ESEMPIO N. 1

Incertezza dei risultati analitici - Determinazione dello zolfo totale nel carbone.

Metodo gravimetrico "Eschka"

0 Introduzione

Questo esempio si riferisce ad un metodo d'analisi assoluto, in cui l'unica grandezza misurata è la massa. Per metodo assoluto si intende un metodo che fornisce un risultato di concentrazione espresso in funzione di grandezze fisiche fondamentali o derivate, attraverso un sistema accettato di equazioni.
Si tratta infatti di una analisi gravimetrica nella quale lo zolfo presente nel campione è trasformato quantitativamente in ione solfato, successivamente precipitato sotto forma di $BaSO_4$ e pesato come tale. Il procedimento prevede soltanto l'effettuazione di pesate e il calcolo di differenze tra masse, per definire quella del campione di partenza e quella del precipitato di $BaSO_4$ prodotto in corrispondenza.
E' questa una delle situazioni più semplici che il chimico analitico si trova ad affrontare quando si prefigga di calcolare l'incertezza da associare al risultato di un'analisi.

1 Principio del metodo

Un crogiolo di platino o di porcellana viene preliminarmente riscaldato in muffola a 600°C, raffreddato in essiccatore e quindi pesato su bilancia analitica.
Si introducono nel crogiolo circa 0,5 g di campione, pesati con l'accuratezza di 0,1 mg. I campione viene quindi miscelato e coperto con circa 3 g di miscela di Eschka[1] ed introdotto in una muffola regolata a 600°C e lasciato a questa temperatura per almeno 2 ore. Dopo raffreddamento, il contenuto del crogiolo viene completamente recuperato con acqua calda e la sospensione ottenuta filtrata attraverso un filtro di carta senza ceneri e a pori fini e lavata a fondo, sempre con acqua calda.
Il filtrato (circa 150 - 200 ml) viene acidificato con HCl 1+ 1 (vol.) e addizionato con un eccesso di soluzione di $BaCl_2$.
Il precipitato di $BaSO_4$ così ottenuto è fatto coagulare lasciandolo a caldo (30-40 °C) per 1-2 ore prima di filtrarlo (su filtro a ceneri imponderabili) e lavarlo con acqua calda leggermente acida (pH = 3-4 per HCl).
Il filtro, contenente il precipitato, viene posto nello stesso crogiolo utilizzato in precedenza e bruciato su fiamma. Il crogiolo con il precipitato viene posto in muffola a 600 °C per almeno 2 ore, lasciato raffreddare in essiccatore ed infine pesato.

---

(1) La miscela di Eschka ($2MgO + Na_2CO_3$), con contenuto di zolfo minore di 0,000 1%, è disponibile commercialmente.

2 Calcolo del risultato

Il calcolo del risultato (concentrazione dello zolfo nel carbone) si effettua impiegando la seguente formula:

$$y = \frac{(p_2 - p_0)}{(p_1 - p_0)} \cdot 13{,}735 \qquad [1]$$

dove:

y	è il contenuto di zolfo nel carbone, espresso in %(*m/m*);
p_0	è la massa del crogiolo, espressa in grammi,;
p_1	è la massa del crogiolo più il campione, espressa in grammi;
p_2	è la massa del crogiolo più il precipitato di $BaSO_4$, espressa in grammi;
$13{,}735$	è il rapporto, moltiplicato 100, tra la massa atomica dello zolfo e quella molecolare del solfato di bario. Questo valore è considerato esatto, cioè con incertezza trascurabile rispetto a quella dei valori sperimentali degli altri parametri.

3 Sperimentazione

Vengono condotte dieci determinazioni sullo stesso campione, accuratamente omogeneizzato, prelevando aliquote di massa il più possibile uguali.
Nella Tabella 1 sono riportati i valori di tutte le pesate effettuate nel corso dell'esecuzione delle 10 determinazioni, i valori delle aliquote di campione prelevato per ogni prova, ricavate per differenza, e le corrispondenti quantità di $BaSO_4$ ottenute.
Nell'ultima riga sono espressi infine i contenuti di zolfo relativi ad ogni aliquota di campione.

TABELLA 1 - Risultati (in grammi)

	PROVA (q)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
p_0	31,4120	31,0798	29,6248	31,5943	31,2309	31,4609	30,0806	32,7800	30,2798	29,9812
p_1	31,9541	31,6232	30.1660	32,1382	31,7814	31,9982	30,6041	33,3092	30,8361	30,5194
p_2	31,4636	31,1319	29,6770	31,6463	31,2841	31,5122	30,1312	32,8311	30,3337	30,0330
$p_1 - p_0$	0,5421	0,5434	0,5412	0,5439	0,5505	0,5373	0,5235	0,5292	0,5563	0,5382
$p_2 - p_0$	0,0516	0,0521	0,0522	0,0520	0,0532	0,0513	0,0506	0,0511	0,0539	0,0518
y	1,307	1,317	1,325	1,313	1,327	1,311	1,328	1,326	1,331	1,322

I valori medi delle masse riportate in tabella, espresse in grammi, sono:

massa media dei crogioli:	$\bar{p}_0$	=	30,952 43
massa media dei crogioli + campioni	$\bar{p}_1$	=	31,492 99
massa media dei crogioli + $BaSO_4$	$\bar{p}_2$	=	31,004 41
massa media dei campioni	$(\bar{p}_1 - \bar{p}_0)$	=	0,540 56
massa media dei $BaSO_4$ ottenuti	$(\bar{p}_2 - \bar{p}_0)$	=	0,051 98
contenuto medio di zolfo nel campione:	$\bar{y}$	=	1,320 70 g/100g

4 Valutazione dell'incertezza dei risultati

Le componenti dell'incertezza del risultato ottenuto con questo metodo di prova sono soltanto quelle dovute alla ripetibilità della determinazione (incertezza di tipo A) ed alla taratura della bilancia (incertezza di tipo B). L'analisi non prevede infatti né diluizioni del campione, né trattamenti di recupero, né tarature strumentali, oltre quella della bilancia

Perciò l'incertezza $\dot{u}(\bar{y})$, incertezza tipo composta relativa del risultato, sarà data soltanto dalla somma di tre termini sotto radice quadrata, uno riguardante l'incertezza tipo di ripetibilità $\dot{u}_A(\bar{y})$ e gli altri due, dovuti alla taratura della bilancia in corrispondenza delle masse di carbone $\dot{u}_B(\bar{p}_1 - \bar{p}_0)$ e di $BaSO_4$ $\dot{u}_B(\bar{p}_2 - \bar{p}_0)$, è perciò la seguente:

$$\dot{u}(\bar{y}) = \sqrt{[\dot{u}_A(\bar{y})]^2 + [\dot{u}_B(\bar{p}_1 - \bar{p}_0)]^2 + [\dot{u}_B(\bar{p}_2 - \bar{p}_0)]^2}$$

Nei punti seguenti 4.1 e 4.2 si mostrerà come calcolare queste incertezze tipo relative componenti.

4.1 Incertezza tipo di ripetibilità

Viene eseguita una verifica preliminare dei risultati sperimentali, riportati in Tab.1, utilizzando le formule di Dixon e di Grubbs per escludere la presenza di risultati anomali e si controlla che la loro distribuzione sia normale.
Tutti i valori risultano utilizzabili per il calcolo dei parametri di ripetibilità (media, varianza, scarto tipo).
Il calcoli seguono criteri che dovrebbero essere largamente noti.

Utilizzando le formule di calcolo della media e dello scarto tipo, si ricavano:
la concentrazione media di zolfo nel carbone, lo scarto tipo di ripetibilità (o incertezza tipo di ripetibilità), la varianza di ripetibilità della media e l'incertezza tipo della media.
Tutti i valori sono espressi in: grammi / 100g, (% m/m).
Si calcolano successivamente l'incertezza tipo di ripetibilità della media e l'incertezza tipo relativa di ripetibilità.

Media $\bar{y}$ = 1,320 7

Scarto tipo di ripetibilità : $s(y) = 8{,}179 \cdot 10^{-3}$

Incertezza tipo di ripetibilità: $u_A(y) = s(y)$

Incertezza tipo di ripetibilità della media $u_A(\bar{y}) = \dfrac{s(y)}{\sqrt{n}} = \dfrac{s(y)}{\sqrt{10}} = 2{,}586\,4 \cdot 10^{-3}$

(dove n = numero delle determinazioni)

Varianza della media $[u_A(\bar{y})]^2 = 6{,}690 \cdot 10^{-6}$

Incertezza tipo relativa di ripetibilità $\dot{u}_A(\bar{y}) = \dfrac{u_A(\bar{y})}{\bar{y}} = \mathbf{1{,}958\,4 \cdot 10^{-3}}$

4.2 Incertezza tipo dovuta alla taratura della bilancia

Poiché le variabilità riguardanti le misurazioni delle masse sono comprese nella ripetibilità del metodo, l'unica componente dell'incertezza da considerare in aggiunta alla stessa ripetibilità è quella dovuta alla taratura della bilancia analitica usata nella prova (bilancia a quattro cifre decimali).

In Tabella 2 sono riportati i dati di taratura della bilancia.

Tabella 2 - Dati di taratura della bilancia analitica (in grammi)

PUNTI DI TARATURA	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
MASSE CAMPIONE (P_i)	0,010 0	0,100 0	1,000 0	10,000 0	100,000 0
MASSE INDICATE DA BILANCIA (p_i)	0,010 1	0,100 2	0,999 9	10,000 1	99,999 8

Dai dati presenti in tabella si calcola, mediante l'algoritmo dei minimi quadrati non pesati, l'equazione della retta di regressione $p = a + bP$, dove p è la massa indicata dalla bilancia e P la massa campione.

Nel nostro caso l'equazione risulta:

$$p = 8{,}2026 \cdot 10^{-5} + \left(1 - 2{,}791 \cdot 10^{-6}\right)P \qquad [2]$$

Da questa equazione si può ricavare il valore stimato di ogni massa $\hat{p}_i$ indicata dalla bilancia quando è caricata con la massa P_i , secondo l'espressione:

$$\hat{p}_i = 8{,}2026 \cdot 10^{-5} + \left(1 - 2{,}791 \cdot 10^{-6}\right)P_i$$

Questi valori sono riportati nella tabella 3.

In corrispondenza di ciascun punto di taratura si calcola il valore dei residui r_i , cioè della differenza tra il valore indicato dalla bilancia p_i e quello stimato sulla base della curva di taratura $\hat{p}_i$.

Si calcolano infine i valori dei quadrati dei residui.

Queste due serie di valori, moltiplicati per 10^5, sono riportati anch'essi nella tabella 3.

Tabella 3 - Dati di taratura, valori stimati delle masse campione (g), residui

PUNTI DI TARATURA e RESIDUI	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$
MASSE CAMPIONE (P_i)	0,010 0	0,100 0	1,000 0	10,000 0	100,000 0
MASSE INDICATE DA BILANCIA (p_i)	0,010 1	0,100 2	0,999 9	10,000 1	99,999 8
VALORI STIMATI DELLE MASSE $(\hat{p}_i)$	0,010082	0,10008175	1,00007924	10,00005411	99,9998029
RESIDUI = $(p_i-\hat{p}_i)\cdot 10^5 = r_i \cdot 10^5$	1,800	11,8253	- 17,9235	4,589	- 0,291
(RESIDUI)²$\cdot 10^{10} = r_i^2 \cdot 10^{10}$	3,2400	139,8377	321,2519	21,0589	0,08468

Si calcola quindi la sommatoria dei quadrati dei residui:

$$\sum_i (p_i-\hat{p}_i)^2 = 485{,}4732 \cdot 10^{-10}$$

e la varianza dei residui $[s(r)]^2$:

$$[s(r)]^2 = \frac{\sum_i (p_i-\hat{p}_i)^2}{(n_i-2)} = \frac{485{,}4732\cdot 10^{-10}}{(5-2)} = 161{,}8244\cdot 10^{-10}$$

dove (n_i - 2) sono i gradi di libertà, uguali alla differenza tra il numero di punti di taratura n_i ed il numero di parametri stimato per mezzo della sommatoria.

Lo scarto tipo dei residui è:

$$s(r) = 1{,}2721\cdot 10^{-4}$$

NOTA: è importante notare che le masse stimate, $\hat{P}$, calcolate utilizzando l'inverso dell'equazione [2] non differiscono significativamente da quelle, *p* , indicate direttamente dalla bilancia.
Infatti , poichè:

$$\hat{P} = \frac{p-a}{b} = \frac{p-8{,}2026\cdot 10^{-5}}{(1-2{,}2791\cdot 10^{-6})}$$

e poiché si può mostrare che statisticamente *a* non è diverso da 0 e *b* non è diverso da 1; allora:

$$\hat{P} \cong p$$

Pertanto , il valore della massa indicata dalla bilancia in una pesata routinaria non deve essere corretta, cioè la bilancia è tarata.

Si può assumere quindi che la varianza delle masse indicate $[s(p)]^2$ sia circa uguale a quella delle corrispondenti masse stimate $[s(\hat{P})]^2$. Tale varianza è data da data dall'espressione sotto riportata:

$$[s(p)]^2 \cong [s(\hat{P})]^2 = \frac{[s(r)]^2}{b^2}\left[\frac{1}{m}+\frac{1}{n_i}+\frac{(p-\overline{p_i})^2}{b^2\sum_i(P_i-\overline{P_i})^2}\right] \qquad [3]$$

dove:

p = valore letto della massa in misurazione;
m = numero di pesate della massa in misurazione;
n_i = 5 (numero dei punti di taratura);
$b = 1-2{,}791\cdot 10^{-6} \cong 1$ (coefficiente angolare della retta di taratura)

$\overline{p_i} = \dfrac{\sum_i p_i}{n_i} = 22{,}222\ 02$ [n_i = numero dei punti di taratura]

$\sum_i (P_i - \overline{P_i})^2 = 7631{,}9237$

P_i = valore certificato della massa i

$\overline{P_i} = \dfrac{\sum_i P_i}{n_i} = 22{,}222\ 00$

Utilizzando la formula [3] si può calcolare la varianza, dovuta alla taratura della bilancia, della massa di un crogiolo vuoto $[s(p_0)]^2$, che sarà uguale a :

$$[s(p_0)]^2 = \frac{[s(r)]^2}{1}\left[1+\frac{1}{5}+\frac{(30{,}95-22{,}22)^2}{1(7631{,}92)}\right] = [s(r)]^2\cdot 1{,}21 =$$

$$= 1{,}62 \cdot 10^{-8} \times 1{,}21 = \mathbf{1{,}96 \cdot 10^{-8}}$$

Il valore 30,95 , espresso in grammi, è quello medio dei crogioli vuoti. Tenuto conto che i valori di tutte le pesate eseguite nella sperimentazione sono molto vicini tra di loro e che il termine in cui tali valori vengono inseriti è di un ordine di grandezza più piccolo degli altri due, si può assumere che le varianze dovute alla taratura della bilancia per le pesate dei crogioli vuoti, dei crogioli con il campione e dei crogioli con il solfato di bario siano equivalenti dal punto di vista pratico ed uguali a $1{,}96 \cdot 10^{-8}$.

$$[s(p_0)]^2_{q=1} \cong [s(p_0)]^2_{q=2} \cong \cdots \cong [s(p_0)]^2_{q=10} \cong [s(p_0)]^2 \cong [s(r)]^2\cdot 1{,}21 \cong 1{,}96\cdot 10^{-8}$$

$$[s(p_1)]^2_{q=1} \cong [s(p_1)]^2_{q=2} \cong \cdots \cong [s(p_1)]^2_{q=10} \cong [s(p_0)]^2 \cong [s(r)]^2\cdot 1{,}21 \cong 1{,}96\cdot 10^{-8}$$

$$[s(p_2)]^2_{q=1} \cong [s(p_2)]^2_{q=2} \cong \cdots \cong [s(p_2)]^2_{q=10} \cong [s(p_0)]^2 \cong [s(r)]^2\cdot 1{,}21 \cong 1{,}96\cdot 10^{-8}$$

Si calcola quindi la varianza della media di ogni serie di pesate che è data dai seguenti rapporti:

$$[s(\bar{p}_0)]^2 \cong [s(\bar{p}_1)]^2 \cong [s(\bar{p}_2)]^2 \cong q\,\frac{[s(p_0)]^2}{q^2} = \frac{[s(p_0)]^2}{10} \cong 19{,}6\cdot 10^{-10}$$

Poiché le quantità di campione e le quantità di solfato di bario ottenuto sono misurate dalla differenza di due pesate, la varianza della differenza delle medie di tali pesate è uguale alla somma delle varianze della media delle due serie di pesate, come espresso dalle equazioni seguenti:

$$[s(\bar{p}_2 - \bar{p}_0)]^2 = [s(\bar{p}_2)]^2 + [s(\bar{p}_0)]^2 = 39{,}2\cdot 10^{-10}$$
$$[s(\bar{p}_1 - \bar{p}_0)]^2 = [s(\bar{p}_1)]^2 + [s(\bar{p}_0)]^2 = 39{,}2\cdot 10^{-10}$$

La varianza della differenza delle medie può essere anche considerata come quadrato dell'incertezza della differenza delle medie:

$$[s(\bar{p}_2 - \bar{p}_0)]^2 = [u_B(\bar{p}_2 - \bar{p}_0)]^2 = 39{,}2\cdot 10^{-10}$$
$$[s(\bar{p}_1 - \bar{p}_0)]^2 = [u_B(\bar{p}_1 - \bar{p}_0)]^2 = 39{,}2\cdot 10^{-10}$$

Nota: l'indice B specifica che l'incertezza è di tipo B.

$$u_B(\bar{p}_1 - \bar{p}_0) = u_B(\bar{p}_2 - \bar{p}_0) = \sqrt{39{,}2\cdot 10^{-10}} = 6{,}261\cdot 10^{-5}$$

$$\dot{u}_B(\bar{p}_1 - \bar{p}_0) = \frac{u_B(\bar{p}_1 - \bar{p}_0)}{(\bar{p}_1 - \bar{p}_0)} = \frac{6{,}261\cdot 10^{-5}}{5{,}4056\cdot 10^{-1}} = 0{,}115\ 8\cdot 10^{-3}$$

$$\dot{u}_B(\bar{p}_2 - \bar{p}_0) = \frac{u_B(\bar{p}_2 - \bar{p}_0)}{(\bar{p}_2 - \bar{p}_0)} = \frac{6{,}261\cdot 10^{-5}}{5{,}198\cdot 10^{-2}} = 1{,}2045\cdot 10^{-3}$$

5 Incertezza tipo composta

L'incertezza tipo composta del risultato della misurazione $u(\bar{y})$ comprende l'incertezza di tipo A, $u_A(\bar{y})$, dovuta alla ripetizione delle prove e le incertezza di tipo B, legate alla taratura della bilancia, sulle pesate del campione e del solfato di bario, come indicato al punto 4.

Poiché il risultato dell'analisi si calcola con la formula [1], che è un prodotto del tipo:

$$y = \frac{c}{d}\cdot k$$

dove:
$c = p_2 - p_0$; $d = p_1 - p_0$; $k = 13{,}735$

è allora possibile procedere al calcolo dell'incertezza tipo composta $u(\bar{y})$, attraverso la somma dei quadrati delle incertezze tipo relative, secondo la formula seguente:

$$\left[\frac{u(\bar{y})}{\bar{y}}\right]^2 = \left[\frac{u_A(\bar{y})}{\bar{y}}\right]^2 + \left[\frac{u_B(\bar{p}_2-\bar{p}_0)}{\bar{p}_2-\bar{p}_0}\right]^2 + \left[\frac{u_B(\bar{p}_1-\bar{p}_0)}{\bar{p}_1-\bar{p}_0}\right]^2 =$$

$$= [\dot{u}(\bar{y})]^2 = [\dot{u}_A(\bar{y})]^2 + [\dot{u}_B(\bar{p}_2-\bar{p}_0)]^2 + [\dot{u}_B(\bar{p}_1-\bar{p}_0)]^2$$

Sostituendo opportunamente nell'equazione le espressioni con i valori numerici calcolati ai punti 4.1 e 4.2, si ottiene:

$$\left[\frac{u(\bar{y})}{\bar{y}}\right]^2 = [\dot{u}(\bar{y})]^2 = 3{,}8353\cdot10^{-6} + 1{,}4508\cdot10^{-6} + 1{,}341\cdot10^{-8} = 5{,}2995\cdot10^{-6}$$

e quindi:

$$\frac{u(\bar{y})}{\bar{y}} = \dot{u}(\bar{y}) = 2{,}3021\cdot10^{-3}$$

$$u(\bar{y}) = \dot{u}(\bar{y})\times\bar{y} = 2{,}3021\cdot10^{-3}\times 1{,}3207 = \mathbf{3{,}040\cdot10^{-3}}$$

E' interessante il confronto tra il valore dell'incertezza tipo composta $u(\bar{y})$ e quello dell'incertezza tipo di ripetibilità $u_A(\bar{y})$. Il rapporto fra la prima e la seconda è pari a 1,18. Quindi, l'errore che si commette tralasciando di calcolare le componenti dell'incertezza dovute alla taratura della bilancia pur non risultando molto importante in questo caso, non si può considerare del tutto trascurabile.

6 Incertezza estesa

L'incertezza estesa $U(\bar{y})$ è il prodotto dell'incertezza tipo composta $u(\bar{y})$ per un fattore di copertura *K,* corrispondente alla *t* di Student, scelto in funzione del numero di gradi di libertà effettivi e del livello di probabilità.

$$U(\bar{y}) = u(\bar{y})\cdot K = u(\bar{y})\cdot t_{p=0,95;\nu_{eff}}$$

Nel nostro caso il numero di gradi di libertà effettivi ν_{eff} può essere calcolato attraverso la formula di Welch-Satterthwaite:

$$\nu_{eff} = \frac{[\dot{u}(\bar{y})]^4}{\frac{[\dot{u}_B(\bar{p}_2-\bar{p}_0)]^4}{\nu_T} + \frac{[\dot{u}_B(\bar{p}_1-\bar{p}_0)]^4}{\nu_T} + \frac{[\dot{u}_A(\bar{y})]^4}{\nu_A}}$$

dove:

$\dot{u}(\bar{y}) = 2{,}3021 \cdot 10^{-3}$

$\dot{u}_B(\bar{p}_2 - \bar{p}_0) = 1{,}2045 \cdot 10^{-3}$

$\dot{u}_B(\bar{p}_1 - \bar{p}_0) = 0{,}1158 \cdot 10^{-3}$

$\dot{u}_A(\bar{y}) = 1{,}9584 \cdot 10^{-3}$

$v_T = 3$ (numero di punti di taratura della bilancia meno 2)

$v_A = 9$ (numero delle determinazioni replicate meno 1)

Sostituendo nell'espressione i valori numerici, e risolvendola, si ottiene:

$$v_{eff} = \frac{\left[2{,}3021 \cdot 10^{-3}\right]^4}{\frac{\left[1{,}2045 \cdot 10^{-3}\right]^4}{3} + \frac{\left[0{,}1158 \cdot 10^{-3}\right]^4}{3} + \frac{\left[1{,}9584 \cdot 10^{-3}\right]^4}{9}} = 12{,}02$$

Il numero di gradi di libertà effettivi si arrotonda per convenzione all'intero inferiore:

$$v_{eff} = 12, \quad t_{v=12,\,p=0{,}95} = 2{,}179$$

L'incertezza estesa $U(\bar{y})$ è dunque:

$$U(\bar{y}) = u(\bar{y}) \cdot t_{12} = 3{,}040 \cdot 10^{-3} \cdot 2{,}179 = 6{,}62 \bullet 10^{-3} \cong \mathbf{7 \bullet 10^{-3}}\ \%\ (m/m)$$

il risultato delle 10 prove viene quindi espresso come segue:

$$y = \bar{y} \pm U(\bar{y}) = (1{,}321 \pm 0{,}007)\ \%\ (m/m) \qquad \left[t_{p=0{,}95;v=12}\right]$$

7 Incertezza da associare al risultato di una determinazione "in doppio", ovvero "singola"

Il numero di determinazioni eseguite dal laboratorio per la quantificazione di un parametro è uguale o maggiore di 2 solo in casi molto particolari. E' abituale che venga condotta una sola determinazione.
Il risultato riportato sul rapporto di prova, in questi casi, è la media dei risultati delle repliche eseguite, ovvero il risultato singolo.
L'indicazione della media di due risultati è lecita, purchè la loro differenza rientri nel limite di ripetibilità.
Anche l'indicazione di un risultato singolo è accettabile purchè il laboratorio sia in grado di assicurarsi di operare in condizioni di ripetibilità.

In questi casi però non può essere associato al risultato medio di due (o più) prove, o al risultato di una singola prova, il valore di incertezza estesa $U(\bar{y})$ calcolato per la media delle 10 repliche.
In questi casi l'incertezza estesa da associare al risultato, $[U(y)]_h$ che tiene conto del numero di repliche eseguite per ottenerlo (h), deve essere calcolata secondo l'espressione:

$$[U(\bar{y})]_h = \{[\dot{u}(\bar{y})]_h \times t_{p=0,95;\nu=12}\} \times (\bar{y})_h \qquad [4]$$

dove:

$$[\dot{u}(\bar{y})]_h = \dot{u}(\bar{y}) \times \sqrt{\frac{10}{h}} = 2,3021 \cdot 10^{-3} \times \frac{3,162}{\sqrt{h}} = \frac{7,279 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{h}}$$

$$[U(\bar{y})]_h = 2,179 \times \frac{7,279 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{h}} \times (\bar{y})_h$$

dove $h \leq 10$

Nel caso di risultato ottenuto come media di due prove (h=2) (assumendo che esso sia ad esempio 1,325) l'incertezza da associare al risultato sarà:

$$U(y)_{h=2} = \frac{2,179 \times 7,279 \cdot 10^{-3} \times 1,325}{\sqrt{2}} = \mathbf{0,015}$$

Il risultato di prova sarà espresso nel modo seguente:

y = (1,325 ± 0,015) % (*m/m*) $[t_{p=0,95;\nu=12}]$

Nel caso di determinazione singola (h = 1), assumendo che il risultato sia ancora 1,325, l'espressione diventa:

0$U(y)_{h=1} = \frac{2,179 \times 7,279 \cdot 10^{-3} \times 1,325}{1} =$ **,021**

Il risultato della prova singola viene quindi espresso (assumendo che esso sia anche questa volta 1,325) come:

y = (1,325 ± 0,021) % (*m/m*) $[t_{p=0,95;\nu=12}]$

Un esempio pratico di indicazione del risultato e della sua incertezza, sul rapporto di prova, può essere il seguente:

Parametro	Metodo di prova	n° di repliche h	Risultato	Incertezza estesa U*	Unità di misura
Zolfo	MI–GR–0010 – Rev.2	1	1,325	± 0,021(K=2,179)	%(m/m)

*L'incertezza estesa è calcolata con un livello di probabilità 95% e con il coefficiente di copertura K indicato