



Eurachem   CITAC

9 - 10 MARZO 2023

CONFERENZA ONLINE

**INCERTEZZA ASSOCIATA AL
CAMPIONAMENTO NELLE
ANALISI CHIMICHE**

Incertezza associata al campionamento nelle analisi chimiche: determinazione dei VOC nell'aria ambiente mediante l'applicazione del metodo EPA TO15:1999

Michele Fiore



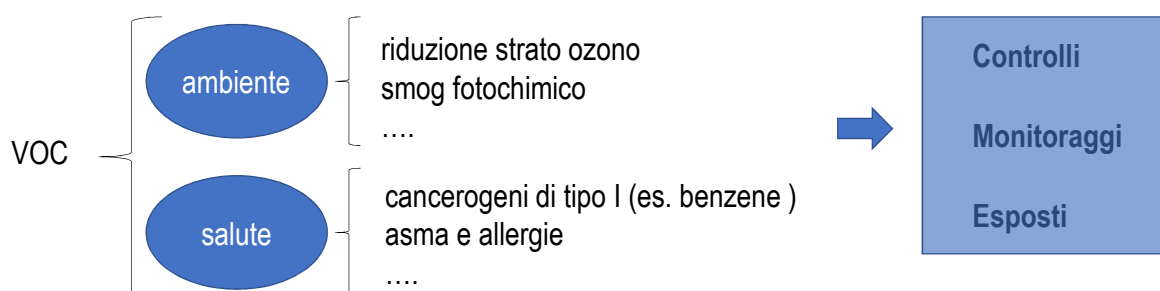
in ordine



- ⇒ VOC nell'aria ambiente: il contesto di riferimento
- ⇒ il metodo EPA TO15
- ⇒ i requisiti di accettabilità
- ⇒ la stima dell'incertezza del processo (campionamento + analisi)

il contesto di riferimento

VOC: qualsiasi composto organico che abbia a 293,15 K una pressione di vapore di 0,01 kPa o superiore, oppure che abbia una corrispondente volatilità in condizioni particolari di uso.
 (D.Lgs. 152/2006 e ss.mm.ii.)



il contesto di riferimento

Determinazione analitica

gascromatografia → rivelatore

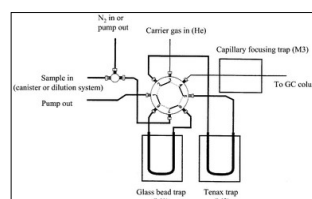
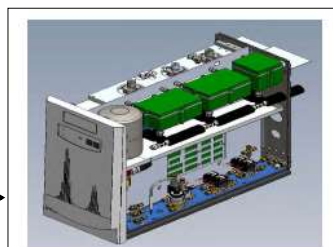
- ionizzazione di fiamma (FID)
- spettrometro di massa

Campionamento

Fiale o cartucce adsorbenti → aspirazione forzata

Canister → non necessitano di aspirazione

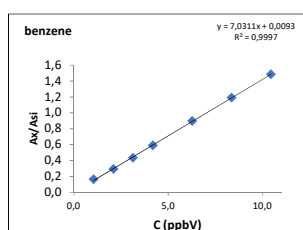
il metodo EPA TO15



L'analisi del contenuto del canister si effettua mediante un sistema di preconcentrazione criogenica a tre stadi utilizzando trappole a biglie di vetro e Tenax

il metodo EPA TO15

Per l'analisi quantitativa il metodo prevede la costruzione di una retta di taratura per ogni composto, costruita su almeno 5 punti, partendo dalla miscela di standard (CRM)



$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{SI}}{A_{SI} \cdot RRF} \cdot f_{dil}$$

$$RRF = \frac{A_x \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_x}$$

11. Requirements for Demonstrating Method Acceptability


 11.1 ... performance criteria which must be met ...

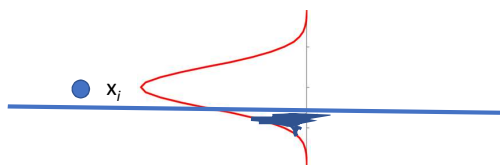
11.2 Method Detection Limit

11.3 Replicate Precision

$$RPD_i = \frac{|x_{i1} - x_{i2}|}{\bar{x}_i} \cdot 100 \quad \rightarrow \quad < 25\%$$

11.4 Audit Accuracy

$$Bias(\%) = \frac{C_{CRM} - C_{obs}}{C_{CRM}} \cdot 100 \quad \rightarrow \quad < 30\%$$



Incertezza analitica

Incertezza campionamento

Incertezza processo

incertezza analitica

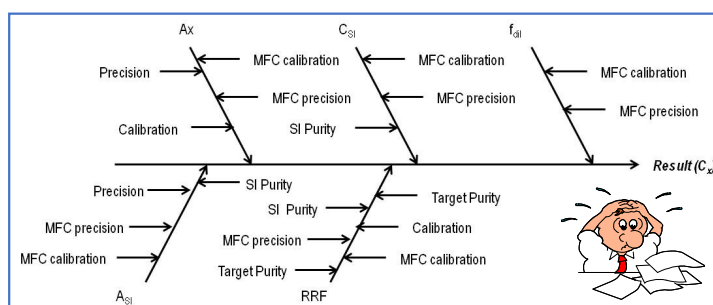
NORMA EUROPEA	Qualità dell'aria Linee guida per la stima dell'incertezza di misura	UNI EN ISO 20988
		DICEMBRE 2007

applica le raccomandazioni generali della guida all'espressione dell'incertezza di misura (GUM) nelle condizioni al contorno riscontrate nelle misurazioni relative alla qualità dell'aria.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_i \dots x_N) \quad \rightarrow \quad u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \right]}$$

incertezza analitica

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{SI}}{A_{SI} \cdot RRF} \cdot f_{dil}$$



Una delle critiche avanzate all'approccio GUM è proprio la difficoltà di identificare tutte le sorgenti che possono contribuire all'incertezza, con rischio di ottenere una stima non realistica

Horwitz

(J. AOAC Int., 81: 785-94, 1998)

Analytical Methods Committee of the Royal Society of the UK
(Analyst 1995, 120: 2303-2308)

Quality Assurance



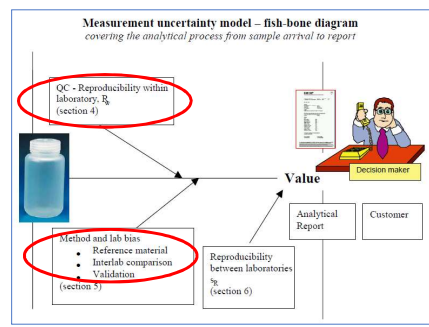
Incertezza

NORDTEST NT TR 537 edition 4 2017:11

Technical Report No. 1/2007 March 2007 **eurolab**
European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analysis Laboratories

INTERNATIONAL STANDARD **ISO 11352** Water quality — Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data

Measurement accuracy = precision & trueness
Measurement uncertainty = within-laboratory reproducibility & uncertainty on bias

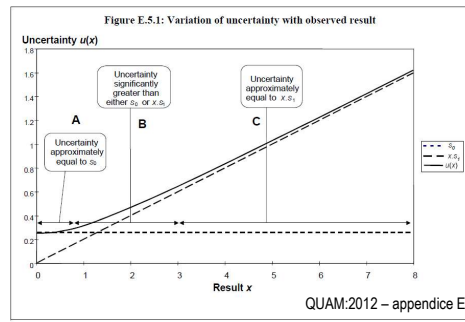
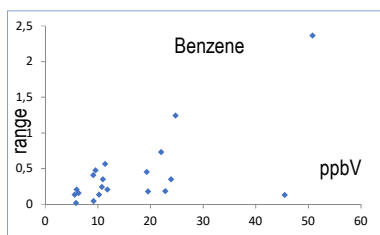


Giorni	Conc
1	10,62
2	10,54
3	10,64
4	10,83
5	12,07
6	11,06
7	11,19
8	11,41
9	11,92
10	12,39
11	11,76
12	11,35
13	11,59
14	11,66
15	11,73
16	10,67
17	11,07
18	11,34
19	11,10
20	12,11
21	12,20
22	10,17
23	10,86
24	11,37
25	11,27

s_{int} è stato calcolato applicando la statistica robusta (Algoritmo A - ISO 5725-5)

CRM (ppbV)	10,45
Media (ppbV)	11,32
s_{r1} (rob) (ppbV)	0,62
CV_{int} (ppbV) %	5,0

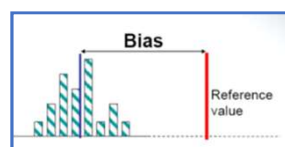
Costanza $CV_{(r)} \div conc.$



incertezza analitica

CRM (ppbV)	10,45
Media (ppbV)	11,32
CV _{int} (ppbV) %	0,05
bias	0,87
bias rel	0,083
u CRM rel	0,03
Rec	1,08
t-sper	2,33
t-tab	2,06

Benzene (MRC) = 10,45 ppbV



Qualità dell'aria		UNI EN ISO
Linee guida per la stima dell'incertezza di misura		20988
NORMA EUROPEA		DICEMBRE 2007

It is a general recommendation of the GUM that corrections should be applied for all recognized significant systematic effects

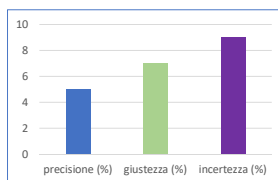
(see JCGM 100:2008 3.2.4)

Giorni	Conc
1	10,62
2	10,54
3	10,64
4	10,83
5	12,07
6	11,06
7	11,19
8	11,41
9	11,92
10	12,39
11	11,76
12	11,35
13	11,59
14	11,66
15	11,73
16	10,67
17	11,07
18	11,34
19	11,10
20	12,11
21	12,20
22	10,17
23	10,86
24	11,37
25	11,27

incertezza analitica

	Benzene
conc CRM	10,45
Media	11,32
Cvint	0,05
bias	0,87
bias rel	0,083
u CRM rel	0,03
Rec	1,08
t-sper	2,33
t-tab	2,06
Bias uncertainty by VAM Approach	
ubias rel	0,07

$$u_{bias_{rel}} = \sqrt{\left(\frac{b}{k}\right)^2 + \frac{s_{int}^2}{n \cdot (\bar{x})^2} + \left(\frac{u_{CRM}}{C_{CRM}}\right)^2}$$



	Benzene
U _{rel int} – precisione	0,05
U _{bias rel} – giustezza	0,07
U _{rel}	0,09
U _{rel (%)}	18,0

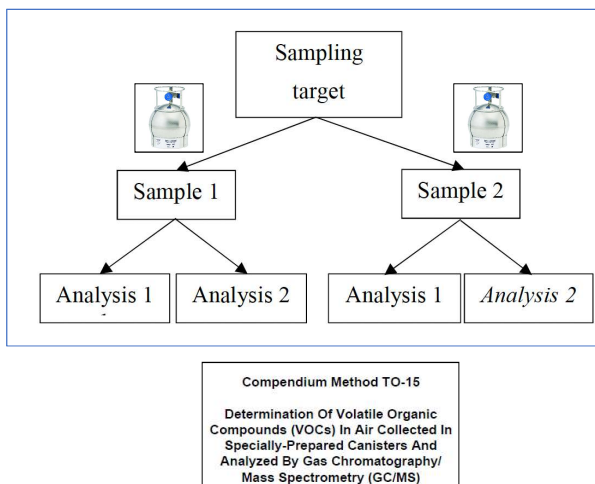
Incertezza analitica

incertezza del campionamento



10 siti urbani diversi

tempi diversi

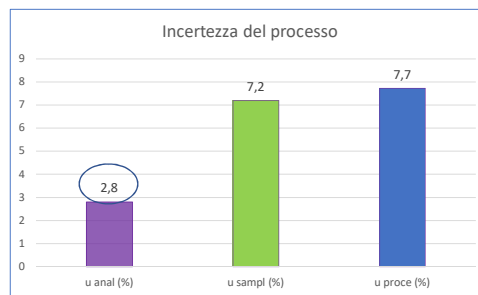
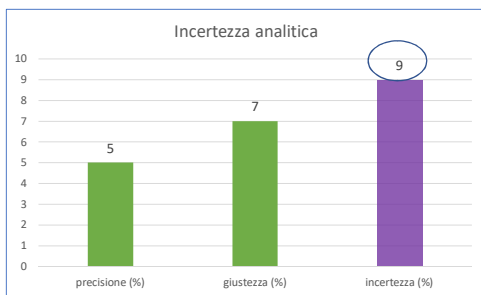


incertezza del campionamento

SITO	sample1		sample2	
	analysis 1	analysis 2	analysis 1	analysis 2
1	3,45	3,69	3,40	3,52
2	1,05	1,09	1,12	1,12
3	6,14	5,56	5,71	5,65
4	3,39	3,42	3,22	3,22
5	6,32	6,32	5,88	6,07
6	2,10	2,05	2,01	1,99
7	14,9	14,7	16,1	16,7
8	7,13	7,18	7,77	7,56
9	3,59	3,54	3,53	3,50
10	4,24	4,15	3,90	4,10

Rep #	Sample 1				Sample 2				
	x ₁₁	x ₁₂	D ₁ = x ₁₁ - x ₁₂	\bar{x}_1	x ₂₁	x ₂₂	D ₂ = x ₂₁ - x ₂₂	\bar{x}_2	D ₃ = \bar{x}_1 - \bar{x}_2
1	x ₁₁₁	x ₁₁₂	D ₁₁ = x ₁₁₁ - x ₁₁₂	\bar{x}_{11}	x ₂₁₁	x ₂₁₂	D ₂₁ = x ₂₁₁ - x ₂₁₂	\bar{x}_{21}	D ₃₁ = \bar{x}_{11} - \bar{x}_{21}
2	x ₁₂₁	x ₁₂₂	D ₁₂ = x ₁₂₁ - x ₁₂₂	\bar{x}_{12}	x ₂₂₁	x ₂₂₂	D ₂₂ = x ₂₂₁ - x ₂₂₂	\bar{x}_{22}	D ₃₂ = \bar{x}_{12} - \bar{x}_{22}
3	x ₁₃₁	x ₁₃₂	D ₁₃ = x ₁₃₁ - x ₁₃₂	\bar{x}_{13}	x ₂₃₁	x ₂₃₂	D ₂₃ = x ₂₃₁ - x ₂₃₂	\bar{x}_{23}	D ₃₃ = \bar{x}_{13} - \bar{x}_{23}
	$\bar{D}_1 = \frac{\sum D_{1i}}{n}$				$\bar{D}_2 = \frac{\sum D_{2i}}{n}$				$\bar{D}_{intermed} = \frac{\sum D_{3i}}{n}$
Mean range analysis	$\bar{D}_{analysis} = \frac{\bar{D}_1 + \bar{D}_2}{2}$								

var an	0,021956	var sampl	0,14483
s an	0,148174	s sampl	0,380565
media	5,250476		
CV anal (%) =	2,8%	CV sampl (%) =	7,2
s tot	0,408394	CV tot (%) =	7,7%



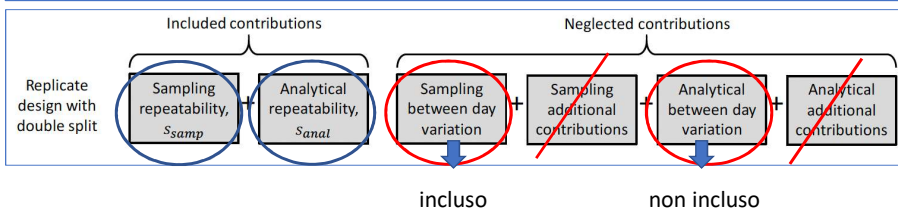
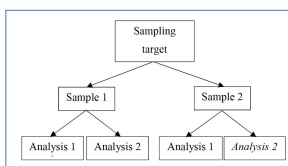
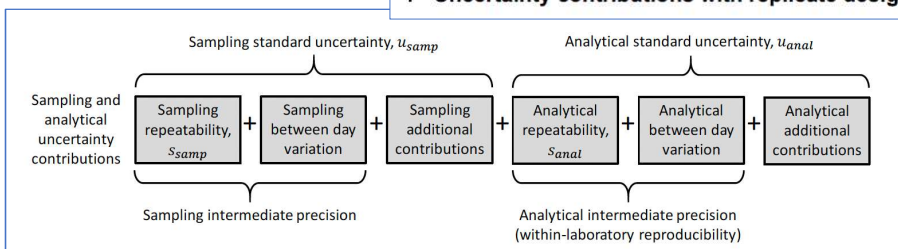
9.3 Statistical model for the empirical estimation of uncertainty


Since $s_{\text{analytical}}$, as determined in the empirical approach, is only the repeatability component of the analytical uncertainty, s_{meas} may be underestimated.

EURACHEM / CCFAC Guide
Measurement uncertainty arising from sampling
A guide to methods and approaches
Second Edition 2019

NORDTEST NT TR 604 ed. 2020
UNCERTAINTY FROM SAMPLING
- A NORDTEST HANDBOOK FOR SAMPLING PLANNERS ON SAMPLING QUALITY ASSURANCE AND UNCERTAINTY ESTIMATION


7 Uncertainty contributions with replicate design





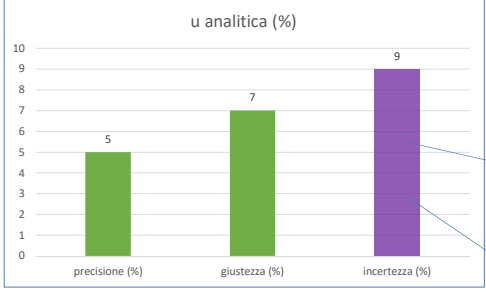
ARPA SICILIA
AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE

la stima dell'incertezza



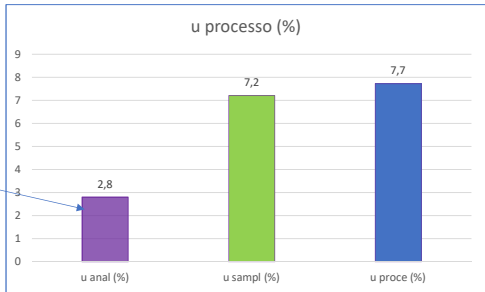
Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente

u analitica (%)



Component	Value (%)
precisione (%)	5
giustezza (%)	7
incertezza (%)	9


u processo (%)



Component	Value (%)
u anal (%)	2,8
u sampl (%)	7,2
u proce (%)	7,7

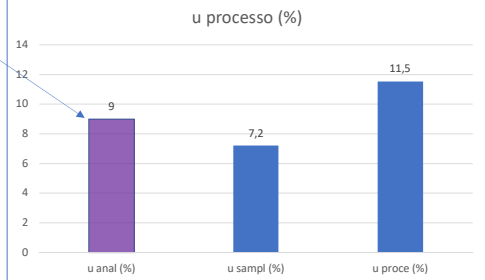
9.3 Statistical model for the empirical estimation of uncertainty

The limitations of this approach, and a worked example, are given in Section 6 of Example A2. One alternative is to ask the measuring laboratory for the repeatability and measurement uncertainty, and then to check that the repeatability obtained in this study is similar to that claimed by the laboratory. If this is the case, we can use the measurement uncertainty given by the lab as $u(\text{analytical})$ (normally




EURACHEM/CITAC Guide
Measurement uncertainty arising from sampling
A guide to methods and approaches
Second Edition 2019

u processo (%)




Component	Value (%)
u anal (%)	9
u sampl (%)	7,2
u proce (%)	11,5



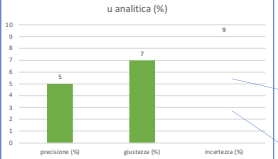
ARPA SICILIA
AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE

la stima dell'incertezza



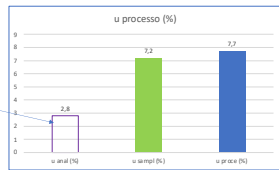
Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente

u analitica (%)



Component	Value (%)
precisione (%)	5
giustezza (%)	7
incertezza (%)	9

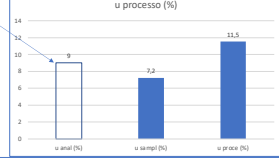
u processo (%)



Component	Value (%)
u anal (%)	2,8
u sampl (%)	7,2
u proce (%)	7,7

var anal	0,223297
var sampl	0,14483
CV% processo (k=2)	23

u processo (%)



Component	Value (%)
u anal (%)	9
u sampl (%)	7,2
u proce (%)	11,5

EURACHEM / CITAC Guide

**Measurement uncertainty
 arising from sampling**
 A guide to methods and approaches

Second Edition 2019

CV analitico (k=2) = 18%

CV processo (k=2) = 23%

5.4.1 The act of taking a sample introduces uncertainty into the reported measurement

5.4.2 sampling protocols are never perfect ...

the location in space (or time) for the taking of a sample is rarely specified exactly ...

but as heterogeneity is inevitable (in space or time) ...

5.4.3 Heterogeneity always gives rise to uncertainty. If the sampling target were perfectly homogeneous then this contribution would be zero, but nearly all materials are heterogeneous to some extent at some scale

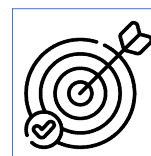
EURACHEM / CITAC Guide

**Measurement uncertainty
 arising from sampling**
 A guide to methods and approaches

Second Edition 2019

CV analitico (k=2) = 18%

CV processo (k=2) = 23%



Il decreto legislativo 155/2010 (Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa) integrato con le disposizioni al decreto legislativo 250/2012, fa riferimento soltanto al benzene, in particolare, è prescritta un'incertezza obiettivo del 25% con un livello di confidenza del 95%, che nel caso di misura indicative e discontinue, può raggiungere il 30%.



ringraziamenti



Università degli Studi di Palermo

*Scuola delle Scienze di Base e Applicate
Corso di Laurea Magistrale in Chimica*

**CARATTERIZZAZIONE DI ALCUNE
SORGENTI EMISSIVE NELLA CITTÀ DI
PALERMO MEDIANTE ANALISI DELLE
SOSTANZE ORGANICHE VOLATILI**

Tesi di
Gabriele Vana
Matricola 0592242

Relatore
Prof. Saffino Orrechio
Dott. Michele Fiore