

# LA SIGNIFICATIVITA' DEL DATO ANALITICO NELLA CARATTERIZZAZIONE DEI SITI CONTAMINATI



centro congressi comune rivoli c.so francia, 98 - rivoli (torino)

**RELATORE: C. Silvano – Fenice**

impresa, produzione  
e compatibilità ambientale



La raffigurazione della realtà, per quanto fedele, è solo una sua rappresentazione.

RELATORE: C. Silvano – Fenice

## ... MA “QUANTO” E’ FEDELE LA RAPPRESENTAZIONE?



### Alcuni brevi richiami di statistica

Ipotesi nulla  $H_0$  : è l'ipotesi che si vorrebbe rifiutare con un certo grado di probabilità (es. di  $H_0$ : la concentrazione media supera il limite) ( $H_1$  è l'ipotesi alternativa);

Errore di primo tipo o errore  $\alpha$  (alfa), se si rifiuta l'ipotesi nulla quando in realtà essa è vera (la concentrazione media superava il limite, invece l'ho considerata conforme);

Errore di secondo tipo o errore  $\beta$  (beta), se si accetta l'ipotesi nulla, quando in realtà essa è falsa (la concentrazione media rientrava nel limite, invece l'ho considerata non conforme).

## ... MA “QUANTO” E’ FEDELE LA RAPPRESENTAZIONE?

La probabilità di commettere l’errore di I tipo è chiamata **livello di significatività** ed è indicata convenzionalmente con  $\alpha$  (alfa). Essa corrisponde alla probabilità che il valore campionario dell’indice statistico cada nella zona di rifiuto, quando l’ipotesi nulla è vera. La probabilità di commettere l’errore di II tipo, indicato convenzionalmente con  $\beta$  (beta), è la probabilità di estrarre dalla popolazione un campione che non permette di rifiutare l’ipotesi nulla, quando in realtà essa è falsa.

# LIVELLI DI SIGNIFICATIVITA'



Per **convenzione internazionale** consolidata, **i livelli di soglia delle probabilità  $\alpha$**  ai quali di norma si ricorre sono tre: 0,05 (5%); 0,01 (1%); 0,001 (0,1%).

Il livello di significatività 5% viene adottato molto frequentemente in quanto si ritiene che il rapporto 1/20 (cioè 0,05) sia sufficientemente piccolo da poter concludere che sia «piuttosto improbabile» che la differenza osservata sia dovuta al semplice caso. In effetti, la differenza potrebbe essere dovuta al caso, e lo sarà 1 volta su 20. Tuttavia, questo evento è «improbabile». Ovviamente, se si vuole escludere con maggiore probabilità l'effetto del caso, si adotterà un livello di significatività inferiore (es. 1%).

# Riepilogo:

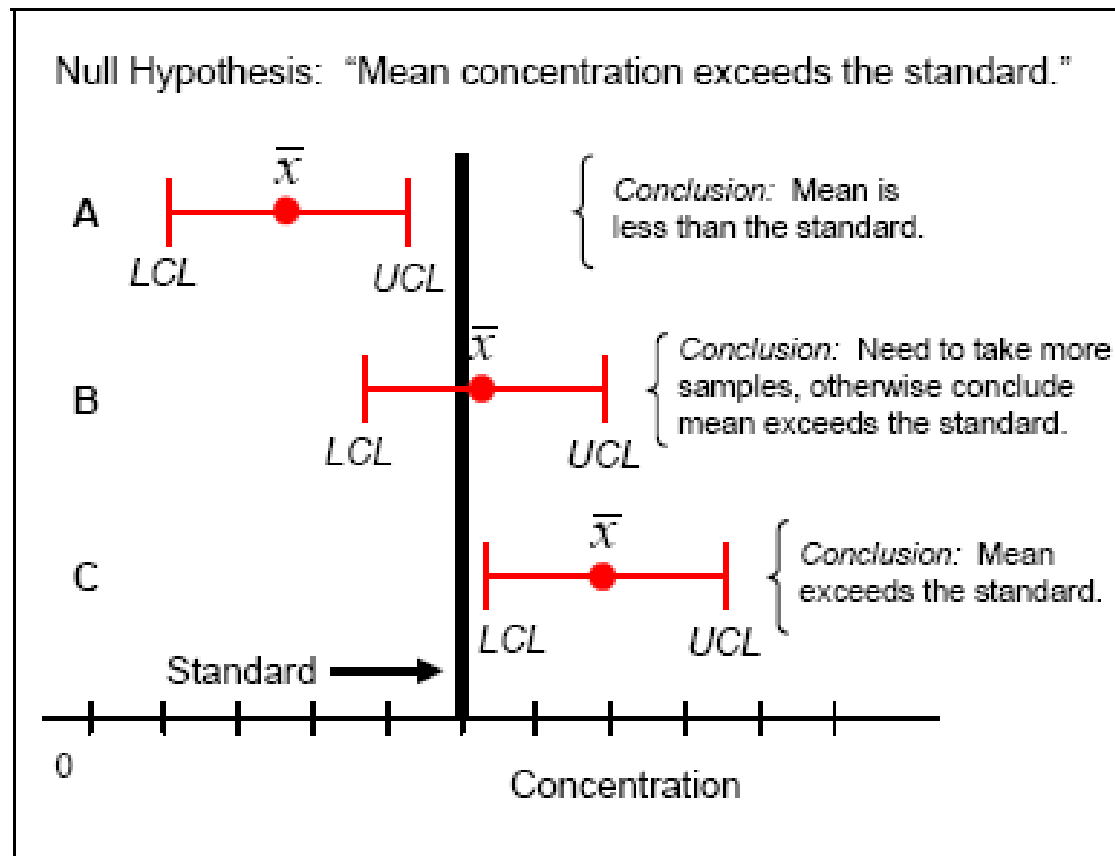


Concludendo:

se l'ipotesi zero viene respinta al livello di significatività 5%, allora abbiamo il 5% di probabilità di respingere un'ipotesi zero che - in effetti - era vera;  
se l'ipotesi zero viene respinta al livello di significatività 1%, allora abbiamo l'1% di probabilità di respingere un'ipotesi zero che - in effetti - era vera;  
più in generale, se l'ipotesi zero viene respinta al livello di significatività n%, allora abbiamo n% di probabilità di respingere un'ipotesi zero che - in effetti - era vera.

E' necessario sottolineare un concetto molto importante: «**statisticamente significativo**» **non vuol dire importante**, o di grande interesse, o rilevante. «Statisticamente significativo» **significa** semplicemente che ciò che è stato osservato «**non è dovuto al caso**» con un definito grado di probabilità.

# CORRELAZIONE TRA SIGNIFICATIVITA' E INCERTEZZA



**Figure 40.** Using confidence limits on the mean to compare waste concentrations to a fixed standard.

**Stima della probabilità che la misura comprenda il valore medio del campione analizzato (il valore “vero”)**



## L'INCERTEZZA DI MISURA

impresa, produzione  
e compatibilità ambientale



LEADING THE ENERGY CHANGE

# L'incertezza di misura



Il risultato di una misurazione, pur corretto per gli eventuali effetti sistemati identificati, è solamente una stima del valore del misurando a causa dell'incertezza originata dagli **effetti casuali** e dagli **effetti sistemati non noti o non considerati**. Il risultato di una misurazione riportato su un rapporto di prova non è quindi completo se non comprende anche l'espressione dell'incertezza che grava sul misurando.

# Definizione di incertezza di misura

(UNI CEI ENV 13005:2000, QUAM 2000.1)



L'incertezza di misura è il parametro associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando;

Per gli scopi della chimica analitica, nella maggior parte si utilizza un'**incertezza estesa**  $U$ . L'incertezza estesa fornisce un intervallo, entro il quale si trova il valore del parametro alla probabilità  $\alpha$  prescelta, all'interno del quale si può ritenere si trovi il valore del misurando con un più elevato livello di fiducia.  $U$  si ottiene moltiplicando  $u_c(y)$ , l'incertezza tipo composta, per un **fattore di copertura**  $k$ .

Per piccole serie di dati:  $k = t$  ( $t$  di Student). Solitamente la probabilità  $p$  scelta è del 95%, che corrisponde ad un valore di  $t$  compreso tra 2 e 3 (in funzione dei gradi di libertà).

# Come si stima

## Approccio metrologico



## Horwitz-Thompson

## Nested Hierarchical Approach (DoD)



# Approccio metrologico

Il misurando  $Y$  dipende da un certo numero di *grandezze d'ingresso*  $X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_n$ , secondo una funzione del tipo:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_n)$$

La *stima*  $y$  del misurando  $Y$  viene ottenuta sostituendo ai valori delle grandezze  $X_j$  le corrispondenti *stime di ingresso*  $x_j$ :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n)$$

Ad ognuna delle stime d'ingresso  $x_j$  deve essere necessariamente associata un'*incertezza d'ingresso* che, assieme alle altre, contribuisce a formare l'*incertezza della stima del misurando*, o ***incertezza composta***.

# Approccio metrologico

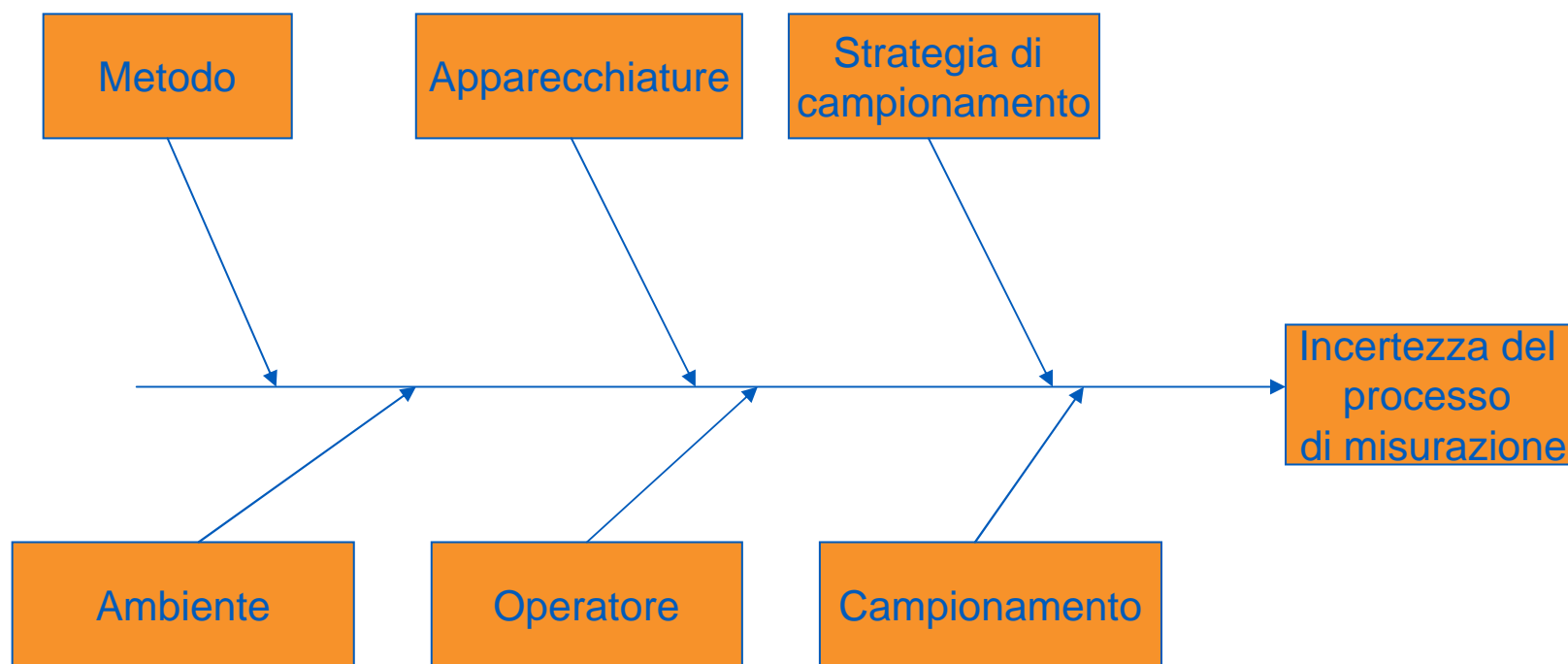


Operazioni logiche da effettuare:

- ▶ individuare il modello della misurazione;
- ▶ valutare le incertezze delle stime d'ingresso;
- ▶ individuare un'espressione che, note le incertezze d'ingresso, consenta di ricavare l'incertezza composta del misurando.

# Approccio metrologico

► Contributi all'incertezza: diagramma causa - effetto



# Approccio metrologico

Calcolo dell'incertezza tipo composta: *legge di propagazione delle incertezze.*

*Formula semplificata:*

*Funzione  $Y = A * B * C$*

$$\dot{u}_{(y)} = \sqrt{\dot{u}_A^2 + \dot{u}_B^2 + \dot{u}_C^2}$$

$\dot{u}_{(y)}$  : *incertezza tipo composta, valore relativo*

# Approccio metrologico



E' tutto sotto controllo?

- ▶ L'incertezza di misura calcolata secondo l'approccio metrologico deve essere costantemente verificata e aggiornata;
- ▶ E' facile sottostimarla perché è elevato il rischio di non prendere in considerazione TUTTI i contributi significativi all'incertezza di misura;
- ▶ La prova è quasi sempre condotta in singolo, per cui l'incertezza di misura, stimata su un elevato numero di misure, non dovrebbe essere applicata al risultato se non si è in grado di dimostrare che il **processo di misura è sotto controllo statistico** (utilizzando carte di controllo, circuiti interlaboratorio, materiali certificati ...).

# Approccio empirico, secondo Horwitz - Thompson



William Horwitz ha sviluppato la sua equazione dall'esame di numerosi circuiti interlaboratorio, utilizzati sia per validazione di metodi che come proficiency test.

Lo scarto tipo di riproducibilità ottenuto dall'equazione di Horwitz può quindi fornire una stima dell'incertezza, da verificare confrontandola con i singoli contributi individuati.

E' applicabile alle acque e agli alimenti.

# Approccio empirico, secondo Horwitz - Thompson



L'equazione di Horwitz

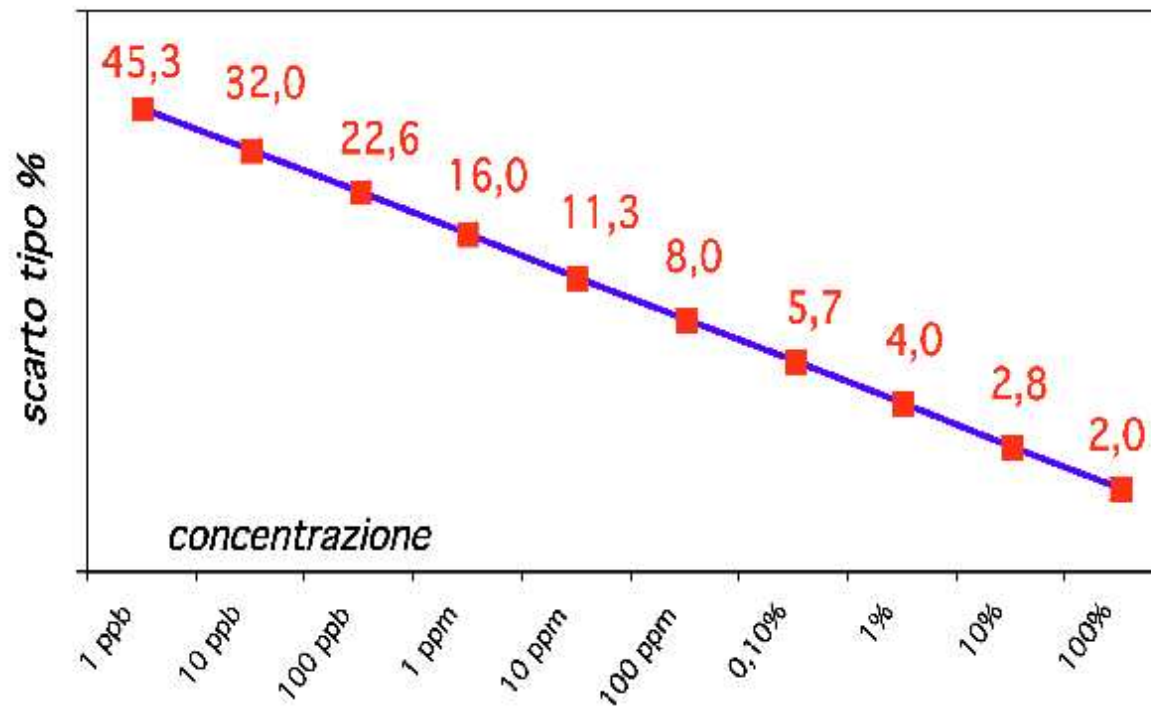
$$RSD_R = 2^{(1-0,5*\log C)}$$

$RSD_R$  = scarto tipo relativo di riproducibilità

C = concentrazione come frazione di massa

# Approccio empirico, secondo Horwitz - Thompson

## Legge di Horwitz



# Approccio empirico, secondo Horwitz - Thompson

- Problema: sotto le 120 ppb le differenze massime accettabili tra due risultati sarebbero superiori al valore misurato. Correzione secondo Thompson:

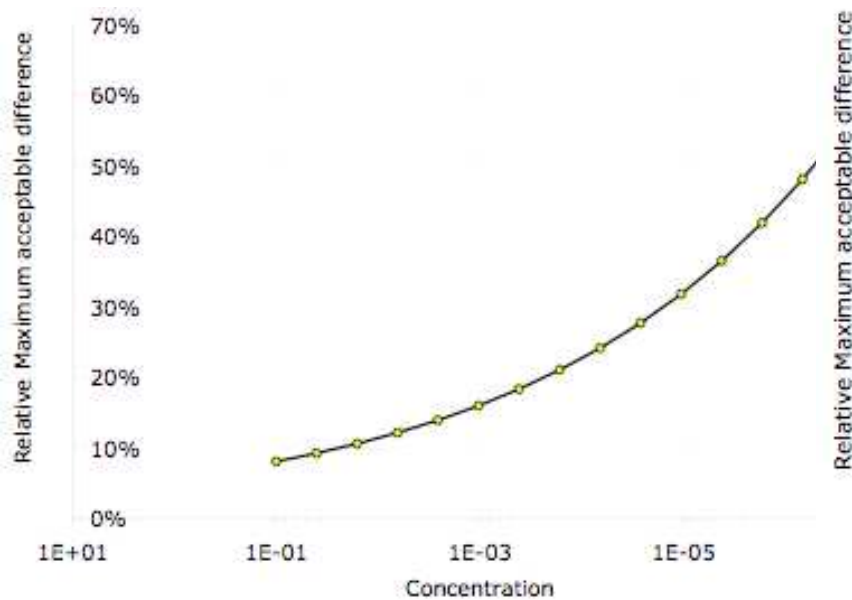


Figure 1. Relative Maximum acceptable difference based on Horwitz's

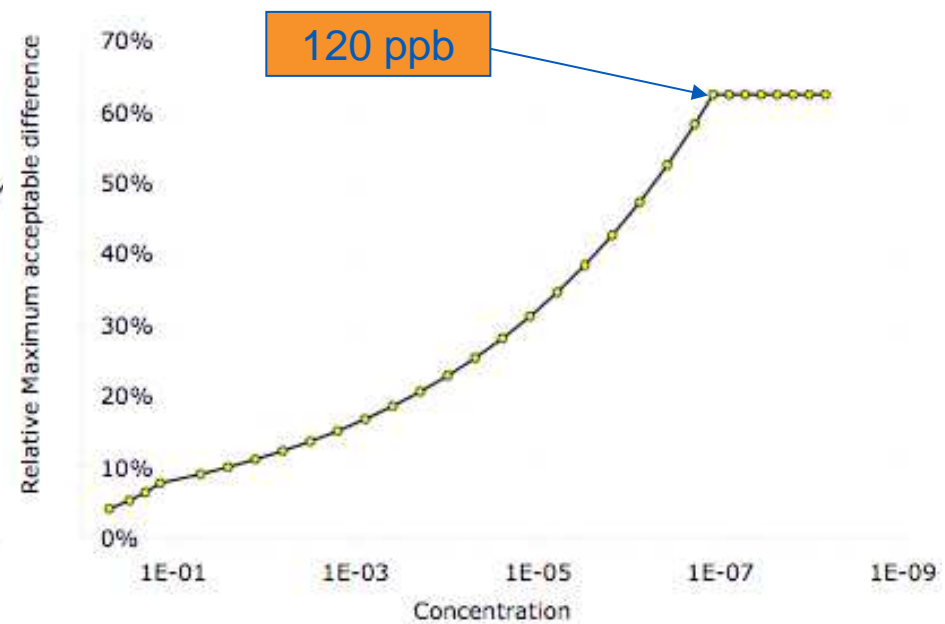


Figure 2. Relative Maximum acceptable difference based on Thompson's model

# Approccio empirico, secondo Horwitz - Thompson



Applicando l'equazione di Horwitz - Thompson, per concentrazioni inferiori alle 120 ppb, l'incertezza estesa rimane costante ed è pari al **44%** del valore misurato.

# Nested Hierarchical Approach

(NAVSEA Laboratory Quality and Accreditation Office -  
U.S. Navy)



## ENVIRONMENTAL ANALYTICAL MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION NESTED HIERARCHICAL APPROACH

WILLIAM S. INGERSOLL

[Ingersollws@navsea.navy.mil](mailto:Ingersollws@navsea.navy.mil)

Defense Technical Information Center # ADA396946  
2001

# Nested Hierarchical Approach



Concetti di base:

- ▶ Tutte le fasi dello studio sono prese in considerazione ed è possibile stimarne il contributo in termini di incertezza standard relativa (fondamentale per capire dove impiegare le risorse per migliorare la significatività dello studio);
- ▶ L'incertezza è stimata dai dati del controllo di processo (la stima dell'incertezza è verificata costantemente durante il processo).

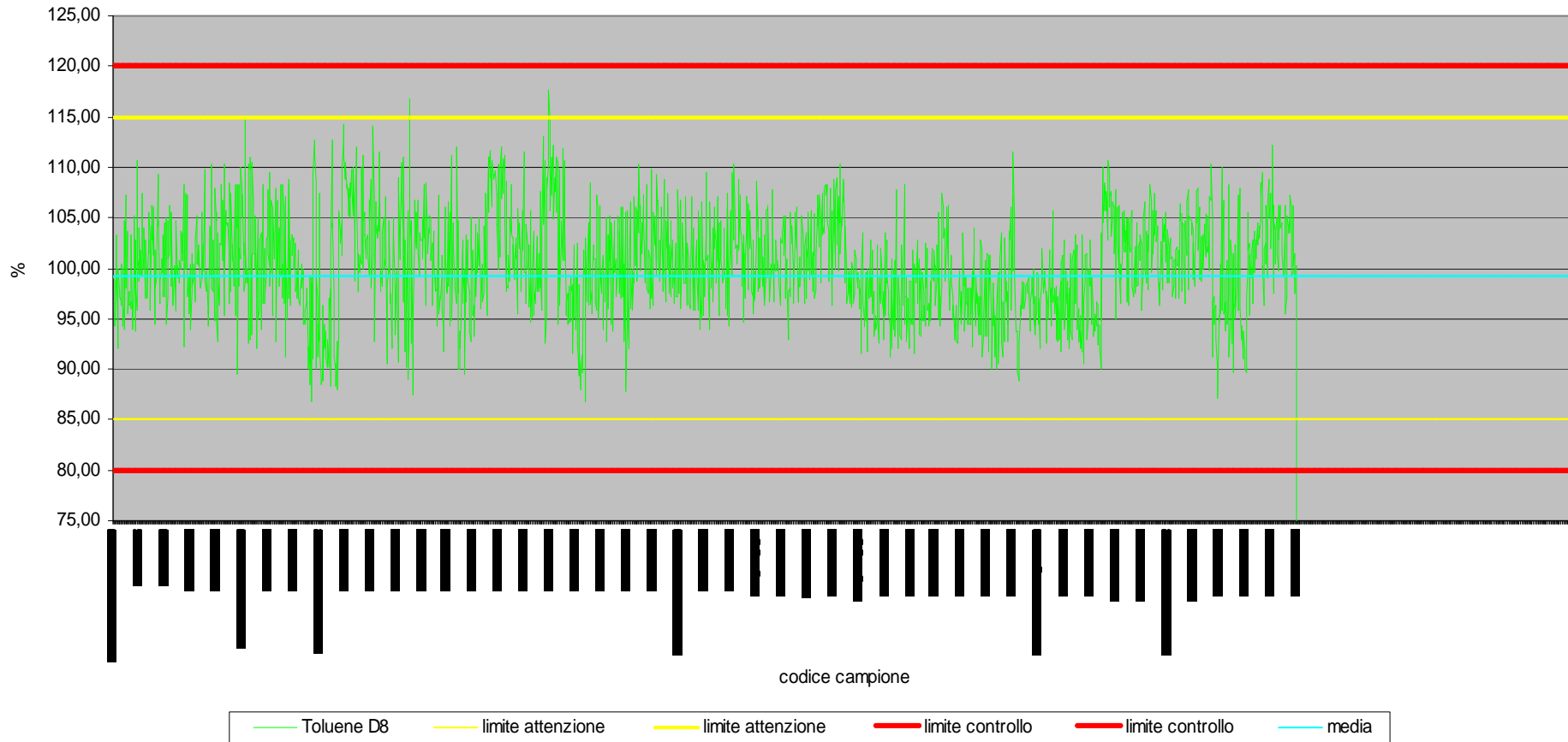
impresa, produzione  
e compatibilità ambientale



LEADING THE ENERGY CHANGE

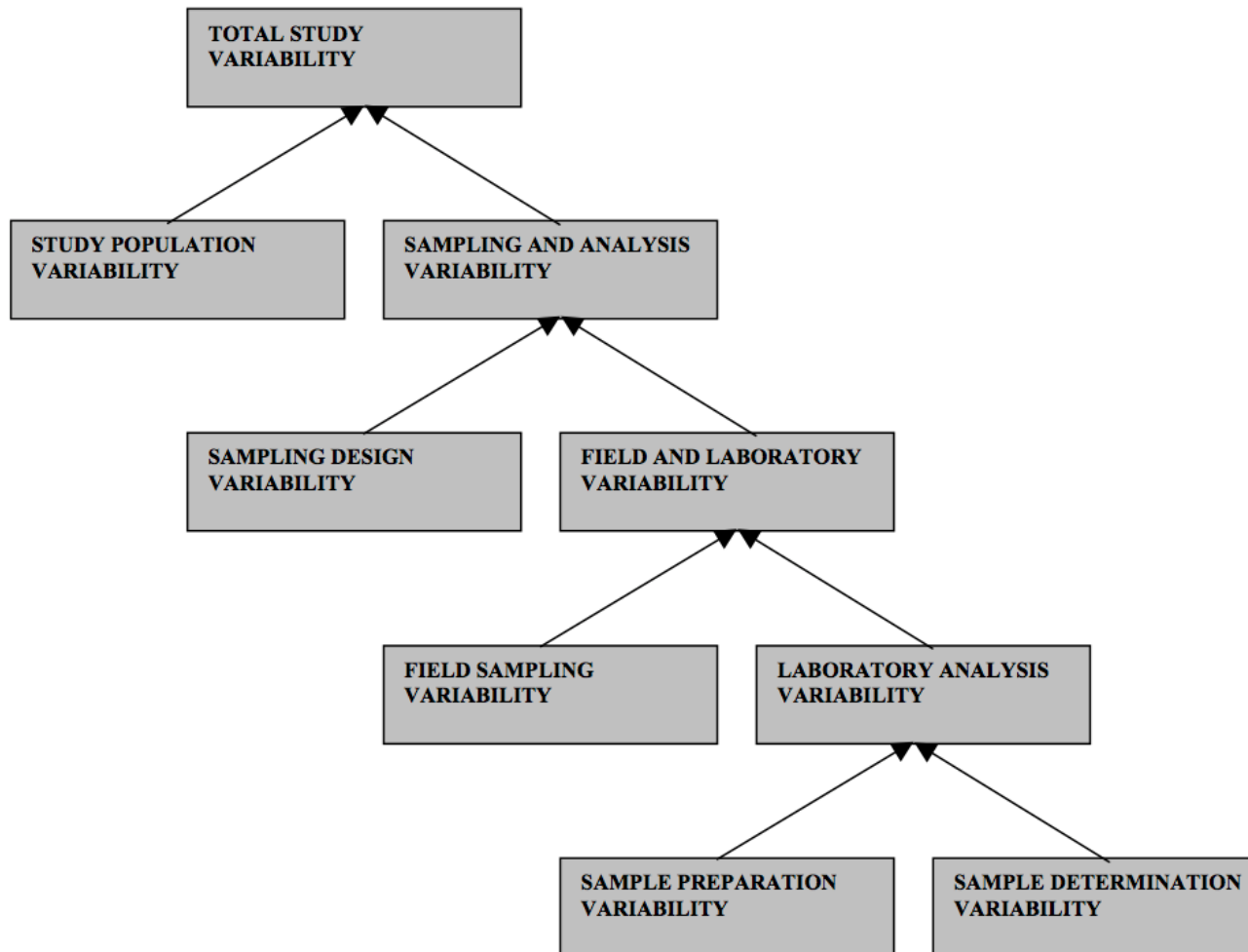
# Controllo di processo

Recupero Toluene D8



# Nested Hierarchical Approach

FIGURE B: HEIRARCHY OF TOTAL STUDY VARIABILITY COMPONENTS



# Nested Hierarchical Approach

I controlli di processo che ci consentono di stimare l'incertezza dello studio sono:

**Table C.1: Uncertainty Sources and QC Samples**

Uncertainty Sources	Source Symbol	Analytical Sample	Analytical Sample Symbol
<b>Intrinsic (Instrumental) Measurement Effects</b>	<b>IME</b>	<b>Instrument Calibration Standard</b>	<b>ICS</b>
<b>Spike Preparation Effects</b>	<b>SPE</b>	<b>Initial Calibration Verification Standard</b>	<b>ICV</b>
<b>Preparation Method Effects</b>	<b>PME</b>	<b>Laboratory Control Sample</b>	<b>LCS</b>
<b>Matrix Interference Effects</b>	<b>MIE</b>	<b>Matrix Interference Sample Matrix Spike/ Duplicate Sample</b>	<b>MIS MS/MSD</b>
<b>Sample Collection Effects</b>	<b>SCE</b>	<b>Field Replicate (Duplicate) Sample (Collected from same location and during same sampling event time)</b>	<b>FSR</b>
<b>Sample Location Effects</b>	<b>SLE</b>	<b>Co-Located (Same Location) Sample (Collected 0.5 – 3 feet away from field sample)</b>	<b>CLR</b>
<b>Sampling Site Population Effects</b>	<b>SSE</b>	<b>Site field sample collected from the environmental site for the study</b>	<b>SFS</b>

# Nested Hierarchical Approach

Esempio:

Se l'incertezza totale di uno studio, stimata in base allo scarto tipo relativo dei campioni routinari è del 31,6%, e l'incertezza di misura stimata è del 10%, utilizzando il nested approach è possibile stimare la variabilità intrinseca della popolazione:

$$u_{rT}^2 = u_{rP}^2 + u_{rM}^2$$

$u_{rT}^2$  è il quadrato dell'incertezza totale dello studio,

$u_{rP}^2$  è il quadrato della variabilità della popolazione

$u_{rM}^2$  è il quadrato dell'incertezza relativa della misurazione

Sostituendo:

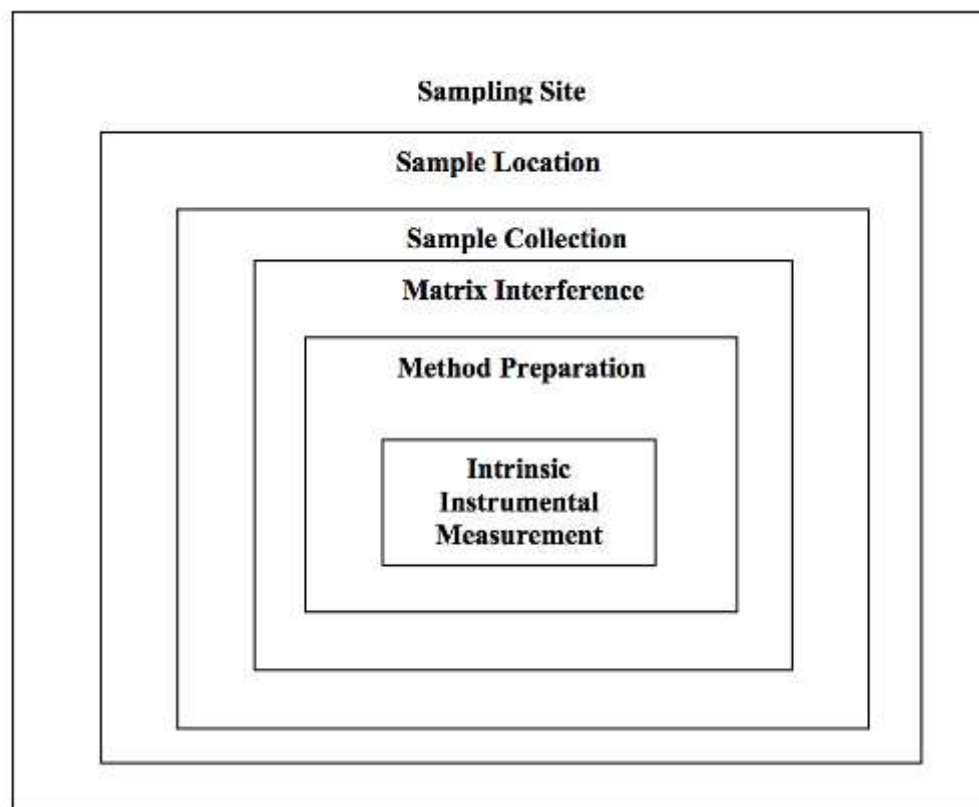
$$u_{rP}^2 = (31,6\%)^2 - (10\%)^2 \quad u_{rP} = 30\%$$

L'equazione dimostra il funzionamento della tecnica di induzione a ritroso che consente di stimare la variabilità intrinseca della popolazione (espressa come scarto tipo relativo).

# Nested Hierarchical Approach

Nidificazione dei contributi all'incertezza.

**Figure C.7: Site Field Samples**



# Nested Hierarchical Approach

## QC-based Nested Approach for Estimating Analytical Measurement Uncertainty

Page 1

What are the analyte, matrix, and technology?

TRICLOROETILENE in Acqua

Enter 20 replicate results for the following quality control samples as relative deviation (%):

ICS - Instrument calibration standard

ICV - Second source calibration verification standard

LCS - Laboratory control sample

MIS - Matrix interference sample (matrix spike, organic surrogate, radiochemical tracer)

FDS - Field-split duplicate sample

CLS - Co-located duplicate sample

	ICS	ICV	LCS	MIS	FDS	CLS
	-10,0	-2,8	16,3	6,8	0	0
	4,3	-9,3	14,6	12,3	0	0
	-12,5	-5,2	5,1	11,4	0	0
	0,8	-2,8	-10,3	14,3	0	0
	-2,0	3,8	-9,5	-5,4	0	0
	14,2	1,2	10,8	-6,3	0	0
	-5,8	-0,5	6,4	-0,8	0	0
	0,1	-0,1	12,5	14,2	0	0
	-8,0	-5,5	2,7	11,7	0	0
	-6,1	8,1	14,0	5,9	0	0
	-2,5	-7,5	10,0	-6,4	0	0
	-0,9	3,0	-6,8	-4,8	0	0
	-2,5	6,9	-12,0	-6,8	0	0
	-1,5	-4,0	5,0	-8,9	0	0
	-12,3	5,7	11,4	10,3	0	0
	11,1	13,1	10,0	2,4	0	0
	-7,5	-5,0	2,5	1,9	0	0
	1,0	-3,5	5,0	11,3	0	0
	10,0	2,5	-14,0	10,9	0	0
	-3,5	-0,7	-13,0	6,7	0	0
Std. Dev.	7,32	5,70	10,2	8,1	0,0	0,0
Bias	-1,7	-0,1	3,0	4,0		
Recovery	98,3	99,9	103,0	104,0		

# Nested Hierarchical Approach

**QC-based Nested Approach** **TRICLOROETILENE in Acqua** **Page 2**

Components of Analytical Uncertainty  
 IME - Intrinsic instrumental measurement effects  
 SPE - Spike preparation effects  
 PME - Preparation method effects  
 MIE - Matrix interference effects  
 SCE - Sample collection effects  
 SLE - Sample location effects

Component	Percent Standard Uncertainty	Component	Percent Recovery	Component	Systematic Error
IME	~ 7,3 % relative standard deviation	IME	~ 98 percent	IME	~ -2 percent
SPE	~ 0,0 % relative standard deviation	SPE	~ 102 percent	SPE	~ 2 percent
PME	~ 7,1 % relative standard deviation	PME	~ 103 percent	PME	~ 3 percent
MIE	~ 0,0 % relative standard deviation	MIE	~ 101 percent	MIE	~ 1 percent
SCE	~ 0,0 % relative standard deviation				
SLE	~ 0,0 % relative standard deviation				

What is the Confidence Level (CL)? Enter ONLY one of these percentages: 80, 90, 95, 99 95 %  
 Your specified t-value is 2,093 for a Two-Tailed Normal Distribution Confidence Interval

Relative Analytical Measurement Uncertainty for routine field samples  
 (Only the IME, PME, and MIE are combined for the analytical measurement uncertainty)  
21,3 % relative uncertainty

Relative Systematic Error associated with the measurement of routine field samples  
 (Only the IME, PME, and MIE biases are combined for the analytical measurement systematic error)  
2,4 % relative systematic error

# Nested Hierarchical Approach



Valutazione oggettiva e realistica delle prestazioni di un laboratorio:

**Department of Defense Environmental  
Data Quality Workgroup**

**DEVELOPMENT OF DEPARTMENT OF  
DEFENSE LABORATORY CONTROL  
SAMPLE CONTROL LIMITS**

# Nested Hierarchical Approach



## Obiettivi:

- ▶ Calcolare basandosi su dati empirici i limiti di controllo LCS (LCS-CLS), che devono essere utilizzati dai laboratori che lavorano per conto del Dipartimento della Difesa.
- ▶ Definire parametri oggettivi per le prestazioni del metodo analitico e contribuire a valutare l'idoneità dei metodi alternativi.

# Nested Hierarchical Approach: LCS



- ▶ 17 laboratori
- ▶ 9 metodi EPA SW-846 studiati
- ▶ 162 analiti
- ▶ Da 74 a 435 dati per analita

impresa, produzione  
e compatibilità ambientale



LEADING THE ENERGY CHANGE

# Nested Hierarchical Approach: LCS



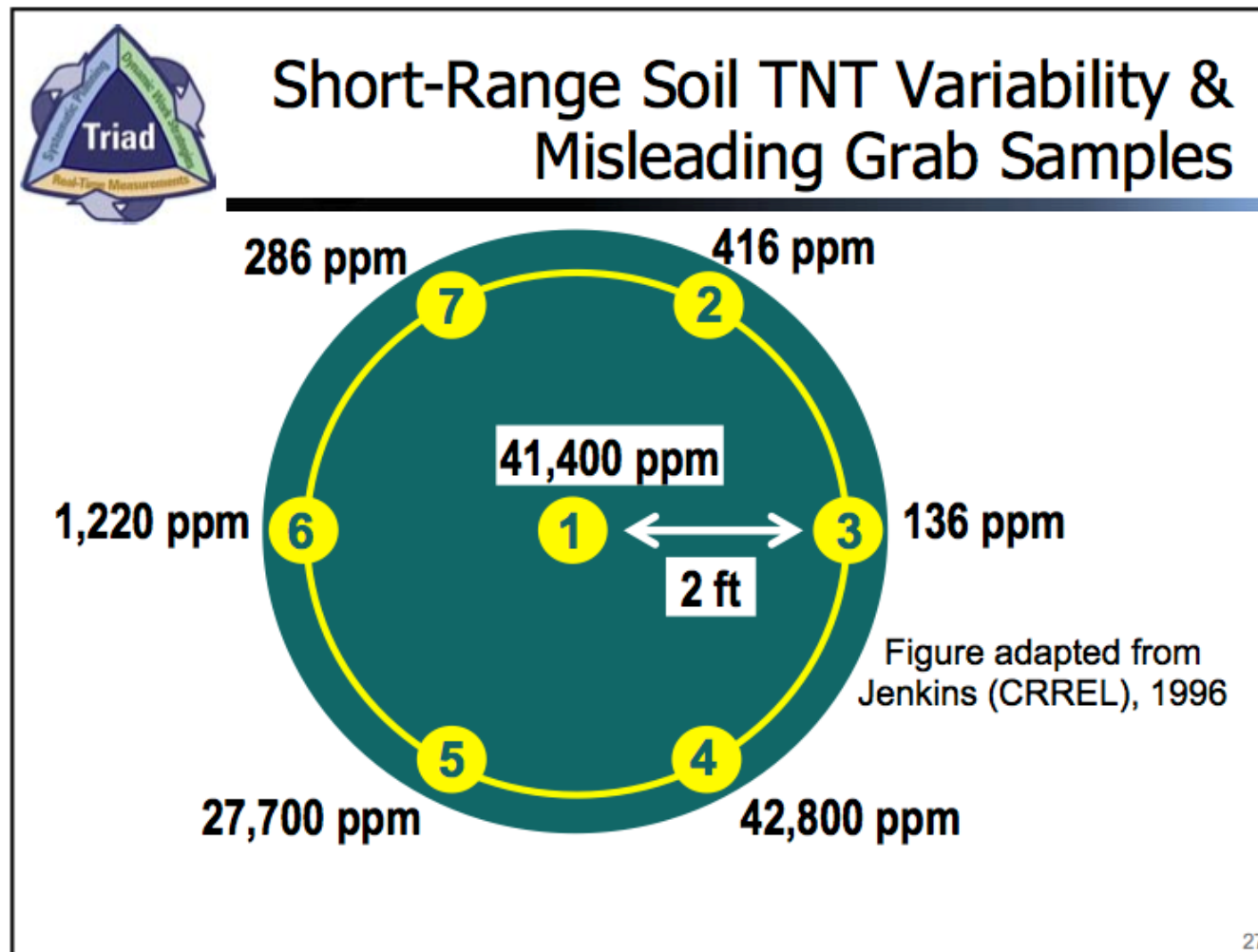
**Table 5. LCS Control Limits for Volatile Organic Compounds  
SW-846 Method 8260B Water Matrix**

Analyte	Mean	Standard Deviation	Lower Control Limit	Upper Control Limit
1,1,1,2-Tetrachloroethane	104.7	8.0	81	129
1,1,1-Trichloroethane	99.7	10.8	67	132
1,1,2,2-Tetrachloroethane	95.6	10.7	63	128
1,1,2-Trichloroethane	100.0	8.4	75	125
1,1-Dichloroethane	100.8	10.7	69	133
1,1-Dichloroethene	98.6	10.3	68	130
1,1-Dichloropropene	102.3	9.9	73	132
1,2,3-Trichlorobenzene	99.3	14.1	57	142
1,2,3-Trichloropropane	98.2	8.5	73	124
1,2,4-Trichlorobenzene	99.9	11.4	66	134
1,2,4-Trimethylbenzene	102.9	9.7	74	132
1,2-Dibromo-3-chloropropane	91.3	13.7	50	132
1,2-Dibromoethane	100.4	6.7	80	121
1,2-Dichlorobenzene	96.5	8.5	71	122
1,2-Dichloroethane	100.1	10.5	69	132
1,2-Dichloroethane-d4 (surrogate)	95.2	7.8	72	119
1,2-Dichloropropane	100.2	8.3	75	125
1,3,5-Trimethylbenzene	102.3	9.5	74	131
1,3-Dichlorobenzene	99.6	8.1	75	124
1,3-Dichloropropane	99.6	8.9	73	126
1,4-Dichlorobenzene	98.8	8.1	74	123
2,2-Dichloropropane	102.9	11.2	69	137
2-Butanone	91.0	19.7	32	150
2-Chlorotoluene	99.5	9.0	73	126
2-Hexanone	92.4	12.0	56	128
4-Bromofluorobenzene (surrogate)	97.6	7.1	76	119
4-Chlorotoluene	101.0	8.9	74	128
4-Methyl-2-pentanone	96.0	12.7	58	134
Acetone	90.7	17.2	39	142
Benzene	101.7	6.9	81	122
Bromobenzene	100.0	7.9	76	124
Bromochloromethane	97.3	10.6	65	129
Bromodichloromethane	98.2	7.5	76	121
Bromoform	98.6	9.9	69	128
Bromomethane	88.0	19.5	30	146
Carbon disulfide	99.7	20.8	37	162
Carbon tetrachloride	101.9	12.0	66	138
Chlorobenzene	101.8	6.9	81	122
Chlorodibromomethane	95.7	12.5	58	133
Chloroethane	98.6	12.1	62	135
Chloroform	99.6	12.2	63	136
Chloromethane	83.2	14.6	39	127

## Risultati:

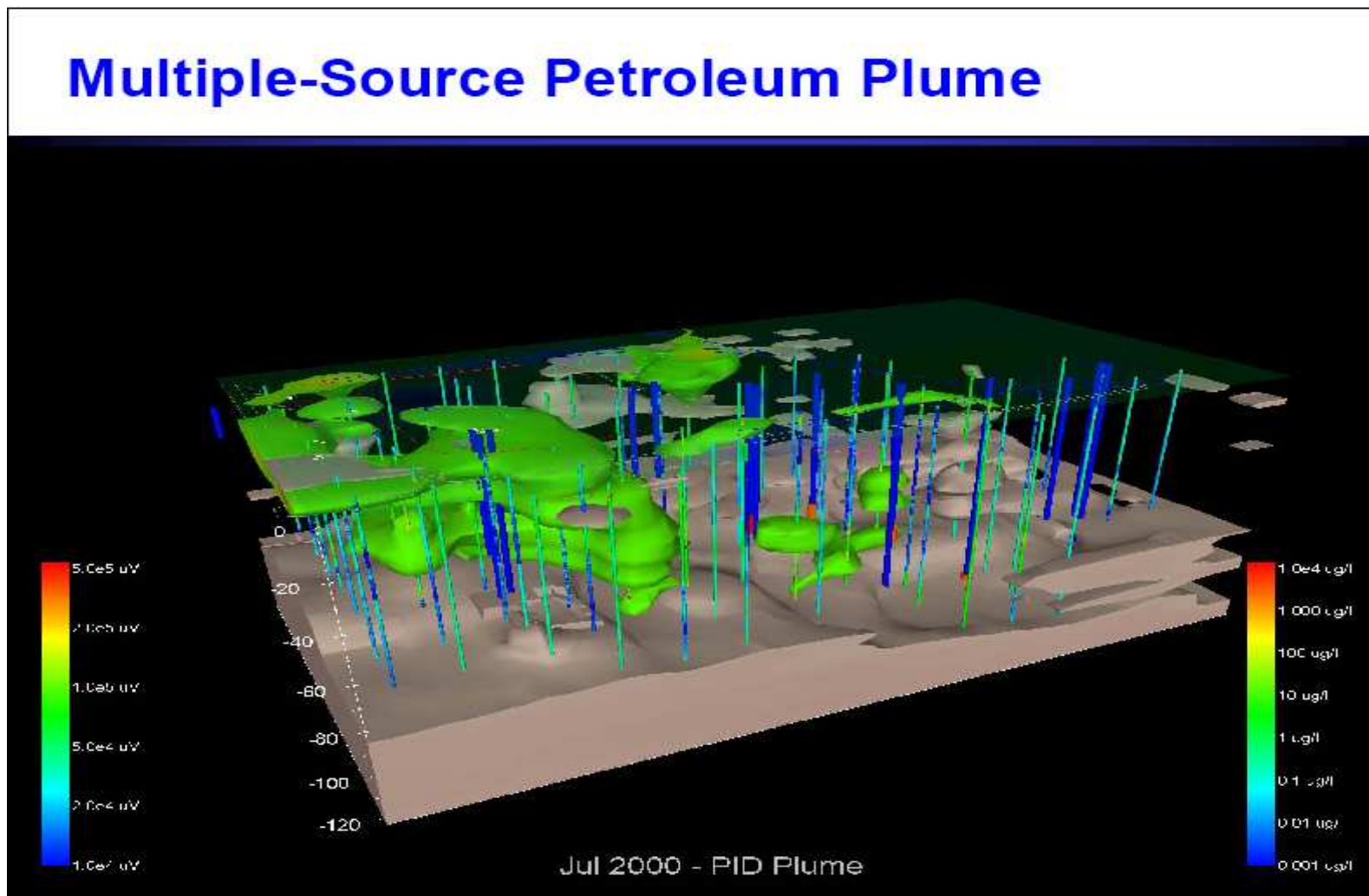
(Development  
Of DoD  
LCS-CLs)

# I limiti di controllo ricavati dallo studio sembrano elevati? Rappresentazione della realtà in 2 dimensioni



# I limiti di controllo ricavati dallo studio sembrano elevati? Rappresentazione della realtà in 3 dimensioni

## Multiple-Source Petroleum Plume



impresa, produzione  
e compatibilità ambientale

# LA SIGNIFICATIVITA' DEL DATO ANALITICO NELLA CARATTERIZZAZIONE DEI SITI CONTAMINATI



## Conclusione:

Per valutare la significatività della rappresentazione della realtà è necessario associare al risultato la stima della sua incertezza.

L'incertezza globale dello studio, di cui l'incertezza di misura analitica rappresenta un contributo, determina il grado di rappresentatività della realtà e quindi la significatività della caratterizzazione.

# Bibliografia

- ◆ **Navy Environmental Compliance Sampling and Field Testing Procedures Manual rev. 1 2009;**
- ◆ **ENVIRONMENTAL ANALYTICAL MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION NESTED HIERARCHICAL APPROACH WILLIAM S. INGERSOLL, Defense Technical Information Center # ADA396946 2001;**
- ◆ **Sinal DT-0002 rev. 1: Guida per la valutazione e la espressione dell'incertezza nelle misurazioni;**
- ◆ **EPA Guidance on Choosing a Sampling Design for Environmental Data Collection QA/G-5S;**
- ◆ **EPA Guidance on Systematic Planning Using the Data Quality Objectives Process QA/G-4**
- ◆ **DEVELOPMENT OF DEPARTMENT OF DEFENSE LABORATORY CONTROL SAMPLE CONTROL LIMITS Final May 2004;**
- ◆ **EURACHEM / CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Second Edition QUAM:2000.1;**
- ◆ **Codex Alimentarius Commission Draft Guidelines for Settling Disputes over Analytical (Test) Results 2007;**
- ◆ **UNI CEI ENV 13005: 2000;**
- ◆ **U.S. Environmental Protection Agency, The Triad Approach to Better Cleanups;**
- ◆ **Lamberto Soliani, Manuale di statistica per la ricerca e la professione statistica univariata e bivariata parametrica e non parametrica per le discipline ambientali e biologiche, Aprile 2005.**