

Dal campionamento alla stima della sua incertezza

Francesco Pellegrino e Domenico Lavieri

ITT "16 agosto 1860" di Corleto Perticara (PZ)

e-mail: pellefra87@gmail.com; lavieridomenico@tiscali.it

Abstract. This work deals with the PNRR project "campionamento delle matrici ambientali", within we particularly focused on soil and surface water. For these matrices we studied sampling method and procedure for pH analysis. For soil matrix, the sampling uncertainty was estimated using the ANOVA method.

Keywords: campionamento; suoli; acque; errore; incertezza di campionamento

1. Introduzione

Gli studenti del triennio degli istituti tecnici a indirizzo chimica, materiali e biotecnologie, frequentanti in particolare il quarto ed il quinto anno, una volta acquisiti i rudimenti delle analisi chimiche dovrebbero iniziare a sviluppare consapevolezza sugli aspetti ambientali, legati soprattutto al territorio. A tale scopo, per gli studenti frequentanti il quarto anno, nel nostro Istituto Omnicomprensivo "16 agosto 1860", ITT indirizzo: chimica, materiali e biotecnologie, nell'ambito del progetto PNRR inerente ai percorsi formativi e laboratoriali co-curricolari "Non uno di meno", sono stati attivati dei percorsi formativi riguardanti aspetti di carattere ambientale.

L'iter analitico, che normalmente si adopera in un laboratorio di analisi ambientali, sia in accreditamento ACCREDIA [1] (secondo la normativa specifica UNI EN ISO/IEC 17025:2018) sia non sottoposto ad accreditamento, si compone di varie fasi, come mostrato nella Figura 1. Fasi di un'analisi. Tali fasi comprendono il campionamento, il trasporto dei campioni al laboratorio tra una fase e un'altra, il pretrattamento del campione, la fase analitica e la redazione del Rapporto di Prova, contenente i risultati analitici.

Il pretrattamento rappresenta la fase in cui il campione viene manipolato, mediante tecniche specifiche, al fine di ottenerlo nella forma opportuna in modo da poter effettuare l'analisi strumentale. D'altro canto, la fase analitica vera e propria viene condotta utilizzando sia strumentazioni semplici, quali ad esempio pH-metri e conduttimetri, sia strumentazioni più complesse, quali HPLC, IC, GC, ICP e varie tecniche microscopiche.

Mentre per le fasi di pretrattamento e di analisi si pone grande attenzione per assicurare il minimo errore e fornire, quindi, un risultato analitico quanto più accurato possibile, le fasi di campionamento e trasporto di campioni sono spesso trascurate. Di contro, come riportato dalla letteratura tecnica, in particolare nel manuale APAT IRSA CNR 29 2003 [2], è proprio la fase di campionamento a fornire il maggior "peso" nella determinazione dell'incertezza di misura, diventando la fase più delicata da svolgere con maggiore attenzione, al fine di evitare che arrivi in laboratorio un campione poco rappresentativo.

Durante il percorso PNRR, abbiamo affrontato con gli studenti partecipanti una panoramica sulle legislazioni relative al campionamento delle diverse matrici ambientali, esaminando gli aspetti inerenti ai limiti di legge per le matrici suolo, acque [3] e aria ambiente outdoor [4].

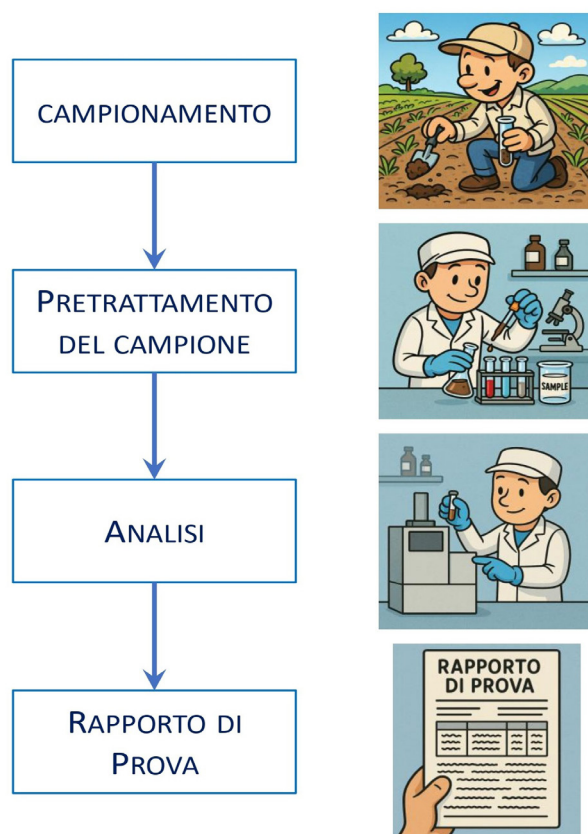


Figura 1. Fasi di un'analisi

Durante il progetto, oltre a illustrare le varie procedure per le diverse matrici ambientali, è stato effettuato un campionamento vero e proprio e, per quanto concerne la matrice suolo, è stato condotto uno studio sull'incertezza di campionamento.

2. Impostazione del lavoro

Gli studenti sono stati divisi in tre gruppi: campionatori, addetti alla preparativa e addetti all'analisi. Le operazioni sono state differenti a seconda del parametro e della matrice trattata: per le acque superficiali è stato scelto come parametro da analizzare la determinazione dei solidi totali, per i suoli il pH.

Per quanto riguarda i terreni, gli addetti al campionamento si sono occupati di eseguire le operazioni di setacciatura, quartatura e prelievo del campione, gli addetti alla preparativa hanno effettuato il test di cessione e successiva filtrazione, mentre gli addetti alla fase analitica si sono presi cura dell'analisi del pH mediante pH-metro, previa taratura dello strumento.

Per quanto riguarda le analisi dei Composti Organici Volatili (VOC) e dei solidi sospesi totali nelle acque superficiali, gli addetti al campionamento hanno lavorato nel laboratorio didattico dell'Istituto, simulando tutti i passaggi che avrebbero svolto in un ambiente di campionamento reale. In particolare, hanno prelevato il liquido con una vial da 40 mL, prestando particolare attenzione a evitare la formazione di bolle d'aria nel contenitore. Per quanto riguarda i solidi sospesi i campionatori hanno riempito una bottiglia da 1 L con il campione.

Gli addetti alla preparativa hanno eseguito le filtrazioni sui campioni per i solidi sospesi; infine, gli addetti alle analisi hanno effettuato le pesate dei filtri prima e dopo la filtrazione.

Nelle sezioni seguenti vengono illustrate con maggiore dettaglio i vari compiti svolti.

3. Matrice suoli

3.1 Campionamento

Il campione di circa 10 kg, prelevato nel territorio comunale di Corleto Perticara (PZ) e portato da uno studente in una busta di teflon scura, è stato steso in laboratorio su un telo in modo tale da formare un cerchio. Successivamente il cerchio è stato diviso in quattro parti congruenti (quattro settori circolari) e sono state scartati i due settori circolari opposti, riportati in grigio nella Figura 2 di sinistra. Gli altri due settori circolari sono stati riuniti e rimescolati; quindi, si è ripetuta nuovamente l'operazione, come indicato nella Figura 2 del centro. L'insieme di tali operazioni è definita operazione di quartatura. Alla fine delle operazioni di quartatura è rimasto un campione di circa 2,5 kg, mostrato a destra nella Figura 2, dal quale sono state prelevate piccole quantità con una paletta di plastica che sono state poste in una vaschetta, facendole passare attraverso un setaccio con maglie di 2 cm per eliminare lo "scheletro". Il passante di circa 0,5 kg, avente granulometria inferiore ai 2 cm, costituisce il campione sul quale effettuare la preparativa.

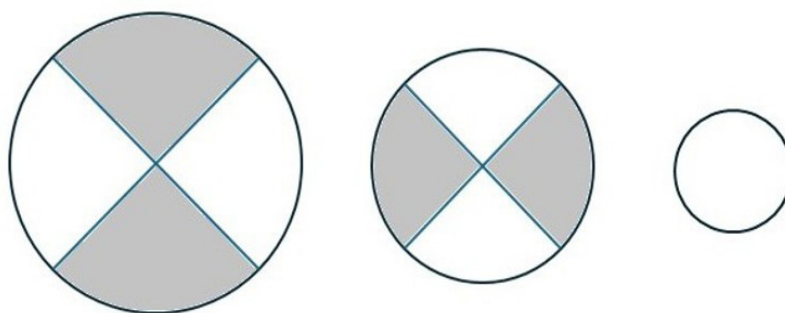


Figura 2. Schema delle operazioni di quartatura

3.2 Preparativa

La preparativa del campione è stata effettuata innanzitutto mescolando il campione, stendendolo su di una vaschetta di plastica e prelevando con un cucchiaino piccole quantità da punti casuali lungo l'area della vaschetta. Qui gli studenti hanno sperimentato due metodiche:

- la metodica presente nel metodo III.1 del D.M. 13 settembre 1999 (Approvazione dei Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo)
- la metodica estratta dalla norma UNI EN 12457-2:2004 (Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi)

Per la prima metodica sono stati pesati 4 g di campione in un becher da 250 mL e sono stati aggiunti 100 g di acqua distillata, al fine di mantenere un rapporto di 1:25. Dopo l'aggiunta di un magnetino la soluzione è stata lasciata sotto agitazione per circa 2 ore (Figura 3). Trascorso tale tempo, si è aspettato per alcuni minuti affinché la soluzione sedimentasse ed è stato misurato il pH del surnatante.

Per la seconda metodica, invece, sono state prelevati 100 g di campione, posti in una bottiglia di HDPE con aggiunta di 1 L di acqua distillata al fine di ottenere un rapporto campione acqua pari a 1:10. La soluzione ottenuta è stata agitata di tanto in tanto e lasciata sedimentare una notte. Il giorno seguente è stata filtrata attraverso carta da filtro ed è stata effettuata la misura del pH.



Figura 3. Fasi della preparazione dei terreni

3.3 Analisi

La fase di analisi vera e propria è stata preceduta dalla taratura del pH-metro. Per la precisione è stato utilizzato un pH-metro mediante sonda combinata della Methrom HI11310 e la taratura è stata effettuata utilizzando 3 soluzioni standard:

- a) Soluzione pH 4,01 (HI7004L/C della HANNA instruments®)
- b) Soluzione pH 7,01 (HI7007L/C della HANNA instruments®)
- c) Soluzione pH 10,01 (HI7010L/C della HANNA instruments®)

Da tali soluzioni è stata ricavata la funzione di taratura dello strumento utilizzando l'approccio metrologico. A tal proposito, per ogni soluzione sono state eseguite 10 letture e sono state determinate le deviazioni standard, ottenendo per ogni soluzione l'incertezza di lettura.

4. Matrice acque superficiali

4.1 Campionamento

Il campionamento delle acque superficiali è stato simulato in laboratorio prendendo un campione reale prelevato sul territorio dai docenti, rispettando le specifiche norme tecniche. Gli studenti addetti al campionamento hanno simulato la preparazione delle aliquote connesse all'analisi dei VOC, utilizzando vial da 40 mL con tappo forabile, comunemente utilizzati nei laboratori di analisi ambientali, e la preparazione di aliquote utilizzabili per la determinazione dei solidi sospesi totali mediante l'uso di bottiglie in HDPE da 500 mL.

4.2 Preparativa

La preparativa del campione è quella riportata nel manuale APAT IRSA CNR 29 2003 n. 2090 metodo B: solidi sospesi totali [5]. Con il termine solidi sospesi totali sono indicate le sostanze solide indissolte nei campioni di acque, trattenute da una membrana con opportuna porosità.

La metodica prevede la filtrazione sottovuoto del campione attraverso un filtro con porosità di circa $0.45\mu\text{m}$ e determinazione dei solidi per via gravimetrica, dopo essiccamento del filtro a una temperatura di $103-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ fino a peso costante.

Gli studenti addetti alla preparativa si sono occupati di effettuare la filtrazione delle aliquote di acqua sui filtri pesati dagli addetti all'analisi. Per prima cosa è stato lavato il filtro con circa 30 mL di acqua distillata, al fine di farlo aderire perfettamente all'imbuto Buchner, e poi è stato filtrato un volume di acqua pari a 500 mL. Il filtro è stato lavato con altri 10 mL di acqua distillata fino a completa filtrazione. Successivamente è stato posto nuovamente in stufa termostata e lasciato una notte ad una temperatura di $103-105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3 Analisi

Lo studente addetto all'analisi come prima cosa pone in stufa il filtro non utilizzato su un vetrino da orologio pulito per circa 20 minuti e, successivamente, in essiccatore per 30 minuti, annotando il peso, al fine di eliminare l'umidità residua dal materiale e stabilizzare il più possibile il peso. Tale filtro viene poi utilizzato dall'addetto alla preparativa che esegue la filtrazione.

La fase di analisi vera e propria, invece, è stata condotta prelevando il filtro dalla stufa, ponendolo in essiccatore per circa 30 minuti, pesandolo una prima volta e riponendolo in essiccatore per circa 15 minuti. Tale operazione è stata ripetuta una seconda volta al fine di assicurare il completo raffreddamento del filtro per evitare eccessive oscillazioni di peso.

5. Elaborazione dei dati

Per quanto riguarda il campione di acque superficiali i pesi dei filtri e i volumi di campione utilizzati sono riportati nella Tabella 1. Dati e risultati dei solidi totali sospesi.

Tabella 1. Dati e risultati dei solidi totali sospesi

<i>Campione 1</i>		<i>Campione 2</i>	
Peso filtro (g)	0,0052	Peso filtro (g)	0,0055
Peso filtro + residuo (g)	0,0075	Peso filtro + residuo (g)	0,0077
Volume filtrato (L)	0,500	Volume filtrato (L)	0,500
Solidi Totali Sospesi (mg/L)	4,6	Solidi Totali Sospesi (mg/L)	4,4

La formula utilizzata per il calcolo dei Solidi Totali Sospesi è:

$$\text{Solidi Totali Sospesi (mg/L)} = \frac{(M_1 - M_0) 1000}{V}$$

dove M_1 ed M_0 sono rispettivamente i pesi dei filtri in grammi dopo e prima la filtrazione e V è il volume in L della soluzione sottoposta a filtrazione.

Chiaramente il valore leggermente diverso è dovuto al fatto che ci sia una leggera differenza sulla quarta cifra decimale.

Per quanto riguarda il campione di suolo, per prima cosa, è stata determinata la retta di taratura del pH-metro utilizzato, data dalla funzione:

$$y = -0,0005x + 0,0142$$

Al fine di ottenere dati per effettuare una valutazione statistica e determinare l'incertezza di campionamento dei due studenti campionatori, sono state eseguite 5 letture di pH. Tale numero non è sufficiente al fine di effettuare un'analisi statistica rigorosa, come riportato dai manuali EURACHEM [6], tuttavia sufficiente per ottenere quantomeno una stima dell'incertezza.

L'approccio scelto è quello del metodo ANOVA, utilizzando l'applicativo Excel dal sito della Royal Society of Chemistry [7].

Tale approccio prevede che un medesimo campione sia campionato da due campionatori diversi e analizzato due volte da due tecnici analisti. In questo modo si ottengono quattro set di dati, come mostrato nella Figura 4.

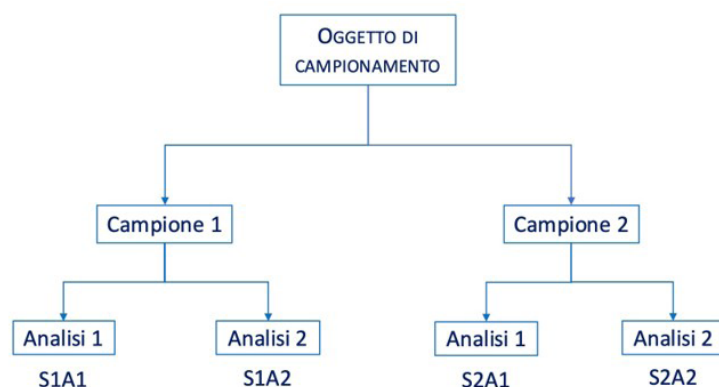


Figura 4. Schema per la stima dell'incertezza di campionamento: S1A1 = campione 1 – analista 1; S1A2 = campione 1 – analista 2; S2A1 = campione 2 – analista 1; S2A2 = campione 2 – analista 2

Le misure effettuate sul surnatante per i campioni di terreno trattati utilizzando la metodica del DM del 13 settembre 1999 hanno fornito i valori mostrati nella Tabella 2, mentre i dati relativi alla seconda metodica, estrapolata dalla normativa UNI relativa ai test di cessione, sono riportati nella Tabella 3.

Tabella 2. Valori di pH con il metodo DM99

<i>n</i>	<i>S1A1</i>	<i>S1A2</i>	<i>S2A1</i>	<i>S2A2</i>
1	8,09	8,07	8,11	8,13
2	8,1	8,09	8,09	8,11
3	8,08	8,07	8,11	8,09
4	8,1	8,06	8,12	8,11
5	8,09	8,07	8,12	8,11

Tabella 3. Valori di pH con il metodo estratto dall'UNI 12457-2

<i>n</i>	<i>S1A1</i>	<i>S1A2</i>	<i>S2A1</i>	<i>S2A2</i>
1	8,18	8,15	8,17	8,18
2	8,17	8,14	8,18	8,18
3	8,18	8,16	8,19	8,17
4	8,16	8,16	8,17	8,19
5	8,16	8,15	8,17	8,17

Da questo set di dati è stato possibile calcolare la deviazione standard associata alla misura di una popolazione “finita” S_{meas} . Il contributo a questo valore è dato dalla componente del campionamento $S_{sampling}$ e dalla componente strumentale $S_{analytical}$:

$$s_{meas} = \sqrt{s_{sampling}^2 + s_{analytical}^2}$$

Moltiplicando questo valore per un fattore di copertura pari a 2 e per un livello di fiducia del 95%, si ottiene l'incertezza estesa U , come mostrato nell'equazione sotto riportata:

$$U = 2s_{meas}$$

Questa equazione, in forma percentuale, diventa:

$$U' = 100 \frac{2s_{meas}}{\bar{x}}$$

dove \bar{x} rappresenta il valor medio.

6. Discussione dei risultati

Per quanto riguarda il metodo del DM 13/09/99, i dati relativi al metodo ANOVA sono riportati nella Tabella 4.

Tabella 4. Risultati ANOVA sui dati con il metodo DM 13/09/99

Numero oggetti = 5 Media = 8,096 Scarto tipo totale = 0,0238				
	<i>Tra oggetti</i>	<i>Campionamento</i>	<i>Analisi</i>	<i>Misura</i>
Scarto tipo	–	0,019	0,014	0,0238
Incertezza estesa relativa	–	0,48	0,35	0,59

Mentre i dati relativi al metodo ANOVA ottenuti dal metodo estrapolato dalla metodica UNI EN 12457-2:2004 “Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi” sono riportati nella Tabella 5.

Tabella 5. Risultati ANOVA sui dati con il metodo estrapolato dalla norma UNI 12457-2:200

Numero oggetti = 5 Media = 8,169 Scarto tipo totale = 0,015				
	<i>Tra oggetti</i>	<i>Campionamento</i>	<i>Analisi</i>	<i>Misura</i>
Scarto tipo	–	0,00806	0,01269	0,015
Incertezza estesa relativa	–	0,20	0,31	0,37

Come si può facilmente osservare utilizzando il metodo DM 13/09/99, metodo ufficiale per la determinazione del grado di reazione (pH), i valori misurati sono leggermente inferiori rispetto a quelli estrapolati dalla norma per l'analisi dell'eluato da test di cessione. Questa variazione può essere dovuta a due fattori distinti. Il primo è il tempo di contatto tra eluente e campione; infatti, nella prima metodica è di circa 2 ore, mentre nella seconda è di 10 ore. Il secondo fattore è l'agitazione; infatti, mentre nella prima metodica è prevista un'agitazione minima con agitatore magnetico, nella seconda è prevista un'agitazione più vigorosa con un mescolatore rotativo.

Un altro dato osservabile è la stima dell'incertezza di campionamento. Nel metodo ufficiale per i terreni il contributo dell'incertezza di campionamento stimato, in termini di incertezza estesa relativa, è di 0,48, quella dell'analisi è 0,35. Invece, dal confronto dei parametri per la seconda metodica esaminata, si ottiene che il contributo della fase analitica è maggiore rispetto a quello del campionamento; infatti, in termini di incertezza estesa relativa, il contributo del campionamento è 0,20 mentre quello dell'analisi è 0,31.

Questi valori sono giustificabili considerando che il campionamento è stato il medesimo per entrambe le metodiche analitiche, mentre le fasi di pretrattamento e analisi si sono differenziate: nel caso della prima metodica, il metodo è stato seguito con rigore, mentre per quanto riguarda la seconda metodica, a causa della mancanza di un mescolatore rotativo, è stata effettuata un'agitazione meno vigorosa rispetto a quella richiesta.

7. Conclusioni

Con tale approccio, oltre a far acquisire agli studenti partecipanti le competenze da un punto di vista trasversale e aver mostrato alcuni degli sbocchi professionali che il mondo della chimica offre, sono state svolte alcune delle operazioni pratiche normalmente effettuate nei laboratori che operano in campo ambientale. L'acquisizione delle nozioni da parte degli studenti è stata testata di volta in volta mediante dialoghi costruttivi, ponendoci non come docenti ma come "committenti" e facendoli sentire tecnici di laboratorio. In tali circostanze sono stati posti davanti a problemi di carattere reale, cogliendo le difficoltà che si possono incontrare in campo e che possono essere affrontate e gestite con un approccio pratico alla disciplina. L'entusiasmo mostrato dagli studenti è stato rilevato sia nella viva partecipazione, sia nel fatto che i risultati ottenuti sono stati tali da indicare che le varie operazioni sono state condotte con un'efficienza straordinaria.

Riferimenti bibliografici

- [1] ACCREDIA Ente italiano di Accreditamento: <https://www.accredia.it/>.
- [2] APAT IRSA CNR, Manuali e linee guida 29/2003, *Metodi Analitici per le Acque*, ISBN 88-448-0083-7.
- [3] Decreto Legislativo del 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale" (Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14-04-2006 - Supplemento Ordinario n. 96): <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/gu/2006/04/14/88/so/96/sg/pdf>.
- [4] Decreto Legislativo del 13 agosto 2010, n. 155, "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa", (Gazzetta Ufficiale n. 216 del 15-09-2010 - Supplemento Ordinario n. 217): <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/gu/2010/09/15/216/so/217/sg/pdf>.
- [5] APAT IRSA CNR, Manuali e linee guida 29/2003, *Metodi Analitici per le Acque*, Vol. 2090, p.164-166.
- [6] Rapporto ISTISAN 22/39, Guida Eurachem/CITAC, *Incetezza di misura dovuta al campionamento Guida ai metodi e agli approcci*, **2019**, seconda edizione.
- [7] Royal Society of Chemistry: <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/join-scientific-networks/subject-communities/analytical-science-community/amc/software/>.