

# L'INFORMAZIONE METROLOGICA DEI LIMITI DI PRECISIONE

*11 novembre 2009*

*UNI - UNICHIM - SSC - Milano*

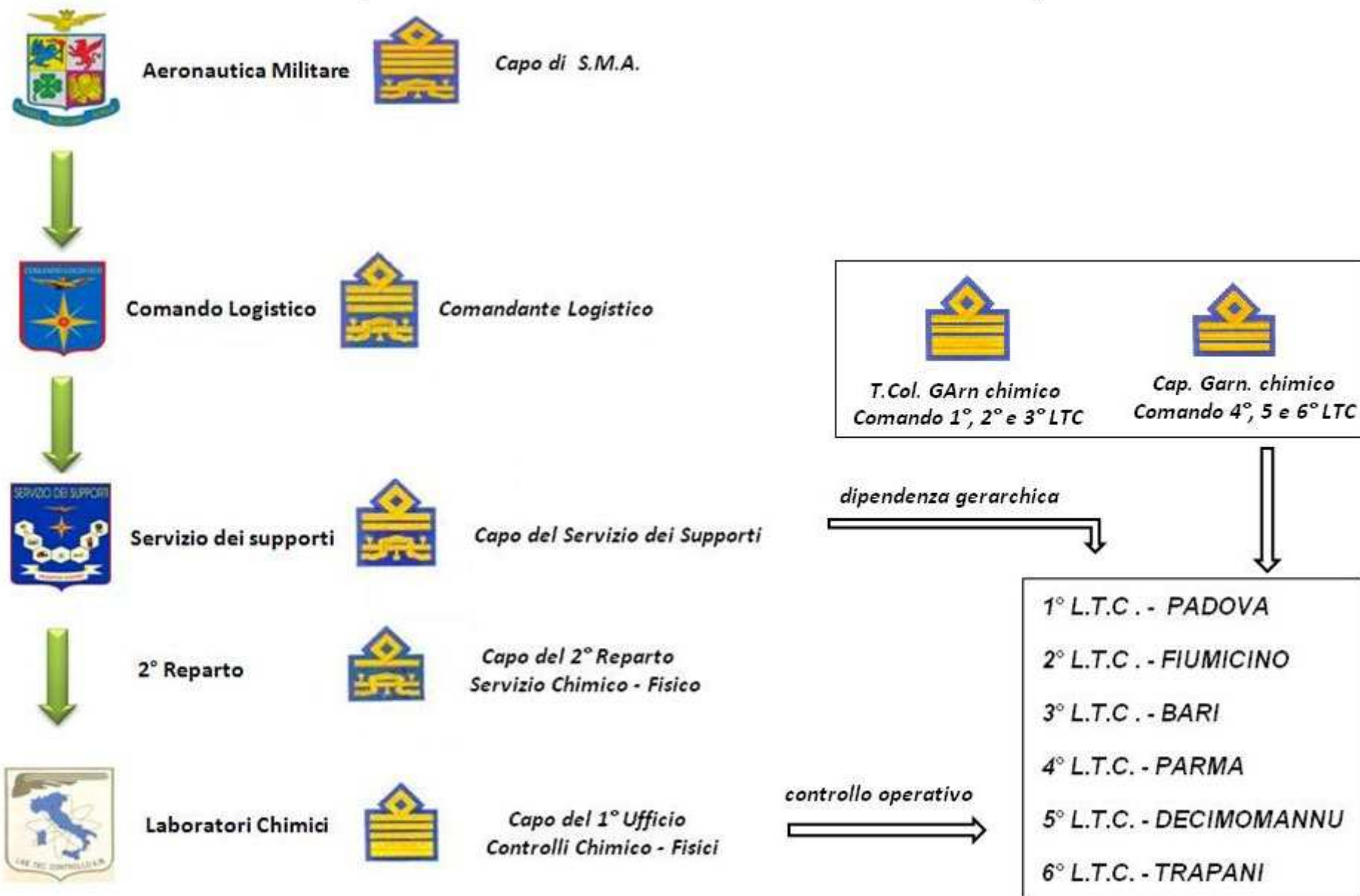
*[antonio.amorese@aeronautica.difesa.it](mailto:antonio.amorese@aeronautica.difesa.it)*

# L'INFORMAZIONE METROLOGICA DEI LIMITI DI PRECISIONE

## LEGENDA

- Organizzazione del servizio chimico nell'A.M.
- Jet fuel per uso militare
- Precisione e scostamento di un metodo di prova
- Analisi dell'errore
- Verifica della precisione in laboratorio
- Verifica dell'esattezza in laboratorio
- Applicazione di "r" ed "R"

# ORGANIZZAZIONE DEL SERVIZIO CHIMICO IN A.M.



# SERVIZIO LOGISTICO CHIMICO-FISICO



# PRODOTTI AVIO CONTROLLATI

fluido idraulico

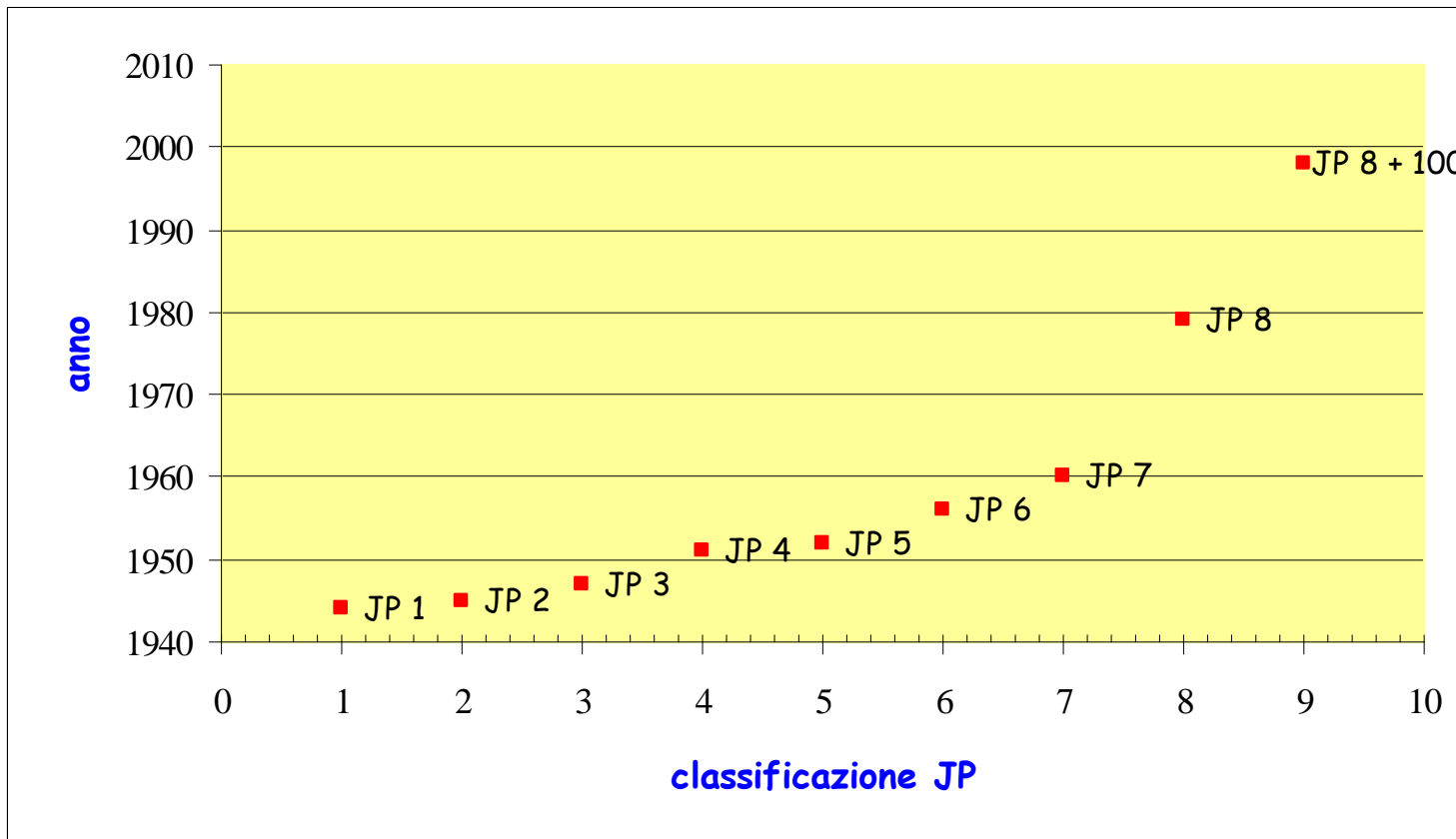
ossigeno



lubrificante

combustibile

# EVOLUZIONE CRONOLICA DEL JET FUEL MILITARE (JET PROPELLANT)

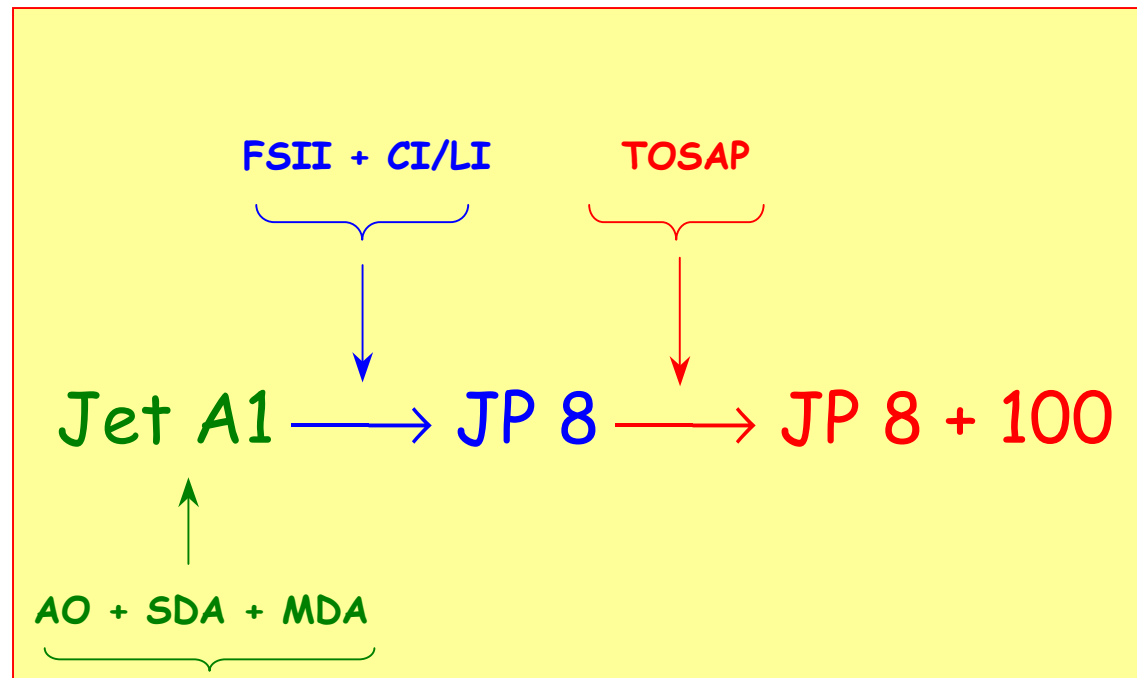


# JP 8

(simbolo NATO: F-34)

- SPECIFICA MIL-USA: MIL-T-83133 grade JP 8
- SPECIFICA ITALIANA: AER-M-C. 141e
- SIMILE AL JET A-1 dell'ASTM D 1655

# JET FUEL PER USO MILITARE



AO = AntiOxidant  
SDA = Static Dissipator Additive  
MDA = Metal DeActivator

FSII = Fuel System Icing Inhibitor  
CI/LI = Corrosion Inhibitor/Lubricità Improver  
TOSAP = Thermal-Oxidative Additive Package



# CONTROLLI ANALITICI SUL JET FUEL



**COLLAUDO**



**GESTIONE**



**IMPIEGO**



# METODI DI PROVA ASTM



## PRECISIONE E SCOSTAMENTO DI UN METODO DI PROVA

- Limite di ripetibilità:

$$r = 2.8 \cdot \sigma_r$$

- Limite di riproducibilità:

$$R = 2.8 \cdot \sigma_R$$

- Scostamento del metodo di prova:

$$\delta = M - \mu$$

# ANALISI DELL'ERRORE

## DEFINIZIONI:

- MACRO-DATI
- SCARTO
- SCOSTAMENTO

## APPROCCIO:

- DESCRITTIVO
- GRAFICO
- STATISTICO

# MACRO-DATI

Media aritmetica:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Varianza:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m)^2}{n - 1}$$

## SCARTO E SCOSTAMENTO

**Scarto:** differenza tra un dato aleatorio ed un macro-dato (o un parametro metrologico), per esempio:

$$x_i - m$$

$$x_i - \mu$$

$$x_i - M$$

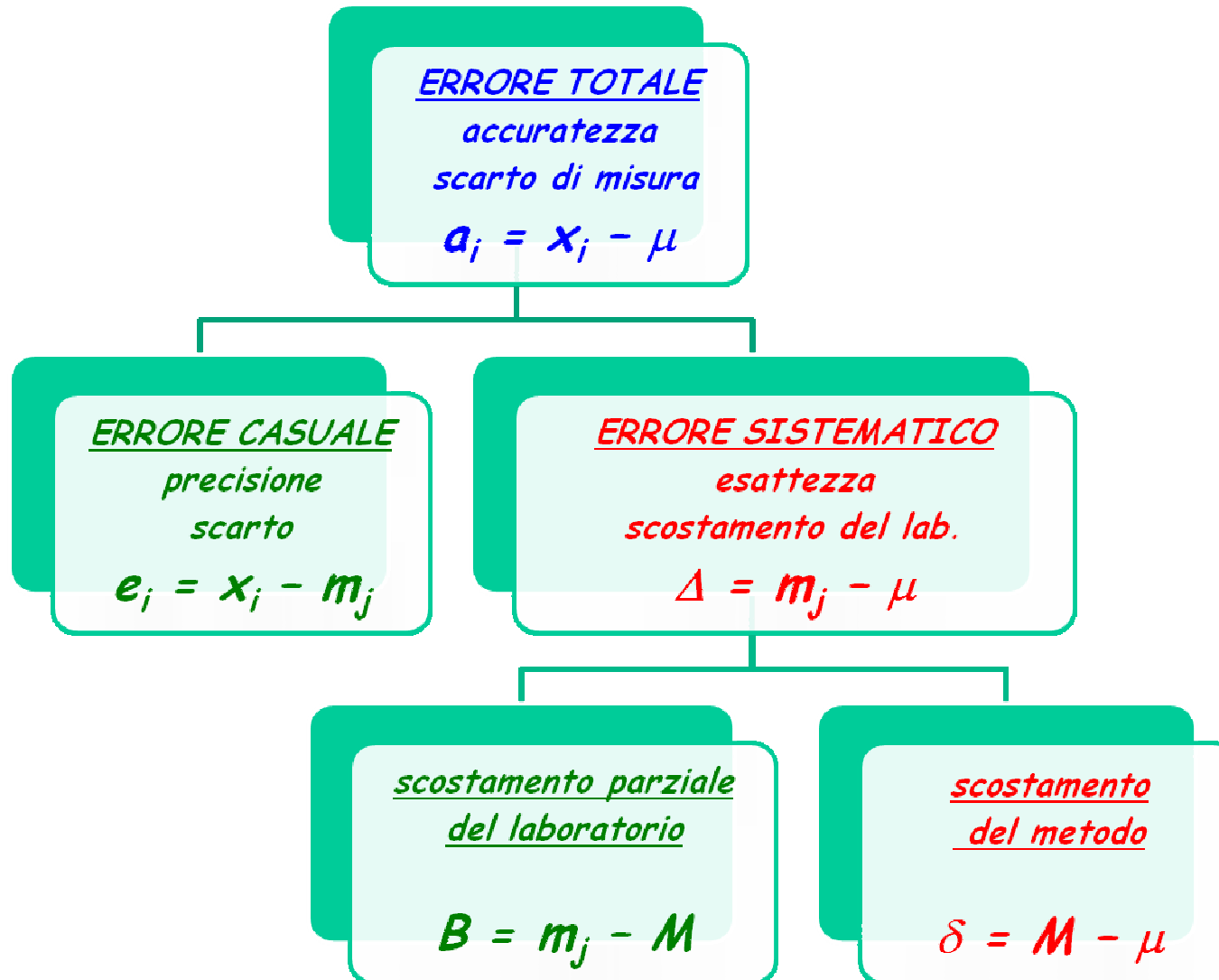
**Scostamento:** differenza tra due macro-dati o tra un macro-dato ed un parametro metrologico, per esempio:

$$m - M$$

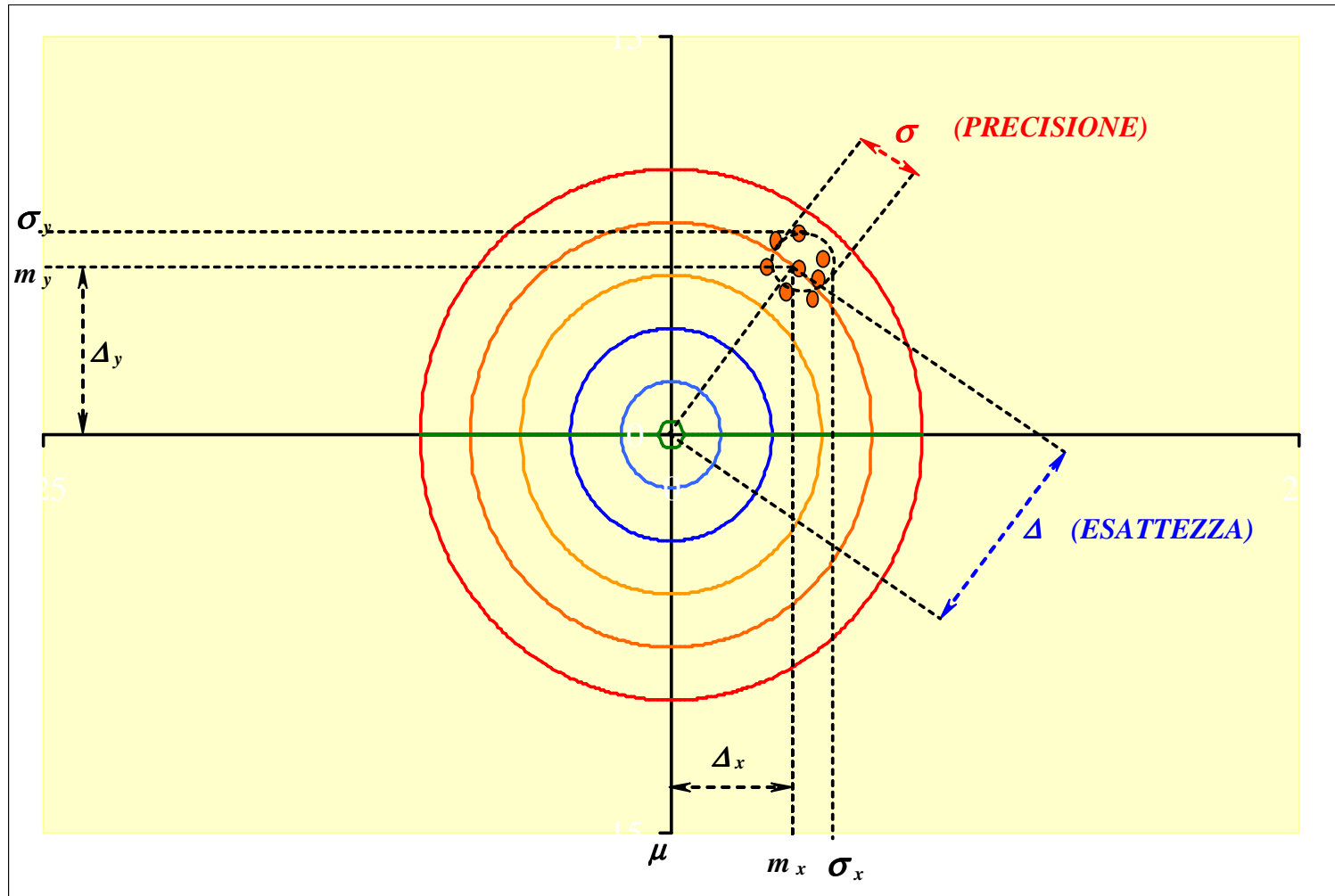
$$M - \mu$$

$$m - \mu$$

## ANALISI DELL'ERRORE - APPROCCIO DESCRITTIVO\_1



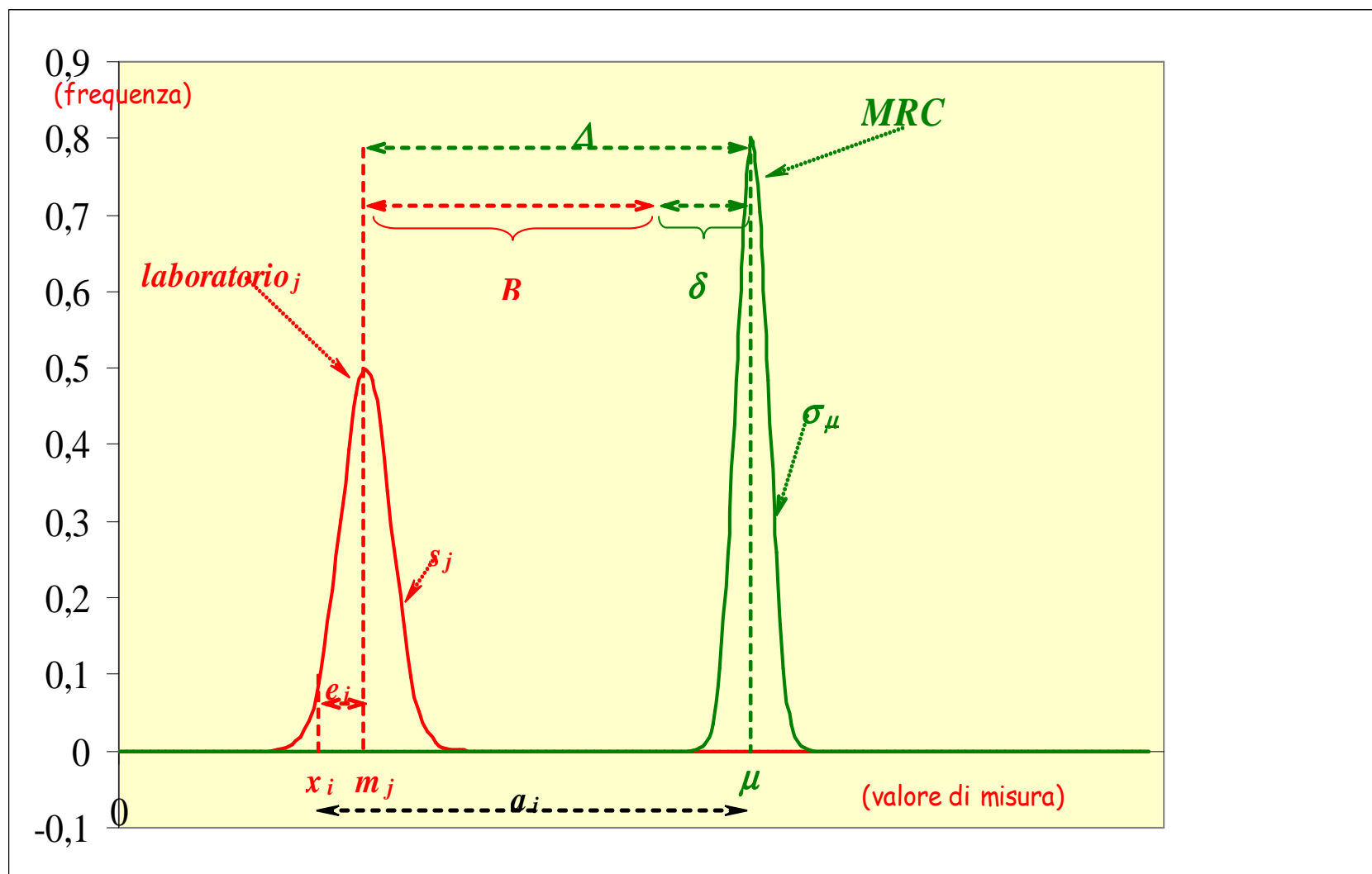
# ANALISI DELL'ERRORE - GRAFICO\_1





## ANALISI DELL'ERRORE - APPROCCIO GRAFICO\_2 (PROVE INTRA-LABORATORIO CON MRC)

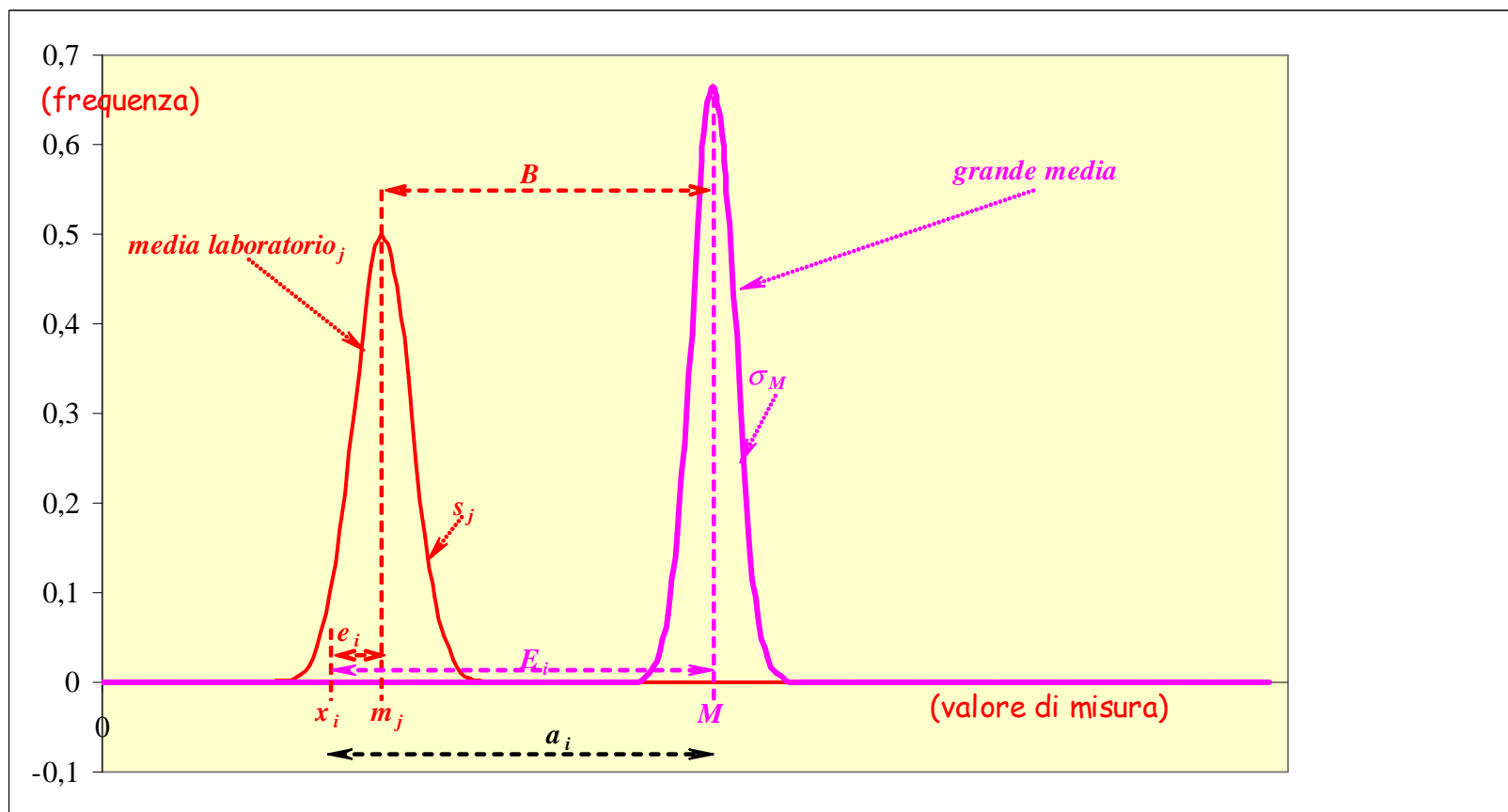
$$x_i = \mu + \Delta + e_i$$





## ANALISI DELL'ERRORE - APPROCCIO GRAFICO\_4 (PROVE INTER-LABORATORIO SENZA MRC)

$$x_i = M + B + e_i$$



## ANALISI DELL'ERRORE - APPROCCIO STATISTICO\_1

La verifica della precisione e dell'esattezza si effettua confrontando le relative "Differenze Critiche" (DC) con i corrispondenti "Margini di Errore" (ME):

$$DC \leq (ME)_{DC}$$

$$DC \leq z_P \cdot (SE)_{DC}$$

Se i dati sono distribuiti normalmente,  $z_p$  rappresenta il percentile della distribuzione di Gauss al livello di fiducia prescelto. Per un rischio del primo tipo bilaterale  $\alpha = 0.05$ , o per  $P = 0.95$ , si ha che  $z_p = 1,96$

## VERIFICA DELLA RIPETIBILITÀ'

[repeatability (r) ISO 5725-6:1994, 4.2.1]

- Confronto tra due medie intra-laboratorio:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq \frac{r}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$$

- Confronto tra due misure intra-laboratorio:

$$|x_1 - x_2| \leq r$$

VERIFICA DELLA RIPRODUCIBILITA'

[reproducibility (R) ISO 5725-6:1994, 4.2.2]

- Confronto tra due medie inter-laboratori:

$$|m_1 - m_2| \leq \sqrt{R^2 - r^2 \left( 1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right)}$$

- Confronto tra due misure inter-laboratori:

$$|x_1 - x_2| \leq R$$

## ANALISI DELL'ERRORE - APPROCCIO STATISTICO\_4

### VERIFICA DELL'ESATTEZZA

[laboratory bias ( $\Delta$ ) ISO 5725-6:1994, 4.2.3]

- confronto con un MRC:

$$\Delta = |m_j - \mu| \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \left( \frac{n-1}{n} \right)}$$

$$a_i = |x_i - \mu| \leq \frac{R}{\sqrt{2}}$$

## TABELLA SINOTTICA DELL'USO DI "r" ED "R"

ATTRIBUTO DELLA MISURAZIONE	MIN. DIFFERENZE SIGNIFICATIVE (n > 1)	MIN. DIFFERENZE SIGNIFICATIVE (n = 1)
Ripetibilità	$ \bar{x}_1 - \bar{x}_2  \leq \frac{r}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$	$ x_1 - x_2  \leq r$
Riproducibilità	$ m_1 - m_2  \leq \sqrt{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}$	$ x_1 - x_2  \leq R$
Esattezza	$\Delta =  m - \mu  \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)}$	
Accuratezza		$a_i =  x_i - \mu  \leq \frac{R}{\sqrt{2}}$



## APPLICAZIONE\_1

### SOLIDITA' (RUGGEDNESS)

La "SOLIDITA'" di un metodo di prova rappresenta una valutazione della suscettibilità alle variazioni incontrollate di fattori esterni.

Un indice della solidità di un metodo di prova è rappresentabile dal seguente rapporto:

$$I_s = \frac{R}{r}$$

## APPLICAZIONE\_2

Confronto tra un risultato e la media inter-laboratorio

Se  $p$  laboratori partecipano ad un circuito di correlazione, eseguendo una singola determinazione ciascuno, allora si può stimare la riproducibilità tra la misura più divergente di un laboratorio e la media dei restanti:

$$|x_1 - M_{p-1}| \leq \frac{R}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{p}{p-1}}$$

### APPLICAZIONE\_3

Confronto tra la media intra-laboratorio e la media inter-laboratorio

Se  $p$  laboratori partecipano ad un circuito di correlazione, eseguendo  $n_i$  determinazioni ciascuno, allora si può stimare la riproducibilità tra la media più divergente di un laboratorio e la media dei restanti.

$$|m_1 - M_{p-1}| \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{A + \frac{B}{p-1}}$$

in cui "A" e "B" sono funzioni di "r" ed "R"

**APPLICAZIONE\_4**  
**LIMITE DI ACCETTABILITA'**  
**(ASTM D 3244 / UNI-EN-ISO 4259 / MANUALE 187 UNICHIM)**

Stabilita la probabilità di accettabilità (P=95%) o il livello di criticità (C=1-P=5%) di una caratteristica, il Limite di Accettabilità (LA) rispetto al limite (superiore) di specifica ( $\lambda$ ) è dato da:

$$LA = |m - \lambda| \leq 0,59 \sqrt{R^2 - r^2 \left( \frac{n-1}{n} \right)}$$

per  $n = 1$ :

$$LA = |x_i - \lambda| \leq 0.59 \cdot R$$

per  $P = 50\%$ :

$$x_i = \lambda$$

## APPLICAZIONE\_5

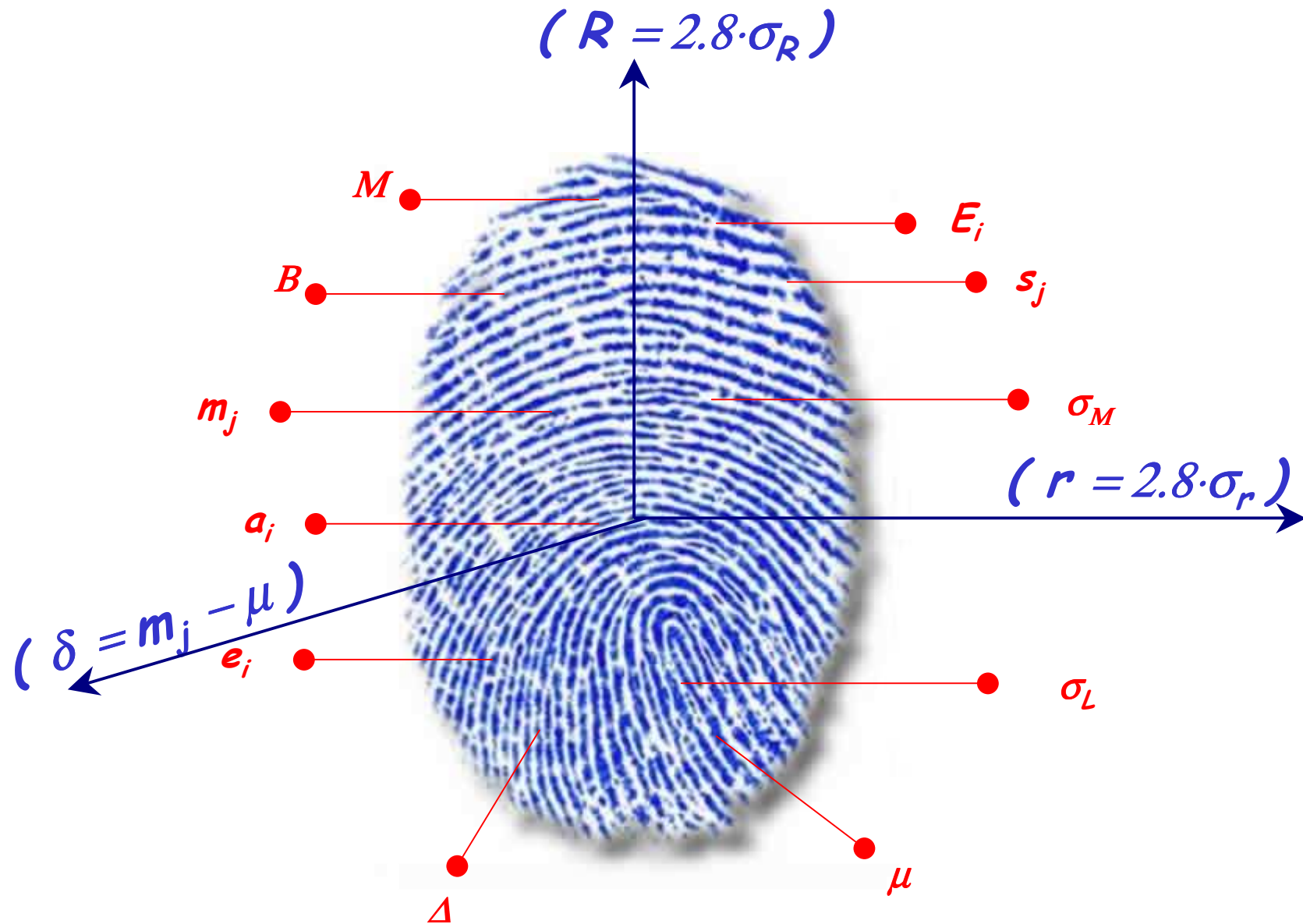
### INCERTEZZA DI MISURA

#### SECONDO L'APPROCCIO OLISTICO (TOP-DOWN)

$$U = k \cdot \sigma_R = \frac{R}{\sqrt{2}}$$

(per  $k = 1,96$ , ovvero al livello di fiducia del 95%)

# "MACRO-DATI" DI UN METODO DI PROVA





*Grazie per l'attenzione*