

Esempio A2: Piombo nello strato superficiale di un terreno contaminato

Sabrina Barbizzi – ISPRA CN-LAB Area Metrologia

Conferenza Online

Incertezza associata al campionamento nelle analisi chimiche –
Presentazione dell'edizione italiana della Guida Eurachem/CITAC
ROMA, 9-10 marzo 2023

OBIETTIVO della presentazione

- Descrizione dettagliata delle fasi di valutazione dell'incertezza di misura:
 - Contributo della fase analitica
 - Contributo della fase di campionamento
 - Metodo dei Duplicati:
 - ANOVA robusta
 - Fattore di incertezza



CONTESTO e OGGETTO DI CAMPIONAMENTO

- Indagine in un sito di 9 ettari: prelievo di 100 campioni

È stata effettuata un'indagine nell'ambito della valutazione del terreno per un potenziale sviluppo edilizio, prelevando 100 oggetti di campionamento.

- Analita oggetto dell'indagine: Piombo**

L'analita più importante per la valutazione del rischio per la salute umana è risultato essere il piombo.

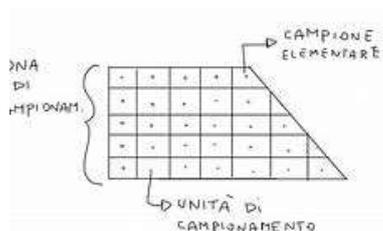


SCOPO dell'esercizio

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.

Misurando			
Analita / Tecnica	Unità	Settore/ Matrice	Oggetto/i di campionamento
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

PROTOCOLLO DI CAMPIONAMENTO



- Costruzione di una griglia regolare (distanza tra campioni di 30 m) con metro a nastro e una bussola
- 100 punti di campionamento distinti (ogni punto rappresenta un'area di 30m X 30m=oggetto di campionamento)
- Strumento di campionamento: trivella manuale (diametro 25 mm)
- Prelievo di 100 campioni di strato superficiale di terreno (profondità nominale 0-150 mm)

CAMPIONAMENTO e ANALISI

Trattamento dei campioni primari:

- Essiccazione in forno per una notte a 60 °C
- Disaggregazione e setacciatura per rimuovere lo scheletro (particelle con una granulometria naturale superiore a 2mm)
- Macinazione dei campioni setacciati (<2mm) (95% < 100µm) e miscelazione

Analisi:

- Prelievo di porzioni di prova di 0,25g, diluizione con acido nitrico e acido perclorico, determinazione del piombo tramite ICP-AES
- CQA: le misurazioni sono state sottoposte a un controllo di qualità analitico completo e sono state corrette per le concentrazioni del bianco reagente, laddove questi valori erano statisticamente diversi da zero.



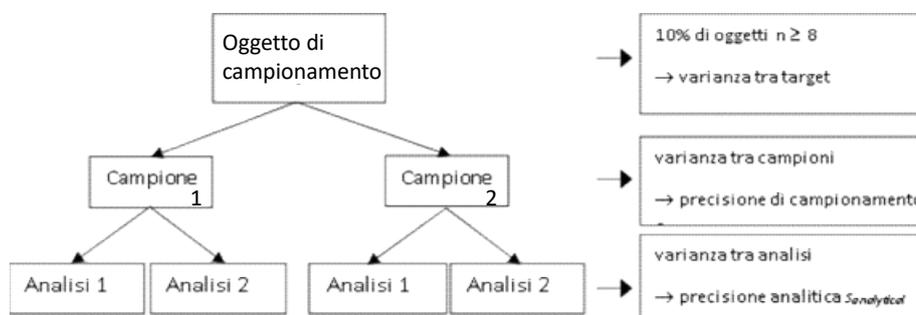
RISULTATI

Concentrazioni di piombo (mg kg^{-1}): alto grado di variabilità tra punti

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

Valutazione dell'incertezza tramite il metodo dei duplicati

- Selezione casuale di **10 punti** di campionamento (10%): A4, B7, C1, D9, E8, F7, G7, H5, I9 e J5
- Metodo dei duplicati, schema bilanciato: i campioni in duplicato sono denominati S1 e S2, le analisi in duplicato sono denominate A1 e A2

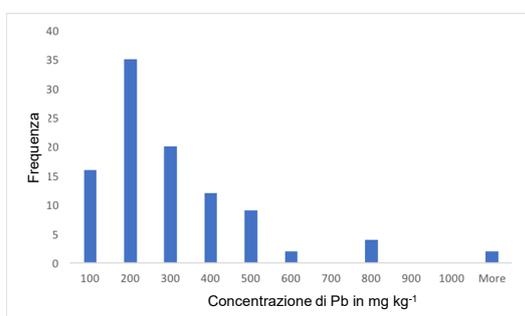


RISULTATI Concentrazioni di piombo (mg kg⁻¹)

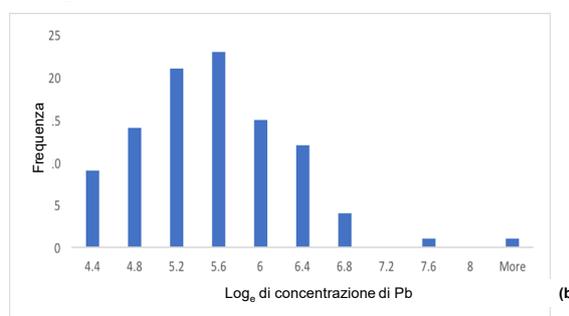
Oggetto di campionamento	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A4	787	769	811	780
B7	338	327	651	563
C1	289	297	211	204
D9	662	702	238	246
E8	229	215	208	218
F7	346	374	525	520
G7	324	321	77	73
H5	56	61	116	120
I9	189	189	176	168
J5	61	61	91	119

RISULTATI Concentrazioni di piombo (mg kg⁻¹)

- L'esame visivo di un istogramma dei valori misurati della concentrazione di Pb (in mg kg⁻¹) all'interno del sito (Figura a) 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 b).



(a) scala lineare originale



(b) scala logaritmica naturale

ANALIDI DELLA VARIANZA robusta

Utilizzando i valori di misura originali non trasformati , **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.

- L'ANOVA quantifica le stime dello scarto tipo:
 - "tra oggetti" ($s_{btrn-target}$),
 - "intra oggetto" ($s_{sampling}$)
 - "intra analisi chimica" ($s_{analytical}$)
- La statistica robusta prevede una distribuzione normale sottostante, ma tiene conto dei valori aberranti che sono evidenti in questi dati (ad es. oggetto A4, campione in duplicato D9S1/S2, duplicati analitici B7S2A1/A2).
- La distribuzione di frequenza dei valori di misura originali suggerisce che c'è oltre il 10% di valori aberranti, che è il limite per la valutazione affidabile dell'incertezza usando questa particolare analisi ANOVA robusta.

ANALIDI DELLA VARIANZA robusta: RANOVA3



www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/join-scientific-networks/subject-communities/analytical-science-community/amc/software

RISULTATI dell'ANOVA

- Risultati dell'analisi eseguita con RANOVA3 sui dati generati da un disegno/schema sperimentale bilanciato applicato ai valori di misura originali.

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
% varianza totale	67,63	32,11	0,26	32,37
Incertezza estesa relativa	–	83,29	7,50	83,63
(% con un livello di fiducia del 95%)				

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 (FU).

RISULTATI

- Estraendo le **stime robuste** da tale analisi statistica si ottiene:

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

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

$$s_{\text{meas}} = \sqrt{s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analytical}}^2} = 124,3 \text{ mg kg}^{-1} \quad \text{stima della componente casuale dell'incertezza tipo (u)}$$

L'incertezza estesa relativa con un fattore di copertura di 2 è data :

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

L'incertezza estesa relativa per il contributo del campionamento è data da:

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

L'incertezza estesa relativa per il contributo analitico è data da:

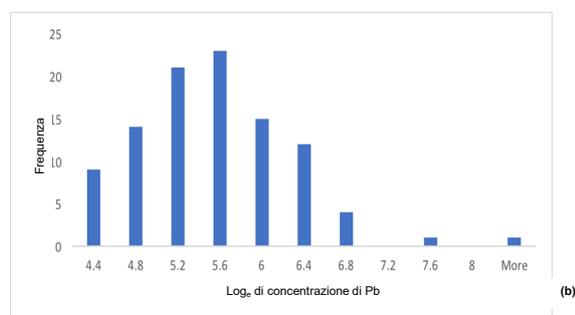
$$U_{\text{analytical}}' = 2 * 100 * 11,1 / 297,3 = 7,5\%$$

NB

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

RISULTATI Valori trasformati in logaritmi e fattore di incertezza

- Il **secondo approccio** per valutare l'incertezza è quello di trasformare in logaritmi i valori di misura, utilizzando generalmente il logaritmo naturale (abbreviato \ln o \log_e), partendo dal presupposto che siano distribuiti in modo log-normale.



RISULTATI Valori trasformati in logaritmi e fattore di incertezza

- I valori calcolati applicando l'ANOVA classica ai valori \ln -trasformati sono riportati nella Tabella.
- Il valore medio nella scala dei logaritmi naturali (5,478) dà la media geometrica (239,4 mg/kg = $e^{5,478}$).

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

I risultati 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).

RISULTATI Valori trasformati in logaritmi e fattore di incertezza

Lo scarto tipo dei valori ln-trasformati ($s(\ln(x)) = s_G$) ($s_{G,meas} = 0,4817$) può essere usato per calcolare il **fattore di incertezza estesa** ($2,6207 = e^{2*0,4817}$) usando l'Equazione:

$${}^F U = \exp(2s_G)$$

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

		Campionamento	Analisi	Misura
Fattore di incertezza (95%)	–	2,6032	1,12	2,6207

CONFRONTO dei 2 approcci

In tabella vengono riportati i limiti di fiducia (LFI inferiore e LFS superiore) e l'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 (${}^F U$).

	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
${}^F U$	2,62	115	300/2,62	784	300 x 2,62	-185, + 484

Un valore misurato può essere moltiplicato per ${}^F U$ per calcolare il limite di fiducia superiore, e diviso per ${}^F U$ per calcolare il limite di fiducia inferiore: questo intervallo di fiducia non è simmetrico rispetto al valore misurato. Il valore LFS molto più elevato per l'approccio ${}^F U$ riflette meglio l'asimmetria positiva della distribuzione di frequenza sottostante.

Inclusione dello scostamento analitico

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

Valori di concentrazione di piombo misurati e certificati per i CRM per la stima dello scostamento del metodo analitico

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

Inclusione dello scostamento analitico

L'incertezza tipo analitica relativa è data dalla seguente equazione:

$$5,24\% = [(3,75^2 + 3,41^2 + 1,34^2)^{0,5}]$$

L'incertezza analitica relativa estesa è pari a 10,48%.

L'incertezza estesa per l'intera misurazione aumenta così fino all'83,95% [= (83,29² + 10,48²)^{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.

COMMENTI

Questa valutazione dell'incertezza non tiene conto di eventuali scostamenti di campionamento non rilevati. 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).

- dominanza della varianza “tra oggetti” (67,6% della varianza totale)
- 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 è identificata in questo caso come il principale contributo (99,2% all'incertezza nel procedimento di misura (cioè $100 * 32,11 / [32,11 + 0,26]$)).

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
% varianza totale	67,63	32,11	0,26	32,37
Incertezza estesa relativa	–	83,29	7,50	83,63

(% con un livello di fiducia del 95%)



Espressione dei risultati

- Le singole misurazioni della concentrazione di piombo riportate per questi oggetti di campionamento (target) hanno un valore FU di 2,62, o un valore U' pari all'83,9% del valore di concentrazione. Ciò è valido per tutti questi valori misurati che 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.
- Inoltre, l'incertezza sulle misurazioni **medie** effettuate sui 10 target in cui sono stati prelevati campioni in duplicato avrà un valore FU ridotto di 1,98 (cioè $\exp(2 * s_G / \sqrt{2})$) o una stima di U' del 59,3% ($= 83,9 / \sqrt{2}$).

RIASSUNTO

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

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

Grazie per l'attenzione

sabrina.barbizzi@isprambiente.it

www.isprambiente.gov.it/it