



“Metodi di analisi e criteri di validazione dei dati”

Eleonora Beccaloni

Istituto Superiore di Sanità

Piano Analisi

SOSTANZE DA ANALIZZARE

Per qualsiasi tipologia di area andranno esaminati i seguenti parametri

(“set” standard suggerito):

Suoli:

- ü Metalli
- ü Idrocarburi leggeri C <12
- ü Idrocarburi pesanti C >12
- ü IPA
- ü Alifatici clorurati cancerogeni, non cancerogeni e Alifatici alogenati cancerogeni.

In aggiunta a tali determinazioni, andranno eseguite specifiche analisi relative agli inquinanti connessi con le attività antropiche effettuate sull'area/sito.



Piano Analisi

SOSTANZE DA ANALIZZARE

Per le Acque:

Ø Metalli

Ø Idrocarburi totali

Ø IPA

Ø Alifatici clorurati cancerogeni, non cancerogeni e Alifatici alogenati cancerogeni .

Piano Analisi

SCELTA DEL METODO DI ANALISI

Compilata la lista degli analiti, devono essere determinati i metodi di analisi più idonei

La selezione del metodo è legata al limite di rivelabilità del metodo stesso ed alla concentrazione presente nel campione da analizzare.

L'US-EPA, comunque, suggerisce che un limite di rivelabilità del metodo che va da 1/10 a 1/5 del valore della concentrazione limite prevista per la specifica sostanza è desiderabile e in alcuni casi sufficiente.



Piano Analisi

ANALISI CHIMICHE



TRATTAMENTO CAMPIONE



DETERMINAZIONE STRUMENTALE



ANALISI CHIMICHE

TRATTAMENTO DEL CAMPIONE

Inquinanti inorganici:

Omogeneizzazione

Dissoluzione del campione mediante digestione acida

La dissoluzione totale del suolo e dei sedimenti si può ottenere solamente usando acido fluoridrico. In alcuni casi però, può non essere necessaria la digestione totale, in questo caso è sufficiente un trattamento con acqua regia in forno a microonde ad alta pressione.

Inquinanti organici :

Estrazione tramite solventi

Purificazione e/o separazione su colonna (gel di silice, Florisil, allumina)

ANALISI CHIMICHE

DETERMINAZIONE STRUMENTALE

Inquinanti inorganici

- Ø Tecniche spettroscopiche in assorbimento o emissione atomica come:
- Ø Assorbimento atomico in fiamma (FAAS)
- Ø Assorbimento atomico con fornace di grafite (ETAAS)
- Ø Emissione atomica con plasma accoppiato induttivamente con sistema ottico (ICP-AES)
- Ø Emissione atomica con plasma accoppiato induttivamente con sistema a massa (ICP-MS)
- Ø Determinatore di Hg
- Ø Determinazione spettroscopia con sviluppo di idruri



ANALISI CHIMICHE

DETERMINAZIONE STRUMENTALE

Inquinanti organici

§ Tecniche gas-cromatografiche con uso di colonne capillari e rivelatori idonei (ECD, FID, FPD ecc.)

§ Tecniche gas-cromatografiche in gas-massa per i rilevamenti a bassa risoluzione (HRGC-LRMS)

§ Tecniche gas-cromatografiche con gas-massa per i rilevamenti ad alta risoluzione (HRGC-HRMS)

ANALISI CHIMICA DEI TERRENI

† I campioni di laboratorio dovranno essere privi della frazione maggiore di 2 cm (da scartare in campo)

† Le determinazioni analitiche in laboratorio dovranno essere condotte sull'aliquota di granulometria inferiore a 2 mm

† La concentrazione del campione dovrà essere determinata riferendosi alla totalità dei materiali secchi, comprensiva anche dello scheletro

† Le metodologie adottate devono essere ufficialmente riconosciute per garantire l'ottenimento di valori 10 volte inferiori ai valori di concentrazione limite

QUALITÀ DEL DATO

- ◆ Le procedure di controllo qualità (QC) sono necessarie per garantire che i risultati analitici soddisfano i criteri di precisione e accuratezza.
- ◆ Le procedure di controllo qualità includono, generalmente, analisi di bianco e di una matrice di controllo (standard) ogni 10-20 campioni.
- ◆ Per ottenere la precisione delle misure, queste devono essere effettuate almeno in triplo, riportando la deviazione standard ed il coefficiente di variazione.

QUALITÀ DEL DATO

I materiali di riferimento certificati devono essere sempre disponibili e devono essere abitualmente utilizzati

Le funzioni dei materiali di riferimento sono rivolte a:

- calibrazione della strumentazione;
- sviluppo e valutazione dei metodi;
- qualificazione della riferibilità della misura

e più in generale a tutte quelle funzioni che caratterizzano l'attività di Q.A. (Quality Assurance) e Q.C.(Quality Control)

L'uso del materiale di riferimento certificato dà la sicurezza dell'accuratezza e della precisione del dato, poiché questo è accompagnato da un certificato

QUALITÀ DEL DATO

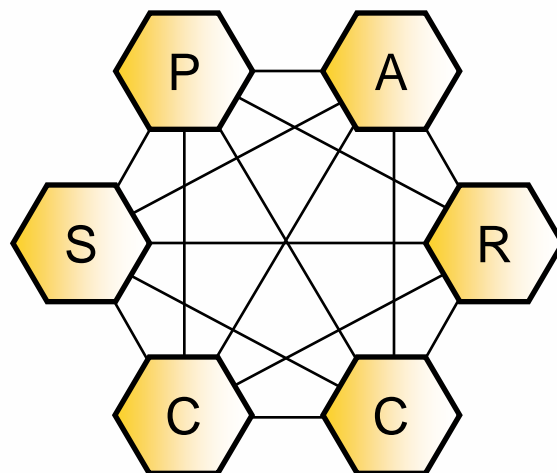
Le risultanze ottenute da analisi chimiche sono spesso la base per decisioni in merito a:

- Problematiche ambientali.
- Problematiche di salute pubblica.
- Valutazione del Rischio igienico-sanitario.
- Problematiche di sicurezza alimentare.
- Problematiche d'interesse legale.

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

Indicatori di Qualità dei Dati (DQIs)

Che cosa sono, e come influiscono?





Indicatori di Qualità dei Dati

- **Gli DQIs sono misure quantitative e qualitative degli attributi principali della qualità**
 - *precisione*
 - *accuratezza (deviazione della misura)*
 - *rappresentatività*
 - *comparabilità*
 - *completezza*
 - *sensibilità*
- **Indicatori Quantitativi**
 - *precisione, deviazione della misura e sensibilità*
- **Indicatori Qualitativi**
 - *rappresentatività, comparabilità, e completezza*



PRECISIONE

- ∅ **La precisione è la misura di accordo fra misure ripetute della stessa proprietà nelle identiche circostanze o in circostanze sostanzialmente simili**
- è un componente dell'incertezza di misura
- Si esprime come range, %RPD o come deviazione standard dei risultati ottenuti
- **Determinazione**
 - Repliche di CRM possono essere utilizzate per la determinazione della precisione di un metodo analitico

ACCURATEZZA

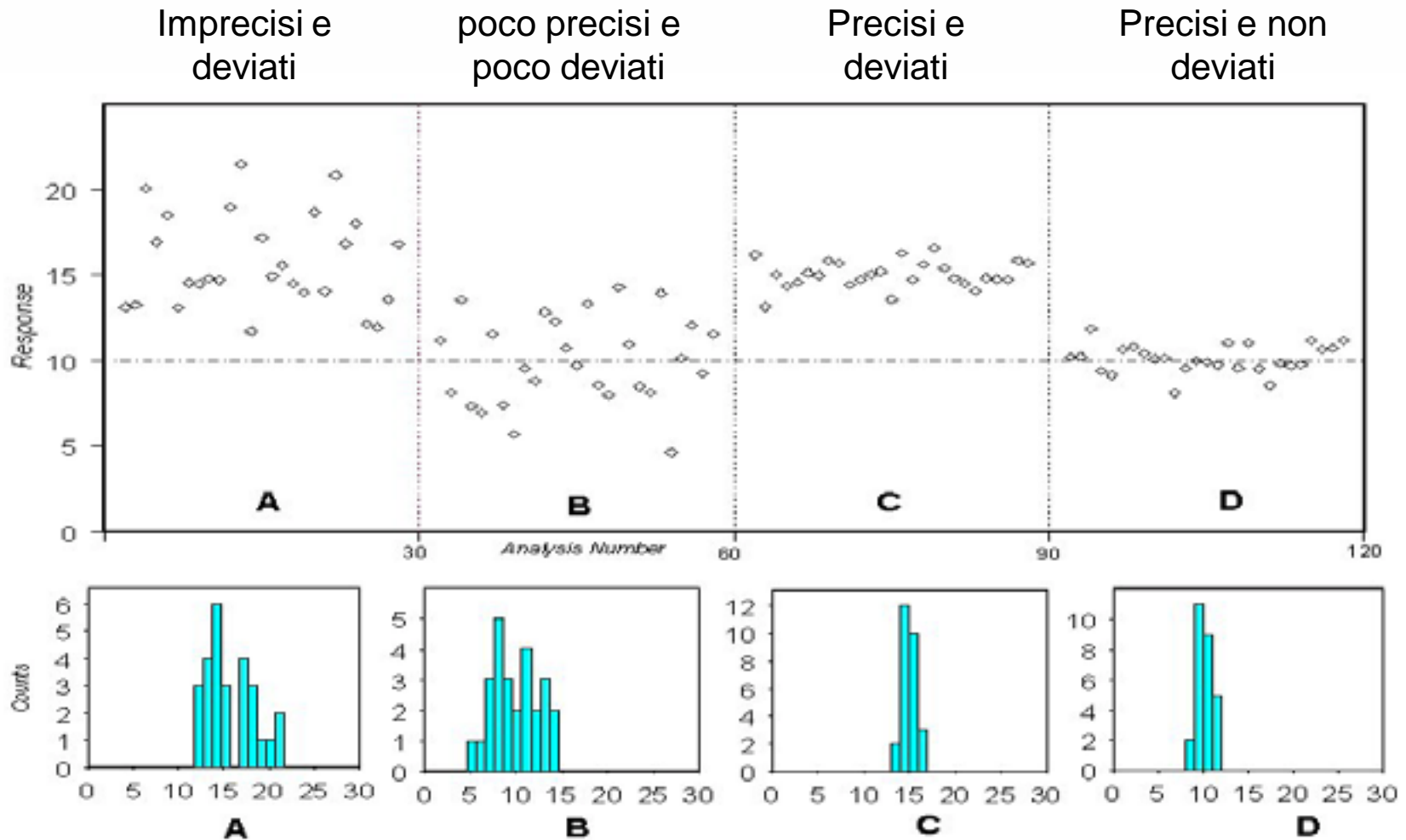
È una misura complessiva della precisione (errori statistici) e del bias (errori sistematici) durante l'esecuzione del metodo

L'accuratezza si compone di precisione e di bias

Deviazione della misura (BIAS)

- Ø Bias è la distorsione sistematica o persistente di un processo di misura che causa l'errore in un'unica direzione
- Ø Il Bias è un indicatore quantitativo della grandezza dell'errore sistematico derivante da diverse cause
- Ø Si esprime come % di recupero

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





SENSIBILITÀ

- **La sensibilità è la possibilità di un metodo o di uno strumento di discriminare fra le risposte di misura**
- **La sensibilità può essere considerata come il limite di rivelabilità**
 - ma questo termine è usato spesso senza definire che cosa si intende (rivelazione o quantificazione minima)
- **DQI la sensibilità descrive la possibilità di misurazione del costituente ai bassi livelli**
 - un livello pratico di quantificazione descrive la capacità di misurare un costituente con la certezza conosciuta

Limite di rivelabilità strumentale

È la minima concentrazione misurata da cui si possa dedurre con ragionevole certezza statistica la presenza dell'analita.

È numericamente uguale a tre volte la deviazione standard del valore medio della soluzione standard dell'analita più prossima al bianco, sottratto del bianco stesso.

Il calcolo deve essere effettuato su almeno dieci repliche di soluzione standard e dieci repliche di bianco.

Il bianco è definito come il procedimento analitico completo, con omissione del campione di prova.

Limite di rivelabilità del metodo

È la minima concentrazione misurata da cui si possa dedurre con ragionevole certezza statistica la presenza dell'analita tenendo conto dell'intera procedura analitica.

È numericamente uguale al limite di rivelabilità strumentale per il fattore di diluizione.

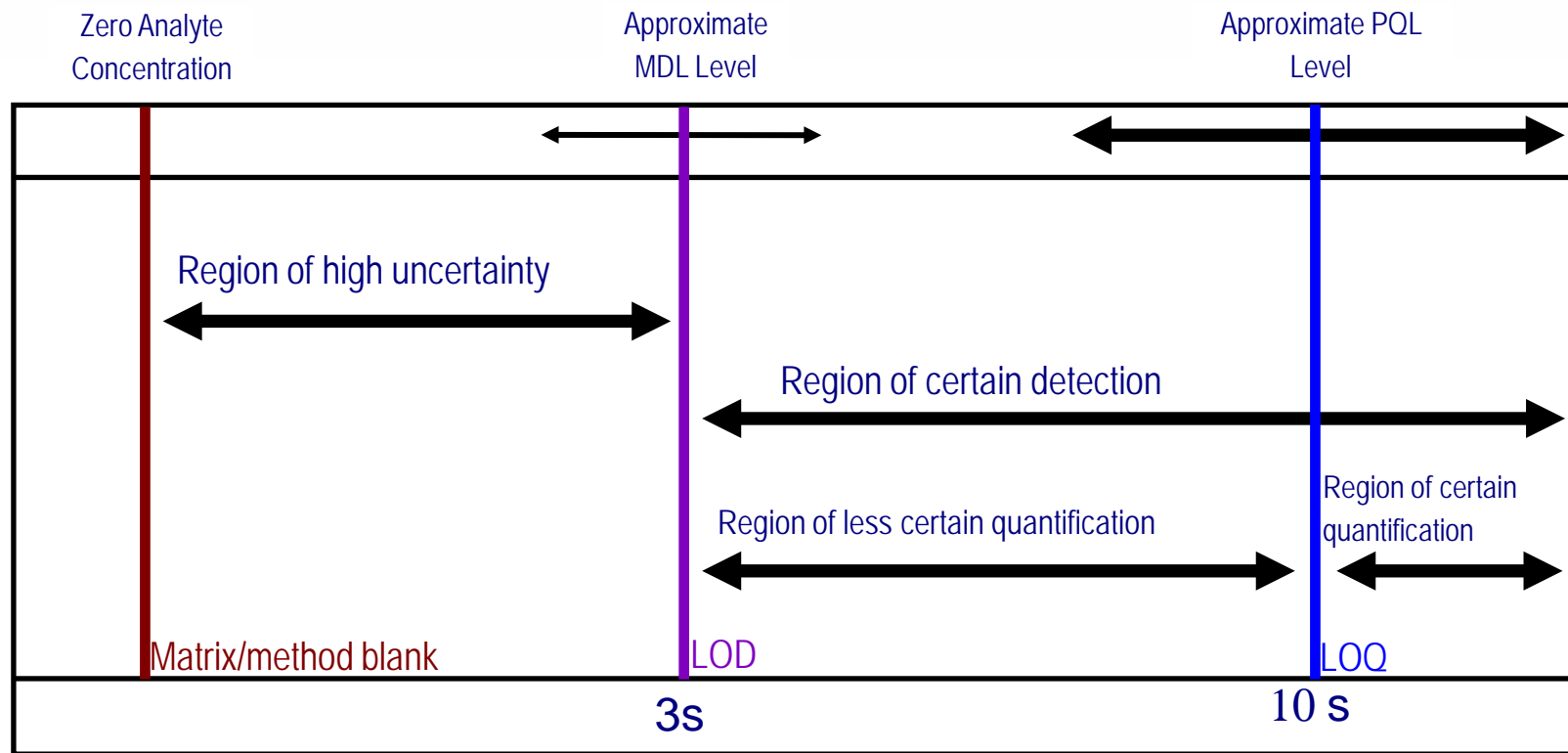
Limite di quantificazione

È il più basso tenore di analita misurabile con ragionevole certezza statistica. Qualora sia l'accuratezza che la precisione siano costanti in un campo di concentrazione intorno al limite di rivelazione.

Il limite di qualificazione sarà numericamente uguale a dieci volte la deviazione standard del valore medio della soluzione standard dell'analita più prossima al bianco, sottratto del bianco stesso.

Il bianco è definito come il procedimento analitico completo, con omissione del campione di prova.

Quality Associated with Calibration Regions



Instrument signal, standard deviation units

LOD = limit of detection
 LOQ = limit of quantitation
 s = population standard deviation



VERIFICA

- q La verifica di dati si riferisce alle procedure necessarie per accertarsi se un insieme di dati sia una riflessione fedele di tutti i processi e le procedure seguite per generare i dati
- q la verifica è un processo di valutazione che richiede l'esame obiettivo della complessità, correttezza e conformità di uno specifico set di dati, rispetto ai metodi, alle procedure e alle condizioni progettuali precedentemente definite

INTEGRITÀ

Y La mancanza di integrità interessa tutte le funzioni dell'interpretazione di dati.

Y La mancanza di integrità include :

- manipolazione delle misure di QC
- la falsificazione dei dati
- manipolazione dei risultati durante l'analisi
- omissione di condurre i punti analitici richiesti
- alterazione delle analisi dei risultati



VALIDAZIONE

E' la conferma che deriva da un controllo dove si evidenzia il raggiungimento di obiettivi specifici richiesti, per un uso predefinito.



Linee Guida :Criteri per la “validazione” dei dati analitici da parte degli Enti di controllo.

Istituto Superiore di Sanità nota del 01/04/2004

<http://www.iss.it/binary/suol/cont/LineeGuida.1208525500.pdf>



Validazione

- 2) Condivisione da parte dell'Arpa competente e di tutti i "soggetti" che debbono eseguire la caratterizzazione e la bonifica del sito, del piano di cui al punto precedente

- 3) Effettuare un controllo delle operazioni di campionamento al fine anche di verificare che quanto contenuto nel piano, di cui al punto 1) venga rigorosamente attuato;

Validazione

- 4) Confronto delle metodiche analitiche adottate dal laboratorio dell'Ente di controllo e dal laboratorio utilizzato dal soggetto che ha l'onere della bonifica. Inoltre quest'ultimo laboratorio dovrà fornire tutte le informazioni necessarie al fine della verifica della "qualità" dei dati analitici prodotti utilizzo di carte di controllo, utilizzo di materiali di riferimento certificati per la convalida dei metodi.

Validazione

- 5) Confronto tra tutti i laboratori coinvolti, tramite l'analisi prioritariamente di materiali di riferimento certificati, ove disponibili, o in seconda istanza di soluzioni a titolo noto degli inquinanti in studio più significativi o come ultima opzione di campioni reali, preparati dal laboratorio che ha l'onere della bonifica. Il confronto avverrà per i parametri ritenuti da ARPA maggiormente significativi per il sito in esame.

Validazione

- 7) Confronto, utilizzando anche test statistici, dei risultati analitici di cui al punto 6) precedente, ottenuti sia dal laboratorio dell' Ente di controllo che dal laboratorio del soggetto bonificatore, al fine di valutare eventuali sottostime o soprastime da parte dei laboratori coinvolti.