

arpav

L'incertezza di

CAMPIONAMENTO

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 1

introduzione arpav

*“Carneade! Chi era costui?”
ruminava tra sè don Abbondio
seduto sul suo seggiolone, in una
stanza del piano superiore.....”*

Alessandro Manzoni
I promessi Sposi (cap VIII)

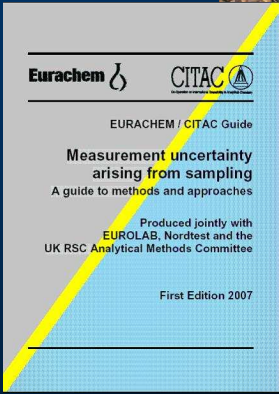


“L'incertezza di campionamento!
Chi è costei.....”



Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 2

introduzione arpav



Eurachem **CITAC**

EURACHEM / CITAC Guide

Measurement uncertainty arising from sampling
A guide to methods and approaches

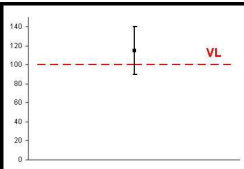
Produced jointly with
EUROLAB, Nordtest and the
UK RSC Analytical Methods Committee

First Edition 2007

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 3

introduzione

115 ± 25



In laboratorio:

- 1) GUM ->ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement (1995)
- 2) EURACHEM/CITAC Guide CG4 Quantifying uncertainty in analytical measurement (2000)

OK, se il risultato si riferisce alla presenza del misurando nel campione di laboratorio !

Ma i VL di specifica si riferiscono al campione di laboratorio o al bulk ?

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 4

introduzione

Se non è possibile analizzare il bulk, il processo analitico inizia con il campionamento.



Feltre 12 settembre 2009 5

introduzione

Se il campionamento (e le operazioni ad esso collegate) è il primo step del processo, le sue variabilità possono introdurre scostamenti e variabilità sul risultato finale della misura.

CAMPIONAMENTO	PREPARAZIONE
Eterogeneità (spazio-temporale)	Sotto-campionamento (omogeneizzazione)
Strategia di campionamento	Separazione scheletro
Effetto del campionamento sulla concentrazione e distribuzione	Asciugatura
Sotto-campionamento (omogeneizzazione)	Setacciatura, macinazione
Conservazione e trasporto	preparazione chimica

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 6

Se il risultato finale è espresso relativamente a bulk (e non rispetto al campione di laboratorio) la variabilità introdotta con il campionamento deve rientrare nel budget di incertezza.

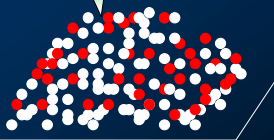
$$\sigma^2_{meas} = \sigma^2_{sampling} + \sigma^2_{analytical}$$

$$U = k_p * \sqrt{u^2_{sampling} + u^2_{analytical}}$$

Il significato, la stima VALORE LIMITE (VLs):

Palline rosse: 30 %
- sul cumulo
- oltre ogni ragionevole dubbio (p=0.95)

compost



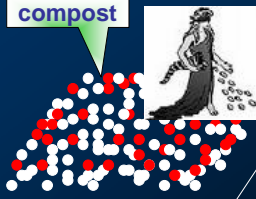
CAMPIONAMENTO:
Una ragazza bendata preleva in un punto qualsiasi un insieme di 100 palline.

ANALISI:
Il laboratorio conta visivamente le palline rosse. Il numero di pr coincide in % rispetto il numero totale delle palline prelevate.

Il significato, la stima VALORE LIMITE (VLs):

Palline rosse: 30 %
- sul cumulo
- oltre ogni ragionevole dubbio (p=0.95)

compost



LABORATORIO

40 ± 1 pr

Il significato, la stima
VALORE LIMITE (VLs):
 Palline rosse: 30 %
 - sul cumulo
 - oltre ogni ragionevole dubbio ($p=0.95$)

compost

LABORATORIO
 40 ± 1 pr

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 10

Il significato, la stima
VALORE LIMITE (VLs):
 Palline rosse: 30 %
 - sul cumulo
 - oltre ogni ragionevole dubbio ($p=0.95$)

compost

LABORATORIO
 40 ± 1 pr
 30 ± 1 pr

Il Laboratorio non sa lavorare !!

Misura quantità diverse dallo stesso cumulo !!!

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 11

Il significato, la stima

labo

- 30 ± 1 pr
- 30 ± 1 pr
- 30 ± 1 pr
- 30 ± 1 pr
- 30 ± 1 pr
- 30 ± 1 pr
- 30 ± 1 pr
- 30 ± 1 pr

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 12

Il significato, la stima
VALORE LIMITE (VLs):
 Palline rosse: 30 %
 - sul cumulo
 - oltre ogni ragionevole dubbio ($p=0.95$)

LABORATORIO

40 ± 1 pr
 30 ± 1 pr

compost

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 13

Il significato, la stima
VALORE LIMITE (VLs):
 Palline rosse: 30 %
 - sul cumulo
 - oltre ogni ragionevole dubbio ($p=0.95$)

LABORATORIO

40 ± 1 pr
 30 ± 1 pr
 25 ± 1 pr

compost

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 14

Il significato, la stima
VALORE LIMITE (VLs):
 Palline rosse: 30 %
 - sul cumulo
 - oltre ogni ragionevole dubbio ($p=0.95$)

LABORATORIO

40 ± 1 pr
 30 ± 1 pr
 25 ± 1 pr
 45 ± 1 pr
 35 ± 1 pr

compost

Media = 35
 Scarto tipo = 7.9 ← $Sr_{sampling}$

$Sr_{sampling}$ → scarto tipo ripetibilità PdC
 $SR_{sampling}$ → scarto tipo riproducibilità

Feltre 12 settembre 2009 Giuseppe Sartori 15



2- strumenti matematico-statistici

Lo strumento di disaggregazione usato è nested-ANOVA.

E' necessario individuare i dati anomali ed eliminarli. Non sempre ciò è semplice in piccole serie di dati !

Per questo si preferisce utilizzare una applicazione "robusta" poco affetta dai dati anomali (RANOVA).



Nel 2002 è stato realizzato un primo studio relativo al campionamento di acque reflue industriali. I risultati presentati al BERM9 – 2003 (Poster)

Nel 2007-2008 sono stati eseguiti 2 esperimenti di validazione di procedure di campionamento coerenti con EURACHEM/CITAC:
- **acque superficiali (parametri chimici e microbio)**
- **compost (metalli)**
secondo uno schema comune:



Studi collaborativi ARPAV per la validazione delle procedure di campionamento: schema.

- 1-> 8-10 squadre campionanti
- 2-> ogni squadra esegue due campionamenti indipendenti con lo stesso protocollo
- 3-> tutti i campioni realizzati dalle squadre analizzati da un unico laboratorio
- 4-> è stato realizzato un campionamento di riferimento al fine di individuare un valore di riferimento e stimare il bias di campionamento

Sono emerse grandi sorprese !

In ARPAV- acque superficiali
Lo studio



Feltre 12 settembre 2009

In ARPAV- acque superficiali
Lo studio



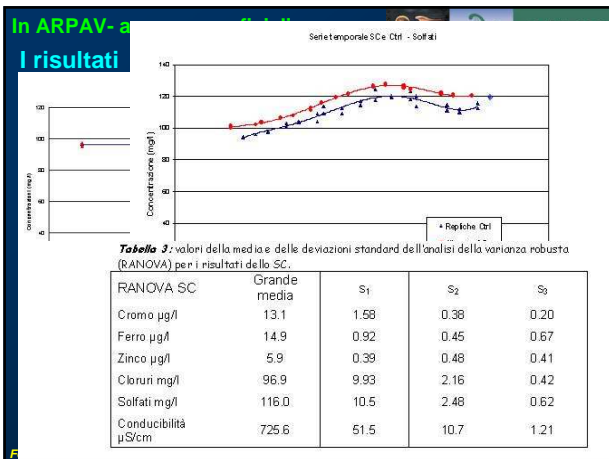
Feltre 12 settembre 2009

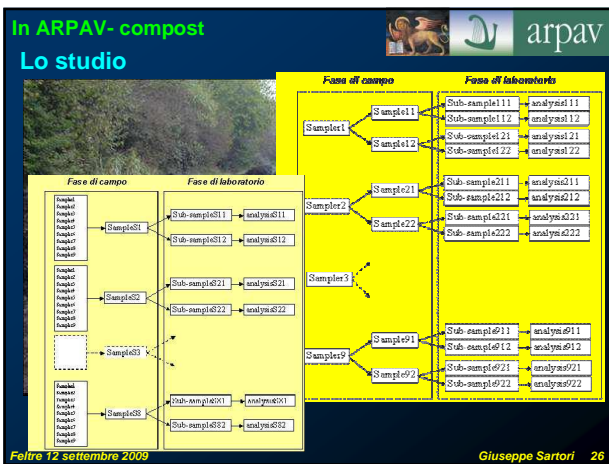
Giuseppe Sartori 23

In ARPAV- acque superficiali
Lo studio



Feltre 12 settembre 2009







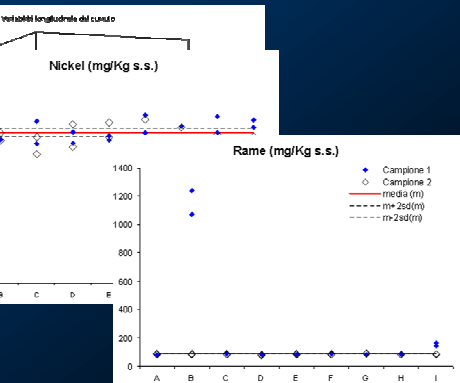
In ARPAV-compost
Lo studio



Feltre 12 settembre 2009

Giuseppe Sartori 28

In ARPAV-compost
I risultati



Feltre 12 settembre 2009

In ARPAV-compost
I Risultati



Tabella 2: valori dell'analisi della varianza ad una via (ANOVA one-way) sui risultati ottenuti dai campioni di controllo (o di sezione).

ANOVA Crt	Grande media	SD ₁	SD ₂	RSD ₁ (%)	RSD ₂ (%)
Cadmio (mg/Kg s.s.)	0.473	0.018	0.025	3.8	5.2
Cromo (mg/Kg s.s.)	53.47	3.87	3.03	7.2	5.7
Rame (mg/Kg s.s.)	84.00	3.28	3.00	3.6	3.5
Nickel (mg/Kg s.s.)	36.92	1.63	1.54	4.4	4.2
Piombo (mg/Kg s.s.)	24.48	1.42	1.00	5.8	4.1
Zinco (mg/Kg s.s.)	201.8	5.1	7.0	2.5	3.5
Potassio (% s.s.)	1.529	0.018	0.039	1.2	2.5
Fosforo (% s.s.)	0.657	0.000	0.075	0	11.4

Tabella 3: valori della media e delle deviazioni standard dell'analisi della varianza robusta (RANOVA) per i risultati dello SC.

RANOVA SC	Grande media	S ₁	S ₂	S ₃
Cadmio (mg/Kg s.s.)	0.5	0.01	0.07	0.05
Cromo (mg/Kg s.s.)	53.3	0	0	7.7
Rame (mg/Kg s.s.)	83.6	0	5.2	2.7
Nickel (mg/Kg s.s.)	36.5	0	0.8	2.9
Piombo (mg/Kg s.s.)	23.9	0.9	1.7	1.1
Zinco (mg/Kg s.s.)	197	0	9	9
Potassio (% s.s.)	1.53	0.02	0	0.05
Fosforo (% s.s.)	0.64	0	0.06	0.05

Feltre 12 settembre 2009

Deduzioni



Gli studi interlaboratorio di campionamento condotti in ARPAV hanno permesso di:

- 1) stimare la dimensione della variabilità indotta nella misura dal campionamento (casi specifici);
- 2) dimostrare che le PdC utilizzate, nel caso testato, sono robuste rispetto a diverse squadre campionanti (validazione della PdC);
- 3) Capire che, date le dimensioni delle variabilità indotte, per migliorare la qualità del dato non basta allestire super-laboratori senza intervenire parallelamente sul campionamento !!

Grazie



Grazie per l'attenzione
