

## **ESEMPIO N. 2**

### **Analisi di mercurio in matrici solide mediante spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi**

#### **0 Introduzione**

La determinazione del mercurio in matrici solide è effettuata mediante trattamento termico del campione e determinazione spettrometrica di assorbimento atomico "a vapori freddi". Il procedimento analitico consiste nella semplice pesata del campione e nella successiva determinazione strumentale dell'analita.

Il calcolo dell'incertezza composta della determinazione deve tener conto dell'incertezza dovuta alla ripetibilità ed anche delle incertezze associate alla taratura della bilancia e dello spettrometro. Infatti queste ultime possono costituire una componente non trascurabile dell'incertezza composta.

#### **1 Principio del metodo**

Una quantità nota di campione polverizzato, posta su una navicella di nichel, viene introdotta in un tubo di decomposizione mediante un sistema automatico.

Il campione viene essiccato e successivamente decomposto termicamente, in corrente di ossigeno, secondo un ciclo di riscaldamento predeterminato. I prodotti gassosi di decomposizione contenenti i vapori di mercurio sono trasportati dal flusso di ossigeno attraverso il tubo di decomposizione, la cui estremità terminale è provvista di un sistema di assorbimento selettivo atto a trattenere gli alogeni e gli ossidi di azoto e di zolfo. Il flusso gassoso incontra quindi una reticella d'oro che funge da trappola selettiva per il mercurio, con formazione di amalgama.

Successivamente, mediante rapido riscaldamento, il mercurio viene liberato dall'amalgama e trasportato dal flusso di ossigeno all'interno di una cella di misurazione dove è effettuata la lettura spettrometrica.

#### **2 Modalità operative**

Le prove vengono effettuate dopo aver lasciato lo strumento acceso per un tempo sufficiente a permettere la stabilizzazione di tutte le condizioni di lavoro dello strumento stesso.

##### **2.1 Taratura dello strumento di misurazione**

Per la taratura strumentale (costruzione della curva di taratura) viene utilizzata una soluzione di riferimento di Hg a concentrazione di  $(1000 \pm 2)$  mg/l.

5 volumi di 1 ml di questa soluzione di riferimento vengono trasferiti, mediante pipetta da 1 ml, in altrettanti matracci tarati di vetro da 100 ml e portati a volume con acqua. Si ottengono in tal modo 5 soluzioni contenenti 10 mg/l di Hg.

Da ciascuna soluzione si preleva, mediante pipetta da 1 ml, un'aliquota di 1 ml e la si introduce in un matraccio tarato di vetro da 100 ml e si porta a volume con acqua.

Si ottengono così 5 soluzioni di riferimento diluite contenenti 100 µg/l di Hg.

Si prelevano, quindi, da queste soluzioni, con adatte micropipette, i volumi indicati nella seconda colonna della Tabella 1 e si introducono, con ordine casuale, nell'analizzatore di mercurio, aspettando che il ciclo relativo all'introduzione precedente sia concluso. I tempi di essiccazione sono quelli riportati nella terza colonna della Tabella 1.

**Tabella 1 - Condizioni operative per la preparazione della curva di taratura**

<b>Punto di taratura (<math>q</math>)</b> ng Hg	<b>Volume di soluzione di riferimento diluita</b> $\mu\text{l}$	<b>Tempo di essiccazione</b> Sec
5	50	35
10	100	70
15	100+50	105
20	200	140
25	250	175

I tempi e i modi della successiva decomposizione ed analisi sono uguali per tutti i punti della curva di taratura ed identici a quelli stabiliti per il trattamento dei campioni (vedere punto 2.2).

In Tabella 2 sono riportati i valori dei risultati della taratura strumentale. Inoltre, sono mostrati i valori dei parametri della retta di taratura ed il calcolo dello scarto tipo dei residui, cioè dello scarto tipo della differenza tra il valore di assorbanza misurato per ciascun punto di taratura ( $y_q$ ) ed il valore corrispondente di assorbanza calcolato dall'equazione della curva di taratura ( $\hat{y}_q$ ).

**Tabella 2 - Dati relativi ai punti della curva di taratura**

$q_i$ (ng di Hg)	$q_{i=1} = 5$	$q_{i=2} = 10$	$q_{i=3} = 15$	$q_{i=4} = 20$	$q_{i=5} = 25$
Assorbanza, $y_{q_i}$	0,0961	0,2166	0,3187	0,4299	0,5328

La retta di regressione, ottenuta con l'algoritmo dei minimi quadrati non pesati, è:  $y_q = a + bq$ , dove:

$y_q$  è l'assorbanza media del punto  $q$  e  $q$  è la massa di mercurio, espressa in nanogrammi (ng)

$a = -0,00719$  ng;  $b = 0,02173$  unità di assorbanza/ng.

Il coefficiente di correlazione è:  $r = 0,99963$  ;

L'equazione della retta risulta:  $y_q = -0,00719 + 0,02173 q$  ;

I residui  $(y_{q_i} - \hat{y}_{q_i})$  presentano andamento casuale, come si può constatare dai valori seguenti:

$$(y_{q_{i=1}} - \hat{y}_{q_{i=1}}) = -0,00536$$

$$(y_{q_{i=2}} - \hat{y}_{q_{i=2}}) = +0,00649$$

$$(y_{q_{i=3}} - \hat{y}_{q_{i=3}}) = -0,00006$$

$$(y_{q_{i=4}} - \hat{y}_{q_{i=4}}) = +0,00249$$

$$(y_{q_{i=5}} - \hat{y}_{q_{i=5}}) = -0,00326$$

dove:  $\hat{y}_{q_i} = a + bq_i$

Lo scarto tipo dei residui è dato da:  $s_{y/q} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-2} (y_{q_i} - \hat{y}_{q_i})^2}{n-2}} = 0,00541$  in unità di area

dove:  $n - 2 = \nu_{s_{y/q}}^2 = 3$  gradi di libertà, essendo  $n = 5$  i punti di taratura.

$$\bar{q}_i = \frac{5 + 10 + 15 + 20 + 25}{5} = 15$$

$$\bar{y}_{q_i} = \frac{0,0961 + 0,2166 + 0,3187 + 0,4299 + 0,5328}{5} = 0,31882$$

Nota - Le ultime due grandezze verranno utilizzate nella trattazione del punto 3.2

## 2.2 Analisi dei campioni

Si pesa, direttamente nella cuvetta di analisi in nichel, una quantità di campione compresa tra 100 e 150 mg, al più vicino 0,1 mg.

Si imposta, nel programma informatico dello strumento, la massa di campione introdotto, il tempo di essiccamento ed il tempo di decomposizione.

La cuvetta viene quindi posta sul portacampioni e si procede all'analisi, tramite l'apposita opzione del programma operativo informatico.

Si leggono i valori di assorbanza e, tramite la curva di taratura, si risale alla quantità assoluta di mercurio presente nell'aliquota di prova.

La determinazione viene ripetuta in successione su nove aliquote dello stesso campione.

## 3 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, alla taratura della bilancia ed alla taratura dello spettrometro.

L'analisi non prevede infatti né diluizioni del campione né trattamenti di recupero.

La formula di calcolo dei risultati è quindi semplicemente:

$$y = \frac{Q}{p} \quad (1)$$

dove :

$y$  è la concentrazione di Hg nel campione, espressa in ng/g;

$Q$  è la massa di mercurio, in nanogrammi, ricavata dalla curva di taratura;

$p = p_1 - p_0$  è la massa di campione, in grammi, pesata per l'analisi.

La formula per il calcolo dell'incertezza tipo composta relativa del risultato  $\hat{u}(\bar{y})$  è perciò la seguente :

$$\hat{u}(\bar{y}) = \sqrt{[i_A(\bar{y})]^2 + [i_B(Q)]^2 + [i_B(p)]^2} \quad (2)$$

dove i simboli hanno il significato e i valori riportati nelle Tabelle 3 e 4 e nel paragrafo 3.3.

Non rimane che procedere al calcolo separato delle tre componenti dell'incertezza, quella di ripetibilità, quella legata all'incertezza della taratura dello spettrometro e quella dovuta alla taratura della bilancia.

### 3.1 Calcolo dei risultati e della loro incertezza di ripetibilità

Per la determinazione dell'incertezza di ripetibilità sono eseguite nove determinazioni replicate su altrettante aliquote di un campione omogeneo.

In Tabella 3 sono riportati i dati delle pesate effettuate ( $p$ ), delle assorbanze misurate ( $y_q$ ), dei valori di quantità ( $Q$ ) di mercurio ricavate sulla base della curva di taratura ed infine le concentrazioni di Hg presenti nel campione ( $y$ ) ricavate applicando l'espressione (1).

In calce alla tabella sono riportati lo scarto tipo di ripetibilità dei risultati e l'incertezza tipo relativa, dovuta alla ripetibilità.

**Tabella 3 - Dati riguardanti le 9 prove di ripetibilità**

<b>Prova</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>Valori medi</b>
$P_1$ (g)	5,4210	5,4322	5,4426	5,4268	5,4364	5,4505	5,4567	5,4248	5,4276	5,43540
$P_0$ (g)	5,3213	5,3218	5,3211	5,3215	5,3212	5,3219	5,3210	5,3214	5,3198	5,32122
$p = P_1 - P_0$ (g)	0,0997	0,1104	0,1215	0,1053	0,1152	0,1286	0,1357	0,1034	0,1078	0,11418
$y_q$ (assorb.)	0,3470	0,3898	0,4400	0,3616	0,3894	0,4470	0,4837	0,3533	0,3866	0,39982
$Q$ (ng)	16,30	18,27	20,58	16,97	18,25	20,90	22,59	16,59	18,12	18,730
$y$ (ng/g)	163,5	165,5	169,4	161,2	158,4	162,5	166,5	160,4	168,1	163,94
<p>Scarto tipo (incertezza tipo) di ripetibilità, <math>s(y) = u_A(y) = 3,69</math> ng/g;</p> <p>Incertezza tipo di ripetibilità della media : <math>u_A(y) = \frac{u_A(y)}{\sqrt{n}} = \frac{3,69}{\sqrt{9}} = 1,23</math> ng/g; dove <math>n = n^\circ</math> prove</p> <p>Incertezza tipo relativa di ripetibilità : <math>\dot{u}_A(y) = \left[ \frac{u(y)}{y} \right] = \frac{1,23}{163,94} = 0,00750 = 7,50 \cdot 10^{-3}</math></p>										

### 3.2 Calcolo dell'incertezza dovuta alla taratura dello spettrometro

Le varianze,  $s_Q^2$ , riferite alle quantità di mercurio  $Q$ , dovute alla curva di taratura, vengono calcolate secondo l'espressione (3) e sono riportate nella Tabella 4:

$$s_Q^2 = \left( \frac{s_{y/q}}{b} \right)^2 \times \left[ \frac{1}{m} + \frac{1}{n_i} + \frac{(y_q - \bar{y}_{q_i})^2}{b^2 \sum_{i=1}^{n=5} (q_i - \bar{q}_i)^2} \right] \quad (3)$$

dove :

- $s_{y/q}$  e  $b$  hanno i valori riportati in Tabella 2;
- $n = 5$  sono il numero di punti per la costruzione della curva di taratura;
- $m = 1$  è il numero delle letture effettuate per ogni campione;
- $y_q$  è l'assorbanza letta per ogni campione;
- $q_i$  è la massa di mercurio (in ng) corrispondente al generico punto  $i$  di taratura;
- $\bar{q}_i = 15$  è il valore medio (in ng) delle masse di Hg contenute nelle 5 soluzioni impiegate per costruire la curva di taratura (vedere Tab.2)

$\bar{y}_{q_i} = 0,31882$  è la media delle letture di assorbanza effettuate in fase di taratura, (vedere Tab.2).

In Tabella 4 sono riportate le fasi di calcolo per ricavare il valore dell'incertezza tipo della media, dovuta alla taratura dello spettrometro  $u_B(Q)$ , e quindi dell'incertezza tipo relativa della media  $\dot{u}_B(Q)$ .

**Tabella 4 – Dati riguardanti l'incertezza dovuta alla taratura dello spettrometro (vedere 3.2)**

$s_Q^2$	$s_Q^2$	$s_Q^2$	$s_Q^2$	$s_Q^2$	$s_Q^2$	$s_Q^2$	$s_Q^2$	$s_Q^2$	$s_Q^2$
Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Prova 7	Prova 8	Prova 9	Media
0,0748	0,0770	0,0821	0,0753	0,0770	0,0830	0,0887	0,0750	0,0768	0,078856

$[u_B(Q)] = \frac{1}{9} \cdot s_Q^2 = \frac{0,078856}{9} = 0,00876$  ;    dove 9 è il numero delle prove.

$u_B(Q) = 0,09359$ ;

$\dot{u}_B(Q) = \frac{u_B(Q)}{Q} = \frac{0,09359}{18,73} = 0,00500 = 5,00 \cdot 10^{-3}$  ;  $Q$  è riportato in tabella 3

### 3.3 Calcolo dell'incertezza dovuta alla taratura della bilancia

Per la pesata dei campioni è impiegata una bilancia con risoluzione 0,1 mg, la stessa utilizzata per le pesate dell'Esempio N. 1 - Determinazione dello zolfo nel carbone. Utilizzando le identiche modalità illustrate nell'Esempio N. 1 e l'espressione (3) dello stesso Esempio, si procede al calcolo dell'incertezza della pesata  $u_B(p)$ , dovuta alla taratura della bilancia.

Tenuto conto che  $\bar{P} \approx \bar{P}_1 \approx \bar{P}_0$

E che quindi:

$$[s(\bar{P})]^2 \approx [s(\bar{P}_1)]^2 \approx [s(\bar{P}_0)]^2 = \left[ \frac{s(r)}{b} \right]^2 \times \left[ \frac{1}{m} + \frac{1}{n_i} + \frac{(p - \bar{P}_i)^2}{b^2 \sum (P_i - \bar{P}_i)^2} \right]$$

dove:

$s(r)$ ,  $p$ ,  $\bar{P}_i$ ,  $P_i$  e  $\bar{P}_i$  hanno il significato specificato nell'Esempio N. 1, ed inoltre che  $m = 1$  ed  $n_i = 5$

allora

$$[u_B(\bar{P})]^2 = [s(\bar{P})]^2 = \frac{9 \{ [s(\bar{P}_1)]^2 + [s(\bar{P}_0)]^2 \}}{81} = \frac{2 \left[ \frac{s(r)}{b} \right]^2 \times \left[ \frac{1}{m} + \frac{1}{n_i} + \frac{(p - \bar{P}_i)^2}{b^2 \sum (P_i - \bar{P}_i)^2} \right]}{9}$$

$$[u_B(\bar{P})]^2 = \frac{2 \times (161,8280 \cdot 10^{-10} \times 1,237)}{9} = 44,4847 \cdot 10^{-10}$$

$$u_B(\bar{P}) = 6,670 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Poiché la massa media dei campioni analizzati è pari a  $\bar{P} = 0,11418$  g, l'incertezza relativa dovuta alla taratura della bilancia è data da:

$$i_B[\bar{P}] = \frac{u_B(\bar{P})}{\bar{P}} = \frac{6,670 \cdot 10^{-5}}{0,11418} = 5,84 \cdot 10^{-4}$$

### 3.4 Calcolo dell'incertezza tipo composta

L'incertezza tipo composta  $u(y)$  è la risultante dei contributi dovuti alla ripetibilità, alla taratura dello spettrometro, alla taratura della bilancia.

Applicando la formula (2) ai valori di incertezza tipo relativa, riportati nelle Tabelle 3 e 4 ed in calce al paragrafo 3.3, si ottiene:

$$[i(y)]^2 = \left[ \frac{u(y)}{y} \right]^2 = (7,50 \cdot 10^{-3})^2 + (5,00 \cdot 10^{-3})^2 + (5,84 \cdot 10^{-4})^2 = 81,59 \cdot 10^{-6}$$

da cui:

$$i(y) = \sqrt{81,59 \cdot 10^{-6}} = 9,033 \cdot 10^{-3}$$

Si può notare, dal confronto tra i membri della prima espressione, che l'incertezza dovuta alla taratura della bilancia è trascurabile rispetto alle altre due.

L'incertezza tipo composta è quindi:

$$u(y) = 9,033 \cdot 10^{-3} \times 163,94 = 1,48 \text{ ng/g di Hg.}$$

Considerando soltanto l'incertezza di ripetibilità si sarebbe ottenuto:

$$u_A(y) = 7,50 \cdot 10^{-3} \times 163,94 = 1,23 \text{ ng/g di Hg}$$

Il contributo all'incertezza composta, dovuto essenzialmente alla curva di taratura, è dunque significativo.

### 3.5 Calcolo dell'incertezza estesa

Per ricavare il valore dell'incertezza estesa  $U(y)$ , prodotto dell'incertezza tipo composta per un fattore di copertura  $K$  da individuare tra i valori della variabile  $t$  di Student, riportati ad esempio a pag. 65 del Manuale UNICHIM 179/1, è necessario innanzi tutto calcolare il numero dei gradi di libertà effettivi  $v_{eff}$  del sistema. A tale scopo si utilizza la seguente espressione di Welch-Satterthwaite:

$$v_{eff} = \frac{[\dot{u}(y)]^4}{\frac{[\dot{u}_A(y)]^4}{v_A(y)} + \frac{[\dot{u}_B(Q)]^4}{v_B(Q)} + \frac{[\dot{u}_B(p)]^4}{v_B(p)}} = \frac{(9,03 \cdot 10^{-3})^4}{\frac{(7,50 \cdot 10^{-3})^4}{8} + \frac{(5,00 \cdot 10^{-3})^4}{3} + \frac{(0,58 \cdot 10^{-3})^4}{3}} = 11,0$$

dove:

$v_A(y) = 8$  è il numero dei gradi di libertà corrispondenti alle 9 prove replicate;

$v_B(Q) = 3$  è il numero dei gradi di libertà corrispondente ai 5 punti di taratura dello spettrometro;

$v_B(p) = 3$  è il numero dei gradi di libertà corrispondente ai 5 punti di taratura della bilancia.

Pertanto l'incertezza estesa risulta essere:

$$U(y) = u(y) \cdot t_{p=0,95; v=11} = 2,20 \times 1,48 = \mathbf{3,26 \text{ ng/g di mercurio}}$$

Adottando  $K = 2$ , si sarebbe ottenuto:  $U(y) = 1,48 \times 2 = \mathbf{2,96 \text{ ng/g di mercurio.}}$

Se si fosse semplicemente considerata l'incertezza di ripetibilità ed un fattore di copertura  $K = 2$  si sarebbe ottenuta una incertezza estesa pari a

$$U_A(y) = 2 \times 1,23 = \mathbf{2,46 \text{ ng/g di mercurio}}$$

e quindi un valore pari al 75% di quello effettivo.

### 3.5.1 Calcolo dell'incertezza estesa in funzione del numero $h$ di prove

Nella pratica routinaria il laboratorio potrà decidere di effettuare questa determinazione ricorrendo ad un numero prefissato di repliche e di fornire il risultato come media dei valori ottenuti.

L'incertezza estesa da aggiungere a tale media dovrà essere calcolata dalla seguente espressione, che tiene conto del numero di repliche,  $h$ , effettivamente eseguite in fase di routine:

$$[U(y)]_h = \left\{ \left\{_{p=0,95;v=11} \times [u(y)]_h \right\} \times (y)_h \right.$$

dove: 
$$[u(y)]_h = u(y) \times \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{h}} = 9,033 \times 10^{-3} \times \frac{3}{\sqrt{h}} = \frac{2,710 \times 10^{-2}}{\sqrt{h}}$$

$$[U(y)]_h = 2,20 \times \frac{0,0271}{\sqrt{h}} \times (y)_h \quad \text{dove } h \leq 9$$

## 4 Espressione del risultato

Il risultato finale per la media delle 9 determinazioni deve essere riportato nella documentazione di convalida del metodo di prova, nel seguente modo, arrotondando il valore trovato alla prima cifra decimale (due cifre significative per l'incertezza estesa):

$$y = \bar{y} \pm [U(\bar{y})]_{h=n=9} = (163,9 \pm 3,3) \text{ ng/g di Hg} \quad [p = 0,95; v = 11]$$

Se viene eseguita (come è consuetudine nei laboratori e purchè si possa garantire di operare in condizioni di ripetibilità) una sola determinazione, ottenendo ad esempio 162,4 ng/g di Hg, l'incertezza dovrà essere calcolata ed il risultato dovrà essere espresso, sul rapporto di prova, nel seguente modo:

$$[U(y)]_h = 2,20 \times \frac{0,0271}{\sqrt{h}} \times (y)_h \quad \text{dove } h = 1$$

$$y = \bar{y} \pm [U(\bar{y})]_{h=1} = (162,4 \pm 9,7) \text{ ng/g di Hg}$$

Un esempio pratico può essere il seguente:

Parametro	Metodo di prova	n° di repliche $m$	Risultato	Incertezza estesa $U^*$	Unità di misura
Mercurio	MI – AA – 0012 Rev. N° 1	1	162,4	$\pm 9,7$ (K=2,20)	ng/g

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

## 5 Appendice: Valutazione dell'incertezza dei punti di taratura dello spettrometro

Questa valutazione ha lo scopo di verificare che le quantità poste sull'asse delle ascisse abbiano incertezze inferiori o trascurabili rispetto a quelle poste sull'asse delle ordinate.

### 5.1 Incertezza delle quantità riportate sull'asse delle ascisse

Queste quantità,  $q_i$ , in ng di mercurio, sono state calcolate utilizzando la formula:

$$q_i = \frac{c \times v_i}{d}$$

dove:

$c$  è la concentrazione della soluzione di riferimento concentrata di mercurio  
[(1000 ± 2) ng/μl]

$v_i$  è il volume, in μl, prelevati dalla soluzione di riferimento diluita (dopo la diluizione II)

$d$  è il fattore di diluizione complessivo  
(=  $d_1 \cdot d_2 = 10000$ ;  $d_1 = 100$ , diluizione I;  $d_2 = 100$ , diluizione II)

La valutazione dell'incertezza tipo di  $q_i$  può essere ottenuta attraverso la formula normalmente impiegata per il calcolo dell'incertezza tipo relativa di un prodotto di variabili, ossia :

$$\left[ \frac{u(q_i)}{q_i} \right] = \left\{ \left[ \frac{u(c)}{c} \right]^2 + \left[ \frac{u(d)}{d} \right]^2 + \left[ \frac{u(v_i)}{v_i} \right]^2 \right\}^{1/2}$$

Nei sottoparagrafi 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3 sono riportati i valori calcolati per ogni addendo e i valori finali di  $\left[ \frac{u(q_i)}{q_i} \right]$ .

I valori di  $u(q_i)$  sono riportati in tabella 6.

Le incertezze considerate sono sostanzialmente di tipo B in quanto provengono da informazioni riguardanti la soluzione di mercurio di riferimento e l'accuratezza della vetreria. La variabilità casuale inerente la preparazione delle soluzioni diluite nel modo descritto al paragrafo 2.1 non influenza la stima dei parametri della curva di taratura e non è stata perciò considerata.

### 5.1.1 Incertezza relativa dovuta al titolo della soluzione di riferimento concentrata di mercurio

Il produttore della soluzione madre riporta una concentrazione  $Hg = 1000 \pm 2$  mg/L. Si deve perciò arguire che la distribuzione dell'incertezza sia considerata di tipo rettangolare.

Pertanto l'incertezza tipo relativa sarà data da :

$$\left[ \frac{u(c)}{c} \right] = \left[ \frac{2/\sqrt{5}}{1000} \right] = 1,15 \cdot 10^{-3}$$

### 5.1.2 Incertezza relativa dovuta alla vetreria usata nella diluizione della soluzione madre di riferimento

La soluzione madre di riferimento è stata diluita con due successive diluizioni come descritto nel paragrafo 2.1.

I diluizione: 1 ml soluzione madre → 100 ml (palloncino) con acqua (Hg = 10 mg/l)

II diluizione: 1 ml soluzione di diluizione I → 100 ml (palloncino) con acqua (Hg = 0,10 mg/l)

Da questa soluzione, usando micropipette, sono state poste nello spettrometro le quantità di mercurio riportate in Tabella 1. Il calcolo dell'incertezza relativa dovuta alla diluizione e al prelievo di queste quantità di mercurio è stato eseguito tenendo conto delle incertezze della vetreria tarata riportate in Tabella 5. E' stato anche verificato che i valori nominali dei volumi di tale vetreria fossero compresi nell'intervallo di incertezza indicato dai costruttori

**Tabella 5 - Valori di incertezza per la vetreria**

Materiale	Volume	Incertezza tipo sperim. (10 prove)	* Incertezza dichiarata dal costruttore divisa per $\sqrt{5}$	Incertezza tipo composta	Incertezza tipo composta relativa
Pipette	1 ml	0,0018 ml	0,0029	0,0034 ml	0,0034
Palloncino	100 ml	0,0024 ml	0,058	0,058 ml	0,00058
Micropipette	50-250 _l	0,115%	0,29%	0,31%	0,0031

\*si assume che l'incertezza dichiarata dal costruttore abbia una distribuzione rettangolare.

Pertanto l'incertezza tipo corrispondente si ottiene dividendo per  $\sqrt{5}$ .

**5.1.2.1 Incertezza tipo relativa dovuta alla prima diluizione: pipetta da 1 ml, palloncino da 100 ml**

$$\left[ \frac{u(d_1)}{d_1} \right] = \left[ (0,0034)^2 + (0,00058)^2 \right]^{1/2} \cong 0,0034$$

**5.1.2.2 Incertezza tipo relativa dovuta alla seconda diluizione: pipetta da 1 ml, palloncino da 100 ml**

$$\left[ \frac{u(d_2)}{d_2} \right] = \left[ (0,0034)^2 + (0,00058)^2 \right]^{1/2} \cong 0,0034$$

**5.1.2.3 Incertezza tipo relativa dovuta al prelievo con le micropipette**

$$\left[ \frac{u(v_i)}{v_i} \right] = \left[ (0,00115)^2 + (0,0029)^2 \right]^{1/2} = 0,0031$$

**5.1.3 Incertezza tipo composta relativa ed assoluta delle quantità riportate sull'asse delle ascisse**

Sommando quadraticamente le incertezze tipo relative calcolate ai punti 5.1.1 e 5.1.2, si ottiene :

$$\left[ \frac{u(q_i)}{q_i} \right]_{q_i=5,10,20,25} = \left[ (3,4)^2 \times 2 + (3,1)^2 + (1,1)^2 \right]^{1/2} \times 10^{-3} = 0,0058$$

Per il punto  $q_i = 15$  ng di Hg bisogna tener conto che vengono usate 2 micropipette (vedere Tabella 1) e perciò per quel punto :

$$\left[ \frac{u(q_i)}{q_i} \right]_{q_i=15} = \left[ (3,4)^2 \times 2 + (3,1)^2 \times 2 + (1,1)^2 \right]^{1/2} \times 10^{-3} = 0,0066$$

Le incertezze tipo assolute,  $u(q_i)$ , ottenute da questi valori moltiplicando per i rispettivi  $q_i$ , sono riportate nella seconda colonna di tabella 6.

## 5.2 Confronto fra le incertezze delle quantità riportate sui due assi

Per effettuare il confronto occorre, in primo luogo, che le varianze corrispondenti alle incertezze di interesse siano espresse in modo omogeneo.

Tale scopo si ottiene considerando  $s_{y/q}^2$  e  $b^2 \times u^2(q_i)$ , dove:  $s_{y/q} = 0,00541$  e  $b = 0,0217$  sono, rispettivamente, lo scarto tipo dei residui e la pendenza della retta di regressione riportata in tabella 2.

In secondo luogo, è necessario attribuire a ciascuna varianza i corrispondenti gradi di libertà  $v$ .

In tabella 2 è riportato che  $v_{s_{y/q}^2} = 3$ , mentre si può affermare che:  $v_{u^2(q_i)} \cong \infty$ . Infatti, le varianze  $u^2(q_i)$  derivano, in netta prevalenza da componenti che hanno distribuzione rettangolare. Quindi, i rapporti riportati nell'ultima colonna di tab. 6 vanno confrontati con il valore  $F_{3;\infty} = 2,60$  della variabile di Fisher al livello di rischio  $\alpha = 0,05$  tabulato, ad esempio, a pag. 67 del manuale UNICHIM 179/1.

Tabella 6

$q_i$ (ng)	$u(q_i) \times 10^2$ (ng)	$b \times u(q_i) \times 10^4$ (area)	$s_{y/q}^2 / [b^2 \times u^2(q_i)]$
5	2,90	6,29	74
10	5,80	12,6	18
15	9,90	21,5	6,3
20	11,6	25,2	4,6
25	14,5	31,5	3,0

Da questo confronto si può concludere che la varianza delle quantità riportate sull'asse delle ordinate deve ritenersi maggiore di quelle delle quantità riportate sull'asse delle ascisse o, viceversa, che queste ultime varianze sono minori rispetto alla prima.