezza, concentrazione, ecc.). È altrettanto importante essere precisi sul campo di applicazione della misurazione, fornendo informazioni su fattori quali il tempo, il luogo o la popolazione a cui potrebbe riferirsi il risultato di misura. Vengono discussi qui di seguito alcuni casi particolari di specificazione del misurando e le relative implicazioni per la valutazione dell’incertezza.

Non è mai possibile evitare tutte le ambiguità del linguaggio usato nel protocollo di campionamento, quando messo in pratica.

5.2.3 Quando un campione composito viene prelevato dalla combinazione di più incrementi in un oggetto di campionamento e analizzato come singolo campione primario, la singola determinazione della concentrazione dell’analita fornisce una stima del valore del misurando (cioè la composizione media dell’oggetto), come discusso brevemente nella Sezione 4. L’incertezza su questo singolo valore riflette l’incertezza nella stima del valore del misurando. Diversamente, se dall’oggetto vengono prelevati diversi campioni primari indipendenti, ognuno dei quali viene analizzato una sola volta, e viene calcolato il valore medio, anche questo valore medio sarà una stima del valore del misurando.

Tuttavia, l’incertezza non sarà quella di misura (espressa come scarto tipo, s), ma lo scarto tipo della media (espresso come s/\sqrt{n}). Quest’ultima può essere ridotta prelevando più campioni primari⁴, mentre l’incertezza sulla misura non può essere ridotta.

5.3 Errore, precisione e incertezza

5.3.1 L’incertezza è legata ad altri concetti, come quelli di accuratezza, errore, giustezza, scostamento e precisione. Altre linee guida trattano nel dettaglio le diverse relazioni (1, 2). Tuttavia, è opportuno ripetere alcune importanti differenze:

- L’incertezza è un intervallo di valori attribuibile in base a un risultato di misura e ad altri effetti noti, mentre l’errore si definisce come una differenza tra un singolo risultato e un “valore vero (o di riferimento)”. Lo “scostamento” (*bias*) può essere considerato un errore medio.
- L’incertezza comprende margini di tolleranza di tutti gli effetti che potrebbero influenzare un risultato (cioè sia gli errori casuali che quelli sistematici); la precisione include solo gli effetti che variano durante le osservazioni (cioè solo alcuni errori casuali).
- L’incertezza è valida per la corretta applicazione dei procedimenti di misura e di campionamento ma, come indicato nella Sezione 5.1.8, non tiene conto di eventuali errori grossolani dell’operatore.

⁴ Ipotizzando che i campioni siano casuali e indipendenti e ipotizzando uno scostamento pari a zero.

5.4 Campionamento e preparazione fisica (del campione) come fonti di incertezza di misura

- 5.4.1** L'atto del prelevare un campione introduce incertezza nel risultato di misura fornito, sia quando l'obiettivo della misura viene definito in termini di concentrazione dell'analita nell'oggetto di campionamento, sia quando si consideri la concentrazione dell'analita nel semplice campione di laboratorio.
- 5.4.2** I protocolli di campionamento non sono mai perfetti in quanto non possono mai descrivere l'azione richiesta dall'addetto al campionamento per ogni possibile eventualità che potrebbe presentarsi nel mondo reale in cui viene effettuato il campionamento. È raro che la posizione nello spazio (o nel tempo) per il prelievo di un campione venga specificata con esattezza (es. al millimetro o al secondo più vicino). L'addetto al campionamento deve prendere tali decisioni (idealmente in base a criteri oggettivi), ma poiché l'eterogeneità è inevitabile (nello spazio o nel tempo), tali decisioni influenzeranno la concentrazione stimata. La comprensione di queste fonti d'incertezza è importante nella progettazione e nell'implementazione di metodi per la valutazione dell'incertezza. Nel prelievo di **campioni in duplicato**, ad esempio, il fatto di prelevarli esattamente nello *stesso* luogo e al *medesimo* orario potrebbe non riflettere l'incertezza della misura realmente esistente. Questo tema sarà discusso ulteriormente nella descrizione dei metodi di stima (Sezioni da 6 a 10) e nei vari esempi dettagliati (Appendice A).
- 5.4.3** L'eterogeneità è sempre fonte d'incertezza. Se l'oggetto di campionamento fosse perfettamente omogeneo, allora questo contributo sarebbe pari a zero, ma quasi tutti i materiali sono in qualche misura eterogenei su una certa scala. Se la porzione di prova è di pochi microgrammi, allora quasi tutto il materiale sarà eterogeneo e la fase di campionamento contribuirà all'incertezza di misura della concentrazione di un analita. L'eterogeneità può essere quantificata in un esperimento separato, ma se l'obiettivo è quello di stimare la concentrazione dell'analita in un oggetto di campionamento più ampio, allora questa eterogeneità è solo una delle cause dell'incertezza di misura (come discusso nelle Sezioni 4.3 e 5.6).
- 5.4.4** Argomentazioni simili possono essere addotte per l'incertezza derivante dai processi di preparazione fisica (es. trasporto, conservazione, frantumazione, ripartizione, essiccamento, setacciamento, omogeneizzazione) che avvengono dopo l'atto del campionamento e prima di qualsiasi trattamento chimico del campione di prova (Figura 1). Ogni fase può introdurre errori da una serie di meccanismi, come la perdita di analita, la perdita di particelle fini o la contaminazione da apparecchiature o da precedenti campioni. I metodi impiegati e la formazione impartita devono mirare a ridurre al minimo tali errori. Tuttavia, sono comunque necessarie procedure per valutare l'incertezza che tutte queste fasi, quando applicate nella pratica, generano nel valore di misura finale.

5.5 Fonti di incertezza

- 5.5.1** L'incertezza deriva da una varietà di fonti, classificate in modi diversi. Ad esempio, la Guida Eurachem sull'incertezza identifica otto principali categorie di effetti importanti per la valutazione dell'incertezza (1), le prime due delle quali sono il campionamento e la preparazione del campione. Gli effetti specifici identificabili in queste due categorie sono indicati nella Tabella 1. Un approccio di modellizzazione potrebbe utilizzare questi effetti come base per un modello matematico. In alternativa, la teoria del campionamento identifica otto distinte fonti di errore nel campionamento (Tabella 2); ognuna di queste può

anche essere ridotta ad una varietà di fattori causali, che a loro volta possono essere utilizzati in vari approcci di modellizzazione. Un ulteriore approccio alternativo è quello di considerare tutte le fasi del procedimento di misura (Figura 1) come fonti d'incertezza che contribuiscono in qualche modo all'incertezza di misura finale. In questa Guida, i progetti di studio più semplici trattano l'incertezza come se derivasse da quattro classi di effetti (Tabella 3), e le classi sono considerate come fonti d'incertezza in un modello statistico semplice; ciò è coerente con il raggruppamento delle fonti d'incertezza esplicitamente suggerito nel riferimento (1). Nella sua forma più semplice, questa categorizzazione può essere ridotta a due categorie: “**incertezza di campionamento**” e “**incertezza analitica**”.

- 5.5.2** La caratteristica importante di ciascuna di queste diverse classificazioni è che ognuna di esse intende garantire che, a prescindere dal loro raggruppamento e dalla loro valutazione, tutti gli effetti importanti nella pratica vengano presi in considerazione per la valutazione dell'incertezza. Finché viene soddisfatto tale requisito, qualsiasi schema di categorizzazione può essere applicato alla valutazione dell'incertezza. Gli schemi di categorizzazione elencati nelle Tabelle 2 e 3 coprono tutti gli effetti importanti nella pratica.
- 5.5.3** Ogni diversa categorizzazione di fonti porterà generalmente a un diverso progetto di studio e molto spesso a metodi di valutazione dei contributi all'incertezza fondamentalmente diversi. Attraverso i diversi approcci ne risultano valutazioni dell'incertezza sostanzialmente indipendenti. Come osservato altrove (5), valutazioni dell'incertezza molto diverse per lo stesso sistema suggeriscono che almeno una metodologia di studio è errata. Ciò costituisce la base per la verifica della validità di un approccio. Ove possibile, pertanto, si consiglia di confrontare le valutazioni dell'incertezza derivanti da approcci di valutazione indipendenti come mezzo per convalidare particolari valutazioni e per stabilire la validità dei diversi approcci.

5.6 Eterogeneità come fonte di incertezza

- 5.6.1** Attualmente IUPAC definisce sia l'omogeneità che l'eterogeneità come “il grado in cui una proprietà o un componente è uniformemente distribuito in una quantità di materiale” (9) (si veda l'Appendice B per le definizioni). In base a tale definizione, l'eterogeneità è tra i fattori più importanti che contribuiscono all'incertezza associata al campionamento. Gli incrementi provenienti da diverse posizioni nell'oggetto di campionamento avranno diverse concentrazioni di analita in un materiale eterogeneo e ci sarà una variazione della concentrazione dell'analita da campione a campione, di solito visibile come contributo alla variazione dei risultati osservata. In generale, l'esatta dipendenza della concentrazione dalla posizione non è nota, quindi non è possibile effettuare alcuna correzione. Ciò comporta l'incertezza di un determinato risultato o, in generale, di una qualsiasi media di tali risultati.
- 5.6.2** IUPAC specifica, come *addendum* alla definizione di cui sopra (9), che “il grado di eterogeneità (l'opposto di omogeneità) è il fattore determinante dell'errore di campionamento”. Ciò rappresenta una buona indicazione dell'importanza dell'eterogeneità nel campionamento. Esistono altre fonti di errore e di incertezza nelle operazioni generali di campionamento, come ad esempio la contaminazione incrociata e la stabilità non perfetta dei campioni, che possono portare a scostamenti (sconosciuti) o a una maggiore variabilità. Tuttavia l'eterogeneità e i suoi effetti - come la variabilità casuale e lo scostamento per selezione - rimangono il problema più grande nel campionamento correttamente gestito e saranno in genere la più significativa fonte di incertezza.

5.6.3 Una definizione alternativa di omogeneità viene a volte utilizzata per il materiale particolato che, se costituito da particelle di materiali diversi, non potrà mai essere “omogeneo” nel senso attribuito da IUPAC. In questo contesto, una miscela in cui la probabilità di selezione di diversi tipi di particelle è costante in tutto l’oggetto di campionamento può essere definita “omogenea” per indicare che la concentrazione prevista sarebbe la stessa in un campione prelevato in qualsiasi punto del materiale. Anche in questo caso, tuttavia, va riconosciuto che la natura particellare del materiale porta a variazioni da campione a campione a causa della composizione leggermente diversa degli incrementi effettivamente prelevati; l’eterogeneità, come definita da IUPAC, ha ancora un effetto in queste circostanze, e di conseguenza continua a contribuire all’incertezza.

5.7 Variazione dell’incertezza in base al livello di concentrazione

Prima di calcolare l’incertezza di campionamento come descritto nella Sezione 6, è necessario considerare la variazione dell’incertezza in base al livello di concentrazione. Se vi è un ampio intervallo di concentrazione, l’incertezza (espressa in unità di concentrazione) potrebbe aumentare e i calcoli verranno eseguiti preferibilmente sui dati trasformati in logaritmi. L’espressione dell’incertezza in unità relative non è appropriata quando la concentrazione dell’analita rientra in un fattore di dieci del limite di rivelabilità. In presenza di un elevato numero di misure duplicate (es. >50), è possibile adattare un modello dell’incertezza di campionamento in funzione della concentrazione (10-12).

Negli esempi A1 e A4 l’intervallo di concentrazione è ristretto e i calcoli vengono eseguiti sui dati espressi in unità di concentrazione, cioè non viene eseguita alcuna trasformazione dei dati. Nell’esempio A2 l’incertezza viene calcolata utilizzando i dati sia espressi in unità di concentrazione, sia dopo la trasformazione in logaritmi; i risultati vengono quindi confrontati. Nell’esempio A3 i calcoli vengono eseguiti in unità assolute mentre nell’esempio A5 in unità relative, cioè in percentuale. Nella realtà è spesso difficile sapere se e come varia l’incertezza in base alla concentrazione e quale metodo di valutazione è, pertanto, il più appropriato.

Tabella 1. Alcune fonti di incertezza nel campionamento e nella preparazione del campione, adattate dal riferimento (1)

Campionamento	Preparazione del campione
<ul style="list-style-type: none"> –Eterogeneità (o disomogeneità) –Effetti di una strategia di campionamento specifica (es. casuale, casuale stratificata, proporzionale, ecc.) –Effetti del movimento di un mezzo sfuso (in particolar modo la distribuzione di densità) –Stato di aggregazione del mezzo (solido, liquido, gassoso) –Effetti di temperatura e pressione –Effetti del procedimento di campionamento sulla composizione (es. adsorbimento differenziale nel sistema di campionamento) –Trasporto e conservazione del campione 	<ul style="list-style-type: none"> –Effetti di omogeneizzazione e/o di sotto-campionamento –Essiccamento –Macinazione –Dissoluzione –Estrazione –Contaminazione –Derivatizzazione (effetti chimici) –Errori di diluizione –(Pre-)Concentrazione –Effetti di speciazione

Tabella 2. Fonti di incertezza di campionamento nella teoria del campionamento*

Fonte	Descrizione
Errore fondamentale di campionamento (FSE)	Risultato dell'eterogeneità della composizione (le particelle sono chimicamente o fisicamente diverse)
Errore di segregazione e raggruppamento (GSE)	Risultato dell'eterogeneità della distribuzione
Errore di selezione del punto a lunga distanza (PSE ₁)	Andamenti nello spazio o nel tempo
Errore di selezione del punto periodico (PSE ₂)	Livelli periodici nello spazio o nel tempo
Errore di delimitazione degli incrementi (IDE)	Identificazione del campione corretto da prelevare. Prende in considerazione i limiti di volume di un dispositivo di campionamento corretto
Errore di estrazione degli incrementi (IXE)	Rimozione del campione previsto. Prende in considerazione la forma dei lati taglienti del dispositivo di campionamento
Errore di incremento e di preparazione del campione (IPE)	<p><i>Contaminazione</i> (materiale estraneo nel campione):</p> <p><i>Perdite</i> (assorbimento, condensazione, precipitazione, ecc.):</p> <p><i>Alterazione della composizione chimica</i> (conservazione):</p> <p><i>Alterazione della composizione fisica</i> (agglomerazione, rottura di particelle, umidità, ecc.):</p> <p>**Errori involontari (numeri dei campioni mescolati, mancanza di conoscenza, negligenza):</p> <p>**Anomalie intenzionali (tecnica del "salting" con minerali auriferi, errori premeditati nella delimitazione degli incrementi, falsificazione ecc.)</p>
Errore di pesata (SWE)	Risultato di errori nell'assegnazione dei pesi alle diverse parti di un campione composito disuguale

*Questa classificazione segue quella di Gy (13) e altri (discussa più avanti nella Sezione 10).

** Esclusi dalle stime dell'incertezza in quanto errori grossolani (2).

Tabella 3. Contributi all'incertezza nell'approccio empirico

Procedimento	Classe di effetto*	
	Casuale (precisione)	Sistematico (scostamento)
Analisi	Variabilità analitica (contributo combinato di effetti casuali)	Scostamento di analisi (effetto combinato di diverse fonti di scostamento)
Campionamento	Variabilità del campionamento (dominata dall'eterogeneità e dalle variazioni dell'operatore)	Scostamento di campionamento (effetto combinato dello scostamento di selezione, dell'operatore, ecc.)

*La differenziazione degli effetti casuali da quelli sistematici può dipendere dal contesto. Un effetto sistematico nelle misurazioni da parte di un'organizzazione/laboratorio (es. scostamento analitico) può anche essere considerato un effetto casuale se visto nel contesto del calcolo di un valore di consenso in una prova valutativa (*proficiency test*) di interconfronto tra diverse organizzazioni/laboratori.

PARTE 3.

Valutazione dell'incertezza di misura, compreso il campionamento

6. Approcci alla valutazione dell'incertezza

- 6.1. Esistono due approcci generali alla valutazione dell'incertezza. Il primo, descritto come “empirico”, “sperimentale”, “retrospettivo” o “top-down”, utilizza un certo livello di replica dell'intera procedura di misura per dare una valutazione diretta dell'incertezza del risultato di misura finale. Tale approccio viene definito approccio “empirico” all'interno di questa Guida. Il secondo, definito come approccio di “modellizzazione”, “teorico”, “predittivo” o “bottom-up”, mira a quantificare tutte le fonti di incertezza individualmente e quindi utilizza un modello per combinarle. Di conseguenza, sarà denominato approccio “di modellizzazione”. Questi approcci non si escludono a vicenda. Il metodo empirico può essere adattato per valutare i contributi d'incertezza di uno o più effetti o classi di effetti. Entrambi gli approcci possono essere utilmente impiegati insieme per studiare lo stesso sistema di misura, se necessario. L'applicabilità dei due approcci varia a seconda dei diversi materiali da campionare.
- 6.2. L'approccio adottato in questa Guida è quello di descrivere nel dettaglio l'approccio empirico, che mostra la più ampia applicabilità alla più vasta gamma di sistemi di misura e applicazioni (es. materiali gassosi, liquidi e solidi). Gli approcci di modellizzazione sono descritti per situazioni particolari a cui si applicano (es. particelle solide). Saranno inoltre forniti suggerimenti su come una combinazione di questi diversi approcci possa essere usata per fornire valutazioni dell'incertezza più affidabili ed economicamente vantaggiose in una serie di sistemi di misura. Questo doppio approccio ha l'obiettivo di consentire all'utente della Guida di selezionare il metodo di valutazione dell'incertezza più appropriato per la sua situazione specifica. (La Sezione 1 fornisce una guida alla scelta dell'approccio).
- 6.3. Il riferimento (5) indica che gli approcci di modellizzazione e il tipo di analisi empirica utilizzata negli studi collaborativi sono estremi di un *continuum*:

Si noti, tuttavia, che la ripetibilità osservata o qualsiasi altra stima di precisione è molto spesso considerata come un contributo separato all'incertezza, anche nell'approccio della GUM. Allo stesso modo, prima di valutare la riproducibilità si procede generalmente a verificare almeno l'importanza dei singoli effetti o a quantificarli. La valutazione pratica dell'incertezza, quindi, utilizza spesso alcuni elementi di entrambi questi estremi.

Quando si fa riferimento ad uno degli estremi è dunque importante essere consapevoli che si tratta di estremi e che molte valutazioni pratiche prevedono elementi di entrambi gli approcci.

- 6.4. L'obiettivo generale di qualsiasi approccio è quello di ottenere una valutazione sufficientemente affidabile dell'incertezza complessiva di misura. Ciò non richiede necessariamente la quantificazione di tutte le singole fonti di incertezza, ma solo la valutazione dell'effetto combinato. Se, tuttavia, il livello complessivo di incertezza è ritenuto inaccettabile (cioè le misurazioni non sono idonee allo scopo), allora è necessario intervenire per ridurre l'incertezza. In alternativa, l'incertezza potrebbe risultare inutilmente piccola, nel qual caso potrebbe essere giustificato un aumento dell'incertezza analitica e quindi una diminuzione del costo dell'analisi. I metodi per modificare

l'incertezza sono discussi nell'Appendice E. In questa fase, tuttavia, è essenziale disporre di informazioni su quale parte generale della procedura di misura stia fornendo il contributo dominante all'incertezza totale, e può essere quindi necessario valutare i singoli effetti. Il vantaggio di un'indagine iniziale dettagliata è che queste informazioni sono già disponibili; lo svantaggio è che tale indagine è costosa e può rivelarsi inutile nel caso in cui l'incertezza sia accettabile. Gli addetti alla pianificazione dovrebbero quindi considerare il livello di dettaglio richiesto in una valutazione dell'incertezza, tenendo conto della possibilità di richiedere informazioni dettagliate per ulteriori sviluppi.

7. Il misurando

- 7.1 Nella discussione che segue, si assume che il misurando sia un valore medio che rappresenta la composizione dell'intero oggetto di campionamento e che il misurando debba essere stimato attraverso un processo di campionamento e analisi. Ciò riguarda la specificazione del misurando (Sezione 5.2) e la definizione dell'oggetto di campionamento (Sezione 4.1).

8. Principi generali per l'esecuzione di studi sull'incertezza di campionamento

- 8.1. Il lavoro analitico dovrebbe essere svolto nell'ambito di un sistema qualità adeguato, che comprenda metodi analitici validati, prove valutative (*proficiency testing*), controllo qualità interno e valutazione esterna, ove appropriato. Le procedure di validazione dovrebbero includere tutte le fasi normalmente svolte in laboratorio (compresi eventuali sottocampionamenti di campioni di prova) ed includere controlli sullo scostamento attraverso l'uso di materiali di riferimento certificati o altri metodi per la stima dello scostamento (*bias*) analitico (14). Si noti che i metodi di valutazione dell'incertezza descritti in questa Guida possono essere applicati anche alla valutazione delle incertezze associate al sottocampionamento.
- 8.2. I laboratori che effettuano l'analisi chimica dovrebbero riportare le stime della concentrazione esattamente come le hanno trovate; in particolare, i valori non devono essere censurati, troncati o riportati come "inferiori a" limite di notifica, ovvero come minori del limite di rivelabilità (LOD) o minori di zero. Nel caso in cui non vengano riportate le osservazioni negative o al di sotto del LOD si avrà una sottostima dell'incertezza.

9. Approccio empirico

9.1 Panoramica

- 9.1.1 L'approccio empirico ("top-down") mira ad ottenere una valutazione affidabile dell'incertezza, senza conoscere necessariamente le singole fonti. Si basa su stime di precisione complessive ottenute sia da prove interne sia da esercizi interlaboratorio. È possibile descrivere il tipo generale di fonte, come gli effetti casuali o sistematici, e suddividerli tra quelli derivanti dal processo di campionamento o dal processo analitico. Le stime dell'entità di ciascuno di questi effetti possono essere effettuate separatamente a partire dalle proprietà dei metodi di misura, come la **precisione di campionamento** (per

gli effetti casuali attribuibili al campionamento) o lo scostamento analitico (per gli effetti sistematici attribuibili all'analisi chimica). Queste stime possono essere combinate per produrre una valutazione dell'incertezza nel risultato di misura. Questo approccio è illustrato nel dettaglio negli esempi A1, A2, A3 e A4.

9.2 Fonti di incertezza

Si può considerare che l'incertezza di misura sia dovuta a quattro fonti generali di errore. Queste quattro fonti sono gli errori casuali e gli errori sistematici attribuibili sia ai metodi di campionamento sia ai metodi di analisi.

9.2.1 Questi errori sono stati tradizionalmente quantificati rispettivamente come la precisione di campionamento, la precisione analitica, lo scostamento dovuto al campionamento e lo scostamento analitico (Tabella 4). Se gli errori derivanti da queste quattro fonti vengono quantificati, singolarmente o combinati, è possibile valutare l'incertezza delle misurazioni ottenute applicando questi metodi. I metodi per valutare l'incertezza associata a tre di questi quattro errori sono già consolidati. La precisione associata alla ripetibilità di campionamento e di analisi può essere stimata mediante la duplicazione di una percentuale (es. 10%) dei campioni e delle rispettive analisi. È possibile aggiungere altri contributi all'incertezza analitica, come la variazione tra giorni e lo scostamento analitico. Questi ulteriori contributi devono essere stimati separatamente. Ad esempio, la variazione tra giorni dovrebbe essere determinata durante la validazione del metodo analitico. Lo scostamento analitico può essere stimato attraverso la misurazione dello scostamento rispetto a materiali di riferimento certificati ben rappresentativi ai campioni da analizzare, ipotizzando che questo rappresenti l'attuale scostamento del materiale di prova, oppure è possibile ottenerlo direttamente dalla validazione del metodo analitico.

Tabella 4. Valutazione dei contributi all'incertezza nell'approccio empirico

Procedimento	Classe di effetto	
	Casuale	Sistematico (scostamento)
Analisi	<i>le analisi in duplicato forniscono la precisione in condizioni di ripetibilità</i>	<i>es. dati di validazione o CRM</i>
Campionamento	<i>Campioni in duplicato</i>	<i>Oggetto di campionamento usato come riferimento, prove valutative di interconfronto tra laboratori /organizzazioni</i>

Quattro classi di effetti che contribuiscono all'incertezza delle misurazioni e metodi per la loro stima.

9.2.2 Le procedure per la stima dello scostamento di campionamento prevedono l'uso di un oggetto di campionamento di riferimento (15, 16) (l'equivalente per il campionamento di un materiale di riferimento). In alternativa, le procedure utilizzano misurazioni provenienti da prove valutative di interconfronto tra laboratori, in cui lo scostamento non previsto dovuto al campionamento e potenzialmente introdotto da ciascun partecipante, viene incluso nella valutazione dell'incertezza sulla base della variabilità totale (17) (Sezione 9.5). Anche se alcune delle componenti dell'incertezza associate agli effetti sistematici possono essere difficili da valutare, la loro stima potrebbe rivelarsi superflua se ci sono evidenze che gli effetti sistematici sono piccoli e ampiamente sotto controllo. Tali evidenze possono essere qualitative, come le conoscenze pregresse della natura fisica e chimica dell'oggetto di campionamento, oppure quantitative, come informazioni, ad esempio da misurazioni precedenti su interi lotti. (Si vedano gli Esempi A3 e A4, Appendice A).

9.3 Modello statistico per la valutazione empirica dell'incertezza

Al fine di progettare metodi sperimentali per la valutazione dell'incertezza attraverso l'approccio empirico è necessario disporre di un modello statistico che descriva la relazione tra i valori misurati e i valori "veri" della concentrazione dell'analita. Questo modello ad effetti casuali prende in considerazione una singola misurazione della concentrazione dell'analita (x), su un campione (composito o singolo), di un particolare oggetto di campionamento:

$$x = X_{true} + \varepsilon_{sampling} + \varepsilon_{analytical}$$

dove X_{true} è il valor vero della concentrazione dell'analita (comunque sia espressa) nell'oggetto di campionamento (cioè equivalente al valore del misurando). $\varepsilon_{sampling}$ è l'errore totale dovuto al campionamento e $\varepsilon_{analytical}$ è l'errore analitico totale.

In un'indagine su un singolo oggetto di campionamento, se le fonti di variazione sono indipendenti, la varianza di misura, σ_{meas}^2 , è data da,

$$\sigma_{meas}^2 = \sigma_{sampling}^2 + \sigma_{analytical}^2$$

dove $\sigma_{sampling}^2$ è la varianza tra i campioni su un oggetto di campionamento (dovuta in gran parte all'eterogeneità dell'analita) e $\sigma_{analytical}^2$ è la varianza tra le analisi su un solo campione.

Se si utilizzano stime statistiche della varianza (s^2) per approssimare questi parametri, si ottiene:

$$s_{meas}^2 = s_{sampling}^2 + s_{analytical}^2$$

L'incertezza tipo (u) può essere valutata utilizzando s_{meas} , ed è quindi data da:

$$u = s_{meas} = \sqrt{s_{sampling}^2 + s_{analytical}^2} \quad \text{Equazione 1}$$

La varianza dovuta alla preparazione fisica del campione può essere inclusa nella varianza di campionamento o espressa come termine separato, se necessario.

Poiché $s_{analytical}$, determinato con l'approccio empirico, è solo la componente di ripetibilità dell'incertezza analitica, s_{meas} può risultare sottostimata. Per maggiori dettagli si rimanda alla sezione 9.4.4.

In un'indagine su diversi oggetti di campionamento, che è raccomandata per la valutazione dell'incertezza di campionamento (Sezione 9.4.2), il modello deve essere esteso a

$$x = X_{true} + \varepsilon_{target} + \varepsilon_{sampling} + \varepsilon_{analytical}$$

dove il termine aggiuntivo ε_{target} rappresenta la variazione di concentrazione tra gli oggetti di campionamento e la sua varianza è $\sigma_{between-target}^2$. Un'opportuna ANOVA genera le stime delle varianze $\sigma_{between-target}^2$, $\sigma_{sampling}^2$ e $\sigma_{analytical}^2$, e l'incertezza viene valutata esattamente come prima, utilizzando l'Equazione 1.

La varianza totale σ_{total}^2 data da

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{between-target}^2 + \sigma_{sampling}^2 + \sigma_{analytical}^2$$

è inoltre un parametro utile per valutare l'idoneità allo scopo; questo argomento verrà ulteriormente discusso nella sezione 16.2. A fini pratici le varianze della popolazione sono sostituite dalle loro stime s^2 per ottenere:

$$s_{total}^2 = s_{between-target}^2 + s_{sampling}^2 + s_{analytical}^2 \quad \text{Equazione 2}$$

9.4 Valutazione empirica dell'incertezza

9.4.1 È possibile applicare quattro tipi di metodi alla valutazione dell'incertezza attraverso l'approccio empirico (Tabella 5). Un quinto metodo (basato sullo studio dei variogrammi) è descritto brevemente nella Sezione 9.6. Il metodo principale descritto più avanti in questa Guida è il “metodo dei duplicati” (#1). Se un operatore che esegue il campionamento utilizza diversi protocolli di campionamento nel Metodo #2, è possibile rilevare eventuali scostamenti tra i protocolli. Se più operatori applicano un unico protocollo (Metodo #3, che equivale a uno studio collaborativo di campionamento - CTS, o test di prestazione del metodo), allora è possibile rilevare scostamenti tra i diversi operatorie includerli nella valutazione dell'incertezza. Se più operatori applicano protocolli diversi, considerati, secondo il loro parere professionale, i più appropriati per l'obiettivo dichiarato, (Metodo #4, che è equivalente a una prova valutativa di campionamento - SPT), allora qualsiasi scostamento dovuto al campionamento introdotto tra i protocolli di campionamento o tra gli operatori può essere rilevato e incluso nella valutazione dell'incertezza. È stato descritto un esempio dettagliato di questo approccio, ma solo con un unico ciclo di SPT (17).

Tabella 5. Quattro metodi empirici per valutare l'incertezza composta, compreso il campionamento

Metodo #	Descrizione del metodo	Operatori (persone)	Protocolli	Componente stimato			
				Campionamento		Analisi	
				Precisione	Scostamento	Precisione	Scostamento
1	dei duplicati	Singolo	Singolo	Sì	No	Sì ³	No ¹
2	Protocolli	Singolo	Multiplo	Tra un protocollo e l'altro		Sì ³	No ¹
3	CTS	Multiplo	Singolo	Tra un operatore e l'altro		Sì	Sì ²
4	SPT	Multiplo	Multiplo	Tra un protocollo e l'altro + tra un operatore e l'altro		Sì	Sì ²

¹ Le informazioni sullo scostamento analitico possono essere ottenute includendo materiali di riferimento certificati nella seduta analitica (si veda l'Esempio A2, Appendice A).

² Lo scostamento analitico è incluso parzialmente o completamente in esercizi collaborativi in cui sono coinvolti più laboratori.

³ In questi approcci, la precisione viene stimata in condizioni di ripetibilità

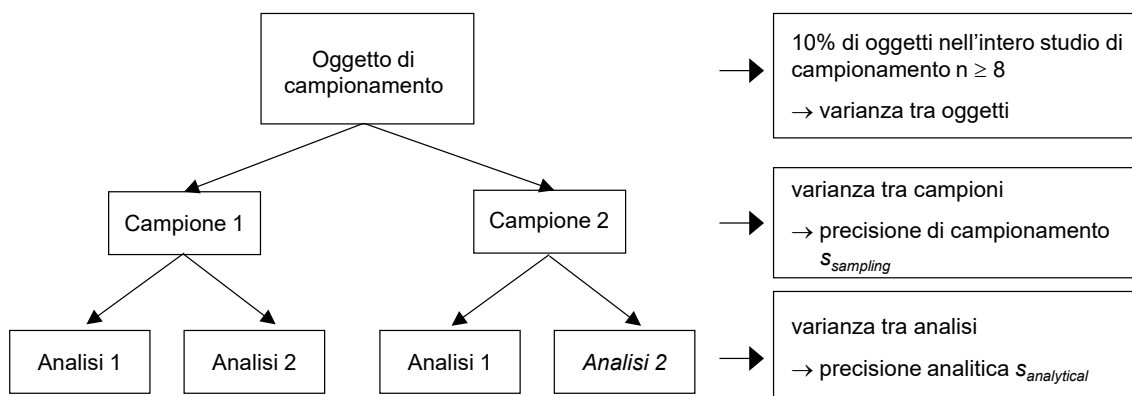
9.4.2 Il metodo dei duplicati è il più semplice e probabilmente il più economicamente vantaggioso dei quattro metodi descritti nella Tabella 5. Si basa su un singolo operatore che duplica una piccola percentuale (cioè il 10%, ma non meno di otto unità) dei campioni primari (18, 19)⁵. Idealmente i duplicati vengono prelevati da almeno otto oggetti di campionamento, selezionati in modo casuale per rappresentare la composizione tipica di tali oggetti di campionamento. Se c'è un solo un oggetto di campionamento, allora è possibile prelevare dallo stesso tutti e otto i duplicati, ma la valutazione dell'incertezza sarà applicabile solo a quell'unico oggetto di campionamento. I duplicati vengono prelevati ripetendo di massima lo stesso protocollo di campionamento, con le variazioni ammesse che riflettano l'ambiguità del protocollo di campionamento e l'effetto dell'eterogeneità su

⁵ È possibile utilizzare un livello di replicazione più elevato, ma la duplicazione è di solito la forma di replica più efficace negli studi di campionamento. È meglio eseguire duplicati da 12 oggetto di campionamento, piuttosto che eseguire triplicati da otto oggetto, ad esempio, poiché, sebbene ogni valutazione dell'incertezza di campionamento ($s_{sampling}$) abbia uno scarto tipo inferiore, la stima si basa su una percentuale minore dell'intera popolazione di oggetto di campionamento, ed è quindi meno rappresentativa. È necessario un numero minimo di otto duplicati per ottenere stime sufficientemente affidabili dell'incertezza (19).

piccola scala dell'analita di interesse sull'implementazione di tale protocollo. Ad esempio, in uno schema a "W" per la raccolta di un campione composito in una campata di lattuga, il punto di partenza iniziale e l'orientamento di "W" viene modificato per duplicato; per una struttura a griglia, nuovamente, vengono modificati il punto di partenza e l'orientamento (Esempio A1, Appendice A). I duplicati sono ottenuti con un unico protocollo di campionamento e da una sola persona (operatore). Entrambi i duplicati sono soggetti a una preparazione fisica che consente di ottenere da ciascuno un campione di prova. Da ciascun campione di prova vengono prelevate due aliquote di prova che vengono analizzate (cioè analisi chimica in duplicato). Questo sistema di campionamento e analisi chimica in duplicato su entrambi i campioni è noto come "schema bilanciato" (Figura 2). Si noti che il metodo dei duplicati non include alcun contributo che deriva dallo scostamento di campionamento, che deve essere trascurabile o stimato separatamente utilizzando, ad esempio, più analisti, protocolli multipli e/o prove valutative di interconfronto tra organizzazioni/laboratori come negli altri tre metodi.

Nota 1: Sebbene il "metodo dei duplicati" venga generalmente descritto in termini di un singolo operatore e (un singolo) protocollo, lo stesso schema può essere usato con diversi operatori ad includere il contributo all'incertezza "tra operatori" (equivalente al Metodo #3).

Nota 2: Uno schema "non bilanciato" più economicamente vantaggioso prevede un'analisi in duplicato su uno solo dei due campioni, ad esempio sul Campione 1 nella Figura 2. Ha lo stesso numero di duplicati di campionamento dello schema bilanciato, ma la metà del numero di duplicati analitici. Ciò riduce del 33% i costi aggiuntivi derivati dall'applicazione di questo metodo allo stesso numero di oggetti di campionamento (20) (Allegato D).



Schema sperimentale bilanciato per la valutazione empirica dell'incertezza (cioè schema annidato - *nested* - a due fattori), utilizzando il "metodo dei duplicati". La rimozione dell'Analisi 2 sul Campione 2 porterebbe allo schema non bilanciato più vantaggioso economicamente (Appendice D, Figura D2(b)), discusso nella precedente Nota 2.

Figura 2. Schema bilanciato

9.4.3 Le porzioni di prova vengono quindi analizzate chimicamente in forma anonima attraverso un metodo analitico appropriato in condizioni di ripetibilità (es. distribuite in modo casuale all'interno di un lotto analitico). Se le valutazioni della parte analitica dell'incertezza di misura sono state effettuate dal laboratorio in modo indipendente, ciò sarà utile per il confronto con le valutazioni effettuate con questo metodo o, se necessario, per l'inclusione separata nel bilancio dell'incertezza (21). La varianza dovuta alla preparazione fisica del

campione può essere inclusa nella varianza di campionamento con una preparazione indipendente su ciascuno dei duplicati del campione. In alternativa, questa varianza può essere stimata separatamente introducendo un ulteriore livello di replicazione nel schema sperimentale (Appendice D).

- 9.4.4** Lo schema bilanciato qui proposto darà solo lo scarto tipo di ripetibilità delle misurazioni analitiche. Per valutare l'altra parte dell'incertezza analitica, occorre tenere conto di altre fonti di incertezza, tra cui le variazioni tra un giorno e l'altro e i potenziali scostamenti di analisi. I limiti di questo approccio sono riportati, insieme a un esempio dettagliato, nella Sezione 6 dell'Esempio A2. Un'alternativa è quella di chiedere al laboratorio che effettua la misura la ripetibilità e l'incertezza di misura, e poi verificare che la ripetibilità ottenuta in questo studio sia simile a quella dichiarata dal laboratorio. In questo caso, possiamo usare l'incertezza di misura data dal laboratorio come u (analitica) (normalmente $U/2$). Laddove la ripetibilità osservata differisca notevolmente dalla valutazione dell'incertezza di misura del laboratorio, è generalmente prudente usare il più alto dei due valori. Una seconda alternativa è quella di utilizzare la stima dello scostamento di analisi ottenuta con i materiali di riferimento certificati simili ai campioni da analizzare contenuti nel *batch* analitico. Questa stima dello scostamento può essere quindi combinata con la ripetibilità per ottenere l'incertezza di misura (1, 22).

9.5 Calcolo dell'incertezza e delle sue componenti

- 9.5.1** La componente casuale dell'incertezza può essere valutata mediante l'analisi della varianza (ANOVA)⁶ o il calcolo dell'intervallo⁷ alle concentrazioni misurate sui campioni duplicati. La valutazione si basa sul modello descritto nella Sezione 9.3, applicato qualunque sia il protocollo di misura utilizzato (con il proprio numero specifico di campioni elementari e di replicati analitici). Sia l'ANOVA sia il calcolo dell'intervallo possono essere utilizzati in unità di concentrazione. Nel caso in cui lo scarto tipo sia approssimativamente proporzionale alla concentrazione, o l'incertezza relativa sia superiore al 20%, i calcoli dovrebbero essere eseguiti dopo la trasformazione logaritmica dei dati. Per informazioni sulla variazione dello scarto tipo rispetto alla concentrazione si rimanda alla Sezione 5.7.

- 9.5.2** I valori di $s_{sampling}$ e $s_{analytical}$ ottenuti dall'ANOVA sono, rispettivamente, stime della precisione di campionamento e della precisione analitica. La componente casuale dell'incertezza di misura si calcola mediante la combinazione di questi due termini (Equazione 1). Per ottenere l'incertezza estesa, questo valore deve essere moltiplicato per un fattore di copertura (k), ad esempio pari a 2 per un livello di fiducia di circa il 95%. L'incertezza estesa (U) viene quindi calcolata utilizzando:

$$U = 2s_{meas} \quad \text{Equazione 3}$$

⁶ Spesso esiste una piccola percentuale (cioè <10%) di valori aberranti nelle distribuzioni di frequenza della variabilità analitica, nel campione e tra campioni. Ciò richiede l'uso di un qualche metodo di riduzione dell'effetto dei valori anomali sull'ANOVA classica, come l'uso di metodi statistici robusti. Ciò fornisce una stima più affidabile delle varianze delle popolazioni sottostanti. Una spiegazione più completa di questi metodi è fornita nell'esempio dettagliato di cui alle Appendici A1 e A2.

⁷ Si veda l'esempio nell'Appendice A3.

U può anche essere espressa in termini relativi rispetto al valore riportato x e in forma percentuale, come incertezza estesa relativa U' ^b:

$$U' = 100 \times \frac{2s_{meas}}{x} \% \quad \text{Equazione 4}$$

L'incertezza relativa è applicabile in maniera più ampia rispetto all'incertezza tipo, in quanto a valori ben al di sopra del limite di rivelabilità analitica (>10 volte) non cambia sensibilmente in funzione della concentrazione. È possibile selezionare altri fattori di copertura a seconda dei casi. Il miglioramento di questa valutazione dell'incertezza con l'inclusione dell'errore sistematico dell'analisi chimica è discusso nell'Esempio A2 dell'Appendice A.

In modo analogo L'incertezza estesa relativa del solo campionamento o della sola analisi può essere espressa come:

$$U'_{sampling} = 100 \times \frac{2s_{sampling}}{x} \%$$

e

$$U'_{analytical} = 100 \times \frac{2s_{analytical}}{x} \%$$

Laddove l'incertezza tipo dichiarata dal laboratorio $u_{analytical}$ sia più grande di $s_{analytical}$, così come determinato dall'ANOVA, sostituendo $s_{analytical}$ con $u_{analytical}$ si ottiene una migliore valutazione dell'incertezza.

9.5.3 L'ANOVA classica presuppone che la distribuzione di frequenza dell'effetto sia approssimativamente normale (cioè gaussiana), ma in alcuni casi è stato dimostrato essere approssimativamente log-normale. In questi casi, si possono calcolare i logaritmi naturali dei valori di misura ed eseguire l'ANOVA su di essi. In questo caso i risultati dell'ANOVA non sono espressi nelle unità originarie di concentrazione dell'analita, ma possono essere utilizzati per calcolare il **fattore di incertezza** tipo ($^F u$) e il fattore di incertezza estesa ($^F U$). Un valore di misura può quindi essere moltiplicato per $^F U$ per calcolare il limite di fiducia superiore dell'intervallo di incertezza, e diviso per $^F U$ per calcolarne quello inferiore. Lo scarto tipo dei valori log_e-trasformati ($s(\ln(x)) = s_G$) può essere utilizzato per calcolare il fattore di incertezza tipo ($^F u$) (23), dove:

$$^F u = \exp(s_G)$$

Il fattore di incertezza estesa ($^F U$) più utile che utilizza $k = 2$ può essere calcolato in due modi, come:

$$^F U = \exp(2s_G) \quad \text{Equazione 5}$$

In alternativa, poiché moltiplicare per k nello spazio-log equivale ad aumentare alla potenza di k nello spazio lineare, cioè $^F U = (^F u)^k$, $^F U$ può anche essere calcolato più semplicemente come:

$$^F U = (^F u)^2$$

Il limite superiore di fiducia dell'intervallo di incertezza estesa è calcolato moltiplicando la concentrazione misurata (x) per $^F U$ ed il limite inferiore di fiducia come x diviso per $^F U$.

^b NdT Si sono adottate le notazioni u' e U' , rispettivamente per l'incertezza tipo relativa e l'incertezza estesa relativa, per mantenere la coerenza con il testo inglese. Tuttavia, i simboli normati nella GUM (2) sono rispettivamente u_{rel} e U_{rel} .

Questo intervallo di fiducia non è quindi simmetrico rispetto al valore misurato nell'usuale spazio di concentrazione lineare.

L'incertezza relativa u' , espressa come frazione, può essere calcolata da:

$$u' = \sqrt{\exp(s_G^2) - 1}$$

che, per valori piccoli di u' , (es. $< 0,2$) corrisponde approssimativamente a s_G .

Un esempio dettagliato del calcolo di FU è riportato nell'Esempio A2 dell'Appendice A.

- 9.5.4** Poiché l'incertezza di molti sistemi di misura è dominata dall'eterogeneità all'interno dell'oggetto di campionamento, l'uso del metodo più semplice, quello dei duplicati, spesso fornisce un valore ragionevolmente affidabile dell'incertezza. Gli studi sui sistemi ambientali hanno dimostrato che gli effetti tra operatori e tra protocolli sono spesso molto più piccoli di quelli causati dall'eterogeneità (24). Ulteriori informazioni sulla scelta del metodo più efficace per la valutazione dell'incertezza sono fornite nella Sezione 1. Esempi di applicazioni del metodo dei duplicati sono riportati negli esempi A1 e A2 dell'Appendice A.
- 9.5.5** Il metodo dei duplicati applicato ad un particolare oggetto di campionamento, oltre a fornire una singola valutazione iniziale dell'incertezza di uno specifico protocollo di campionamento, consente, quando applicato di routine, anche il monitoraggio della qualità del campionamento in corso (Sezione 13). In questo caso si è in grado di tenere conto dell'effetto sull'incertezza dovuto a cambiamenti nell'eterogeneità dell'oggetto di campionamento tra diverse applicazioni dello stesso protocollo di campionamento. È quindi possibile ottenere una evidenza quantitativa della qualità del campionamento, invece che basarsi esclusivamente sul presupposto che i campioni siano rappresentativi, se prelevati con un protocollo corretto.

9.6 Metodi empirici alternativi per la valutazione dell'incertezza

- 9.6.1** È stato suggerito (25) e dimostrato (26) che la variografia rappresenta un ulteriore metodo empirico per la valutazione dell'incertezza di misura a partire dalle fonti combinate di campionamento e analisi. Questo metodo è particolarmente utile in situazioni in cui vi è una variazione spaziale e/o temporale su larga scala della concentrazione dell'analita, che può essere quantificata e modellizzata, ad esempio nella geochimica delle rocce e del suolo, e nel controllo delle emissioni (es. acque reflue), quando siano prelevati grandi numeri ($n > 100$) di campioni uniformemente distribuiti. Ulteriori indicazioni sui principi e le applicazioni della variografia per questo scopo, con un esempio, si possono trovare in (8).

10. Approccio di modellizzazione

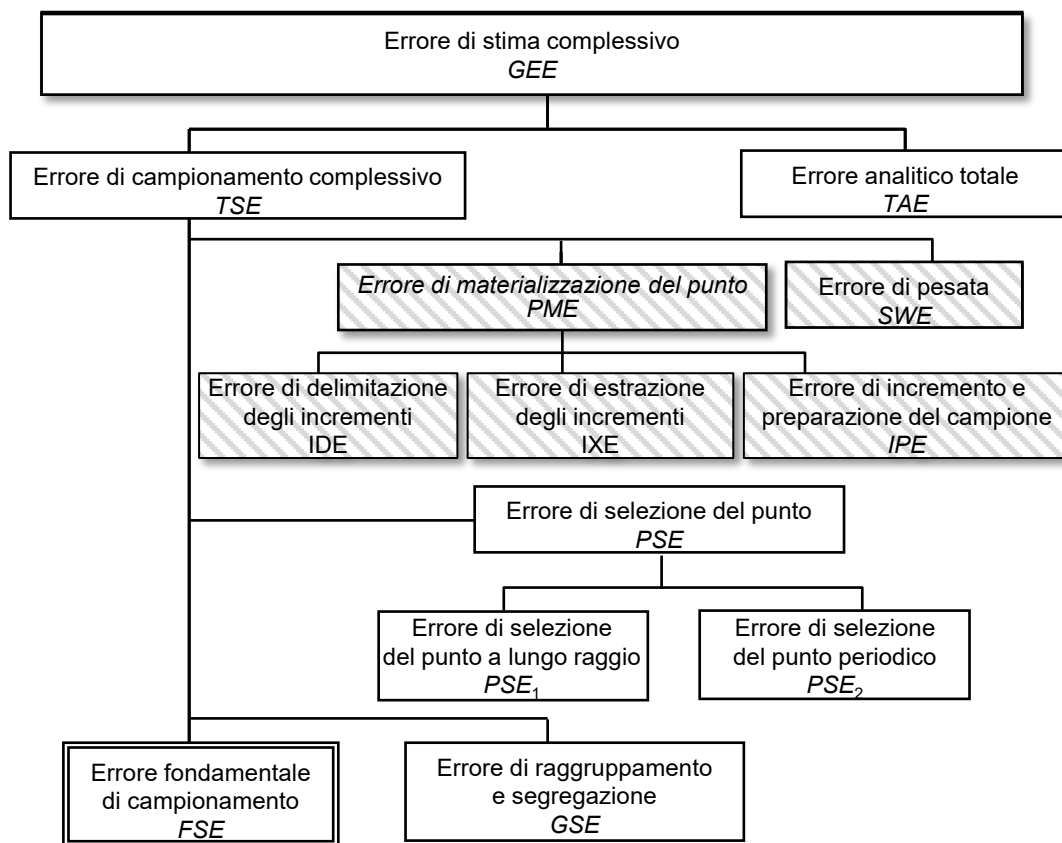
10.1 Modellizzazione causa-effetto

- 10.1.1** L'approccio di modellizzazione, spesso noto in termini informali come "*bottom-up*", è stato descritto per i metodi di misura in generale (2) e applicato alle misurazioni analitiche (1). Inizialmente identifica tutte le fonti di incertezza, quantifica i contributi di ciascuna fonte ed infine combina tutti i contributi, come bilancio, per dare una valutazione dell'incertezza tipo composta. Nel processo, il metodo di misura viene separato in tutte le sue singole fasi. Questo può assumere l'utile forma di diagramma di causa-effetto o a "liscia di pesce" (1). L'incertezza di misura generata da ciascuna di queste fasi viene valutata in modo

indipendente, sia empiricamente sia con altri metodi. L'incertezza composta viene quindi calcolata combinando l'incertezza di tutte le fasi con metodi appropriati. Questo approccio è già consolidato per i metodi analitici (1), ma solo più di recente è stato applicato al processo di campionamento (25, 27). Per i sistemi particellari, la teoria del campionamento utilizza un approccio simile per identificare sette tipi di errori di campionamento. Uno di questi errori (fondamentale) è stimato utilizzando un'equazione basata su una conoscenza dettagliata delle singole particelle oggetto di campionamento, come discusso nella sezione successiva e nell'Esempio A5 dell'Appendice A.

10.2 Teoria del campionamento per la valutazione dell'incertezza

10.2.1 La teoria del campionamento è stata proposta come metodo appropriato per la valutazione dell'incertezza attribuibile al campionamento (28). Questo approccio si basa sull'uso di un modello teorico, come quello di Gy. Pierre Gy ha sviluppato una teoria del campionamento completa descritta in molte pubblicazioni (6, 13, 29-32). La Figura 3 mostra la classificazione degli errori di campionamento proposta da Gy.



$$GEE = TSE + TAE$$

$$TSE = (PSE + FSE + GSE) + (IDE + IXE + IPE) + SWE$$

* gli errori dovuti a un campionamento non corretto sono indicati da riquadri con sfondo grigio chiaro a righe trasversali e sono esclusi dalle valutazioni dell'incertezza

Figura 3. Classificazione degli errori di campionamento secondo la teoria del campionamento di Gy

La maggior parte degli errori di campionamento, ad eccezione degli errori nella preparazione, sono dovuti all'eterogeneità del materiale, che può essere divisa in due classi: 1) eterogeneità della composizione (CH), e 2) eterogeneità della distribuzione (DH). Entrambi i tipi di eterogeneità possono essere definiti matematicamente e stimati sperimentalmente. L'eterogeneità della composizione si riferisce al fatto che tutti i materiali naturali sono eterogenei, cioè sono costituiti da diversi tipi di particelle (molecole, ioni, grani). Usando questa terminologia, una distribuzione viene definita "eterogenea" se le particelle non sono distribuite in modo casuale nell'oggetto di campionamento (o lotto) oggetto di indagine.

- 10.2.2** La classificazione degli errori di campionamento costituisce un quadro logico e utile per la redazione e la verifica delle procedure di campionamento. Gli errori considerati fondamentali per la valutazione dell'incertezza (es. FSE nella Figura 3) vengono discussi qui di seguito, altri (SWE, PSE e GSE) nell'Appendice C.
- 10.2.3** L'errore di determinazione totale, che Gy definisce errore di stima complessivo (GEE), è la somma dell'errore di campionamento complessivo (TSE) e dell'errore analitico totale (TAE). I componenti del TSE possono essere suddivisi in due gruppi principali: 1) errori da campionamento non corretto, 2) errori da campionamento corretto. Alcuni errori da campionamento non corretto derivano da quelli che la GUM (2) definisce errori grossolani, e come tali sarebbero esclusi dalle valutazioni dell'incertezza. Gli errori da campionamento corretto si verificano nell'ambito di buone pratiche e possono essere inclusi all'interno delle valutazioni dell'incertezza secondo l'approccio della GUM (2).
- 10.2.4** Gli *errori da campionamento non corretto* sono attribuibili ad apparecchiature e procedure di campionamento che non seguono le regole di correttezza del campionamento definite nella teoria del campionamento. Nella Figura 3 questi errori sono riportati nei riquadri con sfondo grigio. L'errore di delimitazione degli incrementi (IDE) è un errore che viene generato se la forma del campione non è corretta. Ad esempio, in un processo a flusso il campione corretto è una sezione completa di uguale spessore prelevata attraverso il flusso. Il dispositivo di campionamento dovrebbe essere progettato in modo da poter estrarre il profilo del campione previsto (cioè tutti i componenti hanno le stesse possibilità di finire nel campione). In caso contrario si genera un errore di estrazione del campione o dell'incremento (IXE). Gli errori di preparazione del campione (IPE) presentano diverse cause potenziali elencate nella Tabella 2, due delle quali sono escluse dal calcolo in quanto considerate errori grossolani in base alla definizione della GUM (2).
- 10.2.5** Gli errori da campionamento non corretto hanno in comune le seguenti proprietà: 1) creano scostamenti di campionamento e aumentano la varianza totale in modo imprevedibile, 2) sono circostanziali e, pertanto, ogni tentativo di stimarli sperimentalmente in genere non è utile perché costoso e poiché i risultati non possono essere generalizzati. Il modo corretto per trattarli è quello di minimizzare o eliminare questi errori attraverso un attento controllo delle apparecchiature e delle procedure, attraverso la sostituzione dei dispositivi e delle procedure strutturalmente non corretti con quelli che seguono le regole di correttezza del campionamento, e mediante una sufficiente formazione del personale addetto al campionamento. Solo se questa parte tecnica viene eseguita correttamente, la parte teorica della valutazione dell'incertezza avrà un valore predittivo.
- 10.2.6** Gli **errori da campionamento corretto** sono riportati nella parte inferiore della Figura 3. Quando gli errori da campionamento non corretto vengono eliminati, quelli da campionamento corretto possono essere modellizzati e utilizzati per valutare l'incertezza

del campionamento. L'errore di campionamento fondamentale è tra i più importanti e sarà considerato qui di seguito; gli altri sono discussi nell'Appendice C2.

10.2.7 L'errore di campionamento fondamentale (FSE) è l'errore minimo di una procedura di campionamento ideale. Dipende essenzialmente dal numero di particelle critiche nei campioni (con "particella critica" si intende quella che contiene l'analita). Per gas e liquidi omogenei è molto piccolo, ma per solidi, polveri e materiali particellari, specialmente a basse concentrazioni di particelle critiche, l'errore fondamentale può essere molto grande. Se il lotto da campionare può essere trattato come un oggetto unidimensionale, si possono utilizzare modelli di errore di campionamento fondamentale per valutare l'incertezza di campionamento. Se il lotto non può essere trattato come un oggetto unidimensionale, quando si stima la varianza dei campioni primari si deve tenere conto almeno dell'errore di selezione del punto. Se la preparazione del campione e la riduzione delle dimensioni tramite ripartizione vengono eseguite correttamente, è possibile utilizzare modelli di errore di campionamento fondamentale per la stima delle componenti di varianza generate da questi passaggi. Se il valore atteso del numero di particelle critiche nel campione può essere stimato facilmente in funzione delle dimensioni del campione, la distribuzione di Poisson o la distribuzione binomiale possono essere utilizzate come modelli di campionamento per valutare l'incertezza del campione. Nella maggior parte dei casi si può utilizzare il modello di errore di campionamento fondamentale.

10.2.8 Se il materiale da campionare è costituito da particelle con forme e distribuzioni dimensionali diverse è difficile stimare il numero di particelle critiche nel campione. È possibile utilizzare un'equazione per stimare la varianza relativa dell'errore di campionamento fondamentale:

$$\sigma_r^2 = C d^3 \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) \tag{Equazione 6}$$

dove

$$\sigma_r = \frac{\sigma_a}{\sigma_L} = \text{scarto tipo relativo dell'errore di campionamento fondamentale}$$

$$\sigma_a = \text{scarto tipo assoluto (in unità di concentrazione)}$$

$$\sigma_L = \text{concentrazione media nel lotto}$$

$$d = \text{dimensione caratteristica della particella} = \text{limite superiore del 95\% della distribuzione dimensionale}$$

$$M_s = \text{dimensione del campione}$$

$$M_L = \text{dimensione del lotto}$$

C è una costante di campionamento che dipende dalle proprietà del materiale campionato; C è il prodotto di quattro parametri:

$$C = fg\beta c \tag{Equazione 7}$$

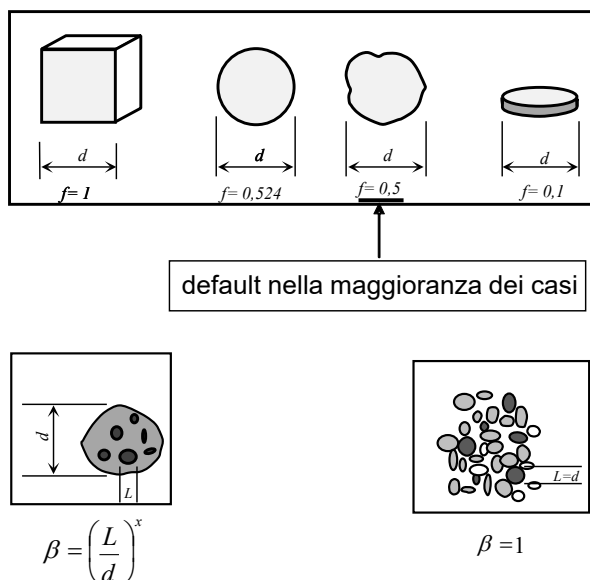
$$f = \text{fattore di forma (vedi Figura 4)}$$

$$g = \text{fattore di distribuzione dimensionale (} g = 0,25 \text{ per una distribuzione dimensionale ampia e } g = 1 \text{ per dimensioni uniformi delle particelle)}$$

- β = fattore di liberazione (vedi Figura 4). Per materiali in cui le particelle sono completamente libere $\beta = 1$. Per il materiale con particelle non libere si utilizza un'equazione empirica $\beta = \left(\frac{L}{d}\right)^x$, per la quale sono stati suggeriti valori di x compresi tra 0,5 e 1,5.
- c = fattore di composizione, può essere stimato se le proprietà del materiale necessarie sono disponibili utilizzando

$$c = \frac{\left(1 - \frac{a_L}{\alpha}\right)^2}{\frac{a_L}{\alpha}} \rho_c + \left(1 - \frac{a_L}{\alpha}\right) \rho_m \tag{Equazione 8}$$

Qui a_L è la concentrazione media del lotto, α la concentrazione dell'analita nelle particelle critiche, ρ_c la densità delle particelle critiche e ρ_m la densità della matrice o delle particelle di diluente. Per una descrizione più completa di questi termini consultare (29).



Il fattore di forma f delle particelle (parte superiore) ed il fattore di liberazione β per il materiale non liberato (in basso a sinistra) e per il materiale liberato (in basso a destra). L è la dimensione di liberazione delle particelle critiche.

Figura 4. Stima dei fattori per l'errore di campionamento fondamentale

10.2.9 Se le proprietà del materiale non sono disponibili e sono difficili da stimare, la costante di campionamento C può sempre essere stimata sperimentalmente. I materiali di riferimento certificati, ad esempio, costituiscono un gruppo speciale di materiali per i quali la costante di campionamento può essere stimata a partire dai dati esistenti.

10.2.10 Un esempio di come il modello di errore di campionamento fondamentale può essere utilizzato nella pratica è fornito nell'Esempio A5, Appendice A.

PARTE 4. Problematiche gestionali

11. Responsabilità per la qualità del campionamento

11.1 Le implicazioni del considerare il campionamento come parte integrante del processo di misura sono di vasta portata e comprendono problemi di natura gestionale. Il rigore applicato nella valutazione e nel miglioramento della qualità delle attività svolte in un laboratorio di analisi dovrebbe essere applicato allo stesso modo anche alle procedure di campionamento. La responsabilità per la qualità dell'intero processo di misura dovrebbe in ultima analisi ricadere su un'unica organizzazione, inoltre, le responsabilità delle diverse parti del processo devono essere definite. Analogamente, un unico ente dovrebbe assumersi la responsabilità di valutare l'incertezza di misura sulla base delle informazioni fornite da tutti i partecipanti del processo. Questa organizzazione può, quindi, informare tutti i partecipanti dei contributi derivanti dalle fasi principali della procedura di misura.

12. Scelta dell'approccio per la valutazione dell'incertezza

12.1 Ciascuno degli approcci, empirico (*top-down*) e di modellizzazione (*bottom-up*) ha i propri vantaggi a seconda delle circostanze, che dovrebbero essere prese in considerazione nella scelta dell'approccio da utilizzare per una determinata attività di campionamento.

- L'approccio empirico include tutte le fonti di incertezza, senza che sia necessario conoscere in anticipo la loro natura. Ad esempio, si può applicare direttamente a particolari contaminanti e alla mineralogia presente in un sito geologico. I calcoli non richiedono alcuna conoscenza pregressa della natura del materiale (es. granulometria, speciazione dell'analita, grado di eterogeneità). Questo approccio è relativamente veloce e semplice da applicare nella pratica (soprattutto per il "metodo dei duplicati"). Sono disponibili almeno quattro opzioni per consentire stime via via più accurate (e più costose) dell'incertezza, a seconda dei casi (Tabella 5). Alcuni di questi metodi possono includere l'errore sistematico (es. lo scostamento di campionamento) nell'ambito della valutazione dell'incertezza. Le prove valutative di campionamento e gli oggetti di campionamento di riferimento sono ancora nelle prime fasi di sviluppo ma si dimostrano già considerevolmente promettenti per questa applicazione (17).
- Uno degli svantaggi dell'approccio empirico è che non tutte le singole componenti dell'incertezza sono necessariamente quantificate (sebbene questa informazione possa essere valutata approssimativamente). Questo approccio non si basa su un modello teorico di campionamento di un sistema particellare, ma ciò può rappresentare un vantaggio nelle applicazioni con materiali che non si presentano sotto questa forma (es. gassosi, liquidi, biota). L'approccio empirico fornisce solo un valore approssimativo dell'incertezza, che si presume sia costante nell'intero oggetto di campionamento, ma questo vale anche per l'approccio di modellizzazione. Valori estremi nelle misurazioni replicate possono portare ad una sovrastima del valore dell'incertezza, che non risulta rappresentativa per la maggior parte delle misurazioni. Tuttavia, questo effetto può essere minimizzato con l'uso di metodi statistici robusti (33) (Sezione 6 degli Esempi A1 e A2).

- Il vantaggio principale dell’approccio di modellizzazione è che permette di identificare facilmente la maggiore fonte d’incertezza, se presente nel modello. Tale approccio fornisce un metodo trasparente che mostra quali componenti dell’incertezza sono state considerate nel calcolo dell’incertezza. Infine, laddove siano disponibili informazioni preliminari, gli approcci di modellizzazione possono essere meno costosi rispetto a studi sperimentali approfonditi.
- Uno degli svantaggi dell’approccio di modellizzazione è che le previsioni teoriche dell’incertezza possono richiedere misurazioni preliminari dettagliate della mineralogia, della granulometria e della speciazione degli analiti del materiale da campionare (es. il terreno), e di come queste variano all’interno dell’oggetto di campionamento. Si devono quindi fare ipotesi sulla composizione del materiale (es. mineralogia, granulometria e speciazione degli analiti). L’approccio di modellizzazione che utilizza la teoria del campionamento richiede stime o ipotesi su otto tipi di errori di campionamento e su come questi possano variare nell’oggetto di campionamento. Sia l’approccio teorico sia quello empirico possono essere relativamente dispendiosi in termini di tempo e quindi costosi da implementare.
- Le stime generiche possono essere troppo generali e non riflettere le circostanze specifiche di un particolare oggetto di campionamento. Inoltre, non tutte le fonti d’incertezza potrebbero essere identificate e questo può portare a sottostimare l’incertezza totale.

A conti fatti, quindi, i metodi empirici tendono ad essere maggiormente applicabili ad un’ampia tipologia di materiali e non dipendono così pesantemente dalla conoscenza a priori del sistema o di tutte le fonti di incertezza. Ciò li rende meno dispendiosi in termini di tempo e quindi meno costosi da applicare, fattore che assume particolare rilievo per le prove singole occasionali su diversi oggetti di campionamento. Gli approcci di modellizzazione, invece, inducono ad una valutazione più dettagliata delle singole fonti di incertezza conosciute e sono più appropriati quando si sviluppa uno schema di campionamento a lungo termine per una applicazione specifica e ben caratterizzata.

13. Controllo qualità del campionamento

13.1 Relazione tra validazione e controllo qualità

13.1.1 Definita un’incertezza che renda le misurazioni adatte allo scopo, si può procedere a valutare se le procedure di campionamento e di analisi individuate soddisfano tale scopo. A tal fine sono necessari due strumenti di valutazione: la validazione e il controllo qualità continuativo.

13.1.2 La validazione comprende una stima iniziale delle componenti di incertezza determinate nelle condizioni che ci si aspetta si presentino nell’uso di routine delle procedure. La validazione può essere effettuata per il metodo di campionamento in generale (“validazione iniziale”) o in modo specifico per il sito, per il metodo utilizzato “in campo” sull’oggetto di campionamento individuato (“validazione in campo”). La “validazione iniziale” viene utilizzata quando il campionamento viene effettuato in una singola campagna (campionamento puntuale, ad es. indagine svolta presso un sito contaminato) mentre la “validazione in campo” viene ripetuta a intervalli di tempo (campionamento ripetuto, ad es. campionamento delle acque reflue, temporale o proporzionale alla portata). In breve, la validazione mostra cosa si può ottenere e, ove ciò sia conforme ai requisiti di idoneità allo scopo, dimostra che le procedure si possono ritenere adeguate all’uso di routine.

13.1.3 La sola validazione non può tuttavia garantire che i risultati di routine siano effettivamente idonei allo scopo. Le condizioni di routine o quelle specifiche del sito possono differire, sia sistematicamente sia occasionalmente, da quelle predominanti durante la validazione. Ciò è particolarmente vero, per il campionamento, dove la componente maggiore dell'incertezza spesso deriva dall'eterogeneità dell'oggetto di campionamento, ovvero quando il grado di eterogeneità può variare notevolmente da un oggetto di campionamento all'altro. Questo vale anche quando un metodo di campionamento viene applicato in siti diversi. Queste circostanze sottolineano la necessità di un controllo di qualità interno continuo che includa il campionamento, per garantire che le condizioni predominanti durante la validazione (e quindi l'incertezza attesa per i risultati) siano ancora applicabili ogni volta che vengono eseguite le procedure di campionamento e di analisi. L'uso combinato della validazione e del controllo di qualità è mostrato nella Tabella 6.

Tabella 6. Illustrazione dell'uso combinato della validazione e del controllo della qualità del campionamento

	Un metodo utilizzato in molti siti	Un metodo utilizzato ripetutamente in un sito
Validazione	“Validazione iniziale”: fornisce dati generici sulle prestazioni	“Validazione in campo”: fornisce dati sulle prestazioni per l'oggetto di campionamento specifico
Controllo qualità	Controllo qualità approfondito con verifica specifica per il sito dei dati generici sulle prestazioni	Controllo qualità puntuale che verifica la coerenza dei dati prestazionali nel tempo

13.1.4 Al momento, la necessità di un controllo di qualità interno del campionamento non è ancora largamente riconosciuta e i metodi per la sua realizzazione non sono ancora ben definiti, tranne che in alcuni settori specializzati come le prospezioni geochimiche (34). Per alcune matrici di campionamenti ambientali vengono forniti suggerimenti specifici sul controllo di qualità del campionamento in (35). Tuttavia, non sono presi in considerazione nuovi principi; i principi del controllo di qualità interno dell'analisi sono applicabili al campionamento in forma semplificata (16, 36, 37). Inoltre, i metodi utilizzati nella validazione sono applicabili, con un certo grado di semplificazione, al controllo di qualità interno. La semplificazione è motivata dal fatto che la validazione deve fornire una buona valutazione dell'incertezza, mentre il controllo di qualità deve semplicemente dimostrare la coerenza, nello spazio e nel tempo, rispetto all'incertezza ottenuta al momento della validazione.

13.2 Metodologie per il controllo di qualità interno del campionamento

13.2.1 Il controllo di qualità interno si focalizza quasi esclusivamente sull'aspetto della precisione. Infatti, è difficile affrontare lo scostamento nella validazione ed è quasi impossibile farlo nel controllo di qualità interno. Un “oggetto di campionamento di riferimento”, l'equivalente concettuale di un materiale di riferimento certificato nel campionamento (15), non è quasi mai disponibile. Oltretutto, non è detto che sia utile: interessa sapere se è possibile ottenere risultati adeguati sui singoli oggetti di

campionamento, piuttosto che ottenere risultati non affetti da scostamento e riproducibili su un oggetto di riferimento che potrebbe non essere rappresentativo.

- 13.2.2** Lo strumento principale è ricorrere a prove ripetute. Questo si esegue prelevando come minimo due campioni da ogni oggetto di campionamento mediante la ripetizione completa (e opportunamente randomizzata) del protocollo di campionamento. Ogni campione viene analizzato una volta e viene calcolata la differenza tra i risultati $D = |x_1 - x_2|$. Se gli scarti tipo di ripetibilità validati relativi al campionamento e all'analisi sono $s_{r,s}$ e $s_{r,a}$ rispettivamente, lo scarto tipo di ripetibilità composto è

$$s_{r,meas} = \sqrt{s_{r,s}^2 + s_{r,a}^2}$$

Di conseguenza, è possibile costruire una carta di controllo con intervallo unilaterale e un limite di controllo (ad un intervallo di fiducia del 95%) di $2,83 s_{r,meas}$ e un limite di azione (ad un intervallo di fiducia del 99%) di $3,69 s_{r,meas}$ (37) (Figura 5). Un valore fuori controllo di D (differenza tra i risultati) indica la necessità di un riesame in quanto indice di una situazione potenzialmente non idonea allo scopo. Tale esito non è conclusivo e potrebbe infatti trattarsi di un problema nel campionamento o nell'analisi; l'eventuale problema analitico dovrebbe essere rilevato con le normali procedure di controllo qualità.

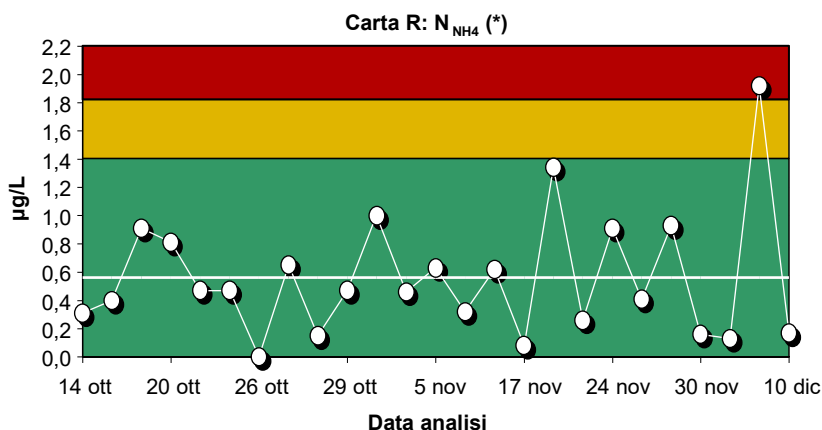


Figura 5. Esempio di carta R per il controllo qualità del campionamento

(*) Per la costruzione di questa carta R si veda la guida Nordtest (37).

- 13.2.3** I dati del controllo qualità possono essere usati anche per aggiornare la precisione del metodo di campionamento, già ottenuta nella fase di validazione, usando gli stessi approcci, l'ANOVA o la differenza relativa.
- 13.2.4** In alcuni casi, i costi aggiuntivi del campionamento in duplicato possono essere eliminati utilizzando il metodo SAD (*Split Absolute Difference*) in cui il numero previsto di incrementi che formano il campione viene suddiviso in modo casuale in due sottoinsiemi di uguali dimensioni, ciascuno dei quali viene processato e analizzato separatamente (38, 39). La differenza tra tali risultati ha un'incertezza di $\sqrt{4u_s^2 + 2u_a^2}$ se si mantengono le condizioni applicate nella validazione. Anche questa differenza potrebbe essere utilizzata per definire un limite di azione in una carta di controllo unilaterale.

14. Riportare e interpretare l'incertezza

14.1 Introduzione

14.1.1 Nei rapporti di prova è fondamentale assicurarsi di specificare in modo completo quale misurando viene riportato. In particolare, è importante indicare chiaramente se il risultato e la sua incertezza si riferiscono a una singola porzione di prova, a un campione di laboratorio, a un intero oggetto di campionamento (es. un materiale sfuso) o a una serie di oggetti di campionamento. Utilizzando i principi della GUM (2) e delle precedenti Guide Eurachem/CITAC (es. (1)), l'incertezza sarà inizialmente valutata sotto forma di un'incertezza tipo, u , che tiene in considerazione tutti gli effetti che potrebbero ragionevolmente influenzare il risultato. L'incertezza può essere indicata in tale forma senza modifiche. Tuttavia, è spesso opportuno riportarla in altre forme per offrire un maggiore livello di fiducia o una più ampia applicabilità. È essenziale indicare eventuali aspetti che possono aver limitato la valutazione dell'incertezza, come l'esclusione dello scostamento dovuto al campionamento o altri effetti che possono essere stati trascurati. Nei paragrafi seguenti sono descritte le problematiche più importanti e fornite alcune indicazioni sulla loro interpretazione.

14.2 Incertezza estesa, U

14.2.1 L'incertezza tipo u applicata ad un risultato nella forma $x \pm u$ e associata ad una distribuzione normale, descrive un intervallo che comprende solo il 68% circa dell'area della distribuzione. Questo di solito indica che c'è una probabilità di circa il 32% che il valore del misurando cada al di fuori di questo intervallo. Tale livello di fiducia è considerato insufficiente per la maggior parte delle applicazioni pratiche. È quindi prassi applicare all'incertezza tipo un moltiplicatore adeguato, in modo che l'intervallo indicato comprenda una parte maggiore della dispersione. Convenzionalmente, questo moltiplicatore, di solito definito k , è denominato "fattore di copertura", e il prodotto $ku=U$ è denominato "incertezza estesa".

14.2.2 I criteri per la scelta di k sono discussi in modo molto approfondito in altre pubblicazioni (1, 2). In breve, i principi chiave sono:

- k dovrebbe essere scelto in modo tale da rappresentare un intervallo di fiducia approssimativo per quella distribuzione specifica.
- Qualora sia noto che può essere applicata una data distribuzione, allora si usa quella. In alternativa, si può considerare ragionevole assumere una distribuzione normale quando i contributi dominanti all'incertezza sono tutti normalmente distribuiti o vi sono diversi contributi approssimativamente uguali derivanti da distribuzioni arbitrarie. Con tale ipotesi, k si basa generalmente sul valore della t di Student per un adeguato livello di fiducia (nel caso bilaterale) e il numero di gradi di libertà.
- Nell'approccio di modellizzazione, il numero di gradi di libertà deriva formalmente dai gradi di libertà associati ai contributi delle incertezze secondo una formula pubblicata (1, 2), o approssimato in base al numero di gradi di libertà per il contributo dominante (1). Più comunemente, si assume che il numero di gradi di libertà sia sufficientemente grande da giustificare una scelta di $k = 2$ per un livello di fiducia di circa il 95%.

Per la maggior parte degli scopi pratici, $k = 2$ è considerato accettabile, e talvolta è obbligatorio (40). Tuttavia, quando si riporta l'incertezza estesa, è importante indicare il valore di k utilizzato e il livello di fiducia approssimativo che tale valore di k implica.

14.3 Dichiarazioni di incertezza relativa

14.3.1 Spesso si riscontra che l'incertezza tipo associata al campionamento aumenta in modo approssimativamente proporzionale al valore del risultato. In queste circostanze, è spesso più pratico riportare l'incertezza in forma relativa, come ad esempio uno scarto tipo relativo u / \bar{x} oppure un intervallo percentuale utilizzando l'Equazione 4 (es. $\pm 10\%$). Il valore relativo riportato, si basa di solito su una valutazione dell'incertezza per uno o più risultati rappresentativi, ma è applicabile in un intervallo di valori di concentrazione più ampio.

14.3.2 È importante non fare semplicemente un'estrapolazione dello scarto tipo relativo fino alla concentrazione zero, poiché normalmente a livelli molto bassi l'incertezza non scompare completamente e l'ipotesi della proporzionalità non è più valida. Approcci più generali a queste situazioni possono essere, in alternativa, o specificare un intervallo di concentrazione nel quale applicare il valore di incertezza relativa (37) o esprimere l'incertezza come funzione della concentrazione (1, 10). Alcuni esempi che illustrano il calcolo e l'espressione dell'incertezza sono riportati nell'Appendice A. Alcuni di questi calcolano l'incertezza nelle unità di concentrazione originali (Esempi A1 e A2) mentre altri la calcolano usando l'incertezza relativa (Esempi A3 e A6), anche se in tutti gli esempi alla fine l'incertezza viene espressa in forma relativa.

14.4 Fattore di incertezza

Come spiegato nella sezione 9.5.3 (23), è talvolta più appropriato esprimere l'incertezza di misura come fattore di incertezza estesa ($^F U$). Ciò si verifica quando la distribuzione di frequenza dell'effetto è approssimativamente log-normale, il che non è raro in presenza di valori elevati di incertezza di campionamento.

14.5 Contributi all'incertezza

È necessario specificare le fasi precise che sono incluse in ogni contributo all'incertezza di misura. È possibile quantificare alcune componenti specifiche dell'incertezza di misura, ma la metodologia richiesta dipende dal metodo di valutazione utilizzato, dai dettagli dello schema sperimentale e dalla persona a cui sono destinate le informazioni. Ad esempio, lo schema sperimentale della Figura 2 fornirà stime separate di due componenti chiamate "campionamento" e "analisi". Esaminando i dettagli di questa particolare attuazione dello schema sperimentale, appare evidente che l'incertezza derivante dalla preparazione fisica del campione è inclusa nella voce generale di "campionamento", mentre quella derivante dalla preparazione chimica è inclusa nella voce "analisi". Se necessario, è possibile inserire un ulteriore livello di duplicazione della preparazione fisica all'interno del disegno sperimentale per stimare il contributo separato introdotto da quella particolare fase (22). Quando l'incertezza di campionamento è espressa come fattore di incertezza (nel dominio logaritmico) e l'incertezza analitica come incertezza relativa (nel dominio lineare) è possibile combinare insieme queste due componenti (21). Un primo approccio consiste nel calcolare ed esprimere sia le componenti di incertezza analitica sia quelle

di campionamento nel dominio logaritmico, come mostrato nell'Esempio A2. Un secondo approccio consiste nel supporre, per la componente analitica, che l'incertezza tipo relativa ($u'_{\text{analytical}}$) sia approssimativamente uguale allo scarto tipo dei logaritmi naturali ($s_{G,\text{analytical}}$). Questa è un'approssimazione accettabile quando $s'_{\text{analytical}} < 0.2$, come di solito accade. Le due componenti possono essere quindi sommate come varianze nello spazio logaritmico, come nel primo approccio. Le fasi precise che sono incluse in ogni contributo all'incertezza di misura devono essere documentate, indipendentemente dal modo in cui vengano valutate. Per gli utenti meno esperti di misurazioni analitiche, è più indicato riportare un valore per l'intera incertezza di misura, specificando quali fonti sono state considerate.

14.6 Applicabilità delle valutazioni dell'incertezza

Facendo riferimento alla discussione sulla specificazione del misurando (Sezione 5.2), nei rapporti di prova è fondamentale assicurarsi di specificare in modo completo quale misurando viene riportato. Come osservato nella sezione 14.1.1, è importante, in particolare, indicare chiaramente se il risultato e la sua incertezza si riferiscono a una singola porzione di prova, a un campione di laboratorio, a un intero oggetto di campionamento o a una serie di oggetti di campionamento. A differenza delle valutazioni dell'incertezza per le misurazioni analitiche, è molto probabile che lo stesso protocollo di campionamento generi misurazioni con diversi livelli di incertezza associata al campionamento se applicato a un nuovo oggetto di campionamento. Saranno necessarie nuove valutazioni dell'incertezza per oggetti di campionamento sostanzialmente diversi, soprattutto quando vi è motivo di supporre che il grado di eterogeneità sia cambiato.

14.7 Uso dell'incertezza nel confronto dei risultati con i limiti

Spesso i risultati vengono confrontati con tolleranze o limiti di legge per valutare la conformità a un requisito. Nel fare tali confronti, è importante tenere conto dell'incertezza. Una discussione completa al riguardo non rientra nello scopo della presente Guida; una discussione più dettagliata si può trovare nei riferimenti (1) e (41). I principi fondamentali sono:

- stabilire se la decisione riguarda una dichiarazione di conformità, una dichiarazione di non conformità o un approccio basato sul “rischio condiviso” e definire un livello di fiducia adeguato.
- per la dichiarazione di conformità, il risultato e il suo intervallo di incertezza devono rientrare interamente nell'intervallo permesso.
- per la dichiarazione di non conformità, il risultato e il suo intervallo di incertezza devono essere interamente al di fuori dell'intervallo permesso.
- per gli approcci basati sul rischio condiviso, l'intervallo di accettabilità per i risultati di misura deve essere stabilito a partire dall'intervallo permesso, correggendolo in modo da fornire una specifica probabilità di percentuali di falsi positivi e falsi negativi. Il riferimento (42) fornisce informazioni utili su come procedere.

Per scopi di legge è importante consultare le specifiche disposizioni legislative applicabili, poiché attualmente nessuna linea guida generale può includere tutti i casi. Ad esempio, generalmente è considerato troppo rischioso “accettare” un materiale che non sia stato dimostrato conforme, imponendo in pratica l'approccio della dichiarazione di conformità; tuttavia, nella maggior parte dei paesi, un procedimento penale richiede una chiara dichiarazione di non conformità e in queste circostanze (es. procedimenti penali basati sul contenuto di alcol nel sangue) è prassi normale acquisire l'evidenza della non conformità con livelli di fiducia elevati.

15. Costi della valutazione dell'incertezza associata al campionamento

15.1 Appare logico confrontare i costi totali della validazione e del controllo qualità del campionamento con i costi che deriverebbero da decisioni errate basate su valutazioni inadeguate dell'incertezza. È noto, infatti, che le attività inerenti alla valutazione dell'incertezza del campionamento aumenteranno i costi complessivi della misurazione. Ad esempio, l'applicazione del metodo dei duplicati può aumentare il costo del campionamento fino al 10% e quello dell'analisi del 30% (cioè sono necessarie tre analisi aggiuntive per applicare lo schema bilanciato al 10% degli oggetti di campionamento). Tuttavia, questo aumento dei costi può essere giustificato, dalle informazioni supplementari ottenute e dalla riduzione delle potenziali perdite causate da decisioni errate, prese senza conoscere l'incertezza del campionamento (Sezione 16).

Nota: è possibile eseguire un più economico schema sperimentale non bilanciato, in cui solo uno dei campioni duplicati viene analizzato due volte, a condizione che venga eseguito un trattamento statistico adeguato (Appendice D) (20).

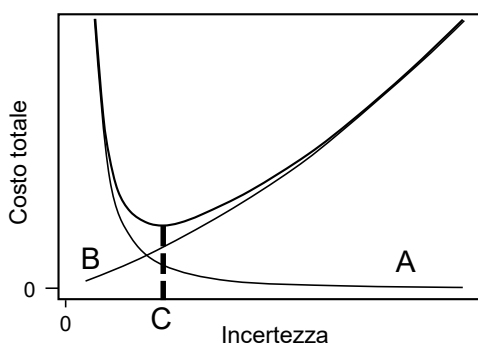
15.2 È più difficile valutare i costi generali degli altri metodi di valutazione dell'incertezza del campionamento. Le attività di interconfronto fra laboratori sul campionamento richiedono la partecipazione di almeno otto diversi partecipanti per ottenere un'affidabilità accettabile (17); è quindi probabile che le spese risultino notevolmente superiori a quelle per il metodo dei duplicati.

I metodi di modellizzazione richiedono informazioni dettagliate sul materiale da campionare. Per i materiali che sono relativamente simili in molti lotti, tali informazioni possono essere generalmente applicabili, rendendo quindi questo approccio più conveniente dal punto di vista economico rispetto ai metodi empirici che richiedono un numero maggiore di misurazioni aggiuntive per ogni lotto. Questa discussione deve pertanto considerare, per una data combinazione protocollo/materiale, quale impegno sia necessario per la valutazione dell'incertezza nella validazione preliminare, e quanto questo valore debba essere costantemente monitorato e/o aggiornato attraverso un piano continuativo di controllo qualità del campionamento (Sezione 1). Anche in questi casi appare logico confrontare i costi totali della validazione e del controllo qualità del campionamento con i costi che deriverebbero da decisioni errate basate su valutazioni inadeguate dell'incertezza.

16. Valutazione dell'idoneità allo scopo delle misurazioni mediante l'incertezza

16.1 Un'adeguata comprensione dell'incertezza attribuibile al campionamento deve essere incorporata nella prospettiva più ampia dell'idoneità allo scopo. Per la definizione dei criteri di idoneità allo scopo sono stati suggeriti tre approcci. Il primo approccio consiste nel fissare un limite, considerato accettabile, al valore massimo dell'incertezza (cioè l'**incertezza obiettivo**) (43, 44). Questo approccio è stato applicato ampiamente nel settore analitico, dove è stata applicata un'incertezza obiettivo relativa (es. 10%). Il problema di questo approccio è che non si riferisce necessariamente allo scopo per il quale l'utente richiede la misurazione.

- 16.2** Il secondo approccio consiste nel confrontare la varianza generata dalla misurazione (campionamento e analisi) con la varianza delle misurazioni tra i diversi oggetti di campionamento. Vi sono molte situazioni in cui l'obiettivo delle misurazioni è quello di confrontare le concentrazioni tra i diversi oggetti di campionamento, come ad esempio nella prospezione mineraria in cui l'obiettivo è quello di individuare un oggetto di campionamento con una concentrazione significativamente più alta di un elemento di interesse (es. l'oro). Un'applicazione di questo approccio, ad esempio, stabilisce il criterio dell'idoneità allo scopo in modo che la varianza di misura non contribuisca per oltre il 20% alla varianza totale (definita nell'Equazione 2) (45).
- 16.3** Il terzo approccio, quello applicabile in maniera più generale, per la valutazione dell'idoneità allo scopo delle misurazioni, è considerare l'effetto della misurazione sul suo fine ultimo. Ogni misurazione analitica è effettuata per poter prendere una decisione, che può essere corretta o errata. Una decisione errata comporta costi aggiuntivi ed è più probabile prendere decisioni errate se l'incertezza è maggiore. Si consideri, ad esempio, la produzione di un materiale rispetto alla specifica di un livello massimo accettabile di un'impurezza.⁸ Ogni lotto di materiale viene analizzato per determinare il livello di impurezza. Un "falso positivo" fa sì che il lotto di materiale venga scartato o rilavorato inutilmente per ridurre il livello di impurezza apparentemente inaccettabile. Un "falso negativo" fa sì che venga consegnato al cliente un lotto difettoso, una situazione che potrebbe comportare un risarcimento economico. Entrambe queste situazioni hanno maggiori probabilità di verificarsi se l'incertezza è maggiore. Ciò sembra suggerire che la misurazione dovrebbe essere effettuata in modo tale che l'incertezza sia la più piccola che si possa ottenere. Tuttavia, la riduzione dell'incertezza di un risultato di misura implica un'impennata dei costi. In questi casi, quando la variazione casuale è la componente dominante dell'incertezza, si può utilmente applicare la regola che il costo di una misurazione è inversamente proporzionale al quadrato dell'incertezza; una riduzione dell'incertezza di un fattore pari a 2 richiede un aumento della spesa di un fattore pari a 4.
- 16.4** Il costo reale associato ad una decisione è la somma dei costi di misura e dei costi aggiuntivi causati da decisioni errate. Da ciò si deduce che questa somma ha un valore minimo ad un dato livello di incertezza (Figura 6) che rappresenta l'incertezza idonea allo scopo.



La curva A mostra i costi di misura. La curva B mostra i costi derivanti da decisioni errate. La somma di queste due curve (indicata dalla curva superiore) mostra un valore minimo al punto C, che è l'incertezza che può essere considerata idonea allo scopo.

Figura 6. Andamento schematico dei costi in funzione dell'incertezza di misura

⁸ Questo concetto è applicabile anche alle situazioni in cui la specifica per i materiali si riferisce a concentrazioni minime di analita, nel qual caso sono applicabili i termini "falsa conformità" e "falsa non conformità".

- 16.5** Anche la ripartizione ottimale delle risorse tra campionamento e analisi implica una valutazione dei costi. Anche sulla base di considerazioni elementari (escludendo i costi) si deduce che le incertezze di campionamento e analisi dovrebbero essere approssimativamente equilibrate. Ad esempio, se le incertezze di campionamento e analisi sono rispettivamente di 10 e 3 unità, l'incertezza totale di misura è $\sqrt{10^2 + 3^2} = 10,4$. Difficilmente l'incertezza totale è influenzata da una riduzione dell'incertezza dell'analisi: ad esempio, se questa si riduce a 1 unità, l'incertezza totale diventa $\sqrt{10^2 + 1^2} = 10,05$, chiaramente un cambiamento irrilevante. Un approccio più sofisticato prende in considerazione i diversi costi di analisi e campionamento. Se i costi unitari di campionamento e analisi sono A e B per lo stesso livello specifico di incertezza, il rapporto ottimale di incertezza di campionamento u_{sampling} rispetto all'incertezza analitica $u_{\text{analytical}}$ è dato da

$$\frac{u_{\text{sampling}}}{u_{\text{analytical}}} = \left(\frac{A}{B}\right)^{1/4}$$

Questo rapporto fornisce la spesa minima per una data incertezza totale

$$\sqrt{u_{\text{sampling}}^2 + u_{\text{analytical}}^2}$$

o, in alternativa, l'incertezza minima per una data spesa (46).

I metodi per modificare l'incertezza di campionamento sono discussi nell'Appendice E, anche se non sempre è possibile o necessario operare al "costo totale minimo".

17. Implicazioni per la pianificazione delle strategie di campionamento e di misura

17.1 Perizie e consulenze

Come indicato nella Sezione 4, i processi di campionamento e analisi coprono una serie di attività. Le diverse parti del processo sono spesso assegnate a persone diverse, che possono avere una conoscenza molto diversa degli obiettivi e, cosa più importante, una diversa conoscenza dell'effetto delle diverse parti del processo. In generale, tutti i soggetti coinvolti avranno una buona conoscenza di alcune parti del processo, ma pochi saranno in grado di fornire consigli sull'intero processo. È quindi importante che gli addetti alla pianificazione del campionamento coinvolgano in questa attività, ove possibile, i chimici analitici e i tecnici esperti di campionamento. È prudente, nella maggior parte dei casi, coinvolgere anche esperti di statistica (si veda sotto). I responsabili delle decisioni (cioè i responsabili aziendali e coloro che agiscono sui risultati delle attività di campionamento) dovrebbero essere coinvolti nella pianificazione di nuove attività; inoltre, quando un protocollo è destinato ad essere usato nel contesto di regolamenti, sarebbe opportuno consultare anche le autorità regolatorie.

Sebbene i principi di questa Guida siano ampiamente applicabili, la consulenza di esperti in ambito statistico è sempre preziosa e dovrebbe essere considerata essenziale in alcune circostanze, ad esempio:

- quando le distribuzioni di frequenza osservate o previste non sono normali, ad esempio quando i risultati contengono più del 10% di valori aberranti (*outlier*) o quando i risultati mostrano distribuzioni marcatamente asimmetriche;

- quando ci sono serie conseguenze economiche o sociali che dipendono da una valutazione affidabile dell'incertezza;
- quando sono necessari intervalli di fiducia per le valutazioni dell'incertezza o, per piani di campionamento più complessi, per i risultati di misura;
- quando la strategia di campionamento è più complessa del semplice campionamento casuale con misurazioni replicate, ad esempio nell'implementazione del campionamento stratificato.

17.2 Come evitare lo scostamento di campionamento

I metodi descritti in questa Guida sono idonei a stabilire la variabilità del campionamento, ma solo con i metodi più complessi si possono iniziare a valutare le incertezze associate a possibili scostamenti di campionamento. Per questo motivo, occorre prestare particolare attenzione a ridurre al minimo le potenziali fonti di scostamento. Queste includono possibili scostamenti associati al campionamento differenziale dovuto alla dimensione delle particelle, alla densità o alla portata; scostamenti nella selezione dei punti di campionamento; l'effetto di diverse apparecchiature di campionamento, ecc. Sarebbe opportuno cercare competenze specifiche nella metodologia di campionamento, a meno che non si dimostri che un determinato protocollo di campionamento sia in grado di controllare adeguatamente o di definire, in modo completo, tali fattori.

17.3 Pianificazione per la valutazione dell'incertezza

Gli esercizi di campionamento dovrebbero sempre prevedere almeno alcune misurazioni e campioni replicati per valutare l'incertezza dei risultati.

17.4 Criteri di idoneità allo scopo

La pianificazione dovrebbe iniziare idealmente con la definizione di chiari criteri di idoneità allo scopo, tenendo conto dei relativi costi e delle incertezze di campionamento e analisi, laddove siano noti o possano ragionevolmente essere determinati in anticipo. La Sezione 16 fornisce indicazioni su come ottimizzare l'impegno analitico e di campionamento.

17.5 Utilizzo di dati di validazione precedenti

Le principali incertezze associate alle misurazioni analitiche sono spesso valutate o durante o sulla base della validazione del metodo analitico, valutazione che viene effettuata prima di mettere in pratica il metodo. Di conseguenza è necessario considerare se la variabilità riscontrata come parte dell'esperimento di campionamento debba sostituire l'incertezza di misura analitica, valutata utilizzando informazioni precedenti, oppure fornire informazioni aggiuntive o semplicemente servire come suo controllo. Nel considerare questa problematica, va notato che raramente la variabilità osservata durante una serie relativamente breve di analisi è sufficiente come valutazione dell'incertezza. Generalmente gli studi a lungo termine sono più affidabili. Di conseguenza, è più sicuro fare affidamento su dati di validazione pregressi, a meno che la variazione osservata non sia significativamente più elevata.

Le incertezze associate alla variabilità del campionamento possono essere valutate esse stesse in anticipo, in particolare quando si intenda pianificare e applicare un programma di

campionamento a lungo termine. In queste circostanze, di solito è prudente ottenere una valutazione iniziale dell'incertezza di campionamento e poi continuare lo studio per verificare che la valutazione dell'incertezza sia ancora valida, ad esempio applicando i principi del controllo qualità interno, come discusso nella Sezione 13.

17.6 Accettabilità dell'incertezza di campionamento

Prima di riportare i risultati di misurazione, si dovrebbe valutare se essi siano accettabili e conformi agli obiettivi di qualità per l'incertezza compresa la componente del campionamento, stabiliti prima delle misurazioni, presumibilmente sulla base dei criteri di idoneità allo scopo.

17.7 Valutazione dell'incertezza per le misurazioni in campo e in situ

È stato dimostrato che il “metodo dei duplicati” nella valutazione empirica dell'incertezza può essere applicato alle misurazioni che vengono effettuate sia in campo (47) sia *in situ* (48) (cioè senza rimuovere una porzione di prova). È applicabile alle misurazioni *in situ* effettuate sia al livello di macro (cm) che di micro (μm) scala (49). Vi sono tuttavia ancora alcuni aspetti in sospeso riguardanti le misurazioni *in situ*. Ad esempio, per quanto riguarda i terreni, non è chiaro se ci si debba aspettare che le misurazioni *in situ* e le misurazioni in laboratorio corrispondenti siano comparabili, dato che una porzione di prova per le misurazioni in laboratorio potrebbe essere stata essiccata, setacciata o comunque alterata.

Tale trattamento può chiaramente influenzare l'apparente “scostamento” tra le misurazioni in laboratorio e quelle *in situ*, e a sua volta influisce sulla valutazione dell'incertezza. Un problema simile si verifica nella specifica applicazione alle misurazioni *in situ* della radioattività, dove le misurazioni di laboratorio sono di solito effettuate su una porzione di prova molto più piccola di quella interessata dalla misurazione *in situ* dei raggi gamma (50).

APPENDICE A. Esempi

Introduzione

Il modo più efficace per spiegare le metodologie descritte nel testo principale di questa Guida è quello di mostrare alcuni esempi pratici.

Questi esempi non intendono, tuttavia, essere esaustivi per tutte le circostanze, bensì mostrare come i principi generali possano essere applicati a una varietà di situazioni in diversi settori. Fra questi, troviamo il settore alimentare (produzione e vendita al dettaglio), i mangimi e l'ambiente (suolo e acqua).

Gli esempi sono tutti strutturati utilizzando lo stesso formato, in modo da facilitarne la comprensione e la comparabilità.

Nota: per consentire la verifica dei calcoli, questi esempi riportano un numero di cifre maggiore di quello che normalmente verrebbe utilizzato per l'incertezza di misura. In pratica, non è utile indicare più di due cifre significative nell'espressione dell'incertezza di misura (1) (paragrafo 9.5.1).

Esempio A1

Nitrato in lattuga coltivata in serra

Misurando				Stima dell'incertezza		
Analita / Tecnica	Unità	Settore/ Matrice	Oggetto/i di campionamento	Scopo	Schema	Statistica applicata
Nitrato/Estrazione con acqua calda e determinazione tramite HPLC	mg kg ⁻¹ come ricevuto	Alimenti/ Lattuga	1 campata della serra	Incertezza di campionamento, analitica e totale	Empirico - metodo dei duplicati	ANOVA robusta sui valori di concentrazione

1. Scopo

Valutare l'incertezza di misura e i contributi del campionamento e dell'analisi, per il monitoraggio di routine della lattuga coltivata in serra attraverso un protocollo di campionamento standard.

2. Scenario e oggetto di campionamento

Il nitrato è essenziale per la salute delle piante; tuttavia, il consumo di livelli elevati di nitrato desta preoccupazioni per la salute dell'uomo. Le concentrazioni di nitrato nella lattuga sono regolarmente monitorate in conformità alla normativa UE. Le stime di concentrazione sono effettuate per ogni "campata della serra" fino a 20.000 cespi di lattuga, e il risultato per ogni campata utilizzato singolarmente per valutare la conformità con il Regolamento corrispondente. L'oggetto di campionamento è quindi costituito da ogni campata della serra piuttosto che da singoli cespi di lattuga. Al fine di effettuare un confronto affidabile delle concentrazioni di nitrati misurate rispetto al limite regolamentare europeo (51) (4500 mg kg⁻¹), è auspicabile una valutazione dell'incertezza di misura.

3. Protocollo di campionamento

Il protocollo accettato a questo scopo specifica che un campione composito viene preparato a partire da 10 cespi di lattuga raccolti da ogni "campata" di lattuga (52). I cespi di lattuga sono stati selezionati nella campata in esame seguendo un percorso a forma di W o di pentagono. Questo protocollo è stato applicato a tutte le campate, indipendentemente dalle dimensioni. I campioni sono stati prelevati al mattino e trasportati al laboratorio di analisi all'interno di borse frigo per arrivare entro 24 ore dal campionamento.

4. Schema di studio - metodo dei duplicati (Sezione 9.4.2)

Sono stati selezionati un minimo di otto oggetti di campionamento (campate) da includere nel protocollo di valutazione dell'incertezza. Da ognuna di queste campate è stato prelevato un secondo campione da 10 cespi (S2) in aggiunta al campione di routine (S1). Questo campione in duplicato è stato prelevato in modo da rappresentare la variazione che potrebbe verificarsi a causa delle ambiguità nel protocollo di campionamento, ad esempio il posizionamento dell'origine dello schema a W e il suo orientamento.

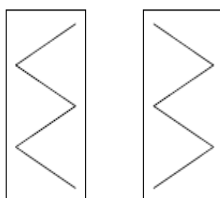


Figura A1.1. Esempio del "metodo dei duplicati".

Utilizzando lo schema a W come esempio, il protocollo stabilisce il disegno ma non la posizione o l'orientamento.

La "W" può iniziare indifferentemente a sinistra o a destra. Vengono presi dieci cespi lungo la linea della W per creare un campione composito di un oggetto di campionamento.

5. Campionamento e analisi in laboratorio

I campioni primari sono stati congelati alla ricezione in laboratorio. Un cespo di lattuga (incremento) per ogni campione composito di 10 cespi è stato tagliato in quattro quarti uguali di cui due sono stati conservati. L'operazione è stata ripetuta per ciascuno dei 10 incrementi del campione. I 20 quarti risultanti sono stati messi in un omogeneizzatore Hobart e tritati per formare un campione composito. Da questo sono state prelevate due porzioni di prova (10 g). Ciascuna porzione di prova è stata estratta con acqua calda e la concentrazione di nitrato è stata determinata mediante HPLC (rivelatore UV). I campioni di controllo qualità (recupero da campione addizionato - *spike*) sono stati analizzati contemporaneamente ai campioni reali. Non è stato riscontrato alcun scostamento significativo di analisi e quindi non è stata considerata necessaria alcuna correzione per lo scostamento per i dati risultanti. I valori di misura originari usati per la valutazione dell'incertezza sono stati opportunamente arrotondati, e non vi è stata alcuna eliminazione di valori inferiori a zero o al limite di rivelabilità.

6. Risultati

Le migliori stime della concentrazione di nitrato in ciascuna degli otto punti oggetto di campionamento sono riportate nella Tabella A1.1.

Tabella A1.1. Misurazioni della concentrazione (mg kg^{-1}) di nitrato negli otto campioni in duplicato. I campioni in duplicato sono denominati S1 e S2. Allo stesso modo, le analisi in duplicato sono denominate A1 e A2. Quindi, DS1A2 (valore 4754 mg kg^{-1}) è l'analisi 2, dal campione 1 dell'oggetto di campionamento D

Oggetto di campionamento	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A	3898	4139	4466	4693
B	3910	3993	4201	4126
C	5708	5903	4061	3782
D	5028	4754	5450	5416
E	4640	4401	4248	4191
F	5182	5023	4662	4839
G	3028	3224	3023	2901
H	3966	4283	4131	3788

Prima di applicare i metodi statistici è utile esaminare i dati per accertare i livelli generali di variabilità. La differenza di concentrazione dei duplicati analitici (es. BS1A1 e BS1A2) è generalmente entro 300 mg kg^{-1} , il che suggerisce una precisione analitica inferiore al 10%. I valori di concentrazione dei duplicati del campione (es. DS1 e DS2) concordano meno bene tra loro, ma in genere differiscono meno del 20%.

Tuttavia, l'oggetto di campionamento C mostra una differenza maggiore, suggerendo un valore aberrante (*outlier*).

La quantificazione della componente casuale dell'incertezza di misura e di due delle sue componenti principali (campionamento e analisi) è stata effettuata utilizzando un'analisi della varianza robusta a misure ripetute (RANOVA (53), Appendice C3) con risultati riportati in Figura A1.2. L'ANOVA robusta è stata utilizzata poiché in questo ambiente relativamente ben controllato gli oggetti di campionamento con valori aberranti (*outlier*) sono considerati come probabili anomalie, piuttosto che come riflesso delle statistiche delle popolazioni sottostanti, e come accorgimento contro i valori analitici aberranti.

Nota: non si dovrebbero utilizzare metodi robusti quando i valori aberranti sono effettivamente parte della popolazione degli incrementi o degli oggetti di campionamento, a meno che non vi siano distribuzioni non-normali per parte della struttura di errore ipotizzata (33, 23).

RISULTATI DELL'ANOVA CLASSICA

Media = 4345,5625				
Scarto tipo (totale) = 774,5296				
Somma dei quadrati = 12577113 4471511 351320				
	Tra oggetti	Campionamento	Analisi	
Scarto tipo	556,2804	518,16089	148,18063	
Variazione percentuale	51,583582	44,756204	3,6602174	
RISULTATI DELL'ANOVA ROBUSTA				
Media = 4408,3237				
Scarto tipo (totale) = 670,57617				
	Tra oggetti	Campionamento	Analisi	Misura
Scarto tipo	565,39868	319,04834	167,94308	360,5506
% della varianza totale	71,090791	22,636889	6,2723172	28,909209
Incertezza estesa relativa (% con un livello di fiducia del 95%)	-	14,474814	7,6193626	16,357719

Il risultato dell'ANOVA per i dati generati da uno schema sperimentale bilanciato ($n = 8$, Tabella A1.1). Ai fini comparativi vengono fornite valutazioni di entrambi i tipi di analisi. Le stime dello scarto tipo sono calcolate "tra oggetti" ($s_{between-target}$), "intra oggetto" ($s_{sampling}$) e "intra analisi chimica" ($s_{analytical}$). I risultati sono espressi nelle stesse unità di concentrazione dei dati in ingresso (cioè $mg\ kg^{-1}$ in questo caso).

Figura A1.2. Risultati dell'ANOVA classica e dell'ANOVA robusta sui dati della Tabella A1.1

Estraendo le stime robuste da tale analisi statistica si ottiene:

$$s_{sampling} = 319,05\ mg\ kg^{-1}$$

$$s_{analytical} = 167,94\ mg\ kg^{-1}$$

L'equazione 1 (Sezione 9.3) può essere utilizzata per calcolare:

$$s_{meas} = \sqrt{s_{sampling}^2 + s_{analytical}^2} = 360,55\ mg\ kg^{-1}$$

Tale valore può essere usato come stima della componente casuale dell'incertezza tipo (u).

L'incertezza estesa relativa è data dall'Equazione 4 (Sezione 9.5) come:

$$U_{meas} = 2 * 100 * 360,55 / 4408 = 16,4\% \text{ (del valore di concentrazione)}$$

Per il solo campionamento, l'incertezza estesa relativa (componente casuale) è ottenuta in modo simile:

$$U_{sampling} = 2 * 100 * 319,05 / 4408 = 14,5\%$$

Ai fini comparativi, l'incertezza estesa per il contributo analitico (componente casuale) è data da:

$$U_{analytical} = 2 * 100 * 167,94 / 4408 = 7,6\%$$

Questo valore è inferiore ai limiti normali stabiliti nell'ambito del controllo di qualità analitico interno (es. 10%).

Le stime analitiche di recupero non sono risultate statisticamente diverse dal 100% di recupero (cioè non è stato rilevato alcun scostamento di analisi). In questo esempio, quindi, non si è tenuto conto dell'incertezza associata allo scostamento di analisi.

7. Commenti

Questa valutazione dell'incertezza non include alcuna stima del possibile scostamento di campionamento.

8. Valutazione dell'idoneità allo scopo di queste misurazioni

Il criterio di idoneità allo scopo utilizzato inizialmente è quello basato sulla percentuale di varianza totale (Sezione 16.2). Quando si utilizza l'ANOVA robusta, il programma calcola quanto la varianza tra oggetti, intra-oggetto (o intra campioni) e la varianza analitica contribuiscono (in percentuale) alla varianza totale (Figura A1.2). Per questo studio sul nitrato nella lattuga il contributo massimo alla varianza totale è dato dalla variabilità tra oggetti (71,1%). Combinando il campionamento (22,6%) e i contributi analitici (6,3%) è chiaro che il procedimento di misura combinato contribuisce al 28,9% della varianza totale. Questo è di poco superiore al valore ideale del 20%. Il campionamento è il fattore dominante, responsabile del 78,2% della varianza di misura.

L'idoneità allo scopo può anche essere valutata utilizzando la metodologia dell'incertezza ottimizzata (OU). Questo metodo affronta la valutazione dell'idoneità allo scopo con considerazioni di tipo economico (Sezione 16.3) (54). In questo caso si può dimostrare che per raggiungere l'idoneità allo scopo è necessario un aumento da un campione composito da 10 cespi a un campione composito da 40 cespi (Appendice E) (55).

9. Espressione dei risultati e loro interpretazione

Per ogni campata di lattuga (oggetto di campionamento), la concentrazione di nitrato del campione composito da 10 cespi viene confrontata con il valore di soglia (4500 mg kg⁻¹). Ogni valore di concentrazione di nitrato dovrebbe essere indicato con l'incertezza di misura (16,4% del valore misurato) Tabella A1.2. L'ipotesi che ogni oggetto di campionamento superi o meno un valore di soglia, in base alla sua misurazione e all'incertezza associata, dipende dalla formulazione dell'apposito regolamento (42).

10. Riassunto

Incertezza di misura		
Campionamento	Analisi	Totale
14,5%	7,6%	16,4%

Tabella A1.2. Concentrazione di nitrato (mg kg⁻¹) in ogni oggetto di campionamento con la rispettiva incertezza di misura

Oggetto di campionamento	S1A1	Incertezza estesa
A	3898	639,3
B	3910	641,2
C	5708	936,1
D	5028	824,6
E	4640	761,0
F	5182	849,8
G	3028	496,6
H	3966	650,4

Le concentrazioni di nitrato associate a S1A1 (campione di routine) sono indicate con l'incertezza di misura associata (calcolata da $U = 16,4\%$). Ad esempio, l'oggetto di campionamento F ha un valore del misurando (o valore vero) compreso tra 4332 mg kg⁻¹ e 6032 mg kg⁻¹.

Esempio A2

Piombo nello strato superficiale di un terreno contaminato

Misurando				Valutazione dell'incertezza		
Analita / Tecnica	Unità	Settore/ Matrice	Oggetto/i di campionamento	Scopo	Schema	Statistica applicata
Piombo totale /ICP-AES	mg kg ⁻¹ sul secco	Ambiente/Strato superficiale di terreno	100 oggetti - ciascuno di area 30 m x 30 m, con profondità di 0-150 mm	Incertezza di campionamento, analitica e totale. Fattore di incertezza	Empirico - metodo dei duplicati	ANOVA robusta sui valori di concentrazione e ANOVA classica dopo la trasformazione in logaritmi

1. Scopo

Valutare l'incertezza di misura e i contributi del campionamento e dell'analisi, in ciascuno dei 100 diversi oggetti di campionamento nello stesso sito, utilizzando un protocollo di campionamento comune.

2. Scenario e oggetto di campionamento

È stata effettuata un'indagine su un sito di 9 ettari, nell'ambito della valutazione del terreno per un potenziale sviluppo edilizio (56). L'analita più importante per la valutazione del rischio per la salute umana è risultato essere il piombo. Al fine di confrontare la concentrazione di piombo nel terreno con il limite di legge nazionale di allora (450 mg kg⁻¹), è stato necessario determinare la concentrazione di piombo e valutare l'incertezza di misura per ciascuno dei 100 oggetti di campionamento.

3. Protocollo di campionamento

Attraverso l'utilizzo di una trivella manuale (diametro 25 mm) sono stati prelevati cento campioni di strato superficiale di terreno (profondità nominale 0-150 mm) in 100 punti. Tali punti sono stati distribuiti su una griglia regolare con una distanza tra i campioni di 30 m (Tabella A2.1), pertanto ognuno di essi intende rappresentare un'area di 30 m per 30 m. La mappatura è stata condotta con un metro a nastro e una bussola.

4. Schema di studio - metodo dei duplicati (Sezione 9.4.2)

Dieci campioni (cioè il 10% del numero totale), ubicati in punti selezionati in modo casuale, sono stati campionati in duplicato utilizzando lo schema bilanciato (Figura 2). I campioni in duplicato sono stati prelevati ad una distanza di 3 m dal campione originale, in direzione casuale. In questo modo si intende rappresentare l'ambiguità del protocollo di campionamento, l'incertezza nella localizzazione degli oggetti di campionamento (ad esempio l'errore di mappatura) e anche l'effetto dell'eterogeneità, su piccola scala, sulla concentrazione all'interno dell'oggetto specifico. Sei materiali di riferimento certificati (CRM) in matrice suolo sono stati selezionati per l'analisi al fine di stimare lo scostamento analitico su un intervallo di concentrazione.

5. Campionamento e analisi in laboratorio

I campioni primari sono stati essiccati in forno per una notte a 60°C, disaggregati, setacciati per rimuovere le particelle con una granulometria naturale superiore a 2 mm (in base alla definizione di terreno).

I campioni setacciati (<2 mm) sono stati tutti macinati (95% < 100 µm) e miscelati. Porzioni di prova di 0,25 g sono state prelevate per essere disciolte con acido nitrico e acido perclorico, prima della determinazione del piombo tramite ICP-AES (57). Le misurazioni sono state sottoposte a un controllo di qualità analitico completo (CQA) e corrette per le concentrazioni del bianco reagente, laddove questi valori erano statisticamente diversi da zero. I valori di misura originali usati per la valutazione dell'incertezza non sono stati arrotondati, e non vi è stata alcuna eliminazione di valori inferiori a zero o al limite di rivelabilità.

6. Risultati

6.1 Valutazione iniziale dell'incertezza relativa

Le migliori stime della concentrazione di piombo in ciascuno dei 100 oggetti sono riportate secondo la griglia di campionamento (Tabella A2.1).

Tabella A2.1. Concentrazioni di piombo (mg kg⁻¹) misurate in ogni oggetto di campionamento, indicato dalle coordinate utilizzate per una griglia regolare con una distanza tra i campioni di 30 m (56)

Fila	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	474	287	250	338	212	458	713	125	77	168
2	378	3590	260	152	197	711	165	69	206	126
3	327	197	240	159	327	264	105	137	131	102
4	787	207	197	87	254	1840	78	102	71	107
5	395	165	188	344	314	302	284	89	87	83
6	453	371	155	462	258	245	237	173	152	83
7	72	470	194	82.5	162	441	199	326	290	164
8	71	101	108	521	218	327	540	132	258	246
9	72	188	104	463	482	228	135	285	181	146
10	89	366	495	779	60	206	56	135	137	149

Le concentrazioni della Tabella A2.1 mostrano un alto grado di variabilità tra punti di un fattore di circa 10. La variabilità tra 10 di questi punti, selezionati in modo casuale (cioè A4, B7, C1, D9, E8, F7, G7, H5, I9 e J5), è stata utilizzata per la valutazione dell'incertezza di campionamento (Tabella A2.2). Questa variazione intra-oggetto è rilevante (es. un fattore di 2) ma sostanzialmente inferiore alla variabilità tra oggetti.

Per la valutazione dell'incertezza sono state utilizzate quattro misurazioni provenienti dallo schema bilanciato per ciascuno dei 10 oggetti di campionamento selezionati per il metodo dei duplicati (Tabella A2.2). L'esame visivo dei dati permette una prima valutazione qualitativa dell'importanza relativa delle due fonti di incertezza di misura. Il basso livello di corrispondenza tra i valori di concentrazione di alcuni dei campioni in duplicato è indicativo di un'incertezza di campionamento elevata (es. S1 rispetto a S2 per l'oggetto "D9"). La concordanza tra i duplicati analitici (A1 e A2) è tuttavia generalmente molto migliore per la maggior parte dei campioni (<10% di differenza) rispetto a quella tra i campioni prelevati in duplicato.

Tabella A2.2. Concentrazioni di piombo (mg kg⁻¹) nei 10 campioni in duplicato su un totale di 100 oggetti di campionamento in un'indagine su terreni contaminati (Tabella A2.1) (56). I campioni in duplicato sono denominati S1 e S2. Allo stesso modo, le analisi in duplicato sono denominate A1 e A2. Quindi, D9S1A2 (valore 702 mg kg⁻¹) è l'analisi 2, dal campione 1 dell'oggetto di campionamento D9. Per motivi di chiarezza i valori indicati sono arrotondati e utilizzati per i calcoli successivi, ma in genere per questi calcoli sono preferibili valori non arrotondati.

Oggetto di campionamento	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A4	787	769	811	780
B7	338	327	651	563
C1	289	297	211	204
D9	662	702	238	246
E8	229	215	208	218
F7	346	374	525	520
G7	324	321	77	73
H5	56	61	116	120
I9	189	189	176	168
J5	61	61	91	119

L'esame visivo di un istogramma dei valori misurati della concentrazione di piombo all'interno del sito (Figura A2.1a) suggerisce che la distribuzione di frequenza presenta un'asimmetria positiva. Questa asimmetria può essere in gran parte eliminata trasformando in logaritmi naturali questi valori di misura, il che consente di ottenere una distribuzione approssimativamente normale (Figura A2.1b).

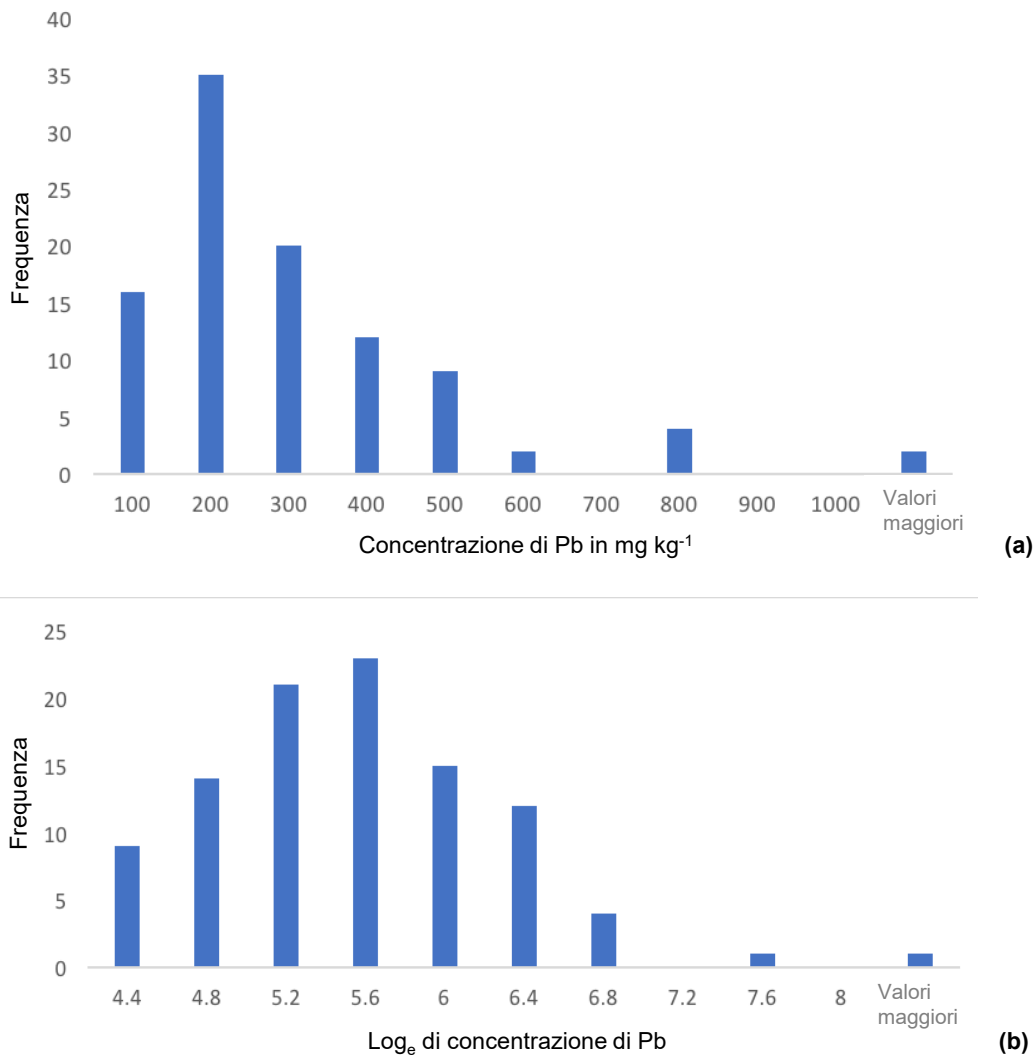


Figura A2.1 Istogrammi della concentrazione di Pb (in mg kg⁻¹) misurata in 100 campioni di terreno riportati (a) sulla scala lineare originale, (b) dopo la trasformazione in logaritmi naturali

Utilizzando i valori di misura originali non trasformati (Tabella A2.2), la componente casuale dell'incertezza di misura e delle due sue componenti principali (campionamento e analisi) possono essere quantificate utilizzando l'analisi della varianza robusta (utilizzando, ad esempio, il programma RANOVA2 (53)). La statistica robusta prevede una distribuzione normale sottostante, ma tiene conto dei valori aberranti che sono evidenti in questi dati (es. oggetto A4, campione in duplicato D9S1/S2, duplicati analitici B7S2A1/A2), e nella maggior parte di serie di dati simili (33) (si veda la Nota nell'Esempio A1, sezione 6). È stata effettuata una media delle valutazioni dell'incertezza su 10 oggetti di campionamento, assumendo che l'incertezza non vari in modo significativo in questo intervallo di concentrazione. L'incertezza è espressa in termini relativi, in modo che sia applicabile in questo intervallo di concentrazione (Sezione 14.3).

Estraendo le stime robuste da tale analisi statistica si ottiene (Figura A2.2):

$$s_{\text{sampling}} = 123,8 \text{ mg kg}^{-1}$$

$$s_{\text{analytical}} = 11,1 \text{ mg kg}^{-1}$$

L'Equazione 1 (sezione 9.3) può essere utilizzata per calcolare:

$$s_{\text{meas}} = \sqrt{s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analytical}}^2} = 124,3 \text{ mg kg}^{-1}$$

che può essere usato come stima della componente casuale dell'incertezza tipo (*u*).

L'incertezza estesa relativa è data dall'Equazione 4 (sezione 9.5.2), con un fattore di copertura di 2 come:

$$U_{\text{meas}}' = 2 * 100 * 124,3 / 297,3 = 83,63\% \text{ (del valore di concentrazione)}$$

Per il solo campionamento, l'incertezza estesa relativa (componente casuale) è ottenuta in modo simile:

$$U_{\text{sampling}}' = 2 * 100 * 123,8 / 297,3 = 83,29\%$$

RISULTATI DELL'ANOVA CLASSICA				
N. oggetti = 10				
Media = 317,8				
Scarto tipo (totale) = 240,19				
	Tra oggetti	Campionamento	Analisi	Misura
Scarto tipo	197,55	135,43	17,99	136,62
% della varianza totale	67,65	31,79	0,56	32,35
Incertezza estesa relativa (95%)	-	85,23	11,32	85,98
Fattore di incertezza (95%)	-	2,6032	1,12	2,6207
RISULTATI DELL'ANOVA ROBUSTA				
Media = 297,31				
Scarto tipo (totale) = 218,49				
	Tra oggetti	Campionamento	Analisi	Misura
Scarto tipo	179,67	123,81	11,144	124,31
% della varianza totale	67,63	32,11	0,26	32,37
Incertezza estesa relativa (% con un livello di fiducia del 95%)	-	83,29	7,50	83,63

La Tabella mostra le stime classiche e robuste delle varianze medie e delle componenti, indicate nel modello statistico (Equazioni 1 e 2), espresse come scarti tipo. Per l'ANOVA classica vengono riportati anche i fattori di incertezza estesa calcolati a partire dai valori log_e-trasformati come discusso nella Sezione 6.2 seguente. Ai fini comparativi vengono forniti entrambi i tipi di analisi della varianza. Le stime dello scarto tipo sono calcolate "tra oggetti" (*S_{btm-target}*), "intra oggetto" (*S_{sampling}*) e "intra analisi chimica" (*S_{analytical}*). I risultati sono nelle stesse unità di concentrazione dei dati in ingresso (cioè mg kg⁻¹ in questo caso), ad eccezione della percentuale della varianza totale, dell'incertezza relativa estesa e del fattore di incertezza estesa (*F_U*).

Figura A2.2. Risultati dell'analisi eseguita con RANOVA2 sui dati generati da uno schema sperimentale bilanciato applicato ai valori di misura originali (n = 10, Tabella A2.2)

In confronto, l'incertezza estesa percentuale per il contributo analitico (componente casuale) è data da

$$U_{\text{analytical}}' = 2 * 100 * 11,1 / 297,3 = 7,5\%$$

Questo valore è inferiore ai limiti tipici stabiliti nell'ambito del controllo di qualità analitico interno (es. 10%).

6.2 Valori trasformati in logaritmi e fattore di incertezza

Il secondo modo per valutare l'incertezza è quello di trasformare in logaritmi i valori di misura (Tabella A2.2), utilizzando generalmente il logaritmo naturale (abbreviato ln o log_e), partendo dal presupposto che siano distribuiti in modo log-normale. L'istogramma (Figura A2.1) mostra che la variabilità tra oggetti è approssimativamente log-normale, ma idealmente dobbiamo valutare la distribuzione di frequenza della variabilità di campionamento all'interno di ogni oggetto di campionamento. Con solo dieci campioni in duplicato in questo esempio, non è possibile caratterizzare pienamente questa distribuzione di campionamento. Tuttavia, il rapporto insolitamente elevato delle misurazioni medie sui campioni in duplicato su due oggetti (4,3 per G7, e 2,8 per D9), suggerisce un'asimmetria positiva associata ad una distribuzione log-normale per la variabilità di campionamento, simile a quella della variabilità tra oggetti (Figura A2.1). Inoltre, entrambi i tipi di variabilità sono in gran parte controllati dall'eterogeneità dell'analita, per la quale è stato spesso dimostrato che la distribuzione di frequenza ha una forma simile su un'ampia gamma di scale spaziali (58).

I valori calcolati applicando l'ANOVA classica ai valori log_e-trasformati sono riportati nella Tabella A2.3. Il valore medio nella scala dei logaritmi naturali (5,478) dà la media geometrica (239,4 mg/kg = e^{5,478}). Lo scarto tipo dei valori log_e-trasformati (s_{G,meas} = 0,4817) può essere usato per calcolare il fattore di incertezza estesa (2,6207 = e^{2*0,4817}) usando l'Equazione 5 (Sezione 9.5.3).

$$FU = \exp(2s_G)$$

Questo calcolo può anche essere effettuato in automatico da un software con funzione ANOVA che trasforma in logaritmi i valori di misura originali che sono i dati in ingresso (risultati in Figura A2.2) (53).

Tabella A2.3. Risultati dell'ANOVA classica applicata ai logaritmi naturali di ciascuno dei valori di concentrazione riportati nella Tabella A2.2

Media	5,478			
Scarto tipo (totale)	0,82337			
	Tra-oggetti	Campionamento	Analisi	Misura
Scarto tipo	0,66775	0,4784	0,0567	0,4817
% della varianza totale	65,77	33,76	0,47	34,23

In questo esempio il valore di ^FU_{meas} è 2,62. Questo fattore di incertezza è chiaramente dominato dal contributo del campionamento, ^FU_{sampling}, che è di 2,60. Questa componente viene indicata direttamente nei risultati dell'ANOVA (Fig. A2.2). Può anche essere calcolata direttamente come 2,6034 (= e^{2*0,4784}) mettendo il valore di s_{G, sampling} (= 0,4784, Tabella A2.3) nell'Equazione 5.

Tabella A2.4. Limite di fiducia inferiore (LFI) e superiore (LFS) e intervallo di fiducia (IF), calcolati per un valore di concentrazione nominale misurato di 300 mg kg⁻¹, quando l'incertezza di misura è espressa come incertezza estesa relativa (U) o come fattore di incertezza estesa (^FU). Il valore LSC molto più elevato per l'approccio ^FU riflette meglio l'asimmetria positiva della distribuzione di frequenza sottostante (Fig. A2.1)

	Valore	LFI	Calcolo dell'LFI	LFS	Calcolo dell'LFS	IF intorno al valore misurato
unità		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹
U'	83,6%	49	300 - 83,6%	551	300 + 83,6%	± 251
FU	2,62	115	300/2,62	784	300 x 2,62	-185, + 484

Un modo utile per confrontare questi due approcci per il calcolo e l'espressione dell'incertezza è quello di confrontare i limiti di fiducia al 95% che ne risultano (Tabella A2.4). Per un valore misurato tipico della concentrazione di piombo pari a 300 mg kg⁻¹, l'incertezza estesa dell'83,6% dà un limite di fiducia inferiore (LIC) di 49 mg kg⁻¹ (cioè 300 - 83,6%) e un limite di fiducia superiore (LCS) di 551 mg kg⁻¹ (cioè 300 +

83,6%). Questo dà un intervallo di fiducia simmetrico di $\pm 251 \text{ mg kg}^{-1}$. Tuttavia, utilizzando l'approccio del fattore di incertezza, l'LIC è di 115 mg kg^{-1} (cioè $300/2,62$) e il LSC è di 784 mg kg^{-1} (cioè $300 \times 2,62$). Questo intervallo di fiducia è chiaramente asimmetrico intorno al valore misurato, essendo rispettivamente da -185 mg kg^{-1} a $+484 \text{ mg kg}^{-1}$ dal valore misurato. Questa asimmetria positiva riflette le ipotesi fatte sulla distribuzione dei risultati di misura originali (Figura A2.1a). L'approccio del fattore di incertezza tiene meglio conto dei pochi valori molto alti, poiché l'LSC arriva a 784 piuttosto che a soli 551 mg kg^{-1} , ed è quindi più rappresentativo della dispersione delle misure originali.

Inoltre, la distribuzione di frequenza dei valori di misura originali suggerisce che vi è oltre il 10% di valori aberranti, che è il limite per la valutazione affidabile dell'incertezza usando questa particolare analisi ANOVA robusta (53). Entrambi questi fattori suggeriscono che in questo caso l'approccio basato sul fattore di incertezza è più affidabile.

6.3 Calcolo dell'incertezza relativa a partire dal fattore di incertezza

Sebbene il fattore di incertezza sia a volte il modo più affidabile per esprimere l'incertezza di misura, può essere utile anche esprimerla in termini della più nota incertezza relativa. L'incertezza relativa (u') è solitamente espressa in percentuale (Equazione 4, sezione 9.5.2), ma può anche essere espressa come una frazione di unità. Come descritto nella Sezione 9.5.3, il valore frazionario di u' può essere calcolato dallo scarto tipo dei logaritmi naturali dei valori di misura ($s(\ln(x)) = s_G$) utilizzando la relazione:

$$u' = \sqrt{\exp(s_G^2) - 1}$$

In questo esempio, dove $s_{G, \text{meas}}$ è 0,4817, questa equazione dà u' come 0,5111 (cioè 51%). Dato che u' è maggiore della raccomandazione specificata del 20%, (cioè $u' > 0,2$), non può essere moltiplicato per 2 per dare un'incertezza estesa.

6.4 Inclusione dello scostamento analitico

Lo scostamento analitico è stato stimato come $-3,41\%$ ($\pm 1,34\%$) utilizzando una relazione funzionale lineare (59) stabilita tra i valori misurati e i valori certificati dei sei CRM (Tabella A2.5).

Attualmente non vi è consenso su quale sia il modo migliore di combinare gli effetti casuali e sistematici in una valutazione dell'incertezza, anche se sono state identificate quattro opzioni (22).

Un'opzione (37) è quella di considerare lo scostamento analitico stimato (es. $-3,41\%$) come un valore tipico per i partecipanti ad uno studio interlaboratorio. Se questo scostamento, e la sua stessa incertezza ($1,34\%$), vengono aggiunti alla componente casuale dell'incertezza (utilizzando la somma dei quadrati), aumenteranno la varianza al livello che si otterrebbe in uno studio di questo tipo. La logica di questo approccio è che l'ulteriore incertezza che viene solitamente rilevata negli studi interlaboratorio è dovuta allo scostamento non rilevato all'interno di ogni organizzazione/laboratorio.

Se è possibile fare una stima della varianza aggiuntiva causata da questi scostamenti tra i diversi laboratori, questa potrà essere aggiunta alla componente casuale all'interno di un'organizzazione/laboratorio.

In questo caso, l'incertezza tipo analitica relativa è aumentata fino al $5,24\%$ [$(3,75^2 + 3,41^2 + 1,34^2)^{0,5}$]. L'incertezza analitica estesa ($10,48\%$) è quindi superiore al requisito analitico del 10%, ma può anche essere confrontata in modo utile con una stima indipendente, effettuata nel laboratorio, dell'incertezza di misura analitica.

L'incertezza estesa per l'intera misurazione aumenta così fino all' $83,95\%$ [$= (83,29^2 + 10,48^2)^{0,5}$], praticamente identica alla componente puramente casuale dell' $83,63\%$. Utilizzando l'approccio del fattore di incertezza, in questo esempio il contributo dello scostamento analitico sarebbe comunque trascurabile. Nei casi in cui non fosse trascurabile, potrebbe essere aggiunto a FU utilizzando metodi pubblicati (21).

Tabella A2.5. Valori di concentrazione di piombo misurati e certificati per i CRM per la stima dello scostamento del metodo analitico (56)

Nome CRM (n=4)	Media (mg kg ⁻¹)	Scarto tipo (mg kg ⁻¹)	Valore certificato (mg kg ⁻¹)	U sul valore certificato (livello di fiducia 95%)
NIST2709	19,7	3,2	18,9	0,5
NIST2710	5352,0	138,0	5532,0	80,0
NIST2711	1121,4	14,7	1162,0	31,0
BCR141	34,4	3,9	29,4	2,6
BCR142	36,2	4,6	37,8	1,9
BCR143	1297,5	33,0	1333,0	39,0

7. Commenti

Questa valutazione dell'incertezza non tiene conto di eventuali scostamenti di campionamento non rilevati (Sezione 9.4.2). Tuttavia, poiché l'incertezza è spesso dominata dall'eterogeneità dell'oggetto di campionamento, l'ulteriore incertezza introdotta dallo scostamento di campionamento spesso può essere considerata irrilevante per confronto (come indicato per lo scostamento analitico). Nei casi in cui è richiesta la migliore valutazione possibile dell'incertezza, dovuta magari a conseguenze economiche significative derivanti da una sua sottostima, potrebbe essere preferibile utilizzare uno dei metodi di campionamento più elaborati che prevedono campionatori e/o protocolli multipli (Tabella 5, Sezione 9.4).

Se il misurando (o il valore vero) fosse stato definito come la concentrazione media di piombo nell'intero sito, l'incertezza avrebbe dovuto includere il contributo dello scarto tipo della media, espresso come s_{total}/\sqrt{n} . In questo esempio s_{total} è 403 mg kg⁻¹, $n = 100$ (Tabella A2.1) e l'incertezza sulla media (291,9 mg kg⁻¹) è quindi pari al 27,6% del valore, con un livello di fiducia del 95%. Questo valore può essere calcolato senza conoscere il contributo individuale dell'incertezza associato al campionamento o all'analisi, ed è spesso dominato da $s_{between-sample}$. In alternativa, assumendo una distribuzione log-normale di tutti i 100 valori di misura (Tabella A2.1), la media geometrica è di 208 mg kg⁻¹ e $s_{G,total}$ su questi valori è 0,733. Il fattore di incertezza FU sulla media geometrica è 1,158 (cioè $\exp[2s_G/\sqrt{n}]$ usando l'Equazione 5), che fornisce un intervallo di fiducia più piccolo ma asimmetrico, da -13,7% a +15,8% della media geometrica.

8. Valutazione dell'idoneità allo scopo di queste misurazioni

Utilizzando il metodo della "percentuale della varianza totale" (Sezione 16.2), i risultati della Figura A2.1 attribuiscono la percentuale della varianza totale ($[\text{scarto tipo (totale)}]^2$) a cui hanno contribuito i valori "tra oggetti", campionamento (intra oggetto) e analisi (intra campioni). In questo particolare esempio vi è chiaramente una dominanza della varianza "tra oggetti" (67,6% della varianza totale), sebbene questa sia inferiore alla soglia ideale dell'80% (Sezione 16.2). Inoltre, il campionamento domina (32,11% della varianza totale) sull'analisi chimica (0,26% della varianza totale) come contributo alla varianza di misura. La varianza di campionamento (cioè tra oggetti) è identificata in questo caso come il principale contributo (99,2%) all'incertezza nel procedimento di misura (cioè $100 * 32,11 / [32,11 + 0,26]$).

La valutazione dell'idoneità allo scopo delle misurazioni nelle indagini sui terreni contaminati attraverso un metodo ottimizzato (Sezione 16.3) è descritta in bibliografia (60, 61).

9. Espressione dei risultati e loro interpretazione

Le singole misurazioni della concentrazione di piombo riportate per questi oggetti di campionamento dovrebbero essere accompagnate da un valore di FU di 2,62, o di U' pari all'83,9% del valore di concentrazione. Questo si applica a tutti i valori misurati (Tabella A2.1), i quali sono almeno 10 volte superiori al limite di rivelabilità analitica (stimato in questo caso a 2 mg kg⁻¹). Nelle applicazioni in cui ciò non si verifica, sarà necessario esprimere l'incertezza in funzione della concentrazione (10).

Inoltre, l'incertezza sulle medie delle misurazioni effettuate sui 10 oggetti di campionamento, in cui sono stati prelevati campioni in duplicato (es. quelli elencati nella Tabella A2.2), avrà un valore FU ridotto di 1,98 (cioè $\exp(2 \cdot s_G / \sqrt{2})$ usando l'Equazione 5) o una stima di U' del 59,3% ($= 83,9 / \sqrt{2}$).

Conoscendo il valore dell'incertezza, è anche possibile fare un'interpretazione probabilistica del livello di contaminazione da piombo sul sito (24).

10. Riassunto

	Incertezza di misura*		
	Campionamento	Analisi	Totale
FU	2,60	1,12	2,62
U'	83,3%	10,5%	83,9%

* con fattore di copertura di 2 (ovvero livello di fiducia 95%)

Esempio A3

Ferro disciolto nelle acque sotterranee

Misurando				Valutazione dell'incertezza		
Analita / Tecnica	Unità	Settore/ Matrice	Oggetto/i di campionamento	Scopo	Schema	Statistica applicata
Ferro disciolto / ICP-AES	mg L ⁻¹	Ambiente/acque sotterranee	Acque sotterranee vicino a un pozzo di monitoraggio selezionato in un corpo idrico sotterraneo	Incertezza totale	Metodo dei duplicati empirici utilizzati nella validazione e nel controllo della qualità	Metodo dell'intervallo (<i>range method</i>) in unità assolute

1. Scopo

Lo scopo è la determinazione dell'incertezza totale della misurazione del ferro disciolto in uno studio di validazione del campionamento e nel successivo controllo dell'incertezza di campionamento durante il monitoraggio.

2. Scenario e oggetto di campionamento

Attraverso il monitoraggio di sorveglianza, è stato riscontrato un rischio di deterioramento della qualità dell'acqua di un corpo idrico sotterraneo che rappresenta un'importante risorsa di acqua potabile per la città di Århus, la seconda città della Danimarca, a causa dell'estrazione intensiva di acqua potabile. Per controllare l'andamento della qualità dell'acqua è stato istituito un programma di monitoraggio operativo.

Il corpo idrico sotterraneo è situato in un deposito di dilavamento glaciale, costituito da sabbie e argille del Miocene nella parte inferiore e tillite in quella superiore. La geologia del sito è complicata dalla presenza di diversi acquiferi locali (strato sotterraneo di roccia porosa e permeabile o miscele permeabili di materiali non consolidati) e acquitardi (formazione geologica di strati costituiti da argilla o roccia non porosa che limitano il flusso dell'acqua da un acquifero all'altro). Il corpo idrico sotterraneo così come è stato identificato è di 2 km x 2 km x 10 m e ha inizio 20-30 m sotto la superficie. La qualità naturale delle acque sotterranee è anaerobica senza nitrati, con solfati e ferro ridotto, ma senza acido solfidrico e metano. Una delle minacce per il corpo idrico sotterraneo è l'introduzione di ossigeno nell'acquifero a seguito dell'estrazione dell'acqua e del concomitante prelievo dalla falda freatica.

Nel corpo idrico sotterraneo, durante il monitoraggio di sorveglianza, sono stati campionati nove pozzi per l'analisi chimica, e sei pozzi sono attualmente disponibili per il campionamento. Nel piano di monitoraggio operativo si è deciso di monitorare un pozzo due volte l'anno. L'obiettivo del monitoraggio operativo è quello di raggiungere una probabilità del 95% di riconoscere un deterioramento della qualità del 20%. Si è deciso di utilizzare il ferro disciolto come parametro indicatore sensibile dell'ossidazione dell'acquifero (diminuzione della concentrazione di ferro con l'aumento dell'ossidazione), con il potenziale redox come prova di supporto. Ossigeno, pH, conducibilità elettrica e potenziale redox sono stati utilizzati come indicatori in linea della stabilità di campionamento mentre sodio, calcio e cloruro sono stati utilizzati come parametri generali di qualità delle acque sotterranee. Tuttavia, qui vengono esaminati solo i due parametri chiave: il ferro disciolto e il potenziale redox.

Il raggiungimento dell'obiettivo di monitoraggio richiede un'incertezza di misura, che includa sia il campionamento che l'analisi, di non più del 10% (confronto di due medie ciascuno per due campioni, intervallo di fiducia del 95%, prova bidirezionale test a due code) corrispondente ad un'incertezza estesa del 20%. Per garantire la conformità del programma di monitoraggio con l'obiettivo dichiarato, è stato inizialmente condotto uno studio di validazione del campionamento esteso a tutti i pozzi disponibili e, sulla base dei risultati ottenuti, è stato preparato un programma di routine di controllo di qualità del campionamento da attuare insieme al programma di monitoraggio per il pozzo di monitoraggio selezionato.

Le proprietà del corpo idrico sotterraneo sono state riassunte sulla base delle precedenti attività di monitoraggio (monitoraggio di sorveglianza). La Tabella A3.1 mostra un riepilogo delle informazioni per i due parametri chiave, compresa la variabilità nel tempo e nello spazio e le principali cause di incertezza di misura (campionamento e analisi).

Tabella A3.1. Parametri chimici chiave per nove pozzi di accesso al corpo idrico sotterraneo, monitoraggio di sorveglianza

Parametri	Potenziale redox (mV)	Ferro disciolto (mg L ⁻¹)
Media	-123	1,11
Scarto tipo relativo	27%	56%
Principale causa di incertezza	Impatto dell'ossigeno durante il campionamento e la misurazione in linea	Filtraggio

I dati chimici suggeriscono che la composizione delle acque sotterranee è abbastanza uniforme nel tempo e nello spazio relativamente ai componenti principali (dati non mostrati, scarto tipo relativo 1,9–16%), mentre la variabilità è elevata per i parametri redox (ossigeno, potenziale redox e ferro disciolto). Le principali cause di incertezza attese sono indicate nella Tabella per i due parametri chiave e sono state controllate durante il campionamento.

3. Protocollo di campionamento

Il campionamento è stato effettuato secondo il protocollo di monitoraggio delle acque sotterranee della contea di Århus, con pompe fisse dedicate (Grundfos MP1) poste a metà dell'intervallo selezionato di ogni pozzo. Le portate delle pompe erano di 1-2 m³ h⁻¹ (spurgo del pozzo) con una riduzione del 10% appena prima del campionamento. Due dei sei pozzi erano pozzi di estrazione di grande diametro dotati di pompe ad alto rendimento. Questi sono stati pompati con 40–60 m³ h⁻¹ per lo spurgo, con una successiva riduzione della portata delle pompe appena prima del campionamento. Durante lo spurgo dei pozzi, l'andamento della qualità dell'acqua è stato seguito attraverso misurazioni in linea di ossigeno, pH, conducibilità elettrica e potenziale redox fino al raggiungimento di letture stabili, successivamente sono stati prelevati dei campioni. Durante il campionamento è stato compilato un rapporto, riportante i rendimenti delle pompe e i tempi di pompaggio, nonché le misurazioni della falda acquifera.

4. Schema di studio - empirico

Per lo schema di studio è stato scelto l'approccio empirico volto a ottenere stime dell'eterogeneità del corpo idrico sotterraneo (variazione tra oggetti da pozzo a pozzo e nel tempo) e dell'incertezza di misura, ripartita in incertezza attribuibile al campionamento e all'analisi.

4.1 Validazione

L'obiettivo del programma di validazione era quello di garantire che si potesse ottenere un'incertezza di misura che rispondesse all'obiettivo di qualità stabilito e di descrivere le componenti dell'incertezza al fine di identificare eventuali punti di miglioramento. Il programma di validazione prevedeva il campionamento di sei pozzi, due campionamenti indipendenti per pozzo e l'analisi di due sottocampioni per campione, si veda la Figura A3.1.

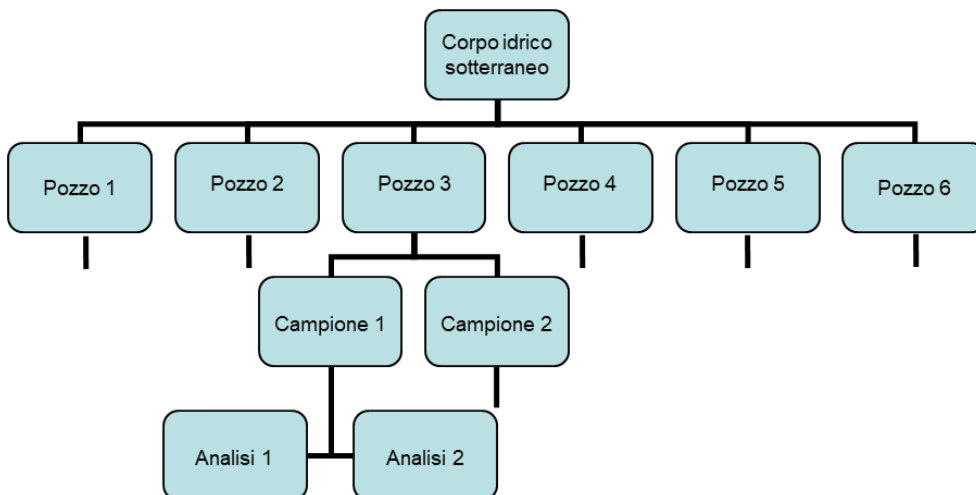


Figura A3.1. Schema per la validazione

In totale sono stati prelevati 12 campioni e 24 sottocampioni sono stati inviati per essere analizzati in un unico ciclo di campionamento come studio di validazione.

4.2 Controllo di qualità

L'obiettivo del programma di controllo di qualità per il monitoraggio operativo era quello di garantire che l'incertezza di misura non aumentasse nel tempo durante il monitoraggio. Il programma di controllo di qualità è stato definito dopo un'attenta valutazione dei risultati dello studio di validazione. Il controllo di qualità è stato progettato in modo tale da includere campionamenti in duplicato, ciascuno con analisi in duplicato, in una delle due sessioni annuali di campionamento previste dal programma di monitoraggio, si veda la Figura A3.2. In totale, nella prima fase del programma di controllo qualità sono state incluse sei sessioni di campionamento con 12 campioni e 24 sottocampioni analizzati.

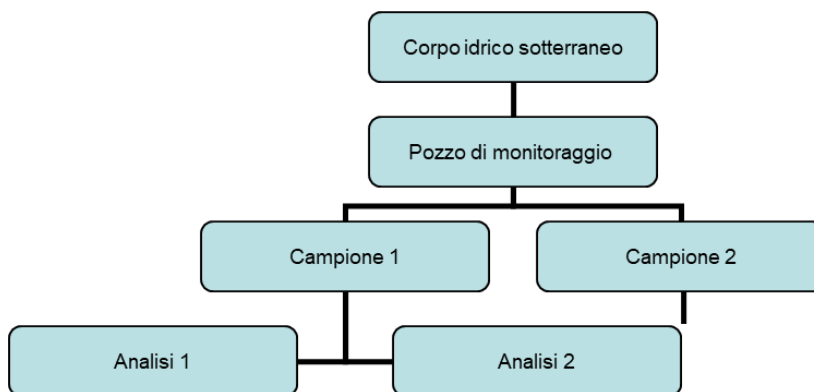


Figura A3.2. Schema per il controllo di qualità di una sessione di campionamento

5. Sottocampionamento e analisi

Il pretrattamento dei campioni e il programma di analisi per i due parametri chiave (potenziale redox e ferro disciolto) sono indicati nella Tabella A3.2.

Tabella A3.2. Programma di pretrattamento e analisi

	Potenziale redox	Ferro disciolto
Pretrattamento	Analizzato in linea	Filtrato in linea, conservato con acido nitrico, analizzato in laboratorio

**5.1 Sottocampionamento e pretrattamento dei campioni
[NdT: per le analisi di laboratorio per il “ferro disciolto”]**

Le misurazioni in linea e i sottocampionamenti in duplicato, per le analisi di laboratorio, sono state effettuate prelevando campioni di flussi separati e trattando ogni flusso in modo indipendente. Ciò significa che l’“incertezza analitica” ottenuta con il metodo dei duplicati comprendeva anche il sottocampionamento, il pretrattamento, come il filtraggio, e il trasporto. Una valutazione della sola incertezza analitica può essere ottenuta dai dati di laboratorio relativi al controllo di qualità, si veda la Sezione 5.3.

I campioni sono stati filtrati in linea escludendo l’ossigeno attraverso filtri a membrana in acetato di cellulosa da 0,45 µm e i sottocampioni per l’analisi dei metalli sono stati stabilizzati in campo mediante acidificazione con acido nitrico. I sottocampioni sono stati conservati al buio in contenitori di polietilene a una temperatura inferiore ai 10°C durante il trasporto al laboratorio di analisi.

5.2 Analisi di laboratorio

Le analisi sono state eseguite presso un laboratorio indipendente e accreditato (ISO/IEC 17025) con metodi accreditati, soggetti all’assicurazione di qualità e al controllo di qualità analitico richiesti. Il metodo e i dati sulle prestazioni ottenuti dal controllo qualità sono riportati nella Tabella A3.3.

Tabella A3.3. Metodo e dati relativi alle prestazioni del controllo di qualità analitica per analisi di laboratorio a livelli > 0,2 mg L⁻¹

	Metodo	Ripetibilità S _r	Ripetibilità intra laboratorio S _{Rw}	Incertezza estesa	Limite di rivelabilità
Ferro	ICP-AES	0,95%	4,3%	8,6%	0,01 mg L ⁻¹

Il materiale di riferimento certificato (CRM) VKI Metal LL2, con valore nominale 0,200 mg Fe L⁻¹, è stato utilizzato per il controllo di qualità con un recupero apparente del 101,9% (media per 92 risultati di controllo).

5.3 Metodi di calcolo

I dati replicati sono stati trattati con il metodo dell’intervallo (*range method*). Ai fini comparativi, le stime dell’incertezza sono state calcolate mediante analisi della varianza (ANOVA) e dell’ANOVA robusta (RANOVA) utilizzando la versione ROBAN 1.0.1 (Appendice C3).

I metodi di calcolo applicati sono illustrati nella Sezione 7 (sotto). I calcoli di intervallo sono facilmente eseguibili utilizzando un normale foglio di calcolo.

Il verificarsi di errori sistematici di campionamento non è stato valutato quantitativamente, ma la coerenza dei risultati ottenuti è stata utilizzata come controllo qualitativo degli errori sistematici. Ad esempio, se il livello di ferro disciolto fosse superiore a 0,1 mg L⁻¹ nello stesso campione in cui è stato evidenziato che l’ossigeno era superiore a 0,1 mg L⁻¹, ciò indicherebbe un errore sistematico di campionamento e/o un errore di pretrattamento. Allo stesso modo, sono stati controllati il potenziale redox e il contenuto di ossigeno per verificarne la corrispondenza, al fine di controllare gli errori sistematici.

6. Risultati

I valori dell’incertezza ottenuti dallo studio di validazione (sei diversi pozzi) utilizzando il metodo dell’intervallo sono riportati nella Tabella A3.4 e i calcoli dettagliati sono riportati nella Tabella A3.7.

Tabella A3.4. Incertezza estesa relativa (% , fattore di copertura 2) per l'analisi, il campionamento e tra oggetti di campionamento (tra i pozzi) ottenuta con il metodo dell'intervallo dai dati della validazione

Parametro	Analisi	Campionamento	Tra oggetti di campionamento
Ferro disciolto	1,8%	10,5%	70%

Ai fini comparativi, le incertezze ottenute utilizzando l'analisi ANOVA e RANOVA sono riportate nella Tabella A3.5.

Tabella A3.5. Incertezza estesa relativa (% , fattore di copertura 2) per l'analisi, il campionamento e tra oggetti (tra i pozzi) ottenuta per il ferro disciolto con i calcoli dell'ANOVA e RANOVA dai dati della validazione

Parametro	Test statistico	Analisi	Campionamento	Tra oggetti di campionamento
Ferro disciolto	ANOVA	1,6%	9,6%	70%
Ferro disciolto	RANOVA	1,8%	9,9%	72%

I valori di incertezza ottenuti con il metodo degli intervalli dai dati del controllo di qualità (sei sessioni di campionamento) sono riportati nella Tabella A3.6.

Tabella A3.6. Incertezza estesa relativa (% , fattore di copertura 2) per l'analisi, il campionamento e tra target (tra le sessioni) ottenuta dai dati del controllo della qualità utilizzando il metodo degli intervalli

Parametro	Analisi	Campionamento	Tra oggetti di campionamento
Ferro disciolto	2,5%	3,6%	9,9%

¹Nel controllo di qualità, la variabilità tra oggetti era tra le sessioni di campionamento - la variazione di tempo per un pozzo.

Tabella A3.7. Risultati analitici per il ferro disciolto e calcoli del metodo degli intervalli per lo studio di validazione

Pozzo	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	R1	R2	RS+A	Media
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
99,474	0,815	0,834	0,912	0,893	0,019	0,019	0,078	0,86
99,468	1,8	1,83	1,94	1,93	0,030	0,010	0,12	1,88
99,469	1,69	1,68	1,79	1,77	0,010	0,020	0,095	1,73
99,916	2,62	2,61	2,83	2,84	0,010	0,010	0,22	2,73
99,327	1,66	1,63	1,58	1,59	0,030	0,010	0,06	1,62
99,371	1,52	1,53	1,47	1,50	0,010	0,030	0,04	1,51
				Media	0,018	0,017	0,102	1,719
						Scarto tipo		0,604
Analisi	$R_A = (\bar{R}_1 + \bar{R}_2)/2$		RA = 0,017		$S_A = \frac{R_A}{1,128}$		S _A = 0,015	
							CVA = 0,89%	
Campionamento	$S_{S+A} = \frac{\bar{R}_{S+A}}{1,128}$		SS+A = 0,091		$S_S = \sqrt{S_{S+A}^2 - \left(\frac{S_A}{\sqrt{2}}\right)^2}$		S _S = 0,090	
							CVS = 5,23%	
Tra oggetti di campionamento			S _{T+S+A} = 0,604		$S_T = \sqrt{S_{T+S+A}^2 - \left(\frac{S+A}{\sqrt{2}}\right)^2}$		S _T = 0,601	
							CVT = 35%	

T: oggetto, S: campione, A: analisi, R: differenze assolute

Per nessun campione di acqua sotterranea si sono ottenute misurazioni di ossigeno disciolto superiore a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, e il basso potenziale redox misurato (da -110 a -200 mV) è coerente con l'assenza di ossigeno ($<0,1 \text{ mg L}^{-1}$) e le elevate concentrazioni di ferro disciolto (da $0,92$ a $2,8 \text{ mg L}^{-1}$).

7. Commenti

Per il ferro disciolto misurato durante la validazione, l'uso dei metodi ANOVA e RANOVA ha fornito valori di incertezza solo leggermente diversi da quelli ottenuti con i semplici metodi di intervallo.

I valori di incertezza analitica stimati dalla validazione e dal successivo controllo di qualità (cioè $1,9 \%$ e $2,5 \%$) sono sostanzialmente coerenti. L'incertezza di campionamento è risultata inferiore quando è stato effettuato il campionamento di un solo pozzo in diverse sessioni durante il controllo di qualità ($3,6-3,8\%$) rispetto al campionamento simultaneo di diversi pozzi durante la validazione ($10-15\%$). Anche l'incertezza tra oggetti di campionamento in sessioni diverse è risultata inferiore rispetto al campionamento di diversi pozzi.

Se fosse stato necessario un controllo continuo dell'incertezza di campionamento, i dati di controllo avrebbero potuto essere rappresentati in carte di controllo per ottenere un livello di preallerta di incertezza eccessiva (errori casuali) per ogni sessione di campionamento.

Il numero di replicati (sei) in questo studio è stato inferiore a quello utilizzato nella maggior parte dei casi e il rischio di una minore fiducia nei valori di incertezza dovrebbe essere preso in considerazione nella valutazione dei risultati.

Il contributo all'incertezza dello scostamento di campionamento è stato affrontato solo attraverso la valutazione della coerenza delle misurazioni ottenute da diversi parametri chimici correlati tra loro (ossigeno, ferro disciolto, redox) e la valutazione ha supportato la conclusione che il campionamento e il pretrattamento del campione sono riusciti ad evitare scostamenti dovuti all'impatto dell'ossigeno e all'intasamento dei filtri.

8. Riassunto

L'incertezza estesa relativa di misura (incertezza % con fattore di copertura 2) riguardante il ferro disciolto è riassunta qui di seguito.

I dati mostrano che il requisito di un'incertezza estesa inferiore al 20% potrebbe essere soddisfatto per il ferro disciolto (validazione del campionamento) e che l'incertezza di misura richiesta è stata effettivamente raggiunta durante il monitoraggio di routine (controllo di qualità del campionamento). Inoltre, i dati mostrano che se fosse necessario un miglioramento dell'affidabilità del monitoraggio, il punto ovvio di miglioramento sarebbe l'aumento della frequenza di monitoraggio per il ferro disciolto, poiché il contributo dominante è quello tra-oggetti di campionamento.

Ferro disciolto nelle acque sotterranee	Incertezza estesa, fattore di copertura 2			Variabilità tra oggetti di campionamento ($k=2$)
	Campionamento	Analisi	Misura	
Validazione	11 %	1,9 %	11 %	70 % ¹
Controllo di qualità	3,6%	2,5%	4,4 %	9,9 % ²

¹Nello studio di validazione, la variabilità tra oggetti di campionamento era tra i pozzi
²Nel controllo di qualità, la variabilità tra oggetti di campionamento era tra le sessioni di campionamento

9. Ringraziamenti

Il lavoro presentato è stato realizzato con il sostegno del Nordic Innovation Centre, del Comitato per la contaminazione del suolo e delle acque sotterranee del Consiglio danese delle scienze tecniche e della contea di Århus, Danimarca. Il lavoro sul campo è stato sapientemente svolto da Mogens Wium, GEO.

Esempio A4

Vitamina A in alimenti per lattanti e bambini, a base di frutta e cereali macinati

Misurando				Valutazione dell'incertezza		
Analita / Tecnica	Unità	Settore/ Matrice	Oggetto/i di campionamento	Scopo	Schema	Statistica applicata
Vitamina A (come retinolo) / HPLC	µg 100 g ⁻¹ di prodotto in polvere	Alimenti/ Alimento in polvere per lattanti e bambini, a base di frutta e cereali <i>baby porridge</i>	Lotto prodotto	Incertezza di misura totale	Empirico Metodo dei duplicati	ANOVA a una via su valori di concentrazione

1. Scopo

Lo scopo è quello di valutare l'incertezza di misura e i contributi associati al campionamento e alle analisi. Le valutazioni si basano su campioni di una sola tipologia di *baby porridge* prelevati da 10 lotti diversi attraverso un protocollo di campionamento che raccoglie campioni in duplicato da ogni lotto.

2. Scenario e oggetto di campionamento

Nella produzione di *baby porridge*, la vitamina A (retinolo) viene aggiunta come premiscela (insieme alla vitamina D e alla vitamina C). La premiscela è un ingrediente secondario. Tutti gli ingredienti vengono mescolati accuratamente prima di essere distribuiti nelle confezioni. Le analisi preliminari hanno indicato una variabilità del risultato analitico tra le varie confezioni maggiore rispetto a quanto atteso. Un'incertezza di misura del 20-30% sarebbe considerata accettabile. È stata sollevata la questione se la variazione sia dovuta principalmente all'incertezza analitica o all'incertezza di campionamento. Una delle ipotesi suggerisce che la vitamina sia distribuita localmente in modo disomogeneo all'interno della confezione e quindi darà una maggiore incertezza analitica se la porzione di prova analizzata è troppo piccola (es. 3-5 g)⁹. Una possibile spiegazione dell'eterogeneità è che a causa delle interazioni elettrostatiche la premiscela di vitamine si aggrega in piccoli agglomerati, con le particelle di frutta nella polvere dell'alimento. I produttori raccomandano che siano prelevate porzioni di prova di 40-50 g ogni qualvolta vengano analizzate le vitamine A, D e C contenute nella polvere di *baby porridge*.

Al fine di confrontare la concentrazione misurata di vitamina A con i valori dichiarati e con le soglie stabilite dalle normative europee, è auspicabile una valutazione dell'incertezza di misura. Per determinare la componente casuale dell'incertezza di misura, è stato scelto un approccio empirico usando il metodo dei duplicati (si veda la Sezione 9.4.2). Per valutare la componente sistematica è stato effettuato un confronto con un valore di riferimento.

3. Protocollo di campionamento

Normalmente viene utilizzato un approccio di campionamento puntuale, in cui un campione (una confezione) di un lotto viene utilizzato come campione di screening per confrontare il suo contenuto con i valori dichiarati e i limiti previsti dalla legge.

⁹ EN-12823-1 "Prodotti alimentari - Determinazione della vitamina A mediante cromatografia liquida ad alta risoluzione (HPLC)" indica un campione di prova di circa 2-10 g.

Validazione - In questo studio sono stati prelevati due campioni da ciascuno dei 10 diversi lotti di una sola tipologia di *baby porridge* (cioè 10 oggetti di campionamento). Ogni campione corrisponde a una confezione contenente circa 400 g di alimento in polvere.

Controllo di qualità - Il controllo di qualità (CQ) del campionamento dei diversi tipi di *baby porridge* viene effettuato prelevando due campioni da ciascuno di otto lotti di *tipologie diverse* di *baby porridge* (cioè otto oggetti di campionamento). Tutte queste tipologie di *baby porridge* contengono farine di cereali e frutta.

Per garantire la qualità di ogni confezione di prodotto fino al periodo indicato dalla dicitura “da consumarsi preferibilmente entro il”, il produttore avvolge il prodotto in un sacchetto a tenuta d’aria e a protezione dalla luce. Si presume quindi che la degradazione della vitamina A sia trascurabile durante il normale periodo di conservazione. Il campionamento per la validazione è stato effettuato sul luogo di produzione. Per il controllo di qualità, i campioni sono stati acquistati in parte sul luogo di produzione e in parte presso i rivenditori. All’atto del prelievo dei campioni presso i rivenditori, è stata prestata particolare attenzione per garantire il prelievo dei due campioni (di ogni prodotto) presso rivenditori diversi, assicurando che i campioni facessero parte dello stesso lotto. Ciò è importante per evitare di aggiungere la variabilità inter-lotto all’incertezza apparente del campionamento, dal momento che, in questo caso, il protocollo di campionamento specifica che il campionamento è stato effettuato su un particolare lotto.

4. Schema di studio - approccio empirico

È stato scelto un approccio empirico (*top-down*) – metodo dei duplicati per fornire stime della componente casuale dell’incertezza di campionamento. La validazione è stata eseguita su una tipologia di *baby porridge*. Nel campionamento per il CQ vengono testati diversi tipi di *baby porridge* (tutti contenenti frutta e farine di cereali) per osservare se la valutazione dell’incertezza di misura dello studio di validazione è adeguata per diversi tipi di *baby porridge*.

4.1 Validazione

I campioni vengono raccolti lungo la linea di produzione (subito dopo l’operazione di riempimento delle confezioni) in momenti casuali. Vengono raccolti due campioni (due confezioni, ciascuna di 400 g circa) da ognuna delle 10 unità di produzione (lotto) di una tipologia di *baby porridge*.

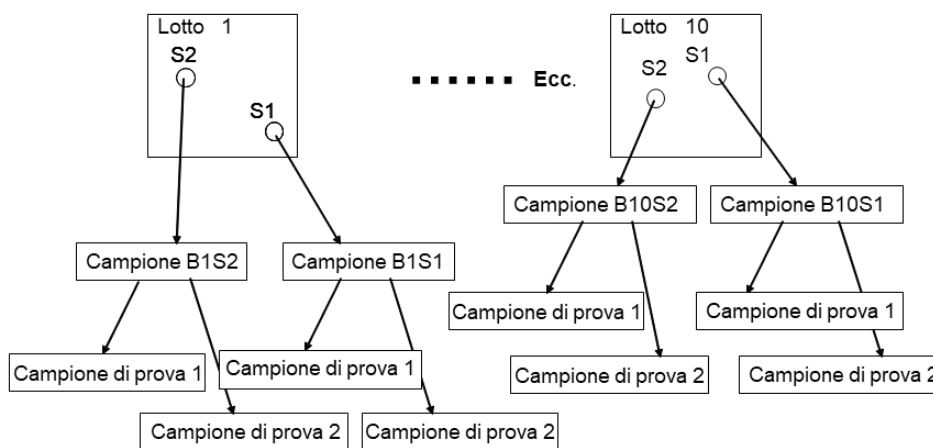


Figura A4.1. Campionamento per la validazione. Vengono prelevati due campioni da ciascuna delle 10 unità di produzione/lotti della stessa tipologia di *baby porridge*

4.2 Controllo di qualità

Per il controllo di qualità (CQ) vengono raccolti due campioni dello stesso lotto delle otto diverse tipologie di *baby porridge*, a base di frutta e farine di cereali, prodotti da tre produttori diversi. I campioni

sono stati forniti da due dei produttori, ad eccezione di due tipologie di *baby porridge* acquistati presso rivenditori.

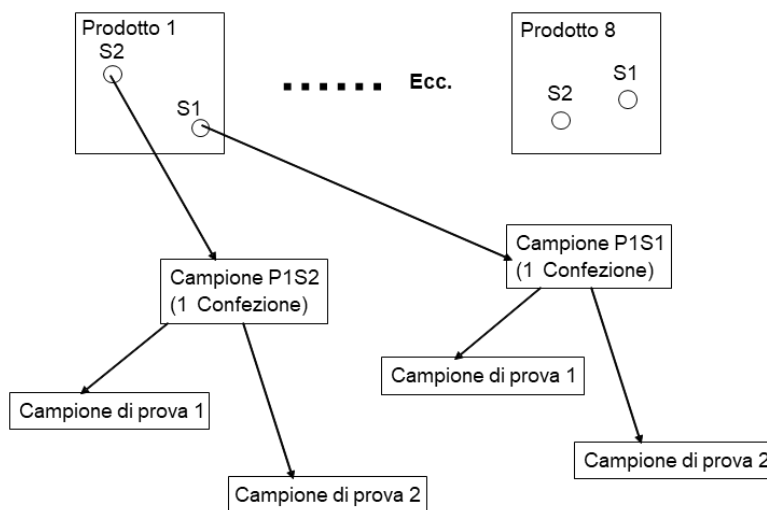


Figura A4.2. Campionamento per il CQ. Vengono prelevati due campioni da uno stesso lotto di ciascuno delle otto diverse tipologie di *baby porridge*

5. Campionamento e analisi in laboratorio

Il lavoro analitico è stato realizzato dal “National Institute of Nutrition and Seafood Research” (NIFES). Il laboratorio è accreditato secondo la norma EN ISO/IEC 17025.

Il laboratorio partecipa a prove valutative (FAPAS e Bipea) con buoni risultati (nel periodo 2000-2005, |punteggio |z score|<1). Il metodo è stato validato utilizzando un materiale di riferimento certificato (MRC). I dati relativi alle prestazioni del laboratorio sono riportati nella Tabella A4.1.

Tabella A4.1. Dati relativi alle prestazioni del metodo ricavati dal controllo qualità delle analisi di laboratorio

Parametro	Vitamina A - determinata come retinolo
Metodo	HPLC - colonna a fase normale - rivelazione UV
Ripetibilità	2RSD (%) = 6
Riproducibilità intra laboratorio	2RSD (%) = 8
Incertezza di misura estesa	14% (intervallo di fiducia del 95%)
Recupero	- Basato su campioni fortificati in laboratorio: 90-110% - Basato di prove valutative (nel periodo 1999-2005), diverse matrici: 88-113%, recupero medio 100,5%
Limite di quantificazione (LOQ)	0,14 mg kg ⁻¹
MRC utilizzato	NIST 2383 - Baby Food Composite
- MRC – livello certificato	0,80 ± 0,15 mg kg ⁻¹ (intervallo di fiducia del 95%)
- MRC – Valore determinato	0,77 ± 0,14 mg kg ⁻¹ (n=28, intervallo di fiducia del 95%)

5.1 Campionamento secondario

Per dividere i campioni viene utilizzato un ripartitore meccanico di campioni (Retsch). Da ciascuno dei campioni primari vengono raccolti quattro campioni di prova: due porzioni di circa 3-5 g e due porzioni di circa 40-50 g.

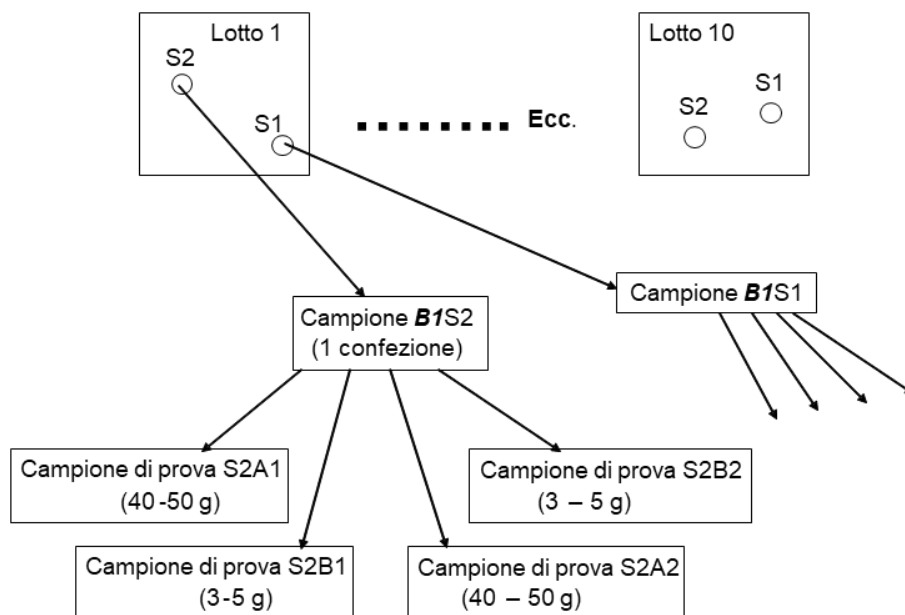


Figura A4.3. Suddivisione del campione primario per la realizzazione dei quattro campioni di prova

5.2 Analisi

Il metodo analitico si basa sulla norma UNI EN-12823-1 (Prodotti alimentari - Determinazione della vitamina A mediante cromatografia liquida ad alta risoluzione - Parte 1: Determinazione quantitativa di E-retinolo totale e di 13-Z-retinolo). Il retinolo viene saponificato utilizzando idrossido di potassio in etanolo contenente antiossidanti. La vitamina A viene estratta utilizzando l’esano. L’analisi viene eseguita utilizzando la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC), con un rivelatore UV.

Nella validazione, per ognuno dei campioni primari, vengono eseguite due analisi su campioni di prova di 40-50 g e due analisi su campioni di prova di 3-5 g. Nel CQ vengono eseguite due analisi su campioni di prova da 40-50 g. Su ogni campione di prova viene eseguita una sola determinazione analitica (analisi in singolo, nessun duplicato analitico).

6. Informazioni del produttore

I dati per la stima del “valore vero” di vitamina A nel *baby porridge* scelto per la validazione sono forniti dal produttore (Nestlé), si veda la Tabella A4.2.

Tabella A4.2. Dati sul prodotto forniti dal produttore

Prodotto	Farina d’avena con banana e albicocca (Nestlé)
Peso del lotto, inclusa la premiscela	1092 kg
Peso della premiscela di vitamine aggiunta al lotto	1,228 kg
Vitamina A nella premiscela (dati del certificato di analisi)	9016 IU g ⁻¹ = 2705 µg g ⁻¹ (retinolo)
Vitamina A aggiunta al lotto	304 µg 100 g ⁻¹ (retinolo)
Vitamina A negli ingredienti secondo la specifica del prodotto	45 µg 100 g ⁻¹ (retinolo)
“Valore vero” stimato di vitamina A	349 µg 100 g ⁻¹ (retinolo)
La vitamina A dichiarata come	Retinolo - (somma di retinolo trans e cis)

7. Risultati

Campione di prova 40 g - *baby porridge*

Tabella A4.3. Dati di validazione – dallo stesso prodotto, risultati indicati in μg per 100 g di polvere

Lotto	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
B1	402	325	361	351
B2	382	319	349	362
B3	332	291	397	348
B4	280	278	358	321
B5	370	409	378	460
B6	344	318	381	392
B7	297	333	341	315
B8	336	320	292	306
B9	372	353	332	337
B10	407	361	322	382

S1 e S2: campioni primari dai punti di campionamento 1 e 2 di un solo lotto di produzione

A1 e A2: campioni duplicati prelevati da un campione primario S

Valore medio ottenuto (campione di prova da 40 g): $348 \mu\text{g} 100 \text{ g}^{-1}$

Campione di prova 4 g - *baby porridge*

Tabella A4.4. Dati di validazione – dallo stesso prodotto, risultati indicati in μg per 100 g di polvere

Lotto	S1B1	S1B2	S2B1	S2B2
B1	400	491	323	355
B2	413	159	392	434
B3	315	391	252	454
B4	223	220	357	469
B5	462	343	262	293
B6	353	265	305	456
B7	298	234	152	323
B8	425	263	417	353
B9	622	189	291	272
B10	292	397	142	568

S1 e S2: campioni primari dai punti di campionamento 1 e 2 di un solo lotto di produzione

B1 e B2: campioni duplicati prelevati da un campione primario S

Valore medio ottenuto (campione di prova da 4 g): $341 \mu\text{g} 100 \text{ g}^{-1}$

7.1 Calcoli

Il calcolo dell'ANOVA può essere effettuato utilizzando gli strumenti disponibili in Excel, Minitab, SPSS ecc. In questo studio i calcoli vengono eseguiti in un foglio di calcolo Excel e i dettagli sono illustrati nella Sezione 11 - Calcoli dell'ANOVA.

Calcolo dell'incertezza analitica, ANOVA a una via, campione di prova da 40 g

Tabella A4.5. Risultati dei calcoli dell'ANOVA - incertezza analitica - somma dei quadrati delle differenze, intra gruppo (SS-Error). Per i dettagli consultare la Sezione A4.11

$SS_{E-Analytical}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Gradi di libertà (df)	Varianza $= SS_{E-Analytical} / df$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Scarto tipo, $SD_{analytical}$ $= \sqrt{(SS_{EAnalytical}) / df}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Scarto tipo relativo $RSD_{analytical}(\%)$ $= (SD \bar{X}_a) * 100\%$
16595	20	829,75	28,805	8,28

Calcolo dell'incertezza di campionamento, ANOVA a una via, campione di prova da 40 g

Tabella A4.6. Risultati dei calcoli dell'ANOVA - incertezza di campionamento - somma dei quadrati delle differenze. Per i dettagli consultare la Sezione A4.11

SS_s ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Gradi di libertà (df)	Varianza $V_{sampling}$ $= (SS_s/df_s - SSE_{Analytical} / df_A) / 2$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Scarto tipo, $SD_{sampling}$ $= \sqrt{V_{sampling}}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Scarto tipo relativo $RSD_{sampling}(\%)$ $= (SD \bar{X}_s) * 100\%$
14231	10	296,7	17,22	4,95

Calcolo dell'incertezza di misura - campione di prova da 40 g

Il valore RSD (%) del calcolo dell'ANOVA può essere utilizzato come valutazione dell'incertezza tipo u (%). Il laboratorio ha valutato l'incertezza tipo analitica pari a 7%, che è inferiore alla componente analitica casuale calcolata mediante ANOVA per questo tipo di campione (8,28%, Tabella A4.5). Il valore più alto fra questi due è utilizzato nei calcoli. Combinando i valori RSD delle Tabelle A4.5 e A4.6 con l'Equazione A1, i risultati possono essere indicati come illustrato nella Tabella A4.7.

$$u_{meas} = \sqrt{(u_{sampling})^2 + (u_{analytical})^2} \quad \text{(Equazione A1)}$$

Tabella A4.7. Incertezza di misura - campione di prova da 40 g

Incertezza di misura, calcoli dell'ANOVA - campioni di prova da 40 g			
	Campionamento	Analitica	Totale
Incertezza u (%)	4,95	8,28	9,7
Incertezza estesa U (%) = $2 * u$ Con un fattore di copertura di 2 (cioè il 95% di fiducia)	9,9	17	20

Calcolo dell'incertezza analitica, ANOVA a una via, campione di prova da 4g

Si utilizzano gli stessi calcoli utilizzati per il campione di prova da 40 g (si veda la Tabella A4.14, nella Sezione 11 di questo esempio).

Tabella A4.8. Risultati dei calcoli dell'ANOVA - incertezza analitica, campione di prova da 4 g- somma dei quadrati delle differenze, intra gruppo (SS-Error)

$SS_{E-Analytical}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Gradi di libertà (df) ($N \times 2 - N$)=20	Varianza = SS_E/df ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Scarto tipo, $SD_{E-Analytical}$ = $\sqrt{SS_E/df}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Scarto tipo relativo $RSD_{analytical}(\%)$ = $(SD/\bar{X}_a) \times 100\%$
312206,5	20	15610,325	124,9413	36,6800

Calcolo dell'incertezza di campionamento, ANOVA a una via, campione di prova da 4 g

Tabella A4.9. Risultati dei calcoli dell'ANOVA - incertezza di campionamento, campione di prova da 4 g - somma dei quadrati delle differenze

SS_s ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Gradi di libertà (df)	Varianza $V_{sampling} =$ ($SS_s/df_s - SSE_{Analytical}/df_A/2$) ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Scarto tipo, SD_{samp} = $\sqrt{V_{sampling}}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Scarto tipo relativo $RSD_{sampling}(\%)$ = $(SD/\bar{X}_s) \times 100\%$
102860,25	10	-2662,15	$\sqrt{-2662,15}$ Impostato a zero	Convenzionalmente impostato a zero

Si utilizzano gli stessi calcoli utilizzati per il campione di prova da 40 g (Tabella A4.15, Sezione 11 di questo esempio).

Il valore negativo di $V_{sampling}$ nella Tabella A4.9 indica che $SD_{sampling}$ è basso rispetto al valore calcolato di $SD_{analytical}$. In questo caso, le stime di $SD_{analytical}$ e $SD_{sampling}$ ottenute utilizzando l'ANOVA robusta hanno confermato il minore scarto tipo di campionamento; le stime dell'ANOVA robusta erano $u_{sampling}(\%) = 6,9\%$ e $u_{analytical}(\%) = 30\%$.

Poiché il campionamento è identico per gli esperimenti con campioni di prova da 40 g e 4 g (e l'incertezza di campionamento dovrebbe quindi essere la stessa), si usa come stima un $RSD_{sampling}(\%) = 5\%$ ($\approx 4,95$ si veda la Tabella A4.7).

Calcolo dell'incertezza di misura - campione di prova da 4 g

Utilizzando il valore RSD (%) calcolato nelle Tabelle A4.8 e A4.9 come valutazione dell'incertezza di misura e combinandolo con l'Equazione A1 i risultati possono essere indicati come segue (Tabella A4.10).

Tabella A4.10. Incertezza di misura - campione di prova da 4 g

Incertezza di misura, calcoli dell'ANOVA - campioni di prova da 4 g			
	*Campionamento	Analitica	Totale
Incertezza u (%)	5	36,7	37
Incertezza estesa U (%) = $2 \times u$ Con un fattore di copertura di 2 (cioè il 95% di fiducia)	10	73,4	74

* Il valore u (%) è ottenuto da calcoli effettuati con campioni di prova da 40 g

7.2 Effetto della dimensione del campione di prova sull'incertezza di misura

Il *baby porridge* ha un aspetto omogeneo, pertanto ci si aspetterebbe una bassa incertezza di misura (u). Tuttavia, le analisi della polvere hanno indicato una u incredibilmente elevata quando si utilizza un campione di prova da 4 g (la norma UNI EN-12823-1 indica una dimensione del campione di prova di circa 2-10 g). I produttori avevano raccomandato di utilizzare un campione di prova da 40- 50 g.

Le prove di validazione hanno dato i seguenti risultati.

Tabella A4.11. Confronto dell'incertezza di misura - campioni di prova da 40 g e 4 g

Dimensione campione di prova	Incertezza di misura (u_{meas})	Incertezza estesa U_{meas}
Campione di prova da 40 g	9,7%	20%
Campione di prova da 4 g	37%	74%

Si può concludere che $u_{40g} \ll u_{4g}$. Un valore U_{meas} di circa il 20% è accettabile, se si utilizza il criterio del produttore del 20-30%, mentre un valore U_{meas} del 74% è considerato troppo elevato, se si tiene conto della matrice e delle condizioni di produzione di questo tipo di prodotto.

Si può quindi concludere che un peso del campione di prova pari a 4 g non è “idoneo allo scopo” quando si analizza la vitamina A (retinolo) in alimenti in polvere per lattanti e bambini a base di farina di cereali e frutta. Si raccomanda una dimensione del campione di prova di 40-50 g. Questo supporta anche la teoria che la vitamina A è distribuita in modo non uniforme nel prodotto, concentrandosi in agglomerati (*hot spot*) a causa delle interazioni elettrostatiche.

7.3 Controllo di qualità

Secondo la Sezione 13.2.2 di questa Guida, lo strumento principale nel controllo di qualità è l’analisi replicata. Ciò viene eseguito prelevando almeno due campioni da ogni oggetto di campionamento con una duplicazione completa (e opportunamente randomizzata) del protocollo di campionamento. È sufficiente, poi, analizzare ogni campione una sola volta e calcolare la differenza tra i risultati $D = |X_1 - X_2|$. Nel presente studio ogni campione è stato analizzato due volte, ma i confronti sono stati effettuati tra una analisi di ogni campione (S1 e S2, doppio set).

Nello studio sul controllo di qualità sono state utilizzate porzioni di prova da 40 g. Secondo le dichiarazioni, i prodotti contengono quantità diverse di vitamina A.

Tabella A4.12. Dati relativi al controllo di qualità su porzioni di prova da 40 g di prodotti diversi, $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ di polvere

Prodotto	Produttore	Ingredienti del <i>baby porridge</i>	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
P1	1	Avena, riso e pera	322	319	350	375
P2	1	Avena, segale, riso e pera	332	317	358	393
P3	1	Grano, banana e mela	443	430	461	388
P4	1	Grano e mela	318	383	390	334
P5	2	Avena, riso e banana	252	219	265	227
P6	2	Grano e mela	274	239	233	217
P7	2	Avena, riso e mela	206	225	198	195
P8	3	Grano, farro, avena e mela (prodotto biologico)	392	335	375	416

S1 e S2: campioni primari (campioni di laboratorio) provenienti dai punti di campionamento 1 e 2 di un lotto di ciascun prodotto.

A1 e A2: campioni di prova di ciascun campione di laboratorio S.

Controllo di qualità - calcolo e carta di controllo

Le incertezze di campionamento e di analisi validate sono rispettivamente $u_{sampling}$ and $u_{analytical}$. La costruzione di una carta di controllo è descritta nella Sezione 13.2. Nel caso del *baby porridge* (campione di prova da 40 g) si possono effettuare i seguenti calcoli:

Limite di attenzione (WL): $WL = 2,38 * \sqrt{u_{analytical}^2 + u_{sampling}^2} = 2.38 * \sqrt{4,95^2 + 8,28^2} = 27\%$

Limite di azione (AL): $AL = 3,69 * \sqrt{4,95^2 + 8,28^2} = 36\%$

Linea centrale (LC): $CL = 1,128 * \sqrt{4,95^2 + 8,28^2} = 11\%$

Il valore *D* calcolato (%) nella Tabella A4.13 può essere confrontato direttamente con il limite di azione, oppure i risultati possono essere presentati in una carta di controllo, si veda la Figura A4.4.

Tabella A4.13. Controllo di qualità: calcolo delle differenze *D* e *D* (%) - tra i campioni di un lotto (µg 100 g⁻¹ di polvere)

Prodotto	Analisi	Camp. S1 X _{S1}	Camp. S2 X _{S2}	D= X _{S1} +X _{S2}	\bar{X}	D(%) = (D / \bar{X}) * 100%
P1	A1	322	350	28	336	8
P2		332	358	26	345	8
P3		443	461	18	452	4
P4		318	390	72	354	20
P5		252	265	13	259	5
P6		274	233	41	254	16
P7		206	198	8	202	4
P8		392	375	17	384	4
P1	A2	319	375	56	347	16
P2		317	393	76	355	21
P3		430	388	42	409	10
P4		383	334	49	359	14
P5		219	227	8	223	4
P6		239	217	22	228	10
P7		225	195	30	210	14
P8		335	416	81	376	22

La carta di controllo della Figura A4.4 mostra che quando si raccolgono campioni in duplicato dallo stesso lotto, la differenza tra i risultati analitici *D* (%) è inferiore al limite di azione. Tutte le differenze calcolate sono infatti inferiori al limite di attenzione del 27%.

L'incertezza di misura determinata durante la fase di validazione è quindi considerata idonea per il controllo della qualità del campionamento *baby porridge* a base di farina di cereali e frutta.

Se la procedura normale prevede l'analisi di un campione per ogni lotto, si raccomanda di raccogliere campioni duplicati dallo stesso lotto almeno in uno dei dieci lotti campionati.

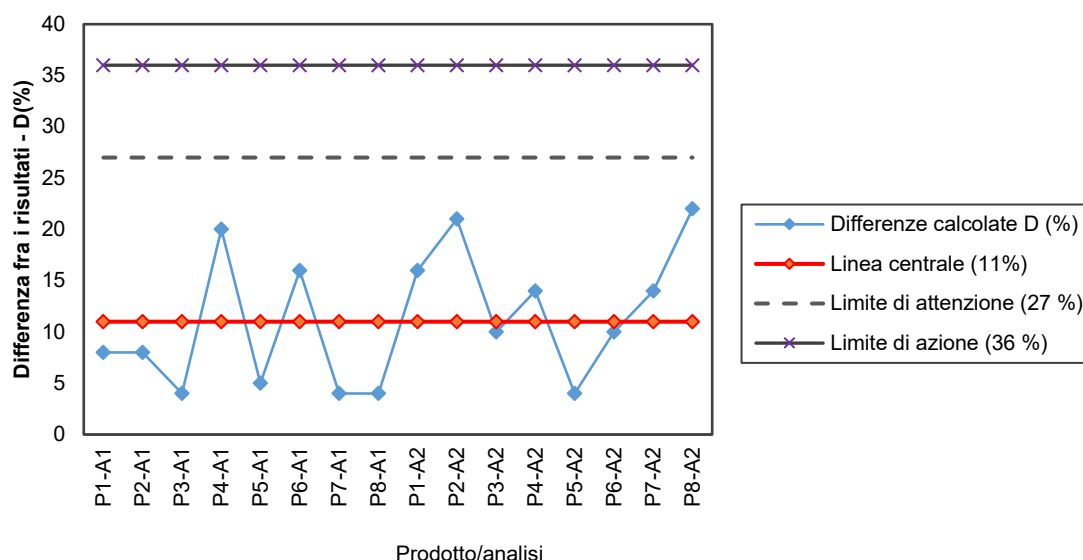


Figura A4.4. Carta di controllo delle analisi per il CQ della vitamina A in baby porridge a base di farina di cereali e frutta

Incertezza di misura

Incertezza di campionamento

I calcoli dallo studio di validazione forniscono un'incertezza di campionamento estesa $U_{samp} (%) = 10%$ (campione di prova da 40 g - si veda la Tabella A4.7). L'incertezza calcolata non include i contributi all'incertezza dovuti alle differenze "tra protocolli" e "tra operatori".

Incertezza analitica

Dai calcoli dello studio di validazione risulta un'incertezza estesa delle analisi (U_{anal}) del 17% (campione di prova da 40 g). Il laboratorio riferisce che la propria valutazione dell'incertezza analitica (si veda la Tabella A4.1): $2 \cdot RSD_{intra-lab} (%) = 14%$. $2 \cdot RSD_{intra-lab} (%)$ è utilizzata come valutazione di U_{anal} in laboratorio. Il valore U_{anal} presente nello studio di validazione era allo stesso livello ma leggermente più elevato del valore U_{anal} riportato dal laboratorio.

Il materiale di riferimento certificato (MRC) utilizzato è il NIST 2383 - Baby Food Composite. Il MRC è una miscela di diversi alimenti di origine vegetale e animale e l'incertezza riscontrata durante l'analisi del MRC potrebbe non essere identica a quella riscontrata durante l'analisi del baby porridge. I dati di laboratorio per il MRC sono riportati nello schema sottostante:

NIST 2383	Valore medio mg kg ⁻¹	$U(%)_{95\%}$	Scostamento del laboratorio (%)
Valore certificato	0,80 ± 0,15	18,8	-
Valore determinato	0,77 ± 0,14	18,2	-3,75

L'incertezza di misura e lo scostamento determinato per il MRC potrebbero essere inclusi nell'incertezza di misura analitica (come nella Guida UFS NordTest, Esempio 2), ma poiché la matrice di validazione è diversa da quella del MRC utilizzato, è stato scelto di non includerla in questo studio.

Incertezza di misura totale

Dai calcoli dello studio di validazione risulta un'incertezza estesa $U_{Tot-meas}(\%) = 20\%$ (campione di prova da 40 g - si veda la Tabella A4.7).

Scostamento sistematico

Il laboratorio riferisce un recupero normalmente del 90-110%. Il recupero basato sulle prove valutative nel periodo 1999-2005 è 88-113%. I risultati di queste prove valutative indicano che non vi sono scostamenti sistematici (o sono molto bassi). Le analisi del MRC NIST 2383 svolte in laboratorio danno un valore medio pari al 96,3% del valore certificato, indicando uno scostamento minimo (-3,7%). Poiché la matrice del MRC NIST 2383 - *Baby Food Composite* è diversa dal *baby porridge* e il metodo analitico include un'estrazione, lo scostamento determinato durante l'analisi del MRC potrebbe non essere rappresentativo per le analisi di *baby porridge*.

Nello studio di validazione, si è determinato un valore medio di retinolo di 348 µg 100 g⁻¹ (quando si utilizza un campione di prova da 40 g). In base ai dati forniti dal produttore (si veda la Tabella A4.2), si è calcolato che il "valore vero" di retinolo fosse pari a 349 µg per 100 g di polvere. Questo dà un recupero del 99,7% del "valore vero". Ciò indica che l'errore sistematico dovuto al campionamento e all'analisi è piccolo e potrebbe essere trascurabile quando si analizza il *baby porridge* a base di frutta e farina di cereali, a condizione che si utilizzi un campione di prova da 40-50 g.

8. Commenti

Quando si utilizza un campione di prova di circa 40 g, la concentrazione di retinolo *C* nel *baby porridge* a base di frutta e farina di cereali dovrebbe essere riportata con l'incertezza estesa, cioè $C \pm 20\%$ del valore misurato *C* (livello di fiducia al 95%).

Quando si deve analizzare un *baby porridge* a base di frutta e farina di cereali, si raccomanda di utilizzare un campione di prova relativamente grande pari a circa 40-50 g e non 2-10 g come indicato nel metodo normato/normalizzato (UNI EN-12823-1). Tenendo conto che l'incertezza analitica (campione di prova da 40 g) è maggiore di quella dichiarata dal laboratorio, potrebbe essere opportuno considerare campioni anche più grandi di 40 g.

9. Riassunto

Incertezza di misura per campioni di prova da 40 g				Campione
	Campionamento	Analitica	Totale	Variazione tipica tra-oggetti di campionamento*
Incertezza u (%) = RSD (%)	4,95	8,3	9,7	6,1
#Incertezza estesa U (%) = $2 \cdot u$	9,9	16,6	19,4	12,2

* Calcolata come RSD_B (%) dai dati della Tabella A4.3, applicando l'ANOVA classica

Con un fattore di copertura di 2 (livello di fiducia al 95%)

10. Ringraziamenti

Si ringrazia Nestlé (Norvegia) per l'attiva collaborazione e per aver fornito campioni per il progetto (studio di validazione e controllo della qualità). Si ringrazia inoltre Smaafolk - Tine Norske Meierier per averci gentilmente offerto dei campioni per lo studio di controllo di qualità. Si ringrazia l'Istituto nazionale per la ricerca nutrizionale e i prodotti ittici (NIFES – *National Institute of Nutrition and Seafood Research*) per il contributo analitico (analisi e informazioni sul sistema di QA di laboratorio). Lo studio è stato realizzato con il sostegno finanziario del Nordic Innovation Centre e dell'Autorità norvegese per la Sicurezza alimentare.

11. Calcolo dell'ANOVA, vitamina A in baby porridge - dettagli

Calcolo dell'incertezza analitica, ANOVA a una via, campione di prova da 40 g

Tabella A4.14. Calcoli dell'ANOVA - incertezza analitica - somma dei quadrati delle differenze, intra gruppo (SS-Error, SS_{E-Anal})

Campione	Analisi (µg 100 g ⁻¹)		Valore medio campione (µg 100 g ⁻¹)	Quadrati delle differenze -intra gruppo (µg 100 g ⁻¹) ²
	A1 = x _{ij} = x _{i1}	A2 = x _{ij} = x _{i2}	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2})/2$	$(x_i - \bar{X}_i)^2$
B1-S1	402	325	363,5	1482,25
B2-S1	382	319	350,5	992,25
B3-S1	332	291	311,5	420,25
B4-S1	280	278	279	1
B5-S1	370	409	389,5	380,25
B6-S1	344	318	331	169
B7-S1	297	333	315	324
B8-S1	336	320	328	64
B9-S1	372	353	362,5	90,25
B10-S1	407	361	384	529
B1-S2	361	351	356	25
B2-S2	349	362	355,5	42,25
B3-S2	397	348	372,5	600,25
B4-S2	358	321	339,5	342,25
B5-S2	378	460	419	1681
B6-S2	381	392	386,5	30,25
B7-S2	341	315	328	169
B8-S2	292	306	299	49
B9-S2	332	337	334,5	6,25
B10-S2	322	382	352	900
Valore medio delle misurazioni: $\bar{X}_a = 1/20 * \sum_{i=1}^{20} \bar{x}_i = 347,85 \mu g 100 g^{-1}$			SS-Error ¹ : $= \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{X}_i)^2 + (x_{i2} + \bar{X}_i)^2]$ $= \sum_{i=1}^{20} 2 * (x_i - \bar{X}_i)^2$	
SS _E (µg100g ⁻¹) ²	Gradi di libertà (df) ² (N*2-N)=20	Varianza = SS _E /df (µg100g ⁻¹) ²	Scarto tipo, SD _{analytical} $= \sqrt{SS_E/df}$ (µg 100 g ⁻¹)	Scarto tipo relativo RSD _{analytical} (%) $= (SD/\bar{X}_a) * 100\%$
16595	20	829,75	28,80538	8,280978

Note alla Tabella A4.14.

1. Calcolo del valore SS-Error - in questo caso vengono analizzati due campioni di prova per ogni campione di laboratorio, pertanto:

$$(x_{i1} - \bar{X}_i)^2 = (x_{i2} - \bar{X}_i)^2 \Rightarrow SS_E = \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{X}_i)^2 + (x_{i2} + \bar{X}_i)^2] = 2 * \sum_{i=1}^{20} (x_i - \bar{X}_i)^2$$

se il numero di campioni di prova analizzati è superiore a due, i quadrati delle differenze non saranno uguali e il calcolo da effettuare sarà il seguente

$$SS_E = \sum_{i=1}^{20} x \sum_{j=1}^{20} (x_{ij} - \bar{X}_i)^2$$

2. $df = (N*n-N) = (20*2-20) = 20$ dove N è il numero di campioni e n è il numero di campioni di prova analizzati di ogni lotto.

Calcolo dell'incertezza di campionamento, ANOVA a una via, campione di prova da 40 g ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ di polvere)

Tabella A4.15. Calcoli dell'ANOVA - incertezza di campionamento - somma dei quadrati delle differenze

$S1A1 = x_{i1}$	$S1A2 = x_{i2}$	$S2A1 = x_{i3}$	$S2A2 = x_{i4}$	$\bar{x}_i \bar{x}_i$	$\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$	$\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$
402	325	361	351	359,75	14,0625	14,0625
382	319	349	362	353	6,25	6,25
332	291	397	348	342	930,25	930,25
280	278	358	321	309,25	915,0625	915,0625
370	409	378	460	404,25	217,5625	217,5625
344	318	381	392	358,75	770,0625	770,0625
297	333	341	315	321,5	42,25	42,25
336	320	292	306	313,5	210,25	210,25
372	353	332	337	348,5	196	196
407	361	322	382	368	256	256
$SS_{\text{sampling}} = \sum_{i=1}^{10} \left[\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 \right]$ $\sum_{i=1}^{10} \left[2 * \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 + 2 * \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 \right] = 14231$ (si veda la nota 1 alla Tabella)						
Valore medio di tutte le misurazioni $\bar{X} = 347,85$				$RSD (\%) = (SD_{\text{camp}}/\bar{x}) * 100\% = 4.95\%$		
$SS_{\text{Analytical}} = 16595$ (si veda la Tabella A4.14)				$df_s = 10$ (si veda la nota 2 alla Tabella) $df_A = 20$ (si veda la Tabella A4.14)		
Varianza $V_{\text{sampling}} = (SS_s/df_s - SS_A/df_A)/2$ $= (14231/10 - 16595/20)/2 = 296,675$				$SD_{\text{sampling}} = \sqrt{V_{\text{sampling}}} = 17,224$		

Note alla Tabella A4.15.

- La differenza d tra il valore medio \bar{X} e ciascuno dei due valori $\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}\right)$ e $\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2}\right)$ è identica. L'espressione potrebbe quindi essere scritta come $SS_{\text{sampling}} = \sum_{i=1}^{10} 4 * d_i^2 = \sum_{i=1}^{10} \left[4 * \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2 \right]$
- $df_s = (NB*n-NB) = (10*2-10) = 10$ dove NB è il numero di lotti e n è il numero di campioni primari (= campioni di laboratorio) analizzati per ogni lotto.

Esempio A5**Enzima nel mangime per polli**

Misurando				Valutazione dell'incertezza		
Analita / Tecnica	Unità ¹	Settore/ Matrice	Oggetto/i di campionamento	Scopo	Schema	Statistica applicata
Enzima / HPLC	% m/m (cioè frazione in massa)	Alimenti e mangimi / Mangime per polli	Sacco da 25 kg	Incertezza totale (punti deboli della catena di misura)	Modellizzazione con la teoria del campionamento (di Gy)	Somma delle varianze delle componenti in unità relative

¹Compresa la base in cui sono riportati i risultati

1. Scopo

Lo scopo è quello di valutare l'incertezza di campionamento con uno specifico protocollo attraverso l'applicazione della teoria di campionamento di Gy (Sezione 10.2). L'analita è un ingrediente enzimatico aggiunto al mangime. La teoria del campionamento fornisce stime realistiche solo se tutte le operazioni di campionamento e di ripartizione del campione vengono effettuate rispettando le regole di correttezza del campionamento; in questo esempio si assume che non siano presenti errori grossolani e che gli "errori da campionamento non corretto" siano trascurabili.

2. Scenario e oggetto di campionamento

Nei mangimi per polli (densità = 0,67 g cm⁻³) viene utilizzato un preparato enzimatico come additivo. La concentrazione nominale dell'enzima è pari a 0,05% m/m. L'enzima in polvere ha una densità di 1,08 g cm⁻³. Le polveri vengono accuratamente miscelate. La distribuzione dimensionale delle particelle dell'enzima è nota e sono stati stimati la dimensione caratteristica delle particelle d , pari a 1,00 mm, e il fattore dimensionale g , pari a 0,5. Lo scopo di questo esercizio è quello di valutare l'incertezza totale del protocollo di campionamento (cioè come errore fondamentale di campionamento, Sezione 10.2.7 e Figura 4) che è stato utilizzato per la stima del contenuto medio in ogni sacco da 25 kg impiegato per la spedizione del prodotto ai clienti.

3. Schema dello studio basato su un approccio di modellizzazione ("bottom-up")

È stato costruito un modello basato sulla teoria del campionamento come descritto nella Sezione 10.2. I parametri vengono misurati direttamente o stimati, assumendo che siano valori singoli e che siano costanti all'interno di ogni sacco e tra un sacco e l'altro.

4. Campionamento e analisi in laboratorio

L'effettiva concentrazione di enzima nell'oggetto di campionamento, identificato come un sacco da 25 kg, viene stimata prelevando un campione primario di 500 g dallo stesso.

Il materiale del campione primario viene macinato fino a raggiungere una dimensione delle particelle <0,5 mm. Poi l'enzima viene estratto da una porzione di prova da 2 g utilizzando un solvente adatto e la concentrazione viene determinata attraverso la cromatografia liquida. Lo scarto tipo relativo della misurazione cromatografica, stimato dai dati del controllo di qualità del laboratorio, è del 5%.

5. Risultati

Per stimare l'errore fondamentale di campionamento (FSE, Sezione 10.2.7, Figura 4) delle due fasi di campionamento, dobbiamo valutare le proprietà del materiale (Tabella A5.1).

Tabella A5.1. Valori in ingresso per la valutazione dell'incertezza di campionamento con l'approccio di modellizzazione, basato sulla teoria del campionamento

Campione primario	Campione secondario	Commento
$M_1 = 500 \text{ g}$	$M_2 = 2,0 \text{ g}$	Massa dei campioni
$M_{L1} = 25.000 \text{ g}$	$M_{L2} = 500 \text{ g}$	Massa dei lotti (oggetto di campionamento)
$d_1 = 0,1 \text{ cm}$	$d_2 = 0,05 \text{ cm}$	Dimensioni delle particelle
$g_1 = 0,5$	$g_2 = 0,25$	Fattori di distribuzione dimensionale stimati
Entrambi i campioni		
$a_L = 0,05\% \text{ m/m}$		Concentrazione media di enzima nel lotto
$\alpha = 100\% \text{ m/m}$		Concentrazione dell'enzima nelle particelle di enzima
$\rho_c = 1,08 \text{ g cm}^{-3}$		Densità delle particelle di enzima
$\rho_m = 0,67 \text{ g cm}^{-3}$		Densità delle particelle della matrice
$f = 0,5$		Fattore di forma predefinito per particelle sferoidali
$\beta = 1$		Fattore di liberazione per le particelle libere

A queste proprietà del materiale corrispondono il fattore di composizione c pari a 2160 g cm^{-3} (Equazione 7) e le costanti di campionamento C (Equazione 6) pari a $C_1 = 540 \text{ g cm}^{-3}$ e $C_2 = 270 \text{ g cm}^{-3}$

L'Equazione 6 può essere utilizzata per fornire stime dello scarto tipo per ogni fase di campionamento (come valutazioni dell'incertezza tipo).

$s_{r1} = 0,033 = 3,3\%$	Campione primario
$s_{r2} = 0,13 = 13\%$	Campione secondario
$s_{r3} = 0,05 = 5\%$	Determinazione analitica

Il coefficiente di variazione totale (s_t , incertezza composta) può ora essere stimato applicando la regola della propagazione delle varianze:

$$S_t = \sqrt{\sum S_{ri}^2} = 0,143 = 14,3\%$$

L'incertezza estesa relativa, con un fattore di copertura pari a 2, è quindi del 28,6% (da cui sono escluse le incertezze analitiche associate ad effetti sistematici, come lo scostamento analitico).

6. Commenti

La fonte principale di incertezza nell'intero procedimento di misura risulta essere quella generata nella preparazione della porzione di prova (2 g) per l'estrazione dell'enzima.

Non sono state prese in considerazione le incertezze associate agli effetti sistematici durante l'analisi e si è assunto che gli errori da campionamento non corretto (compresi gli scostamenti dovuti al campionamento) fossero trascurabili.

7. Valutazione dell'idoneità allo scopo di queste misurazioni

Se si conclude che l'incertezza totale del 28,6% non è idonea allo scopo (Sezione 16), in tal caso è la fase nella quale si prepara la porzione di prova che dovrà essere rivista per ridurre l'incertezza totale. A seconda dell'opzione più economica, si dovrebbe o utilizzare per l'estrazione un campione più grande, o polverizzare il campione primario fino a raggiungere una dimensione più fine delle particelle. Questo

modello può essere utilizzato anche per prevedere o l'aumento della massa o la riduzione della dimensione delle particelle necessari ad ottenere un'incertezza idonea allo scopo (es. Appendice E).

8. Reporting e interpretazione

La misurazione della concentrazione di enzima riportata per ogni sacco da 25 kg dovrebbe avere un'incertezza del 28,6% del valore di concentrazione. Il mantenimento di questo valore di incertezza dipenderà dalla verifica periodica della validità dei valori e delle ipotesi utilizzate per il calcolo.

9. Riassunto

Incertezza di misura (relativa)*		
Campionamento	Analisi	Totale
26,8%	10,0%	28,6%

* con un fattore di copertura di 2 (livello di fiducia al 95%)

Esempio A6

Cadmio e fosforo nello strato superficiale di un terreno agricolo attraverso l'approccio di modellizzazione

Misurando				Valutazione dell'incertezza		
Analita / Tecnica	Unità	Settore/ Matrice	Oggetto/i di campionamento	Scopo	Schema	Statistica applicata
Cd: GF-ZAAS introduzione diretta del campione solido P: metodo del lattato e acetato di calcio (CAL)	mg kg ⁻¹ massa secca (essiccata all'aria)	Ambientale / terreno agricolo - strato superficiale	Terreno coltivabile - 143 x 22 m, profondità 30 cm	Incertezza totale (con i contributi di ogni effetto di campionamento)	Approccio di modellizzazione (mediante misure esplorative per singoli effetti)	Somma delle varianze delle componenti in unità relative

1. Scopo

Valutazione dell'incertezza di misura totale mediante la somma dei singoli contributi dell'incertezza associati al campionamento, alla preparazione del campione e all'analisi mediante l'approccio della modellizzazione.

2. Scenario e oggetto di campionamento

L'indagine mira a stimare la concentrazione media di cadmio e fosforo nello strato superiore di un oggetto di campionamento rappresentato da un'area di terreno coltivabile di 0,32 ettari (specificazione del misurando). Il campionamento ha utilizzato campioni compositi ottenuti secondo un protocollo comunemente applicato ai controlli nel settore agricolo.

3. Protocollo di campionamento

L'area in oggetto è stata campionata con un protocollo stratificato, con una densità di campionamento di circa 20 incrementi per ettaro, a una profondità di 30 cm, mediante l'uso di una trivella. Il campionamento casuale stratificato è definito nell'Appendice C2.3.

4. Schema dello studio - approccio di modellizzazione causa-effetto (Sezione 10.1)

4.1 Identificazione degli effetti nella misurazione

Le seguenti fonti possono essere considerate in generale come contributi all'incertezza potenzialmente significativi.

4.1.1 Campionamento

La distribuzione spaziale dell'analita in un oggetto di campionamento bidimensionale crea due diverse componenti dell'incertezza associate all'“errore di selezione del punto a lungo raggio” (Appendice C2.3):

- La *varianza di campionamento* del contenuto di analita tra campioni compositi provenienti da diversi luoghi caratterizza la “distribuzione statistica” dell'analita nell'area oggetto del campionamento. Questo valore dipende spesso dalla distanza tra i punti o i siti di campionamento.

- Se il modello di campionamento (strategia di campionamento) non è rappresentativo del modello spaziale dell'analita nell'area, può verificarsi uno scostamento di campionamento.

Utilizzando uno strumento di campionamento, possono prodursi diversi effetti come ad esempio l'“errore di materializzazione del punto” (Figura 3). Ciò può avvenire a causa di una definizione imprecisa del livello di riferimento del terreno (es. per l'ondulazione della superficie del terreno o per la difficoltà nella definizione degli orizzonti), o a causa della variazione della profondità effettiva del campione o della densità del suolo (es. per il contenuto di umidità), o per la perdita selettiva di terreno dal dispositivo di campionamento.

Tali effetti portano a un contributo all'incertezza solo se vi è un gradiente di profondità nel contenuto dell'analita (una “terza dimensione” dell'oggetto di campionamento). Per questa ragione, questi effetti, difficili da determinare singolarmente, sono definiti collettivamente come “*effetti di profondità*”.

4.1.2 Preparazione del campione

La preparazione fisica del campione comprende le fasi di preparazione dal campione di campo al campione di laboratorio. *I trattamenti meccanici*, come la disaggregazione, il setacciamento, la macinazione e la ripartizione, riducono la quantità di terreno. In queste fasi possono verificarsi errori dovuti alla variazione della durata e dell'intensità dei trattamenti meccanici, all'eterogeneità, alla segregazione di diverse frazioni (particelle) di terreno e alla distribuzione granulometrica delle particelle. Un “errore di selezione del punto” periodico (Figura 3) può verificarsi a causa della *variazione del tenore di umidità* del campione di terreno essiccato dovuta all'assorbimento/desorbimento dell'acqua dall'aria allo stato di equilibrio (a seconda dell'umidità e delle proprietà del materiale del campione, ad es. la dimensione delle particelle).

4.1.3 Analisi

L'analisi rappresenta la terza fase del procedimento di misura, che è collegata a diversi tipi di effetti che danno origine ai contributi di incertezza. L'incertezza analitica dei campioni di laboratorio può essere valutata con procedure pubblicate in precedenza [1, 40]. La separazione del campione di laboratorio in aliquote da sottoporre a prova aumenterà l'incertezza di campionamento; in particolare, potrebbe verificarsi un altro “errore fondamentale”. Tuttavia, la componente casuale di questo effetto di campionamento è inclusa nella ripetibilità analitica tra i campioni di prova. Per evitare una componente sistematica significativa, si dovrebbe mescolare correttamente tutta la polvere ottenuta nel campionamento.

4.2 Diagramma di causa-effetto

La Figura A6.1 mostra il “diagramma di causa-effetto” per il procedimento di misura. Sono indicate le fonti dei contributi all'incertezza in ciascuna delle fasi di campionamento e di preparazione del campione; per l'analisi sono indicati solo i parametri relativi alla qualità analitica.

4.3 Equazione del modello

Le “grandezze d'ingresso” degli effetti di campionamento discussi sopra non fanno parte dell'equazione da cui si calcola il risultato di misura. Tuttavia, è possibile definire una appropriata equazione del modello per il procedimento di misura complessivo, introducendo i rispettivi fattori correttivi nominali sul risultato analitico:

$$x_{site} = \bar{x}_{analy} \times f_{b-loc} \times f_{strat} \times f_{depth} \times f_{prep} \times f_{dry}$$

dove

x_{site}	= risultato di misura
\bar{x}_{analy}	= media dall'analisi dei campioni di prova
f_{b-loc}	= fattore di correzione per la variabilità “tra luoghi di campionamento”
f_{strat}	= fattore di correzione per lo scostamento dovuto alla strategia di campionamento
f_{depth}	= fattore di correzione per l'“effetto di profondità”
f_{prep}	= fattore di correzione per errori durante la preparazione meccanica del campione
f_{dry}	= fattore di correzione per la variabilità nel contenuto di umidità

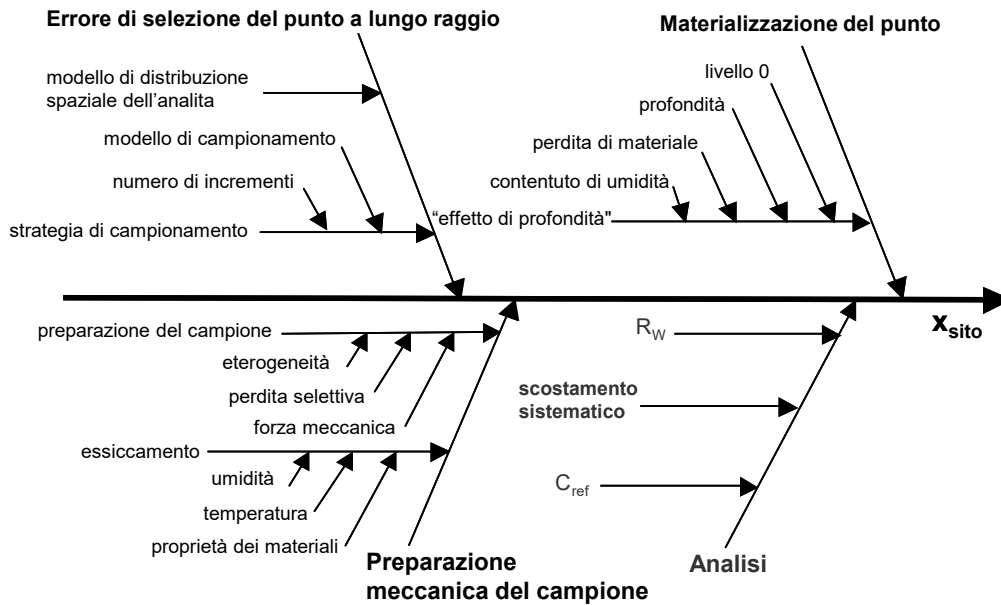


Figura A6.1. Diagramma di causa-effetto per il campionamento di terreno coltivabile (R_w è la riproducibilità intra laboratorio)

Se non viene rilevato alcuno scostamento significativo, tutti i fattori di correzione possono essere definiti uguali a uno, cosicché la migliore stima per il misurando è data da:

$$x_{site} = \bar{x}_{analy}$$

A causa della semplicità dell'equazione del modello (solo fattori), e assumendo che i fattori siano indipendenti, l'incertezza composta può essere ottenuta dalla somma delle varianze associate alle incertezze tipo relative dovute ai vari effetti:

$$u_{site} = \sqrt{u_{analy}^2 \times u_{b-loc}^2 \times u_{strat}^2 \times u_{depth}^2 \times u_{prep}^2 \times u_{dry}^2}$$

5. Campionamento e analisi in laboratorio

La massa del campione è stata ridotta attraverso il metodo del cono e della quartatura ed è stata essiccata all'aria e setacciata per selezionare la granulometria <2 mm.

L'analisi è stata eseguita attraverso i seguenti metodi: per il cadmio è stato utilizzato il GF-AAS Zeeman (introduzione diretta del campione solido) mentre per il fosforo è stato impiegato il metodo del lattato e acetato di calcio (CAL).

6. Risultati della valutazione dei singoli effetti nel caso studiato

La valutazione dell'incertezza tipo dovuta alla distribuzione dell'analita nell'area oggetto di campionamento si basa su un campionamento incrementale modificato individuato dal protocollo di campionamento. Per chiarire l'esito dei singoli effetti sono state condotte ulteriori misurazioni esplorative.

6.1 Variabilità "tra luoghi di campionamento"

L'area è stata divisa in nove quadrati (A, B, C x 1, 2, 3) e da cinque di questi quadrati sono stati prelevati tre incrementi ciascuno ("trasversalmente" rispetto all'area). Gli incrementi prelevati da ciascun quadrato sono stati combinati per dare origine a cinque campioni compositi separati. Questi campioni sono poi stati

trattati e analizzati separatamente. La media dei singoli risultati costituisce il risultato di misura che corrisponde alla specificazione del misurando.

I risultati analitici per entrambi gli analiti in esame sono riportati nella Tabella A6.1. Lo scarto tipo tra questi valori (s_{sqr}) riflette la variazione tra i campioni composti per ogni quadrato designato.

Il contributo all'incertezza tipo associata al valore medio complessivo (cioè il risultato di misura) dovuto a questo effetto può essere valutato considerando il numero di campioni “tra luoghi” [NdT 5 campioni composti] utilizzando lo scarto tipo della media:

$$u_{b-loc} = \frac{S_{sqr}}{\sqrt{n_{b-loc}}}$$

Tabella A6.1. Concentrazione misurata di cadmio e fosforo in cinque quadrati

Quadrato	Cd mg kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹
A1	0,270	124
A3	0,285	112
B2	0,343	120
C1	0,355	118
C3	0,343	105
\bar{x}_{sqr}	0,319	116
s_{sqr}	0,039 (12%)	8,0 (6,5%)
u_{b-loc}	5,4%	2,9%

La Tabella mostra il valore medio complessivo dei cinque quadrati (il risultato di misura), lo scarto tipo calcolato da questi valori (s_{sqr}) e il contributo all'incertezza (u_{b-loc}) valutato come scarto tipo della media.

6.2 Strategia di campionamento

L'ispezione del contenuto di analita tra i quadrati (Tabella A6.1) non ha mostrato differenze significative per il fosforo in alcuna direzione (né in verticale, né in orizzontale, né in diagonale). Da questa fonte non si prevede pertanto uno scostamento significativo (es. ≤0,5%) nel risultato di misura di questo analita.

Per il cadmio entrambi i quadrati A mostrano un contenuto di analita notevolmente inferiore rispetto ai quadrati B e C. Un tale gradiente non è da considerarsi inaspettato per questa particolare area perché i quadrati C si trovano sul confine di una foresta, mentre i quadrati A confinano con prati e i quadrati 1 e 3 sono situati tra altre aree coltivabili. È noto che nell'orizzonte superiore dei terreni forestali si verifica un accumulo di metalli pesanti che può influenzare le aree adiacenti.

Per ricercare tale effetto è stato applicato un modello di campionamento “basato su ipotesi”, però i valori misurati con questa strategia di campionamento hanno rilevato solo un effetto sistematico di minore entità. Il contributo della strategia di campionamento per il cadmio è stato inserito nel bilancio dell'incertezza con un valore ≤ 1%.

6.3 “Effetto di profondità”

Per mettere in luce l'insieme degli effetti definiti “effetto di profondità”, è stato condotto il seguente esperimento esplorativo.

Gli incrementi (“carote”) vengono prelevati a una profondità di 35 cm all'interno dei cinque “quadrati di prova”. Da queste carote vengono separati e combinati segmenti corrispondenti alle profondità di 25-30 cm e di 30-35 cm. La Tabella A6.2 mostra i risultati analitici per questi campioni.

Tabella A6.2. Esperimenti di profondità

	Cd mg kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹
c. (25–30 cm)	0,14	47
c+ (30–35 cm)	0,10	35
x -	0,34	124
x+	0,30	109
Δx	0,04	15
<i>u_{depth}</i>	3,5%	3,7%

La Tabella mostra il contenuto medio degli orizzonti di profondità di cinque carote provenienti da diversi luoghi, i limiti di concentrazioni calcolati e il contributo all'incertezza stimato.

Entrambi gli analiti mostrano un gradiente negativo statisticamente significativo rispetto alla profondità. L'incertezza dovuta all'effetto di profondità è stata stimata considerando il contenuto di analita negli strati di terreno al di sotto e al di sopra della profondità di riferimento (c., c+) secondo il seguente modello.

Si suppone che la variazione massima della profondità di campionamento non sia superiore al ±10% (cioè 27-33 cm). Da questi dati vengono stimati i limiti di contenuto inferiore e superiore (x₋, x₊), relativi al contenuto medio di un nucleo trivellato a profondità nominale:

$$x_{-} = \frac{\bar{x} - 0,1c_{-}}{0,9} \quad x_{+} = \frac{\bar{x} + 0,1c_{+}}{1,1}$$

Si ipotizza che la differenza tra x₋ and x₊ (Δx_{depth}) sia lo scarto massimo dal contenuto medio dovuto alla variazione di profondità degli incrementi.

Se si ipotizza una distribuzione rettangolare per lo variazione/scarto di profondità, l'incertezza tipo nel valore medio (Tabella A6.2) può essere stimata da:

$$u_{depth} = \frac{\Delta x_{depth}/2}{\sqrt{3}}$$

6.4 Ripartizione

I campioni di campo primari sono stati divisi a metà, sette volte, tramite il metodo del cono e della quartatura fino ad ottenere un campione di laboratorio corrispondente a 1/64 della massa iniziale.

Per identificare l'“effetto di ripartizione” è stato effettuato il seguente esperimento esplorativo.

Nella prima fase di ripartizione la seconda metà del materiale non è stata scartata, ma considerata come un campione in duplicato, che è stato trattato come il campione originale e analizzato separatamente. La Tabella A6.3 mostra gli scarti tipo relativi tra i duplicati di ciascuno dei cinque quadrati per entrambi gli analiti.

Come semplice approssimazione, la media degli scarti tipo relativi viene assunta come l'incertezza tipo della fase di ripartizione.

$$u_{split} = \bar{s}_{split}$$

Nota: ci si deve attendere l'ampia dispersione osservata per gli scarti tipo tra i duplicati. La distribuzione χ^2 per 1 grado di libertà mostra un'alta probabilità di valori molto bassi e una moderata probabilità di valori grandi.

Tabella A6.3. Scarti tipo relativi tra campioni duplicati tramite ripartizione e media per entrambi gli analiti

Quadrato	Cd (%)	P (%)
A1	0,44	1,49
A3	9,17	2,80
B2	5,32	0,84
C1	3,24	8,88
C3	0,44	1,81
\bar{s}_{split}	3,7	3,3

6.5 Essiccazione

Per quanto riguarda l'effetto dell'essiccazione non è stato effettuato alcun esperimento, ma sono state utilizzate le informazioni della letteratura esistente per valutarne l'effetto. In un elevato numero di campioni di terreno essiccato all'aria è stato riscontrato un contenuto di umidità compreso tra l'1 e il 3% (62). Secondo il protocollo di campionamento, il misurando è rappresentato dal terreno essiccato all'aria. Non è dunque necessaria alcuna correzione del contenuto di umidità per le misurazioni della concentrazione. Tuttavia, è necessario considerare un intervallo di $\Delta x_{dry} = 2\%$ di differenza nell'umidità. Supponendo una distribuzione rettangolare in questo intervallo, l'incertezza tipo per entrambi gli analiti può essere stimata come:

$$u_{dry} = \frac{\Delta x_{dry}/2}{\sqrt{3}} = 0,6\%$$

6.6 Analisi

Le incertezze derivanti dai processi analitici per il cadmio e per il fosforo (Tabelle A6.4 e A6.5) sono state valutate dai dati del controllo qualità, attraverso l'approccio Nordtest (37).

Tabella A6.4. Contributi di incertezza tipo e incertezza composta nell'analisi del campione di terreno relativa al cadmio

R_W	Incertezza di riproducibilità intra laboratorio [NdT ripetibilità intermedia], valutata dallo scarto tipo di ripetibilità della media di $n=10$ campioni di prova e dalla stabilità dello strumento durante la sessione di lavoro di un giorno	$u_{Rw} = 3,6\%$
C_{ref}	Incertezza del valore certificato del MRC	$u_{ref} = 2,7\%$
scostamento (bias)	Nessun contributo all'incertezza derivante dallo scostamento di laboratorio, perché i risultati di ogni seduta analitica sono corretti per lo scostamento delle misurazioni del CRM	-
S_{bias}	Contributo all'incertezza derivante dallo scarto tipo della media ($n=3$) in base all'analisi del CRM di ogni seduta analitica	$u_{bias} = 2,7\%$
	Incertezza analitica composta	$u_{analy} = 5,2\%$

Tabella A6.5. Contributi di incertezza tipo e incertezza composta nell'analisi del campione di terreno relativa al fosforo

R_W	Incertezza dalla riproducibilità intra laboratorio [NdT ripetibilità intermedia], valutata dallo scarto tipo di ripetibilità della media di $n=10$ campioni di prova	$u_{Rw} = 1,7\%$
C_{ref} scostamento S_{bias}	Incertezza per la giustezza dei risultati stimata come la precisione di riproducibilità s_R da un confronto inter laboratorio (stima del caso peggiore)	$u_{bias} = 9,5\%$
	Incertezza analitica composta	$u_{analy} = 9,7\%$

6.7 Bilancio dell'incertezza e risultato di misura

La Tabella A6.6 elenca le incertezze tipo valutate in base agli effetti considerati. L'incertezza composta è calcolata a partire da questi contributi.

Tabella A6.6. Incertezze tipo relative ottenute dagli effetti considerati e incertezze composte per entrambi gli analiti

Effetto	Incertezza tipo relativa (%)	
	Cd	P
Variazione "tra i luoghi"	5,4	2,9
Strategia di campionamento	1,0	0,5
Profondità	3,5	3,7
Ripartizione	3,7	3,3
Essiccazione	0,6	0,6
Analisi	5,2	9,7
Incertezza composta	9,1	11,3

Risultato di misura [NdT ± incertezza estesa di misura]:

Cd: 0,32 ± 0,06 mg kg⁻¹

P: 116 ± 26 mg kg⁻¹

(fattore di copertura di 2 per un livello di fiducia del 95% circa)

7. Commenti

7.1 Contributi degli effetti

La Tabella A6.6 mostra che il processo di campionamento/preparazione del campione contribuisce in modo significativo all'incertezza di misura totale. Per riconoscere e valutare la rilevanza dei singoli effetti/fasi di processo è necessario considerare diversi aspetti:

- 7.1.1** L'effetto "tra luoghi" dipende dall'omogeneità dell'area oggetto di campionamento e dal numero totale di incrementi prelevati da ogni quadrato. Precedenti indagini mostrano che 20 incrementi per ettaro di terreno coltivabile apportano un contributo all'incertezza dello stesso ordine dell'incertezza analitica.
- 7.1.2** L'errore dovuto alla strategia di campionamento è difficile da quantificare, ma spesso può essere molto più grande di quello osservato in questo caso studio. Da un punto di vista pratico può essere tenuto sotto controllo solo con un "giudizio esperto" della distribuzione su larga scala dell'analita nell'area e con la scelta di una strategia di campionamento appropriata.
- 7.1.3** Con il calcolo del modello dell'effetto di profondità, questo effetto viene trattato come un errore sistematico sconosciuto, nel senso che lo scarto in profondità si verifica per tutti gli incrementi (più o meno) nella stessa direzione. Ciò può essere realistico in condizioni specifiche; ad esempio, un terreno sabbioso asciutto tende a cadere dall'estremità inferiore della trivella, facendo sì che la profondità media dell'incremento risulti troppo piccola. Se viene rilevato un tale effetto, allora è possibile la correzione dello scarto sistematico e deve essere considerata solo la componente di errore casuale (cioè l'incertezza diminuisce con il fattore di $1/\sqrt{n_{\text{incr}}}$). L'adeguata formazione dell'operatore può ridurre questo "errore di materializzazione del punto".
- 7.1.4** L'effetto di ripartizione è difficile da controllare perché la riduzione della massa iniziale viene spesso eseguita sul campo. Questo può contribuire in modo significativo se il metodo di riduzione della massa è inappropriato o eseguito con noncuranza. Di conseguenza, la formazione del personale addetto al campionamento è di fondamentale importanza.

- 7.1.5 L'effetto del contenuto di umidità per i campioni di terreno essiccati all'aria sembra essere trascurabile in questo caso.
- 7.1.6 L'incertezza del processo analitico può contribuire in misura maggiore all'incertezza di misura composta (es. per il cadmio). Questa può essere tenuta sotto controllo se vengono rispettate le procedure per la garanzia della qualità analitica (es. uso periodico di MRC e partecipazione a confronti interlaboratorio). Questa fonte di incertezza può essere dominante quando la concentrazione dell'analita è vicina al limite di rivelabilità analitica.
- 7.1.7 Gli effetti che non sono stati considerati in questo caso studio includono la durata e l'entità delle forze all'interno del processo di macinazione e setacciamento, e l'umidità del terreno durante il processo di campionamento. L'influenza di tali effetti è stata considerata non significativa, sebbene tali ipotesi dovrebbero essere verificate.

8. Valutazione dell'idoneità allo scopo di queste misurazioni

Per una misurazione di routine in base al protocollo di campionamento, è necessario analizzare in duplicato un campione composito di circa 10 incrementi.

In questo caso studio per la stima dei contributi all'incertezza dei singoli effetti, vengono prelevati e preparati 10 incrementi aggiuntivi e dunque, in totale, analizzati 20 campioni (compositi).

Un tale sforzo e costo aggiuntivo non è appropriato per le misurazioni di routine. Tuttavia, se le misurazioni sui terreni coltivabili rappresentano il tipo di indagine principale condotta dal laboratorio, tale indagine esplorativa potrebbe essere utile per ottenere un valore tipico della componente "errore di campionamento" per queste misurazioni. Inoltre, sarà utile anche una valutazione delle componenti dell'errore (cioè il bilancio dell'incertezza) per ottimizzare il procedimento di misura.

9. Reporting e interpretazione

Le misurazioni della concentrazione media per quest'area di terreno superficiale hanno valori di incertezza estesa che possono essere espressi come 0,06 mg kg⁻¹ o 18,2% del valore di concentrazione per il cadmio, e 26 mg kg⁻¹ o 22,6% per il fosforo.

10. Riassunto

Analita	Incertezza di misura*		
	Campionamento	Analisi	Totale
Cd	15,0%	10,4%	18,2%
P	11,6%	19,4%	22,6%

* con fattore di copertura di 2 (ovvero 95% di fiducia)

APPENDICE B. Terminologia

Accuratezza	<p>Grado di concordanza tra un risultato di prova o di misura e il valore vero</p> <p><i>Note:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. In pratica, il valore di riferimento accettato si usa al posto del valore vero. 2. Il termine "accuratezza", se applicato ad un insieme di risultati di prova o di misura, comporta una combinazione di componenti casuali e di una componente comune per l'errore sistematico o scostamento sistematico. 3. L'accuratezza si riferisce ad una combinazione di giustezza e precisione (3.3.4) <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Campionamento	<p>Prelievo o costituzione di un campione.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Campionamento casuale	<p>Campionamento in cui un campione di n unità di campionamento viene prelevato da una popolazione in modo tale che tutte le possibili combinazioni di n unità di campionamento abbiano una particolare probabilità di essere prelevate.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Campionamento casuale semplice	<p>Campionamento in cui un campione di n unità di campionamento viene prelevato da una popolazione in modo tale che tutte le possibili combinazioni di n unità di campionamento abbiano la stessa probabilità di essere prelevate.</p> <p><i>Nota 1: Nel campionamento alla rinfusa, se l'unità di campionamento è un incremento, il posizionamento, la delimitazione e l'estrazione degli incrementi sono tali che tutte le unità di campionamento hanno pari probabilità di essere selezionate.</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Campionamento di riferimento	<p>Caratterizzazione di un'area attraverso l'utilizzo di un singolo dispositivo di campionamento e un unico laboratorio, ad un livello di dettaglio tale da consentire la definizione di un modello di distribuzione volto a prevedere le concentrazioni degli elementi, con un'incertezza nota, in qualsiasi punto di campionamento.</p> <p>IUPAC (2005) [66]</p>
Campionamento sistematico	<p>Campionamento effettuato secondo un piano metodico.</p> <p>Adattato da ISO 3534-2: (2006) [63] (Note omesse)</p>
Campione	<p>Porzione di materiale selezionato da una quantità di materiale più grande.</p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>
Campione casuale	<p>Campione selezionato tramite campionamento casuale.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63] (Nota omessa)</p>
Campione composito (anche medio e aggregato)	<p>Due o più incrementi/sottocampioni miscelati insieme in porzioni adeguate, in modo discreto o continuo (campione composito miscelato), da cui si può ottenere il valore medio di una caratteristica desiderata.</p> <p>AMC (2005) [64]</p>

Campione di laboratorio	Campione preparato per essere inviato a un laboratorio a scopo di ispezione o test. ISO 78-2 (1999) [65]
Campione di prova	Campione, preparato a partire dal campione di laboratorio, dal quale vengono prelevate le porzioni di prova per le prove o le analisi. IUPAC (1990) [9], ISO 11074:2015 [67], AMC (2005) [64]
Campione in duplicato, campione replicato	Uno dei due (o più*) campioni o sottocampioni ottenuti separatamente e contemporaneamente attraverso la stessa procedura di campionamento o sottocampionamento. *in caso di replicati <i>Nota: Ogni campione in duplicato è ottenuto da un "punto di campionamento" separato all'interno del "luogo di campionamento".</i> AMC (2005) [64]
Campione primario	Raccolta di uno o più incrementi o unità inizialmente prelevati da una popolazione. <i>Nota: Il termine primario, in questo caso, non si riferisce alla qualità del campione, ma piuttosto al fatto che il campione è stato prelevato durante la prima fase di misurazione.</i> IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]
Campione rappresentativo	Campione risultante da un piano di campionamento che dovrebbe riflettere in modo adeguato le caratteristiche di interesse della popolazione di origine. IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]
Dimensione del campione	Numero di elementi o quantità di materiale che costituisce un campione. ISO 11074:2015 [67], ISO 7002: A.40 (1986) [68]
Errore di risultato	Risultato di prova o di misura meno il valore vero <i>Note:</i> 1. In pratica, il valore di riferimento accettato si sostituisce al valore vero. 2. L'errore è la somma degli errori casuali e degli errori sistematici. Adattato da ISO 3534-2: (2006) [63] (Nota omessa)
Errore di risultato casuale	Componente dell'errore di risultato che, nel corso di una serie di risultati di prova o di misura, per la stessa caratteristica o grandezza, varia in modo imprevedibile. <i>Nota: Non è possibile correggere un errore casuale.</i> ISO 3534-2: (2006) [63]
Errore di risultato sistematico	Componente dell'errore di risultato che, nel corso di una serie di risultati di prova o di misura, per la stessa caratteristica o grandezza, rimane costante o varia in modo prevedibile. <i>Nota: gli errori sistematici e le loro cause possono essere noti o sconosciuti.</i> ISO 3534-2: (2006) [63]

Fattore di incertezza	<p>Il fattore per cui il valore misurato viene moltiplicato e diviso per generare i limiti di un intervallo di incertezza.</p> <p>Ramsey e Ellison (2015) [23]</p>
Giustezza	<p>Grado di concordanza tra l'aspettativa di un risultato di prova o di misura e un valore vero.</p> <p><i>Note:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. La misura della giustezza è solitamente espressa in termini di scostamento (<i>bias</i>). 2. La giustezza è stata talvolta definita come "accuratezza della media". Questo uso non è raccomandato. 3. In pratica, il valore di riferimento accettato si sostituisce al valore vero. <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Idoneità allo scopo	<p>Grado in cui i dati prodotti da un procedimento di misura consentono all'utente di prendere decisioni corrette dal punto di vista tecnico e amministrativo per uno scopo specifico.</p> <p><i>Nota: Come definito per la scienza analitica.</i></p> <p>Thompson e Ramsey (1995) [16]</p>
Incertezza da campionamento	<p>Parte dell'incertezza di misura totale attribuibile al campionamento.</p> <p><i>Nota.</i> Definita anche incertezza di campionamento</p> <p>IUPAC (2005) [66]</p>
Incertezza di campionamento	<p><i>si veda</i> Incertezza da campionamento</p>
Incertezza (di misura)	<p>Parametro associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando.</p> <p><i>Note:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Il parametro può essere, ad esempio, uno scarto tipo (o un dato multiplo di esso), o metà larghezza di un intervallo con un livello di fiducia dichiarato. 2. L'incertezza di misura, in generale, comprende più componenti. Talune di queste possono essere valutate dalla distribuzione statistica dei risultati di serie di misurazioni e possono dunque essere caratterizzate mediante scarti tipo sperimentali. Le altre componenti, anch'esse caratterizzabili mediante scarti tipo, sono valutate da distribuzioni di probabilità ipotizzate sulla base dell'esperienza o di informazioni di altro tipo. 3. Resta inteso che il risultato della misurazione è la migliore stima del valore del misurando e che tutte le componenti dell'incertezza, comprese quelle derivanti da effetti sistematici, come le componenti associate alle correzioni e agli standard di riferimento, contribuiscono alla dispersione. 4. (aggiunto) Se il misurando è definito in termini di grandezza all'interno del target di campionamento, allora l'incertezza di campionamento è inclusa nell'incertezza di misura. <p>JCGM 100 (2008) / Guida ISO/IEC 98-3:2008 [2]</p>
Incremento	<p>Porzione individuale di materiale raccolto attraverso una singola operazione di un dispositivo di campionamento.</p> <p>IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]</p>
Luogo di campionamento	<p>Luogo in cui avviene il campionamento all'interno del target di campionamento. Eventualmente utilizzato per indicare il luogo all'interno del quale vengono prelevati campioni in duplicato (o replicati) in determinati punti di campionamento</p>

Misurando	Grandezza che si intende misurare JCGM 200:2012 [43]
Oggetto di campionamento	Parte di materiale, in un determinato momento, che il campione intende rappresentare. <i>Note:</i> 1. <i>Il target di campionamento dovrebbe essere definito prima della redazione del piano di campionamento.</i> 2. <i>Il target di campionamento può essere definito da Regolamenti (es. dimensioni del lotto).</i> 3. <i>Se le proprietà e le caratteristiche (es. la composizione chimica) di un'area o periodo di tempo specifici risultano di interesse e devono essere noti, allora lo stesso può essere considerato un target di campionamento.</i> AMC (2005) [64]
Oggetto di campionamento di riferimento	Elemento analogo, nel campionamento, a un materiale di riferimento o a un materiale di riferimento certificato (nell'analisi chimica). <i>Nota: Target di campionamento, una o più delle cui concentrazioni di elementi sono ben caratterizzate in termini di variabilità spazio/temporale. Elemento analogo, nel campionamento, a un materiale di riferimento o a un materiale di riferimento certificato (nell'analisi chimica) (note adattate dai progetti di raccomandazione IUPAC (2003); originariamente definite nella Guida ISO 30: 1992).</i> Thompson e Ramsey (1995) [16]
Omogeneità, eterogeneità	Grado in cui una proprietà o un componente è uniformemente distribuito in una quantità di materiale. <i>Note:</i> 1. <i>Un materiale può essere omogeneo rispetto ad un analita o ad una proprietà, ma eterogeneo rispetto ad un altro.</i> 2. <i>Il grado di eterogeneità (opposto di omogeneità) è il fattore determinante dell'errore di campionamento.</i> IUPAC (1990) [9]
Campionatore, personale addetto al campionamento	Persona o gruppo di persone che esegue le procedure di campionamento nella località di campionamento <i>Nota 1: anche gli strumenti e gli altri dispositivi per ottenere campioni sono talvolta designati come "campionatori". In questo caso, specificare "dispositivi di campionamento" o "apparecchiature di campionamento".</i> ISO 11074:2015 [67]
Piano di campionamento	Procedura prestabilita per la selezione, il ritiro, la conservazione, il trasporto e la preparazione delle porzioni da prelevare da una popolazione come campione. IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]
Porzione di prova	Quantità di materiale, di dimensioni adeguate per la misurazione della concentrazione o di altre caratteristiche di interesse, rimossa dal campione di prova. IUPAC (1990) [9], ISO 11074: 2015 [67], AMC (2005) [64]

<p>Precisione</p>	<p>Grado di concordanza tra singoli risultati di prova/misura ottenuti in condizioni stabilite.</p> <p><i>Note:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. La precisione dipende solo dalla distribuzione degli errori casuali e non si riferisce al valore vero o al valore specificato. 2. La misura della precisione è solitamente espressa in termini di imprecisione e calcolata come scarto tipo dei risultati di prova o di misura. Una minore precisione si riflette in uno scarto tipo più grande. 3. Le misure quantitative della precisione dipendono in modo critico dalle condizioni stabilite. Le condizioni di ripetibilità e riproducibilità sono insieme particolari di condizioni estreme stabilite. <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
<p>Precisione di campionamento</p>	<p>Parte della precisione di misura totale attribuibile al campionamento.</p> <p>AMC (2005) [64]</p>
<p>Preparazione del campione</p>	<p>Insieme di operazioni necessarie per trasformare un campione aggregato o globale in un campione di laboratorio o di prova.</p> <p><i>ESEMPIO Riduzione della dimensione delle particelle, miscelazione e divisione di un campione. Note:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Per i particolari, il completamento di ogni operazione di divisione del campione definisce l'inizio della fase di preparazione del campione successiva. 2. La preparazione del campione non dovrebbe, per quanto possibile, modificare la capacità del campione di rappresentare la popolazione da cui è stato prelevato. <p>Adattato da ISO 3534-2: (2006) [63] (formulazione modificata per includere il campione aggregato o globale e la rilevanza per la misurazione chimica)</p>
<p>Pretrattamento del campione</p>	<p>Nome collettivo che include tutte le procedure utilizzate per il trattamento di un campione ad uno stato definito che consente un successivo esame/analisi o la conservazione a lungo termine</p> <p><i>Nota 1: il pretrattamento del campione comprende ad esempio la miscelazione, la ripartizione, l'essiccamento, la frantumazione, la stabilizzazione.</i></p> <p>Adattato da ISO 11074:2015 [67] (rimossa la restrizione ai campioni di terreno)</p>
<p>Procedura di campionamento</p>	<p>Istruzioni e/o requisiti operativi riguardanti l'uso di un particolare piano di campionamento (cioè le istruzioni per l'implementazione del piano)</p> <p>AMC (2005) [64]</p>
<p>Punto di campionamento</p>	<p>Luogo in cui avviene il campionamento all'interno del luogo di campionamento. Eventualmente utilizzato per indicare il punto specifico nel quale vengono prelevati campioni in duplicato (o replicati) all'interno di un luogo di campionamento.</p> <p><i>Nota: L'accuratezza con cui un punto di campionamento si trova nello spazio o nel tempo dipende dal metodo di rilevamento. I campioni in duplicato sono prelevati da punti di campionamento che riflettono questa accuratezza.</i></p>
<p>Scostamento (bias)</p>	<p>Differenza tra l'aspettativa di un risultato di prova o di misura e un valore vero</p> <p><i>Note:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Lo scostamento è l'errore sistematico totale, a cui si contrappone l'errore casuale. Vi possono essere uno o più componenti di errore sistematico che contribuiscono allo scostamento. Una differenza sistematica maggiore rispetto al valore vero si riflette in un valore di scostamento (bias) più grande. 2. Il bias di uno strumento di misura viene normalmente stimato facendo la media dell'errore di indicazione su un numero adeguato di misurazioni

	<p>ripetute. L'errore di indicazione è: "l'indicazione di uno strumento di misura meno il valore vero della grandezza in ingresso corrispondente".</p> <p>3. In pratica, il valore di riferimento accettato si sostituisce al valore vero.</p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63]</p>
Scostamento di campionamento	<p>Parte dello scostamento di misura totale attribuibile al campionamento.</p> <p>AMC (2005) [64]</p>
Sottocampionamento (divisione del campione)	<p>Processo di selezione di uno o più sottocampioni da un campione di una popolazione.</p> <p>ISO 11074:2015 [67]</p>
Sottocampione	<p>Parte selezionata di un campione.</p> <p><i>Nota: il sottocampione può essere selezionato con lo stesso metodo utilizzato per la selezione del campione originario, ma non è strettamente necessario.</i></p> <p>ISO 3534-2: (2006) [63] ("sottocampione")</p>

APPENDICE C. Procedure statistiche utili

C1. Stima dello scostamento tra due metodi di campionamento attraverso l'utilizzo di campioni appaiati

Il metodo dei campioni appaiati si esegue prelevando un campione, seguendo ciascuno dei due protocolli di campionamento in esame, da ciascun oggetto di campionamento (dove preferibilmente il numero n di oggetti di campionamento è > 20). Il metodo è particolarmente adeguato se si vuole confrontare un nuovo protocollo proposto rispetto ad un protocollo utilizzato normalmente, ma è anche applicabile in ogni altro caso. Per ciascun protocollo la procedura di campionamento deve essere casuale, ad esempio iniziando la raccolta dei campioni in una posizione casuale all'interno dell'oggetto di campionamento e orientando la griglia di incremento dei campioni in una direzione casuale. I campioni raccolti vengono analizzati in sequenza casuale e in condizioni di ripetibilità, in modo da annullare lo scostamento analitico.

Lo schema, rappresentato in Figura C1.1, comporta un lavoro aggiuntivo minimo da eseguire per ogni oggetto di campionamento, in modo che l'esperimento possa essere eseguito a basso costo e senza interrompere il normale flusso di campionamento. Inoltre, il risultato è robusto perché deriva da dati raccolti da molti oggetti di campionamento diversificati. Esso rappresenta, pertanto, lo scostamento medio tra i risultati dei due protocolli, piuttosto che lo scostamento riscontrato per un singolo oggetto di campionamento, che potrebbe rivelarsi anomalo.

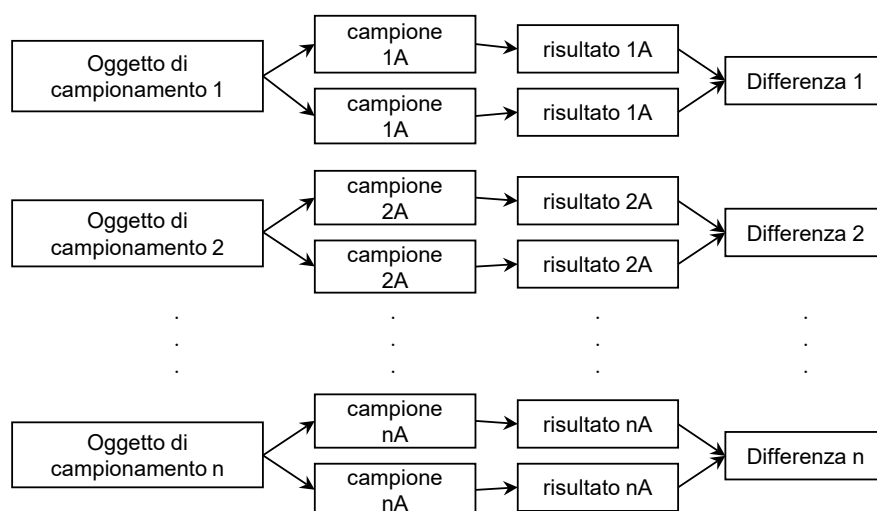


Figura C1.1. Schema dell'esperimento per stimare lo scostamento tra due metodi di campionamento A e B, raccogliendo campioni appaiati in ogni oggetto di campionamento

La prima fase dell'esame dei risultati consiste nel verificare se le differenze tra i campioni appaiati dipendono dalla concentrazione dell'analita. Ciò è particolarmente probabile se l'intervallo di concentrazione riscontrato negli oggetti di campionamento considerati è ampio. Un grafico di dispersione rappresenta un utile strumento di controllo visivo. Dove non c'è dipendenza, la stima dello scostamento è la media delle differenze tra campioni appaiati (prese con il loro segno) e si può verificare se questa media sia significativamente diversa da zero utilizzando test statistici abituali. Nell'esempio mostrato in Figura C1.2, pare non esserci una dipendenza significativa tra la differenza (presa con il suo segno) e la concentrazione, e lo scostamento tra i metodi non è significativamente diverso da zero a un livello di fiducia del 95% applicando il t -test per dati appaiati.

Dove vi è un chiaro scostamento che dipende dalla concentrazione, come nella Figura C1.3, lo scostamento dovrebbe essere espresso in funzione della concentrazione. Nell'esempio indicato, vi è la prova

(stabilita tramite il metodo della relazione funzionale (59)) di uno scostamento rotazionale significativo con un andamento espresso dall'equazione: Risultato (B) = Risultato (A) \times 1,2.

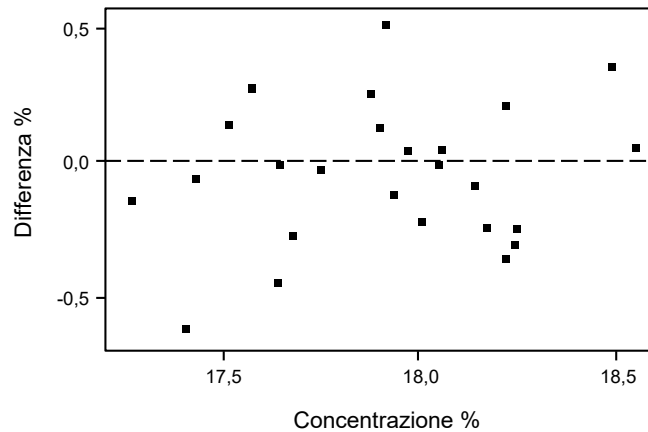


Figura C1.2. Esempio per nessun andamento o scostamento significativi.

Differenze tra i risultati di due protocolli di campionamento applicati a 25 oggetti di campionamento, in funzione della concentrazione. Non vi è uno scostamento significativo e nulla suggerisce che lo scostamento dipenda dalla concentrazione.

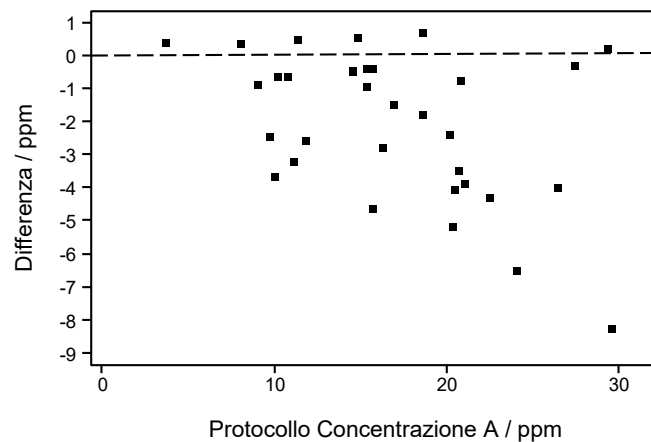


Figura C1.3. Esempio per andamento e scostamento significativi.

Differenze tra i risultati di due protocolli di campionamento applicati a 33 oggetti di campionamento, tracciati in funzione della concentrazione. Vi è uno scostamento significativo (perché 27 risultati su 33 sono negativi) e lo scostamento assoluto aumenta con l'aumentare della concentrazione.

C2. Ulteriore descrizione degli errori di campionamento dalla teoria del campionamento

C2.1 Errore di pesata (SWE) forma una categoria propria. Si crea, ad esempio, se l'oggetto di campionamento è costituito da sotto-lotti di dimensioni diverse ma la concentrazione media viene stimata come media semplice, senza tenere conto delle dimensioni dei sotto-lotti. Il metodo corretto è quello di calcolare la media ponderata utilizzando le dimensioni dei sotto-lotti come pesi. Nell'analisi di materiale in movimento, si genera un errore di pesata se la portata varia ma non viene presa in considerazione nel calcolo della media; in questo caso le portate dovrebbero essere registrate contemporaneamente al campionamento e utilizzate come pesi nel calcolo della media. Un'altra opzione è quella di utilizzare un dispositivo di campionamento che taglia campioni la cui dimensione è proporzionale alla portata e utilizzare

le dimensioni del campione come pesi nel calcolo della media. Va notato che se un campione composito è costituito da sottocampioni, allora si dovrebbe usare il campionamento proporzionale, altrimenti si genera un errore di pesata nel campione composito.

C2.2 Errore di raggruppamento e segregazione (GSE) è il secondo termine di errore relativo agli errori a intervallo breve. È causato dal fatto che normalmente il campione non viene prelevato frammento per frammento, ma come un gruppo di frammenti. Se vi è segregazione nel materiale si genera questo tipo di errore. Di solito questo errore non viene stimato. Gy ha dimostrato, tuttavia, che se il campionamento viene eseguito correttamente, il GSE è minore o al massimo pari all'errore fondamentale di campionamento (FSE).

C2.3 Errore di selezione del punto (PSE). Quando la media di un oggetto continuo (es. un processo di produzione a flusso continuo, un fiume, un sito inquinato, ecc.) viene stimata utilizzando campioni discreti, l'incertezza della media dipende dalla strategia di campionamento, perché i risultati sono di solito *autocorrelati*. Questo errore viene denominato errore di selezione del punto (PSE) e dipende dalla strategia di campionamento. Per il prelievo dei campioni si possono applicare tre strategie di base (si veda la Figura C2.1):

1. **Campionamento casuale:** Il momento o la posizione dei punti di campionamento N sono distribuiti in modo casuale all'interno dell'oggetto di campionamento.
2. **Campionamento stratificato (casuale):** Il lotto viene prima diviso in N sotto-lotti e all'interno di ogni sotto-lotto viene assegnato il punto di campionamento in modo casuale.
3. **Campionamento sistematico (stratificato):** Tutti i campioni N vengono raccolti a distanze uguali (caso unidimensionale) o in base a uno schema simmetrico fisso (oggetti di campionamento che dal punto di vista del campionamento hanno due o più dimensioni).

Stima dello scarto tipo della media del lotto

$$\text{Campionamento casuale:} \quad s(a_L) = \frac{s_p}{\sqrt{N}}$$

$$\text{Campionamento stratificato:} \quad s(a_L) = \frac{s_{strat}}{\sqrt{N}}$$

$$\text{Campionamento sistematico:} \quad s(a_L) = \frac{s_{sys}}{\sqrt{N}}$$

s_{strat} e s_{sys} sono stime di scarto tipo, dove è stata presa in considerazione l'autocorrelazione.

Si noti che queste equazioni assumono incrementi dimensionali equivalenti. Per altre circostanze, si veda, ad esempio, il riferimento (69).

In generale l'ordine è $s_p > s_{strat} > s_{sys}$, tranne quando nel campionamento sistematico la frequenza di campionamento è un multiplo della frequenza di processo. In questo caso il campionamento sistematico rappresenta la scelta peggiore e la media potrebbe essere distorta.

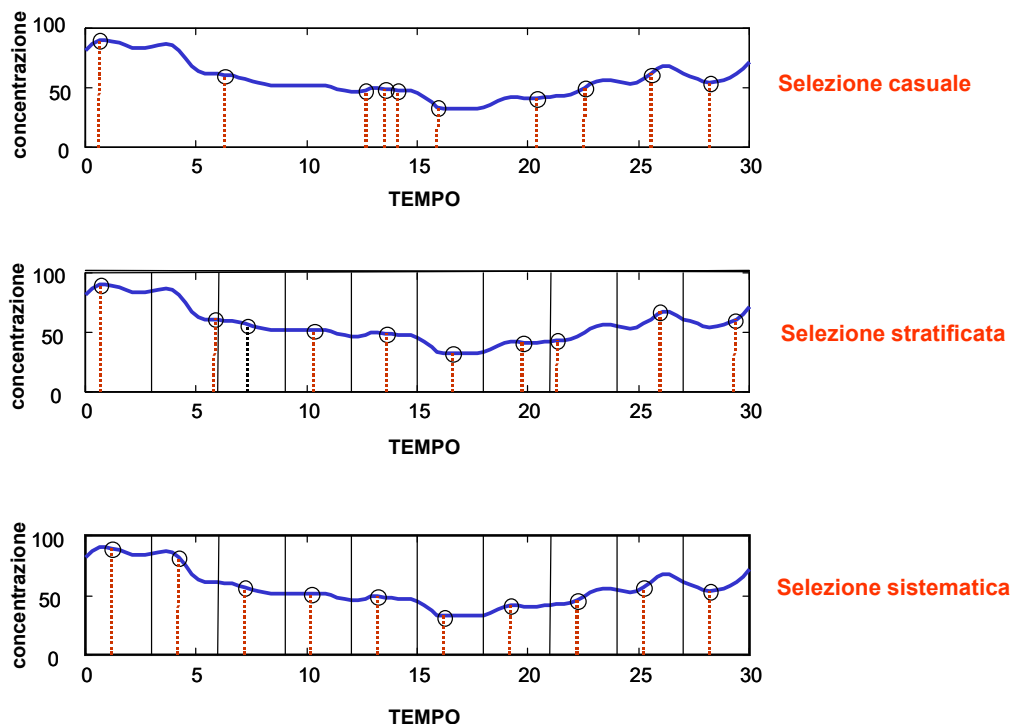


Figura C2.1. Strategie di campionamento.

Dieci campioni selezionati dall'oggetto di campionamento utilizzando il campionamento casuale, casuale stratificato o sistematico stratificato.

Stima del PSE

L'eterogeneità della distribuzione di un lotto unidimensionale può essere caratterizzata eseguendo un esperimento che si basa sullo studio del variogramma, cioè N campioni vengono raccolti dall'oggetto di campionamento attraverso una selezione sistematica. N dovrebbe essere almeno pari a 30, preferibilmente tra 60 e 100. Si dovrebbe usare il campionamento proporzionale a flusso incrociato oppure, se ciò non fosse possibile (quando si campionano grandi flussi di gas o di liquidi), la portata dovrebbe essere registrata simultaneamente al tempo del campionamento. Da questi risultati è possibile calcolare l'eterogeneità sperimentale h_i come scarto tipo della media del lotto (o media dell'oggetto di campionamento). Quando vengono raccolti e analizzati N campioni di dimensione M_i (i risultati sono a_i):

$$h_i = \frac{a_i - a_L}{a_L} \frac{M_i}{\bar{M}} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

dove M_i può essere anche la portata, se non è possibile effettuare il campionamento proporzionale, e a_L è la media ponderata del lotto:

$$a_L = \frac{\sum M_i a_i}{\sum M_i} = \frac{1}{N} \sum \left(\frac{M_i}{\bar{M}} \right) a_i$$

Lo scarto tipo dell'eterogeneità h è uguale allo *scarto tipo relativo* del lotto o del processo, s_p .

Per caratterizzare la variabilità del processo si calcola un variogramma sperimentale a partire dalle eterogeneità:

$$V_j = \frac{1}{2(N-j)} \sum_{i=1}^{N-j} (h_{i+j} - h_i)^2, \quad j = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$$

Il variogramma deve essere integrato per stimare il PSE per e diverse strategie di campionamento. Gy utilizza un'integrazione numerica robusta.

C3. Fonti per software di calcolo

L'analisi della varianza classica (ANOVA), l'ANOVA ad una via, è disponibile nella maggior parte dei *software* generici per fogli di calcolo, ma i risultati di solito non riportano esplicitamente i valori per tutte le varianze delle componenti. Nella maggior parte dei fogli di calcolo sono implementati anche il test F e altri classici test statistici per la verifica della distribuzione normale.

Programmi per metodi statistici classici e robusti sono generalmente resi disponibili da *Analytical Methods Committee* della *Royal Society of Chemistry*. Programmi progettati per supportare le applicazioni dell'approccio empirico descritto in questa Guida includono l'analisi RANOVA per gli schemi bilanciati e non, e l'analisi RANOVA2 per gli stessi schemi, ma comprendono anche la stima del fattore di incertezza, e come opzione, possono essere utilizzati anche per schemi con più di due repliche. (<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp>).

I test per i dati aberranti (ad esempio di Grubb o Dixon) sono in generale meno disponibili, così come il software per il metodo dell'intervallo (*range method*). Quest'ultimo metodo, tuttavia, può essere implementato in modo relativamente semplice utilizzando le funzioni di ricerca di massimo e minimo in un foglio di calcolo.

I calcoli di intervallo (mostrati nella Sezione 7 dell'Appendice A3) possono essere eseguiti con facilità con un classico foglio di calcolo.

APPENDICE D. Schemi sperimentali alternativi per la valutazione empirica dell'incertezza

D1. Schemi multi-livello per valutare gli effetti di altre componenti

Lo schema sperimentale bilanciato generale per la valutazione empirica dell'incertezza (Figura 2, par. 9.4.2 della parte 3) include il contributo attribuibile alla preparazione fisica del campione nella fase "campione". Uno schema sperimentale alternativo (Figura D.1) può essere usato per una valutazione separata dell'incertezza da questa fonte (s_{prep}). Sono preparati separatamente due sottocampioni di entrambi i campioni primari (riquadri con fondo grigio scuro nella Figura D.1). Da questi sottocampioni vengono prelevate porzioni di prova in duplicato, in modo da poter stimare anche il contributo analitico. L'analisi della varianza robusta (RANOVA) può essere usata per separare tutte queste fonti di varianza (Figura A1.2 e Appendice C3), selezionando due diversi sottoinsiemi di quattro misurazioni, così come illustrato nella Figura D.1. I dettagli completi relativi all'applicazione dello schema multi-livello al campionamento degli alimenti sono forniti altrove (22).

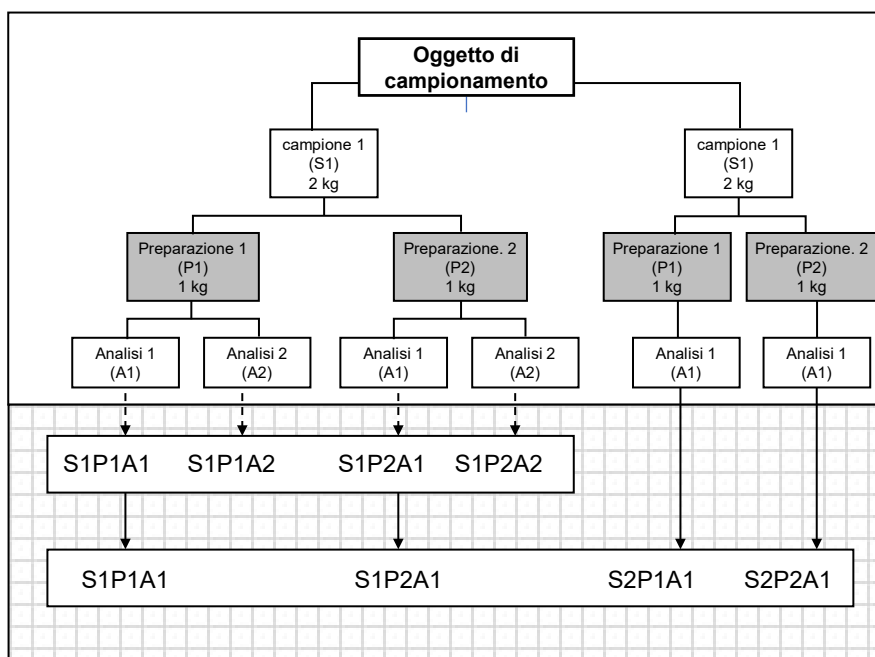


Figura D.1. Schema sperimentale utilizzato per la valutazione dell'incertezza attribuibile alla preparazione del campione, nonché al campionamento e all'analisi.

La sezione superiore raffigura lo schema sperimentale non bilanciato a tre livelli.

Il livello aggiuntivo in questo schema sperimentale, necessario per la valutazione di s_{prep} è mostrato nei riquadri con fondo grigio scuro.

La parte inferiore (ombreggiata) mostra i raggruppamenti di dati necessari per l'applicazione dell'ANOVA in modo da fornire stime di s_{samp} , s_{prep} e s_{anal} , cioè lo schema statistico.

Figura estrapolata da (22) con il permesso della *Royal Society of Chemistry*

D2. Schemi semplificati e non bilanciati per ridurre i costi di implementazione

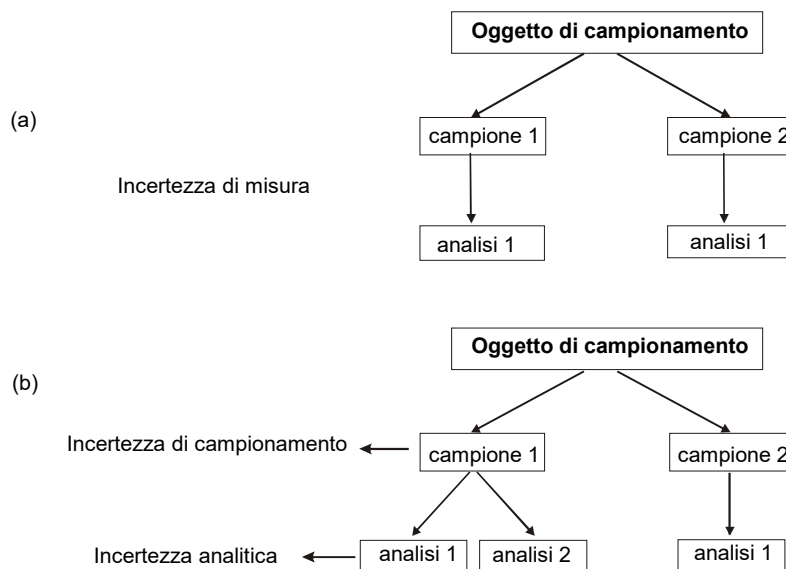


Figura D.2. Due alternative semplificate allo schema completamente bilanciato (Figura 2) che possono essere applicate per ridurre il costo della valutazione dell'incertezza di misura attraverso l'approccio empirico: a) schema bilanciato semplificato e b) schema non bilanciato

Lo schema semplificato (Figura D.2a) ha gli stessi campioni in duplicato dello schema completamente bilanciato (Figura 2), ma non include le analisi chimiche in duplicato. L'incertezza valutata usando questo tipo di schema fornisce l'incertezza di misura totale, senza alcun valore relativo alle componenti dell'incertezza associata al campionamento o all'analisi. Se tali componenti sono richieste, l'incertezza analitica può essere valutata esternamente dal laboratorio, e sottratta all'incertezza totale, per fornire una valutazione separata dell'incertezza di campionamento, utilizzando l'Equazione 1 (par. 9.3 della parte 3). Il vantaggio principale di questo schema è che il costo di implementazione dell'analisi è solo la metà di quello dello schema completamente bilanciato per lo stesso numero di campioni in duplicato. In alternativa, è possibile prelevare il doppio dei campioni in duplicato dal doppio degli oggetti di campionamento per aumentarne la rappresentatività a parità di spesa per l'analisi chimica.

Lo schema non bilanciato (Figura D.2b) è in posizione intermedia tra questi due schemi, con un solo duplicato analitico effettuato su uno dei campioni in duplicato. Ciò ha il vantaggio di fornire valutazioni delle componenti dell'incertezza dovute al campionamento e all'analisi, nonché dell'incertezza di misura totale (con gli stessi avvertimenti espressi per lo schema completamente bilanciato nella Sezione 9.4.2). I costi analitici aggiuntivi sono ridotti del 33% rispetto a quelli dello schema completamente bilanciato. I gradi di libertà in questo caso sono simili sia per le stime della varianza di analisi che di campionamento, il che risulta più vantaggioso dal punto di vista economico rispetto ai gradi di libertà supplementari per l'incertezza analitica nello schema sperimentale completamente bilanciato.

L'analisi ANOVA classica può essere applicata ai risultati di entrambi questi schemi utilizzando diversi pacchetti software per fogli di calcolo (Appendice C3). L'analisi della varianza robusta è stata sviluppata sia per schemi bilanciati che non bilanciati (53). Il riferimento (20) illustra inoltre un esempio in cui vengono mostrati i vantaggi dello schema non bilanciato rispetto a quello bilanciato.

APPENDICE E. Modificare l'incertezza di campionamento utilizzando le predizioni della teoria del campionamento

Una volta valutata l'incertezza attribuibile al campionamento, se questa non fosse idonea allo scopo, potrebbe essere necessario adottare misure per modificarne il livello. La teoria del campionamento (Sezione 10.2) fornisce predizioni utili a questo fine. Diverse teorie predicono che la varianza di campionamento sia inversamente proporzionale alla massa del campione prelevato (es. Equazione 6). Ciò porta alla predizione che qualsiasi modifica richiesta dell'incertezza di campionamento (da $u_{sampling1}$ a $u_{sampling2}$) possa essere calcolata cambiando la massa del campione (da m_{s1} a m_{s2}) utilizzando la relazione:

$$m_{s2} = (u_{sampling1}/u_{sampling2})^2 \cdot m_{s1} \quad \text{(Equazione E1)}$$

Questo approccio può essere facilmente illustrato utilizzando il caso studio per il nitrato nella lattuga nell'Esempio A1. L'incertezza di campionamento è risultata non idonea allo scopo (secondo il metodo di cui alla Sezione 16.3) ed è stato calcolato che l'incertezza ottimale richiesta dovesse essere inferiore di un fattore pari a circa 2. L'Equazione E1 indica che, per ottenere questo, si dovrebbe aumentare la massa del campione di un fattore pari a 4 (cioè 2^2). Implementare questa indicazione, attraverso l'aumento del numero di incrementi da 10 cespi a 40 cespi di lattuga per lotto, ha effettivamente consentito, in questo caso, di ottenere la riduzione dell'incertezza di campionamento predetta (ovvero, di un fattore di 1,80, la cui differenza dal miglioramento previsto di 2,0 non è statisticamente significativa) (55). Nella pratica, tali predizioni non sempre si realizzano. In un altro esempio (70), per la determinazione dell'umidità nel burro, per la riduzione predetta di [un fattore pari a] 3,7 del valore di $u_{sampling}$, i calcoli avevano indicato che fosse richiesto un aumento del valore m_s di un fattore pari a 14. In pratica questo aumento della massa del campione ha prodotto un miglioramento sperimentale soltanto di 1,3. L'incapacità di questo modello di predire il cambiamento dell'incertezza di campionamento era probabilmente dovuta all'eterogeneità degli analiti in questo particolare materiale.

Bibliografia*

1. Ellison SLR, Williams V (Ed.). *Eurachem/CITAC Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement*. 3rd edition. Eurachem; 2012. Disponibile all'indirizzo: www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam; ultima consultazione 14/09/2016.
2. JCGM 100:2008. *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)* (First edition 2008, corrected version 2010). Disponibile all'indirizzo www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications; ultima consultazione 26/10/2022. Adottata come ISO/IEC Guide 98-3:2008, ISO Geneva: International Organization for Standardization (ISO); 2008. (Traduzione italiana: UNI CEI 70098-3. Incertezza di misura – Parte 3: Guida all'espressione dell'incertezza di misura. Milano: Ente Nazionale Italiano di Unificazione; 2016).
3. Ellison SLR, Roesslein M, Williams A (Ed.). *Eurachem Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 1st edition. Eurachem; 1995.
4. Analytical Methods Committee. Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science. *Analyst* 1995;120:2303-8.
5. ISO 21748:2017. *Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation*. Geneva: International Organization for Standardization; 2017.
6. Gy PM. *Sampling of Particulate Materials – Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier; 1979.
7. Codex Alimentarius. *General Guidelines on Sampling. CAC/GL 50-2004* Disponibile all'indirizzo: www.fao.org/uploads/media/Codex_2004_sampling_CAC_GL_50.pdf, ultima consultazione 26/10/2022.
8. Grøn C, Hansen JB, Magnusson B, Nordbotten A, Krysell M, Andersen KJ, Lund U. *Uncertainty from sampling. A Nordtest handbook for sampling planners and sampling quality assurance and uncertainty estimation*. NT Technical Report 604/TR604 1st Edition. 2007. Disponibile all'indirizzo: [//nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/NTTR604](http://nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/NTTR604); ultima consultazione 26/10/2022.
9. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Nomenclature for sampling in analytical chemistry (Recommendations 1990). Preparato per la pubblicazione da Horwitz W, *Pure and Applied Chemistry* 1990;62:1193–208.
10. Lee JC, Ramsey MH. Modelling measurement uncertainty as a function of concentration: an example from a contaminated land investigation. *Analyst* 2001;126(10):1784-91.
11. Ellison SLR, Ramsey MH, Lawrance P, Stuart B, Minguez J, Walker MJ. (2017) Is measurement uncertainty from sampling related to analyte concentration? *Analytical Methods* 2017;9:5989-96. DOI: 10.1039/C7AY00752C. Disponibile all'indirizzo: [//pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ay/c7ay00752c#!divAbstract](http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ay/c7ay00752c#!divAbstract); ultima consultazione 26/10/2022.
12. Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M, Sahlin E. *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*. Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Disponibile all'indirizzo: [//www.nordtest.info/wp/2017/11/29/handbook-for-calculation-of-measurement-uncertainty-in-environmental-laboratories-nt-tr-537-edition-4/](http://www.nordtest.info/wp/2017/11/29/handbook-for-calculation-of-measurement-uncertainty-in-environmental-laboratories-nt-tr-537-edition-4/); ultima consultazione 26/10/2022.
13. Gy PM. *Sampling of heterogeneous and dynamic material systems*. Elsevier, Amsterdam, 1992.
14. Magnusson B, Örnemark U (Ed.). *Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics*. 2nd edition. Eurachem; 2014.
15. Ramsey MH, Squire S, Gardner MJ. Synthetic reference sampling target for the estimation of measurement uncertainty. *Analyst* 1999;124(11):1701-6.

* le voci bibliografiche sono state aggiornate e integrate con le versioni italiane di alcuni documenti.

16. Thompson M, Ramsey MH. Quality concepts and practices applied to sampling – an exploratory study. *Analyst* 1995;120:261-70.
17. Ramsey MH, Geelhoed B, Damant AP, Wood R. Improved evaluation of measurement uncertainty from sampling by inclusion of between-sampler bias using sampling proficiency testing. *Analyst* 2011;136(7):1313–21. DOI:10.1039/C0AN00705F.
18. Ramsey MH. Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1998;13:97-104.
19. Lyn JA, Ramsey MH, Coad DS, Damant AP, Wood R, Boon KA. The duplicate method of uncertainty estimation: are 8 targets enough? *Analyst* 2007;132:1147-52. DOI: 10.1039/b702691a.
20. Rostron P, Ramsey MH. Cost effective, robust estimation of measurement uncertainty from sampling using unbalanced ANOVA. *Accreditation and Quality Assurance*. 2012;17(1):7-14. DOI: 10.1007/s00769-011-0846-2
21. Ramsey MH, Ellison SLR. Combined uncertainty factor for sampling and analysis. *Accreditation and Quality Assurance*, 2017;22(4):187-9. DOI:10.1007/s00769-017-1271-y.
22. Lyn JA, Ramsey MH, Fussel RJ, Wood R. Measurement uncertainty from physical sample preparation: estimation including systematic error. *Analyst* 2003;128(11):1391-8.
23. Ramsey MH, Ellison SLR. Uncertainty Factor: an alternative way to express measurement uncertainty in chemical measurement. *Accreditation and Quality Assurance* 2015;20(2):153-5. DOI:10.1007/s00769-015-1115-6.
24. Ramsey MH, Argyraki A. Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *Science of the Total Environment* 1997;198:243–57.
25. De Zorzi P, Belli M, Barbizzi S, Menegon S, Deluisa A. A practical approach to assessment of sampling uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance* 2002;7:182-8.
26. De Zorzi, Barbizzi S, Belli M, Barbina M, Fajgelj A, Jacimovic R, Jeran Z, Menegon S, Pati A, Petruzzelli G, Sansone U, Van der Perk M. Estimation of uncertainty arising from different soil sampling devices: The use of variogram parameters. *Chemosphere* 2008;70:745–52. DOI:10.1016/j.chemosphere.2007.07.068.
27. Kurfurst U, Desaulles A, Rehnert A, Muntau H. Estimation of measurement uncertainty by the budget approach for heavy metal content in soils under different land use. *Accreditation and Quality Assurance* 2004;9:64-75.
28. Minkinen P. (2004) Practical applications of sampling theory. *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems* 2004;74:85-94.
29. Gy PM. *Sampling for Analytical Purposes*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 1998.
30. Gy PM. Proceedings of First World Conference on Sampling and Blending. *Special Issue of Chemometrics and Intelligent Lab. Systems* 2004;74:7-70.
31. Pitard FF. *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press; 1993.
32. Smith PL. *A Primer for Sampling Solids, Liquids and Gases – Based on the Seven Sampling Errors of Pierre Gy*. ASA SIAM, USA;2001.
33. Analytical Methods Committee. *Robust statistics: a method of coping with outliers*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, London, 2001. (Technical Brief No.6). Disponibile all'indirizzo: www.rsc.org/images/robust-statistics-technical-brief-6_tcm18-214850.pdf, ultima consultazione 26/10/2022.
34. Ramsey MH. Sampling and analytical quality control (SAX) for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variance. *Applied Geochemistry* 1993;2:149-53.

35. Nordic Innovation Centre. Nordtest sampler certification scheme handbook version 2-1 (NT ENVIR 008) 2015. Questo documento ha sostituito: Nordtest sampler certification. Version 1-0, (2005), citato come riferimento n. 35 nella versione originale di questa guida.
36. Thompson M, Wood R. Harmonised guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. *Pure and Applied Chemistry* 1995;67:649-66.
37. Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M, Sahlin E. *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories* Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Disponibile all'indirizzo: <http://www.nordtest.info/wp/2017/11/29/handbook-for-calculation-of-measurement-uncertainty-in-environmental-laboratories-nt-tr-537-edition-4/> Questo documento ha sostituito: Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M. (2003) *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty*. NORDTEST report TR 537 (project 1589-02), citato come riferimento n. 37 nella versione originale di questa guida.
38. Thompson M, Coles BJ, Douglas JK. Quality control of sampling: proof of concept. *Analyst* 2002;127:174-7.
39. Farrington D, Jervis A, Shelley S, Damant A, Wood R, Thompson M. A pilot study of routine quality control of sampling by the SAD method, applied to packaged and bulk foods. *Analyst* 2004;129:359-63.
40. Codex Alimentarius. *Guidelines on measurement uncertainty CAC/GL 54-2004*. Disponibile all'indirizzo: https://www.fao.org/input/download/standards/10129/CXG_054e.pdf
41. Williams A, Magnusson B (Ed.). *Eurachem/CITAC Guide: Use of uncertainty information in compliance assessment (2nd ed. 2021)*. Disponibile all'indirizzo: <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/uncertcompliance>. ultima consultazione 26/10/2022. Questo documento ha sostituito: Ellison SLR, Williams A. (Ed). *Eurachem/CITAC guide: Use of uncertainty information in compliance assessment*. (First Edition, 2007), citato come riferimento n.41 nella versione originale di questa guida.
42. ISO/IEC *Guide 98-4:2012(en) Uncertainty of measurement — Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment*. Geneva: International Organization for Standardization; 2012.
43. JCGM 200:2012. *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM 3rd edition)*. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM); 2012. Disponibile all'indirizzo www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html; ultima consultazione 26/10/2022. Adottata come ISO/IEC Guide 99. Geneva: International Organization for Standardization (ISO)/International Electrotechnical Commission (IEC); 2007. (Traduzione italiana: UNI CEI 70099. Vocabolario Internazionale di Metrologia - Concetti fondamentali e generali e termini correlati (VIM). Milano: Ente Nazionale Italiano di Unificazione; 2008.
44. Bettencourt da Silva R, Williams A (Ed). *Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement*. 1st ed. 2015. Disponibile all'indirizzo: www.eurachem.org/index.php/publications/guides/gd-stmu; ultima consultazione 26/10/2022.
45. Ramsey MH, Thompson M, Hale M. Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. *Journal of Geochemical Exploration* 1992;44:23-36.
46. Thompson M, Fearn T. What exactly is fitness for purpose in analytical measurement? *Analyst*, 1996;121:275–8.
47. Boon KA, Ramsey MH. Judging the fitness of on-site measurements by their uncertainty, including the contribution from sampling. *Science of the Total Environment* 2012;419:196–207. Disponibile all'indirizzo: [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711014069?via%3Dihub](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711014069?via%3Dihub); ultima consultazione 26/10/2022.
48. Ramsey MH, Boon KA. Can *in situ* geochemical measurements be more fit-for-purpose than those made *ex situ*? *Applied Geochemistry* 2012;27:969-976. Disponibile all'indirizzo: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S088329271100309X?via%3Dihub; ultima consultazione 26/10/2022.

49. Analytical Methods Committee. Technical Brief No 84. Beam sampling: taking samples at the micro-scale. *Analytical Methods* 2018;10:1100-2.
50. Rostron P, Heathcote JA, Ramsey MH. Evaluation of uncertainties in in situ and ex situ gamma measurements on land areas with low contamination levels. *Journal of Radiological Protection* 2015;35:391-9.
51. Commission Regulation (EC) No 563/2002 of 2 April 2002 amending Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Communities* L 86/5 to L 86/6.
52. European Directive 79/700/EEC of 24 July 1979 establishing Community methods of sampling for the official control of pesticide residues in and on products of plant and animal origin. *Official Journal of the European Communities* L 207, 15.8.1979.
53. Robust ANOVA programs available for balanced design (RANOVA) and both balanced and unbalanced designs (RANOVA2) from website of Royal Society of Chemistry.
54. Ramsey MH, Lyn JA, Wood R. Optimised uncertainty at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose in food analysis. *Analyst* 2001;126:1777-83.
55. Lyn JA, Palestra IM, Ramsey MH, Damant AP, Wood R. Modifying uncertainty from sampling to achieve fitness for purpose: a case study on nitrate in lettuce. *Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement* 2007;12:67-74.
56. Argyraki A. Estimation of measurement uncertainty in the sampling of contaminated land. PhD Thesis (Imperial College), 1997. Premiato dalla University of London. Disponibile all'indirizzo: //spiral.imperial.ac.uk/handle/10044/1/8489; ultima consultazione 26/10/2022.
57. Thompson M, Walsh JNA. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Glasgow: Blackie & Son Ltd; 1989. doi.org/10.1007/978-1-4613-0697-9.
58. Ramsey MH, Solomon-Wisdom GO, Argyraki A. Evaluation of *in situ* heterogeneity of elements in solids: implications for analytical geochemistry. *Geostandards and Geoanalytical Research* 2013;37(4):379-91. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00236.x.
59. Analytical Methods Committee. *Fitting a linear functional relationship to data with error on both variables*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, London. 2002. (Technical Brief No.10) Disponibile all'indirizzo: www.rsc.org/images/linear-functional-relationship-technical-brief-10_tcm18-214865.pdf. ultima consultazione 26/10/2022.
60. Ramsey MH, Taylor PD, Lee JC. Optimized contaminated land investigation at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose. *Journal of Environmental Monitoring* 2002;4(5):809-14.
61. ISO 18400-104:2018. *Soil Quality – Sampling – Part 104: Strategies, Annex C*. Geneva: International Organization for Standardization; 2018.
62. Dahinden R, Desaulles A. Die Vergleichbarkeit von Schwermetallanalysen in Bodenproben von Dauerbeobachtungsflächen, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene. Liebefeld, Svizzera, 1994. P. 27.
63. ISO 3534-2:2006. *Statistics – Vocabulary and symbols - Part 2: Applied statistics*. Geneva: International Organization for Standardization; 2006.
64. Analytical Methods Committee. Cambridge, Royal Society of Chemistry, London. *Terminology – the key to understanding analytical science. Part 2: Sampling and sample preparation*. 2005. (Technical Brief No 19). Disponibile all'indirizzo: https://www.rsc.org/images/sampling-sample-preparation-technical-brief-19_tcm18-214856.pdf. ultima consultazione 26/10/2022.
65. ISO 78-2:1999. *Chemistry – Layouts for Standards – Part 2: Methods of Chemical Analysis*. Geneva: International Organization for Standardization; 1999.

66. De Zorzi P, Barbizzi S, Belli M, Ciceri G, Fajgelj A, Moore D, Sansone U, Van Der Perk M. Terminology in soil sampling (IUPAC Recommendations 2005). *Pure and Applied Chemistry*. 2005;77(5): 827-41. <https://doi.org/10.1351/pac200577050827>.
67. ISO 11074:2015. *Soil Quality – Vocabulary*. Geneva: International Organization for Standardization; 2015.
68. ISO 7002:1986. *Agricultural food products – Layout for a standard method of sampling from a lot*. First edition, Geneva, International Organization for Standardization; 1986.
69. Cochran WG. *Sampling Techniques*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
70. Lyn JA, Ramsey MH, Damant A, Wood R. Two stage application of the OU method: a practical assessment, *Analyst* 2005;130:1271-9.

*Serie Rapporti ISTISAN
numero di dicembre 2022, 12° Suppl.*

*Stampato in proprio
Servizio Comunicazione Scientifica – Istituto Superiore di Sanità*

Roma, aprile 2023