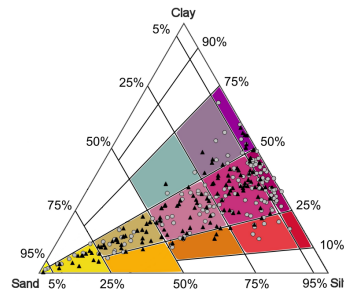




ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



Risultati del 1st Inter-calibration Exercise for Grain Size Analyses in Sediments (IEGAS)



Dr Gabriele Matteucci



Organized by



Università Ca' Foscari
Venezia



Istituto di Ricerca
Gruppo C.S.A



CNR – ISMAR
Venezia

Scientific coordinator

Prof. E. Molinaroli
Università Cà Foscari Venezia
Dipartimento di Scienze Ambientali
molinaro@unive.it
Phone and Fax: +39 041 2348583

Technical coordinator



ARPA Emilia-Romagna
SO Daphne

Dr. G. Matteucci
EMC Innovation Lab
gmatteucci@emcinnovation.it
Phone +39 0541 1835510
Fax +39 0541 1835512
Mobile +39 335 7566 556



CNR – IAMC
Oristano

Sponsored by



ISPRA
Roma



Technical-scientific committee

G. De Falco (CNR-IAMC, Oristano)

C.R. Ferrari (ARPA-ER, Cesenatico)

S. Guerzoni (CNR-ISMAR, Venice)

G. Matteucci (Gruppo C.S.A. Rimini)

E. Molinaroli (University Cà Foscari Venice)

E. Romano (ISPRA – Roma)

T. Thornton (Chairman ASTM Subcommittee E29.02)

Scientific Coordinator

E. Molinaroli

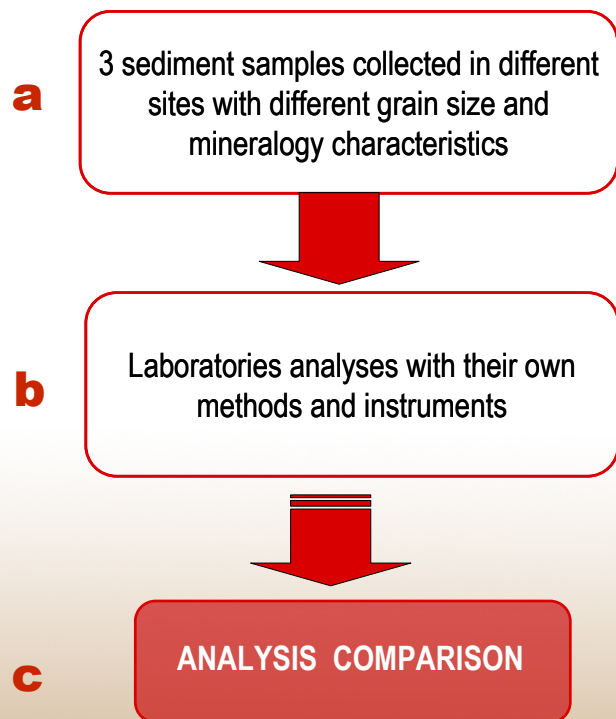
Technical Coordinator

G. Matteucci

OBIETTIVI DELL'INTERCALIBRAZIONE

- Coinvolgimento di laboratori analisi dei Centri di Ricerca, Università, Enti Pubblici e Società Private.
- Analisi di campioni di sedimenti reali (marini, lagunari e di fiume) con differenti caratteristiche granulometriche e mineralogiche.
- Confronto di dati provenienti da differenti strumenti, metodi analitici e laboratori

Esercizio 1



L'Esercizio 1 era indirizzato a tutti i laboratori che utilizzavano comunemente le determinazioni granulometriche per studi ambientali.

Tre campioni di sedimento con differenti caratteristiche granulometriche e mineralogiche sono stati trattati con H_2O_2 ed inviati ai laboratori coinvolti nell'esercizio di intercalibrazione per essere **analizzati con i propri strumenti e protocolli analitici**.

3 sediment samples collected in different sites with different grain size and mineralogical characteristics

Samples are sieved at:

63 μm

20 μm

250 μm

Analysis of
fraction
> 63 μm

Analysis of
fraction
< 63 μm

Analysis of
fraction
< 20 μm

Analysis of
fraction
< 250 μm

sieve
methods

with / without
ultrasonic
treatment

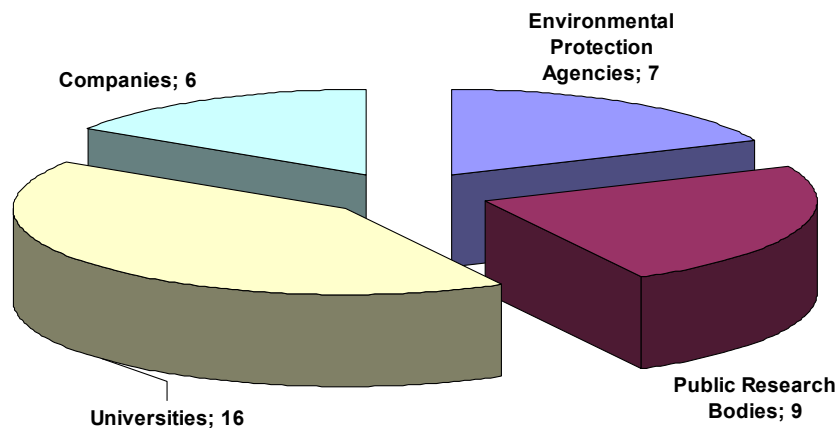
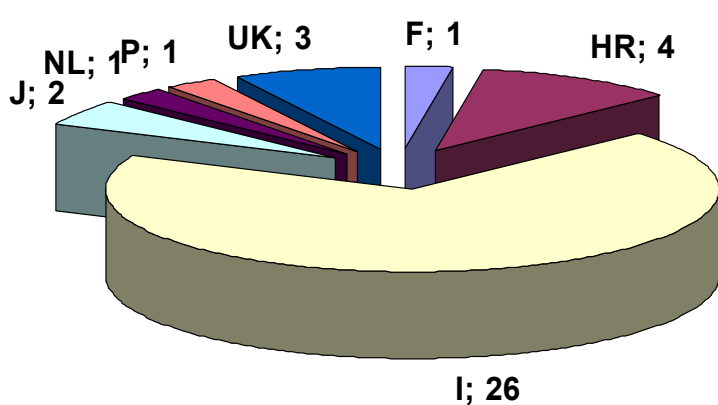
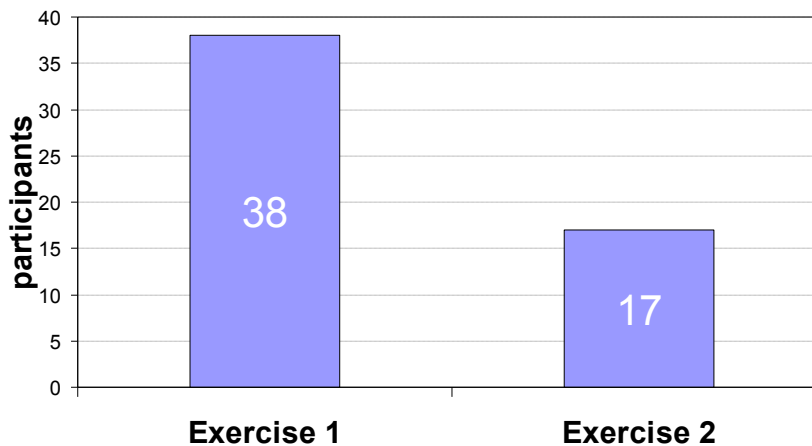
ANALYSIS COMPARISON

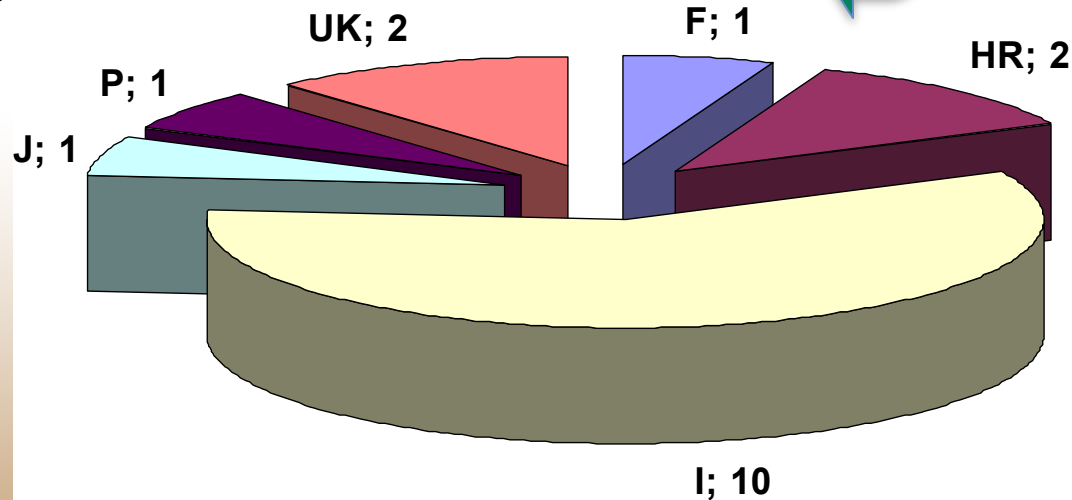
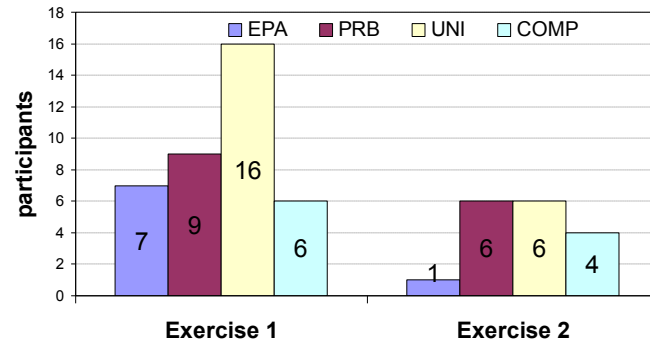
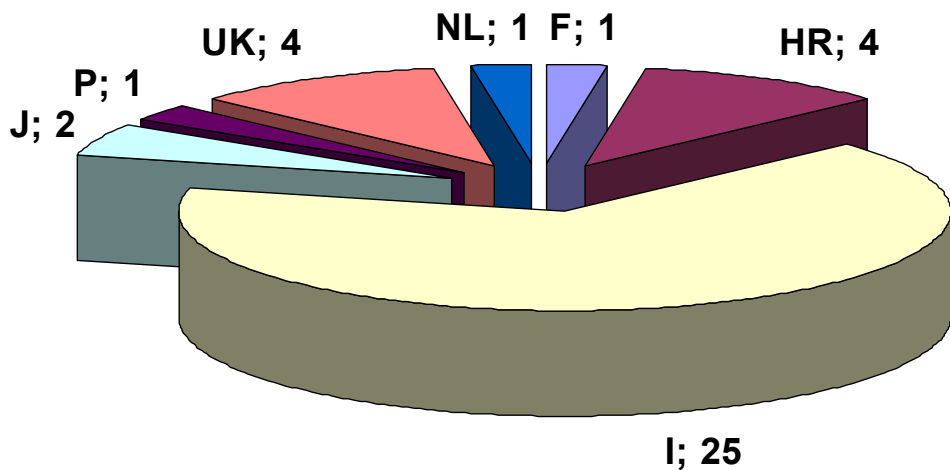
Esercizio 2

L'Esercizio 2 era indirizzato a ricercatori e tecnici specializzati in studi sedimentologici.

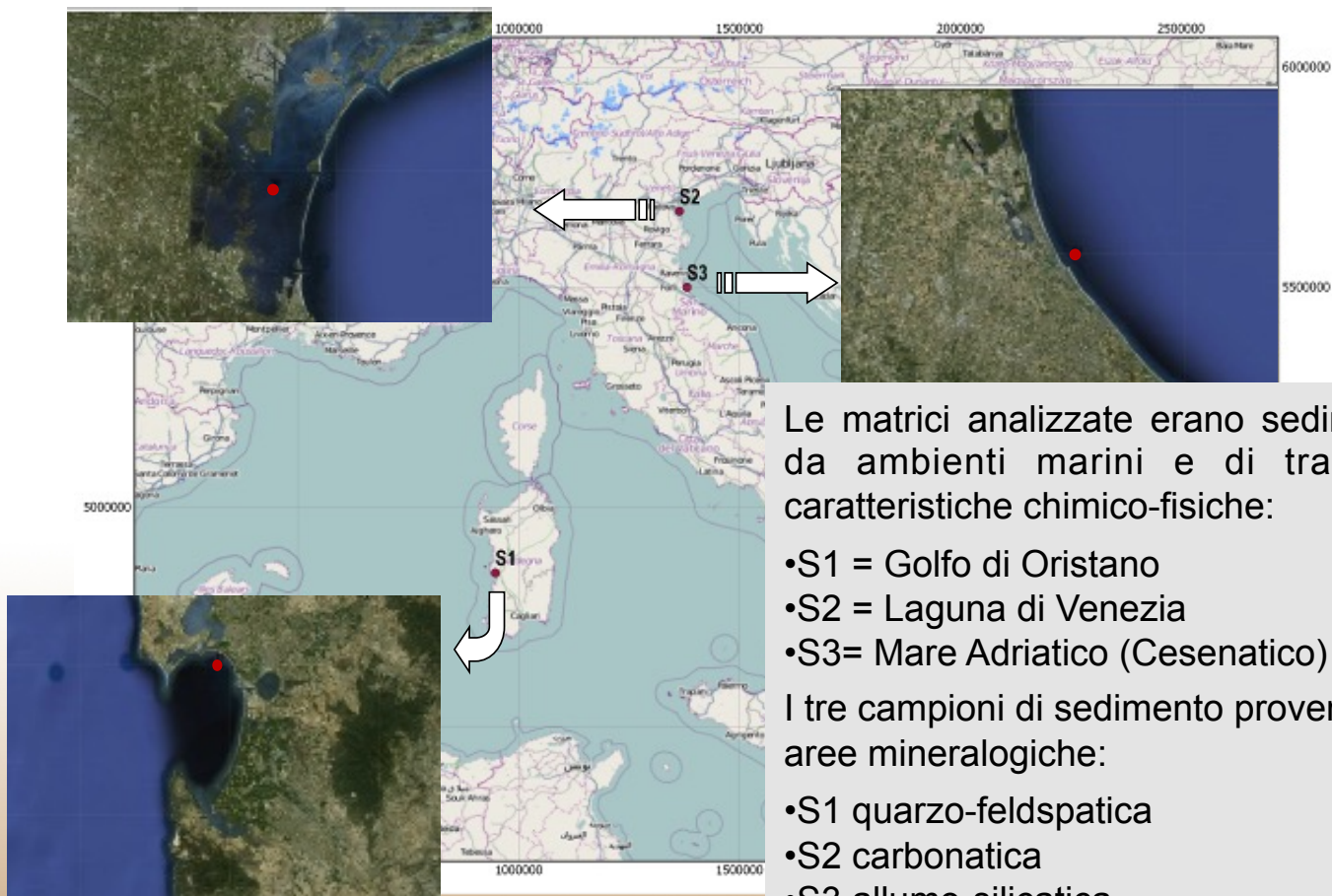
Tre campioni di sedimento sono stati prelevati in siti differenti, con differenti caratteristiche mineralogiche e differenti contenuti percentuali di sabbia/limo/argilla e sono stati inviati ai laboratori coinvolti nell'esercizio di intercalibrazione per essere **suddivisi nelle varie classi granulometriche ed analizzati con vari metodi.**

I laboratori partecipanti





I campioni



Le matrici analizzate erano sedimenti naturali provenienti da ambienti marini e di transizione con differenti caratteristiche chimico-fisiche:

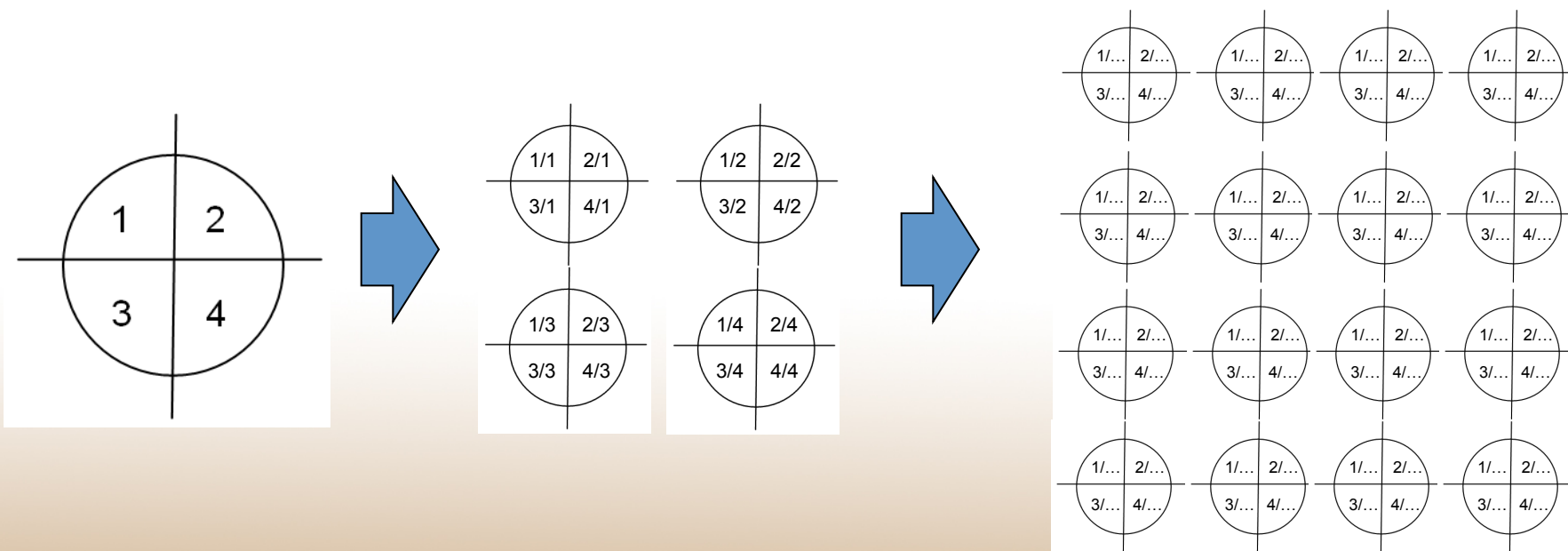
- S1 = Golfo di Oristano
- S2 = Laguna di Venezia
- S3= Mare Adriatico (Cesenatico)

I tre campioni di sedimento provenivano da tre differenti aree mineralogiche:

- S1 quarzo-feldspatica
- S2 carbonatica
- S3 allumo-silicatica

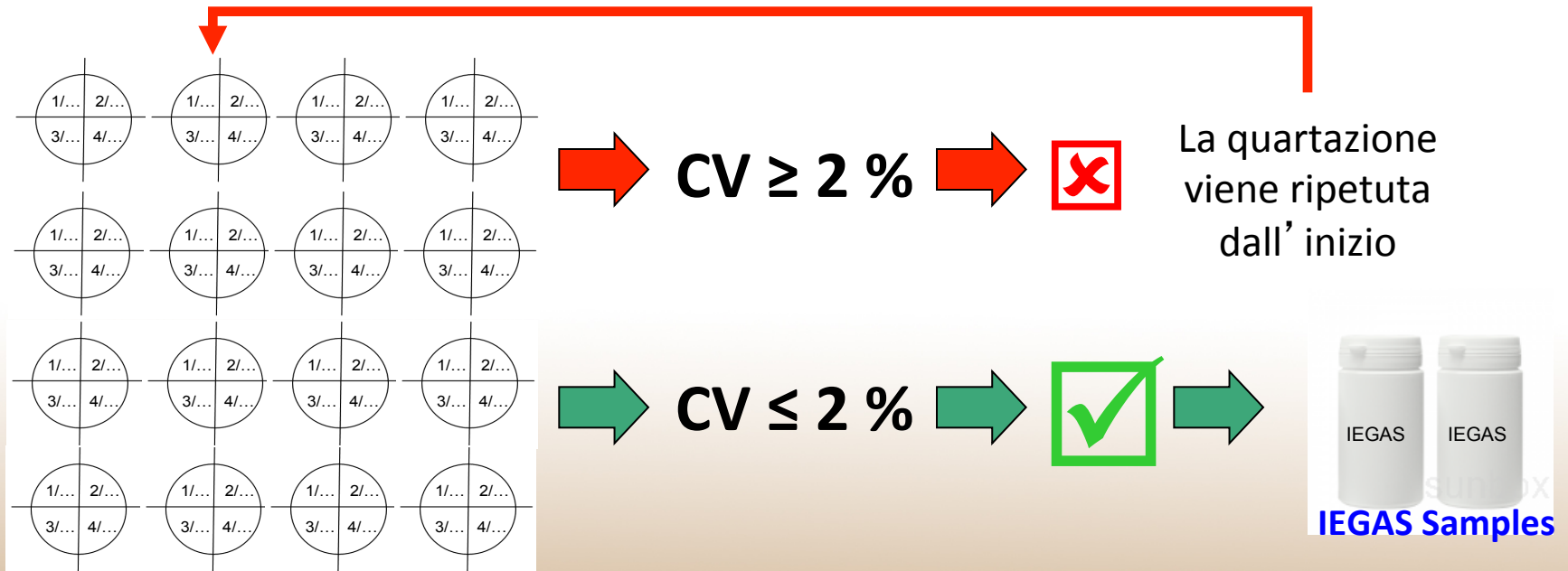
Preparazione dei campioni

il campione è stato omogeneizzato, trattato con H_2O_2 e diviso in 4 parti. Ogni $\frac{1}{4}$ è stato diviso a sua volta, fino ad ottenere la quantità desiderata per la suddivisione in aliquote mediante un quartatore (RETSCH Sample Divider).



Analisi delle Aliquote

Le aliquote così suddivise sono state analizzate per verificare la variabilità fra lotti. Sono stati presi almeno 20 aliquote di lotti diversi di ciascun campione e analizzati con almeno 2 tecniche di misura.



$CV = \text{Coefficiente di Variazione} = \sigma / \text{media} \cdot 100$

Numero di laboratori che hanno fornito informazioni suddivisi per classi tessiturali (Esercizio 1)

EXERCISE 1				
Sample	Sand and mud	Sand, mud, silt and clay	Sand, sand fractions and mud	All fractions
S1	37	26	31	23
S2	38	31	31	27
S3	38	31	31	27

Numero di laboratori che hanno fornito informazioni suddivisi per classi tessiturali (Esercizio 2)

EXERCISE 2							
Sample	>63 μm	<63 μm with ultrasonic treatment	<63 μm without ultrasonic treatment	<22.5 μm with ultrasonic treatment	<22.5 μm without ultrasonic treatment	<250 μm with ultrasonic treatment	<250 μm without ultrasonic treatment
S1	17	15	17	10	11	11	12
S2	17	15	17	13	13	13	14
S3	17	15	17	13	13	13	14

Tipi di strumenti

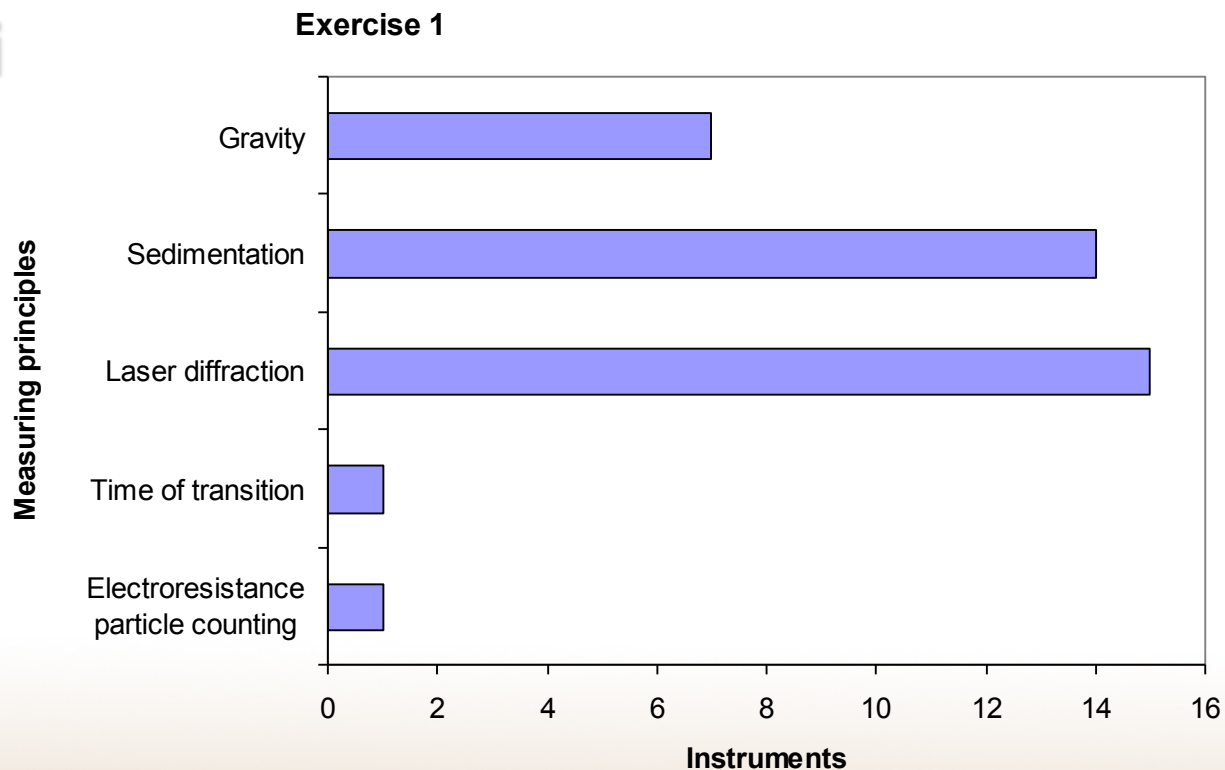
Gli strumenti per la determinazione della distribuzione granulometrica testati durante l'**Esercizio 1** sono stati:

- Setaccio (“Giuliani”, ASTM, Endecotts, Shaker Analysette 3, Retsch AS 200),
- Sedigrafo (Mod. 5100 and 5120),
- Idrometro,
- Granulometro (Mod. Helos, TDF Midel),
- Coulter LS (Mod. 230 and 13320),
- Malvern Mastersizer (Mod. 1000 and 2000 S, Micro),
- Micromeritics Digisizer,
- LISST 100X,
- Galai CIS-1
- Coulter Counter

Tipi di strumenti

In sintesi, gli strumenti utilizzavano cinque diversi principi di misura:

1. gravità,
2. sedimentazione,
3. diffrazione laser,
4. tempo di transizione
5. conteggio delle particelle mediante elettroresistenza.



Il Setaccio utilizza la gravità, l'Idrometro ed il Sedigrafo la sedimentazione, granulometro, Coulter LS, Malvern Mastersize, Spettrometro, Micromeritics Digisizer e LISST 100X la diffrazione laser. Il Galai utilizza il tempo di transizione ed il Coulter Counter il conteggio delle particelle mediante elettroresistenza

Tipi di strumenti

Gli strumenti per la determinazione della distribuzione granulometrica testati durante l'**Esercizio 2** sono stati:

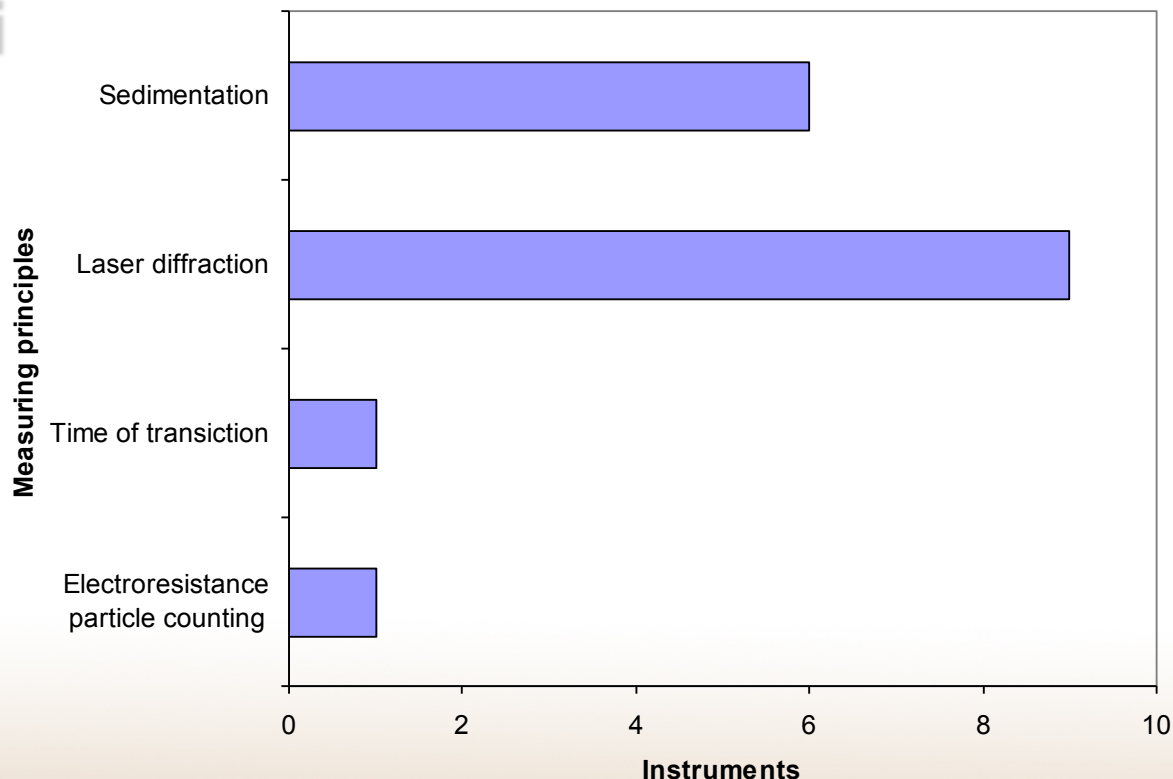
- Sedigrafo III (Mod. 5100 and 5120),
- Coulter LS (Mod. 230 and 13320),
- Granulometro (Mod. Helos/kf),
- Malvern Mastersizer (Mod. 1000 and 2000 S, Micro),
- Galai CIS-1
- Coulter Counter

Tipi di strumenti

In sintesi, gli strumenti utilizzavano quattro diversi principi di misura:

1. sedimentazione,
2. diffrazione laser,
3. tempo di transizione
4. conteggio delle particelle mediante elettroresistenza.

Exercise 2



Il Sedigrafo utilizza la sedimentazione, Granulometro, Coulter LS, Malvern Mastersize e Spettrometro la diffrazione laser. Il Galai utilizza il tempo di transizione ed il Coulter Counter il conteggio delle particelle mediante elettroresistenza

Valutazione della prestazione dei laboratori

Negli studi di intercalibrazione è diffuso l'utilizzo della media dei valori ottenuti da tutti i laboratori come valore di riferimento stimato. Nel 1st IEGAS, vista la probabile presenza di outliers, invece di scartare i valori è stata utilizzata una stima robusta, data dalla mediana dei dati (Analytical Methods Committee, 1989):

$$\text{reference value} = \text{median}_i y_i$$

Nel 1st IEGAS lo z-score è stato calcolato mediante la formula:

$$z_k = \frac{y_k - \text{median}_i y_i}{1.486 \times \text{MAD}}$$

dove y_k è il risultato normalizzato ottenuto dal laboratorio k .

Come misura della variabilità è stata utilizzata la stima robusta data dalla Mean Absolute Deviation (MAD):

$$\text{MAD} = \text{median}_i (|y_i - \text{median}_j(y_j)|),$$

corretta con il fattore di scala 1.486 per essere coerente con la distribuzione normale

Valutazione della prestazione dei laboratori

La performance dei laboratori è stata considerata accettabile (**'S-Satisfactory'**) quando lo z-score era inferiore o uguale a 2.

La misura è stata considerata discutibile (**'Q-Questionable'**) quando il valore era superiore a 2 ed inferiore a 3,

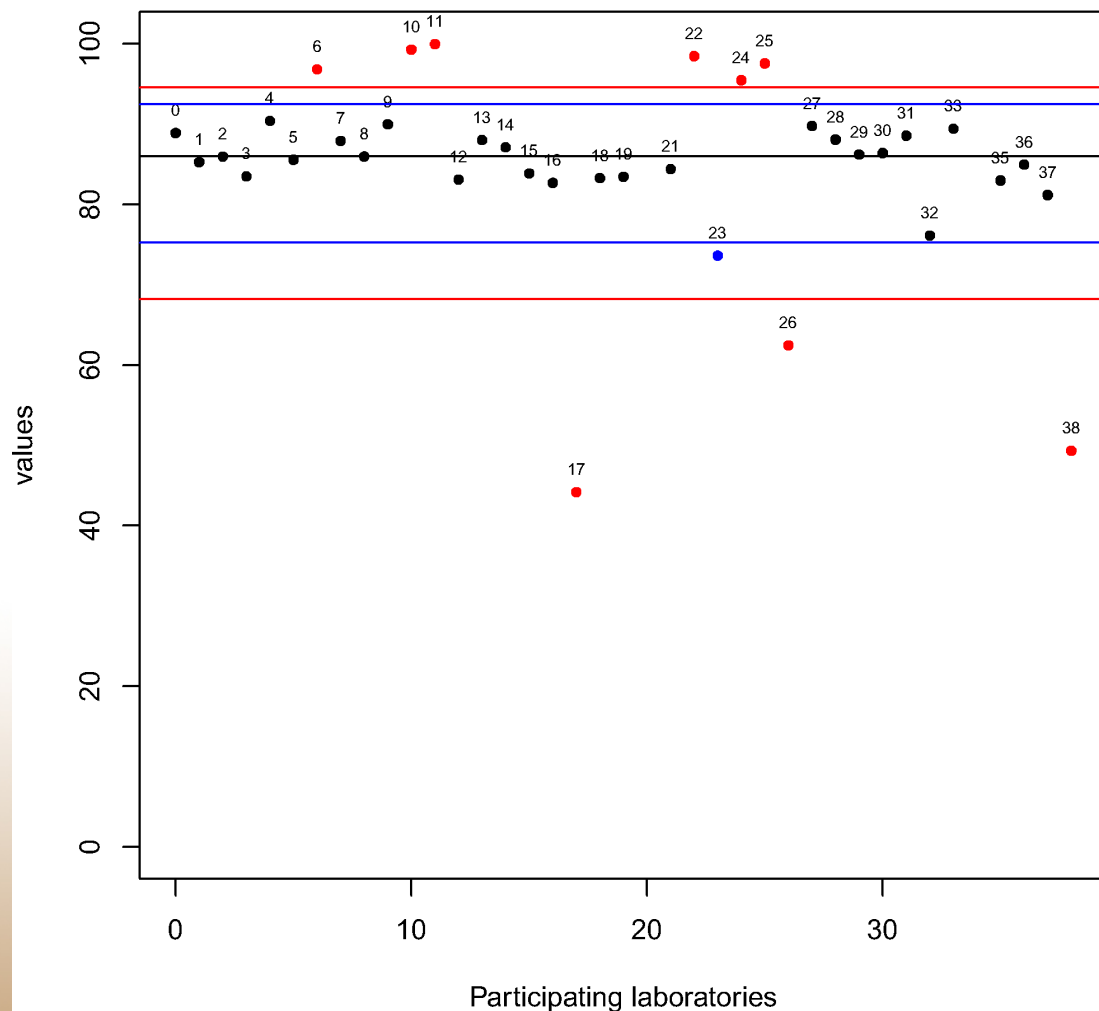
insoddisfacente (**'U-Unsatisfactory'**) quando il valore era superiore a 3.

1 sand

Risultati dell'**Esercizio 1** (%)

Le linee blu corrispondono a $\pm 2 * z$ -score e le linee rosse a $\pm 3 * z$ -score.

- i punti neri rappresentano i risultati classificati 'S',
- i punti blu quelli classificati 'Q'
- i punti rossi i risultati classificati 'U'.

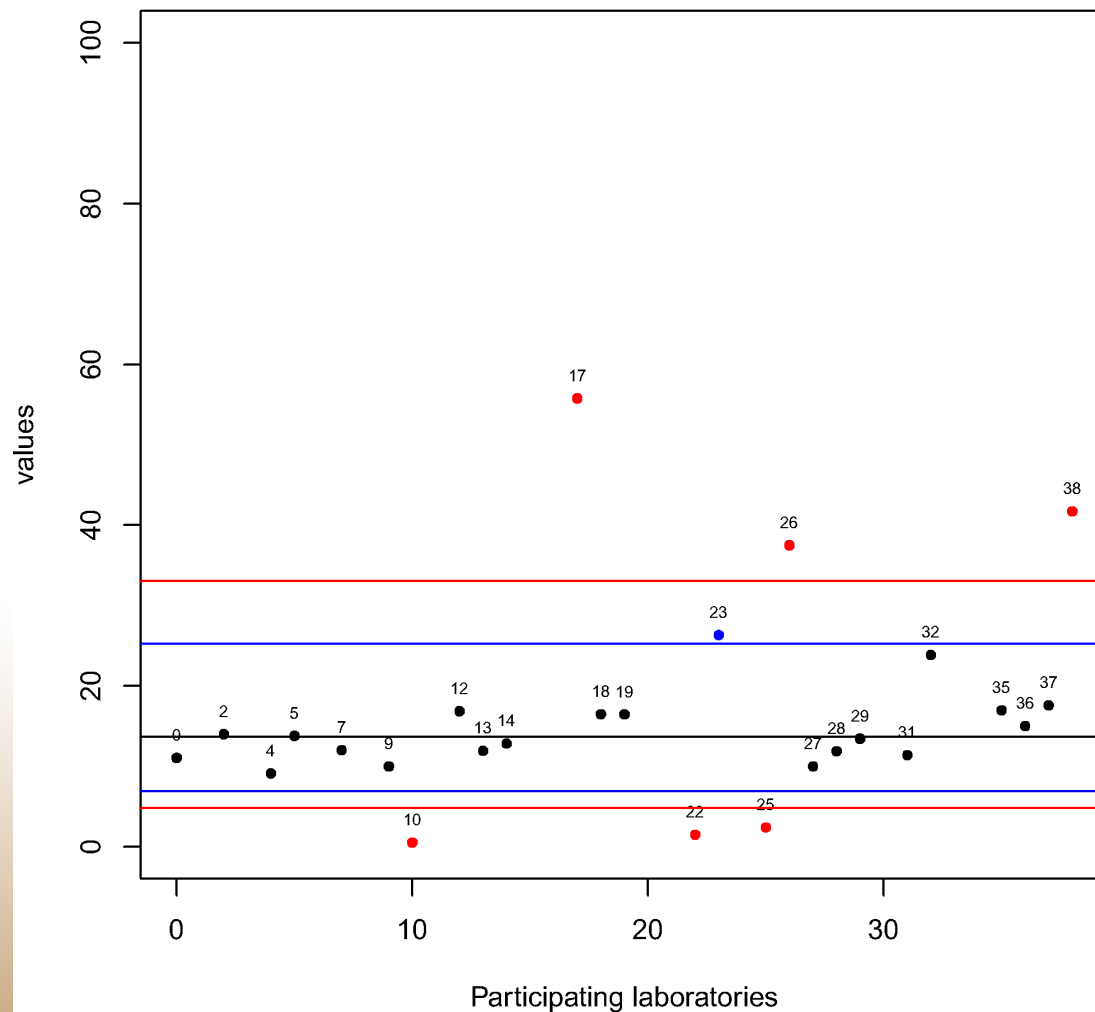


1 mud

Risultati dell'Esercizio 1 (%)

Le linee blu corrispondono a $\pm 2 * z$ -score e le linee rosse a $\pm 3 * z$ -score.

- i punti neri rappresentano i risultati classificati 'S',
- i punti blu quelli classificati 'Q'
- i punti rossi i risultati classificati 'U'.

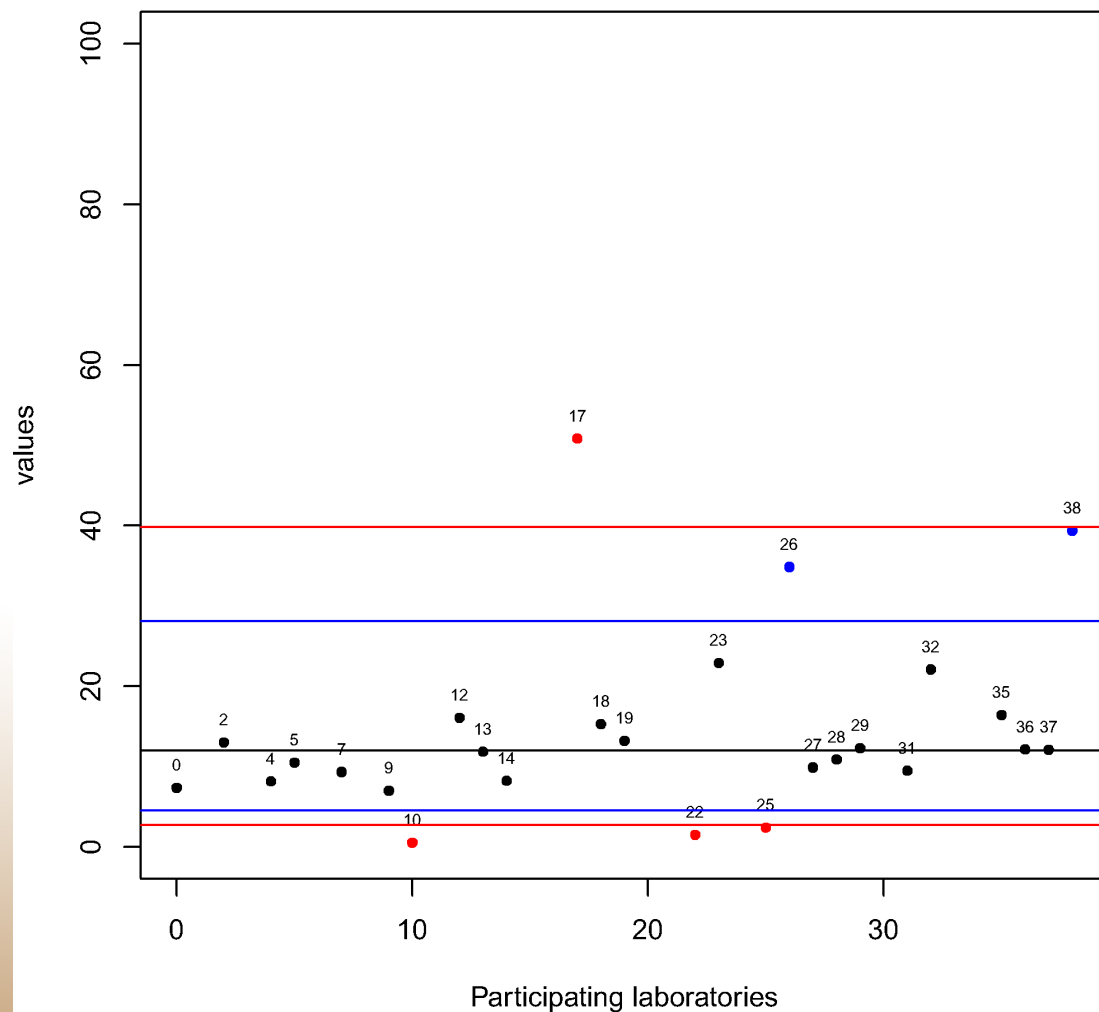


1 silt

Risultati dell'Esercizio 1 (%)

Le linee blu corrispondono a $\pm 2 * z$ -score e le linee rosse a $\pm 3 * z$ -score.

- i punti neri rappresentano i risultati classificati 'S',
- i punti blu quelli classificati 'Q'
- i punti rossi i risultati classificati 'U'.

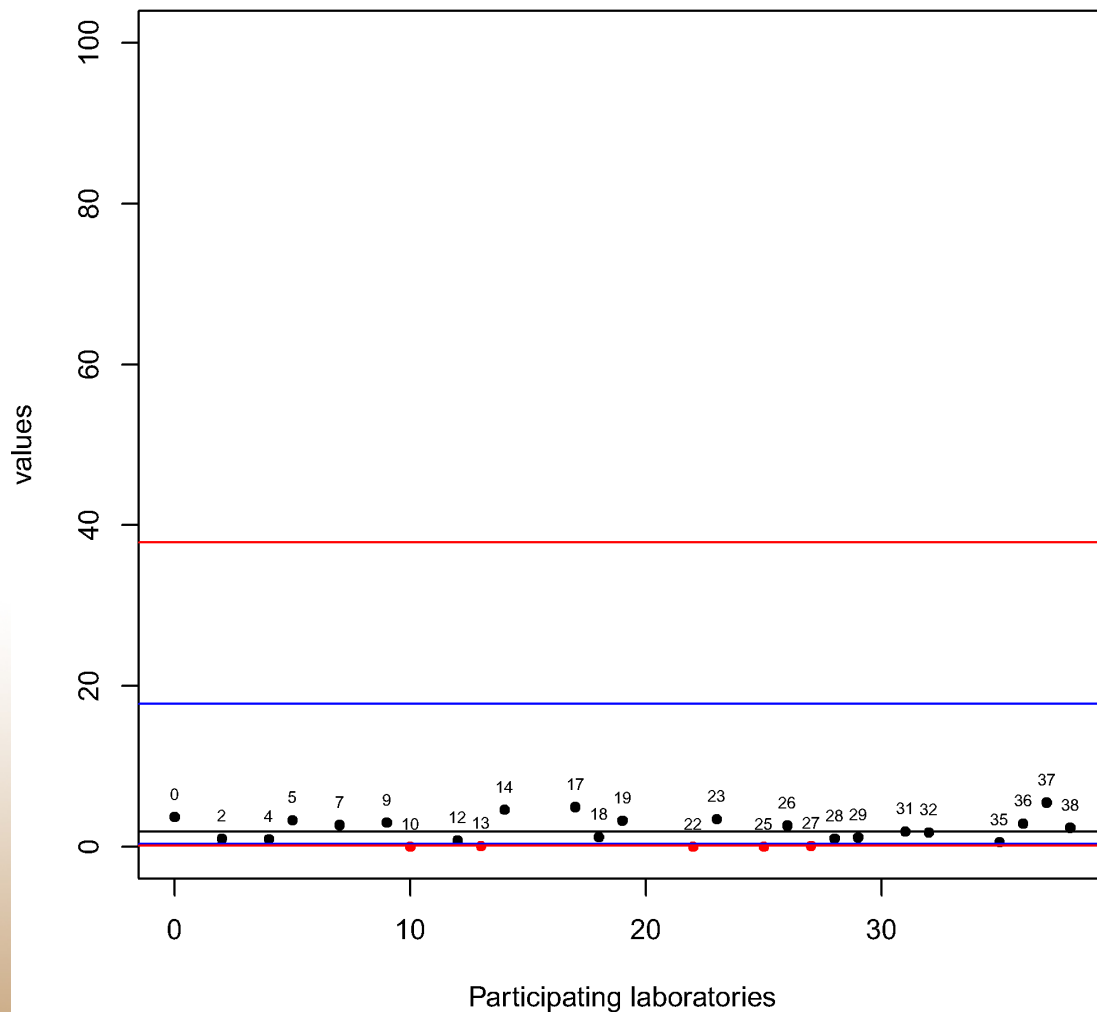


1 clay

Risultati dell'Esercizio 1 (%)

Le linee blu corrispondono a $\pm 2 * z$ -score e le linee rosse a $\pm 3 * z$ -score.

- i punti neri rappresentano i risultati classificati 'S',
- i punti blu quelli classificati 'Q'
- i punti rossi i risultati classificati 'U'.

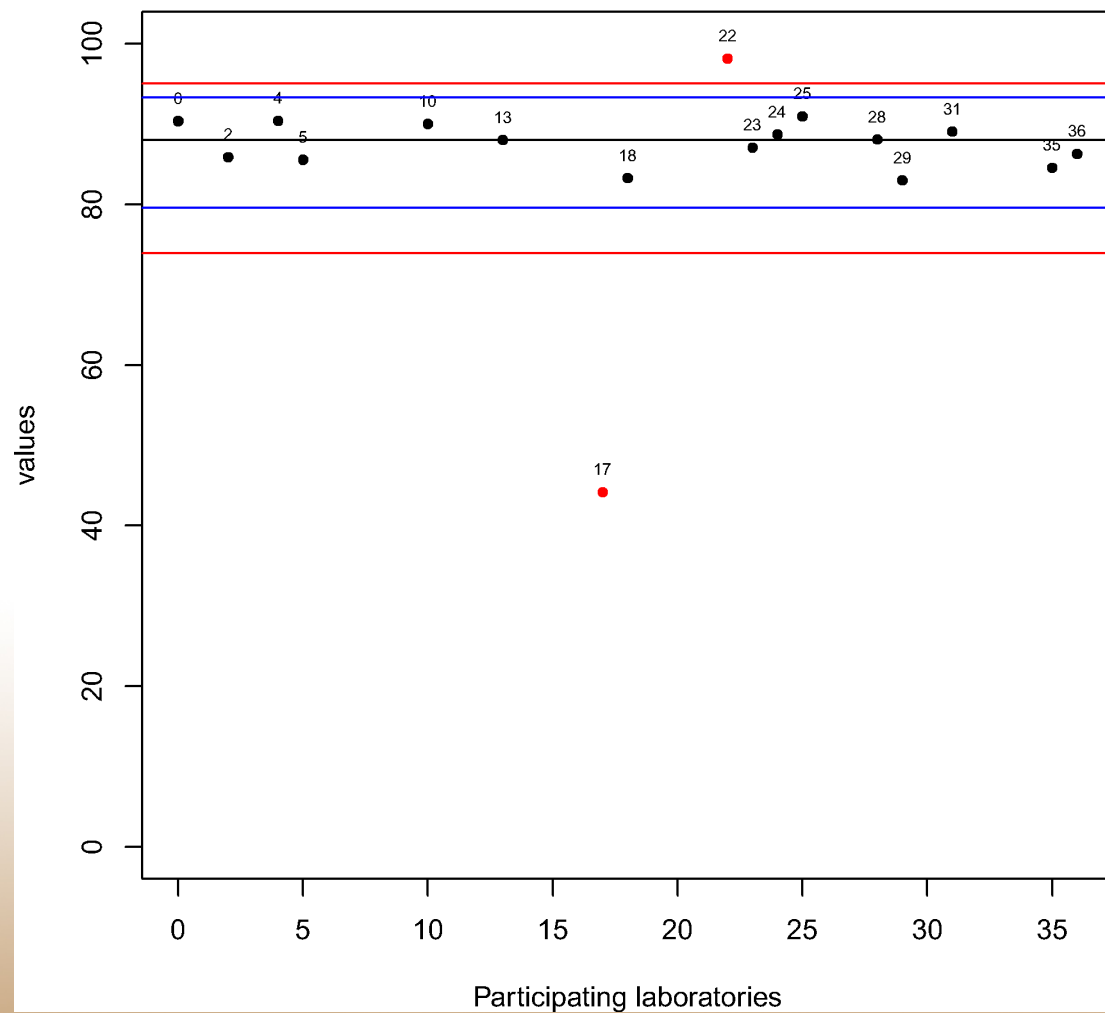


Sample S1

Risultati dell'**Esercizio 2** -
Frazione >63 µm (%).

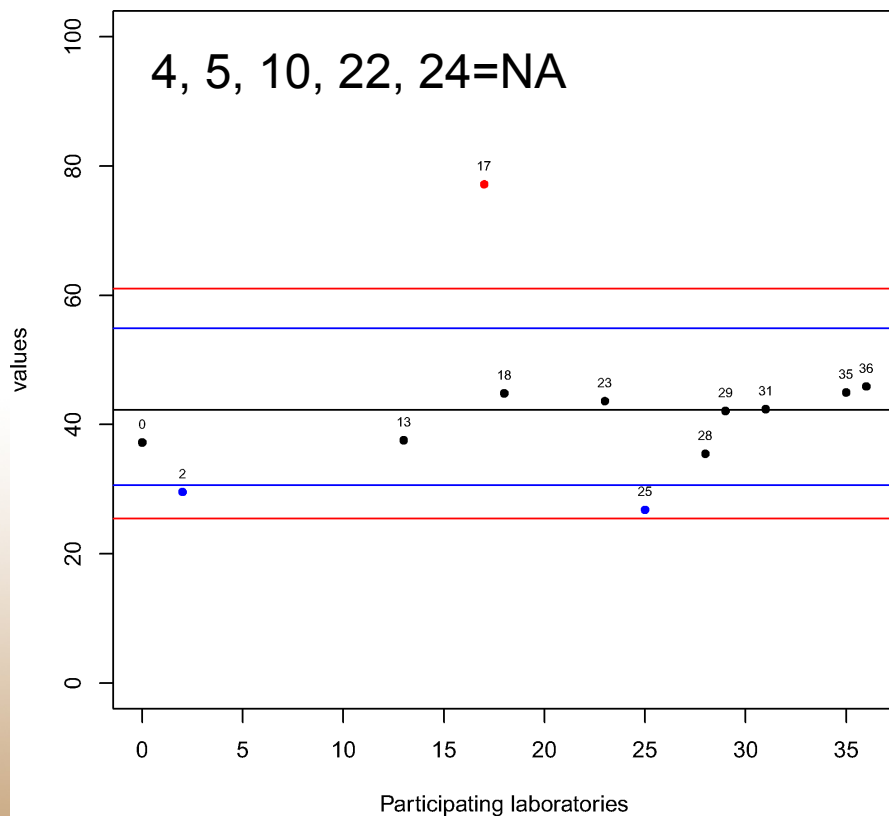
Le linee blu corrispondono a $\pm 2 * z$ -score e le linee rosse a $\pm 3 * z$ -score.

- i punti neri rappresentano i risultati classificati 'S',
- i punti blu quelli classificati 'Q'
- i punti rossi i risultati classificati 'U'.

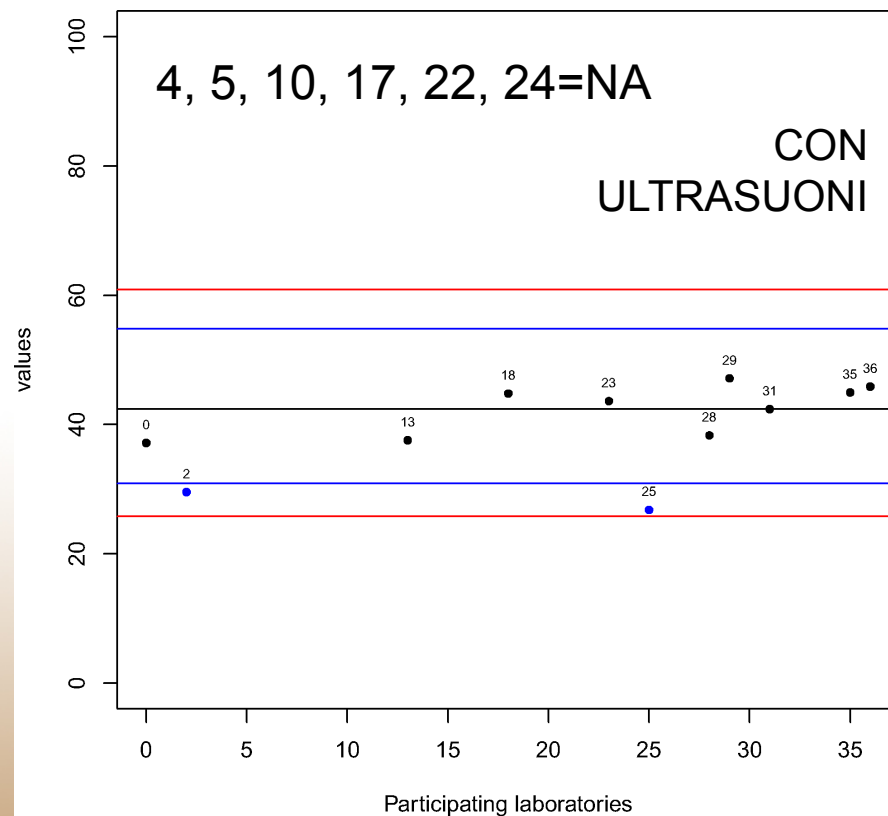


Risultati dell'**Esercizio 2 (%) - Frazione <250 µm senza e con trattamento con ultrasuoni (%)**. Le linee blu corrispondono a $\pm 2 * z$ -score e le linee rosse a $\pm 3 * z$ -score. i punti neri rappresentano i risultati classificati 'S', i punti blu quelli classificati 'Q', i punti rossi quelli classificati 'U'.

Sample S1

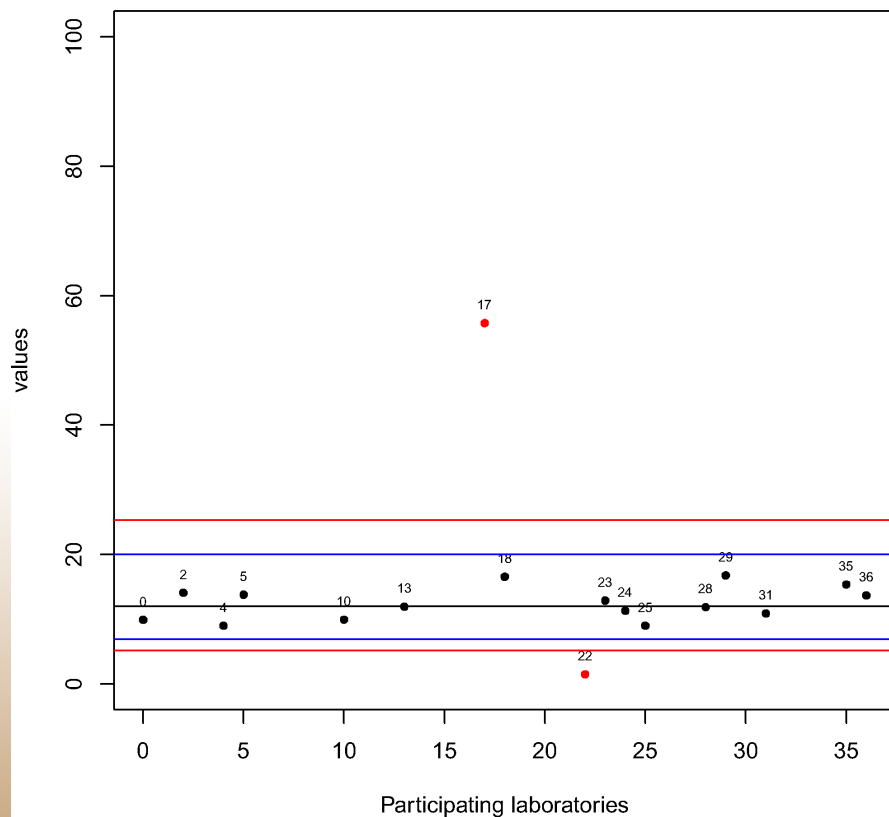


Sample S1

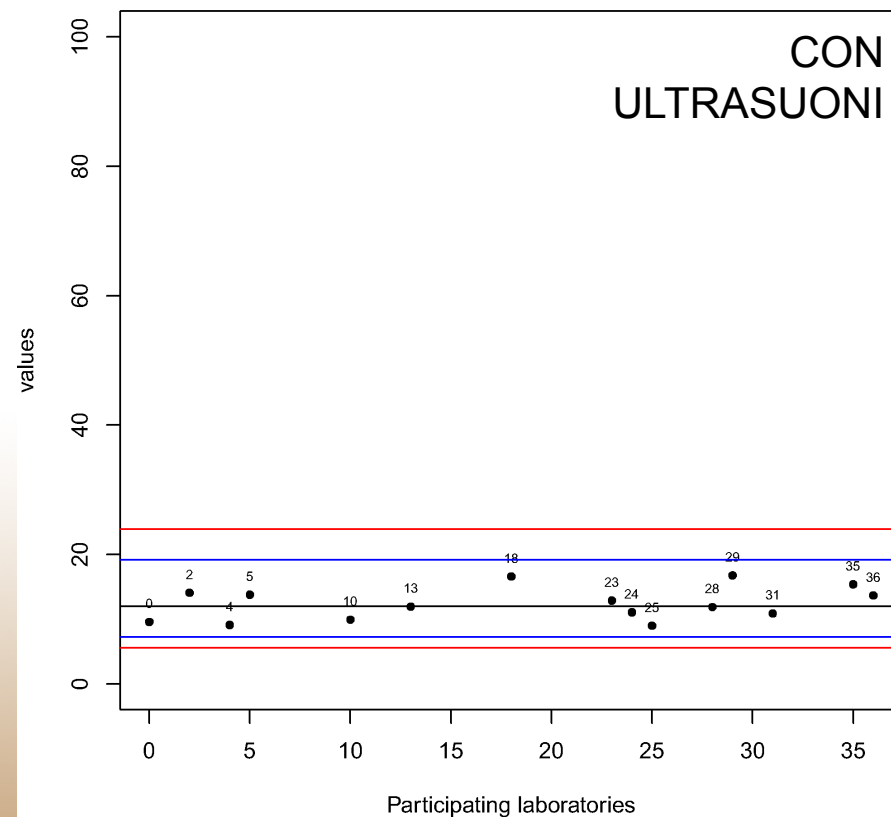


Risultati dell'Esercizio 2 - Frazione <63 μm senza e con trattamento con ultrasuoni (%). Le linee blu corrispondono a ± 2 * z-score e le linee rosse a ± 3 * z-score. i punti neri rappresentano i risultati classificati 'S', i punti blu quelli classificati 'Q', i punti rossi quelli classificati 'U'.

Sample S1

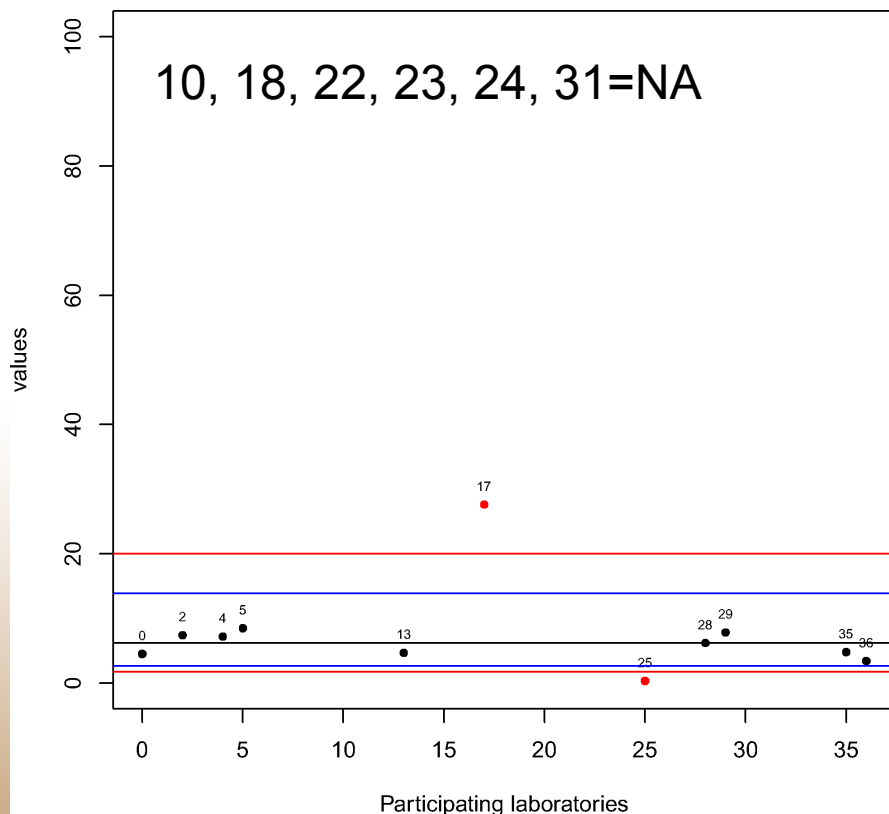


Sample S1

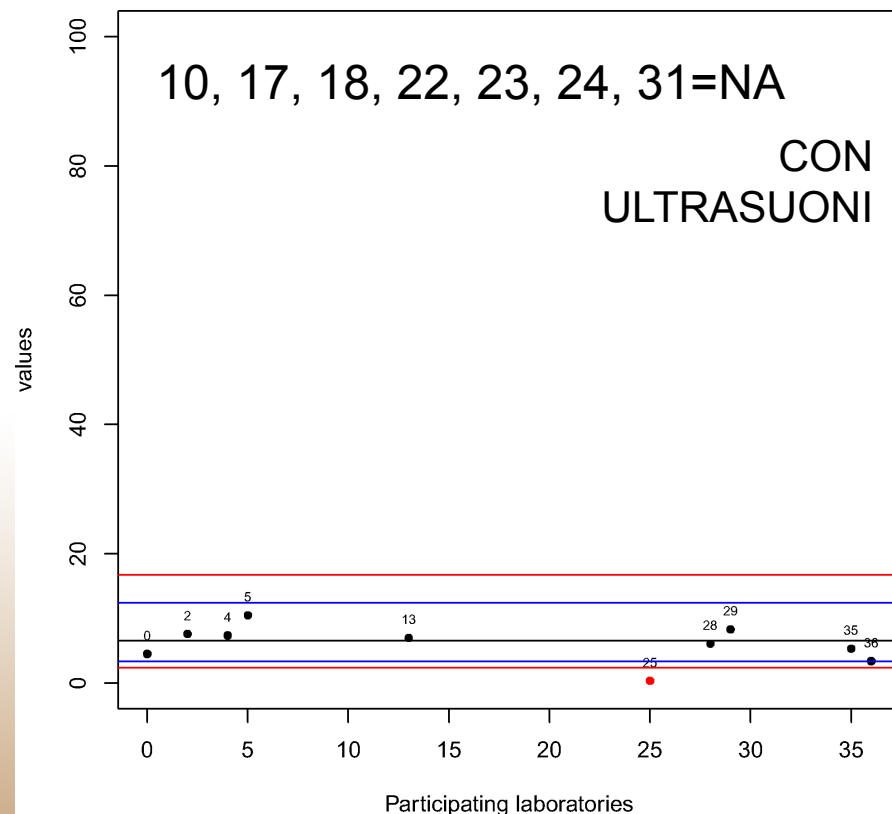


Risultati dell'**Esercizio 2 (%) - Frazione <22.5 µm senza e con trattamento con ultrasuoni (%)**. Le linee blu corrispondono a ± 2 * z-score e le linee rosse a ± 3 * z-score. i punti neri rappresentano i risultati classificati 'S', i punti blu quelli classificati 'Q', i punti rossi quelli classificati 'U'.

Sample S1

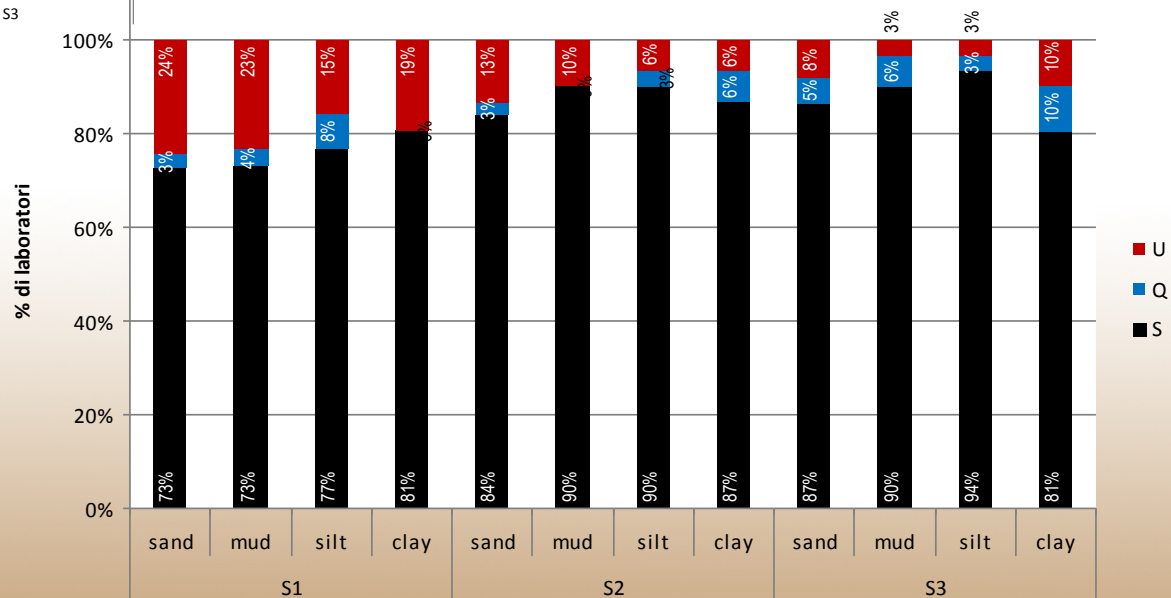
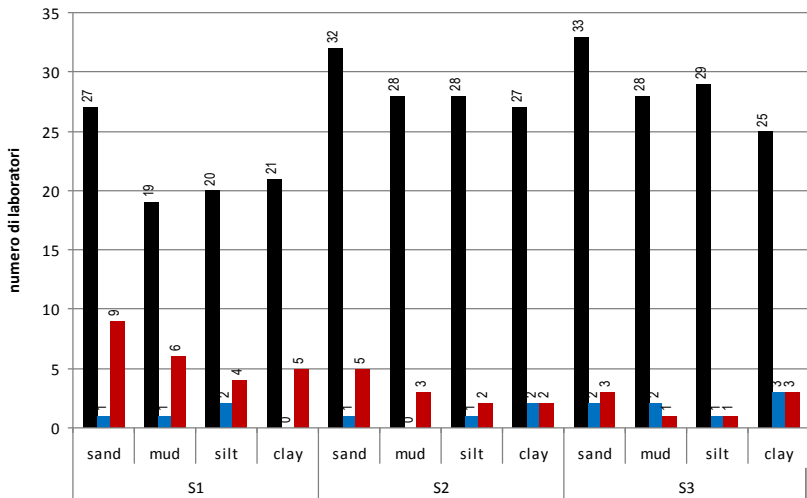


Sample S1



Esercizio 1

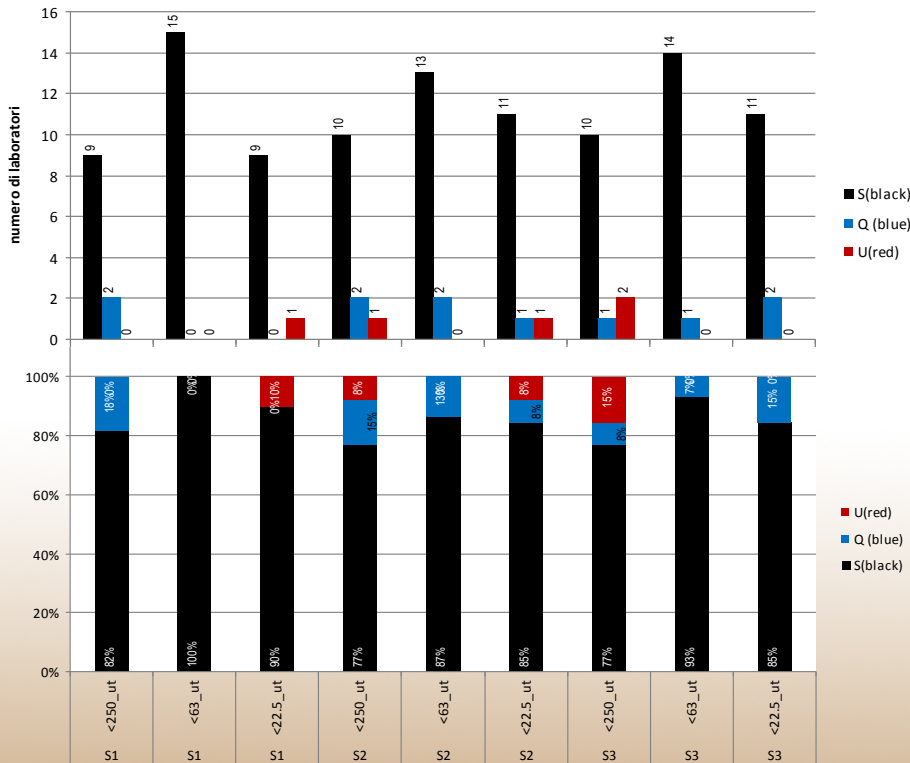
S(%)	Q(%)	U(%)
84	4	12



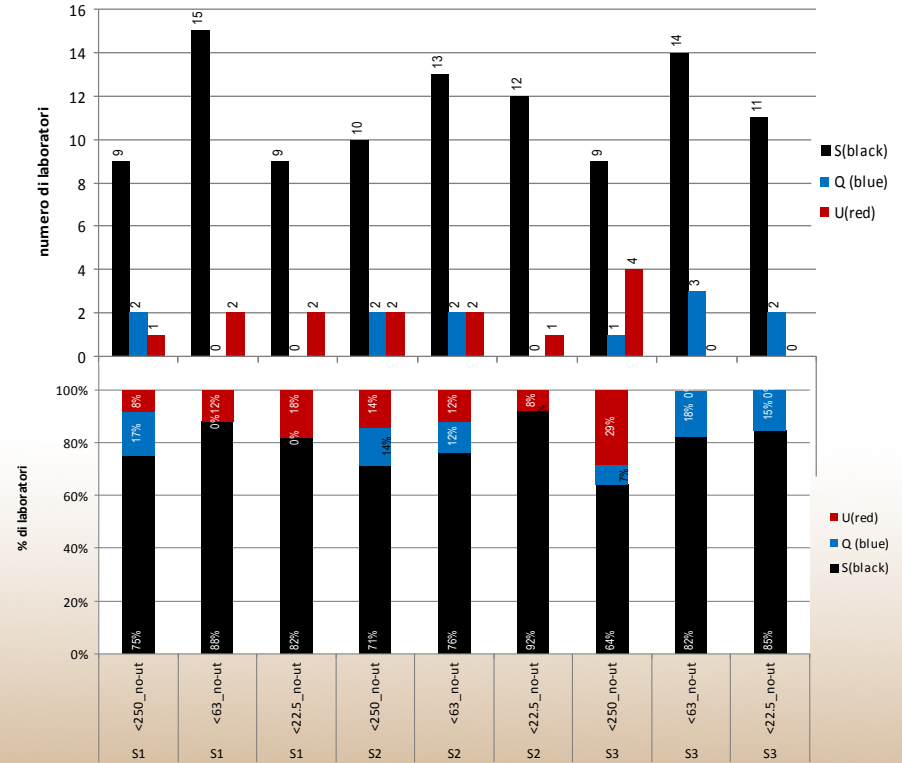
Esercizio 2

S(%)	Q(%)	U(%)
84	8	8

Trattamento con Ultrasuoni



Trattamento senza Ultrasuoni



Fattori che influenzano le misure

Per poter confrontare differenti fattori che possono potenzialmente influenzare le misure (tipo di campione, tipo di strumento, trattamento con ultrasuoni, utilizzo di disperdenti), è stata condotta sui dati riportati dai laboratori partecipanti una analisi multivariata della varianza (MANOVA).

Il campione S2 e la tipologia di strumento 1 (setaccio) sono stati presi come riferimento.

Esercizio 1

Per quanto riguarda l'Esercizio 1, per la frazione > 63 μm non è stato rilevato un effetto significativo del trattamento con ultrasuoni e dell'utilizzo con disperdente, mentre per la frazione pelitica questi fattori mostrano un effetto significativo, congiuntamente al tipo di campione ed al principio del metodo utilizzato.

MANOVA of fraction > 63 μm

	Df	Pillai	approx F	num Df	den Df	Pr(>F)
(Intercept)	1	0.75	110.65	2	72	0.0000
Sample	2	0.77	22.71	4	146	0.0000
Use.of.Dispersant	1	0.02	0.74	2	72	0.4820
Ultrasonic.treatment	1	0.01	0.44	2	72	0.6477
Principle.of.method.g63	3	0.28	4.03	6	146	0.0009
Residuals	73					

MANOVA of fraction < 63 μm

	Df	Pillai	approx F	num Df	den Df	Pr(>F)
(Intercept)	1	0.96	113.45	11	54	0.0000
Sample	2	0.79	3.28	22	110	0.0000
Use.of.Dispersant	1	0.30	2.09	11	54	0.0366
Ultrasonic.treatment	1	0.41	3.48	11	54	0.0010
Principle.of.method	3	1.60	5.86	33	168	0.0000
Residuals	64					

Esercizio 2

MANOVA of fraction < 250 μm

	Df	Pillai	approx F	num Df	den Df	Pr(>F)
(Intercept)	1	0.98	143.45	17	55	0.0000
Sample	2	1.52	10.53	34	112	0.0000
Ultrasonic.Treatment	1	0.25	1.08	17	55	0.3934
Use.of.Dispersant	1	0.65	6.01	17	55	0.0000
Principle.of.method	1	0.81	14.09	17	55	0.0000
Residuals	71					

MANOVA of fraction < 63 μm

	Df	Pillai	approx F	num Df	den Df	Pr(>F)
(Intercept)	1	0.99	427.29	13	78	0.0000
Sample	2	1.25	10.13	26	158	0.0000
Ultrasonic.Treatment	1	0.11	0.77	13	78	0.6867
Use.of.Dispersant	1	0.53	6.77	13	78	0.0000
Principle.of.method	1	0.81	25.47	13	78	0.0000
Residuals	90					

MANOVA of fraction < 22.5 μm

	Df	Pillai	approx F	num Df	den Df	Pr(>F)
(Intercept)	1	0.99	414.69	10	58	0.0000
Sample	2	0.99	5.75	20	118	0.0000
Ultrasonic.Treatment	1	0.13	0.88	10	58	0.5563
Use.of.Dispersant	1	0.40	3.83	10	58	0.0005
Principle.of.method	1	0.85	33.96	10	58	0.0000
Residuals	67					

Per quanto riguarda l'Esercizio 2, l'analisi multivariata ha rilevato un effetto significativo sulle misure da parte di tutti i fattori considerati eccetto il trattamento con ultrasuoni.

Conclusioni

Per quanto riguarda la valutazione delle performances dei laboratori, nell'ambito dell'Esercizio 1 in media l'84% dei laboratori ha prodotto risultati soddisfacenti, il 4% ha prodotto risultati discutibili ed il 12% insoddisfacenti.

Nell'ambito dell'Esercizio 2 in media l'84% dei laboratori ha prodotto risultati soddisfacenti, l'8% ha prodotto risultati discutibili e l'8% dei dati è stato insoddisfacente.

L'analisi multivariata della varianza (MANOVA) ha mostrato che il tipo di campione e il principio del metodo utilizzato hanno un effetto significativo sulla variabilità dell'analisi.

Conclusioni

Per quanto riguarda l'Esercizio 1, per le frazioni $> 63 \mu\text{m}$ non è stato rilevato un effetto significativo del trattamento con ultrasuoni e dell'utilizzo con disperdente, mentre per la frazione fangosa ($< 63 \mu\text{m}$) questi fattori mostrano un effetto significativo, congiuntamente al tipo di campione ed al principio del metodo utilizzato.

Per quanto riguarda l'Esercizio 2, l'analisi multivariata ha rilevato un effetto significativo sulle misure da parte di tutti i fattori considerati eccetto il trattamento con ultrasuoni.

Questi risultati suggeriscono e confermano come atteso che la **mineralogia**, la **setacciatura**, utilizzo di H_2O_2 , il **tipo di disperdente**, la **durata del trattamento con ultrasuoni** sono tutti fattori che devono essere tenuti in considerazione per una buona analisi.

CONSIDERAZIONI SU IEGAS

- ☺ I risultati hanno permesso un **ampio confronto fra laboratori** che a tutt'oggi rappresenta un'**esperienza unica, che sarebbe auspicabile approfondire e sviluppare.**
- ☺ L'esperienza di IEGAS ha avuto una **risonanza internazionale** nonostante fosse stato pensato per un gruppo più ristretto.

- Da questa esperienza si potrebbe strutturare un circuito di**
- ☺ **intercalibrazione permanente** che come sperimentato è innovativo e soprattutto riconosciuto anche all'estero, considerato che ancora oggi a distanza di anni riceviamo richieste per la ripetizione di IEGAS. Tale circuito sarebbe funzionale non solo a confrontare i diversi metodi ma soprattutto ad **armonizzare e standardizzare sia i metodi che il pretrattamento dei campioni.**



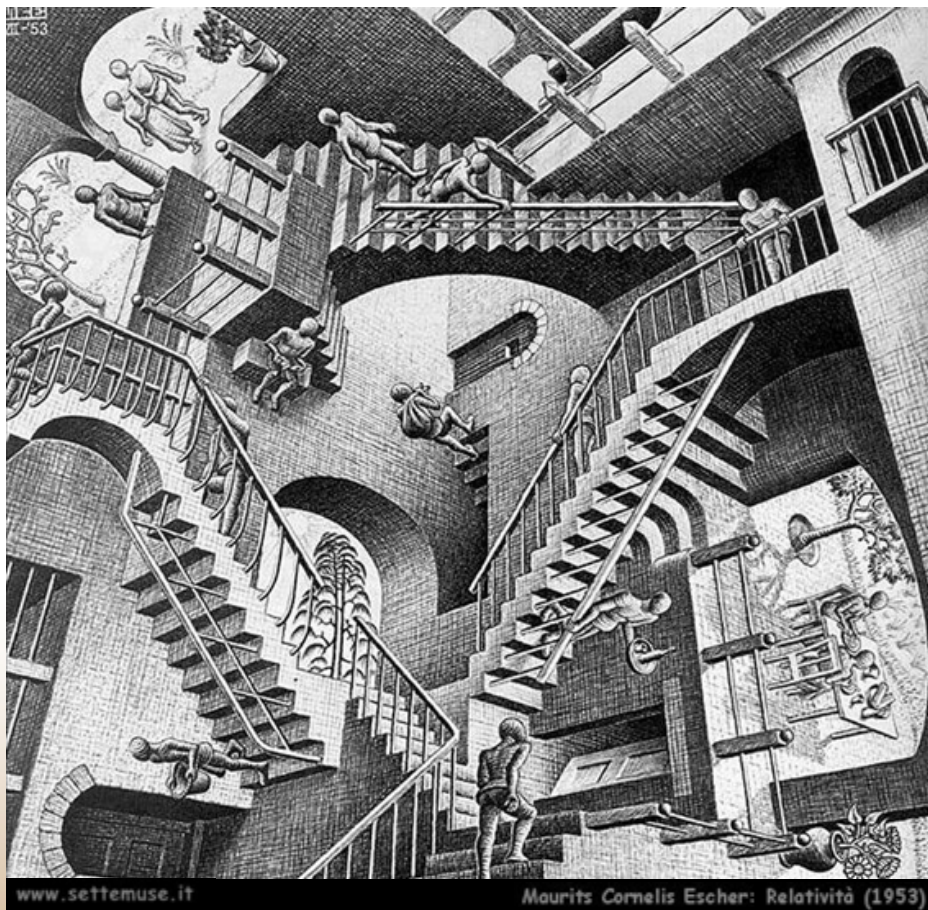
ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

Workshop

Le analisi granulometriche nei sedimenti marini

Risultati del I circuito di intercalibrazione per le analisi granulometriche
ROMA-17 novembre 2016



www.settemuse.it

Maurits Cornelis Escher: Relatività (1953)

Collaborazioni e ringraziamenti

Per il supporto all'organizzazione del circuito ed elaborazione dei dati:

- Paolo Rossini
- Federica Fiesoletti
- Alessio Testoni
- Guerzoni Stefano

Per il trattamento statistico dei dati:

- Prof. Carlo Gaetan

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

INFO: gmatteucci@emcinnovation.it