



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

INTERCONFRONTO “ISPRA-IC024”
“Misura della frazione in massa di IPA in sedimenti
lagunari”

Rapporto Conclusivo

Dicembre 2013

ISPRA, Servizio Metrologia Ambientale – Via Castel Romano, 100 – 00128 Roma

a cura di :

Paolo de Zorzi, Adele Aloisi, Stefania Balzamo, Sabrina Barbizzi, Elisa Calabretta, Teresa Guagnini, Monica Potalivo, Silvia Rosamilia, Maria Gabriella Simeone, Maria Belli

INDICE

1. INTRODUZIONE	4
2. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI	5
3. MATERIALI DI RIFERIMENTO	5
3.1. <i>ISPRA RM021</i>	5
3.2. <i>OMOGENEITA'</i>	5
3.3. <i>STABILITA'</i>	6
3.4. <i>VALORI ASSEGNATI</i>	6
4. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI E CRITERI DI VALUTAZIONE DELL'ACCETTABILITA' DEI RISULTATI	7
5. RISULTATI	9
5.1. <i>PARTECIPAZIONE</i>	9
5.2. <i>ANALISI DEI RISULTATI</i>	10
6. CONCLUSIONI	14
7. RIFERIMENTI	17

APPENDICE A Elenco dei laboratori partecipanti

APPENDICE B Protocollo del circuito ISPRA IC024

APPENDICE C Prove di stabilità ISPRA-RM021

APPENDICE D Risultati delle misure dei laboratori ISPRA-RM021

APPENDICE E Grafici dei risultati delle misure e z-score

1. INTRODUZIONE

Le ARPA/APPA, nel rispetto della legislazione comunitaria e nazionale, eseguono controlli e monitoraggi su sedimenti dei corpi idrici superficiali. Il monitoraggio deve essere eseguito assicurando il rispetto di specifici requisiti minimi di prestazione dei metodi. Il D.Lgs. 10 dicembre 2010, n°219 [1], in attuazione della direttiva 2008/105/CE, fissa in tal senso requisiti stringenti in termini di limiti di quantificazione e di incertezza associata alle misure prossime ai limiti degli standard di qualità ambientale – SQA (rispettivamente $\leq 30\%$ e $\leq 50\%$ dello SQA).

Il confronto interlaboratorio **ISPRA-IC024** si è proposto di porre a confronto i risultati di misure chimiche eseguite dai laboratori ARPA/APPA per una serie di **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)** presenti nei sedimenti lagunari, a livelli di frazione di massa bassi o prossimi agli SQA fissati dal Decreto Ministeriale 14 aprile 2009, n° [2].

ISPRA-IC024, il cui protocollo è riportato in **APPENDICE A**, ha avuto inizio a novembre 2012 e si è concluso a gennaio 2013, con la consegna dei risultati da parte dei laboratori partecipanti. *Valutazioni preliminari delle prestazioni* dei laboratori sono state inviate alla Rete dei Referenti Area A (Organizzazione dei circuiti d'interconfronto) e ai laboratori nel mese di febbraio 2013.

Il confronto rientra nella pianificazione dei circuiti per il periodo 2012-2013. In **APPENDICE B** è riportato l'elenco dei laboratori partecipanti.

Ai partecipanti è stato chiesto di effettuare sui materiali di prova consegnati tre determinazioni individuali indipendenti per ogni proprietà d'interesse operando in condizioni di ripetibilità, esprimendo la migliore stima, con relativa incertezza, derivante dalle misure eseguite. I parametri richiesti sono riportati in **Tabella 1**.

Tabella 1 Lista delle proprietà di interesse oggetto del circuito

Fluorantene	
Benzo[b]fluorantene	
Benzo[k]fluorantene	$\mu\text{g kg}^{-1}$
Benzo[a]pirene	
Benzo[ghi]perilene	

I laboratori sono stati invitati ad eseguire le determinazioni analitiche applicando i metodi impiegati per le proprie attività di analisi ambientale con la medesima accuratezza con cui eseguono le misure

di routine, tenendo conto delle peculiari frazioni di massa attese. I dati sperimentali, unitamente ad informazioni riguardanti le tecniche analitiche utilizzate, sono stati restituiti dai laboratori partecipanti all'organizzatore mediante la "Scheda Raccolta Risultati" .

2. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI

ARPA/APPA	Agenzia Regionale/ Provinciale per la Protezione Ambientale
ASE	Estrazione Accelerata in Solvente
GC-MS	Gascromatografia accoppiata a Spettrometria di massa
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
HPLC-F	Cromatografia liquida ad alta prestazione con rivelatore a fluorescenza
ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
LOQ	Limite di Quantificazione (Limit of Quantification)
MR/MRC	Materiale di Riferimento / Materiale di Riferimento Certificato
SQA	Standard di Qualità Ambientale
SPE	Estrazione in fase solida
ULTRA	Estrazione con ultrasuoni

3. MATERIALI DI RIFERIMENTO

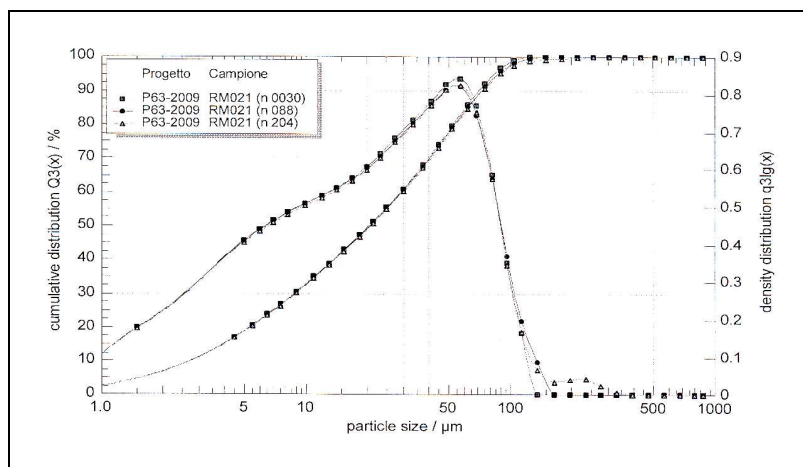
3.1. ISPRA RM021

Ciascuna unità di materiale oggetto di prova (ISPRA RM021), preparato dal Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA, è costituita da circa 25 g di sedimento di laguna contenente frazioni di massa basse di IPA, prossime ai livelli di SQA [2]. Il materiale presenta una granulometria $< 90\mu\text{m}$ (distribuzione cumulativa $>95\%$) (**Figura 1**). La granulometria è stata verificata mediante Helos Laser Particle Size Analyser (Sympatech). Sono state condotte prove di omogeneità tra le unità e prove di stabilità in condizioni isocrone durante le fasi di svolgimento del confronto interlaboratorio.

3.2. OMOGENEITA'

In accordo alle procedure in uso, lo studio di omogeneità ha previsto la selezione di 10 unità di materiale di prova su ognuna delle quali sono state eseguite tre (3) misure indipendenti. La popolazione di dati è sottoposta ad Analisi della Varianza (ANOVA) al fine di valutare, per ciascuna proprietà di interesse, la presenza o meno di differenze statisticamente significative tra i gruppi (10). Il materiale è risultato idoneo alle finalità del confronto interlaboratorio.

Figure 1 Grafico dell'analisi granulometrica. Distribuzione cumulativa.



3.3. STABILITA'

Lo studio della stabilità è stato condotto conformemente alla norma ISO GUIDE 35 (2006) [3], alle temperature -18°C (gruppo di riferimento) e 30°C. In **APPENDICE C** sono riportati in dettaglio gli esiti dello studio di stabilità. La popolazione di dati è sottoposta ad Analisi della Varianza (ANOVA) al fine di valutare, per ciascuna proprietà di interesse, la presenza o meno di differenze statisticamente significative tra i gruppi. Il materiale è risultato idoneo allo scopo.

3.4. VALORI ASSEGNATI

Nella **Tabella 2** si riportano i valori di riferimento assegnati alle proprietà di interesse oggetto dell'interconfronto, calcolati mediante statistica robusta quali valori di consenso dei risultati delle misure dei laboratori partecipanti. e le relative incertezze associate, calcolate sulla base della seguente equazione, in accordo a ISO Guide 35 [3], ISO 13528:2005 [4].

$$u_{rif} = \frac{1.25 \cdot \sigma_r}{\sqrt{m}} \text{ (Equazione 1)}$$

σ_r = scarto tipo robusto dei risultati dei laboratori

m = numero di laboratori

L'incertezza tipo u_{rif} è moltiplicata per un fattore di copertura $k=2$ (intervallo di fiducia del 95%) per essere espressa in forma estesa.

Tabella 2 –Valori di assegnati per ISPRA-RM021

Elemento	Valore di riferimento ($\mu\text{g kg}^{-1}$) sostanza secca	Incertezza estesa^(*) (%)
Fluorantene	72,8 \pm 9,3	12,7
Benzo[b]fluorantene	49,3 \pm 10,0	20,2
Benzo[k]fluorantene	25,0 \pm 5,1	20,3
Benzo[a]pirene	30,8 \pm 3,4	11,0
Benzo[ghi]perilene	32,7 \pm 5,0	15,4

(*) fattore di copertura $k=2$, intervallo di fiducia del 95%

Dal calcolo dei valori di consenso relativi a Benzo[b]fluorantene e Benzo[k]fluorantene sono stati esclusi i risultati delle misure dei laboratori che hanno dichiarato esplicitamente di non essere nelle condizioni analitiche e strumentali tali da poter separare correttamente i contributi degli isomeri b, j e k e che riportano, quindi, il valore come somma di più isomeri. Per tali misure, ad ogni modo, è riportata la valutazione in termini di z-score.

4. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI E CRITERI DI VALUTAZIONE DELL'ACCETTABILITA' DEI RISULTATI

I dati analitici restituiti dai laboratori partecipanti all'interconfronto sono stati sottoposti ad una verifica preliminare alla costituzione della base statistica, al fine di verificare errori grossolani non imputabili alle attività di misura e di acquisire eventuali informazioni mancanti e necessarie alla completa valutazione dei risultati. I dati sono state sottoposti ad una analisi statistica di base per verificare la normalità della loro distribuzione.

In considerazione della necessità di analizzare i risultati anche rispetto al valore del LOQ calcolato dai laboratori, le misure inferiori al limite di quantificazione (LOQ) sono state escluse.. Sono, inoltre, stati esclusi dalle valutazioni del confronto i laboratori che, benché avessero espresso la migliore stima, non hanno riportato, come richiesto dal protocollo, il valore dell'incertezza ad essa associato.

Al fine, inoltre, di consentire una valutazione più coerente dei dati e per evidenziare graficamente eventuali differenze nelle risposte analitiche associate alle procedure adottate, i dati dei laboratori partecipanti al confronto interlaboratorio sono stati ripartiti ed ordinati in base alle diverse procedure di misurazione adottate (estrazione e analisi strumentale) (**Tabella 3**).

Tabella 3 - Classi di ripartizione dei risultati

Procedure di misurazione
ASE + GC-MS
SOXHLET + GC-MS
ASE + HPLC-F
ULTRA + GC-MS
ULTRA + HPLC-F
Altro (*)

(*) In Altro sono comprese procedure che utilizzano agitazione meccanica+HPLC-F, ultrasuoni+GC-FID, HS-SPME+GC-MS, Soxhlet+HPLC-F.

La valutazione dell'accettabilità dei dati di ciascun laboratorio è stata effettuata, ove applicabile, sulla base dei punteggi di z-score calcolati secondo l'Equazione 1, in accordo alla ISO 13528:2005 [4] e alla UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 [5].

Inoltre, i risultati dei laboratori sono stati valutati, con riferimento ai parametri per i quali sono stati definiti Standard di Qualità Ambientale (SQA) ai sensi del D.Lgs. 10 dicembre 2010, n°219 [1], il rispetto del requisito di accettabilità i) dell'incertezza associata alla misura di ciascun laboratorio che deve essere ≤ 50% SQA, ii) del Limite di Quantificazione, che deve essere ≤ 30% SQA.

z-score

$$Z = \frac{X_{LAB} - X_{RM}}{\hat{\sigma}_{obiettivo}} \quad \text{(Equazione 1)}$$

dove:

X_{LAB} = miglior stima riportata dal laboratorio, relativa alla proprietà d'interesse;

X_{RM} = valore assegnato della proprietà d'interesse;

$\hat{\sigma}_{obiettivo}$ = scarto tipo obiettivo, pari a 0,3 X_{RM} (30 % del valore assegnato)

Vengono adottati i seguenti criteri di accettabilità degli z-score:

	$ z \leq 2$	Accettabile
2 <	$ z \leq 3$	Discutibile
	$ z > 3$	Non Accettabile

In **Tabella 4** sono riportati i valori di scarto tipo obiettivo ($\hat{\sigma}_{obiettivo}$) utilizzati per il calcolo dello z-score. In **Tabella 5**, viceversa, sono riportati in valore percentuale i valori dello scarto tipo del circuito, calcolato sulla base dei risultati delle misure dei laboratori partecipanti, che forniscono, confrontati con lo scarto tipo obiettivo (30%), un'indicazione della reale dispersione dei risultati dei laboratori.

Tabella 4 – Scarto tipo obiettivo – 30% del valore assegnato

Proprietà di interesse	$\hat{\sigma}_{obiettivo}$ μg kg⁻¹
Fluorantene	21,8
Benzo[b]fluorantene	14,8
Benzo[k]fluorantene	7,5
Benzo[a]pirene	9,2
Benzo[ghi]perilene	9,8

Tabella 5 –Dispersione dei risultati dei laboratori

Proprietà di interesse	Scarto tipo circuito %
Fluorantene	30
Benzo[b]fluorantene	46
Benzo[k]fluorantene	47
Benzo[a]pirene	26
Benzo[ghi]perilene	38

5. RISULTATI

5.1. PARTECIPAZIONE

50 laboratori delle ARPA/APPA hanno inviato la Scheda di adesione per la partecipazione ad ISPRA-IC024. Sono state restituite all'organizzatore del circuito d'interconfronto entro i termini temporali stabiliti dal protocollo 38 Schede dei Risultati compilate, pari a circa il 76% delle adesioni al circuito. La maggioranza dei laboratori ha restituito i risultati per tutti i parametri richiesti, con una percentuale minima, in relazione al singolo misurando, che non scende al di sotto dell'89%.

5.2. ANALISI DEI RISULTATI

In **APPENDICE D** sono riportati in forma tabellare i risultati delle misure dei laboratori partecipanti al CI. I risultati fanno riferimento alla migliore stima fornita dal laboratorio sulla base di tre misure indipendenti.

In **APPENDICE E** sono riportati in forma grafica i dati delle misure dei laboratori partecipanti all'interconfronto. I grafici riportano, per ciascun parametro analizzato, i valori delle migliori stime delle frazioni di massa con le relative incertezze estese dichiarate dai laboratori. Le misure sono raggruppate per procedura di misurazione (tecnica di estrazione e di analisi strumentale) utilizzata dai diversi laboratori e sono ordinati per valore di concentrazione di massa crescente. Le linee rosse individuano la fascia di riferimento corrispondente all'incertezza estesa U del valore di riferimento. Sono riportati inoltre i grafici degli z-score ottenuti dai laboratori per ogni misurando proprietà di interesse, ordinati rispettivamente per tecnica strumentale di analisi.

In **Tabella 6 e 7**, rispettivamente i valori di z-score dei laboratori partecipanti al circuito ISPRA IC024 e la frequenza percentuale di valori accettabili e non accettabili.

Tabella 6 – valori z-score dei laboratori

LAB	Fluorantene	Benzo[b]fluorantene	Benzo[k]fluorantene	Benzo[ghi]perilene	Benzo[a]pirene	Valori n°	>3 %	2-3 %	<2 %
1	0,4		0,7	0,0	0,0	4	-	-	100
3	-0,5	-1,0	-0,8	0,0	-0,6	5	-	-	100
4	-0,3	1,2	-0,5	-0,4	0,2	5	-	-	100
5	-0,1	-0,8	-1,6	0,1	0,2	5	-	-	100
6	-0,1	0,7	-0,3	-0,4	-0,5	5	-	-	100
7	0,1	0,3	2,1	0,7	0,5	5	-	20	80
8*	0,6	-0,1	-1,1	-0,1	0,8	5	-	-	100
9		3,6	5,9	5,5	5,3	4	100	-	-
10*		0,1	2,1	0,4	-0,2	4	-	25	75
11	-0,6	-0,9	-0,3	0,1	-0,5	5	-	-	100
12	0,6	-0,5	-1,0	0,0	-1,3	5	-	-	100
13	-0,6	-0,3		-0,2	-0,1	4	-	-	100
14	-0,1	2,5	1,8	0,6	-0,2	5	-	20	80
16	-0,6	-0,9	-1,1	0,2	-0,7	5	-	-	100

(*) I valori in *corsivo* non rientrano nel calcolo del valore assegnato alla proprietà di interesse (valore di consenso)

Tabella 6 – valori z-score dei laboratori (continua)

LAB	Fluorantene	Benzo[b]fluorantene	Benzo[k]fluorantene	Benzo[ghi]perilene	Benzo[a]pirene	Valori n°	>3 %	2-3 %	<2 %
17		-0,7	-0,8	0,1	-1,5	4	-	-	100
18	-1,5	-1,6	0,5	-0,8	-0,8	5	-	-	100
19	-0,4	0,6	0,3	-0,3	1,1	5	-	-	100
20	-1,2		-1,8	-1,5	-1,5	4	-	-	100
22	0,2	-0,8	0,3	-1,8	-1,3	5	-	-	100
23	1,4	2,3	1,3	7,1	5,1	5	40	20	40
25	0,5	-3,0	-2,4	-1,2	2,2	5	-	60	40
26	2,3	2,4	2,0	4,6	0,9	5	20	40	40
28		-0,4	-1,6	0,1	-1,3	4	-	-	100
29	-1,3			-0,8	-1,4	3	-	-	100
30	0,4	-1,6	1,6	0,6	3,0	5	-	-	100
31	2,4	1,5	1,4	0,3	1,0	5	-	20	80
33	-1,6	-2,5	-2,8	-2,8	-3,0	5	-	80	20
34	-2,0	-1,9	-1,9	-1,4	-1,8	5	-	20	80
36	0,1	0,4	0,1	0,7	0,1	5	-	-	100
38*	-1,0	1,3		0,0	-0,2	4	-	-	100
39	0,6	1,9	4,9			3	33	-	67
40*	0,6	1,8	0,4	1,0	0,9	5	-	-	100
42	-0,3	-0,4			-0,2	3	-	-	100
44	-0,2	0,4	-0,2	-0,7	-0,6	5	-	-	100
45	2,3	0,0	1,3	0,7	0,7	5	-	20	80
46	-0,2	-1,3	-1,3	-0,5	3,4	5	-	-	100
47	0,5	0,3	0,3	1,5	0,5	5	-	-	100
50	1,4	1,2	-0,1	0,0	0,2	5	-	-	100

(*) I valori in *corsivo* non rientrano nel calcolo del valore di riferimento assegnato al misurando (valore di consenso)

Tabella 7 – Frequenza percentuale z-score accettabili e non accettabili

LAB	Fluorantene	Benzo[b]fluorantene	Benzo[k]fluorantene	Benzo[ghi]perilene	Benzo[a]pirene
% ≤ 2	91,2	82,9	82,3	88,9	83,8
% 2-3	8,8	14,2	11,8	2,8	8,1
% >3	0,0	2,9	5,9	8,3	8,1

Nelle **Tablelle 8 e 9** sono riportati gli esiti della verifica del rispetto dei requisiti di prestazione dei metodi di misura adottati da ciascun laboratorio, indicati dal D.Lgs 219/2010, con riferimento,

rispettivamente, all'incertezza di misura e al Limite di Quantificazione (LOQ). Nel caso di incertezze estese e LOQ superiori, rispettivamente, al 50% e al 30% dello SQA per Fluorantene ($110 \mu\text{g kg}^{-1}$), Benzo[b]fluorantene ($40 \mu\text{g kg}^{-1}$), Benzo[k]fluorantene ($20 \mu\text{g kg}^{-1}$), Benzo[ghi]perilene ($55 \mu\text{g kg}^{-1}$) e Benzo[a]pirene ($30 \mu\text{g kg}^{-1}$) il requisito non è rispettato (**NO**), viceversa per valori uguali o inferiori il requisito è rispettato (**OK**).

Tabella 8 – Requisiti minimi di prestazione del metodo – incertezza

LAB	Fluorantene		Benzo[b]fluorantene		Benzo[k]fluorantene		Benzo[ghi]perilene		Benzo[a]pirene	
	Esito verifica	Incetezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	Incetezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	Incetezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	Incetezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	Incetezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$
1	OK	16,2	-	-	OK	7,5	OK	7,6	OK	8,1
3	OK	13,46	OK	7,74	OK	4,24	OK	6,69	OK	5,92
4	OK	12,69	OK	9,95	OK	4,52	OK	8,69	OK	6,42
5	OK	5,9	OK	3,4	OK	1,4	OK	3	OK	3,3
6	OK	8	OK	7	OK	4	OK	8	OK	6
7	OK	33	NO	23	NO	18	OK	16	NO	17
8	OK	24,8	OK	13,6	OK	4,9	OK	8,54	OK	11,7
9	-	-	NO	45	NO	32	NO	38	NO	39
10	-	-	OK	10,1	OK	8,1	OK	6,8	OK	6,2
11	OK	26,37	OK	15,77	OK	9,88	OK	14,11	OK	12,04
12	OK	37,87	OK	18,37	OK	7,69	OK	13,64	OK	8,56
13	OK	25,81	NO	20,02	-	-	OK	12,72	OK	14,01
14	OK	24,06	OK	18,53	OK	5,64	OK	9,95	OK	11,88
16	OK	27	OK	16	OK	7	OK	14	OK	11
17	-	-	OK	17,19	OK	8,44	OK	13,83	OK	7,84
18	OK	17,75	OK	11,33	NO	12,66	OK	10,34	OK	10,7
19	OK	19,368	OK	17,938	OK	8,357	OK	8,663	OK	13,341
20	NO	25,66	-	-	OK	4,8	OK	5,74	OK	9,48
22	OK	4,814	OK	4,814	OK	0,148	OK	1,115	OK	1,402
23	OK	31	NO	25	OK	10	NO	29	NO	25
25	OK	11,5	OK	12,2	OK	6,4	OK	10,3	OK	5,4
26	NO	73,7	NO	49,2	NO	21,6	NO	42,4	NO	22,5
29	OK	19	-	-	-	-	OK	10	OK	9
30	OK	25	OK	12	NO	16	OK	14	NO	19
31	OK	25,2	OK	14,4	OK	7,09	OK	6,76	OK	8,54
33	OK	16,3	OK	5,32	OK	1,83	OK	2,36	OK	1,47
34	OK	7,9	OK	6	OK	3,5	OK	5,3	OK	4,5
36	OK	6,1	OK	5	OK	2,4	OK	3	OK	2,7
38	OK	12	OK	19	-	-	OK	9	OK	8
39	OK	27	NO	22	OK	19	-	-	-	-
40	OK	38,016	NO	33,22	NO	12,32	OK	17,776	NO	18,216
42	OK	28	OK	18,7	-	-	-	-	OK	13,2

Nota bene: ove non sono riportati valori ed esito della verifica i laboratori non hanno eseguito la misura dell'elemento. I valori con caratteri in *corsivo* sono relativi a laboratori che hanno dichiarato esplicitamente di non essere nelle condizioni analitiche tali da poter separare correttamente gli isomeri b, j e k e che riportano, quindi, il valore come somma di più isomeri

Tabella 8 – Requisiti minimi di prestazione del metodo – incertezza (continua)

LAB	Fluorantene		Benzo[b]fluorantene		Benzo[k]fluorantene		Benzo[ghi]perilene		Benzo[a]pirene	
	Esito verifica	Incertezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	Incertezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	Incertezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	Incertezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	Incertezza Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$
44	OK	28,56	OK	18,56	OK	7,08	OK	14,49	OK	8,57
45	OK	54	NO	22	NO	15	OK	16	NO	18
46	OK	37	NO	24	NO	12	OK	20	NO	17
47	OK	45,464	NO	29,413	NO	10,694	OK	13,449	NO	15,151
50	OK	16,2	-	-	OK	7,5	OK	7,6	OK	8,1

Nota bene: ove non sono riportati valori ed esito della verifica i laboratori non hanno eseguito la misura dell'elemento. I valori con caratteri in *corsivo* sono relativi a laboratori che hanno dichiarato esplicitamente di non essere nelle condizioni analitiche tali da poter separare correttamente gli isomeri b, j e k e che riportano, quindi, il valore come somma di più isomeri

Tabella 9 – Requisiti minimi di prestazione del metodo - LOQ

LAB	Fluorantene		Benzo[b]fluorantene		Benzo[k]fluorantene		Benzo[ghi]perilene		Benzo[a]pirene	
	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$
1	OK	5	-	-	OK	5	OK	5	OK	5
3	OK	4	OK	4	OK	4	OK	4	OK	4
4	OK	10	OK	10	NO	10	OK	10	NO	10
5	OK	2	OK	0,5	OK	0,5	OK	0,5	OK	0,5
6	OK	2	OK	2	OK	2	OK	2	OK	2
7	OK	10	NO	50	NO	50	OK	10	NO	10
8	OK	1	OK	1	OK	1	OK	1	OK	1
9	-	-	OK	10	NO	10	OK	10	NO	10
10	-	-	OK	1	OK	1	OK	1	OK	1
11	OK	2	OK	2	OK	2	OK	2	OK	2
12	OK	10	OK	10	NO	10	OK	10	NO	10
13	OK	20	NO	20	NO	20	NO	20	NO	20
14	OK	2	OK	2	OK	2	OK	2	OK	2
16	OK	10	OK	10	NO	10	OK	10	NO	10
17			OK	0,2	OK	0,2	OK	0,2	OK	0,2
18	OK	1	OK	1	OK	1	OK	1	OK	1
19	OK	2	OK	5	OK	5	OK	5	OK	5
20	OK	10			NO	10	OK	10	NO	10
22	OK	10	OK	10	NO	10	OK	10	NO	10
23	OK	10	OK	10	NO	10	OK	10	NO	10
25	OK	5	OK	5	OK	5	OK	5	OK	5
26	OK	3	OK	3	OK	3	OK	3	OK	3
28	-	-	NO	16,7	NO	16,7	NO	16,7	NO	16,7
29	OK	7	-	-	-	-	OK	7	OK	7
30	OK	5	OK	5	OK	5	OK	5	OK	5
31	OK	0,2	OK	0,6	OK	0,6	OK	0,6	OK	0,6
33	-	-	NO	*	NO	*	NO	*	NO	*
34	OK	1	OK	1	OK	1	OK	1	OK	1

Nota bene: ove non sono riportati valori ed esito della verifica i laboratori non hanno eseguito la misura dell'elemento. Agli esiti della verifica asteriscati (*) corrispondono laboratori che non hanno riportato alcun valore del LOQ.

Tabella 9 – Requisiti minimi di prestazione del metodo - LOQ

LAB	Fluorantene		Benzo[b]fluorantene		Benzo[k]fluorantene		Benzo[ghi]perilene		Benzo[a]pirene	
	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\mu\text{g kg}^{-1}$
36	OK	4,4	OK	4,4	OK	4,4	OK	4,4	OK	4,4
38	OK	5	OK	5	-	-	OK	5	OK	5
39	OK	5	OK	5	OK	5	-	-	-	-
40	OK	1	OK	1	OK	1	OK	1	OK	1
42	OK	10	OK	10	-	-	-	-	NO	10
44	OK	0,11	OK	0,16	OK	0,16	OK	0,25	OK	0,16
45	OK	10	OK	10	NO	10	OK	10	NO	10
46	NO	100	NO	100	NO	100	NO	100	NO	100
47	-	-	NO	*	NO	*	NO	*	NO	*
50	OK	2	OK	0,5	OK	2	OK	2	OK	1

Nota bene: ove non sono riportati valori ed esito della verifica i laboratori non hanno eseguito la misura dell'elemento. Agli esiti della verifica asteriscati (*) corrispondono laboratori che non hanno riportato alcun valore del LOQ.

6. CONCLUSIONI

Il circuito ISPRA IC024 organizzato da ISPRA (Servizio Metrologia Ambientale) è stato finalizzato a verificare la comparabilità delle misure dei laboratori del sistema delle agenzie rispetto alla misura di concentrazione in massa di alcuni Idrocarburi Policiclici Aromatici prossimi ai livelli degli SQA fissati dalla normativa comunitaria e nazionale in tema di tutela dei corpi idrici superficiali. Tale obiettivo, concordato con le ARPA/APPa in sede di pianificazione dei confronti interlaboratorio per il periodo 2012-2013, seguente a precedenti esperienze in tal senso su altre matrici ed altri misurandi, ha nuovamente incontrato l'interesse dei laboratori (38), rappresentativi della realtà nazionale (**Figura 2**).

La valutazione delle prestazioni, attraverso l'attribuzione di "z-score" varia in modo non significativo in funzione degli elementi che si considerano attestandosi in assoluto su valori estremamente positivi. I valori accettabili oscillano tra l'82% (benzo[k]fluorantene) e il 91% (fluorantene) dei laboratori. Valori di z-score "non accettabili" (> 3) sono conseguiti da una percentuale di poco inferiore al 9% dei laboratori per benzo[ghi]perilene e benzo[a]pirene.

Oltre il 68% dei laboratori partecipanti registra il 100% dei valori accettabili, benché non sempre abbiano misurato tutti i parametri richiesti. Un solo laboratorio si attesta sull'estremo opposto con il 100% dei valori di z-score non accettabili. La complessiva valutazione positiva delle prestazioni, tuttavia, deve essere letta alla luce delle modalità con cui è stato calcolato il valore assegnato di riferimento. In questo caso, infatti, è stato fatto ricorso, in accordo a ISO Guide 35 [3] e ISO

13528:2005 [4], al "valore di consenso", calcolato sulla base dei risultati delle misure degli stessi laboratori partecipanti. Tale metodo di calcolo induce di fatto a ridurre le differenze tra i valori misurati dai laboratori e il valore assegnato, determinando quindi, da un lato, una distribuzione delle misure dei laboratori abbastanza simmetrica rispetto al valore di riferimento e, dall'altra, pur in presenza di uno scarto obiettivo fissato *a-priori*, valori di z-score maggiormente positivi.

Figura 2 – Distribuzione geografica dei laboratori partecipanti



Con riferimento ai requisiti del Decreto Ministeriale 14 aprile 2009, n. 56 [2] e del D.Lgs 219/2010 [1], relativamente all'incertezza, si osserva il prevalere di valori adeguati. Si rileva altresì che, indipendentemente dall'esito della valutazione, la maggioranza dei laboratori ricorre a metodi di calcolo dell'incertezza difforni da quanto richiesto D.Lgs 219/2010. In ISPRA-IC024 il 53 % dei laboratori ha utilizzato la formula di Horwitz-Thompson, il 24% ha fatto ricorso all'approccio olistico (sulla base essenzialmente di risultati di precedenti confronti interlaboratorio), il 20% ha dichiarato di utilizzare il metodo metrologico, specificando le componenti di cui ha tenuto conto.

Una più rigorosa valutazione del requisito relativo all'incertezza presupporrebbe che i laboratori esprimessero le incertezze in accordo a quanto specificato dal D.Lgs 219/2010. ¹

Sono di particolare interesse gli esiti delle valutazioni in relazione ai valori dei Limiti di Quantificazione (LOQ) dichiarati dai laboratori. Si riscontra, in particolare per il Benzo[a]pirene e il Benzo[k]fluorantene, una sostanziale e diffusa inadeguatezza di tali valori a quanto richiesto dalla norma. Circa il 40% dei laboratori non rispetta il requisito per cui il LOQ deve essere $\leq 30\%$ SQA, non raggiungendo rispettivamente $\text{LOQ} < 9 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $< 6 \mu\text{g kg}^{-1}$. Occorre considerare, inoltre, che in prospettiva, sulla base della discussione in atto a livello europeo, verrà adottata una revisione della normativa, con ulteriore riduzione dei valori degli SQA per le sostanze prioritarie, a cui già adesso i laboratori non sembrano facilmente adeguare i loro metodi di misura.

Si conferma, anche in questo circuito, la insufficiente attitudine dei laboratori ARPA/APPA ad utilizzare sistematicamente MR (o MRC) quale controllo di qualità interno delle proprie misure. Meno del 29% dei laboratori partecipanti dichiara di avere utilizzato materiali di riferimento (in matrice), per giunta di non sempre evidente riferibilità metrologica. Sorprende, inoltre, che i laboratori non mettano in atto, in occasione di confronti interlaboratorio finalizzati a valutare le proprie prestazioni analitiche, una sistematica modalità per il controllo della qualità della procedura di misurazione.

Per quanto concerne i metodi analitici adottati si rileva la prevalenza della tecnica di Estrazione Accelerata in Solvente (ASE) combinata all'analisi strumentale per gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS). Dalla lettura dei grafici delle misure dei laboratori, raggruppati per procedura di misurazione, si rilevano distribuzioni dei dati generalmente omogenee rispetto al

¹ "A.2.8.bis – Requisiti minimi di prestazione per i metodi di analisi e calcolo dei valori medi

.....

A. Prestazioni minime dei metodi di misurazione

.....

2. Per quanto riguarda la valutazione dell'incertezza di misura e' necessario distinguere i metodi che includono i dati di precisione (ripetibilità e riproducibilità) stimati alle concentrazioni prossime al valore dello standard di qualità (SQA-MA ed SQA-CMA) da quelli che non sono caratterizzati da questi dati. Per i primi il laboratorio che li adotta deve:

- a) verificare che l'incertezza estesa ($k=2$) ottenuta dal dato di riproducibilità del metodo sia inferiore al 50% del valore dello standard di qualità (SQA-MA ed SQA-CMA);
- b) valutare sperimentalmente la ripetibilità a concentrazioni prossime allo standard di qualità (SQA-MA ed SQA-CMA);
- c) verificare che la ripetibilità calcolata all'interno del laboratorio sia inferiore o uguale al valore di ripetibilità dato dal metodo;
- d) calcolare l'incertezza estesa dai dati di riproducibilità del metodo.

3) Nel caso di metodi normati che non includano i dati di precisione, il laboratorio deve procedere alla convalida del metodo ai sensi della UNI EN ISO/CEI 17025:2005, stimando la ripetibilità intermedia del metodo stesso nonché lo scostamento sistematico (giustezza) per mezzo di un appropriato materiale di riferimento certificato o una soluzione certificata. Questi principali contributi all'incertezza di misura, insieme ad altri se ritenuti necessari, devono essere combinati secondo le regole di propagazione dell'incertezza (vedi UNI 13005:2000). Dall'incertezza tipo composta così ottenuta si ottiene l'incertezza estesa moltiplicando per il fattore di copertura $k=2$."

valore assegnato. Non si riscontrano differenze graficamente significative nelle risposte dei laboratori in funzione della procedura di misurazione. Una maggiore dispersione, espressa da circa il 45% associato allo scarto tipo del circuito, si osserva per Benzo[b]fluorantene e Benzo[k]fluorantene. In entrambi i casi, questa sembra imputabile alle condizioni analitiche e strumentali (scelta della colonna capillare), proprie di alcuni laboratori, inadatte a separare correttamente i contributi degli isomeri b, j e k.

7. RIFERIMENTI

1. Decreto legislativo 10 dicembre 2010, n°219 "Attuazione della direttiva 2008/105/CE relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE e recepimento della direttiva 2009/90/CE che stabilisce, conformemente alla direttiva 2000/60/CE, specifiche tecniche per l'analisi chimica e il monitoraggio dello stato delle acque" – G.U. n. 296 del 20 dicembre 2010.
2. Decreto Ministeriale 14 aprile 2009, n. 56 Regolamento recante "Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo"
3. ISO Guide 35:2006 "Reference Material-General and statistical principles for certification". ISO, Geneva, Switzerland.
4. ISO 13528:2005 (E) "Statistical Methods for use in Proficiency testing by Interlaboratory Comparisons". ISO, Geneva, Switzerland.
5. UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 Valutazione della conformità – Requisiti generali per prove valutative interlaboratorio. UNI CEI, Milano
6. GUM:1995, Guide to the expression of uncertainty in measurement BIPM; IEC; IFCC; ISO; IUPAC; IUPAP; OIML.

APPENDICE A
Protocollo del circuito d'interconfronto



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

PROTOCOLLO INTERCONFRONTO "ISPRA-IC024"

Misura della frazione in massa di IPA in sedimenti lagunari

Ottobre 2012

Indice:

Sezione	TITOLO	pagina
1	Descrizione e scopo	1
2	Destinatari	1
3	Regole generali	1
4	Calendario attività	2
5	Materiali di Prova	2
5.1	Misurandi	3
6	Esecuzione della prova	3
6.1	Indicazioni sui metodi di prova	3
6.2	Modalità di esecuzione della prova	3
7	Scheda dei Risultati	4
8	Elaborazione statistica e valutazioni	4
9	Rapporto conclusivo	5
10	Informazioni sulla riservatezza	5
11	Costi	5
12	Riferimenti	5

1) Descrizione e scopo

Le ARPA/APPA sono chiamate dalla legislazione comunitaria e nazionale ad effettuare controlli e monitoraggi su sedimenti. Il monitoraggio deve essere eseguito assicurando il rispetto di specifici requisiti minimi di prestazione dei metodi. Il D.Lgs. 10 dicembre 2010, n°219 [1], in attuazione della direttiva 2008/105/CE, fissa in tal senso requisiti stringenti in termini di limiti di quantificazione e di incertezza associata alle misure prossime ai limiti degli standard di qualità ambientale – SQA (rispettivamente $\leq 30\%$ e $\leq 50\%$ dello SQA).

Il circuito interlaboratorio si propone di porre a confronto i risultati di misure chimiche per una serie di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) presenti nei sedimenti lagunari e per i quali sono stati fissati dal Decreto Ministeriale 14 aprile 2009, n. 56 i relativi standard di qualità ambientale [2].

I laboratori possono partecipare adottando le procedure di misura in uso presso i propri laboratori e ritenute adeguate allo scopo. Il confronto rientra nella pianificazione dei circuiti per il periodo 2012-2013.

2) Destinatari

Il circuito è riservato prioritariamente ai laboratori delle ARPA/APPA indicati dalla rete dei referenti ARPA/APPA (Area A – Organizzazione circuiti interlaboratorio).

3) Regole Generali

L'adesione al confronto seguirà la seguente procedura:

1. invio da parte di ISPRA ai Referenti Area A della **Scheda Elenco dei Nominativi** unitamente al **Protocollo** del CI e alla **Scheda Richiesta di Adesione**;
2. compilazione da parte dei laboratori partecipanti della **Scheda Richiesta di Adesione** ricevuta dal Referente Area A della propria Agenzia e restituzione al proprio referente;
3. compilazione della **Scheda Elenco dei Nominativi** da parte di ciascun Referente Area A, sulla base delle adesioni ricevute dai laboratori appartenenti alla propria agenzia, ed invio ad ISPRA (ic024@isprambiente.it).

Quanto previsto al punto 3 deve essere completato entro la data prevista (Sezione 4).

Il materiale di prova, denominato ISPRA RM021, è costituito da un sedimento di laguna.

Il materiale di prova è distribuito da ISPRA ai laboratori in bottiglie di vetro scuro di capacità pari a 50 ml, contenenti ognuna circa 20 g di materiale. I materiali di prova successivamente dovranno essere conservati dai laboratori, prima di procedere alle misure, nei loro contenitori di origine e alla temperatura di 20°C.

Ad ogni laboratorio partecipante viene attribuito un codice identificativo a cui saranno associati i propri risultati. Tale codice è noto al laboratorio partecipante al CI. Ciascun Referente Area A è informato da ISPRA circa il codice identificativo dei laboratori della propria agenzia, qualora ne sia fatta esplicita richiesta.

I Partecipanti effettuano le misure, secondo le indicazioni del presente protocollo, e restituiscono i risultati, unitamente alle informazioni riguardanti le procedure di misura utilizzate, mediante la **Scheda dei Risultati** (Sezione 7) collegata al materiale di prova, entro i termini temporali fissati nel calendario delle attività (Sezione 4).

Prima dell'elaborazione dei dati, l'organizzatore può eventualmente chiedere ai laboratori partecipanti una conferma dei dati trasmessi.

Ad ogni Partecipante sarà inviata un Rapporto Conclusivo con le valutazioni statistiche.

4) Calendario attività

Il CI si svolge indicativamente secondo la tempistica sotto riportata:

entro 26 ottobre 2012 ISPRA invia il Protocollo del CI ai Referenti Area A unitamente alla Scheda Elenco Nominativi e alla Scheda di Adesione da inviare ai laboratori della propria agenzia
Entro 9 novembre 2012 Data ultima di adesione al CI, mediante invio ad ISPRA (ic024@isprambiente.it) da parte dei referenti di ciascuna ARPA/APPa della Scheda Elenco Nominativi.
Entro 26 novembre 2011 Spedizione da parte di ISPRA ai laboratori del materiale di prova
Entro 26 gennaio 2013 Trasmissione ad ISPRA da parte dei laboratori partecipanti della scheda contenente i risultati delle misure effettuate sul materiale di prova.
Entro febbraio 2013 Invio valutazioni statistiche preliminari dei risultati a Referenti Area A e laboratori partecipanti
Entro 15 maggio 2013 Invio della Bozza del Rapporto Conclusivo ai Referenti Area A e laboratori partecipanti
Entro 15 giugno 2013 Riunione plenaria di presentazione dell'elaborazione statistica e discussione dei risultati tra tutti i partecipanti all'interconfronto

5) Materiale di Prova

Il materiale oggetto di prova è costituito da un sedimento di laguna contenente concentrazioni basse di IPA, prossime ai livelli di SQA [2].

Il materiale preparato dal Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA presenta una granulometria <90 µm.

Sul materiale sono condotte prove per la valutazione dell'omogeneità. Saranno condotte prove di stabilità in condizioni isocrone alla temperatura di 30°C durante le fasi di svolgimento del confronto interlaboratorio.

Ogni unità è identificata univocamente da un codice numerico progressivo. Dal ricevimento del materiale di prova, è cura del laboratorio partecipante provvedere ad una sua corretta conservazione nel suo contenitore d'origine, chiuso e posto ad una temperatura < 20°C.

5.1 Misurandi

I parametri oggetto di interconfronto e i relativi intervalli di concentrazione attesi sono riportati in **Tabella 1**. Oltre ai suddetti idrocarburi policiclici aromatici, nel materiale di prova sono identificabili altri IPA per i quali tuttavia non è richiesta la quantificazione.

Tabella 1 – ISPRA RM021

Parametro	Intervallo atteso frazioni di massa µg kg ⁻¹ (sostanza secca)
Fluorantene	40-200
Benzo[b]fluorantene	20-100
Benzo[k]fluorantene	10-70
Benzo[a]pirene	20-100
Benzo[ghi]perilene	20-100

I valori assegnati di riferimento sono ottenuti quale valore di consenso delle misure dei laboratori partecipanti al confronto interlaboratorio. A tale valore è associata un'incertezza pari allo scarto tipo del circuito, espressa in forma estesa (fattore di copertura k=2, intervallo di fiducia del 95%) [3] [4].

6) Esecuzione della Prova

6.1 Indicazioni sui metodi di prova

I laboratori partecipanti possono condurre le misure utilizzando le procedure normalmente in uso in laboratorio

Indicazioni sui metodi di prova seguiti dai partecipanti devono essere fornite mediante la **Scheda dei Risultati** (Sezione 7).

6.2 Modalità di esecuzione della prova

Eseguire tre (3) misure individuali indipendenti (dal prelievo alla misura).

Per ciascun misurando è obbligatorio, pena esclusione dalle valutazioni statistiche, riportare nella **Scheda dei Risultati**:

1. i risultati delle singole misure indipendenti e le incertezze associate;
2. la **migliore stima** del laboratorio (ad es. valore medio, mediana, etc) e **incertezza estesa** associata. Solo il valore della migliore stima, con la sua incertezza associata, sarà considerato ai fini della valutazione statistica dei risultati e della prestazione dei laboratori.

L'espressione dei risultati (unità di misura) deve essere secondo le indicazioni riportate nella Tabelle 1 con cifre decimali pari a quelle fornite dai metodi di calcolo utilizzato. Per i parametri determinati ma non rivelati si scriva "< [LOQ]", dove al posto di [LOQ] deve esserne riportato il valore numerico del proprio Limite di Quantificazione. Non saranno considerati i valori < LOQ ai fini della valutazione statistica. Per i parametri non determinati si scriva "ND".

I laboratori partecipanti si dovranno impegnare ad effettuare le misure con l'accuratezza normalmente posta nelle analisi eseguite dal laboratorio stesso a questi livelli di concentrazione di massa.

7) Scheda dei Risultati

La scheda dei risultati, sottoforma di file Excel (ad esempio LAB-10.xls), sarà inviata ai laboratori all'indirizzo di posta elettronica comunicato al momento dell'adesione.

Il file Excel è composto da sette (7) fogli in cui la parte di colore verde viene compilata dall'organizzatore e la parte in colore giallo/arancione viene compilata dal Laboratorio partecipante. La struttura della scheda è la seguente:

1. Foglio 1 - "Generalità" del Laboratorio partecipante: viene compilato principalmente dall'organizzatore, per un riscontro sull'esattezza dei dati inviati; i partecipanti possono apportare eventuali correzioni se necessario. Viene inoltre assegnato il codice identificativo del Laboratorio partecipante;
2. Foglio 2 - "RM021" per ogni misurando riportare: i risultati delle misure indipendenti e la migliore stima, il valore d'incertezza associato, il limite di quantificazione e un codice alfanumerico (es. A1) assegnato dal Partecipante relativo alla procedura di misura utilizzata. A ciascun codice alfanumerico corrisponderà nel foglio successivo "Procedure di Misura" una descrizione della procedura stessa;
3. Foglio 4 - "Procedure di Misura": il partecipante deve fornire una breve descrizione della procedura analitica utilizzata, compilando con la maggior cura possibile ed ove applicabile, i campi riportati.
4. Foglio 5 - "Bianco": specificare il tipo di bianco analizzato, qualora il metodo lo richieda;
5. Foglio 6 - "Raccolta Dati MR/MRC": nel caso il laboratorio abbia utilizzato Materiali di Riferimento in matrice (MR/MRC) si chiede di fornire informazioni relative agli stessi;
6. Foglio 7 - "Incertezza": contiene una campo (corredato di menù a tendina) da compilare a cura del laboratorio con informazioni circa la modalità di calcolo dell'incertezza di misura (metodo, fattore di copertura, etc.).

Le Schede Risultati compilate in ogni loro parte vanno rese tassativamente ad ISPRRA **entro e non oltre il 26 gennaio 2013** al seguente indirizzo e-mail: ic024@isprambiente.it.

8) Elaborazione statistica e valutazioni

I dati di misura forniti dai laboratori partecipanti saranno sottoposti a elaborazioni statistiche di base. La valutazione dell'accettabilità dei dati di ciascun laboratorio sarà effettuata sulla base dei punteggi di *z-score* [4][5], calcolato secondo l'Equazione 1.

z-score

$$Z = \frac{X_{LAB} - X_{RM}}{\hat{\sigma}_{obiettivo}} \quad (\text{Equazione 1})$$

dove:

X_{LAB} = miglior stima riportata dal laboratorio, relativa al misurando;

X_{RM} = valore assegnato del misurando;

$\hat{\sigma}_{obiettivo}$ = scarto tipo obiettivo:

- pari a $0,3 X_{RM}$ (30 % del valore assegnato)

Vengono adottati i seguenti criteri di accettabilità degli z-score:

	z	≤ 2	Accettabile
2 <	z	≤ 3	Discutibile
	z	> 3	Non Accettabile

Le misure dei laboratori saranno valutate anche con riferimento al rispetto dei criteri per cui $U(X_{LAB}) \leq 50\%$ SQA e $LOQ_{LAB} \leq 30\%$ SQA, previsti dal D.Lgs 219/2010 [1]

9) Rapporto Conclusivo

I laboratori ed il gruppo dei referenti dell'Area A riceveranno entro febbraio 2012 un rapporto contenente Valutazioni Preliminari del CI (accettabilità dei risultati, z-score). Bozza del Rapporto Conclusivo sarà inviata per commenti ai Referenti Area A (Organizzazione circuiti interlaboratorio) e ai laboratori entro maggio 2012. E' prevista una riunione finale di discussione dei risultati del confronto interlaboratorio.

10) Informazioni sulla riservatezza

E' garantita la confidenzialità dei risultati in quanto ogni Partecipante sarà registrato con un codice noto a ISPRA e al referente del laboratorio partecipante.

Tutte le informazioni acquisite durante l'esecuzione del CI saranno trattate in modo confidenziale.

11) Costi

La partecipazione al CI e la distribuzione dei materiali di prova è gratuita.

12) Riferimenti

1. Decreto legislativo 10 dicembre 2010, n°219. GU n.296 del 20 dicembre 2010
2. Decreto Ministeriale 14 aprile 2009, n. 56 Regolamento recante "Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo"
3. ISO Guide 35:2006 "Reference Material-General and statistical principles for certification"
4. ISO 13528:2005 (E) "Statistical Methods for use in Proficiency testing by Interlaboratory Comparisons";
5. ISO/IEC 17043:2010 "Conformity assessment – general requirements for proficiency testing"

Per ogni ulteriore chiarimento, fare riferimento a:

Paolo de Zorzi – ISPRA Servizio Metrologia Ambientale - 06-50073211, ic024@isprambiente.it

APPENDICE B

Elenco dei laboratori partecipanti

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
APPA Bolzano - Laboratorio cromatografia	Christian Bachmann
APPA Trento - Settore laboratorio e controlli	Giorgio Clauser
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Catanzaro	Francesco Maria Russo
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Cosenza	Maurizio D'Agostino
ARPA Campania Dipartimento Tecnico LMR Mare - Napoli	Beatrice Coccoziello
ARPA Campania U.O.C. Siti Contaminati e Bonifiche / U.O. LMR Siti Contaminati - Pozzuoli (NA)	Bruna Coletta
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Ravenna - Area Microinquinanti organici	Ivan Scaroni
ARPA Friuli Venezia-Giulia Settore Laboratorio Unico Laboratorio di Udine	Giovanni Cherubini
ARPA Lazio - Sezione Provinciale di Frosinone	Miriam Bracci
ARPA Lazio - Sezione Provinciale di Rieti	Angela Colapicchioni
ARPA Lazio - Sezione Provinciale di Roma	Daniela Stella
ARPA Lazio - Sezione Provinciale di Latina	Roberta Corona
ARPA Liguria Dipartimento Provinciale di Genova	Gloria Venturelli
ARPA Liguria Dipartimento Provinciale di La Spezia	Nicola Dell'Amico
ARPA Lombardia U.O. Dipartimento di Milano	Laura Clerici
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio di Parabiago Dipartimento di Milano	Laura Clerici
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio Dipartimento di Brescia	Marco Volante
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio Dipartimento di Pavia	Emma Marinone
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio Dipartimento di Monza	Daniela Daverio

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Macerata	Massimo Marcheggiani
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Pesaro	Claudio Dardanelli
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Ascoli Piceno	Maritza Mirti
ARPA Molise, Dipartimento Provinciale di Campobasso - Lab. Chimico	Arturo Lucci
ARPA PIEMONTE Dipartimento di Vercelli	Davide Maffei
ARPA PIEMONTE Dipartimento di Cuneo	Alberto Pelizzetti
ARPA PUGLIA - Dipartimento di Bari - Laboratorio chimico suolo-rifiuti	Massimo Di Mauro
ARPA PUGLIA - Dipartimento di Lecce - Laboratorio Chimico	Filippo Sturdà
ARPAS Dipartimento Provinciale di Cagliari Servizio attività laboratoristiche	M. Patrizia Usai
ARPAS Dipartimento Provinciale di Sassari Servizio attività laboratoristiche	Pietro Caria
ARPAS Dipartimento Provinciale di Carbonia-Iglesias Servizio attività laboratoristiche	Maria Cossu
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Catania	Marcello Tarantello
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Messina	Santa Interdonato
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Ragusa	Maria Lucia Antoci
ARPAT Settore Laboratorio Area Vasta Sud	Patrizia Bolletti
ARPAT Settore Laboratorio Area Vasta Centro	Giorgio Croce
ARPA Valle d'Aosta	Cristina Gibellino
ARTA Distretto Provinciale di Pescara - Laboratorio Chimico Ambientale	Fabio Caporale
ARTA Distretto Provinciale di L'Aquila - Laboratorio Chimico Ambientale	Maria Abbate

APPENDICE C
Prove di stabilità ISPRA RM021

VALUTAZIONE DELLA STABILITA' A BREVE-MEDIO TERMINE

Le prove di stabilità nel breve-medio termine sono effettuate per un periodo di circa tre mesi. La prova "isocrona", in cui tutte le unità sono misurate in condizioni di ripetibilità, copre il trasporto e la conservazione del materiale in laboratorio prima delle misure. Il tempo di inizio delle prove di stabilità coincide con l'invio/consegna dei materiali di prova ai laboratori partecipanti. Per ciascun materiale di riferimento, la procedura seguita è la seguente:

1. selezionare 20 unità in modo casuale.
2. selezionare, in modo casuale, 15 unità e riportarle alla temperatura di riferimento (- 18°C) - gruppo di riferimento - e mettere 5 unità a +30±2°C
3. dopo 31 giorni dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 5 unità dal gruppo di riferimento e metterle a +30±2°C
4. dopo 62 giorni dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 5 unità dal gruppo di riferimento e metterle a +30±2°C
5. dopo 92 giorni raccogliere tutte le unità che si trovano a +30°C e lasciare che le unità raggiungano la temperatura ambiente.

A conclusione della prova si avranno 4 gruppi di unità:

- gruppo A (T3): 5 unità mantenute a temperatura costante di + 30±2°C per 30 giorni
- gruppo B (T2): 5 unità mantenute a temperatura costante di + 30±2°C per 61 giorni
- gruppo C (T1): 5 unità mantenute a temperatura costante di + 30±2°C per 92 giorni
- gruppo D (T0): 5 unità mantenute a temperatura costante di riferimento per 92 giorni (gruppo di riferimento)

Eseguire le misurazioni in condizioni di ripetibilità. Per ogni tempo t abbiamo 5 risultati delle misurazioni effettuate su 5 unità. Utilizzando la regressione lineare delle frazioni in massa del valore della proprietà d'interesse ($Y = b_0 + b_1X$ e Y_i =valore medio delle 5 unità) in funzione del tempo si ricava la stima del coefficiente angolare della retta dato da:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

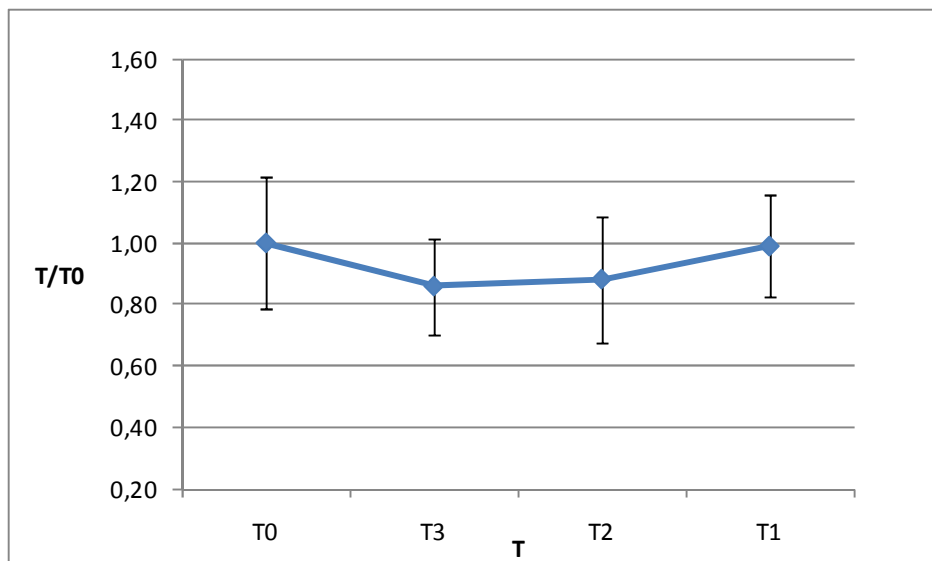
Dove X_i = tempo i-simo. La stima dell'intercetta è:

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \qquad s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2} \qquad s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

Confrontando il fattore t di Student per n-2 gradi di libertà e $\alpha=0,05$ (con un livello di fiducia del 95%) con la pendenza si verifica la presenza di eventuali decomposizioni del materiale. Quando:

$|b_1| \leq t_{0,95;n-2} \cdot s(b_1)$ la frazione in massa della proprietà d'interesse risulta non significativamente variata nel tempo al 95% di fiducia, e quindi il materiale si può considerare stabile.

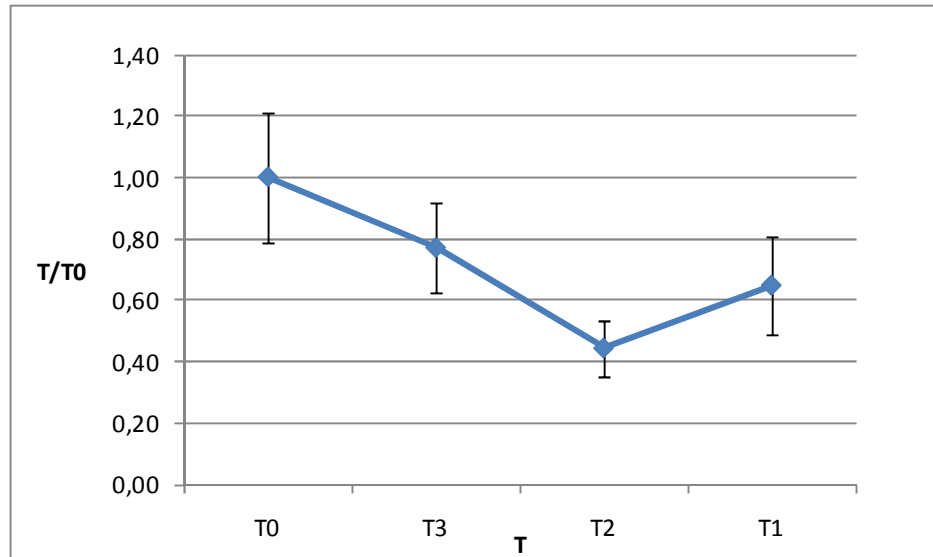
Fluorantene – ISPRA RM021 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

S(b1)	0,004310256
b1	0,000140542
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,01259
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

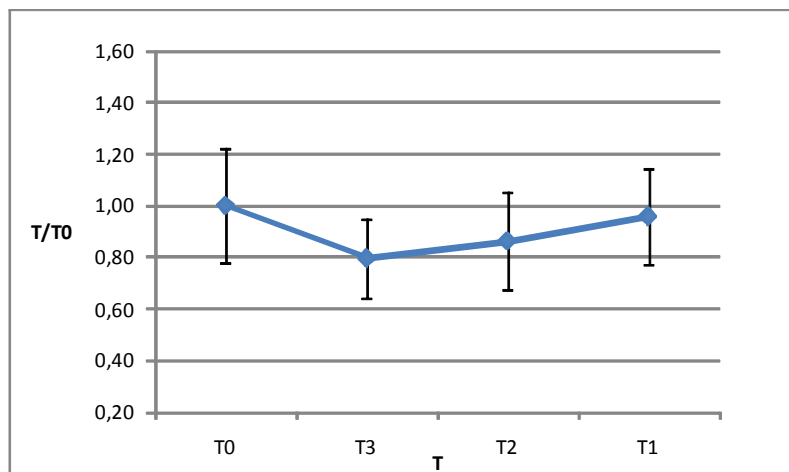
Benzo(ghi)Perilene - ISPRA RM021 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

S(b1)	0,004921022
b1	0,008462186
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,01437
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

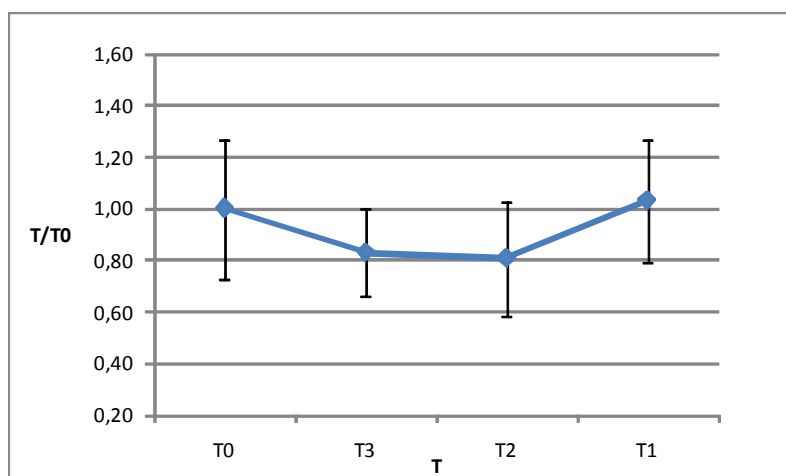
Benzo(k)fluorantene - ISPRA RM021 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

S(b1)	0,002434528
b1	0,000310936
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00711
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

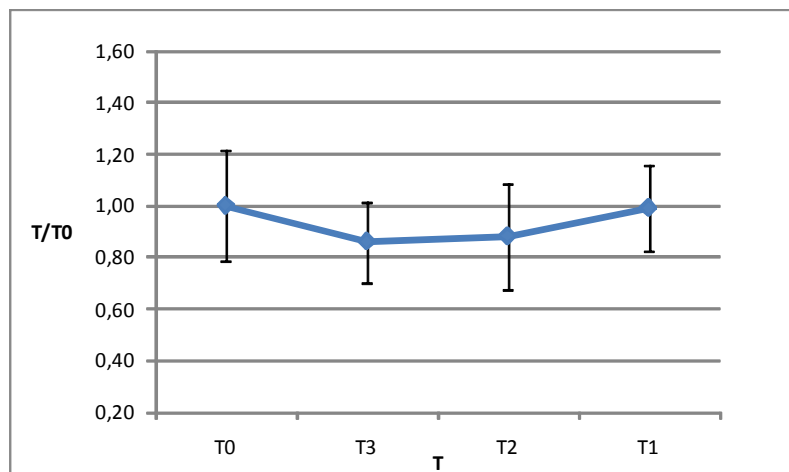
Benzo(a)pirene - ISPRA RM021 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

S(b1)	0,003478824
b1	0,000343547
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,01016
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

Benzo(b)fluorantene - ISPRA RM021 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

$S(b1)$	0,004310256
$ b1 $	0,000140542
$t(0,95;n-2)$	2,92
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	0,01259
$ b1 \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

APPENDICE D

Risultati delle misure dei laboratori ISPRA RM021

APPENDICE D – Risultati delle misure dei laboratori, ISPRA RM021

LAB	Fluorantene		Benzo[b]fluorantene		Benzo[k]fluorantene		Benzo[ghi]perilene		Benzo[a]pirene	
	$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$	
	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U
1	81,0	16,2	-	-	29,9	7,5	30,4	7,6	32,4	8,1
3	61,17	13,46	35,19	7,74	19,26	4,24	30,42	6,69	26,91	5,92
4	66,75	12,69	66,35	9,95	21,52	4,52	26,74	8,69	34,76	6,42
5	70	5,9	37	3,4	13	1,4	32	3	35	3,3
6	70	8	59	7	23	4	27	8	28	6
7	76	33	53,4	23	40,7	18	37,1	16	37,7	17
8*	86,5	24,8	47,4	13,6	17,1	4,9	29,8	8,54	40,8	11,7
9	-	-	103	45	69	32	82	38	85	39
10*	-	-	50,7	10,1	40,7	8,1	34,2	6,8	30,9	6,2
11	59,93	26,37	35,85	15,77	22,46	9,88	32,06	14,11	27,37	12,04
12	86,077	37,87	41,749	18,37	17,5	7,69	31	13,64	19,46	8,56
13	58,67	25,81	45,52	20,02	-	-	28,91	12,72	31,84	14,01
14	71,59	24,06	86	18,53	38,66	5,64	36,31	9,95	30,57	11,88
16	60	27	36	16	17	7	33	14	26	11
17	-	-	39,06	17,19	19,19	8,44	31,42	13,83	17,82	7,84
18	40,34	17,75	25,75	11,33	28,78	12,66	23,51	10,34	24,33	10,7
19	63,343	19,368	58,771	17,938	27,34	8,357	28,219	8,663	43,522	13,341
20	47,67	25,66	-	-	11,7	4,8	17,35	5,74	17,93	9,48
22	76,47	4,814	37,47	4,814	26,9	0,148	14,53	1,115	19,54	1,402
23	104	31	84	25	35	10	96	29	83	25
25	84,3	11,5	4,7	12,2	7,3	6,4	19,3	10,3	54	5,4
26	123,5	73,7	84,2	49,2	40,1	21,6	73,4	42,4	41,5	22,5
28	-	-	43,1	19	12,8	5,6	31,5	13,9	20,3	8,9
29	44	19	-	-	-	-	23	10	19	9
30	82	25	25	12	37	16	36	14	62	19
31	125,99	25,2	72	14,4	35,46	7,09	33,82	6,76	42,68	8,54
33	37	16,3	12,1	5,32	4,15	1,83	5,36	2,36	3,35	1,47
34	29	7,9	21	6	11	3,5	18	5,3	15	4,5
36	75,9	6,1	55,2	5	26,1	2,4	37,3	3	33,7	2,7
38*	51	12	69	19	-	-	31	9	31	8
39	86	27	78	22	62	19	-	-	-	-
40*	86,4	38,016	75,5	33,22	28	12,32	40,4	17,776	41,4	18,216

(*) i valori in **corsivo** non rientrano nel calcolo del valore assegnato alla proprietà di interesse (valore di consenso)

APPENDICE D – Risultati delle misure dei laboratori, ISPR RM021 (continua)

LAB	Fluorantene		Benzo[b]fluorantene		Benzo[k]fluorantene		Benzo[ghi]perilene		Benzo[a]pirene	
	$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$		$\mu\text{g kg}^{-1}$	
	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U
42	65,2	28	43,6	18,7	-	-	-	-	30,8	13,2
44	69,44	28,56	55,45	18,56	23,24	7,08	24,14	14,49	27,09	8,57
45	123	54	49	22	35	15	37	16	40	18
46	68,2	30	30,2	13,3	15,3	6,7	26,1	11,5	65,7	28,9
47	84	37	54	24	27	12	45	20	38	17
50	103,328	45,464	66,847	29,413	24,3	10,694	30,565	13,449	34,434	15,151

(*) i valori in *corsivo* non rientrano nel calcolo del valore assegnato alla proprietà di interesse (valore di consenso)

APPENDICE E

Grafici dei risultati delle misure dei laboratori e z-score

Figura 1 ISPRA RM021 - Migliori stime per **Fluorantene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per procedura di misurazione utilizzata (estrazione e analisi strumentale). Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

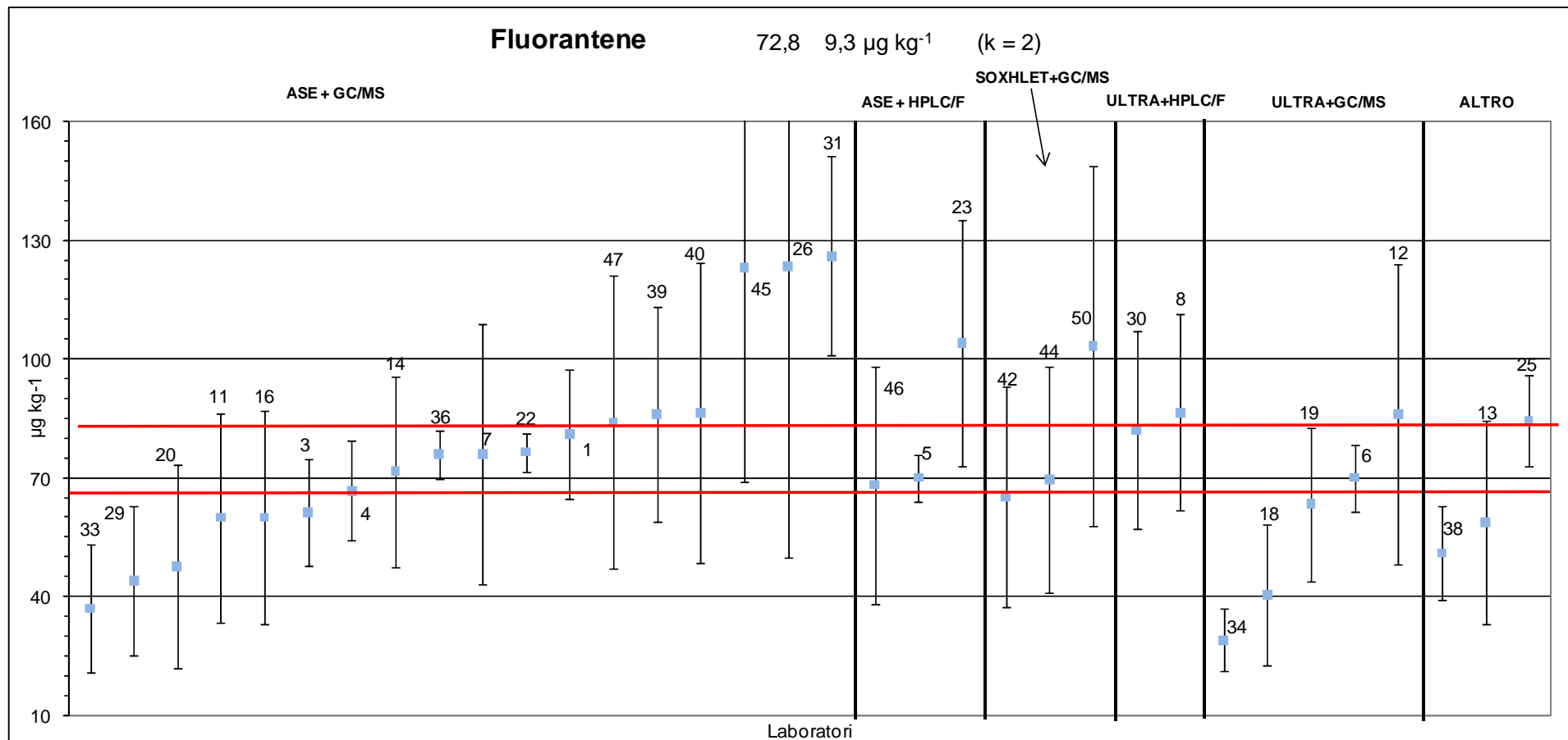


Figura 2 ISPRa RM021- Migliori stime per **Benzo[b]fluorantene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per procedura di misurazione strumentale utilizzata (estrazione e analisi strumentale).. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

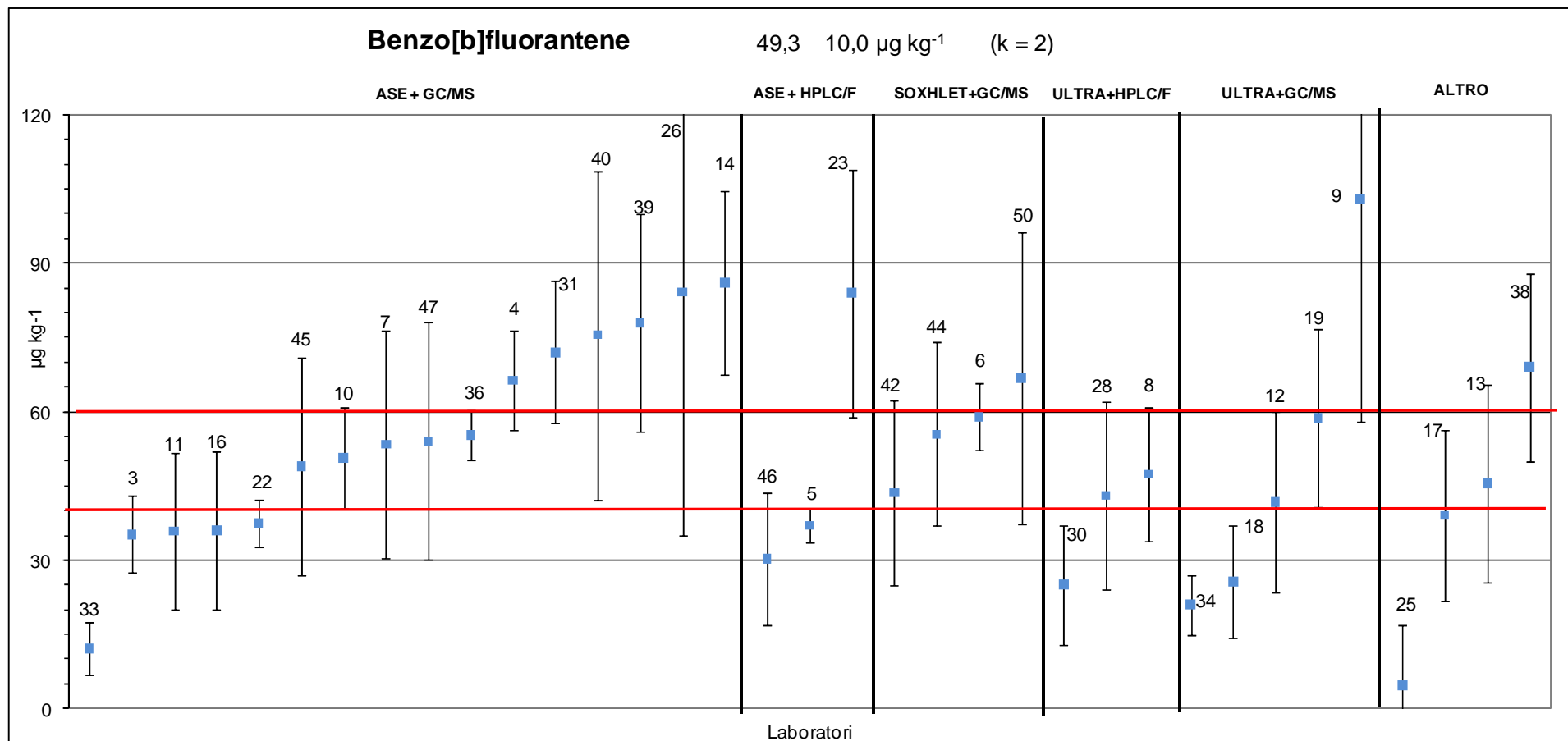


Figura 3 ISPRA RM021- Migliori stime per **Benzo[k]fluorantene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per procedura di misurazione utilizzata (estrazione e analisi strumentale). Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

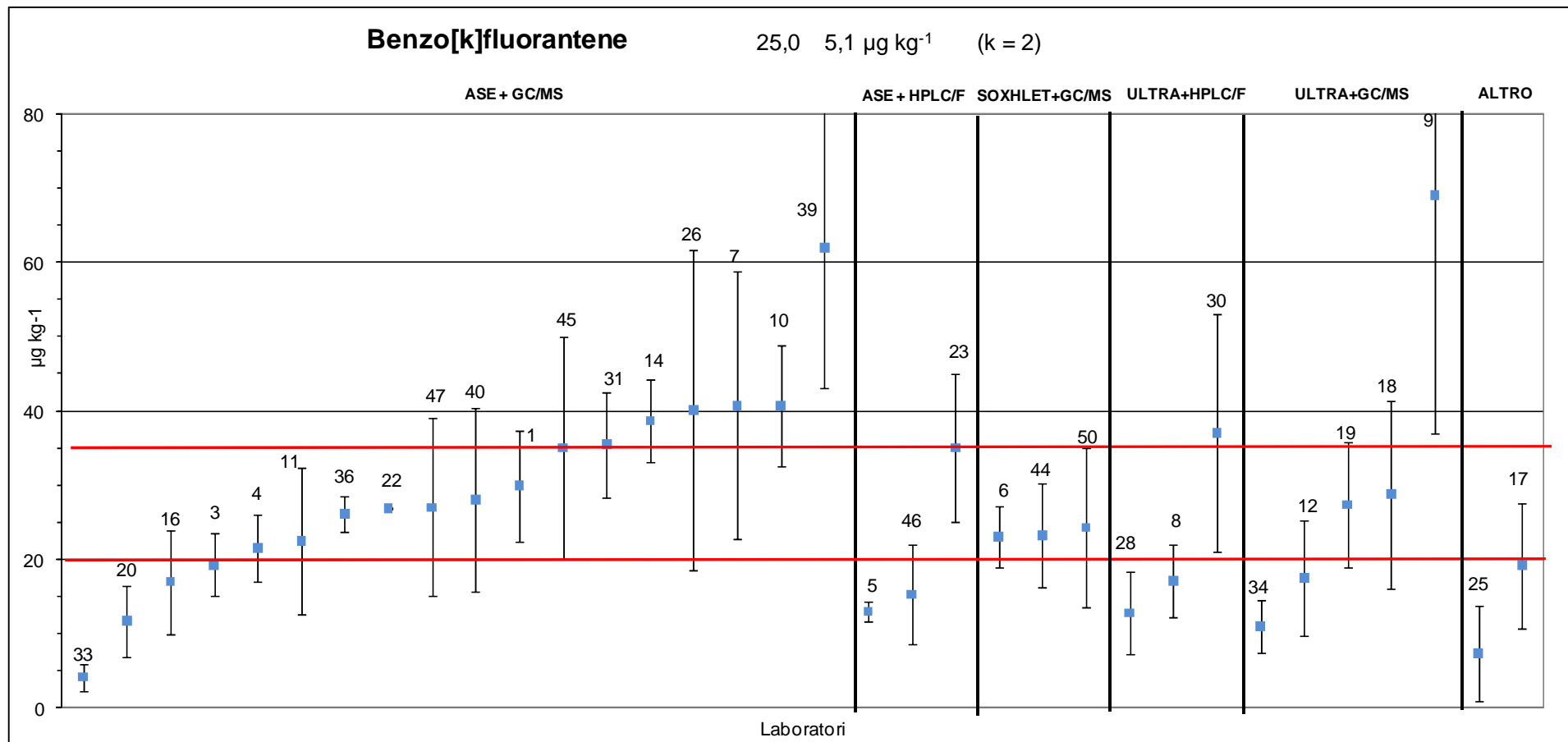


Figura 4 ISPRa RM021- Migliori stime per **Benzo[ghi]perilene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per procedura di misurazione utilizzata (estrazione e analisi strumentale). Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

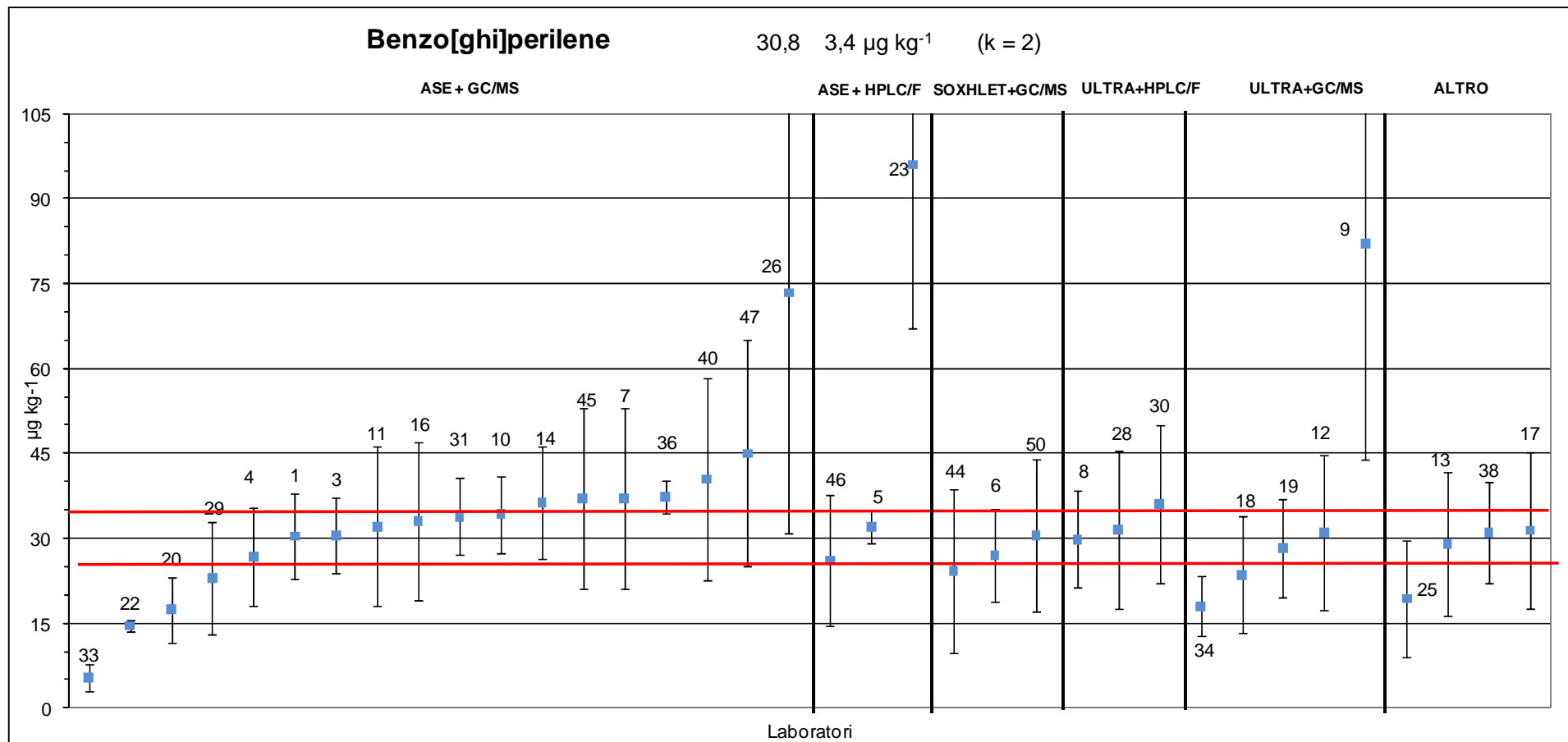


Figura 5 ISPRA RM021- Migliori stime per **Benzo[a]pirene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per procedura di misurazione utilizzata (estrazione e analisi strumentale). Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

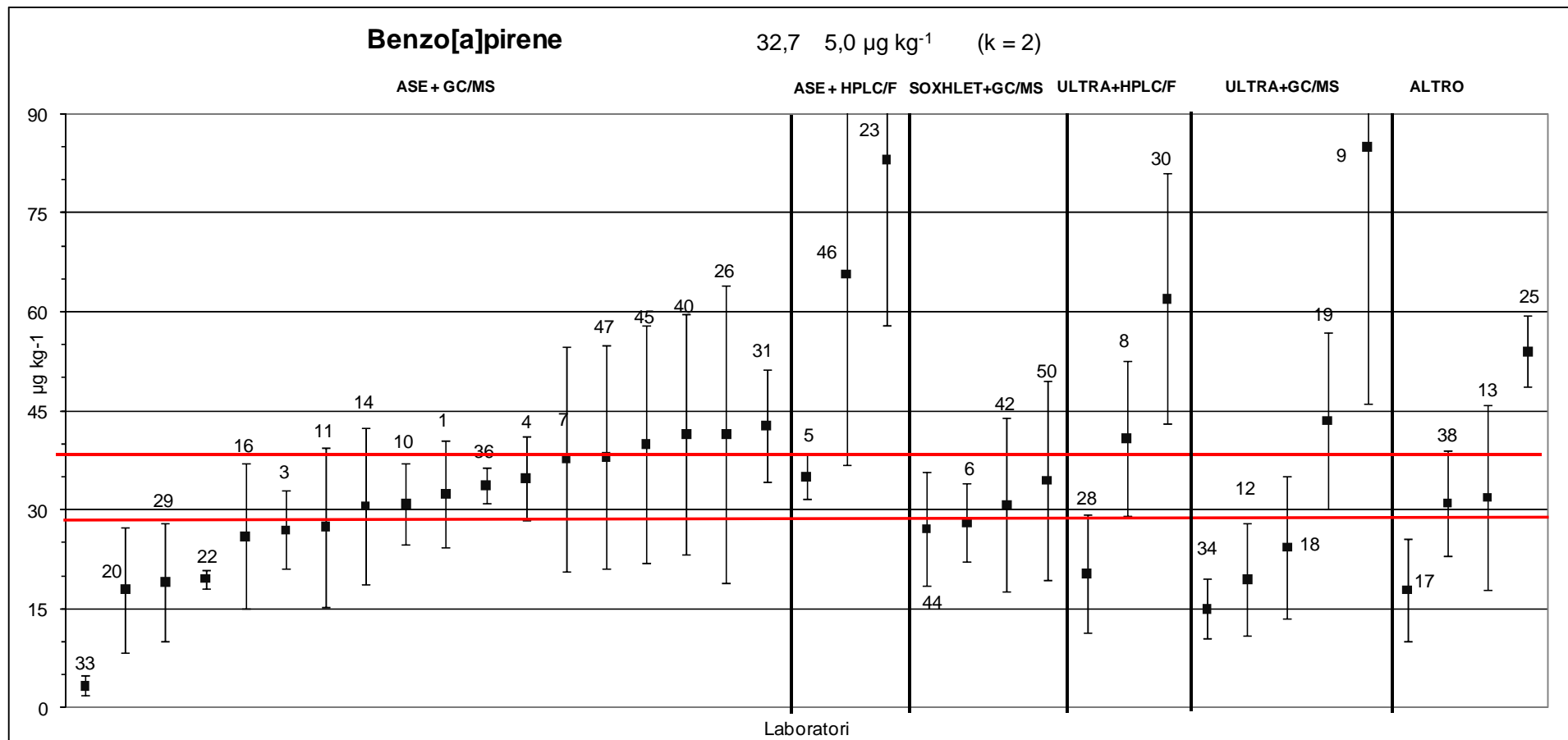


Figura 6. ISPRA RM021 – **Fluorantene**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per procedura di misurazione. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

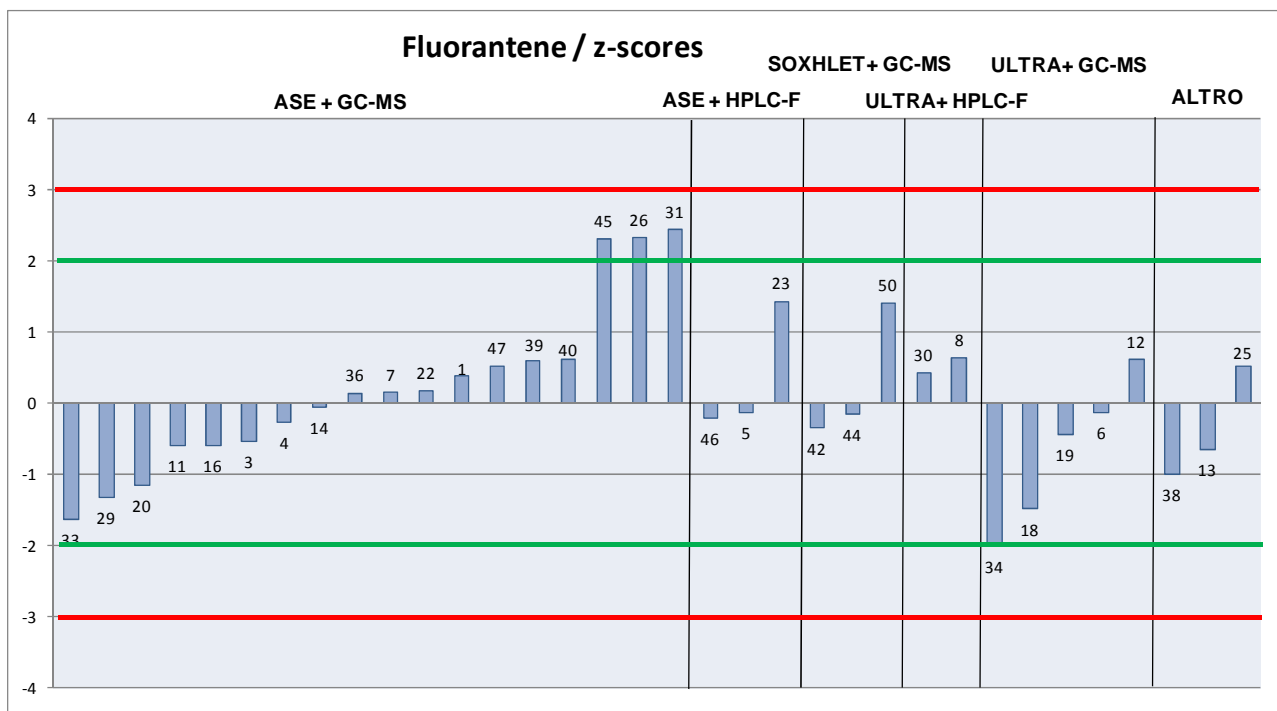


Figura 7. ISPRA RM021 – **Benzo[b]fluorantene**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per procedura di misurazione. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

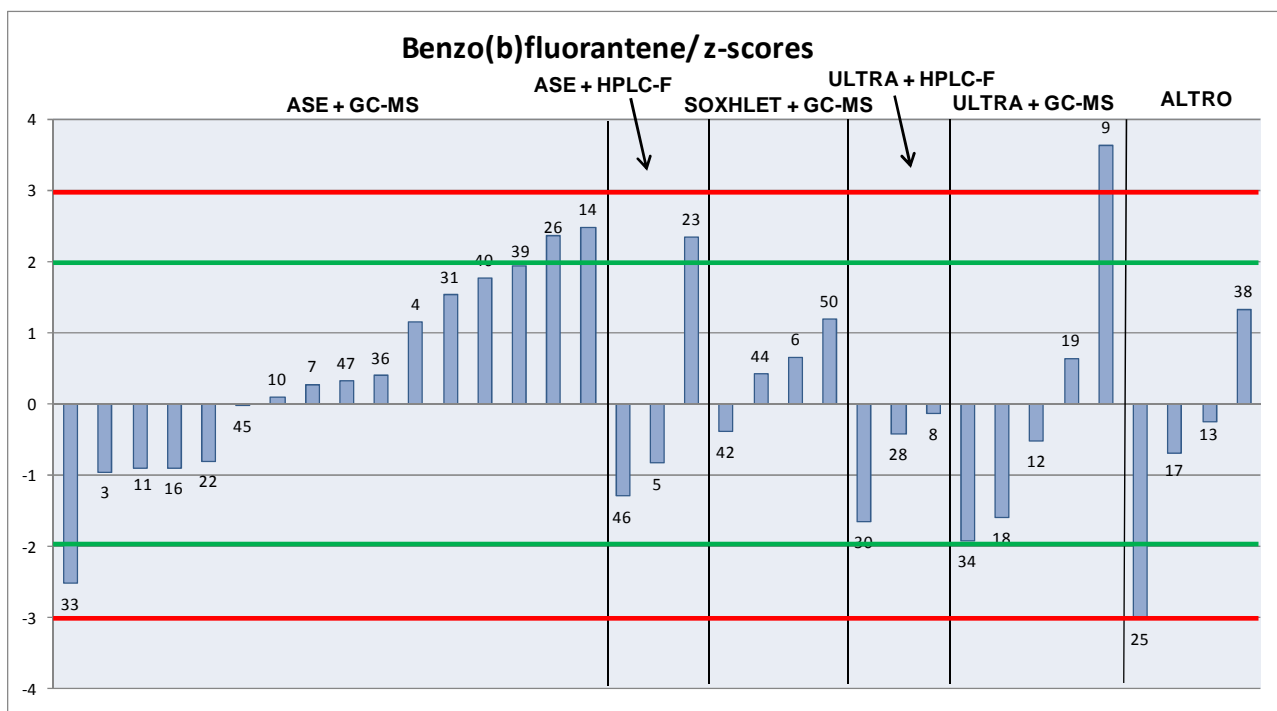


Figura 8. ISPRA RM021 – **Benzo[k]fluorantene**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per procedura di misurazione. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

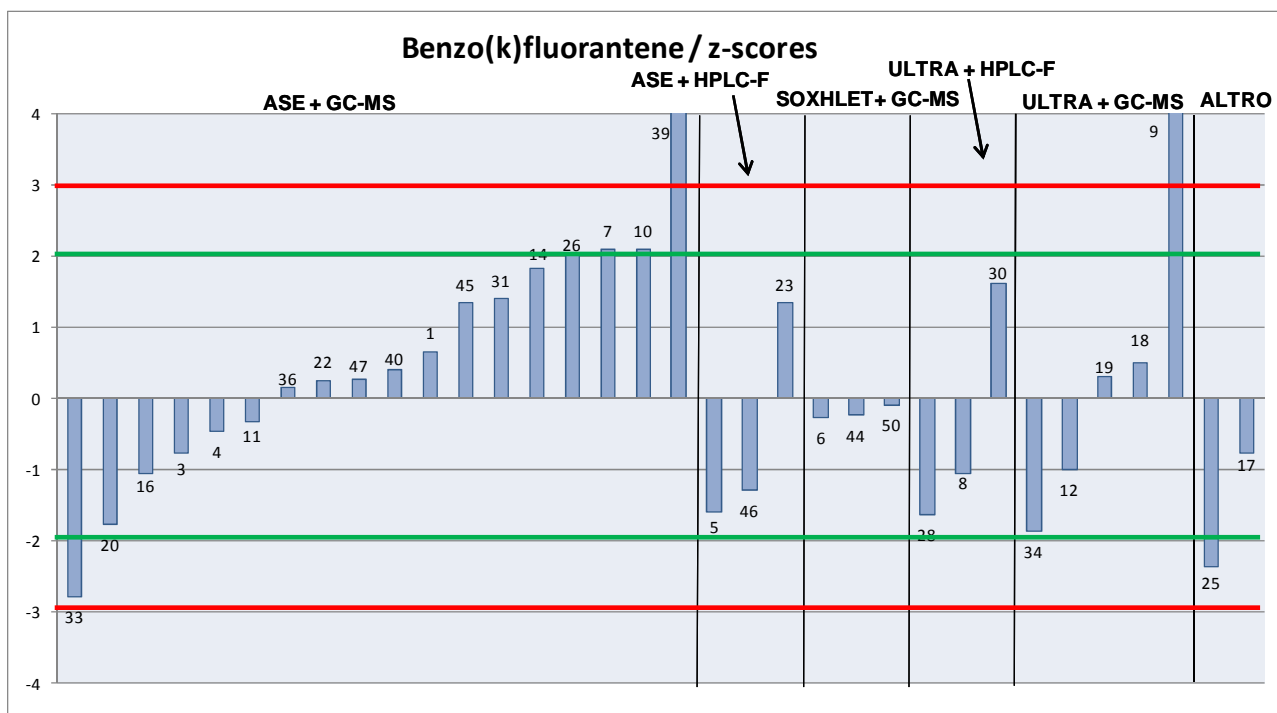


Figura 9. ISPRA RM021 – **Benzo[ghi]perilene**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per procedura di misurazione. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

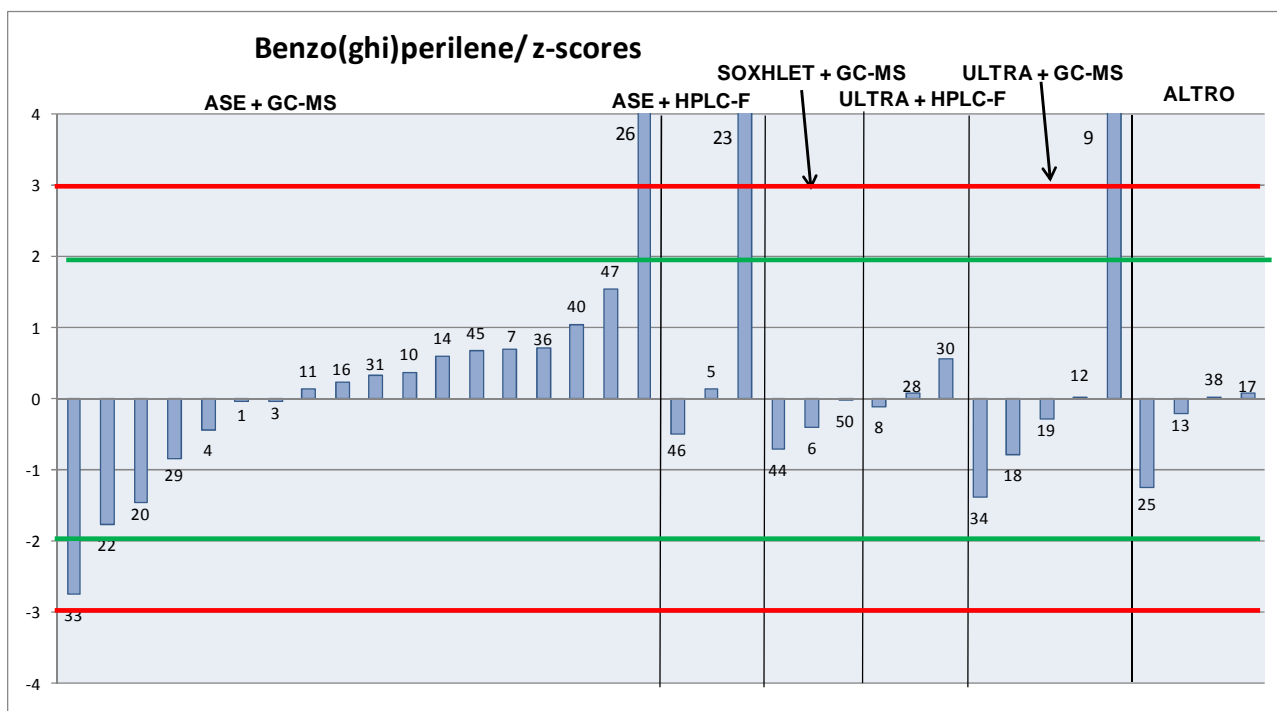


Figura 10. ISPRA RM021 – Benzo[a]pirene, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per procedura di misurazione. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

