



REMTECH

CONTROLLI DI QUALITÀ DEL DATO ANALITICO E INCERTEZZA DI MISURA

Dott.ssa Daniela Aita

Consigliere della Federazione Nazionale degli Ordini dei Chimici e dei Fisici

LA VALUTAZIONE DEL DATO ANALITICO NELLE PROCEDURE DI BONIFICA AMBIENTALE

20 settembre 2019 – sessione pomeridiana

RemTech Expo 2019 (18, 19, 20 Settembre) Ferrara Fiere

www.remtechexpo.com

CONTROLLO QUALITÀ DEL DATO

Il controllo di qualità (QC) è una **verifica che le fluttuazioni osservate nei risultati di analisi ripetute rientrino in un certo intervallo di accettabilità.**

Le risultanze ottenute da analisi chimiche sono spesso la base per decisioni in merito a:

- Problematiche ambientali.
- Problematiche di salute pubblica.
- Valutazione del Rischio igienico-sanitario.
- Problematiche di interesse legale.

Quindi perché i dati siano accettati come «validi» è necessario dimostrare l'adeguatezza delle metodiche analitiche scelte nonché l'attendibilità dei risultati.

PROCEDURE DI CONTROLLO QUALITÀ DEL DATO

Le procedure di controllo qualità (QC) servono a garantire che i risultati analitici soddisfino i criteri di precisione e accuratezza.

PRECISIONE

La precisione è la misura dell'accordo fra misure ripetute della stessa proprietà nelle identiche circostanze o in circostanze sostanzialmente simili.

È una **misura** del grado di dispersione di una serie di dati prodotti da repliche indipendenti intorno ad un valore centrale e quindi **della riproducibilità delle misurazioni in un determinato set di condizioni.**

- È una componente dell'incertezza di misura.
- Si esprime come intervallo (valore massimo meno il valore minimo) o come coefficiente di variazione % RPD (deviazione standard relativa) o come deviazione standard dei risultati ottenuti.

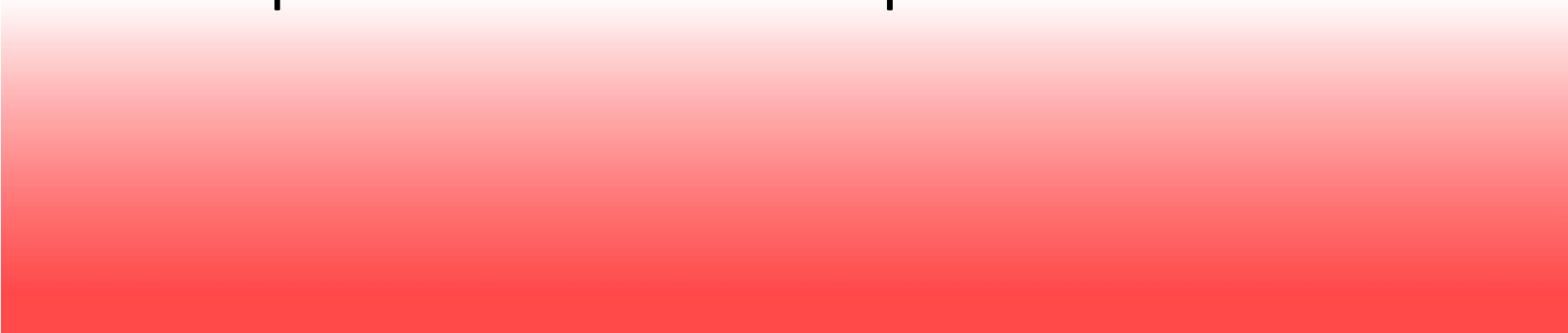
ACCURATEZZA

È una misura complessiva della precisione (errori statistici) e del bias (errori sistematici) durante l'esecuzione del metodo.

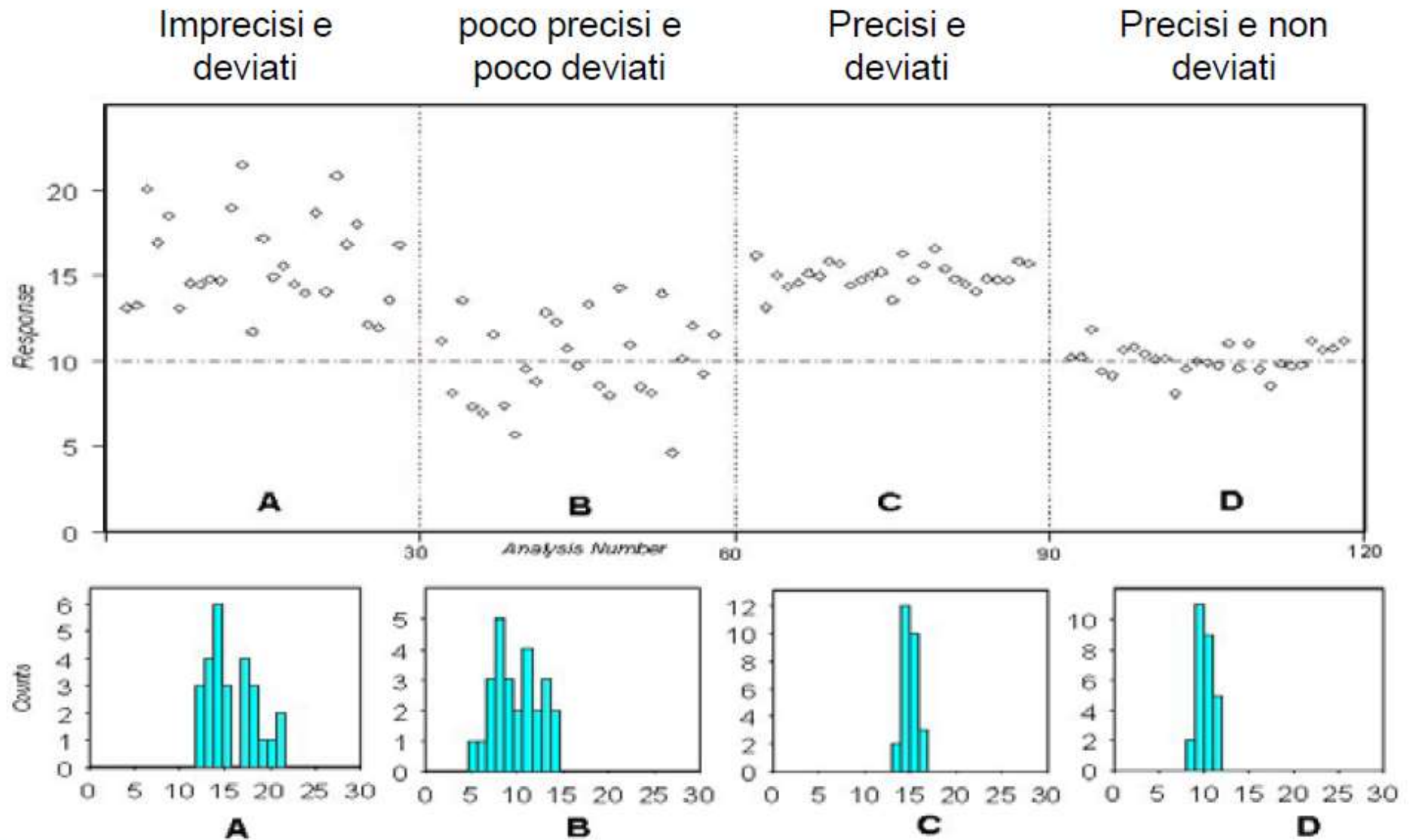
L'accuratezza si compone di precisione e di bias.

DEVIAZIONE DELLA MISURA (BIAS)

È la distorsione sistematica o persistente di un processo di misura che causa l'errore in un'unica direzione.

- Il Bias è un indicatore quantitativo della grandezza dell'errore sistematico derivante da diverse cause.
 - Si esprime come % di recupero.
- 

L'influenza del Bias e della precisione sull'accuratezza generale



ASSICURAZIONE DELLA QUALITÀ NEI LABORATORI DI PROVA

Le procedure adottate nei laboratori per l'assicurazione della qualità delle analisi possono essere numerose e diversificate a seconda:

- **delle tipologie di campioni che vengono analizzati,**
- **della maggiore o minore omogeneità delle matrici,**
- **della tipologia del metodo analitico, dall'analita e dalla sua concentrazione.**

Un'importante differenza risiede inoltre nelle procedure adottabili in:

- ✓ laboratori che svolgono attività ripetitive (controllo, monitoraggio, ecc.),
- ✓ o in laboratori di ricerca o laboratori che effettuano analisi saltuarie.

Un elenco generale delle principali operazioni ad esempio da eseguire nelle determinazioni su campioni di acque è riportato nella Tab. 3 al metodo APAT CNR IRSA 1040 Man. 29 2003 «Qualità del dato analitico», nella quale sono stati selezionati i controlli più comuni adottabili nel caso di laboratori di medie dimensioni (4- 5 analisti) con una sufficiente cadenza di operazioni analitiche (ad esempio circa 20-30 campioni settimanali) solo su matrici acquose omogenee.

Tab. 3 al metodo APAT CNR IRSA 1040 Man. 29 2003 «Qualità del dato analitico»

Tabella 3: Principali controlli di qualità interni che devono essere effettuati per garantire la qualità dei risultati analitici nella determinazione di analiti nelle acque.

Controllo	Periodicità
Controllo dell'acqua reagente	P
Controllo dei reagenti	C
Tarature con standard	P
Determinazione dei limiti di rilevabilità e quantificazione	P
Analisi di duplicati	C
Carte di controllo	C
Analisi di campioni con riferimenti interni	P
Analisi di campioni certificati	P
Controllo delle unità di misura e dei calcoli dei risultati	C
Controllo della consistenza interna delle analisi	C
Confronto con dati pregressi	C(*)
Confronto dei risultati ottenuti in interconfronti tra laboratori	P

C: continuo; P: periodico; () quando possibile.*

METODI EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY)

I più utilizzati sono quelli della **raccolta SW-846**.

- E' un compendio dei metodi di campionamento e analisi emesso per le finalità della normativa statunitense in materia di conservazione e recupero delle risorse ambientali.

PRINCIPALI METODI ANALITICI PER L'ANALISI DI TERRENI ED ACQUE SOTTERRANEE

METHOD 8000B

DETERMINATIVE CHROMATOGRAPHIC SEPARATIONS

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 Method 8000 is not a determinative method but instead provides guidance on analytical chromatography and describes calibration and quality control requirements that are common to all SW-846 chromatographic methods. Apply Method 8000 in conjunction with all SW-846 determinative chromatographic methods. The methods include, but are not limited to, the following:

Method Number	Analytes	Chromatographic Technique (see Sec. 1.5)	Detector
7580	White phosphorus (P ₄)	GC, capillary column	NPD
8011	EDB, DBCP	GC, capillary column	ECD
8015	Nonhalogenated volatiles	GC, packed & capillary column	FID
8021	Volatiles	GC, capillary column	PID, ELCD
8031	Acrylonitrile	GC, packed column	NPD
8032	Acrylamide	GC, packed column	ECD
8033	Acetonitrile	GC, capillary column	NPD
8041	Phenols	Underivatized or derivatized, GC, capillary column	FID, ECD
8061	Phthalates	GC, capillary column	ECD
8070	Nitrosamines	GC, packed column	NPD, ELCD, TED
8081	Organochlorine pesticides	GC, capillary column	ECD, ELCD
8082	Polychlorinated biphenyls	GC, capillary column	ECD, ELCD
8091	Nitroaromatics and cyclic ketones	GC, capillary column	ECD
8100	PAHs	GC, packed & capillary column	FID
8111	Haloethers	GC, capillary column	ECD
8121	Chlorinated hydrocarbons	GC, capillary column	ECD

PRINCIPALI METODI ANALITICI PER L'ANALISI DI TERRENI ED ACQUE SOTTERRANEE

Method Number	Analytes	Chromatographic Technique (see Sec. 1.5)	Detector
8131	Aniline and selected derivatives	GC, capillary column	NPD
8141	Organophosphorus pesticides	GC, capillary column	FPD, NPD, ELCD
8151	Acid herbicides	Derivatize; GC, capillary column	ECD
8260	Volatiles	GC, capillary column	MS
8270	Semivolatiles	GC, capillary column	MS
8275	Semivolatiles	Thermal extraction/GC	MS
8280	Dioxins and Dibenzofurans	GC, capillary column	Low resolution MS
8290	Dioxins and Dibenzofurans	GC, capillary column	High resolution MS
8310	PAHs	HPLC, reverse phase	UV, Fluorescence
8315	Carbonyl compounds	Derivatize; HPLC	Fluorescence
8316	Acrylamide, acrylonitrile, acrolein	HPLC, reverse phase	UV
8318	N-Methyl carbamates	Derivatize; HPLC	Fluorescence
8321	Extractable nonvolatiles	HPLC, reverse phase	TS/MS, UV
8325	Extractable nonvolatiles	HPLC, reverse phase	PB/MS, UV
8330	Nitroaromatics and nitramines	HPLC, reverse phase	UV
8331	Tetrazene	HPLC, ion pair, reverse phase	UV
8332	Nitroglycerine	HPLC, reverse phase	UV
8410	Semivolatiles	GC, capillary column	FT-IR
8430	Bis(2-chloroethyl) ether hydrolysis products	GC, capillary column	FT-IR

DBCP = Dibromochloropropane
 ECD = Electron capture detector
 EDB = Ethylene dibromide
 ELCD = Electrolytic conductivity detector
 FID = Flame ionization detector
 FPD = Flame photometric detector
 FT-IR = Fourier transform-infrared
 GC = Gas chromatography
 HPLC = High performance liquid chromatography

MS = Mass spectrometry
 NPD = Nitrogen/phosphorous detector
 PAHs = Polynuclear aromatic hydrocarbons
 PB/MS = Particle beam mass spectrometry
 PID = Photoionization detector
 TED = Thermionic emission detector
 TS/MS = Thermospray mass spectrometry
 UV = Ultraviolet

METODI EPA

- 1 SCOPE AND APPLICATION
- 2 SUMMARY OF METHOD
- 3 DEFINITIONS
- 4 INTERFERENCES
- 5 SAFETY
- 6 EQUIPMENT AND SUPPLIES
- 7 REAGENTS AND STANDARDS
- 8 SAMPLE COLLECTION, PRESERVATION AND HANDLING
- **9 QUALITY CONTROL**
- 10 CALIBRATION AND STANDARDIZATION
- 11 PROCEDURE
- 12 DATA ANALYSIS AND CALCULATIONS
- 13 METHOD PERFORMANCE
- 14 POLLUTION PREVENTION
- 15 WASTE MANAGEMENT
- 16 REFERENCES

METODI EPA

- **Chapter One - Quality Control**
- Chapter Two - Choosing the Correct Procedure
- Chapter Three - Inorganic Analytes
- Chapter Four - Organic Analytes
- Chapter Five - Miscellaneous Test Methods
- Chapter Six - Properties
- Chapter Seven - Characteristics Introduction and Regulatory Definitions
- Chapter Eight - Methods for Determining Characteristics
- Chapter Nine - Sampling Plan
- Chapter Ten - Sampling Methods
- Chapter Eleven - Ground Water Monitoring
- Chapter Twelve - Land Treatment Monitoring
- Chapter Thirteen - Incineration

CHAPTER ONE
TABLE OF CONTENTS

Section		Page
1.0	INTRODUCTION	1
1.1	PLANNING	2
1.2	IMPLEMENTATION	9
1.3	ASSESSMENT	11
1.4	REFERENCES AND SOURCES FOR ADDITIONAL INFORMATION ON PROJECT QUALITY ASSURANCE AND CONTROL	15
1.5	GLOSSARY	16
Figure		
1-1	PROJECT LEVEL EPA QA SYSTEM	14
Appendix A	SUMMARY OF UPDATES/CHANGES IN CHAPTER 1	25

A COSA SERVE L'ANALISI DEI CAMPIONI DI CONTROLLO QUALITÀ ?

A verificare l'accettabilità dei risultati dalla preparazione e/o dall'analisi di un lotto di campioni.

In particolare a **verificare i recuperi ottenuti, le interferenze della matrice nei campioni, la performance del laboratorio e l'accuratezza del metodo utilizzato.**

Al fine di garantire il controllo qualità durante l'attività di campionamento come anche di analisi, **è necessario prelevare dei campioni di controllo, che vanno analizzati in laboratorio insieme ai campioni delle varie matrici ambientali prelevate.**

CONTROLLO INTERO PROCEDIMENTO

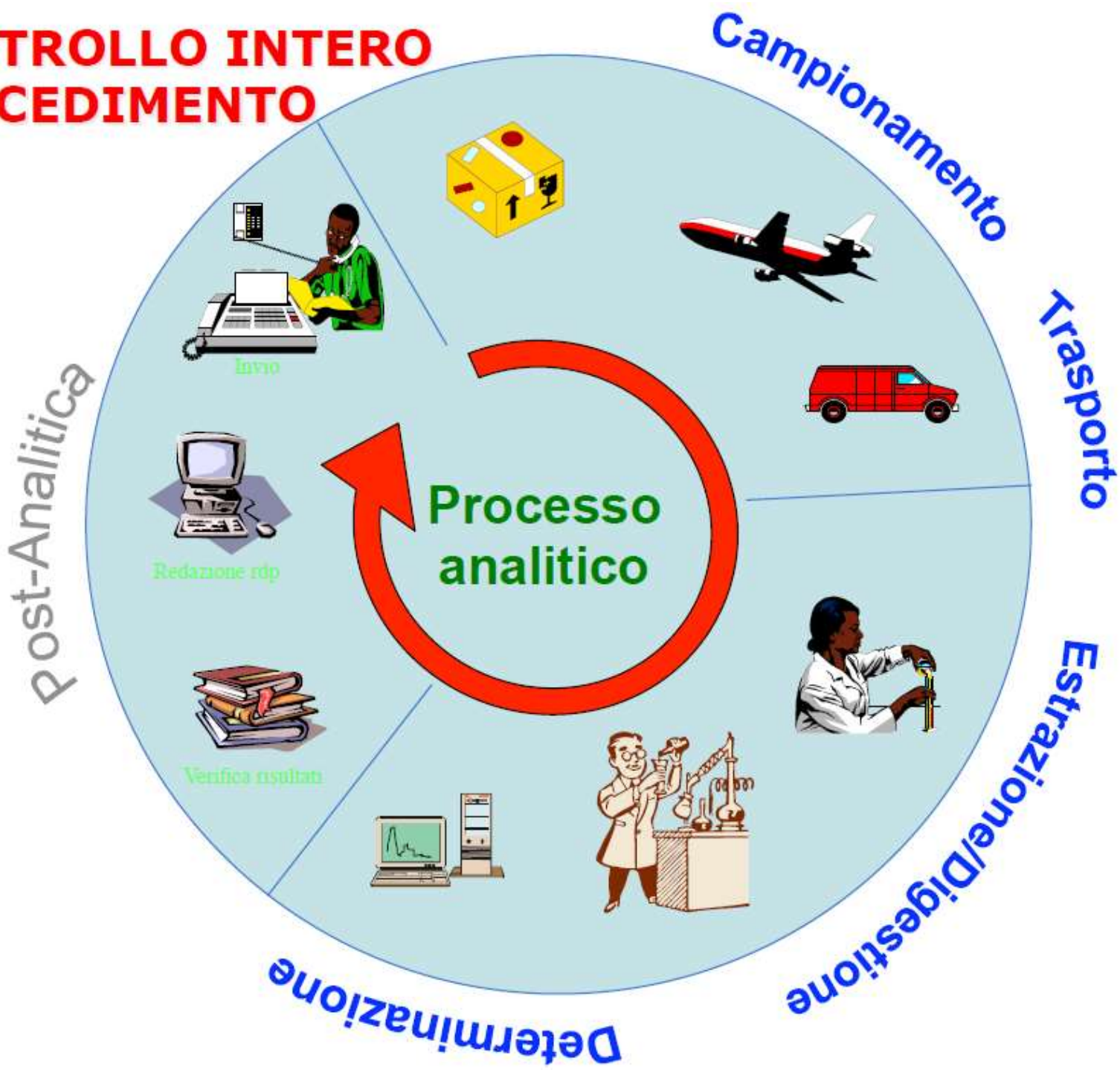


Table 6. Type of QA/QC Samples or Procedures

Procedure	Description
1. Field Blank	A sample container filled with distilled deionized (DDI) water, exposed during sampling and then analyzed to detect accidental or incidental contamination.
2. Sample Bank Rinsate	A sample (last rinse of DDI water) of DDI water, passed over the sample preparation apparatus, after cleaning, to check for residual contamination.
3. Field Rinsate	A sample (last rinse of DDI water) of DDI water, passed over the sampling apparatus after cleaning to check for residual contamination.
4. Reagent Blank	A DDI water sample analyzed as a routine sample to check for reagent contamination.
5. Calibration Check Standard	A standard material to check instrument calibration.
6. Spiked Extract	A separate aliquot of extract to which a known amount of analyte is added to check for extract matrix effects on the recovery of added analyte.
7. Spiked Sample	A separate aliquot of the soil sample having an appropriate standard reference material added to check for soil and extract matrix effects on recovery.
8. Total Recoverable	A second aliquot of the sample which is analyzed by a more rigorous method to check the efficacy of the protocol method.
9. Laboratory Control Standard	A sample of a soil standard carried through the analytical procedure to determine overall method bias.
10. Re-extraction	A re-extraction of the residue from the first extraction to determine extraction efficiency.

Table 6. Continued

Procedure	Description
11. Split Extract	An additional aliquot of the extract which is analyzed to check injection and instrument reproducibility.
12. Triplicate Samples (Splits)	The prepared sample is split into three portions to provide blind duplicates for the analytical laboratory and a third replicate for the referee laboratory to determine interlaboratory precision.
13. Duplicate Sample	An additional sample taken near the field sample to determine total within-batch measurement error.
14. Field Audit	A sample of well-characterized soil that is taken into the field with the sampling crew, sent through the sample bank to the laboratory with the field samples to detect bias in the entire measurement process and to determine batch to batch variability.
15. External Laboratory Audit	A sample of well-characterized soil sent directly to the laboratory for analysis. The analyte concentrations are unknown to the laboratory. This type of sample is used to estimate laboratory bias and batch-to-batch variability. It may also be used for external quality control of the laboratory.
16. Internal Laboratory Audit	A sample of well-characterized soil, whose analyte concentrations are known to the laboratory, to be used for internal laboratory quality control.

STANDARD DI CONTROLLO DELLA TARATURA (CALIBRATION CHECK STANDARDS)

Servono a **valutare la deriva della taratura e gli effetti della memoria nel tempo** per ogni sistema analitico.

Se le misurazioni di questi standard di controllo differiscono troppo dai loro valori di riferimento, lo strumento è dichiarato fuori controllo e dovrà essere sottoposto a manutenzione. Quindi sarà necessario rianalizzare tutti i campioni a partire dal primo dato fuori controllo.

- ✓ ICV Initial Calibration Verification standard
- ✓ CCV Continuing Calibration Verification standard

Table E-1. Quality Control Check Summary for Water Samples

QC Checks	Minimum Frequency
Equipment Rinse Blank (RB)	1 per matrix per parameter per piece of sampling equipment, per day of sample collection (minimum 5% frequency)
Field Blank (FB)	1 per matrix per parameter per day of sample collection (minimum 5% frequency)
Trip Blank (TB)	1 per cooler (volatiles only)
Field Duplicate (FD)	1 per matrix per parameter per 20 samples
Filtration Blank (FB)	1 per day
Matrix Spike (MS)	1 per matrix per 20 samples
Matrix Spike Duplicate (MSD)	1 per matrix per 20 (organics only)
Matrix Duplicate (MD)	1 per matrix per 20 samples (inorganics only)
*Method (Preparation) Blank (MB)	1 per 20 or prep/analysis batch
*Laboratory Control Sample (LCS)	1 per analytical batch not to exceed 20 samples (inorganics only)
*Continuing Calibration Check (CC)	Every 12 hrs or per shift not to exceed 12 hrs (GC/MS) Every 10 samples during analytical run (GC)
*Initial Calibration Verification Check (ICV)	1 per analytical run immediately following calibration (inorganics only)
*Initial Calibration Blank (ICB)	1 per analytical run immediately following the ICV (inorganics only)
*Continuing Calibration Verification Check (CCV)	Every 10 samples during analytical run (inorganics only)
*Continuing Calibration Blank (CCB)	Every 10 samples immediately following CCV (inorganics only)
*Surrogate Spike	Every analytical run (organics only)

Note: Those QC items shown with * are included in laboratory fixed procedures and costs.

CONTROL CHART

I dati raccolti da bianchi, duplicati, spikes e materiali di riferimento standard vengono utilizzati per la costruzione di carte di controllo, che **servono a mostrare i limiti entro i quali le misurazioni dovrebbero cadere.**

Una carta di controllo è un semplice grafico, in cui **vengono riportati in funzione del tempo i risultati ottenuti** per l'analisi di un campione di riferimento di controllo di qualità, o più semplicemente un campione di CQ; **tale carta consente quindi il monitoraggio continuo dei risultati.**

Tali carte vengono riportate di solito graficamente come:

- ✓ Un grafico delle medie, costruito sulla base della media e della deviazione standard dei risultati del test, in cui:
 - la media rappresenta la linea centrale;
 - la media più o meno 2 volte la deviazione standard rappresenta la linea di avvertimento (warning);
 - la media più o meno 3 volte la deviazione standard rappresenta il limite di intervento (action).

CONTROL CHART

È generalmente pratica comune sottoporre il campione di CQ ad **almeno 10 analisi effettuate possibilmente in giorni differenti.**


La distribuzione dei valori intorno alla media, generalmente considerata come valore di riferimento o atteso, è statisticamente regolato dallo **scarto tipo**; il **95% della popolazione è sempre compreso nell'intervallo definito dalla media ± 2 volte lo scarto tipo**, mentre il **99,7% della popolazione è sempre compreso nell'intervallo definito dalla media ± 3 volte lo scarto tipo**. Questi valori rappresentano i limiti da riportare graficamente.



INCERTEZZA DI MISURA

L'approccio dell'utilizzo dei dati di controllo della qualità e dei dati di convalida per stimare l'incertezza di misura per le analisi di routine è ormai consolidato.

INCERTEZZA DI MISURA

- **ISO 21748** Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in MU estimation.
 - **ISO 11352** Water quality – Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data.
- 

Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories

Edition 4 November 2017

Authors

Bertil Magnusson, Trollboken AB, Sweden
Teemu Näykki, SYKE, Finland
Håvard Hovind, Norway
Mikael Krysell, Swedish Agency for Marine
and Water Management
Eskil Sahlin, RISE, Sweden

Drawings by Petter Wang, Norway

**Valuable comments on the
contents have been provided by:**

Rolf Flykt, Sweden
Irma Mäkinen, Finland
Ulla O. Lund, Denmark
Steve Ellison, UK
Ivo Leito, Estonia

Downloading address:

www.nordtest.info

Recommended citation

This document should be cited* as "B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Available from www.nordtest.info.

**Subject to journal requirements*

Measurement uncertainty model – fish-bone diagram

Covering the analytical process from sample arrival to report

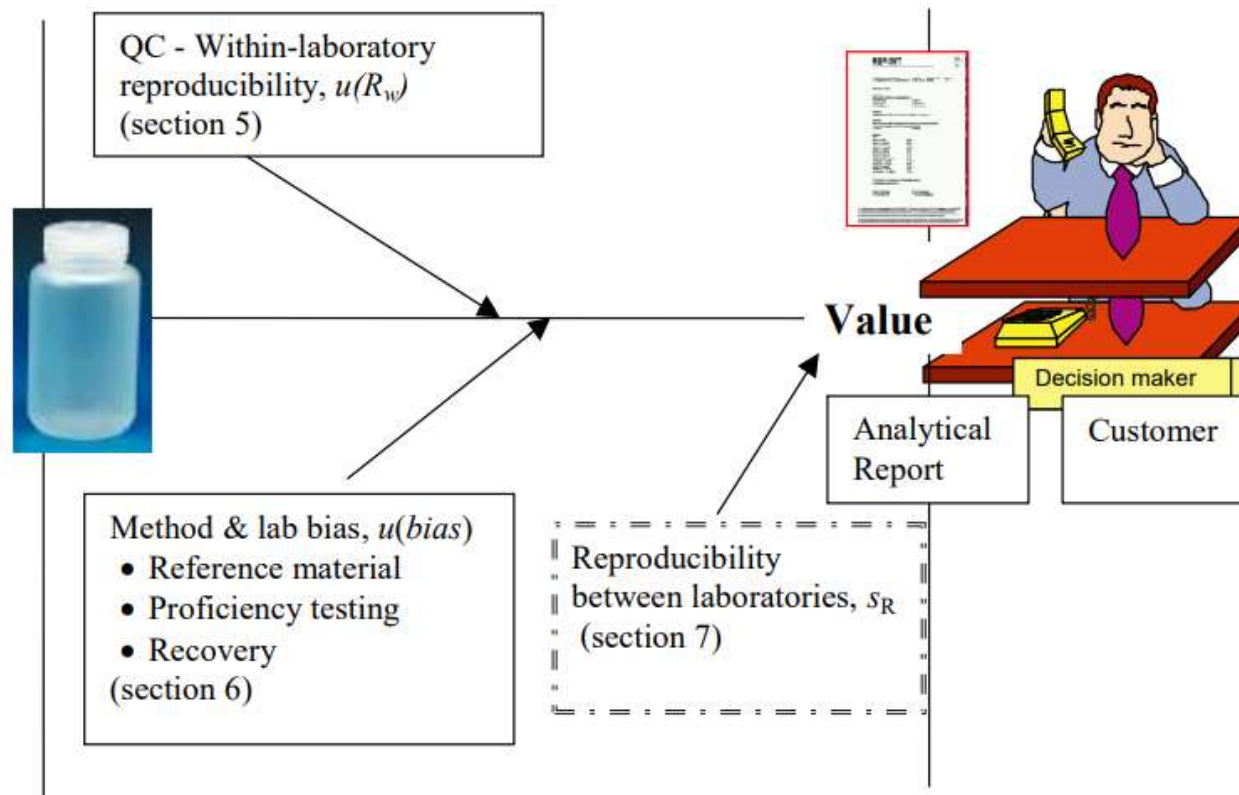


Figure 3. Measurement uncertainty model (fish-bone diagram), where the within-laboratory reproducibility standard deviation is combined with estimates of the method and laboratory bias. Alternatively, according to ISO 21748 [4], the combined standard uncertainty, u_c , can be directly estimated from the reproducibility between laboratories, s_R .

3.3 Summary table for uncertainty calculations

The results of the calculations done in the flow scheme will then be summarised in a summary table.

Concentration of ammonium nitrogen in water by EN ISO 11732

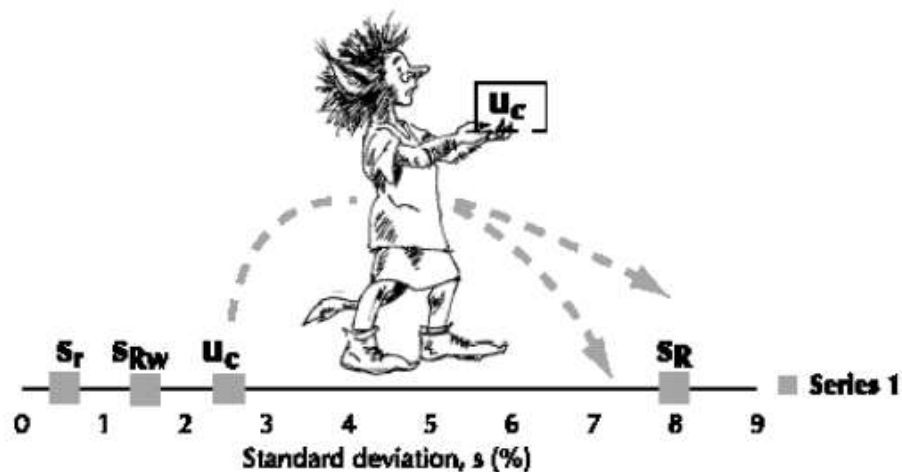
Measurement uncertainty U (95 % confidence interval) is estimated to ± 7 % for concentration of $\text{NH}_4\text{-N} > 100 \mu\text{g L}^{-1}$. The target uncertainty is ± 15 %. The calculations are based on control chart limits and proficiency testing data.

		<i>Value</i>	<i>Relative $u(x)$</i>	<i>Comments</i>
Within-laboratory reproducibility, $u(Rw)$				
Control sample $\bar{x} = 200 \mu\text{g L}^{-1}$	$u(Rw)$	Control limits is set to ± 3.34 %	1.67 %	
Other components		--		
Method and laboratory, $u(\text{bias})$				
Reference material	$u(\text{bias})$	--		
Proficiency test	$u(\text{bias})$	$RMS_{\text{bias}} = 2.26$ % $u(\text{Cref}) = 1.52$ %	2.73 %	$u(\text{bias}) = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2}$
Recovery test	$u(\text{bias})$	--		
Reproducibility between laboratories, s_R				
Proficiency tests 70 to 270 $\mu\text{g L}^{-1}$.	s_R	--	8.8 %	Data – see section 7.2
Interlaboratory comparison in standard method	s_R		4-10 %	Concentration ranges from 250 to 800 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Combined standard uncertainty, u_c is calculated from the control limits and bias estimation from proficiency tests. The s_R from proficiency testing in a standard method can also be used (see section 7.2).

<i>Measurand</i>	<i>Combined Standard Uncertainty u_c</i>	<i>Expanded Uncertainty U</i>
Concentration $\text{NH}_4\text{-N}$	$\sqrt{1.67^2 + 2.73^2} = 3.20$ %	$2 \cdot 3.20 = 6.4 \approx 7$ %

Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories



GRAZIE PER L'ATTENZIONE,

Dott.ssa Daniela Aita

Federazione Nazionale degli Ordini dei Chimici e Fisici

E-mail: dandaita@gmail.com