



**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale

# **CONFRONTO INTERLABORATORIO ISPRA-IC025**

**"Misura della frazione di massa di elementi in tracce in  
sedimenti lacustri"**

## **Rapporto Conclusivo**

**Dicembre 2013**

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

**a cura di :**

**Paolo de Zorzi, Adele Aloisi, Sabrina Barbizzi, Monica Buchetti, Stefania Gaudino, Damiano Centioli, Teresa Guagnini, Silvia Rosamilia, Maria Gabriella Simeone, Maria Belli**

## INDICE

<b>1. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI</b> .....	3
<b>3. MATERIALI DI RIFERIMENTO</b> .....	4
3.1. <i>ISPRA RM039</i> .....	4
3.2. <i>OMOGENEITA'</i> .....	5
3.3. <i>STABILITA'</i> .....	5
3.4. <i>VALORI ASSEGNATI</i> .....	5
<b>4. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI E CRITERI DI VALUTAZIONE DELL'ACCETTABILITA' DEI RISULTATI</b> .....	7
<b>5. RISULTATI</b> .....	9
5.1. <i>PARTECIPAZIONE</i> .....	9
5.2. <i>ANALISI DEI RISULTATI</i> .....	9
<b>6. CONCLUSIONI</b> .....	16
<b>7. RIFERIMENTI</b> .....	18

**APPENDICE A** Elenco dei laboratori partecipanti

**APPENDICE B** Protocollo del circuito ISPRA IC025

**APPENDICE C** Prove di stabilità ISPRA-RM039

**APPENDICE D** Risultati delle misure dei laboratori ISPRA-RM039

**APPENDICE E** Grafici dei risultati delle misure e z-score

---

## **INTRODUZIONE**

Le ARPA/APPAs, 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-IC025** si è proposto di porre a confronto i risultati di misure chimiche eseguite dai laboratori ARPA/APPAs per una serie di elementi in tracce (As, Co, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg) presenti nei sedimenti e per parte dei quali (Cd, Ni, Pb, Hg) sono stati fissati dal Decreto Ministeriale 14 aprile 2009, n. 56 [2] i relativi standard di qualità ambientale.

**ISPRA-IC025**, il cui protocollo è riportato in **APPENDICE A**, ha avuto inizio a dicembre 2012 e si è concluso a febbraio 2013, con la consegna dei risultati da parte dei laboratori partecipanti. *Valutazioni preliminari delle prestazioni* dei laboratori e la *Bozza di Rapporto Conclusivo* sono state inviate alla Rete dei Referenti Area A (Organizzazione dei circuiti d'interconfronto) e ai laboratori rispettivamente nei mesi di marzo e giugno 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 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 e delle modalità di determinazione del valore di assegnato di riferimento. I dati sperimentali, unitamente ad informazioni riguardanti le tecniche analitiche utilizzate, sono stati restituiti dai laboratori partecipanti all'organizzatore mediante la "Scheda Raccolta Risultati".

## **1. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI**

---

ARPA/APPAs	Agenzia Regionale/ Provinciale per la Protezione Ambientale
CV-AAS	Spettrometria di assorbimento atomico - vapori freddi
CV-ICP-AES	Spettroscopia di emissione con sorgente a plasma a vapori freddi

---

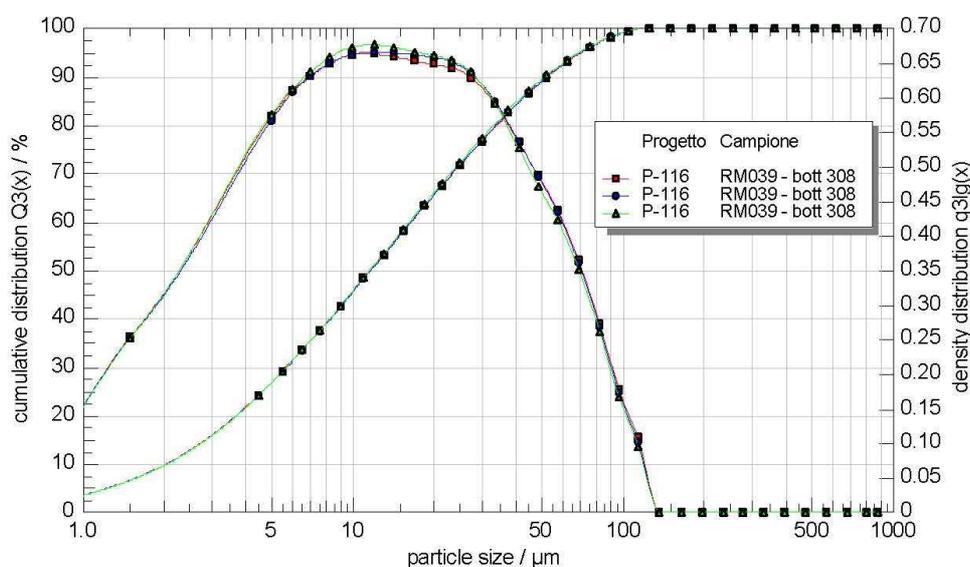
ED-XRF	Fluorescenza a Raggi X con dispersione di energia
ET-AAS	Spettrometria di assorbimento atomico - atomizzazione elettrotermica
F-AAS	Spettrometria di assorbimento atomico - atomizzazione in fiamma
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
ICP-AES	Spettroscopia di emissione con sorgente a plasma
ICP-MS	Spettroscopia di massa con sorgente a plasma
ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
LOQ	Limite di Quantificazione
MR/MRC	Materiale di Riferimento / Materiale di Riferimento Certificato

### 3. MATERIALI DI RIFERIMENTO

#### 3.1. ISPRA RM039

Ciascuna unità di materiale oggetto di prova (ISPRA RM039), preparato dal Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA è costituita da un sedimento lacustre contenente concentrazioni medio-basse di elementi in tracce (metalli), in taluni casi prossime ai livelli di SQA [2].. Il materiale presenta una granulometria < 90µm (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.

**Figura 1** Grafico dell'analisi granulometrica. Distribuzione cumulativa.



### 3.2. OMOGENEITA'

In accordo alle procedure in uso e conformemente alla norma ISO GUIDE 35 (2006) [3], 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.

### 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), + 20°C e +40°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 (stabile).

### 3.4. VALORI ASSEGNATI

In **Tabella 1** si riportano i valori assegnati e le relative incertezze associate (esprese in forma estesa,  $k=2$  al 95% dell'intervallo di fiducia) L'incertezza è calcolata considerando i contributi derivanti dalla misura di caratterizzazione, dall'eterogeneità residua (variabilità tra le unità distribuite) e dall'instabilità del materiale [3]. I valori sono relativi esclusivamente alle proprietà d'interesse per le quali sono state eseguite le valutazioni di prestazione in termini di z-score.

**Tabella 1** –Valori di assegnati per ISPRA-RM039

<b>Proprietà di interesse</b>	<b>Valore assegnato mg kg<sup>-1</sup> (rispetto al peso secco)</b>	<b>Incertezza estesa %</b>
Arsenico	203 ± 13	6.4
Cadmio	0.83 ± 0.07	11.1
Cobalto	19.8 ± 1.4	7.1
Rame	38.0 ± 1.9	5.1
Mercurio	0.25 ± 0.08	30.4
Nichel	25.9 ± 1.7	6.5

I valori assegnati di riferimento, ad eccezione del Mercurio, sono ottenuti da misure condotte dal Servizio Metrologia Ambientale (Centro LAT n°211) con ICP-MS, previa mineralizzazione acida

in forno a microonde in accordo a EN13656:2002 [4]. Il valore assegnato di riferimento per il Mercurio è ottenuto quale valore medio di ripetute misure eseguite dal Servizio Metrologia Ambientale in accordo al metodo US EPA 7473 [5] per decomposizione termica, amalgamazione e spettrometria ad assorbimento atomico (DMA-80 Milestone) (**Tabella 2**).

**Tabella 2** – Procedure di misura per assegnazione valore di riferimento al materiale ISPRA RM039

Elemento	Metodo di trattamento del campione	Analisi Strumentale
As Cd Co Cu Ni	HF+HCl+HNO <sub>3</sub>	ICP-MS
Hg	Nessun trattamento	DMA

Le "Valutazioni Preliminari" di ISPRA IC025 [6] avevano sospeso ogni valutazione delle prestazioni dei laboratori relativamente alle misura di Ni e Pb avendo osservato andamenti dei risultati dei laboratori che richiedevano un supplemento di studio per l'attribuzione dei rispettivi valori assegnati. Il protocollo del confronto ISPRA IC025 specificava che per tutti i metalli, ad eccezione del Hg, la caratterizzazione si sarebbe basata su tecniche di digestione acida con aggiunta di acido fluoridrico [4]. Questa tecnica assicura una completa mineralizzazione del materiale di prova (cosiddetta totale), largamente superiore per alcune matrici solide complesse e per alcuni elementi in tracce a quella riscontrabile dopo digestione con *aqua regia* o con altre combinazioni di acidi che comunque escludono l'impiego di acido fluoridrico.

Si è quindi proceduto ad eseguire analisi del materiale ISPRA RM039 con una tecnica di digestione alternativa a quella indicata in sede di protocollo. Nello specifico si è proceduto a misure con ICP-MS, previa mineralizzazione acida in forno a microonde in accordo a ISO 11466:1995 modificata (*aqua regia*) [7], conforme al metodo utilizzato da larga parte dei laboratori partecipanti al circuito.

Le caratteristiche della matrice sedimentaria del materiale di riferimento ISPRA RM039, più complessa rispetto ad altre matrici solide, quali il suolo, hanno determinato per il Pb una risposta analitica differente a seconda delle tecniche di mineralizzazione utilizzate. Si è osservato, infatti, un rapporto pari a circa 1.6 tra i valori di frazione di massa, rispettivamente determinati dal Servizio di metrologia Ambientale-ISPRA a valle dell'applicazione dei metodi EN13656 e ISO 11466. Valori praticamente coincidenti, invece, sono osservati per il Ni su campioni mineralizzati con le due tecniche.

In **Tabella 3** sono riportati i risultati delle misure di caratterizzazione eseguite dal Servizio Metrologia Ambientale per il contenuto di Pb con le diverse tecniche di digestione.

**Tabella 3** –Misura della frazione in massa di Pb in ISPRA RM039

Proprietà di interesse	mg kg <sup>-1</sup> (rispetto al peso secco)	
	EN13656 (HF+HCl+HNO <sub>3</sub> )	ISO 11466:1995 (HCl+HNO <sub>3</sub> )
Piombo	79.6 ± 10.4 <sup>(1)</sup>	44.8 ± 3.7 <sup>(1)</sup>

(1) L'incertezza è espressa in forma estesa ( $k=2$ ) considerando i contributi di caratterizzazione, eterogeneità residua e stabilità

La diversa capacità di mineralizzazione delle due tecniche, evidenziata dalle prove sperimentali e nota in letteratura, si riscontra anche nella certificazione dei valori assegnati di alcuni materiale di riferimento in commercio. Nel caso del BCR142r, ad esempio, il Pb risulta avere un valore certificato di frazione di massa pari a  $40.2 \pm 1.9$  mg kg<sup>-1</sup>, espresso come contenuto totale, ed un valore di frazione di massa pari a  $25.7 \pm 1.6$  mg kg<sup>-1</sup>, espressa come frazione solubile in *aqua regia*. In questo caso il rapporto tra le frazioni di massa è pari a 1.8. Sulla base di quanto osservato, si ritiene opportuno non eseguire alcuna valutazione di z-score per la misura del Pb. Non si intende infatti proporre valutazioni che potrebbero risultare discriminanti per alcuni laboratori, modificando il valore di riferimento assegnato, frutto di un metodo di misura alternativo a quanto definito dal Protocollo del confronto. Si ritiene utile per i laboratori, tuttavia, mettere in evidenza tale aspetto, ai fini di una propria autovalutazione delle procedure di misura.

#### 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 la presenza di 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.

Dovendo 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.

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 [8] e alla UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 [9].

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

dove:

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

$X_{RM}$  = valore assegnato della proprietà di interesse;

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

- pari a 0,1  $X_{RM}$  (10 % del valore assegnato), As, Co, Cu, Ni
- pari a 0,2  $X_{RM}$  (20 % del valore assegnato), Cd
- pari a 0,3  $X_{RM}$  (30 % del valore assegnato), Hg
- 

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 posti a confronto dello scarto tipo del circuito, calcolato mediante modelli di statistica robusta sulla base dei risultati dei laboratori, che indica la reale dispersione dei risultati dei laboratori.

**Tabella 4** – Scarto tipo obiettivo e scarto tipo del circuito

Proprietà di interesse	Scarto tipo obiettivo	Scarto tipo del circuito
	$\hat{\sigma}_{obiettivo}$	$\hat{\sigma}_{laboratori}$
	%	%
Arsenico	10	15
Cadmio	20	24
Cobalto	10	14
Rame	10	16
Mercurio	30	31
Nichel	10	18

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 (mineralizzazione e analisi strumentale) (**Tabella 5**).

**Tabella 5** - Classi di ripartizione dei risultati

---

---

### Tecniche di digestione/mineralizzazione

---

Acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) e acido cloridrico (HCl), perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e/o acido perclorico (HClO<sub>4</sub>)

---

Miscela acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) e acido cloridrico (HCl)

---

Acido nitrico (HNO<sub>3</sub>)

---

Miscela acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) e acido cloridrico (HCl), acido fluoridrico (HF)

---

Acido nitrico (HNO<sub>3</sub>), perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e/o acido perclorico (HClO<sub>4</sub>)

---

Miscela acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) e acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

---

Altro

---

### Tecniche strumentali

---

ICP-AES (Spettroscopia di emissione con sorgente a plasma)

---

CV-AAS (Spettrometria di assorbimento atomico - vapori freddi)

---

ET-AAS (Spettrometria di assorbimento atomico - atomizzazione elettrotermica)

---

ICP-MS (Spettrometria di massa con sorgente a plasma)

---

F-AAS (Spettrometria di assorbimento atomico - atomizzazione in fiamma)

---

CV-ICP-AES (Spettroscopia di emissione con sorgente a plasma a vapori freddi)

---

Altro

---

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, il rispetto del requisito di accettabilità i) dell'incertezza associata alla misura di ciascun laboratorio che deve essere  $\leq 50\%$  SQA, ii) del Limite di Quantificazione, che deve essere  $\leq 30\%$  SQA.

## 5. RISULTATI

### 5.1. PARTECIPAZIONE

61 laboratori delle ARPA/APPA hanno inviato la Scheda di adesione per la partecipazione ad ISPRA-IC025. Sono state restituite all'organizzatore del circuito d'interconfronto entro i termini temporali stabiliti dal protocollo 55 Schede dei Risultati compilate, pari a circa il 90% delle adesioni al circuito.

### 5.2. ANALISI DEI RISULTATI

In **APPENDICE D** sono riportati in forma tabellare i risultati delle misure dei laboratori partecipanti al CI incluse le misure del contenuto di Pb di cui, tuttavia, non si forniscono i valori di

z-score (si veda Par.3.4). 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 ad esclusione del Pb, 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 proprietà di interesse valutata, ordinati rispettivamente per tecnica strumentale di analisi.

Nelle **Tabelle 6, 7 e 8** sono riportati rispettivamente i valori di z-score dei laboratori partecipanti al circuito ISPRA IC025 e la frequenza percentuale di valori accettabili e non accettabili per proprietà di interesse e per laboratorio.

**Tabella 6** – valori z-score

LAB	As	Cd	Co	Cu	Hg	Ni
1	-1.3	-1.2	-1.0	-0.5	-1,7	-0,3
2	-2.6		-2.4	-1.1	-0,6	-1,5
3	-1.1	-1.8	-2.0	-1.1	1,1	-2,2
4	-5.4	-2.9	3.1	0.5		-0,3
5	2.5	-2.2	2.6	-0.1		-1,5
6	-1.9	-2.6	-0.9	1.6	-0.2	-2,0
7	-3.4	-1.6	-1.9	-1.6		-3,0
9	-0.1	-0.2	-0.5	1.1	0.6	0,3
10	-0.9	-1.4	-1.4	-4.7		-1,1
11	-1.9	2.8	-1.4	0.0	2,1	-2,7
12	-1.5	-1.4	9.7	1.8	0,7	5,1
13	-2.6	-2.0	-1.1	-1.3	-0,5	1,4

Nota bene: in **ROSSO** valori z-score non accettabili, in **BLU** i valori discutibili, secondo i criteri di accettabilità dei risultati dei laboratori

**Tabella 6 – valori z-score (continua)**

LAB	As	Cd	Co	Cu	Hg	Ni
14	<b>-3.1</b>	-1.9	-1.8	-0.6	1,7	<b>-3,0</b>
16	-0.8	0.8	-0.6	1.6	-1,2	1,2
17	-1.0	-0.2	-0.5	1.2	1,3	0,2
19	<b>-2.2</b>	-0.9	<b>-2.9</b>	-0.9	1,0	<b>-2,4</b>
20	-0.1	0.4	1.9	1.3		0,4
21	-1.7	0.0	-1.1	-0.8	-0,4	-0,8
22	<b>-2.3</b>	-1.4	-3.0	-1.9	-1,0	<b>-2,8</b>
23	<b>-2.5</b>	-2.0	-0.9	-1.3	-1,4	-0,7
24	<b>-7.1</b>	-2.0		<b>-3.7</b>	0,2	<b>-2,2</b>
27	<b>-2.6</b>	-1.8	-1.9	-1.6	0,7	<b>-2,5</b>
28	<b>-2.4</b>	-0.2	-1.7	-1.3	-0,8	-0,6
30	<b>-2.2</b>	-0.2	-1.4	<b>-3.9</b>		-1,8
31	<b>-3.3</b>	-1.1	-1.7	-1.5	<b>4,9</b>	<b>-2,1</b>
32	<b>-2.9</b>	-0.9	<b>-2.3</b>	-1.8	<b>6,6</b>	<b>-2,5</b>
33	-1.7	<b>-3.5</b>	<b>-2.4</b>	-1.9	-0,6	<b>-3,4</b>
34	<b>-2.8</b>		-0.4	<b>-2.6</b>		<b>-4,2</b>
35	0.1		0.6	-0.3	-0,6	<b>-2,7</b>
36	<b>-2.6</b>		-1.9	<b>-2.1</b>	0,7	<b>-2,5</b>
37	-1.0	-1.9	-1.2	-1.1	-0,2	-1,8
38	-1.3	-1.2	-1.0	-0.8	-1,0	-1,5
39	-1.6	-1.5	-1.9	-0.3	0,0	<b>-2,3</b>
40	<b>-2.6</b>	-1.1	-1.9	<b>-2.4</b>	-0,9	<b>-3,0</b>
41		0.4	0.1	0.3	-0,6	-1,1
42	<b>-2.3</b>	-1.1	<b>-2.2</b>	-1.4	0,2	<b>-3,2</b>
43	<b>-2.1</b>	-1.5	<b>-2.2</b>	-0.3	0,4	-0,6
44	<b>-3.4</b>	-1.1	<b>-2.8</b>	-1.5	0,2	<b>-2,3</b>
45	<b>-3.7</b>	-1.3	<b>-3.4</b>	<b>-2.6</b>	0,8	<b>-3,1</b>
46	-0.3	-0.3	-0.2	0.0	-0,4	<b>4,3</b>
47	-1.8	-1.0	<b>-2.1</b>	-0.3	0,0	-1,3
48	<b>-3.5</b>	-1.7	<b>-2.9</b>	-0.8		<b>-2,7</b>
49	<b>-2.6</b>	-0.5	<b>-2.2</b>	-1.7	0,4	-1,9
50	<b>-5.1</b>	-1.0	-1.9	<b>-8.5</b>	0,5	<b>-5,3</b>

Nota bene: in **ROSSO** valori z-score non accettabili, in **BLU** i valori discutibili, secondo i criteri di accettabilità dei risultati dei laboratori

**Tabella 6 – valori z-score (continua)**

51	-1.7	-0.2	-0.9	0.3		-0,3
52	-0.8	0.8	-0.4	1.3	-0,9	0,4
53	<b>-3.3</b>	-0.5	-3.1	-1.8	1,0	<b>-3,0</b>
54	-1.1	-1.9	<b>-4.4</b>	1.1	-0,4	-1,1
56	<b>-5.9</b>	<b>-3.5</b>	<b>-3.4</b>	<b>-3.9</b>	-1,6	<b>-3,8</b>
57	-1.4		-1.6	-0.8		-1,6
59	-1.1	-1.6	-1.1	-0.3	1,3	<b>-3,0</b>
60	-1.4	-0.8	0.9	-0.8	-0,8	-1,0
61	-1.8	-1.4	-0.9	0.5	-0,4	-0,1

Nota bene: in **ROSSO** valori z-score non accettabili, in **BLU** i valori discutibili, secondo i criteri di accettabilità dei risultati dei laboratori

**Tabella 7 – Frequenza percentuale z-score accettabili e non accettabili per proprietà d'interesse**

z-score	As	Cd	Co	Cu	Hg	Ni
% ≤ 2	48	88	65	83	93	53
<b>% 2-3</b>	<b>31</b>	<b>8</b>	<b>23</b>	<b>8</b>	<b>2</b>	<b>32</b>
<b>% &gt;3</b>	<b>21</b>	<b>4</b>	<b>12</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>15</b>

**Tabella 8 – Frequenza percentuale z-score accettabili e non accettabili per laboratorio**

LAB	Valori n°	z-score		
		>3 %	2-3 %	<2 %
1	5	-	-	100
2	4	-	40	60
3	5	-	33	67
4	5	40	20	40
5	5	-	60	40
6	6	-	33	67
7	5	20	20	60
9	6	-	-	100
10	5	20	-	80
11	6	-	60	40
12	6	33	-	67
13	6	-	33	67
14	6	17	17	66

**Tabella 8** – Frequenza percentuale z-score accettabili e non accettabili per laboratorio

LAB	Valori n°	z-score		
		>3 %	2-3 %	<2 %
16	6	-	-	100
17	6	-	-	100
19	6	-	50	50
20	5	-	-	100
21	6	-	-	100
22	6	-	50	50
23	6	-	33	67
24	5	40	20	40
27	6	-	33	67
28	6	-	17	83
30	6	20	20	60
31	6	33	17	50
32	5	17	50	33
33	6	33	17	50
34	4	25	50	25
35	5	-	20	80
36	5	-	60	40
37	6	-	-	100
38	6	-	-	100
39	6	-	17	83
40	6	-	50	50
41	5	-	-	100
42	6	17	33	50
43	6	-	33	67
44	6	17	33	50
45	6	50	17	33
46	6	17	-	83
47	6	-	17	83
48	5	20	40	40
49	6	-	33	67

**Tabella 8** – Frequenza percentuale z-score accettabili e non accettabili per laboratorio (continua)

LAB	Valori n°	z-score		
		>3 %	2-3 %	<2 %
50	6	50	-	50
51	5	-	-	100
52	6	-	-	100
53	6	33	17	50
54	6	17	-	83
56	6	83	-	17
57	4	-	-	100
59	6	-	17	83
60	6	-	-	100
61	6	-	-	100

Con riferimento alla verifica del rispetto dei requisiti di prestazione dei metodi di misura adottati da ciascun laboratorio per l'incertezza di misura (D.Lgs 219/2010), considerate le risposte ricevute dai laboratori, che hanno per la maggior parte utilizzato metodi difforni a quanto previsto dal suddetto decreto legislativo, non si è proceduto ad esplicitare l'esito della verifica. Diversamente, in **Tabella 9** si riporta l'esito della verifica del rispetto del criterio per cui il Limite di Quantificazione (LOQ) deve essere inferiore al 30% dello SQA per cadmio ( $0.3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), nichel ( $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e mercurio ( $0.3 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Per il requisito non rispettato si riporta **NO**, viceversa se il requisito è rispettato si riporta **OK**.

**Tabella 9** – Requisiti minimi di prestazione del metodo - LOQ

LAB	Cd		Ni		Hg	
	Esito verifica	LOQ Lab $\text{mg kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\text{mg kg}^{-1}$	Esito verifica	LOQ Lab $\text{mg kg}^{-1}$
1	NO	0.1	OK	1	OK	0.04
2	NO	0.6	OK	1	OK	0.06
3	OK	0.01	NO	20	NO	0.2
4	NO	(*)	NO	(*)		
5	NO	0.2	OK	0.2		
6	NO	0.4	OK	2	NO	0.1
7	NO	0.2	OK	5		
9	NO	0.1	OK	0.1	OK	0.05
10	NO	0.2	OK	5		
11	NO	0.5	OK	1	NO	0.1
12	NO	0.5	OK	1	OK	0.03
13	NO	0.11	OK	5	OK	0.05

**Tabella 9 – Requisiti minimi di prestazione del metodo - LOQ**

LAB	Cd		Ni		Hg	
	Esito verifica	LOQ Lab mg kg <sup>-1</sup>	Esito verifica	LOQ Lab mg kg <sup>-1</sup>	Esito verifica	LOQ Lab mg kg <sup>-1</sup>
14	NO	0.2	OK	2	OK	0.05
16	OK	0.05	OK	5	OK	0.05
17	NO	0.5	OK	0.5	NO	0.25
19	OK	0.02	OK	1	OK	0.02
20	NO	1	OK	5	NO	1
21	NO	0.1	OK	0.1	OK	0.002
22	NO	1	OK	5	NO	1
23	NO	0.3	OK	5	NO	0.1
24	OK	0.05	OK	1	OK	0.03
27	NO	0.4	OK	3.6	NO	0.3
28	OK	0.005	OK	0.04	OK	0.007
30	NO	0.1	OK	0.2		
31	OK	0.06	OK	0.09	OK	0.07
32	OK	0.02	OK	0.02	OK	0.02
33	OK	0.09	OK	1	OK	0.09
34			NO	10		
35	NO	(*)	NO	(*)	NO	(*)
36	NO	1.4	OK	0.43	NO	0.14
37	NO	0.5	OK	5	NO	0.25
38	OK	0.03	OK	2.5	NO	0.1
39	OK	0.05	OK	1	OK	0.05
40	OK	0.01	OK	0.1	OK	0.001
41	NO	0.5	OK	2	OK	0.05
42	NO	0.1	OK	0.1	NO	0.1
43	NO	0.5	OK	5	NO	0.1
44	NO	0.2	OK	2	NO	0.1
45	OK	0.06	OK	0.8	OK	0.05
46	OK	0.01	OK	0.01	OK	0.002
47	OK	0.05	OK	1	OK	0.05
48	OK	0.062	NO	12.5	NO	0.25
49	OK	0.01	OK	0.01	OK	0.01
50	OK	0.08	OK	0.2	OK	0.03
51	NO	0.1	OK	1		
52	NO	0.1	OK	1	OK	0.01
53	NO	0.1	OK	1	NO	0.1
54	NO	1	OK	4	NO	0.2
56	NO	0.24	OK	2.5	OK	0.04
57			OK	1		
59	NO	0.2	OK	5	NO	0.2
60	NO	0.1	OK	4	OK	0.01
61	NO	0.2	NO	20	NO	0.2

**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 IC025 organizzato da ISPRA (Servizio Metrologia Ambientale) è stato finalizzato a verificare la comparabilità delle misure eseguite dai laboratori del sistema delle agenzie rispetto alla misura di concentrazione in massa di alcuni superficiali elementi in tracce (As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Hg). Tale obiettivo è stato concordato con le ARPA/APPA in sede di pianificazione dei confronti interlaboratorio per il periodo 2012-2013. Hanno partecipato, restituendo i risultati delle proprie misure, laboratori rappresentativi della quasi totalità delle ARPA/APPA. Dalle valutazioni statistiche conclusive è stato eliminato il Pb a valle di ulteriori verifiche sperimentali sul valore assegnato.

Si osserva una frequenza dei valori di z-score che varia in funzione del parametro di interesse. Per As e Ni, in particolare, la percentuale di laboratori con valori non accettabili e discutibili è significativa con circa il 50%. Più positiva la risposta per Cd, Cu e Co (4-12 % risposte non accettabili) e migliore anche rispetto a precedenti circuiti su sedimenti. L'elevato numero di z-score accettabili per il Hg (93%) è altresì attribuibile prevalentemente all'elevato scarto tipo obiettivo adottato nella formula di calcolo (30%) congruente con l'incertezza del valore di riferimento per tale elemento. Pochi laboratori ottengono il 100% di z-score accettabili (14 su 55) ed il 36% dei laboratori ottiene almeno uno z-score non accettabile.

I grafici indicano come per alcuni elementi (As e Ni in particolare modo) sia presente una significativa sottostima dei valori misurati dai laboratori rispetto al valore di riferimento. Per questi elementi, tale comportamento, che è comune alle diverse tecniche di mineralizzazione adottate dai laboratori, non sembra per altro attribuibile alla tecnica di mineralizzazione usata nel metodo di misura per l'assegnazione del valore di riferimento, basata su attacco con acido cloridrico, acido nitrico e acido fluoridrico (EN13656), non in uso nella maggioranza dei laboratori partecipanti. Le prove sperimentali aggiuntive svolte da ISPRA, con misure in ICP-MS a valle di mineralizzazione con *aqua regia* (ISO11466), volte a verificare per il Ni in particolare un possibile effetto "mineralizzazione", non hanno posto in luce differenze significative. Da un valore misurato con il metodo EN13656 pari a  $25.9 \pm 1.4 \text{ mg kg}^{-1}$  si è passati ad una frazione di massa di  $25.6 \pm 1.1 \text{ mg kg}^{-1}$  con il metodo ISO11466. Il controllo di qualità eseguito con MRC durante entrambe le serie di misurazioni non ha evidenziato scostamenti statisticamente significativi.

Relativamente alla misura dell'As, dalle misure eseguite con ICP-MS, in teoria, si potrebbe osservare una sovrastima conseguente ad una inefficace soppressione di eventuali interferenti (presenza di ioni poliatomici formati dalla ionizzazione della matrice contenente Cl o Ca). La sostanziale omogeneità nelle risposte dei laboratori che hanno utilizzato ICP-AES, ICP-MS o ET-AAS non consente di spiegare l'effetto di sottostima osservato, attribuendone l'origine alle tecniche strumentali. Analogamente non è possibile attribuire l'effetto di sottostima alla scelta della tecnica di mineralizzazione, essendo il comportamento di tale elemento indifferente, per la matrice considerata, alla tipologia di miscela acida utilizzata [10].

Per Cd e Co, per i quali anche si osserva la sottostima di larga parte dei valori osservati rispetto al valore di riferimento, la sottostima non conduce comunque ad un elevato numero di valori di z-score non accettabili, rientrando quindi in una normale variabilità delle misure. Distribuzione più simmetriche rispetto al valore di riferimento si osservano per Cu, comunemente ben determinato dai laboratori, e Hg. Per quest'ultimo, si rileva graficamente, benché la numerosità sia bassa, una minore dispersione delle misure eseguite per decomposizione termica, amalgamazione e spettrometria ad assorbimento atomico (DMA), senza alcun pre-trattamento del materiale di prova.

Con riferimento all'incertezza, il 32 % dei laboratori ha utilizzato la formula di Horwitz [11], il 23% ha fatto ricorso all'approccio olistico (sulla base essenzialmente di risultati di precedenti confronti interlaboratorio). I restanti laboratori hanno dichiarato di utilizzare per il calcolo dell'incertezza il metodo metrologico, benché non sempre conforme a quanto previsto dal D.Lgs 219/2010. Il ricorso al metodo metrologico consentirebbe ai laboratori di indagare sulla propria procedura di misurazione e sulle componenti che maggiormente contribuiscono all'incertezza della misura. Eventuali inadeguatezze della propria incertezza di misura possono quindi essere risolte intervenendo proprio su quella parte di procedura di misurazione caratterizzata da un maggior contributo d'incertezza. Viceversa, i laboratori che utilizzano la formula di Horwitz, che lega tramite una relazione matematica l'incertezza alla quantità della grandezza misurata, non possono implementare, proprio per le modalità di calcolo, alcuna azione correttiva. Nel contesto della valutazione dei requisiti di prestazione dei metodi ai sensi del D.Lgs 219/2010, che per l'incertezza in virtù della tipologia di risposte dei laboratori non è stata eseguita nel presente rapporto, appare di poca utilità l'utilizzo della formula di Horwitz-Thompson per concentrazioni coincidenti o inferiori ai valori di SQA. Infatti, essendo per definizione l'incertezza estesa così calcolata al massimo pari al 44 % della concentrazione misurata (per concentrazioni maggiori di  $120 \mu\text{g kg}^{-1}$  si applica la correzione di Thompson che rende l'incertezza percentualmente invariante), il criterio per cui l'incertezza estesa del metodo deve essere  $\leq 50\%$  del SQA sarebbe sempre rispettato. Si ribadisce,

in tale contesto, la necessità di procedere progressivamente all'abbandono della formula di Horwitz (con o senza correzione di Thompson), quale metodo di calcolo dell'incertezza di misura a favore di approcci conformi al metodo metrologico.

Relativamente agli esiti della verifica per i valori dei Limiti di Quantificazione (LOQ) dichiarati dai laboratori, si osservano criticità per Cd e Hg che indicano una significativa inadeguatezza delle procedure di misurazione attualmente adottate per il rispetto di tale requisito di prestazione.

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. Il 50% dei laboratori partecipanti dichiara di avere utilizzato materiali di riferimento (in matrice), non sempre evidente riferibilità metrologica. Non è sufficiente, per tenere sotto controllo l'intero procedimento di misurazione, inserire nella serie di misure del materiale di prova il controllo di una soluzione di riferimento elementare, destinato altresì a verificare la correttezza della taratura dello strumento. Non adottare, nell'ambito della partecipazione a confronti interlaboratorio, un rigoroso controllo di qualità delle misure, può, da un lato, determinare prestazioni negative in termini di z-score, dall'altro, impedire la comprensione dei motivi di prestazioni insufficienti.

## **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. EN13656:2002 "Characterization of waste – Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO<sub>3</sub>), and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements"
5. U.S. EPA 7473 - Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry.
6. ISPRA - INTERCONFRONTO ISPRA-IC025 "Misura della frazione di massa di elementi in tracce in sedimenti lacustri" .Valutazioni preliminari - Valori z-score, Febbraio 2013
7. ISO 11466 (1995) Soil Quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia. ISO, Geneva, Switzerland
8. ISO 13528:2005 (E) "Statistical Methods for use in Proficiency testing by Interlaboratory Comparisons". ISO, Geneva, Switzerland.
9. UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 Valutazione della conformità – Requisiti generali per prove valutative interlaboratorio. UNI CEI, Milano
10. Gaudino, S., et al. 2007. The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurements results. Accred.Qual.Assur., DOI 10.1007/ss00769-006-0238
11. W. Horwitz; L.R. Kamps and R.W. Boyer Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents."J. Assoc. Off. Anal. Chem., Vol. 63, No. 6, 1980; pp. 1344-1354

**APPENDICE A**  
**Protocollo del circuito d'interconfronto**



**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale

# **PROTOCOLLO INTERCONFRONTO "ISPRA-IC025"**

**"Misura della frazione di massa di elementi in tracce in  
sedimenti lacustri "**

**Novembre 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	6
12	Riferimenti	6

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 di norma 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 elementi in tracce (As, Co, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg) comunemente misurati, presenti nei sedimenti, e per parte dei quali (Cd, Ni, Pb, Hg) 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 ([ic025@isprambiente.it](mailto:ic025@isprambiente.it)).

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

Il materiale di prova, denominato ISPRA RM039, è costituito da un sedimento lacuale. 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.

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:

<b>entro 20 novembre 2012</b> 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
<b>Entro 29 novembre 2012</b> Data ultima di adesione al CI, mediante invio ad ISPRA ( <a href="mailto:ic025@isprambiente.it">ic025@isprambiente.it</a> ) da parte dei referenti di ciascuna ARPA/APPA della Scheda Elenco Nominativi.
<b>Entro 14 dicembre 2012</b> Spedizione da parte di ISPRA ai laboratori del materiale di prova
<b>Entro 15 febbraio 2013</b> Trasmissione ad ISPRA da parte dei laboratori partecipanti della scheda contenente i risultati delle misure effettuate sul materiale di prova.
<b>Entro marzo 2013</b> Invio valutazioni statistiche preliminari dei risultati a Referenti Area A e laboratori partecipanti
<b>Entro 15 giugno 2013</b> Invio della Bozza del Rapporto Conclusivo ai Referenti Area A e laboratori partecipanti
<b>Entro giugno 2013</b> 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 lacustre contenente concentrazioni medio-basse di elementi in tracce (metalli), in taluni casi prossime ai livelli di SQA [2].

Il materiale preparato dal Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA (Centro LAT n°211) 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 20°C e 40°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**.

**Tabella 1 – ISPRA RM021**

Parametro	Intervallo atteso frazioni di massa (sostanza secca)	
Cadmio	0.1-1.0	mg kg <sup>-1</sup>
Mercurio	0.1-1.0	mg kg <sup>-1</sup>
Nichel	10-50	mg kg <sup>-1</sup>
Piombo	20-200	mg kg <sup>-1</sup>
Rame	5-50	mg kg <sup>-1</sup>
Arsenico	50-500	mg kg <sup>-1</sup>
Cobalto	5-50	mg kg <sup>-1</sup>

I valori assegnati di riferimento, ad eccezione che per il Mercurio, sono ottenuti da misure condotte dal Servizio Metrologia Ambientale (Centro LAT n°211) con ICP-MS, previa mineralizzazione acida in accordo a EN13656:2002. Il valore assegnato di riferimento per il Mercurio è ottenuto mediante misure con DMA (Direct Mercury Analyzer). A tali valori è associata un'incertezza, espressa in forma estesa (fattore di copertura k=2, intervallo di fiducia del 95%), che tiene conto anche del contributo associato all'eterogeneità residua e all'instabilità del materiale [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 Tabella 1 con cifre decimali pari a quelle fornite dal metodo 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 - "RM039" 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 un 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 ISPRA **entro e non oltre il 15 febbraio 2013** al seguente indirizzo e-mail: [ic025@isprambiente.it](mailto:ic025@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* ed *En-score* [4][5], calcolati rispettivamente secondo le Equazioni 1 e 2.

*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  $0,1 X_{RM}$  (10 % del valore assegnato) per As, Co, Ni, Pb, Cu;
  - pari a  $0,2 X_{RM}$  (20 % del valore assegnato) per Cd, Hg.

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

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

### En-score

$$En = \frac{X_{LAB} - X_{RM}}{\sqrt{U(X_{LAB})^2 + U(X_{RM})^2}} \quad (\text{Equazione 2})$$

dove:

- $X_{LAB}$  = miglior stima riportata dal laboratorio, relativa al misurando;
- $X_{RM}$  = valore di riferimento del misurando;
- $U(X_{LAB})$  = incertezza estesa (k=2) associata alla miglior stima riportata dal laboratorio;
- $U(X_{RM})$  = incertezza estesa (k=2) associata al valore assegnato del misurando.

Per valori assoluti di En-score superiori a 1 le misure dei laboratori partecipanti sono considerate discutibili/inaccettabili, mentre per valori  $\leq 1$  le misure sono valutate accettabili.

Sarà comunque valutato, per ciascun misurando, anche lo scarto tipo del circuito quale dispersione dei risultati delle misure dei laboratori.

Le misure dei laboratori saranno valutate, per i misurandi per i quali è definito un SQA ai sensi del D.Lgs 219/2010 (Hg, Ni, Cd, Pb), anche con riferimento al rispetto del criterio per cui  $U(X_{LAB}) \leq 50\%$  SQA e  $LOQ_{LAB} \leq 30\%$  SQA, previsti dal D.Lgs 219/2010 [1], dove:

- $U(X_{LAB})$  = incertezza estesa (k=2) associata alla miglior stima riportata dal laboratorio;
- $LOQ_{LAB}$  = limite di quantificazione del misurando calcolato dal laboratorio.

## 9) Rapporto Conclusivo

I laboratori ed il gruppo dei referenti dell'Area A riceveranno entro marzo 2013 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 giugno 2013. 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:

Organizzazione Confronto Interlaboratorio ISPRA IC025

**Paolo de Zorzi** – ISPRA Servizio Metrologia Ambientale - 06-50073211, [ic025@isprambiente.it](mailto:ic025@isprambiente.it)

## **APPENDICE B**

### **Elenco dei laboratori partecipanti**

<b>Istituzione-Servizio-Laboratorio</b>	<b>Nominativo Referente</b>
APPA Bolzano - Laboratorio analisi acqua	Leopoldo Bonetti
APPA Trento - Settore laboratorio e controlli	Giorgio Clauser
ARPA Basilicata Dipartimento Prov.le Potenza – Laboratorio Strumentale	Annarita Sabia
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Catanzaro	Francesco Maria Russo
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Cosenza	Maurizio D'Agostino
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Reggio Calabria	Letteria Settineri
ARPA Campania U.O.C. Siti Contaminati e Bonifiche / U.O. LMR Siti Contaminati - Pozzuoli (NA)	Bruna Coletta
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Ferrara Bologna – Laboratorio Integrato	Cristina Lea Barbieri
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Ferrara - Laboratorio Area Ambientale	Monica Ascanelli
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Reggio Emilia - Laboratorio Intergrato Area Ambientale	Antonia Incerti
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Ravenna - Area Rifiuti suolo sedimenti	Laura Billi
ARPA Friuli Venezia-Giulia Settore Laboratorio Unico Laboratorio di Trieste	Tazio Asquini
ARPA Friuli Venezia-Giulia Settore Laboratorio Unico Laboratorio di Udine	Giovanni Cherubini
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 Savona	Christian Tiberiade
ARPA Lombardia U.O.Dipartimento di Milano	Laura Clerici

<b>Istituzione-Servizio-Laboratorio</b>	<b>Nominativo Referente</b>
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
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio Dipartimento di Sondrio	Marco Gurini
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio Dipartimento di Como	Ermanno Pizzotti
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Macerata	Bernardino Principi
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Pesaro	Stefania Canestrari
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Ancona	Marco Bruciati
ARPA Molise, Dipartimento Provinciale di Campobasso - Lab. Chimico	Arturo Lucci
ARPA Molise, Dipartimento Provinciale di Isernia - Lab. Chimico	Luigi De Tullio
ARPA Piemonte Dipartimento di Cuneo	Alberto Pelizzetti
ARPA Piemonte Laboratorio di Grugliasco (SS 06.03)	Gerardo Melchionna
ARPA Puglia - Dipartimento di Bari - Laboratorio chimico suolo-rifiuti	Massimo Di Mauro
ARPA Puglia - Dipartimento di Lecce - Laboratorio Chimico	Filippo Sturdà
ARPA Puglia - Dipartimento di Taranto - Laboratorio chimico	Damiano Calabrò
ARPA Puglia - Dipartimento di Foggia - Laboratorio Chimico	Giacomo D'Alessandro
ARPAS Dipartimento Provinciale di Cagliari Servizio attività laboratoristiche	M. Patrizia Usai
ARPAS Dipartimento Provinciale di Oristano Servizio attività laboratoristiche	Sergio Puddu
ARPAS Dipartimento Provinciale di Nuoro Servizio attività laboratoristiche	Anna Mariqa Piroddi – Giorgio Farina
ARPAS Dipartimento Provinciale di Carbonia-Iglesias Servizio attività laboratoristiche	Maria Cossu
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Catania	Mariarita Pinizzotto
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Messina	Santa Interdonato
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Palermo	Filippo Pinio

<b>Istituzione-Servizio-Laboratorio</b>	<b>Nominativo Referente</b>
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Siracusa	Maria Liali
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Agrigento	Ludovico Randisi
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Trapani	Lorenzo Gentile
ARPAT Settore Laboratorio Area Vasta Sud	Patrizia Bolletti
ARPAT Settore Laboratorio Area Vasta Costa	Carlo Cini
ARPAT Settore Laboratorio Area Vasta Centro	Fabio Cioni
ARPA Umbria – Sezione Chimica Suolo Rifiuti / UOLM Sito Perugia	Eugenia Peirone
ARPAV, Dipartimento Reg.le Laboratori, Servizio Prov.le Venezia (sede di Treviso) - Laboratorio suoli, compost e biomasse	Guido Conte
ARPAV, Dipartimento Reg.le Laboratori, Servizio Prov.le Venezia U.O Suoli e rifiuti	Michele Gerotto
ARTA Distretto Provinciale di Pescara - Laboratorio Chimico Ambientale	Emanuela Scamosci – Monalisa Di Nino
ARTA Distretto Provinciale di L'Aquila - Laboratorio Chimico Ambientale	Pier Paolo Piccone
ARTA Distretto Provinciale di Chieti - Laboratorio Chimico Ambientale	Anna Felici

**APPENDICE C**  
**Prove di stabilità ISPRA RM039**

## VALUTAZIONE DELLA STABILITA' A BREVE-MEDIO TERMINE

Le prove di stabilità nel breve-medio termine sono effettuate per un periodo di circa tre mesi e a due temperature (20°C e 40°C). 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 35 unità in modo casuale.
2. selezionare, in modo casuale, 25 unità e riportarle alla temperatura di riferimento (- 18°C) - gruppo di riferimento - e mettere 5 unità a +40±2°C e 5 unità a +20±2°C
3. dopo 1 mese dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 10 unità dal gruppo di riferimento e metterne 5 unità a +40±2°C e 5 unità a +20±2°C
4. dopo 2 mesi dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 10 unità dal gruppo di riferimento e metterne 5 unità a +40±2°C e 5 unità a +20±2°C
5. dopo 3 mesi raccogliere tutte le unità che si trovano a - 18°C e lasciare che le unità raggiungano la temperatura ambiente.

A conclusione della prova si avranno, per ciascuna temperatura (20°C e 40°C), 3 gruppi di unità:

- gruppo A (T3): 5 unità mantenute a temperatura costante per 1 mese
- gruppo B (T2): 5 unità mantenute a temperatura costante per 2 mesi
- gruppo C (T1): 5 unità mantenute a temperatura costante per 3 mesi

Un quarto gruppo D (T0) comprende 5 unità mantenute a temperatura costante di riferimento (-18°C) per 3 mesi (gruppo di riferimento)

Sono eseguite 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:

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

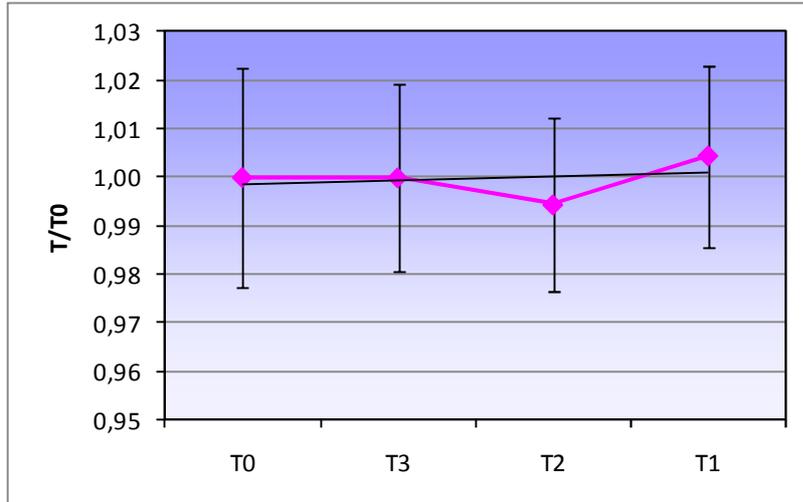
Dove  $X_i$  = tempo i-simo. La stima dell'intercetta è:

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

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.

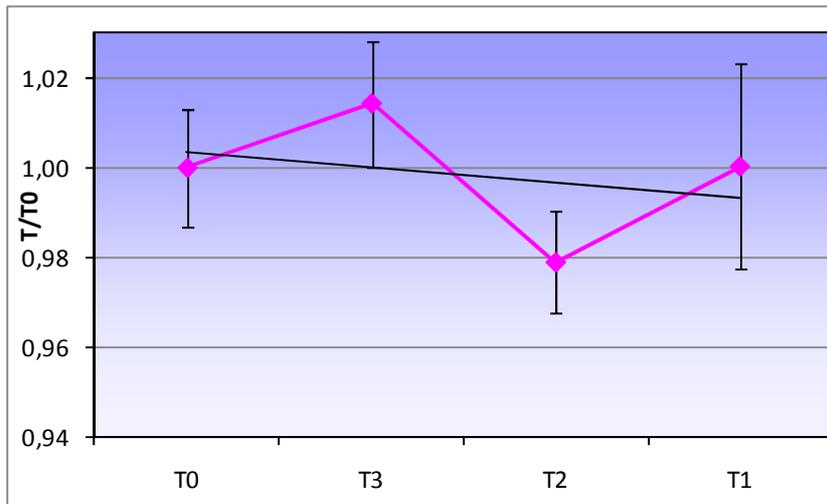
**Arsenico – ISPRA RM039 (+20°C)**



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

$S(b1)$	0,431393789
$ b1 $	0,154047369
$t(0,95;n-2)$	2,92
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	1,25967
$ b1  \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

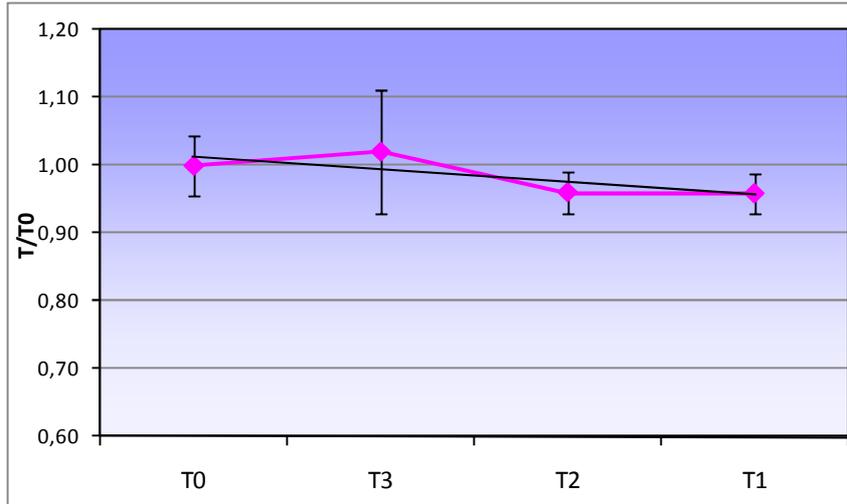
**Arsenico – ISPRA RM039 (+40°C)**



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

$S(b1)$	1,407552514
$ b1 $	0,637371763
$t(0,95;n-2)$	2,92
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	4,11005
$ b1  \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

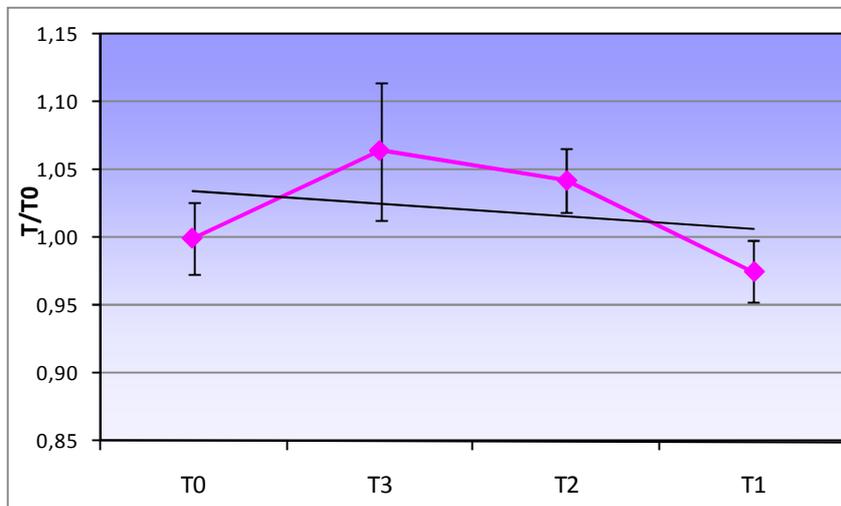
**Cadmio - ISPRA RM039 (+20°C)**



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

$S(b1)$	0,009018959
$ b1 $	0,015779644
$t(0,95;n-2)$	2,92
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	0,02634
$ b1  \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

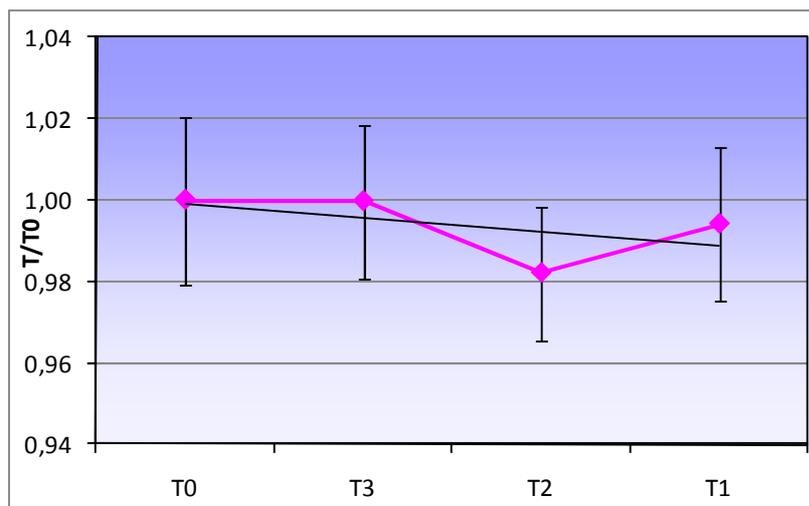
**Cadmio - ISPRA RM039 (+40°C)**



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

$S(b1)$	0,017011951
$ b1 $	0,007748363
$t(0,95;n-2)$	2,92
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	0,04967
$ b1  \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

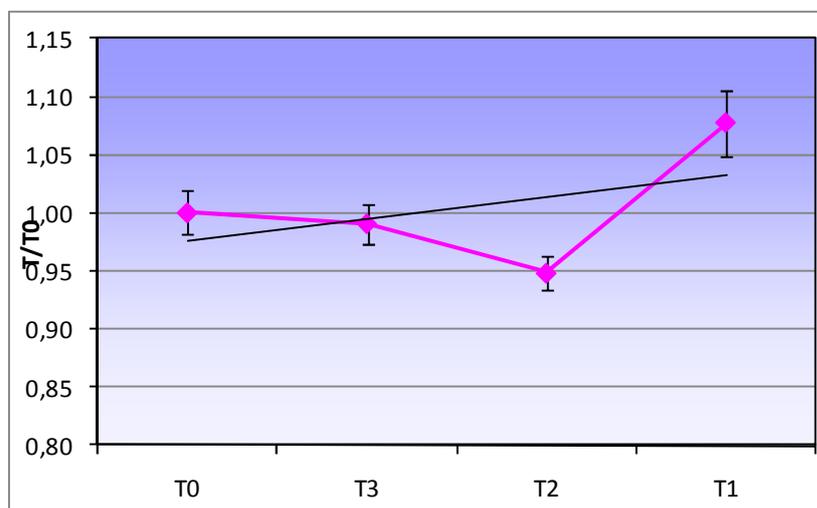
### Cobalto - ISPRA RM039 (+20°C)



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

$S(b1)$	0,072949304
$ b1 $	0,066987158
$t(0,95;n-2)$	2,92
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	0,21301
$ b1  \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

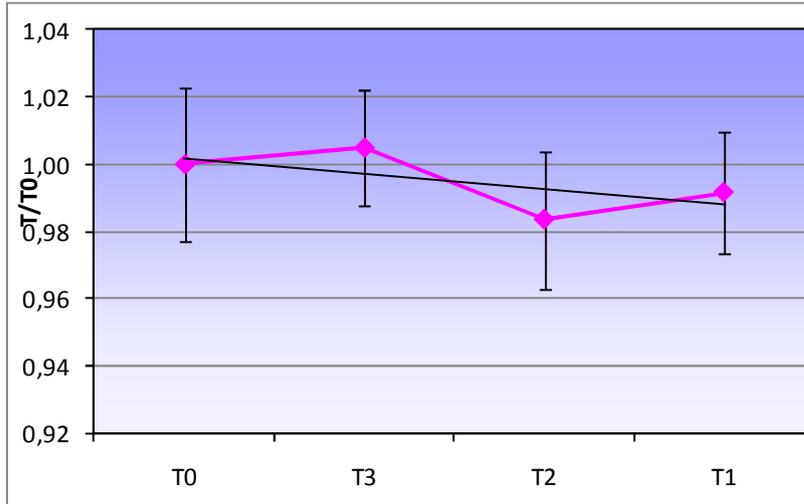
### Cobalto - ISPRA RM039 (+40°C)



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

$S(b1)$	0,470459287
$ b1 $	0,339661026
$t(0,95;n-2)$	2,92
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	1,37374
$ b1  \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

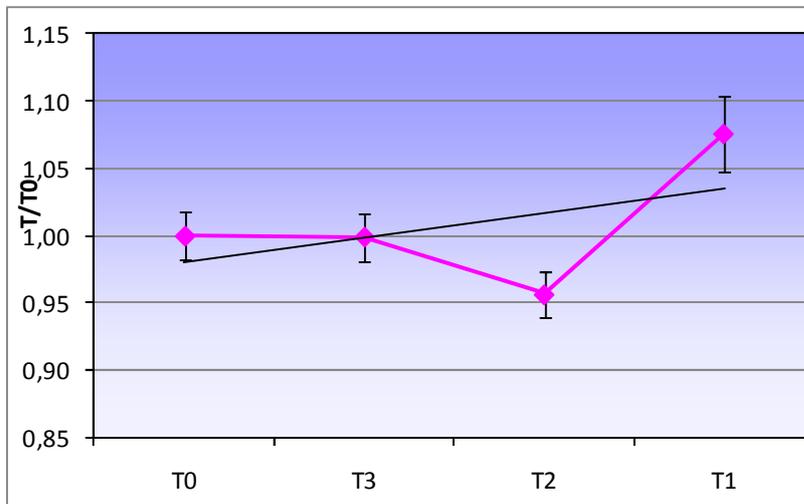
**Rame - ISPRA RM039 (+20°C)**



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

S(b1)	0,146991996
b1	0,17132041
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,42922
b1  ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

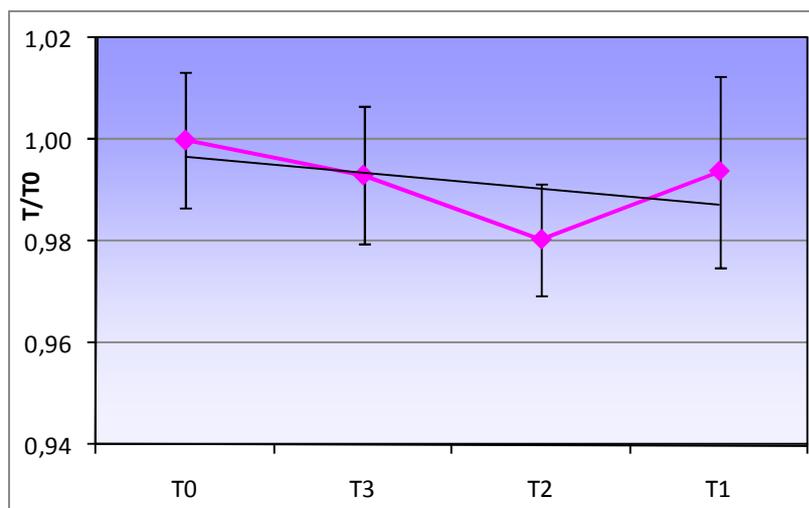
**Rame - ISPRA RM039 (+40°C)**



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

S(b1)	0,842946121
b1	0,651839252
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	2,46140
b1  ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

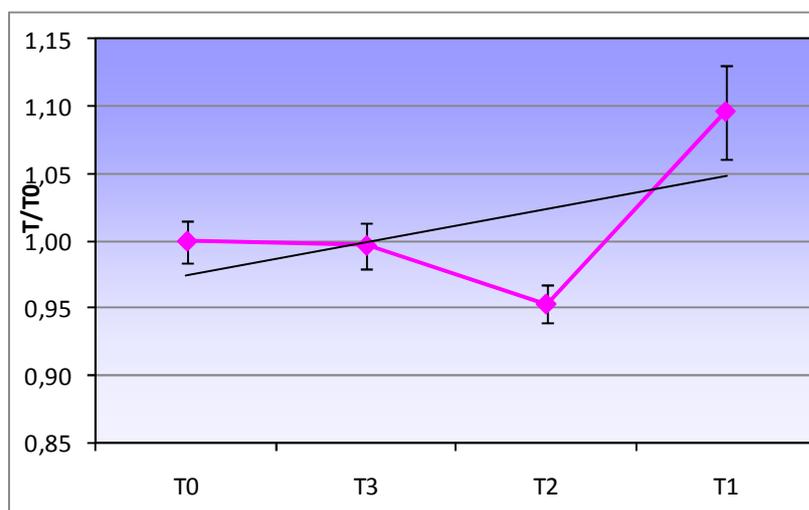
**Nichel - ISPRA RM039 (+20°C)**



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

S(b1)	0,099139741
b1	0,078003302
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,28949
b1  ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

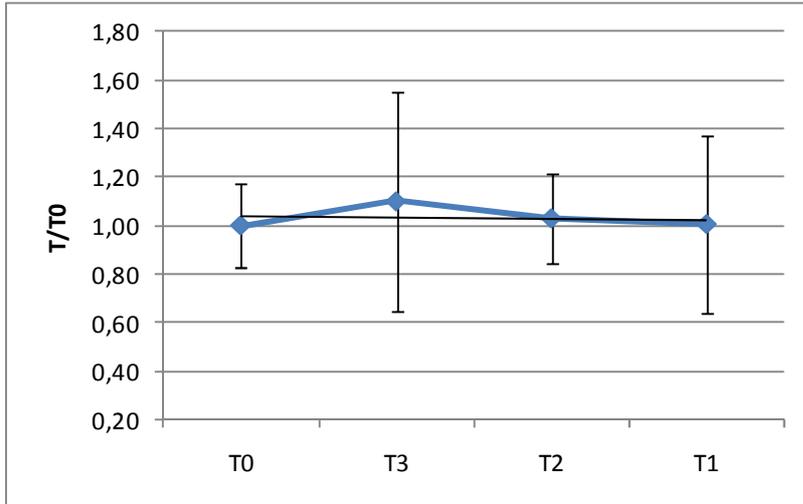
**Nichel - ISPRA RM039 (+40°C)**



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

S(b1)	0,679117244
b1	0,592946694
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	1,98302
b1  ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

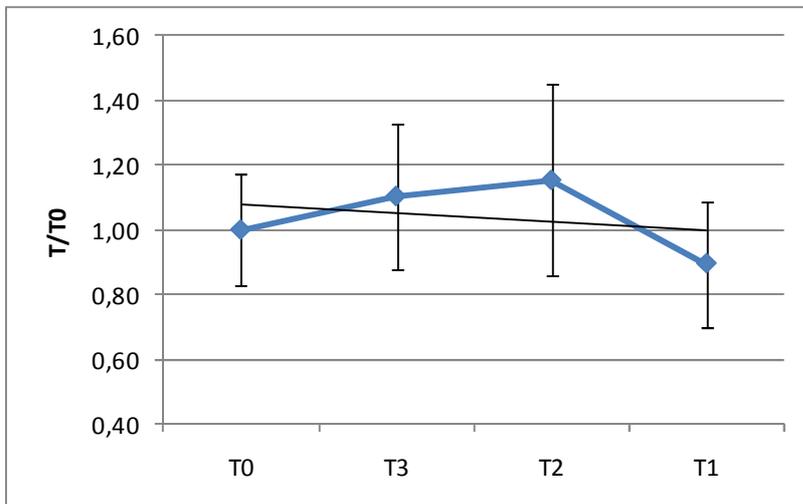
**Mercurio - ISPRA RM039 (+20°C)**



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

$S(b1)$	6,146146235
$ b1 $	1,358480718
$t(0,95;n-2)$	2,92
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	17,94675
$ b1  \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

**Mercurio - ISPRA RM039 (+40°C)**



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

$S(b1)$	14,50246684
$ b1 $	6,320573979
$t(0,95;n-2)$	2,92
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	42,34720
$ b1  \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

## **APPENDICE D**

### **Risultati delle misure dei laboratori ISPRA RM039**

**APPENDICE D – Risultati delle misure dei laboratori, ISPRA RM021**

**Tabella D1**

LAB	As		Cd		Co		Cu		Hg		Ni		Pb	
	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>	
	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	u	Valore	U	Valore	U
1	177	0,3	0,63	0,24	17,8	0,5	36	1	0,12	0,05	25	1	46	4
2	150	42			15	4,2	34	6,4	0,2	0,058	22	4,4	35	9,8
3	181	36	0,53	0,16	15,8	3,2	34	6,8	0,33	0,1	20,3	4,1	38,8	7,8
4	94	1	0,35	0,05	26	1	40	1			25	1	110	2
5	253,7	38,5	0,47	0,07	25	4,8	37,6	5,5			21,9	4,3	83,4	15,7
6	164	21	0,4	0,3	18	2,3	44,2	5,7	0,23	0,04	20,7	2,7	34,8	4,5
7	133	20	0,57	0,16	16	2	32	7			18	3	36	5
9	200,9	10,7	0,79	0,04	18,9	1,3	42	1,2	0,29	0,04	26,7	1,3	48,8	1,6
10	185	27	0,6	0,1	17	4	20	4			23	5	49	9
11	164,4	26,43	1,3	0,24	17	2,7	38	6,9	0,4	0,08	19	3,1	24	3,8
12	173	11	0,6	0,2	39	2	45	3	0,3	0,1	39	2	47	3
13	151	27,1	0,5	0,08	17,7	2,7	33,2	8	0,21	0,06	29,5	5,3	71,5	11,4
14	140,3	14	0,52	0,06	16,2	1,6	35,8	3,6	0,37	0,04	18	1,8	33	3,3
16	186	47	0,96	0,33	18,7	3,7	44	13	0,16	0,08	29	7	46	11
17	182	13	0,8	0,14	18,8	1,4	42,4	3,1	0,34	0,1	26,5	2	49,2	3,6
19	157,5	14,6	0,68	0,18	14,05	1,4	34,5	3,2	0,32	0,1	19,7	5	41,3	5,3
20	200	23	0,9	0,1	23,5	2	43	6			27	3	48	6
21	168	27,3	0,83	0,16	17,6	2,76	34,8	5,95	0,2142	0,033	23,7	4,5	42,1	6,96
22	155,2	6,8	0,6	0,2	13,8	1,5	30,8	2,2	0,17	0,07	18,6	4,7	31,1	1,6
23	153	12	0,5	0,1	18	2	33	3	0,14	0,05	24	4	37	4
24	59	23,6	0,5	0,24			24	9,6	0,26	0,12	20,2	8,1		
27	150,4	15,04	0,53	0,2	15,96	1,6	31,73	3,2	0,3	0,1	19,37	2	36,93	3,7
28	153,933	10,266	0,803333	0,21	16,53	1,466	33,0667	3,033	0,19	0,067	24,3	2,3	72,9	6,33333
30	158,9	23,6	0,8	0,26	17,03	3,54	23,01	4,6			21,3	4,3	44,3	8
31	136,7	9,74	0,64	0,09	16,45	2,48	32,42	2,89	0,61	0,12	20,4	2,69	42,47	3,88
32	143,39	21,73	0,68	0,23	15,21	3,23	31,29	5,97	0,74	0,25	19,46	3,99	39,32	7,24
33	169	25	0,255	0,099	15	3,2	30,6	5,8	0,2	0,08	17,2	3,6	34,1	6,4
34	147	22,2			18,94	3,89	28,3	5,47			15,1	3,2	39,27	7,23
35	204	29			21	4	37	5	0,2	0,07	19	5	37	7
36	150	13			16	3,37	30,2	5,79	0,3	0,12	19,5	3,99	35	6,56
37	182,04	29,53	0,517	0,131	17,46	3,04	33,96	5,31	0,233	0,096	21,1	3,08	31,57	7,07

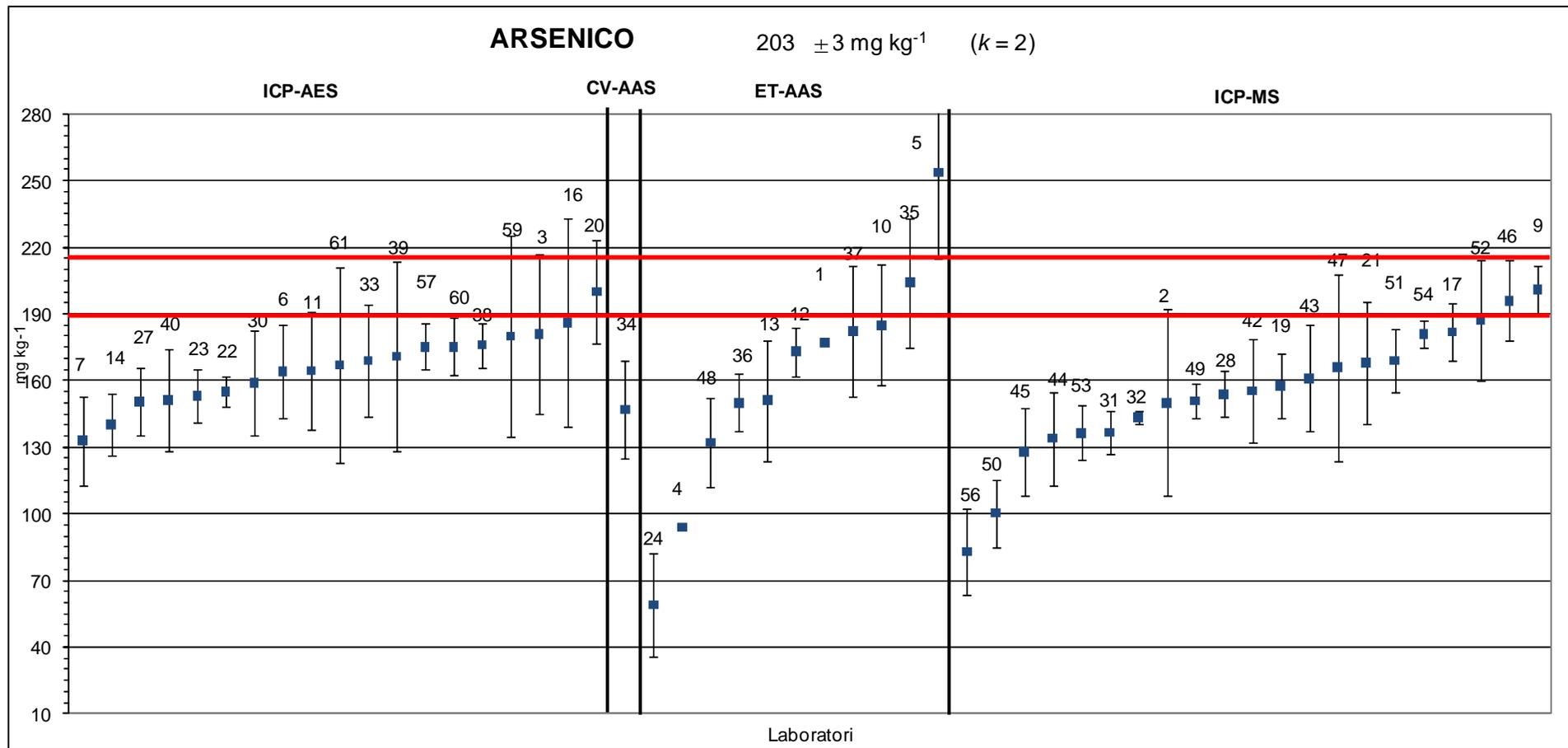
**Tabella D1 – (continua)**

LAB	As		Cd		Co		Cu		Hg		Ni		Pb	
	mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>	
	Valore	U												
38	176	10,1	0,63	0,1	17,9	1	35,1	1,9	0,17	0,07	22,1	2,6	40,2	2,8
39	170,91	42,73	0,579333	0,145	16,01	4,001	36,8555	9,214	0,2489	0,062	20,032	5,008	40,92567	10,232
40	151	23	0,65	0,22	16	3	29	6	0,18	0,07	18	4	33	6
41			0,9	0,3	20	4	39	10	0,2	0,04	23	6	39	10
42	155,3	23,2	0,64	0,20	15,5	3,2	32,8	6,2	0,26	0,10	17,7	3,6	38,5	7
43	161	24	0,58	0,2	15,4	3,3	36,7	6,8	0,28	0,11	24,4	4,8	38,5	7,1
44	134	21	0,64	0,22	14,2	3	32,3	6,1	0,26	0,1	19,9	4,1	48,2	8,6
45	127,7	19,7	0,61	0,21	13	2,8	28	5,4	0,31	0,12	17,8	3,7	40,1	7,4
46	196	18	0,78	0,17	19,5	2,54	38,1	4,49	0,22	0,06	37,1	4,39	65,7	7,13
47	166	42	0,66	0,25	15,7	4,4	36,8	9,6	0,25	0,08	22,6	5,2	43,5	10,5
48	132	20	0,55	0,19	14	3	35	7			19	4	36	7
49	150,86	7,6	0,74	0,05	15,36	1,36	31,48	1,44	0,28	0,01	20,88	1,55	40,39	2,44
50	100,36	15,18	0,66	0,13	16,12	3,22	5,65	0,9	0,287	0,057	12,19	2,44	46,6	9,32
51	169	14	0,8	0,1	18	2	39	3			25	2	47	4
52	187	27	0,97	0,31	19	4	43	8	0,18	0,07	27	5	51	9
53	136,4	12,2	0,75	0,08	13,6	1,36	31,3	3,75	0,32	0,067	18,1	1,63	36,8	2,94
54	181	6,11	0,51	0,04	11	0,5	42,2	1,4	0,22	0,03	23	0,95	45,7	2,37
56	83	19,4	0,25	0,08	13	3	23	4,7	0,13	0,04	16	3,3	27	5,1
57	175,3	10,3			16,67	5,37	34,81	5,77			21,72	7,04	43,2	6,64
59	180	45	0,56	0,14	17,6	4,4	37	9	0,34	0,08	18,2	4,5	48	12
60	175,3	13	0,7	0,12	21,6	2,2	35	3,3	0,19	0,04	23,3	2,3	39,7	3,6
61	167	44	0,6	0,2	18	7	40	12	0,22	0,11	25,7	8,2	46	15

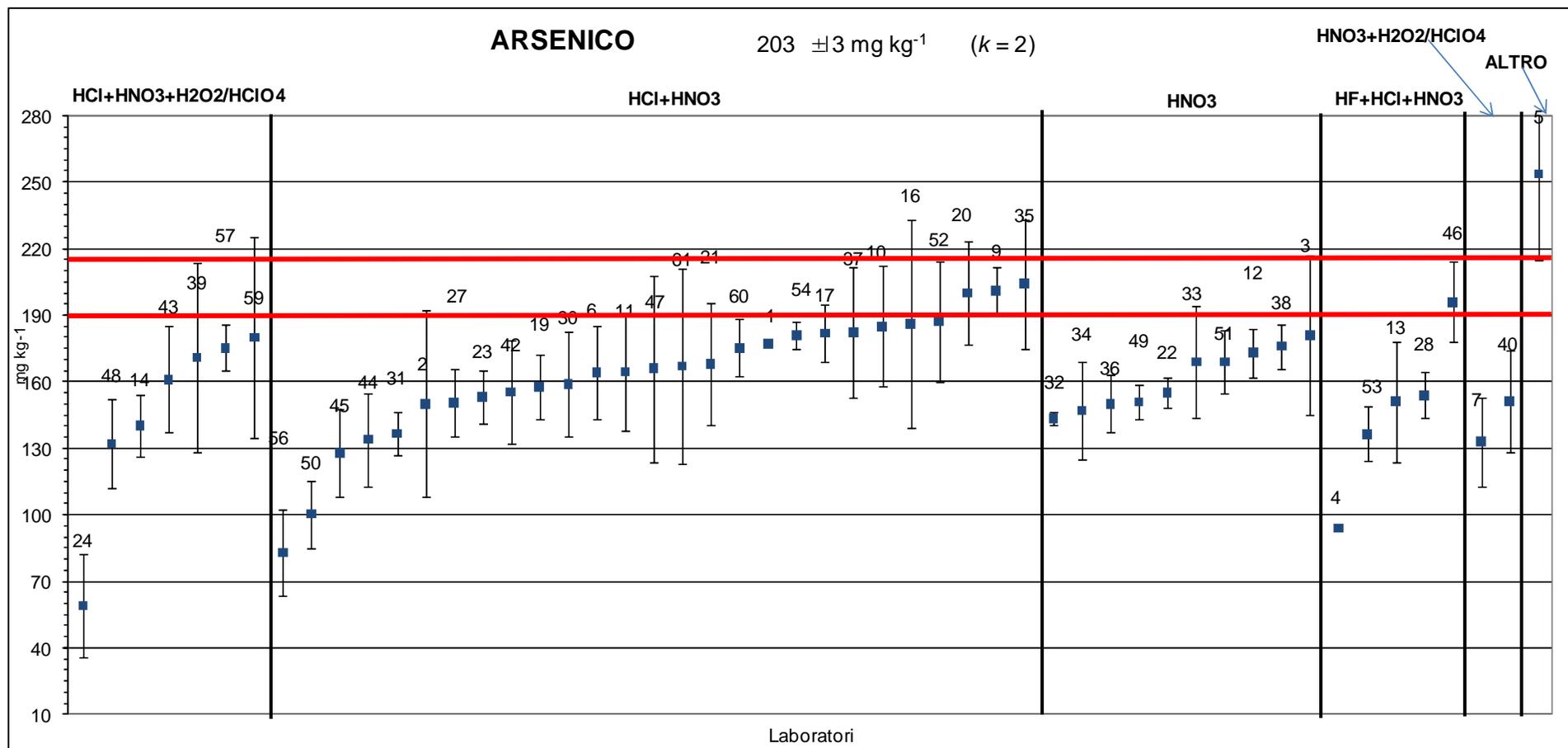
## **APPENDICE E**

### **Grafici dei risultati delle misure dei laboratori e z-score**

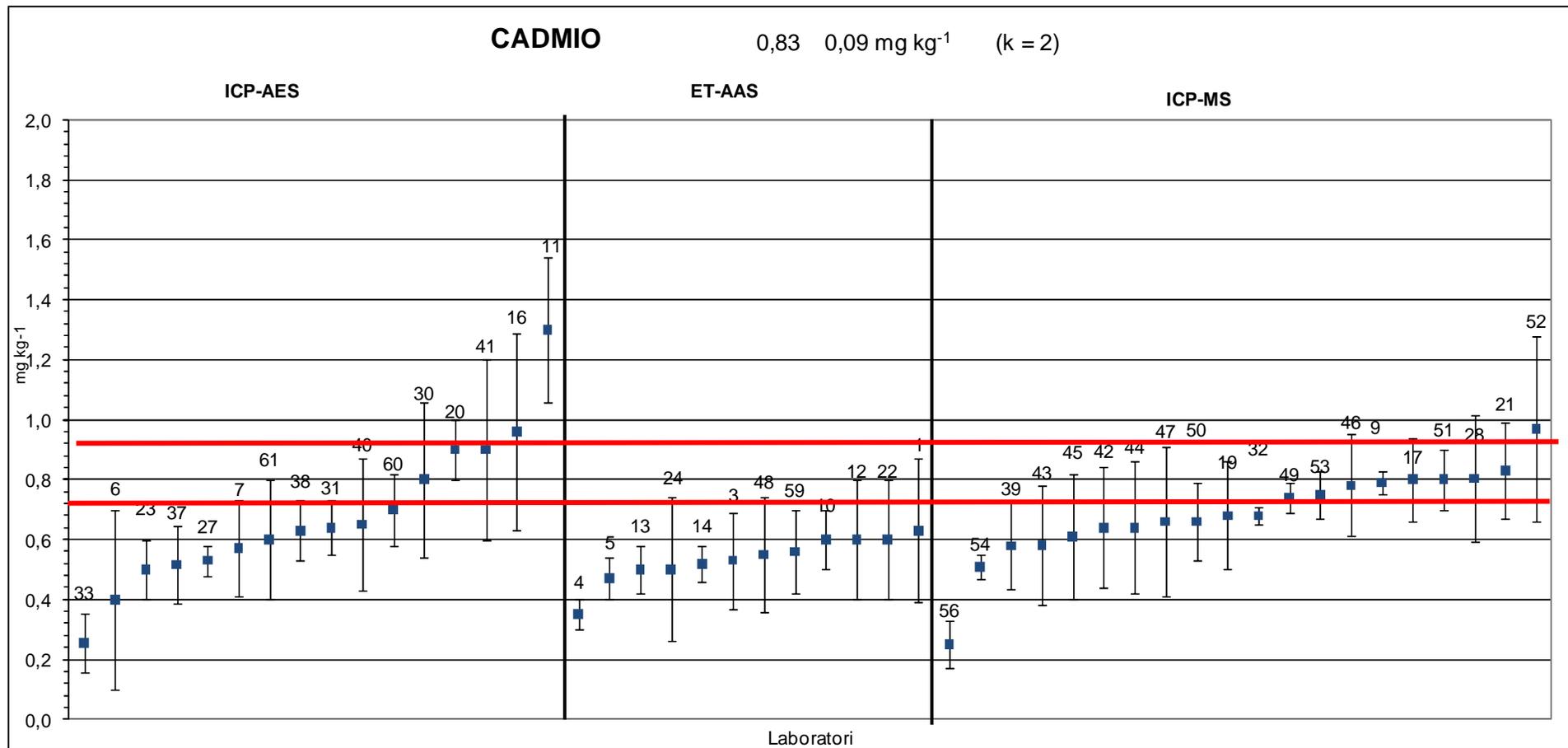
**Figura E1** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Arsenico** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



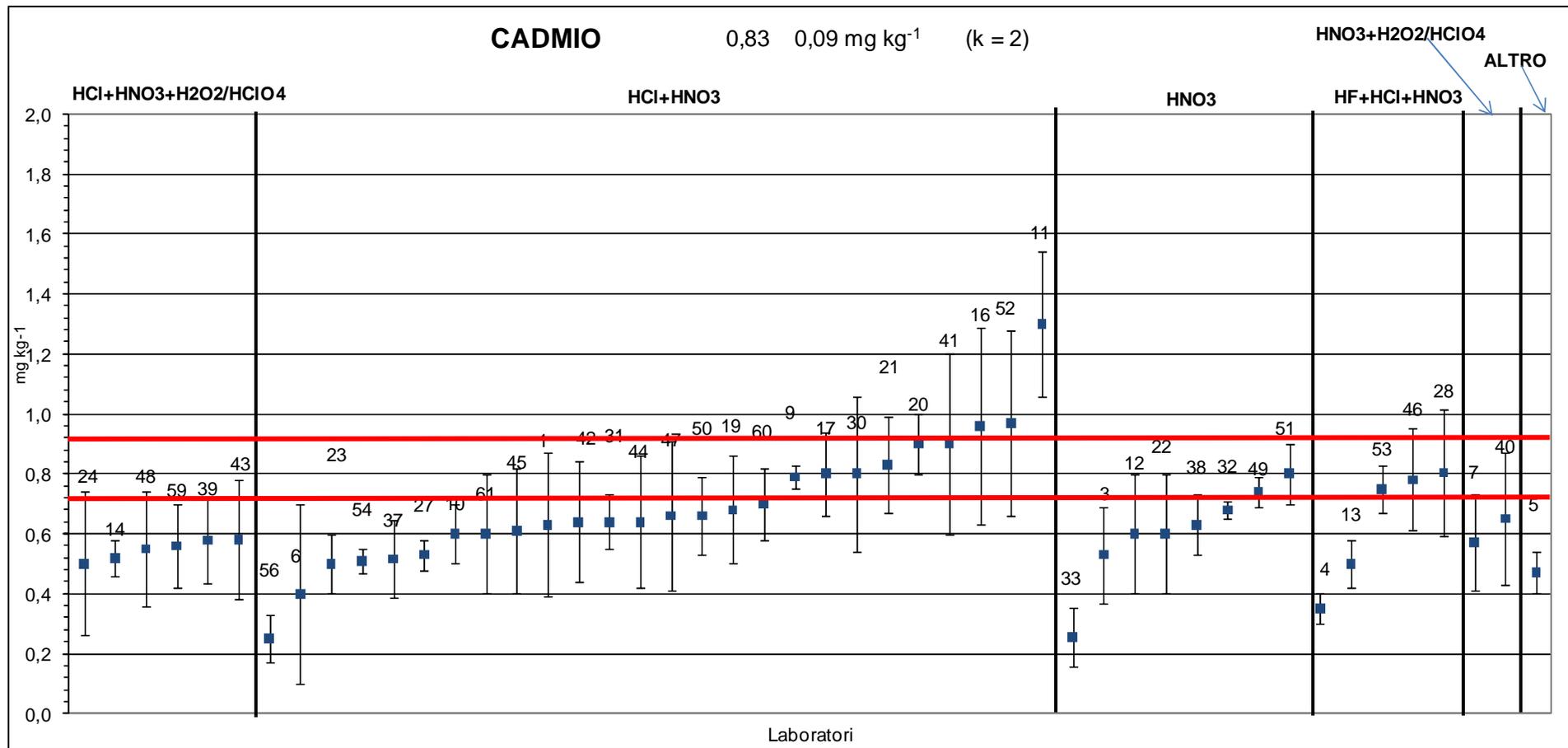
**Figura E2** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Arsenico** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



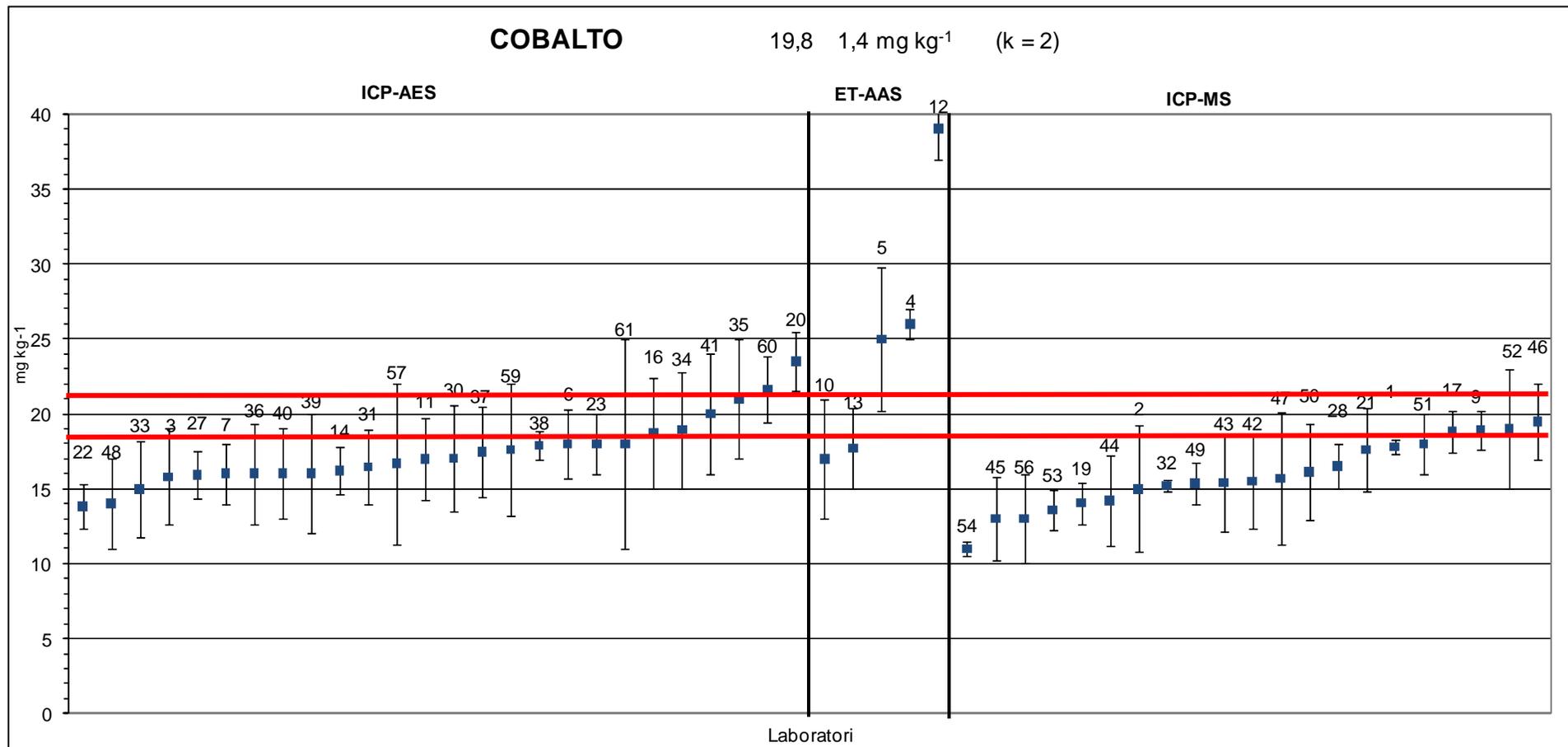
**Figura E3** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Cadmio** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



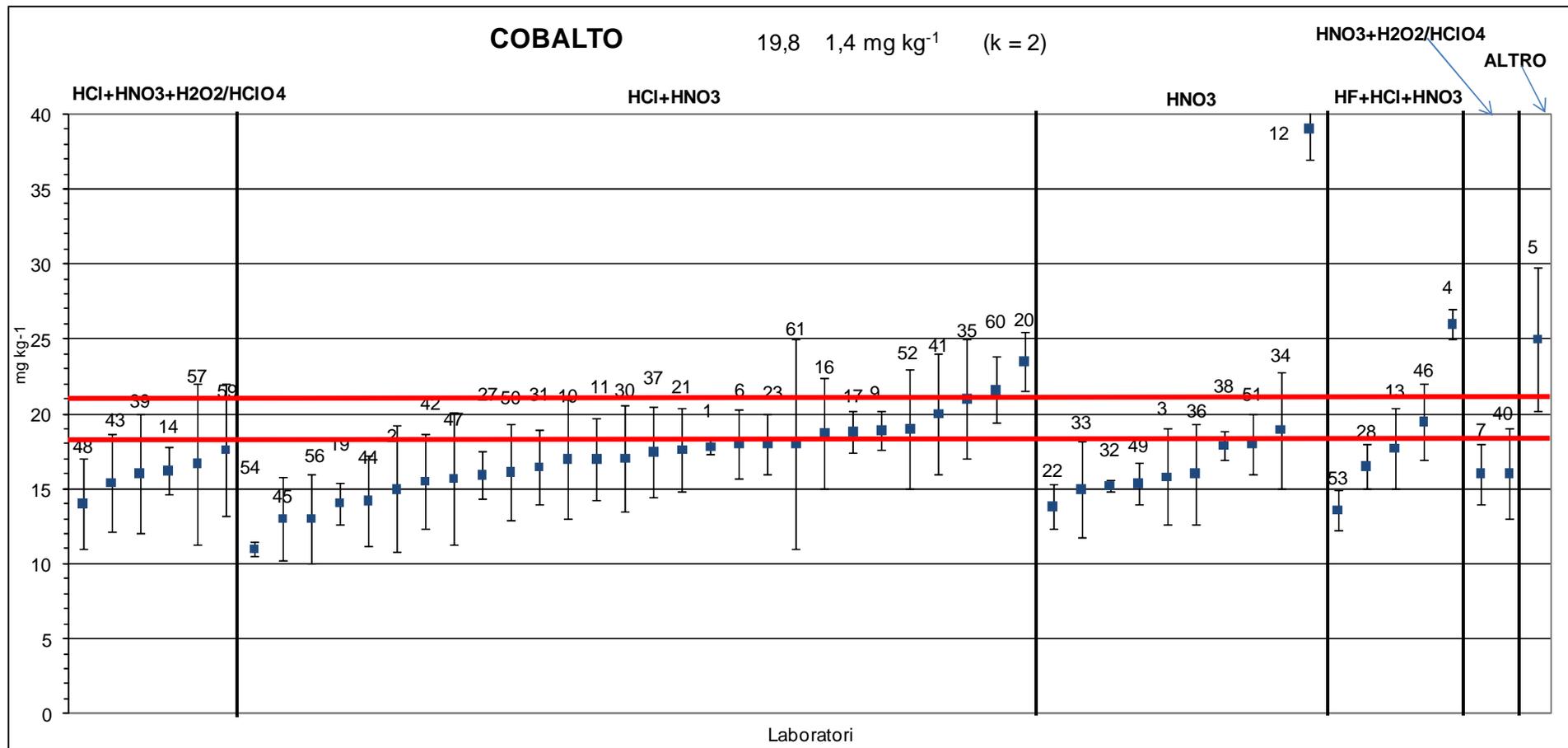
**Figura E4** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Cadmio** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



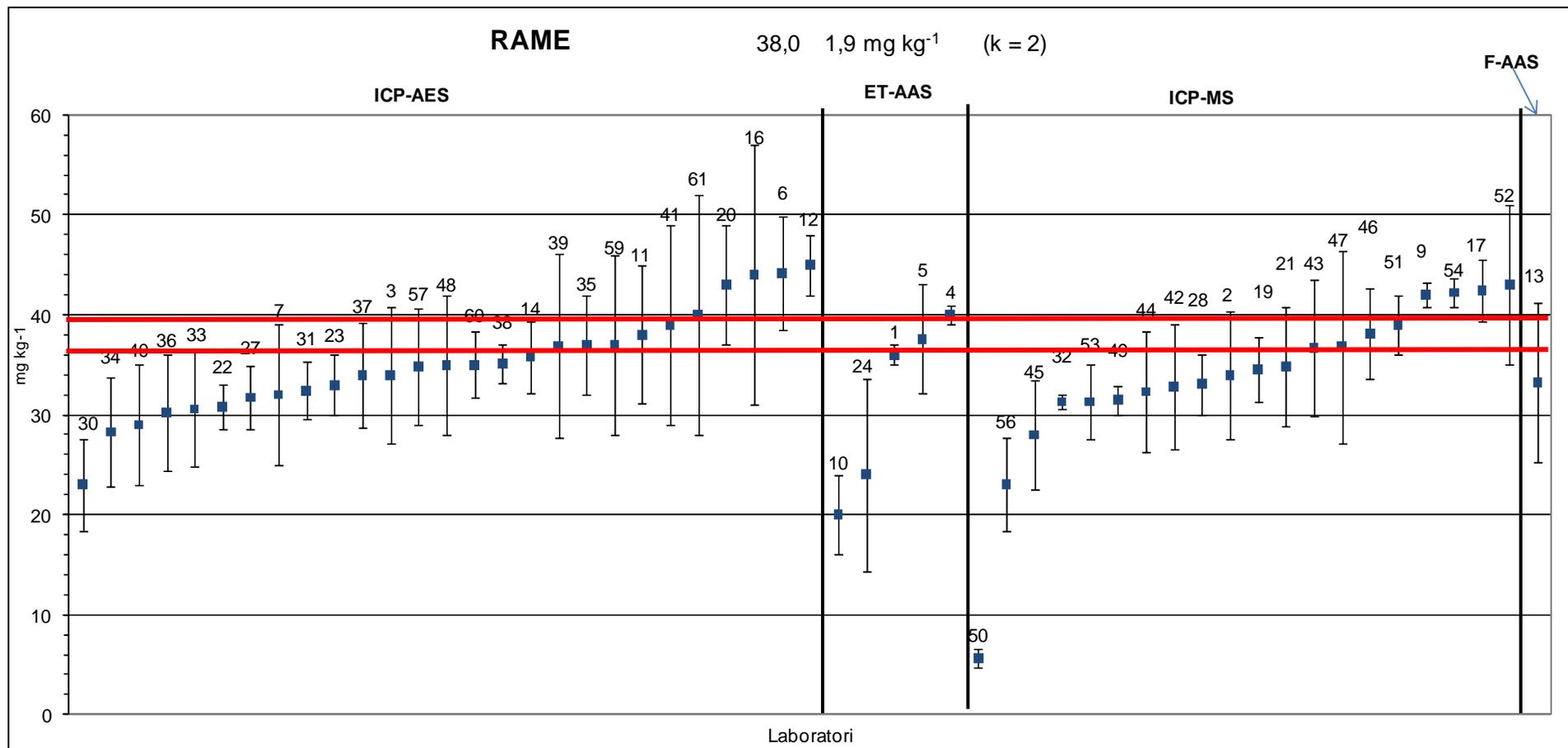
**Figura E5** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Cobalto** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



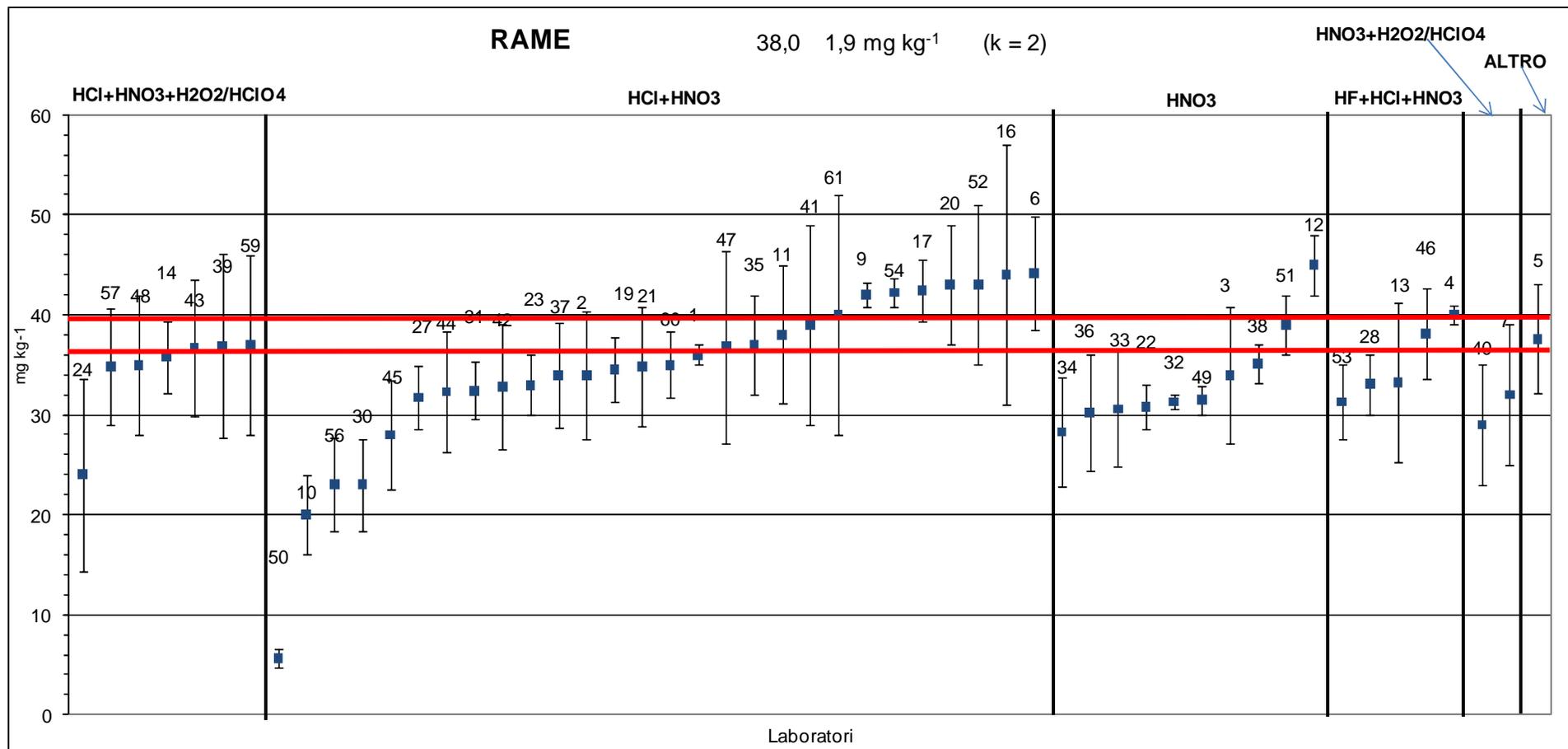
**Figura E6** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Cobalto** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



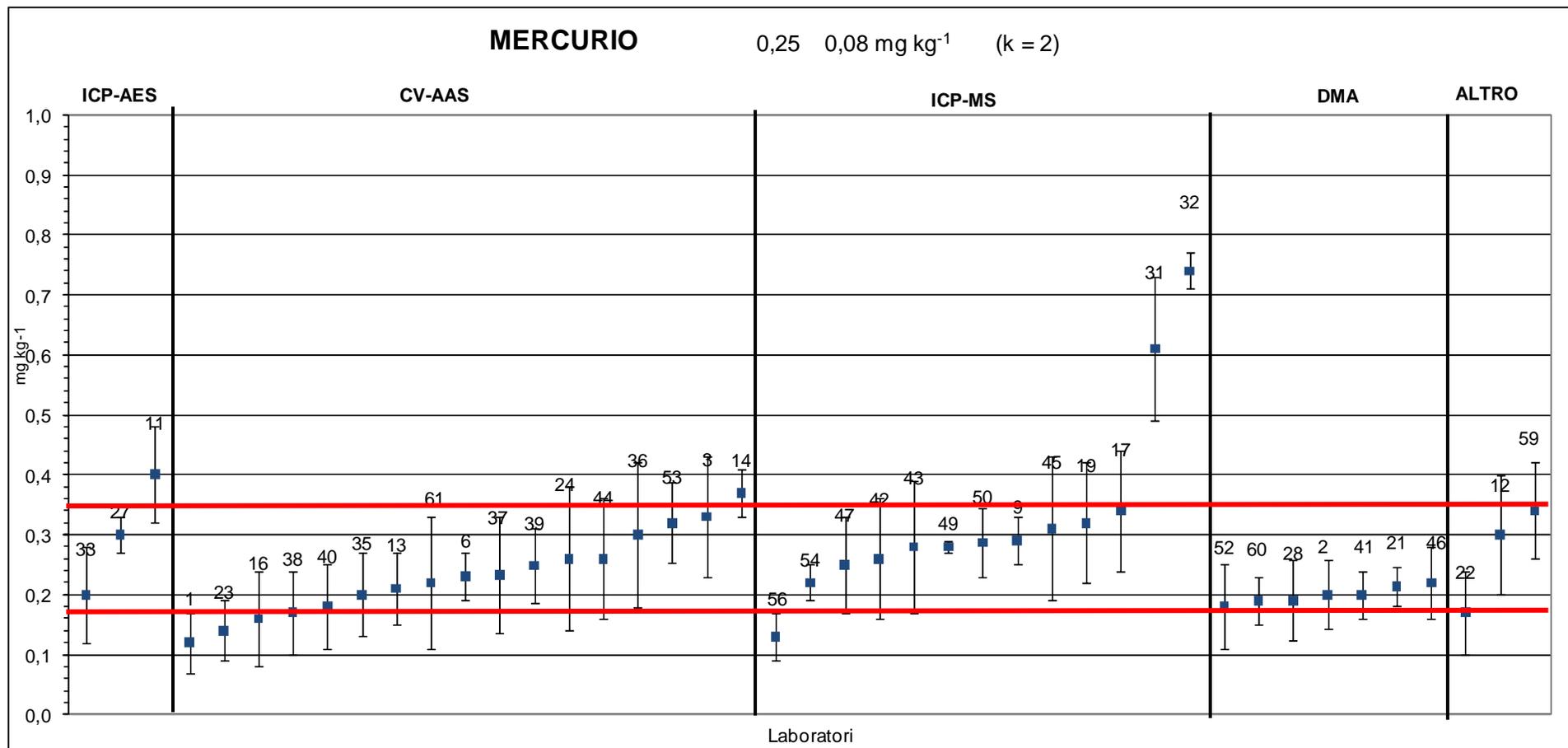
**Figura E7** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Rame** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



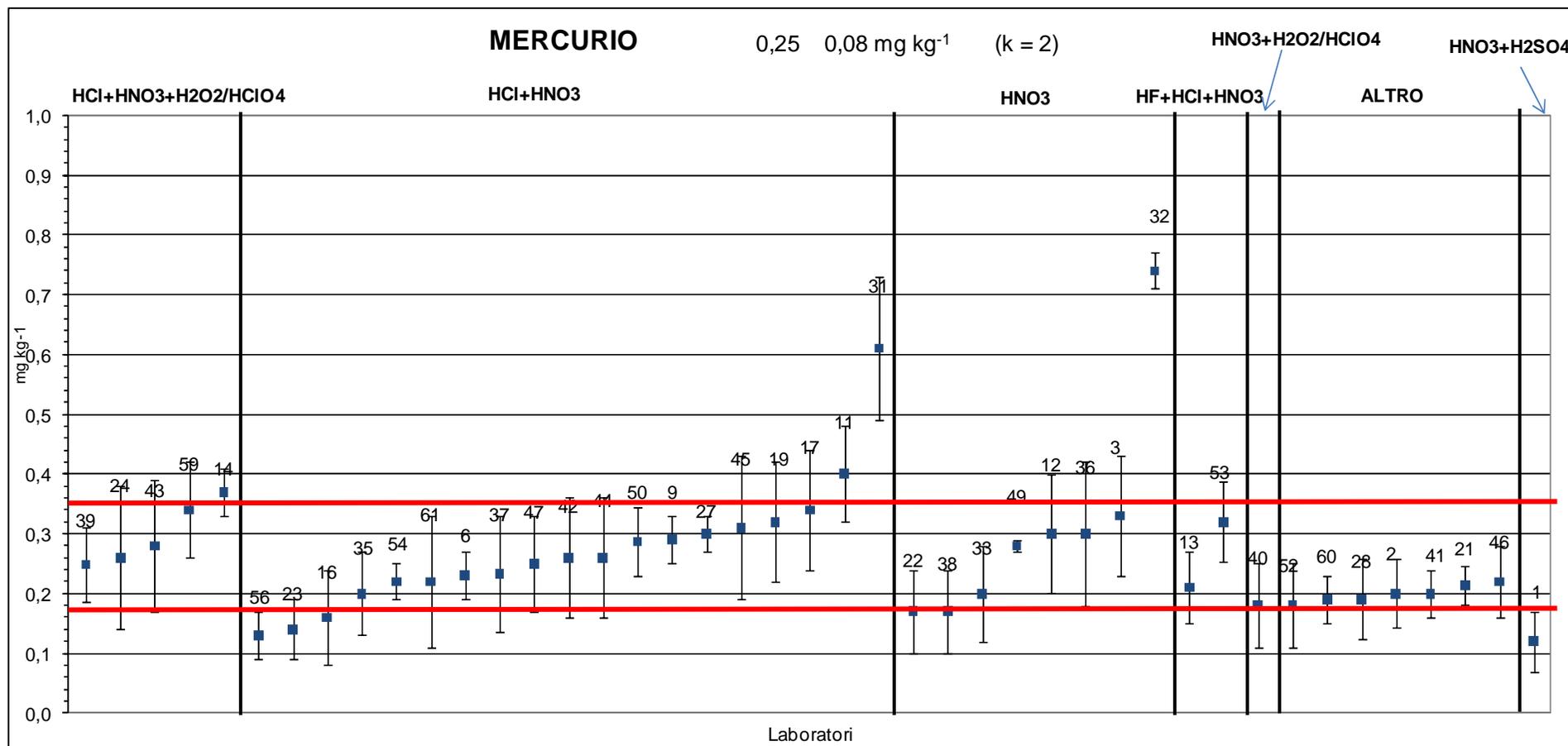
**Figura E8** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Rame** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



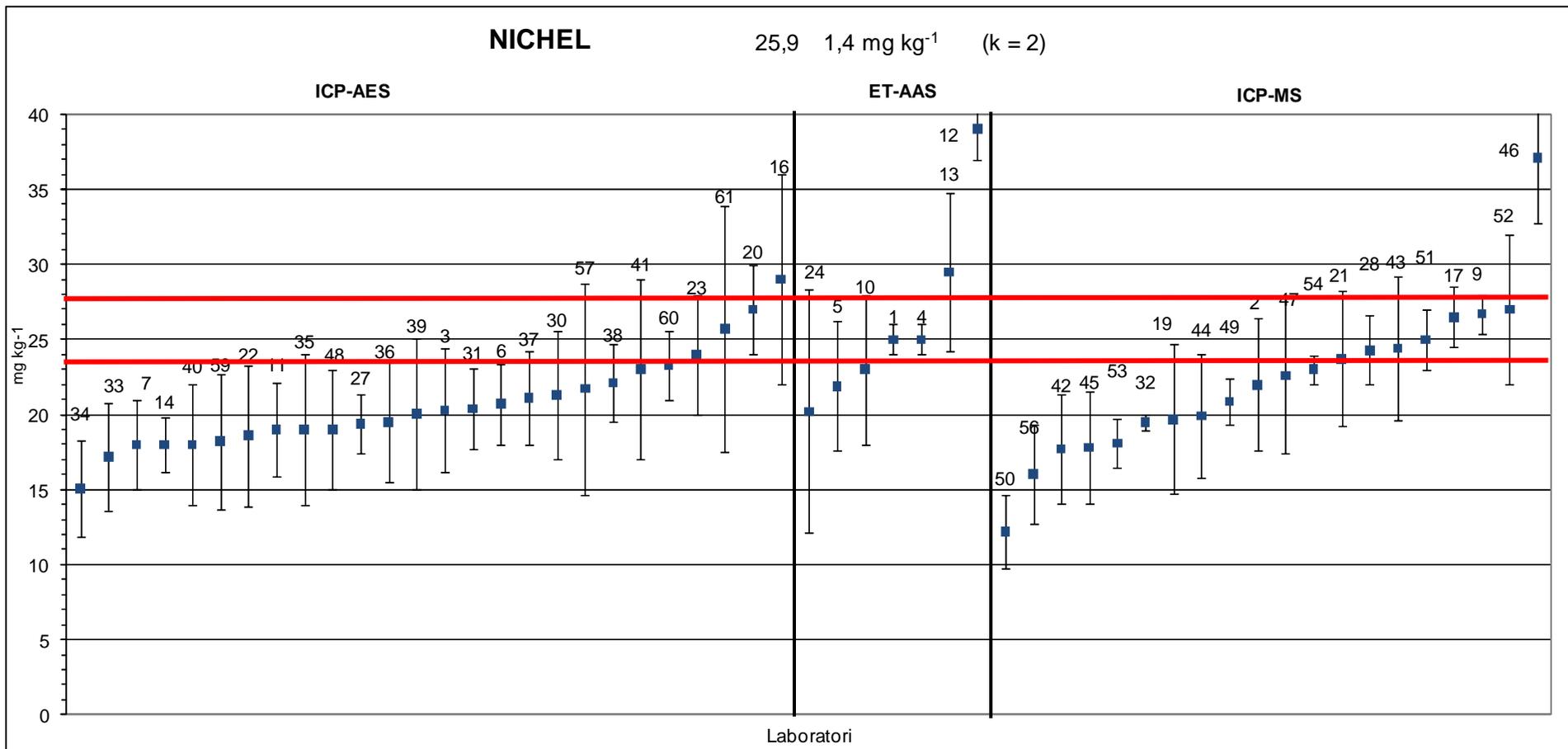
**Figura E9** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Mercurio** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



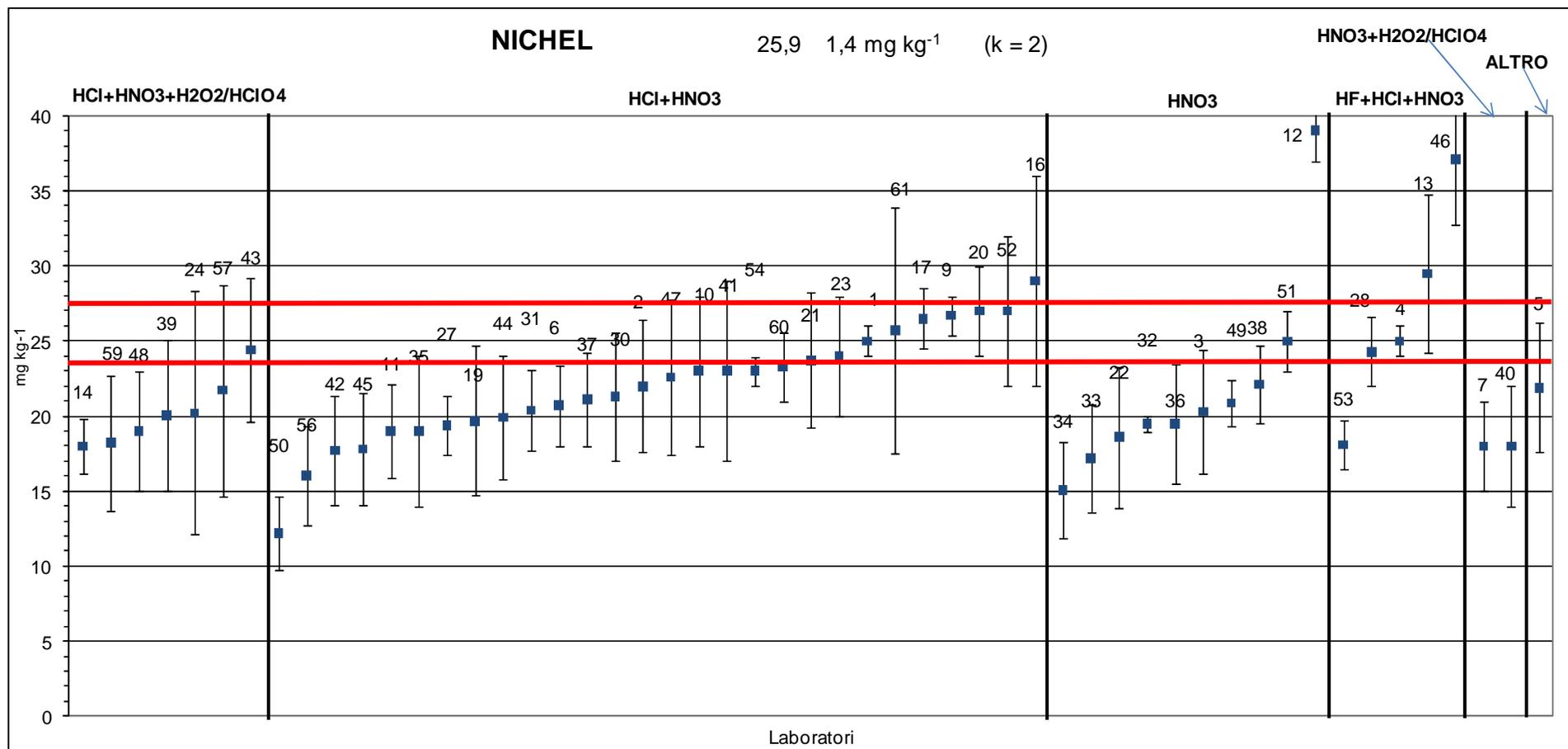
**Figura E10** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Mercurio** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



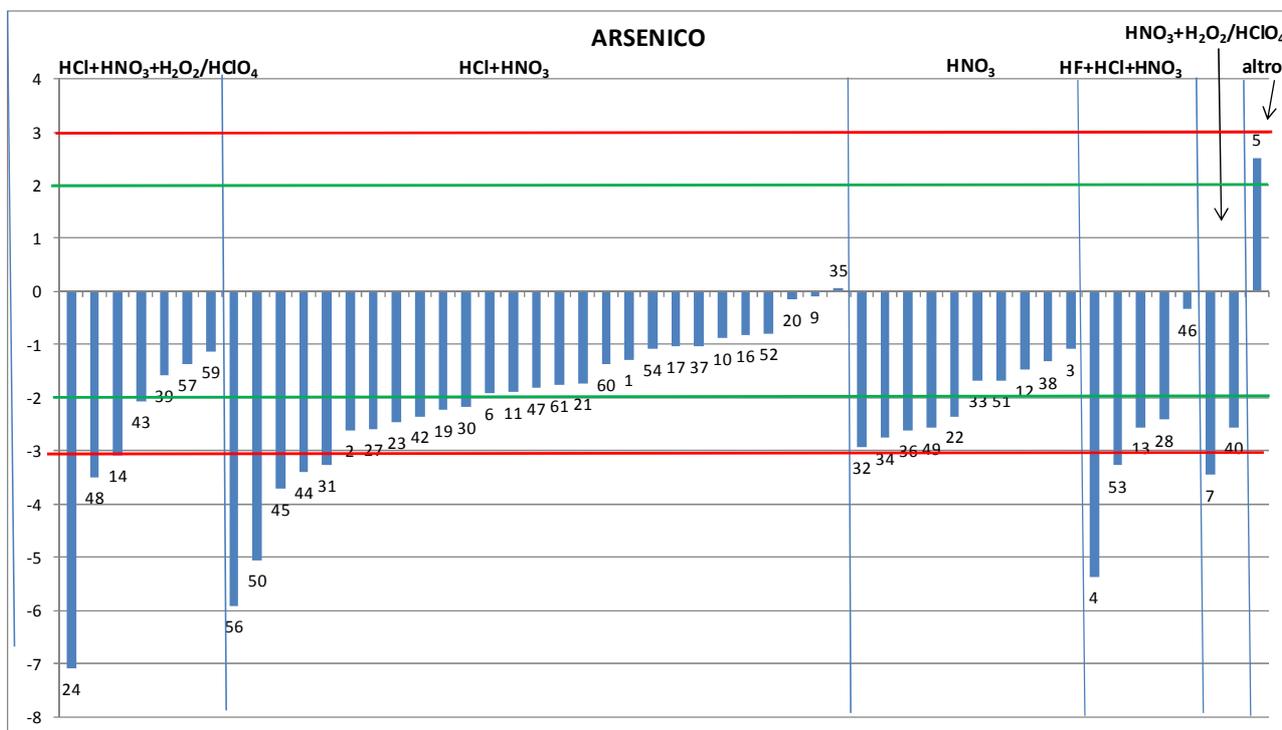
**Figura E11** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Nichel** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



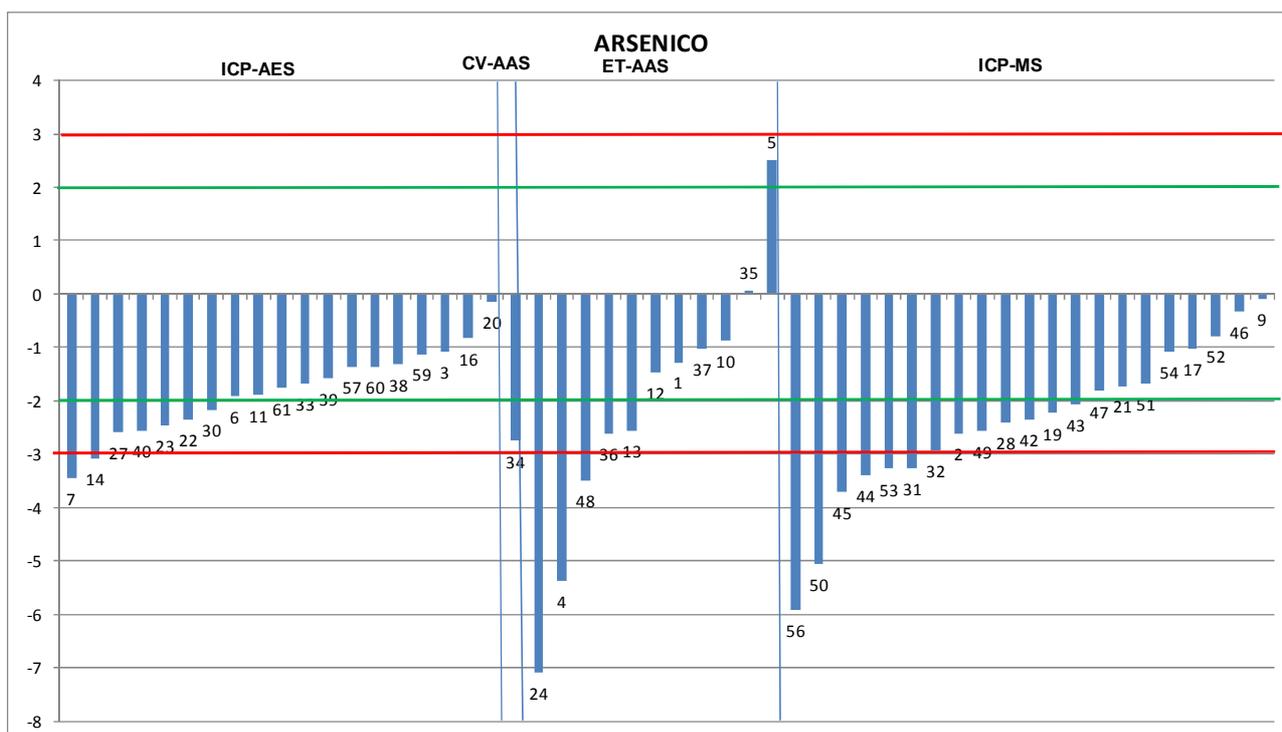
**Figura E12** ISPRA RM039 - Migliori stime per **Nichel** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



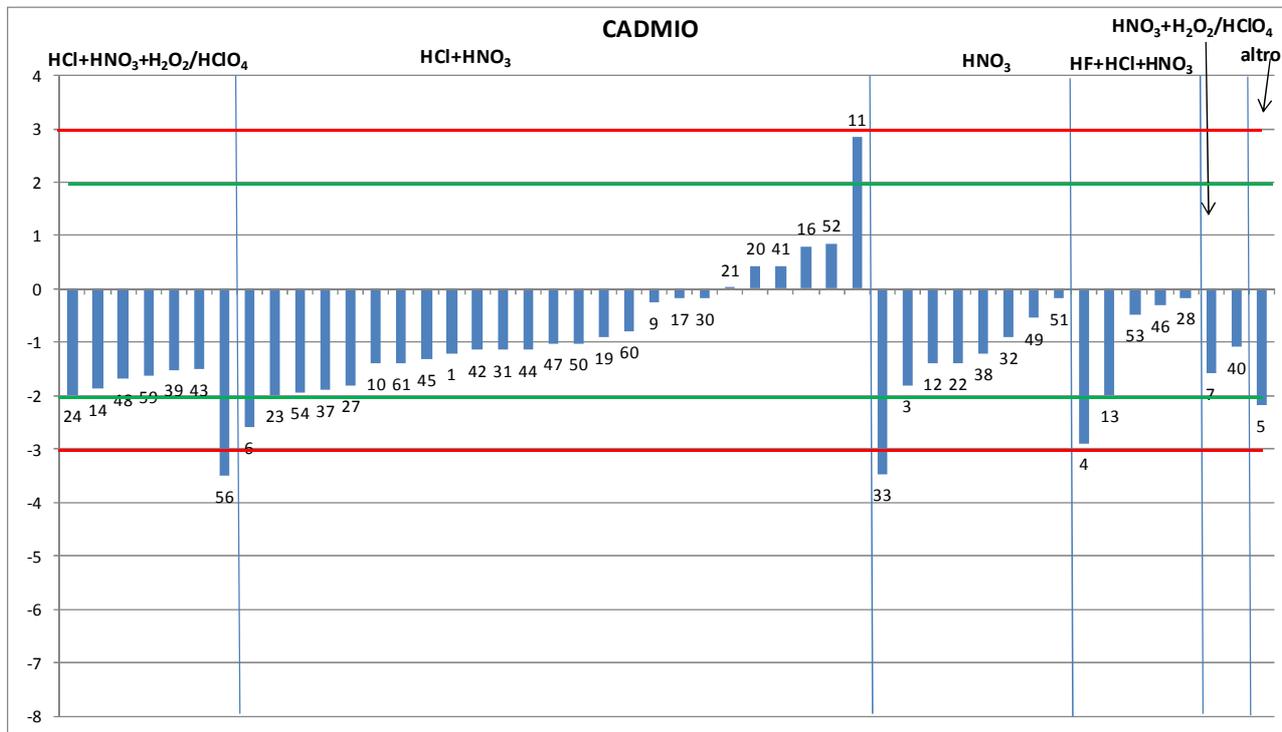
**Figura E13.** ISPRA RM039 – Arsenico, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione **tecnica di mineralizzazione**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



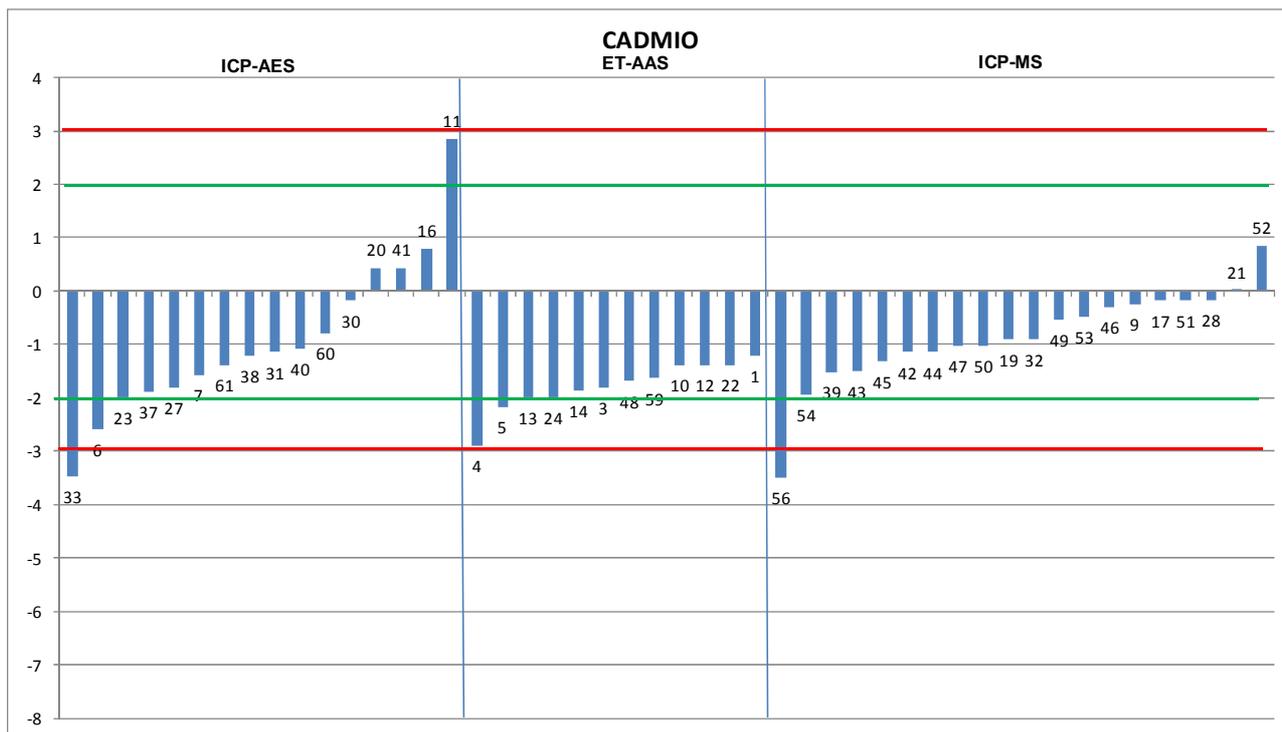
**Figura E14.** ISPRA RM039 – Arsenico, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per **tecnica di analisi strumentale**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



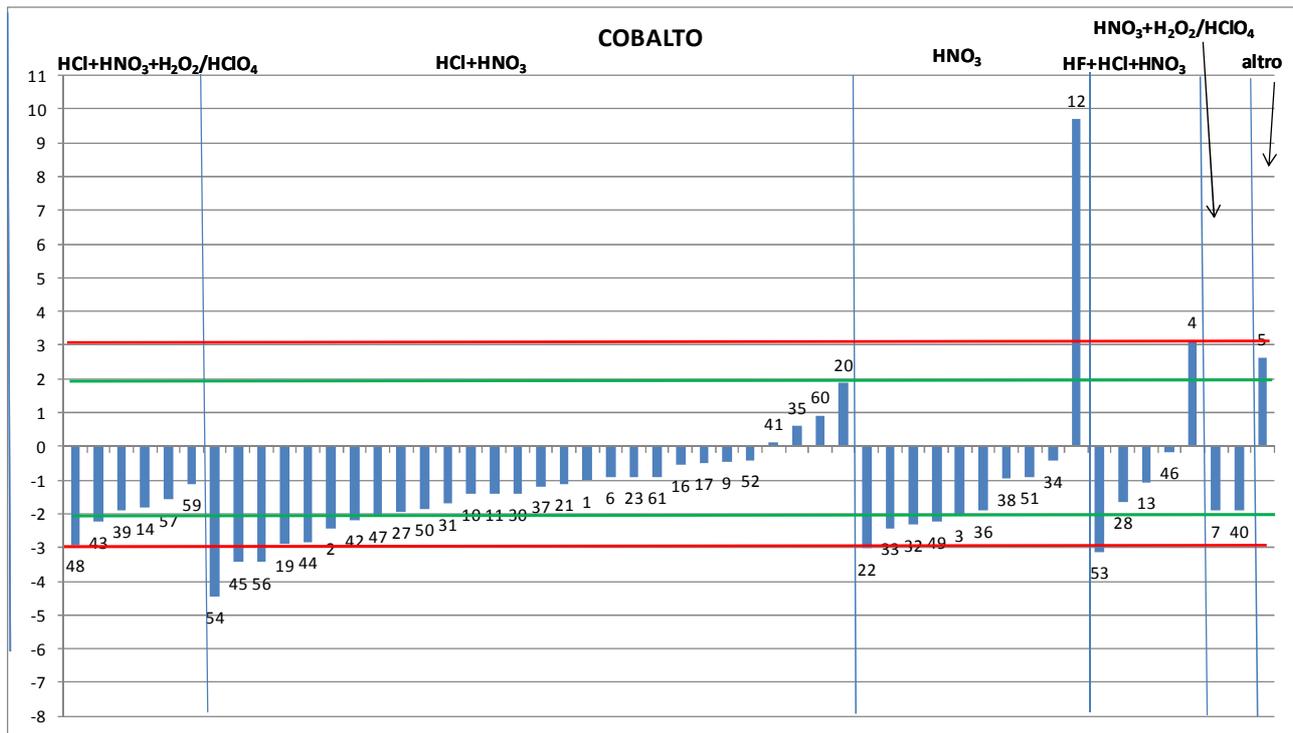
**Figura E15.** ISPRA RM039 – **Cadmio**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione **tecnica di mineralizzazione**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



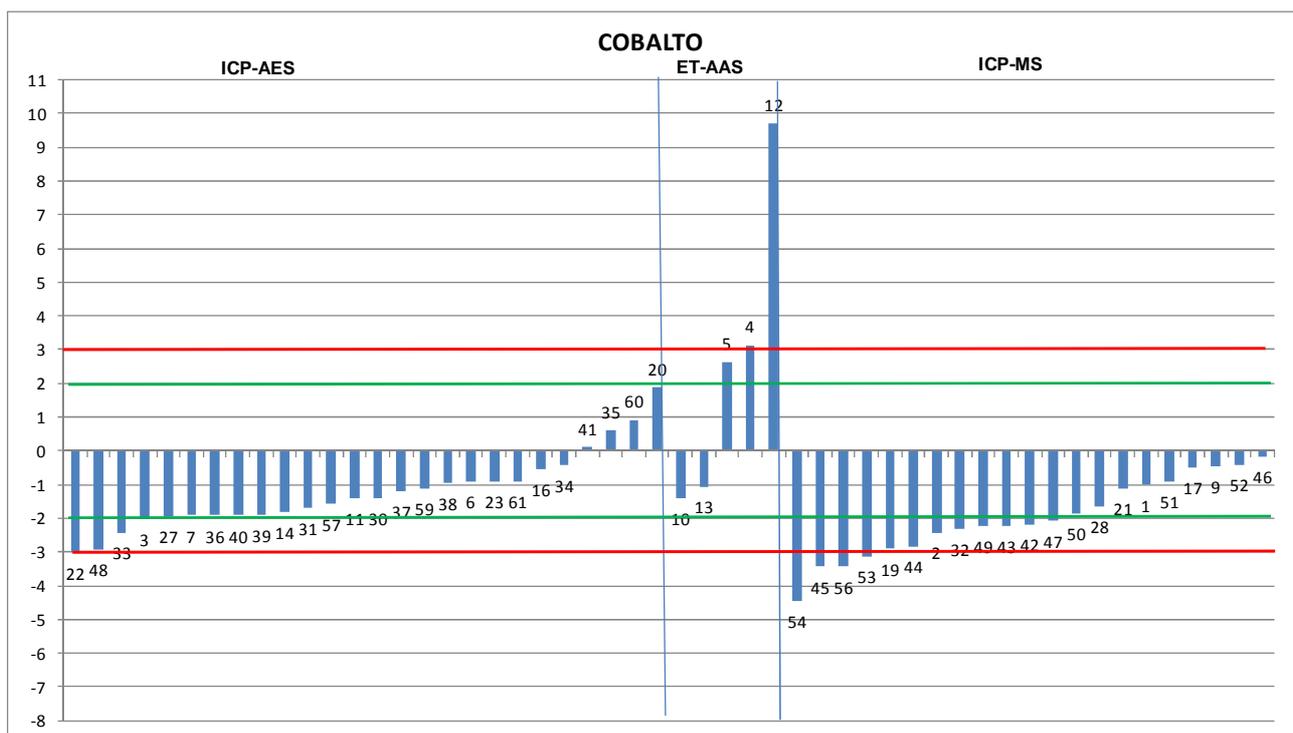
**Figura E16.** ISPRA RM039 – **Cadmio**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per **tecnica di analisi strumentale**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



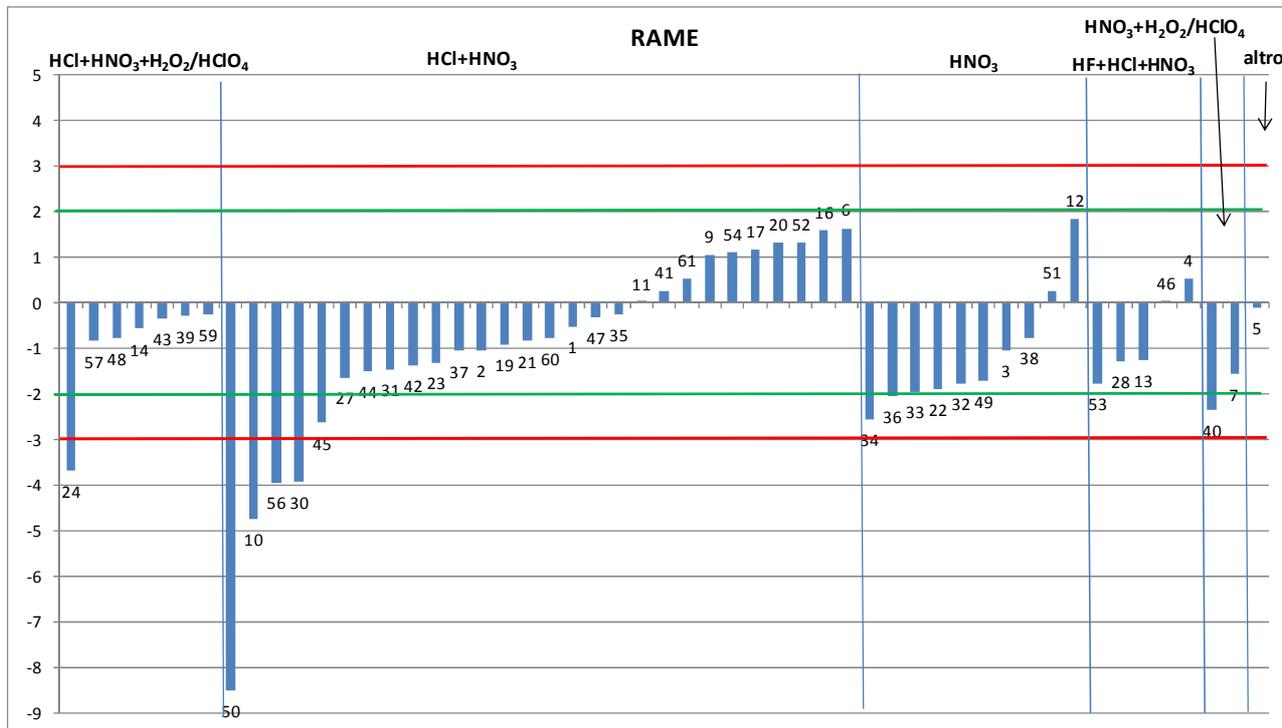
**Figura E17.** ISPRa RM039 – Cobalto, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione **tecnica di mineralizzazione**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



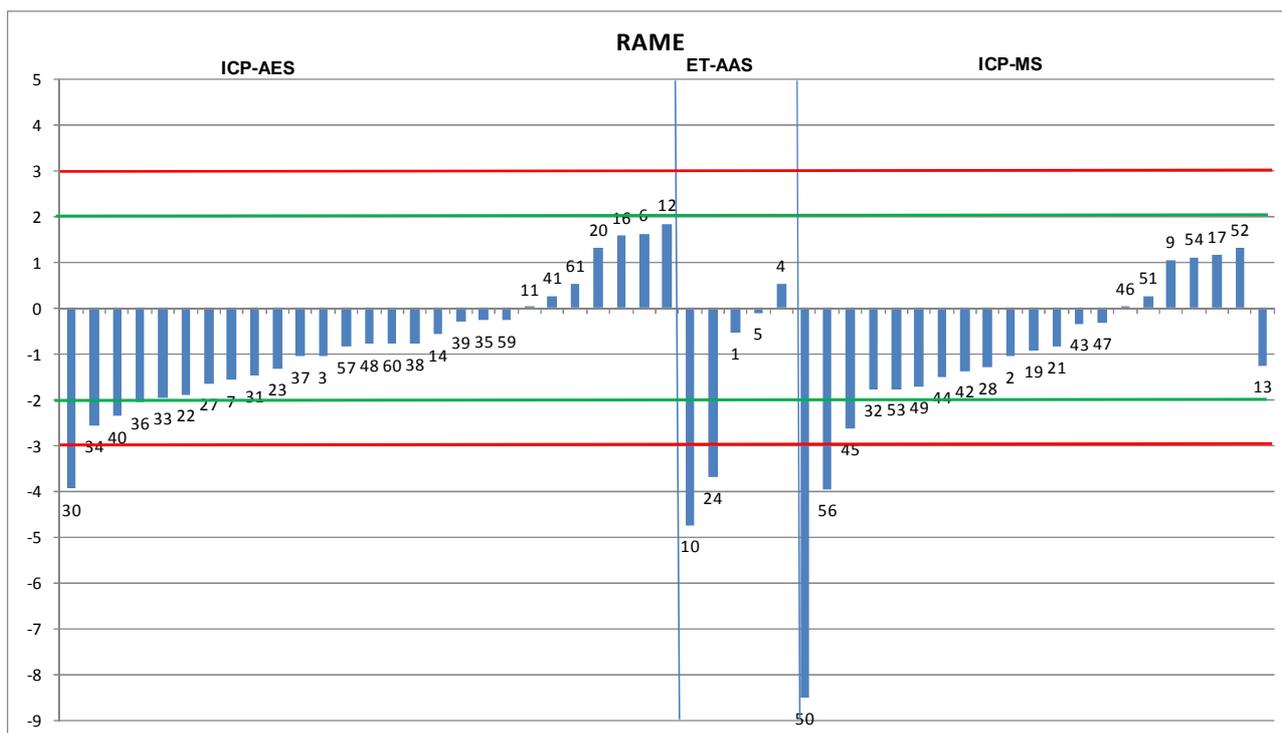
**Figura E18.** ISPRa RM039 – Cobalto, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per **tecnica di analisi strumentale**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



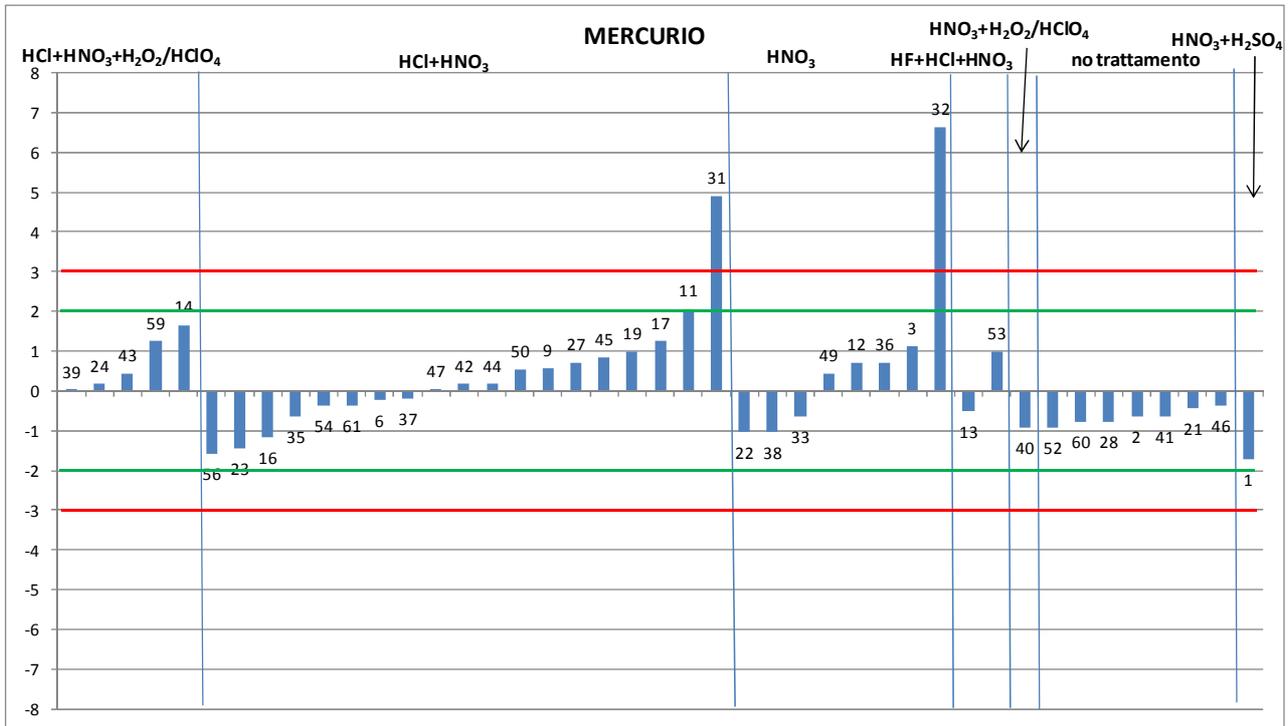
**Figura E19.** ISPRA RM039 – **Rame**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione **tecnica di mineralizzazione**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



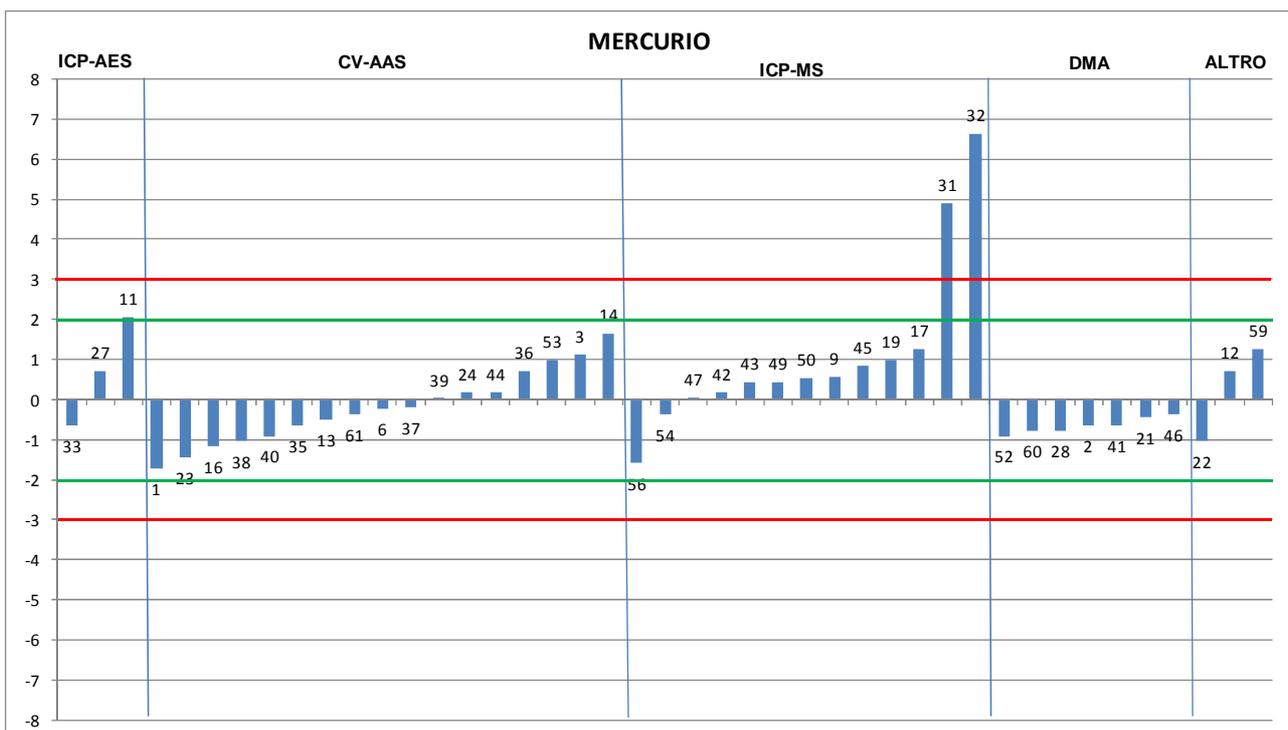
**Figura E20.** ISPRA RM039 – **Rame**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per **tecnica di analisi strumentale**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



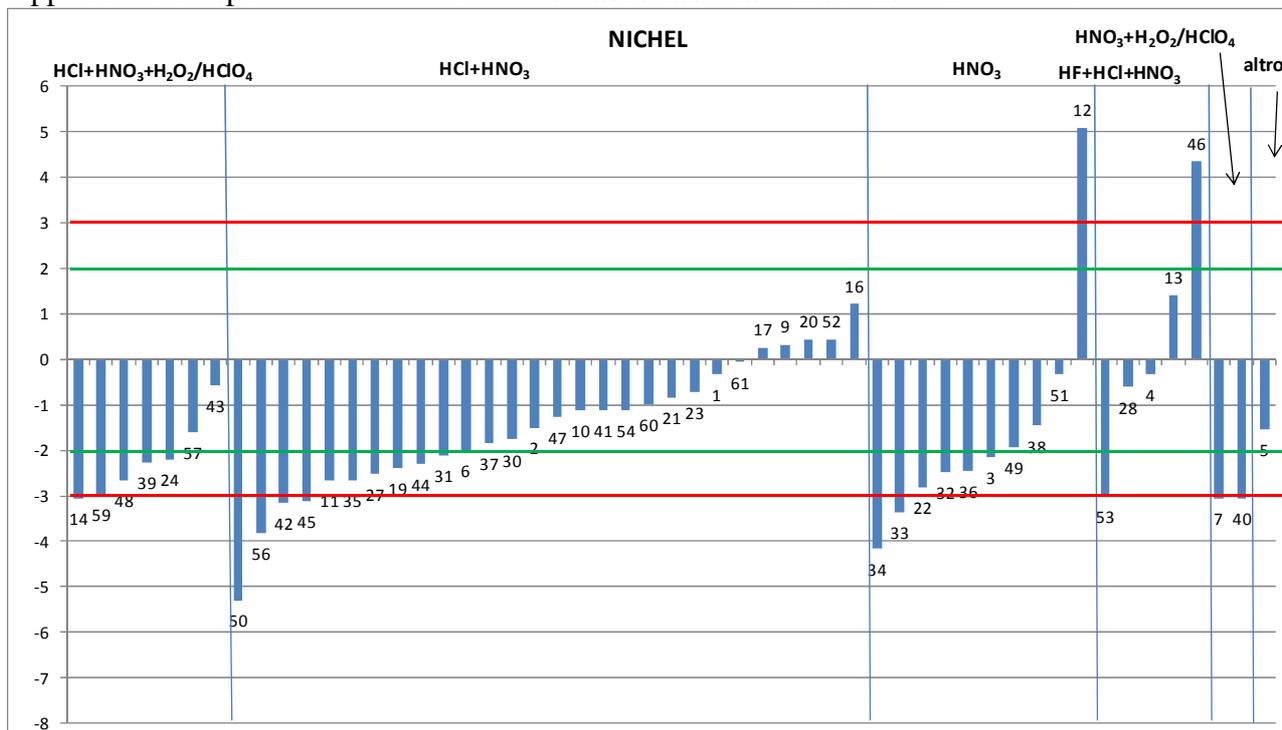
**Figura E21.** ISPRa RM039 – Mercurio, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione **tecnica di mineralizzazione**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



**Figura E22.** ISPRa RM039 – Mercurio, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per **tecnica di analisi strumentale**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



**Figura E23.** ISPRA RM039 – Nichel, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione **tecnica di mineralizzazione**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.



**Figura E24.** ISPRA RM039 – Nichel, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per **tecnica di analisi strumentale**. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

