



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

**CONFRONTO INTERLABORATORIO
ISPRA-IC026
Misure della concentrazione in massa di anioni e
cationi nelle acque**

Rapporto Conclusivo

Febbraio 2014

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

a cura di :

Paolo de Zorzi, Sabrina Barbizzi, Alessandra Pati, Monica Potalivo, Stefania Balzamo, Teresa Guagnini, Silvia Rosamilia, Maria Gabriella Simeone, Maria Belli

INDICE

1. INTRODUZIONE	2
2. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI	2
3. MATERIALI DI RIFERIMENTO	3
3.1. <i>ISPRA RM045 E ISPRA RM046</i>	3
3.2. <i>OMOGENEITA'</i>	3
3.3. <i>STABILITA'</i>	4
3.4. <i>VALORI ASSEGNATI</i>	4
4. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI E CRITERI DI VALUTAZIONE DELL'ACCETTABILITA' DEI RISULTATI	5
5. RISULTATI	7
5.1. <i>PARTECIPAZIONE</i>	7
5.2. <i>ANALISI DEI RISULTATI</i>	7
6. CONCLUSIONI	18
7. RIFERIMENTI	20

APPENDICE A Elenco dei laboratori partecipanti

APPENDICE B Protocollo del confronto interlaboratorio

APPENDICE C Prove di stabilità ISPRA-RM045 e ISPRA-RM046

APPENDICE D Risultati delle misure dei laboratori ISPRA-RM045 e ISPRA-RM046

APPENDICE E Grafici dei risultati delle misure e z-score

1. INTRODUZIONE

Le ARPA/APPAs eseguono in accordo alle disposizioni di legge nazionali e comunitarie controlli e monitoraggi relativi alla qualità delle acque superficiali. 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][2], in attuazione della direttiva 2008/105/CE, fissa in tal senso requisiti in termini di limiti di quantificazione e di incertezza associata alle misure prossime ai limiti degli standard di qualità ambientale – SQA. Per nitrati e fluoruri sono stati fissati dal Decreto Ministeriale 14 aprile 2009, n. 56 i relativi standard di qualità ambientale [3].

Il confronto interlaboratorio ISPRA-IC026 si propone di porre a confronto i risultati di misure chimiche per una serie di anioni e cationi (nitrati, solfati, fosfati, cloruri, fluoruri, ammonio, sodio e potassio) su due Materiali di Riferimento. Hanno partecipato alcuni laboratori delle ARPA/APPAs direttamente coinvolte nella Convenzione MiPAF-ISPRA in materia di nitrati (Piemonte, Lombardia, Emilia-Romagna, Veneto, Friuli Venezia-Giulia)

ISPRA-IC026, il cui protocollo è riportato in **APPENDICE A**, ha avuto inizio a giugno 2013 e si è concluso a luglio con la consegna dei risultati da parte dei laboratori partecipanti. Valutazioni preliminari delle prestazioni dei laboratori sono state inviate nel mese di agosto alla Rete dei Referenti Area A (Organizzazione dei circuiti d'interconfronto) e ai laboratori, ad un mese dal ricevimento dei risultati. Il confronto rientra nella pianificazione dei circuiti per il periodo 2013-2014. 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".

2. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI

ARPA/APPAs Agenzia Regionale/ Provinciale per la Protezione Ambientale

ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
ICP-AES	spettroscopia di emissione con sorgente a plasma
ICP-MS	spettrometria di massa con sorgente a plasma
LAT	Laboratorio Accreditato di taratura
LOQ	Limite di Quantificazione
RM/CRM	Materiale di Riferimento / Materiale di Riferimento Certificato
SQA	Standard di Qualità Ambientale

3. MATERIALI DI RIFERIMENTO

3.1. ISPRA RM045 E ISPRA RM046

I Materiali di Riferimento oggetto della prova, denominati ISPRA-RM045 e ISPRA RM046 prodotti e certificati presso il Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA (Centro LAT n°211), sono costituiti da acqua nanopura con conducibilità elettrica $< 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ed esente da particelle aventi diametro $>0,22 \mu\text{m}$ con aggiunta di sali. I sali sono stati preventivamente posti in stufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ed in essiccatore. Per ciascun RM è stato prodotto un quantitativo di 50 L, da cui sono state prodotte, in un'unica giornata ripetendo ad intervalli regolari cicli di omogeneizzazione del materiale, circa 100 unità contenenti ognuna 500 mL di soluzione salina. Il materiale è stato confezionato in bottiglie di polietilene da 500 mL con tappo a vite. Le bottiglie sono state conservate in un locale a temperatura controllata ($+4 \pm 3^\circ\text{C}$). La produzione del materiale è realizzata nel rispetto di ISO Guide 34:2009 e ISO Guide 35: 2006 [4][5].

Sul materiale sono state condotte prove per la valutazione di omogeneità tra unità. Prove di stabilità sono state eseguite nell'arco di sette giorni, alla temperatura di 30°C durante le fasi di svolgimento del confronto interlaboratorio. Ogni unità è stata identificata univocamente da un codice numerico progressivo.

Dal ricevimento del materiale di prova, è stata cura del laboratorio partecipante provvedere ad una sua corretta conservazione nel suo contenitore d'origine, chiuso e posto ad una temperatura di circa 4°C .

3.2. OMOGENEITÀ

In accordo alle procedure in uso e conformemente alla norma ISO GUIDE 35 (2006) [5], 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) [5], alle temperature +4°C (gruppo di riferimento) e + 30°C. In **APPENDICE C** sono riportati in dettaglio gli esiti dello studio di stabilità. Il materiale è risultato idoneo allo scopo (stabile).

3.4. VALORI ASSEGNATI

Nella **Tabella 1** si riportano i valori assegnati di riferimento delle proprietà di interesse e le relative incertezze associate, espresse in forma estesa, per $k=2$ al 95% dell'intervallo di fiducia (ISO Guide 35:2006 [5]). Tali valori di riferimento sono ottenuti gravimetricamente e confermati mediante misure di cromatografia ionica (Metrohm 881 Compact ICPro). L'equazione matematica alla base della stima del valore della proprietà d'interesse è in generale:

$$c_{RM} = c_{car} + \delta c_{bb} + \delta c_{smts} \quad [\text{Eq. 1}]$$

dove:

c_{RM} = stima del valore della proprietà d'interesse

c_{car} = stima del valore gravimetrico della proprietà derivato dalla pesata dei sali aggiunti

δc_{bb} = stima della correzione eventualmente derivante dall'eterogeneità residua

δc_{smts} = stima della correzione derivante dall'instabilità nel breve/medio termine

Il processo di produzione di un RM è tale che le correzioni dovute all'eterogeneità residua ed all'instabilità possono generalmente considerarsi uguali a zero. Al contrario le incertezze associate alle stime delle correzioni possono in linea teorica non essere trascurabili e possono essere considerate nel calcolo dell'incertezza tipo composta associata al valore della proprietà d'interesse. Nel caso specifico del presente CI, contribuiscono, benché per lo più in percentuale trascurabile, anche altre componenti di incertezza associate alla massa molare del sale, alla purezza del sale, alle diluizioni delle soluzioni nelle fasi di preparazione, alla taratura del cromatografo ionico utilizzato come conferma sul valore gravimetrico. Le grandezze d'ingresso possono considerarsi non correlate. L'espressione per l'incertezza tipo associata alla stima del valore della proprietà di interesse è data quindi:

$$u(c_{RM}) = \sqrt{u_{car}^2 + u_{bb}^2 + u_{smts}^2 + \sum_i u_i^2} \quad [\text{Eq.2}]$$

dove:

$u(C_{RM})$ = incertezza tipo della stima del valore della proprietà d’interesse

u_{car} = incertezza tipo della stima del valore gravimetrico della proprietà derivato dalla pesata dei sali aggiunti

u_{bb} = incertezze tipo della stima dell’eterogeneità residua

u_{smts} = incertezza tipo della stima dell’instabilità nel breve/medio termine

u_i = altri contributi (purezza del sale, massa molare, diluizioni, taratura del cromatografo ionico)

Tabella 1 – Valori assegnati di riferimento e relative incertezze estese

ISPRA RM045	mg L ⁻¹	ISPRA RM046	mg L ⁻¹
(NO ₃) ⁻	11.40 ± 0.57	(NO ₃) ⁻	47.5 ± 2.4
Cl ⁻	7.00 ± 0.42	(NH ₄) ⁺	0.40 ± 0.02
(SO ₄) ²⁻	48.2 ± 2.4	Na ⁺	6.00 ± 0.36
(PO ₄) ³⁻	1.11 ± 0.07	K ⁺	2.00 ± 0.10
F ⁻	1.49 ± 0.09		

4. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI E CRITERI DI VALUTAZIONE DELL’ACCETTABILITÀ 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.

In accordo al Protocollo del confronto, sono state elaborate statisticamente le “migliori stime” delle concentrazioni di massa riportate dai laboratori basate almeno su 2 misure indipendenti. I valori < LOQ non sono stati valutati. Inoltre, sono stati esclusi dalle valutazioni del circuito i laboratori che, benché avessero espresso la migliore stima, non hanno riportato, come richiesto dal protocollo, il valore dell’incertezza associato della misura.

La valutazione dell’accettabilità dei dati di ciascun laboratorio è stata effettuata sulla base dei punteggi di z-score ed E_n-score (questi ultimi solo a titolo informativo) calcolati secondo le Eq.3 e Eq.4, in accordo a ISO 13528:2005 e ISO 17043:2010 [6][7].

z-score

$$Z = \frac{X_{LAB} - X_{RM}}{\hat{\sigma}_{obiettivo}} \quad [Eq.3]$$

dove:

- X_{LAB} = miglior stima riportata dal laboratorio, relativa alla proprietà di interesse;
- X_{RM} = valore di riferimento della proprietà di interesse;
- $\hat{\sigma}_{obiettivo}$ = scarto tipo obiettivo: pari a 0,1 X_{RM} (10 % del valore assegnato)

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

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

En-score

$$En = \frac{X_{LAB} - X_{RM}}{\sqrt{U(X_{LAB})^2 + U(X_{RM})^2}} \quad [Eq.4]$$

dove:

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

Per valori di E_n -score <-1 e > 1 le misure dei laboratori partecipanti sono considerate/inaccettabili, mentre per valori compresi tra -1 ed 1 le misure sono valutate accettabili.

In **Tabella 2** sono posti a confronto i valori percentuali di scarto tipo obiettivo ($\hat{\sigma}_{obiettivo}$) utilizzati per il calcolo dello z-score con quelli dello scarto tipo del circuito, calcolato mediante modelli di statistica robusta sulla base dei risultati dei laboratori e che indica la reale dispersione dei risultati dei laboratori. 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 analisi strumentale: cromatografia ionica, spettrofotometrico (kit, indofenolo, reattivo di Nessler, etc.), spettrometria di massa con sorgente a plasma (ICP-MS), spettroscopia di emissione con sorgente a plasma (ICP-AES), altri metodi.

Tabella 2 – Scarto tipo obiettivo e scarto tipo del circuito

Proprietà di interesse	Scarto tipo obiettivo $\hat{\sigma}_{obiettivo}$	Scarto tipo del circuito $\hat{\sigma}_{laboratori}$
ISPRA RM045		%
(NO ₃) ⁻		5.1
Cl ⁻		6.6
(SO ₄) ²⁻	10	2.5
(PO ₄) ³⁻		16.2
F ⁻		5.7
ISPRA RM046		%
(NO ₃) ⁻		3.0
(NH ₄) ⁺	10	9.0
Na ⁺		5.2
K ⁺		7.8

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 [1,3], il rispetto del requisito di accettabilità del Limite di Quantificazione, che deve essere $\leq 30\%$ SQA.

Non si è proceduto alla valutazione dei risultati in riferimento all'incertezza tenuto conto delle modalità di calcolo adottate dai laboratori per larga parte non conformi a quanto prescritto dal decreto legislativo suddetto.

5. RISULTATI

5.1. PARTECIPAZIONE

60 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, 59 Schede dei Risultati compilate, pari ad oltre il 98% delle adesioni al circuito. I laboratori, salvo rare eccezioni, hanno eseguito le misure per tutte le proprietà d'interesse e per entrambi i materiali consegnati.

5.2. ANALISI DEI RISULTATI

In **APPENDICE D** sono riportati in forma tabellare (**Tabelle D1 e D2**) per il materiale ISPRA RM045 e ISPRA RM046 i risultati delle misure (migliori stime e relative incertezze estese), così come forniti dai laboratori.

In **APPENDICE E** sono riportati in forma grafica (**Figure E1-E9**) i dati delle misure dei laboratori partecipanti all'interconfronto. I grafici riportano, per ciascun parametro analizzato, i valori delle migliori stime delle concentrazioni di massa con le relative incertezze estese dichiarate dai laboratori. Le misure sono raggruppate per tecnica di analisi strumentale utilizzata dai laboratori partecipanti. Le linee rosse individuano la fascia di riferimento corrispondente all'incertezza estesa U del valore di riferimento.

Sono inoltre riportati i grafici dei valori di z-score (**Figure E10-E18**) conseguiti dai laboratori per ogni proprietà di interesse, ordinati per tecnica di analisi. Le barre rappresentano rispettivamente i limiti superiori ed inferiori di accettabilità.

Nelle **Tabelle 3 e 4** sono riportati i valori di z-score dei laboratori partecipanti al circuito ISPRA IC026. Nelle **Tabelle 5 e 6** sono riportate altresì e la frequenza percentuale di valori accettabili e non accettabili per proprietà di interesse e per laboratorio.

Tabella 3– valori z-score ISPRA RM045

LAB	Nitrati	Solfati	Cloruri	Fosfati	Fluoruri
1	-0,3	0,3	0,2	1,4	0,8
3	-0,3	0,5	-0,3	-6,4	0,7
4	-0,5	0,6	-0,7	-1,5	1,5
5	-1,4	-0,5	0,3	-2,1	-0,2
6	-0,4	0,8	-0,2	1,3	1,2
7	-0,4	0,8	-0,3	2,7	-0,6
8	-0,2	0,5	-1,3	1,2	0,7
9	-0,3	0,7	-0,4	1,8	0,7
10	-0,1	0,7	0,1	0,5	1,6
11	-0,1	0,6	-0,1	0,0	0,4
12	-0,3	0,5	-0,9	2,6	-0,5
13	-0,1	0,5	0,0	-0,1	0,6
14	0,3	0,8	-0,4	-1,5	0,9
15	-1,0	1,7	9,3	4,8	1,6
16	-0,9	0,0	-2,4	1,4	0,7
17	-0,1	0,4	0,0	0,8	1,1

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

Tabella 3– valori z-score ISPRA RM045

LAB	Nitrati	Solfati	Cloruri	Fosfati	Fluoruri
18	0,2	0,6	0,4	1,0	0,6
19	-0,8	0,5	-1,0	0,9	1,2
20	-0,1	0,4	-0,3	0,0	0,7
21	-0,3	0,4	-0,2	0,7	0,5
22	0,8	1,3	0,1	1,8	1,4
23	-2,5	-1,6	-2,1		1,4
24	0,0	0,2	0,0	0,3	0,7
25	2,3	0,2	1,1	-5,7	3,4
26	-0,5	0,3	-0,3	0,0	0,1
27	0,4	0,3	-2,0	-5,8	0,9
28	-0,5	0,0	-0,1	0,0	0,7
29	-1,8	-0,2	-2,9	-1,0	-0,8
30	1,4	1,8	1,7	1,8	2,4
31	-0,9	0,8	-1,1	-4,5	0,0
32	0,0	0,5	-0,1	1,1	0,8
33	-0,2	0,5	-0,1	0,9	0,0
34	0,2	0,6	0,1	-4,7	1,0
35	1,1	0,4	0,6		1,1
36	-0,4	0,6	-0,1		
37	-0,4	0,4	-0,3	0,9	0,7
38	-0,1	0,6	-0,9	0,8	1,0
39	-0,1	0,7	-0,6	0,9	1,0
40	-0,2	0,6	-0,4	-1,0	0,7
41	0,1	0,9	0,9	-1,1	0,9
42	-4,7	0,6	5,0		0,2
43				-6,0	
44	-0,1	0,5	-0,6	0,9	0,7
45	-0,6	0,6	-0,6		1,4
46	0,4	0,4	0,3	-3,8	4,0
47	0,4	0,9	0,3	0,7	0,8
48	0,1	0,3	-0,1	3,6	0,7
49	-0,8	0,2	-0,6	0,9	0,0

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

Tabella 3– valori z-score ISPRA RM045 (continua)

LAB	Nitrati	Solfati	Cloruri	Fosfati	Fluoruri
50	0.5	0.5	1.3	-0.2	1.6
51	-1.6	0.1	-2.7	1.1	0.4
52	-0.4	0.6	-0.3		-2.0
53	-0.4	0.4	-0.1	1.9	1.6
54	-0.2	0.7	-0.1	0.9	0.8
55	-0.1	0.3	-0.1	-1.3	1.8
56	0.0	0.6	0.0	0.4	0.9
57	-0.2	0.8	-0.3	0.7	0.8
58	-0.4	0.1	-0.3	1.0	2.1
59	-0.9	0.3	-1.4		
60	-0.3	0.5	0.1		0.8

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

Tabella 4 – valori z-score ISPRA RM046

LAB	Nitrati	Ammonio	Sodio	Potassio
1	-0.2	-0.7	-0.1	0.0
3	0.0	-1.8	0.3	3.8
4	-0.3	-1.1	-0.2	-0.1
5	-0.6	-2.1	-0.7	-1.5
6	-0.1	-2.9	-0.1	-0.5
7	0.3	-0.8	0.0	-0.5
8	0.0	-1.1	0.0	0.5
9	0.0	-0.3	-0.3	0.5
10	-0.3	0.4	0.8	1.0
11	0.0	-2.5	-0.3	10.0
12	-1.2		2.3	-2.0
13	-0.1	-0.1	0.7	0.5
14	0.4	0.2	-0.2	1.5
15	-0.8	-0.1	-0.3	3.9
16	-0.1	0.6	-0.8	1.0
17	0.2	0.4	-0.8	0.2
18	-0.1	-0.4	-0.2	1.1

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

Tabella 4 – valori z-score ISPRA RM046 (continua)

LAB	Nitrati	Ammonio	Sodio	Potassio
19	-0.2	-0.1	-2.0	-0.6
20	-0.1	-0.3	-0.2	
21	-0.2	-3.3	0.4	1.0
22	1.1	-0.6	0.0	0.3
23				
24	0.1	-0.6	0.5	1.0
25	-0.1	2.4		
26	-0.1	-0.6	-0.7	0.1
27	0.4	-0.1	-0.8	-3.3
28	-0.6	-0.1	3.2	2.0
29	-0.7	0.4	-0.2	0.3
30	0.5	-0.2	0.1	0.4
31	0.1	-2.3	0.3	0.1
32	0.0	-0.1	-0.2	1.0
33	-0.2	-0.3	-0.2	0.0
34	0.0	-1.1	0.3	0.5
35	0.5	-1.1	0.2	0.5
36	-0.2		0.2	
37	-0.1	-0.6	-0.3	1.0
38	0.0	-0.6	-0.1	0.5
39	0.1	1.7	0.0	0.5
40	-0.1	0.4	0.0	0.5
41	0.3	1.4	-0.5	0.1
42	-0.1	4.2	0.0	0.0
43		-0.6	0.0	-8.0
44	-0.2	-0.1	-1.0	0.0
45	-0.1		-0.3	0.5
46	0.6	0.9	0.3	0.5
47	0.3	0.2	0.3	2.5
48	-0.2	0.4	-0.5	0.5
49	-0.5	-0.6	-0.5	0.0

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

Tabella 4 – valori z-score ISPRA RM046 (continua)

LAB	Nitrati	Ammonio	Sodio	Potassio
50	-0.5		0.2	1.1
51	-1.1	0.4	-0.7	-0.7
52	0.3	-0.8	1.7	0.0
53	-0.1	2.4	0.1	0.6
54	0.0	0.4	-0.2	0.9
55	0.1	2.7	1.9	1.0
56	-0.1	0.7	0.6	1.4
57	0.1	-0.1	-0.8	-0.3
58	0.1	-0.1		
59	-0.4	0.9	-0.5	0.0
60	-0.3	0.4	-0.7	1.5

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

Tabella 5 – Frequenza percentuale z-score accettabili, discutibili e non accettabili ISPRA RM045

LAB	Nitrati	Solfati	Cloruri	Fosfati	Fluoruri
% >3	1.8	0.0	3.4	17.6	3.6
% 2-3	3.4	0.0	6.9	5.9	3.6
% ≤ 2	94.8	100.0	89.7	76.5	92.8

Tabella 6 – Frequenza percentuale z-score accettabili, discutibili e non accettabili ISPRA RM046

LAB	Nitrati	Ammonio	Sodio	Potassio
% >3	0.0	3.7	1.8	9.3
% 2-3	0.0	13.0	1.8	1.9
% ≤ 2	100.0	83.0	96.4	88.9

Nelle **Tablelle 7** ed **8** sono riportati a puro titolo informativo anche gli E_n-score sulla base delle incertezze estese dichiarate dai laboratori partecipanti a ISPRA-IC026.

Nella **Tabella 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 al Limite di Quantificazione (LOQ). Nel caso di LOQ superiori al 30% dello SQA per i nitrati (50 mg L⁻¹) e per i fluoruri (1,5 mg L⁻¹) il requisito non è rispettato (**NO**), viceversa per valori uguali o inferiori il requisito è rispettato (**OK**).

Tabella 7– valori E_n-score ISPRA RM045

LAB	Nitrati	Solfati	Cloruri	Fosfati	Fluoruri
1	-0,4	0,6	0,2	0,6	0,7
3	-0,5	1,0	-0,5	-10,6	1,2
4	-1,0	1,1	-0,7	-2,1	2,4
5	-2,1	-0,7	0,4	-3,0	-0,2
6	-0,4	0,8	-0,2	1,1	0,8
7	-0,3	0,7	-0,3	2,5	-0,7
8	-0,2	0,6	-1,5	0,9	0,8
9	-0,3	0,6	-0,4	0,5	0,8
10	0,0	0,3	0,0	0,1	0,5
11	0,0	0,7	-0,2	0,0	0,5
12	-0,4	0,7	-1,1	2,2	-0,4
13	-0,1	0,5	0,0	0,0	0,3
14	0,2	0,6	-0,3	-0,7	0,5
15	-0,5	0,8	2,2	1,1	0,5
16	-0,5	0,0	-1,6	0,4	0,3
17	0,0	0,2	0,0	0,2	0,3
18	0,1	0,5	0,2	0,3	0,3
19	-0,7	0,4	-0,5	0,7	1,0
20	-0,1	0,6	-0,3	0,0	0,8
21	-0,2	0,3	-0,1	0,4	0,3
22	0,5	0,9	0,1	0,9	0,8
23	-3,8	-3,2	-2,3		0,7
24	0,0	0,1	0,0	0,3	0,5
25	1,2	0,1	0,7	-4,3	1,0
26	-0,7	0,4	-0,4	0,0	0,1
27	0,7	0,5	-3,0	-3,7	1,3
28	-0,2	0,0	-0,1	0,0	0,2
29	-1,0	-0,1	-1,5	-0,3	-0,3
30	0,6	0,9	0,6	0,5	0,7
31	-0,4	0,4	-0,5	-2,2	0,0
32	0,0	0,3	-0,1	0,3	0,3
33	-0,1	0,3	-0,1	0,2	0,0

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– valori E_n-score ISPRA RM045 (continua)

LAB	Nitrati	Solfati	Cloruri	Fosfati	Fluoruri
34	0,1	0,3	0,1	-2,4	0,3
35	0,4	0,2	0,2		0,3
36	-0,2	0,3	-0,1		0,8
37	-0,2	0,3	-0,2	0,4	1,3
38	-0,2	0,8	-1,2	0,3	0,3
39	-0,1	0,6	-0,2	0,8	0,6
40	-0,2	0,6	-0,5	-0,7	1,3
41	0,3	1,6	1,4	-1,6	0,1
42	-4,7	0,3	1,5		0,3
43				-8,6	
44	-0,1	0,8	-0,4	1,4	0,8
45	-0,6	0,6	-0,6		0,7
46	0,2	0,5	0,1	-1,5	1,0
47	0,2	0,6	0,2	0,5	0,4
48	0,0	0,4	-0,1	1,9	0,2
49	-1,0	0,3	-0,4	0,7	0,0
50	0,5	0,3	1,8	-0,1	1,7
51	-1,0	0,2	-4,5	1,9	0,7
52	-0,2	0,3	-0,1		-0,8
53	-0,7	0,6	-0,2	2,0	1,7
54	-0,1	0,4	0,0	0,3	0,2
55	-0,1	0,2	0,0	-0,5	0,5
56	0,0	0,6	0,0	0,4	1,0
57	-0,2	1,0	-0,4	0,5	0,7
58	-0,5	0,2	-0,3	1,6	3,2
59	-1,0	0,3	-0,7		
60	-0,2	0,5	0,1		0,7

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

Tabella 8 – valori E_n-score ISPRA RM046

LAB	Nitrati	Ammonio	Sodio	Potassio
1	-0,3	-0,9	-0,1	0,0
3	0,0	-3,6	0,6	7,5

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

Tabella 8– valori E_n -score ISPRA RM046

LAB	Nitrati	Ammonio	Sodio	Potassio
4	-0,6	-1,5	-0,1	-0,3
5	-0,9	-2,9	-0,8	-2,2
6	-0,1	-2,0	-0,1	-0,6
7	0,6	-0,6	0,0	-0,4
8	-0,1	-1,2	0,0	0,5
9	0,0	-0,1	-0,3	0,5
10	-0,2	0,1	0,3	0,3
11	0,0	-1,6	-0,3	4,9
12	-1,6		1,6	-1,8
13	-0,1	0,0	0,3	0,2
14	0,3	0,1	-0,1	0,7
15	-0,4	0,0	-0,2	1,7
16	-0,1	0,2	-0,3	0,3
17	0,1	0,1	-0,6	0,1
18	-0,1	-0,3	-0,1	0,3
19	-0,1	-0,1	-2,0	-0,6
20	-0,1	-0,3	-0,2	
21	-0,2	-0,7	0,4	1,0
22	0,8	-0,4	0,0	0,2
24	0,1	-0,5	0,4	0,9
25	-0,1	0,4		
26	-0,2	-1,0	-1,2	0,2
27	0,7	0,0	-0,9	-2,1
28	-0,3	0,0	1,0	0,6
29	-0,4	0,1	-0,1	0,1
30	0,2	-0,1	0,0	0,1
31	0,0	-0,8	0,1	0,0
32	0,0	0,0	-0,1	0,3
33	-0,1	-0,1	-0,1	0,0
34	0,0	-0,3	0,1	0,2
35	0,3	-0,3	0,1	0,2
36	-0,1		0,1	

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

Tabella 9 – valori E_n-score ISPRA RM046 (continua)

LAB	Nitrati	Ammonio	Sodio	Potassio
37	-0,1	-0,8	-0,2	0,5
38	0,0	-0,3	-0,1	0,3
39	0,1	0,8	0,0	0,2
40	-0,2	0,5	0,0	0,5
41	0,5	2,0	-0,7	0,1
42	-0,1	1,3	0,0	0,0
43		-0,2	0,0	0,0
44	-0,3	-0,1	0,0	-2,6
45	-0,2		-1,1	0,0
46	0,7	0,7	-0,3	0,5
47	0,3	0,1	0,4	0,7
48	-0,3	0,1	0,3	1,6
49	-0,7	-0,8	-0,6	0,5
50	-0,5		-0,4	0,0
51	-1,2	0,7	0,1	0,6
52	0,1	-0,4	-0,9	-0,5
53	-0,1	1,7	0,6	0,0
54	0,0	0,1	0,2	0,9
55	0,0	0,6	-0,1	0,3
56	-0,1	0,6	0,6	0,3
57	0,1	-0,1	0,6	1,4
58	0,1	-0,1	-0,8	-0,3
59	-0,7	0,5	-0,6	0,0
60	-0,3	0,1	-0,4	1,2

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

Tabella 9 – Requisiti minimi di prestazione del metodo - LOQ

LAB	Nitrati		Fluoruri	
	Esito verifica	LOQ Lab mg L ⁻¹	Esito verifica	LOQ Lab mg L ⁻¹
1	OK	2	OK	0.2
3	OK	0.5	OK	0.02
4	OK	2.9	OK	0.13
5	OK	0.5	OK	0.02
6	OK	0.5	OK	0.02

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 (continua)

LAB	Nitrati		Fluoruri	
	Esito verifica	LOQ Lab mg L ⁻¹	Esito verifica	LOQ Lab mg L ⁻¹
7	OK	1	OK	0.2
8	OK	1	OK	0.1
9	OK	0.5	OK	0.1
10	OK	0.57	OK	0.07
11	OK	4.0	OK	0.10
12	OK	0.05	OK	0.05
13	OK	1	OK	0.1
14	OK	1	OK	0.2
15	OK	1	OK	0.1
16	OK	1	OK	0.02
17	OK	0.1	OK	0.02
18	OK	0.06	OK	0.05
19	OK	0.1	OK	0.1
20	OK	1	OK	0.1
21	OK	0.05	OK	0.18
22	OK	2	OK	0.1
23				(*)
24	OK	1	OK	0.1
25	OK	1	OK	0.05
26	OK	0.001	OK	0.0117
27	OK	0.1	OK	0.02
28	OK	0.5	OK	0.1
29		(*)		(*)
30	OK	0.5	OK	0.1
31	OK	1	OK	0.1
32	OK	0.5	OK	0.01
33	OK	0.05	OK	0.01
34	OK	0.5	OK	0.02
35		(*)		(*)
36	OK	0.5		
37	OK	0.5	OK	0.10
37	OK	0.5	OK	0.10
38	OK	0.5	OK	0.1
39		(*)		(*)
40	OK	1	OK	0.1
41		(*)		(*)
42	OK	2	OK	0.13
43				
44	OK	0,44	OK	0.1
45		(*)		(*)
46	OK	1	OK	0.1
47	OK	1	OK	0.05

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 (continua)

LAB	Nitrati		Fluoruri	
	Esito verifica	LOQ Lab mg L ⁻¹	Esito verifica	LOQ Lab mg L ⁻¹
47	OK	1	OK	0.05
48	OK	1	OK	0.2
49	OK	1	OK	0.5
50	OK	1.05	OK	0.100
51	OK	3.54	OK	0.033
52	OK	2	OK	0.2
53	OK	0.5	OK	0.1
54	OK	0.5	OK	0.5
55	OK	0.07	OK	0.03
56	OK	0.4	OK	0.05
57	OK	1	OK	0.05
58	OK	1	OK	0.2
59	OK	0.5	OK	0.02
60	OK	0.5	OK	0.1

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-IC026 ha richiesto ai laboratori di eseguire misure su parametri che fanno parte delle comuni attività di monitoraggio e controllo eseguite in diversi contesti dalle ARPA/APPA. In tal senso, la valutazione delle loro prestazioni, attraverso l'attribuzione di punteggi (z-score), rappresenta un elemento oggettivo utile ad attivare eventuali azioni correttive nell'implementazione dei metodi di misura all'interno del laboratorio. Al tempo stesso consente ad ogni laboratorio un immediato confronto con gli altri laboratori operanti sul territorio nazionale con medesimi obiettivi. I risultati del circuito devono essere letti, quindi, nell'ottica di assicurare la comparabilità dei dati di misura del sistema delle agenzie territoriali in un quadro di armonizzazione delle pratiche e delle procedure di misurazione.

Al circuito ISPRA IC026, i cui obiettivi sono stati concordati 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.

I risultati dei laboratori sono da considerarsi nel loro complesso positivi, rispecchiando l'andamento osservato nel precedente confronto interlaboratorio svolto su analoghi matrici e misurandi (ISPRA-IC016) benché in taluni casi con concentrazioni di massa differenti.

Le valutazioni delle prestazioni (z-score) sono state eseguite adottando uno scarto obiettivo pari al 10% del valore assegnato di riferimento che è risultato superiore (e quindi premiante), ad eccezione dei fosfati, alla reale dispersione dei risultati dei laboratori, espressa dallo scarto tipo del circuito calcolato sulla base delle misure dei laboratori (Tabella 2). Relativamente ai fosfati, la maggior dispersione dei risultati dei laboratori ($\hat{\sigma}_{laboratori}$ 16.2 %) sembra imputabile al maggior numero di metodi di analisi strumentale utilizzati dai laboratori (cromatografia ionica, spettrofotometrico kit, Nessler, indofenolo, spettrofotometrico) rispetto a quanto fatto per gli altri misurandi ove prevale l'uso della cromatografia ionica. Per l'ammonio, per il quale pure sono adottati più metodi, si osserva uno scarto tipo del circuito in linea con quello obiettivo. In prospettiva, per medesimi livelli di concentrazione di massa di anioni e cationi negli RM oggetto del confronto interlaboratorio, si può ipotizzare per i prossimi confronti interlaboratorio, in modo differenziato da un misurando ad un altro, la definizione di uno scarto tipo obiettivo inferiore.

Per i nitrati, si osserva in entrambi gli RM caratterizzati da diverse concentrazioni di massa, ottime prestazioni dei laboratori con una frequenza dei valori di z-score accettabili (≤ 2) ben oltre il 90%. La totalità dei laboratori ottiene z-score accettabili per i solfati e frequenze superiori al 90 % per fluoruri e sodio. Sempre positiva, con percentuali di z-score accettabili comprese nell'intervallo 80-90%, la risposta per cloruri, potassio ed ammonio. Per i fosfati, per i motivi suddetti ed in particolare per il contributo negativo delle misure dei laboratori eseguite con cromatografia ionica, la percentuale di valori accettabili si pone al di sotto del'80%, rimanendo comunque su livelli complessivamente positivi.

A titolo informativo sono stati forniti i valori E_n -score conseguiti dai laboratori. Tali valutazioni di accettabilità devono, tuttavia, essere considerate con cautela. Infatti, nel caso specifico del presente confronto interlaboratorio, le incertezze dei laboratori non sono riportate in modo tra loro uniforme [6] e, inoltre, per lo più non in accordo all'approccio della *Guide to the expression of uncertainty* (GUM).

La cromatografia ionica si conferma la tecnica di analisi strumentale d'elezione per la misura di parametri oggetto del presente confronto interlaboratorio. Per nitrati, solfati, cloruri, fluoruri, la

quasi totalità dei laboratori ricorrono alla cromatografia ionica con misure che rientrano per larghissima parte nell'intervallo d'incertezza del valore di riferimento. Per sodio e potassio alcuni laboratori si affidano anche ad altri metodi, quali ICP-MS, ICP-AES, con risultati positivi. Per ammonio e fosfati, si osserva una più equilibrata ripartizione dei metodi utilizzati dai laboratori. Oltre alla cromatografia ionica sono largamente utilizzati metodi spettrofotometrici/colorimetrici con prestazioni comparabili, se non migliori, rispetto alla cromatografia ionica. Con riferimento alle misure dei fosfati eseguite con cromatografia ionica, i risultati negativi conseguiti da alcuni laboratori (con evidenti sottostime) possono essere dovuti ad aspetti critici della tecnica di misura tra i quali *i*) la perdita di efficienza nel tempo della colonna cromatografica con effetti sulla risoluzione del picco e quindi sulla esatta quantificazione e *ii*) l'impostazione di rette di taratura con idonei intervalli di lavoro (punti della retta di taratura troppo distanti possono influire negativamente sui risultati). Alcune prestazioni negative, inoltre, possono essere dovute a meri errori di calcolo stechiometrico, ove il risultato è espresso come fosforo (P) e non come ortofosfato (PO_4^{3-}), come richiesto dal protocollo del confronto interlaboratorio.

In relazione ai requisiti del Decreto Ministeriale 14 aprile 2009, n. 56 e del D.Lgs. 219/2010, per quanto attiene la verifica dei valori dei Limiti di Quantificazione (LOQ) per nitrati e fluoruri dichiarati dai laboratori, si osservano nella totalità dei casi l'adeguatezza dei metodi di misura adottati. In alcuni casi non è stato possibile eseguire alcuna valutazione per l'assenza del valore di LOQ dichiarato dal laboratorio. Non si è proceduto, altresì, alla valutazione dei risultati in riferimento al requisito dell'incertezza tenuto conto delle modalità di calcolo adottate dai laboratori per larga parte non conformi a quanto prescritto dal decreto legislativo suddetto.

Si conferma, anche in questo circuito, la insufficiente attitudine dei laboratori ARPA/APPA ad utilizzare sistematicamente RM (o CRM) quale controllo di qualità interno delle proprie misure. Solo il 20% dei laboratori partecipanti dichiara di avere utilizzato, e non per tutti le proprietà di interesse, Materiali di Riferimento in matrice. E' prassi, comunque, in presenza di una scarsa disponibilità sul mercato di CRM in matrice per le misure di anioni e cationi nelle acque, il ricorso dei laboratori a soluzioni di riferimento per la taratura certificate dalle quali, per diluizione, si ottengono soluzioni di riferimento per il controllo di qualità.

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 Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale" GU n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96
3. 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"
4. ISO Guide 34:2009 "General requirements for the competence of reference material producers"
5. ISO Guide 35:2006 "Reference Material-General and statistical principles for certification"
6. ISO 13528:2005 (E) "Statistical Methods for use in Proficiency testing by Interlaboratory Comparisons";
7. ISO/IEC 17043:2010 "Conformity assessment – general requirements for proficiency testing"

APPENDICE A
Protocollo del confronto interlaboratorio



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

PROTOCOLLO

Confronto Interlaboratorio “ISPRA-IC026”

“Misure della concentrazione in massa di anioni e cationi
nelle acque”

Maggio 2013

Indice:

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

1) Descrizione e scopo

Il circuito si propone di porre a confronto i risultati di misure chimiche su anioni (nitrati, cloruri, fluoruri, fosfati e solfati) e cationi (sodio, potassio e ammonio) nelle acque, disciplinati dalla normativa nazionale e comunitaria [1][2][3].

Il presente Protocollo disciplina le modalità di esecuzione del confronto interlaboratorio. 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 2013-2014

2) Destinatari

Il circuito è riservato ai laboratori delle ARPA/APPA indicati dalla rete dei referenti ARPA/APPA (Area A – Organizzazione circuiti interlaboratorio). Partecipano obbligatoriamente alcuni laboratori delle ARPA/APPA direttamente coinvolte nella Convenzione MiPAF-ISPRA in materia di nitrati (Piemonte, Lombardia, Emilia-Romagna, Veneto, Friuli Venezia-Giulia).

E' ammessa la partecipazione al circuito ad un numero massimo di 60 laboratori, inclusi quelli delle ARPA facenti parte della Convenzione suddetta, selezionati in base all'ordine di arrivo delle adesioni. In caso di adesioni superiori alle possibilità, si privilegeranno i laboratori che sono stati esclusi in occasione del precedente confronto interlaboratorio ISPRA-IC016 (anno 2009)

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 (ic026@isprambiente.it).

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

I materiali di prova, denominati RM045 e RM046 sono costituiti da soluzioni acquose saline a diverse concentrazioni.

Ogni unità di materiale è distribuita in bottiglie di PE di capacità pari a 500 ml. Le unità dovranno essere ritirate dai laboratori partecipanti al CI presso la sede ISPRA di Roma in Via Brancati, 48 nei modi e nei tempi previsti dal presente protocollo. I materiali di prova dovranno essere conservati per il trasporto in condizione refrigerate a circa 4°C ed il contenuto analizzato entro 48 ore

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 e al Referente Area A.

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 13 maggio 2013 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 25 maggio 2013 Data ultima di adesione al CI, mediante invio ad ISPRA (ic026@isprambiente.it) da parte dei referenti di ciascuna ARPA/APPa della Scheda Elenco Nominativi. <u>Sono ammessi massimo 60 laboratori selezionati in funzione dell'ordine di ricezione dell'adesione, inclusi i laboratori già coinvolti nella Convenzione MiPAF-ISPRA in materia di nitrati.</u>
12 giugno 2013 Consegna a ciascun Laboratorio partecipante dei materiali di prova preparati da ISPRA. I partecipanti al circuito <u>devono provvedere in proprio</u> al prelievo dei materiali di prova ed al loro trasporto refrigerato (frigorifero portatile) presso il proprio laboratorio.
Entro il 5 luglio 2013 Trasmissione ad ISPRA da parte dei laboratori partecipanti della scheda contenente i risultati delle misure effettuate sul materiale di prova.
Entro agosto 2013 Invio valutazioni statistiche preliminari dei risultati a Referenti Area A e laboratori partecipanti
Entro ottobre 2013 Invio della Bozza del Rapporto Conclusivo ai Referenti Area A e laboratori partecipanti
Entro dicembre 2013 Riunione plenaria di presentazione dell'elaborazione statistica e discussione dei risultati tra tutti i partecipanti all'interconfronto

5) Materiale di Riferimento

I materiali dei riferimento oggetto della prova, denominati ISPRA-RM045 e ISPRA RM046 prodotti presso il Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA (Centro LAT n°211), sono costituiti da acqua nanopura con conducibilità elettrica $< 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ed esente da particelle aventi diametro $>0,22 \mu\text{m}$ con aggiunta di sali. I sali sono stati preventivamente posti in stufa a 105°C ed in essiccatore. Per ciascun materiale di riferimento è stata prodotto un quantitativo di 50 L, da cui sono state prodotte, in un'unica giornata ripetendo ad intervalli regolari cicli di omogeneizzazione del materiale, circa 100 unità contenenti ognuna 500 mL di soluzione salina. Il materiale è stato confezionato in bottiglie di polietilene da 500 mL con tappo a vite. Le bottiglie sono state conservate in un locale a temperatura controllata ($+4 \pm 3^\circ\text{C}$). La produzione del materiale è realizzata in accordo a ISO Guide 34:2009, ISO Guide 35: 2006 [4][5]. Sul materiale sono condotte prove per la valutazione di omogeneità. Prove di stabilità sono eseguite 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 di circa 4°C .

5.1 Proprietà di interesse

Gli anioni e cationi oggetto di interconfronto e i relativi intervalli di concentrazione di massa attesi sono riportati in **Tabella 1**.

Tabella 1 – Proprietà di interesse

ISPRA RM045	Intervallo di concentrazione mg L^{-1}	ISPRA RM046	Intervallo di concentrazione mg L^{-1}
NO_3^{-1}	5,0 – 20.0	NO_3^{-1}	20.0 – 50.0
Cl^{-}	5,0 – 20.0	NH_4^{+}	0.10 – 1.0
SO_4^{2-}	20.0 – 50.0	Na +	5.0 – 15.0
PO_4^{3-}	0.4 - 15	K +	1.00 – 10.0
F^{-}	0.70 - 2.0		

Per ciascun proprietà di interesse è stato assegnato il valore di riferimento e l'incertezza associata (ISO Guide 35: 2006 [5]). Tali valori di riferimento sono ottenuti gravimetricamente e confermati mediante misure di cromatografia ionica (Metrohm 881 Compact ICPro). Le incertezze tengono conto dei contributi associati alla stima del valore gravimetrico della proprietà derivato dalla pesata dei sali aggiunti, all'eterogeneità residua, all'instabilità, nonché ad altre componenti di incertezza quali la massa molare del sale, la purezza del sale, le diluizione delle soluzioni nelle fasi di preparazione, la taratura del cromatografo ionico utilizzato come conferma sul valore gravimetrico.

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, con l'accuratezza normalmente posta nelle analisi eseguite dal laboratorio stesso ai livelli di concentrazione di massa attesi. I laboratori potranno utilizzare, in aggiunta e non in alternativa al metodo di routine, anche altri metodi che, compatibilmente con le proprietà di interesse, si basano su test in cuvetta (ad es. per la determinazione del contenuto di ammonio). Non saranno disponibili, ad ogni modo, ulteriori unità di materiale di prova per queste misure.

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 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".

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 e 3 - "RM045" "RM046" per ogni proprietà di interesse 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 (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 5 LUGLIO 2013** al seguente indirizzo e-mail: ic026@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* [6][7], 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 alla proprietà di interesse;
- X_{RM} = valore di riferimento della proprietà di interesse;
- $\hat{\sigma}_{obiettivo}$ = scarto tipo obiettivo: pari a $0,1 X_{RM}$ (10 % del valore assegnato)
-

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

	z	≤ 2	Accettabile
$2 <$	z	≤ 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 alla proprietà di interesse;
- X_{RM} = valore di riferimento della proprietà di interesse;
- $U(X_{LAB})$ = incertezza estesa ($k=2$) associata alla miglior stima riportata dal laboratorio;
- $U(X_{RM})$ = incertezza estesa ($k=2$) associata al valore di riferimento della proprietà di interesse.

Per valori assoluti di *En-score* superiori a 1 le misure dei laboratori partecipanti sono considerate discutibili/inaccettabili, mentre per valori ≤ 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.

9) Rapporto Conclusivo

I laboratori ed il gruppo dei referenti dell'Area A riceveranno entro agosto 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 ottobre 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, al referente del laboratorio partecipante e al Referente dell'Area A (della propria agenzia) a supporto dell'Organizzazione dei circuiti d'interconfronto.

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. Direttiva 91/676/CEE del Consiglio, del 12 dicembre 1991, relativa alla protezione delle acque dell'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole
2. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale" GU n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96
3. 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"
4. ISO Guide 34:2009 "General requirements for the competence of reference material producers"
5. ISO Guide 35:2006 "Reference Material-General and statistical principles for certification"
6. ISO 13528:2005 (E) "Statistical Methods for use in Proficiency testing by Interlaboratory Comparisons";
7. ISO/IEC 17043:2010 "Conformity assessment – general requirements for proficiency testing"

Per ogni ulteriore chiarimento, fare riferimento a:

Organizzazione Confronto Interlaboratorio ISPRA IC026 **Paolo de Zorzi** – ISPRA Servizio Metrologia Ambientale - 06-50073211, ic026@isprambiente.it

APPENDICE B

Elenco dei laboratori partecipanti

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
APPA Bolzano - Laboratorio analisi acqua	Cinzia Paulato Alessandro Zaccaria
ARPA Basilicata Dipartimento Prov.le Matera – Dipartimento Provinciale di Matera - Ufficio Risorse Idriche	Leonardo Montefinese
ARPA Basilicata - Centro Ricerche di Metaponto	Giuseppe Anzilotta
ARPA Basilicata Dipartimento Prov.le Potenza – Laboratorio Strumentale	Mario Demichele
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Catanzaro	Francesco Maria Russo
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Cosenza	Aurora Mollo
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Reggio Calabria	Letteria Settineri
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Bologna – Laboratorio Integrato	Cecilia Bergamini
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Piacenza Laboratorio Integrato	Fiorella Achilli
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Reggio Emilia - Laboratorio Intergrato	Roberto Messori
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Ravenna - Laboratorio Intergrato	Barbara Barbieri
ARPA Friuli Venezia-Giulia Settore Laboratorio Unico Laboratorio di Udine	Enrico Ballaben
ARPA Lazio - Sezione Provinciale di Frosinone	Miriam Bracci
ARPA Lazio - Sezione Provinciale di Roma	Daniela Stella
ARPA Liguria Dipartimento Provinciale di Genova – Settore Chimica	Anna Lantero
ARPA Liguria Dipartimento Provinciale di Imperia – Settore Chimica	Femminella Federico
ARPA Liguria Dipartimento Provinciale di La Spezia – Settore Chimica	Nicola Dell'Amico
ARPA Liguria Dipartimento Provinciale di Savona – Settore Chimica	Pier Paolo Toso

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
ARPA Lombardia U.O.Dipartimento di Milano - Juvara	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 Marche - Dipartimento Prov.le di Macerata	Tristano Leoni
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Pesaro	Stefania Canestrari
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Ancona	Marco Bruciati
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Ascoli Piceno	Maritza Mirti
ARPA Molise, Dipartimento Provinciale di Campobasso - Lab. Chimico	Arturo Lucci
ARPA Molise, Dipartimento Provinciale di Isernia - Area Attività Laboratoristiche Lab. Chimica	Gena Rinaldi Franco Faralli
ARPA Piemonte Dipartimento di Cuneo	Alberto Pelizzetti
ARPA Piemonte - Dipartimento di Vercelli	Davide Maffei
ARPA Piemonte Laboratorio di di Torino - Grugliasco	Gerardo Melchionna
ARPA Piemonte Polo Qualità delle Acque SS 08.03	Nicoletta Gianoglio
ARPA Puglia - Dipartimento di Bari - Servizio Laboratorio – U.O.S. Chimica Delle Acque	Francesca Ferrieri
ARPA Puglia - Dipartimento di Brindisi - Servizio Laboratorio – U.O.S. Chimica Delle Acque	Adele Piccigallo
ARPA Puglia - Dipartimento di Lecce - Servizio Laboratorio – U.O.S. Chimica Delle Acque	Filippo Sturdà
ARPA Puglia - Dipartimento di Taranto - Servizio Laboratorio – U.O.S. Chimica Delle Acque	Damiano Calabrò
ARPA Puglia - Dipartimento di Foggia - Servizio Laboratorio – U.O.S. Chimica Delle Acque	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 Mariq̃a Piroddi – Giorgio Farina
ARPAS Dipartimento Provinciale di Carbonia-Iglesias Servizio attività laboratoristiche	Maria Cossu
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Catania	Mariarita Pinizzotto

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Messina	Santa Interdonato
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Palermo	Filippo Pinio
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Ragusa	Silvia Tomene
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Enna	Enrico Alberto Croce
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 Acque - Fisica / Perugia	Leonardo Merlini
ARPA Umbria – Sezione Chimica Alimenti e Acque/ Terni	Gaia Piccini
ARPAV, Dipartimento Regionale Laboratori Sede Operativa di Treviso	Alfredo Mussato
ARPAV, Dipartimento Regionale Laboratori Sede Operativa di Venezia	Francesca Zanon
ARPAV, Dipartimento Regionale Laboratori Sede Operativa di Padova	Monica Cossettini
ARPAV, Dipartimento Regionale Laboratori Sede Operativa di Verona	Alberto Ogheri
ARPA Valle D'Aosta	Lorena Masieri
ARTA Distretto Provinciale di Pescara - Laboratorio Chimico Ambientale	Emanuela Scamosci
ARTA Distretto Provinciale di L'Aquila - Laboratorio Chimico Ambientale	Domenica Flammini
ARTA Distretto Provinciale di Teramo - Laboratorio Chimico Ambientale	Daniela Cicconetti

APPENDICE C

Prove di stabilità ISPRA RM045 e ISPRA RM046

VALUTAZIONE DELLA STABILITA' A BREVE-MEDIO TERMINE

Le prove di stabilità nel breve-medio termine sono effettuate per un periodo di sette (7) giorni e alla temperatura di 30°C. La prova "isocrona" copre il trasporto e la conservazione del materiale prima delle misure. L'avvio delle prove di stabilità coincide con l'invio/consegna dei materiali ai laboratori. La procedura riportata nel seguito è stata applicata a ciascun RM:

1. in modo casuale, selezionare 15 unità e riporle alla temperatura di riferimento (+4±3°C) - gruppo di riferimento - e 5 unità riponendole a +30±2°C. La T dei frigoriferi viene controllata utilizzando un data logger certificato LAT con un'incertezza estesa di +0.54°C corrispondente ad un intervallo di fiducia di circa il 95%.
2. dopo 2 giorni dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 5 unità dal gruppo di riferimento e metterle a +30±2°C.
3. dopo 5 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 7 giorni raccogliere le unità che si trovano a +4°C e lasciare che raggiungano la temperatura ambiente, insieme alle unità poste a +30°C.

A conclusione della prova si avranno 3 gruppi di unità:

- gruppo A (T3): 5 unità mantenute a temperatura costante per 7 giorni.
- gruppo B (T2): 5 unità mantenute a temperatura costante per 5 giorni.
- gruppo C (T1): 5 unità mantenute a temperatura costante per 2 giorni.

Un quarto gruppo D (T0) comprende 5 unità mantenute a temperatura costante (+4°C) per 7 giorni (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:

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

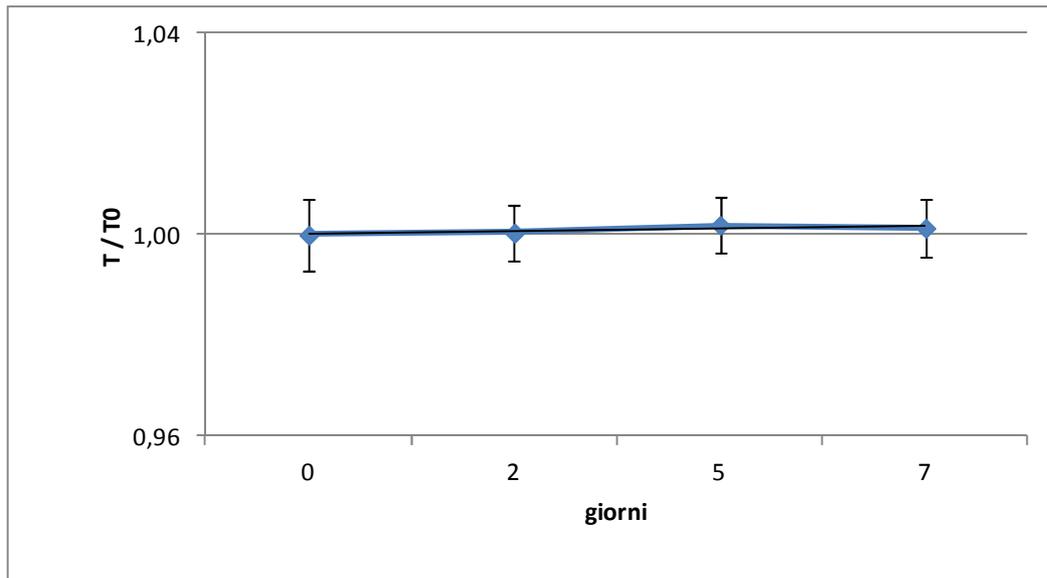
Dove X_i = tempo i -simo. La stima dell'intercetta è:

$$b_0 = \bar{Y} - b_1\bar{X} \quad s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1X_i)^2}{n-2} \quad s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

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.

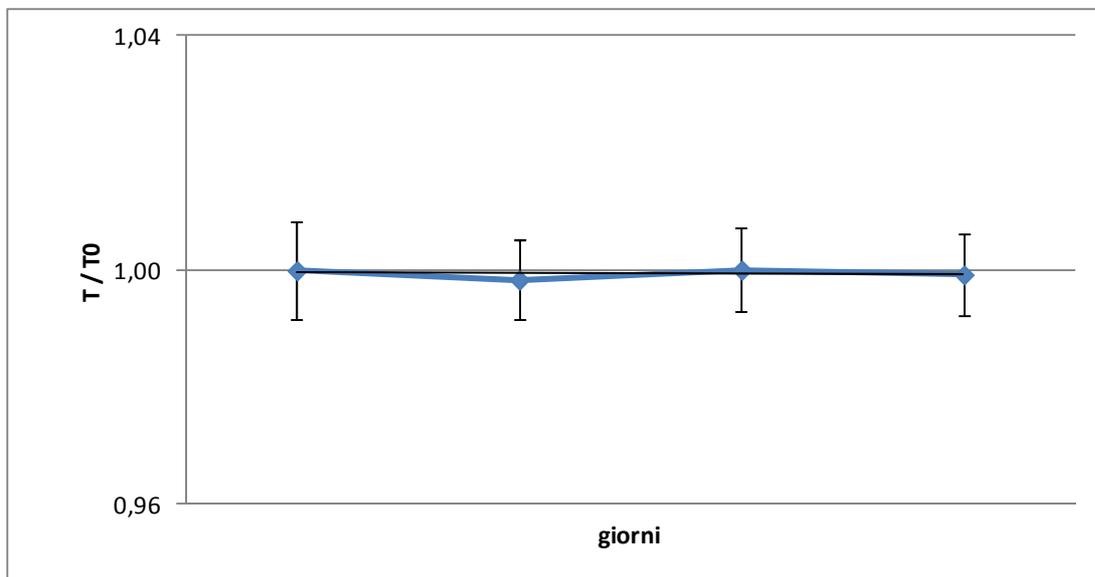
Nitrati – ISPRA RM045 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura (mg L⁻¹)

S(b1)	0,00117145
b1	0,002724138
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00342
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

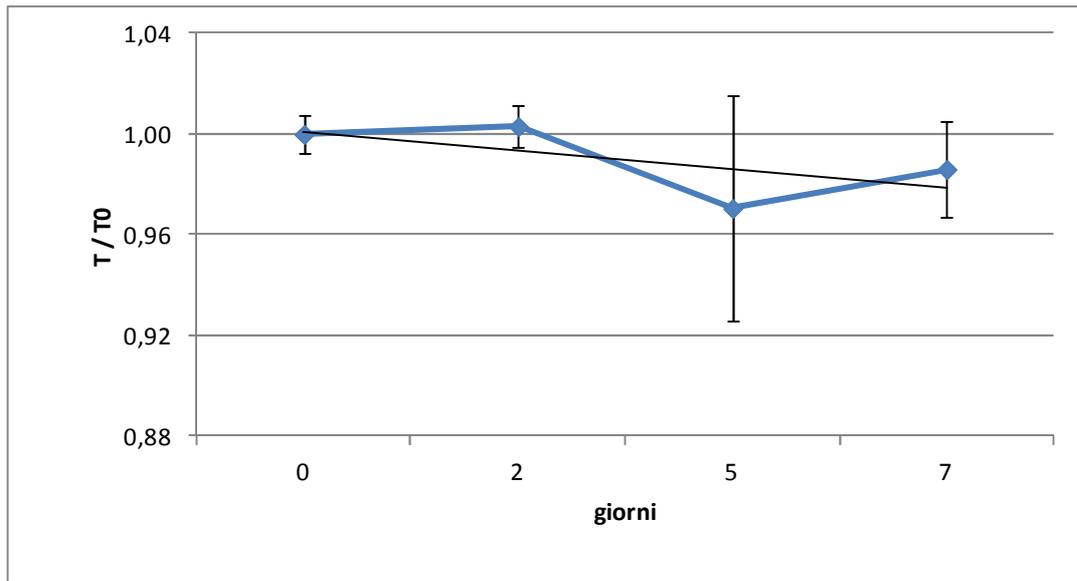
Solfati – ISPRA RM045 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura (mg L⁻¹)

S(b1)	0,009002929
b1	9,31034E-05
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,02629
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

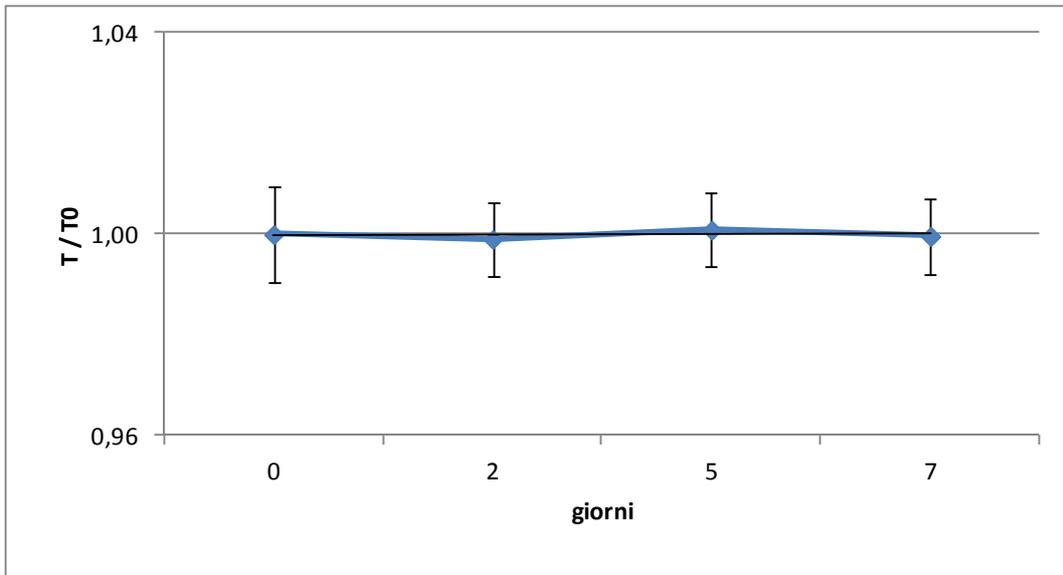
Fosfati - ISPRA RM045 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura (mg L⁻¹)

S(b1)	0,002919097
b1	0,004065517
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00852
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

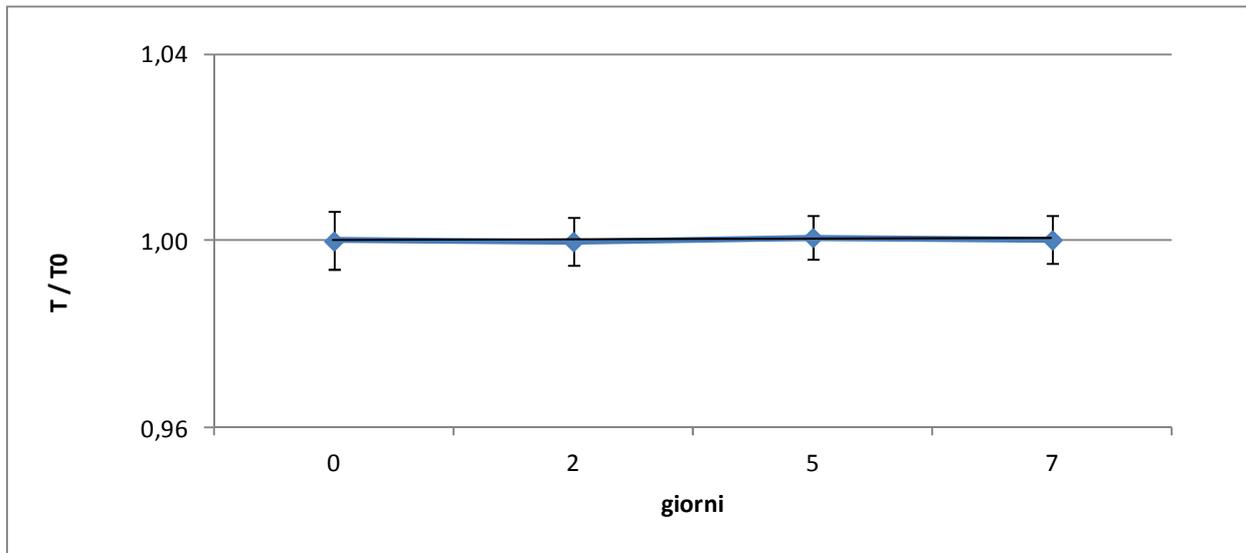
Cloruri - ISPRA RM045 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura (mg L⁻¹)

S(b1)	0,001172003
b1	0,000362069
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00342
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

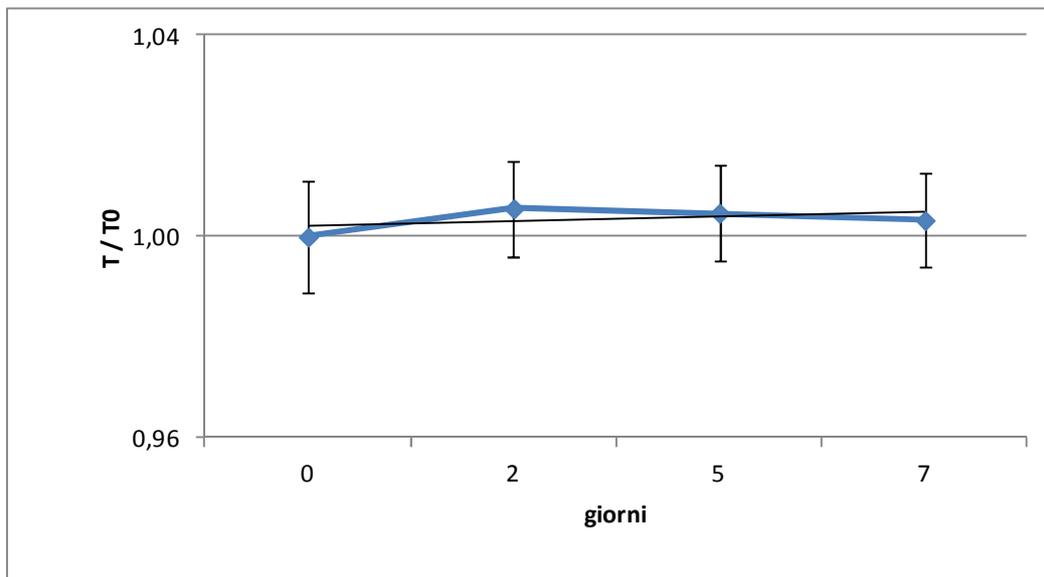
Fluoruri - ISPRA RM045 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura (mg L^{-1})

S(b1)	0,000112003
b1	0,00012069
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00033
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

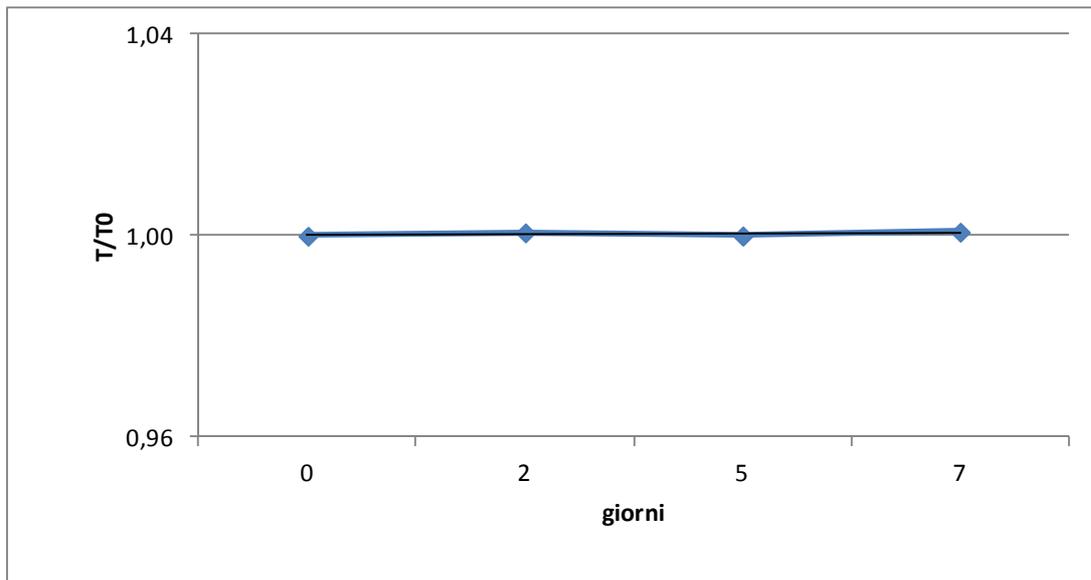
Nitrati - ISPRA RM046 (+30°C)



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

S(b1)	0,023561088
b1	0,016482759
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,06880
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

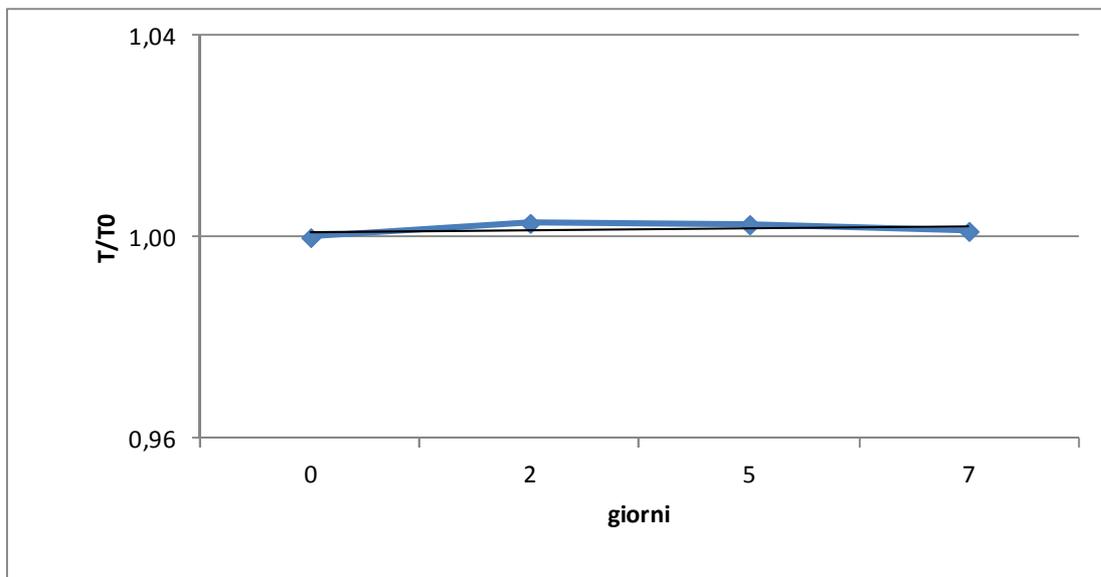
Sodio - ISPRA RM046 (+30°C)



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

S(b1)	0,000501401
b1	0,000382759
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00146
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

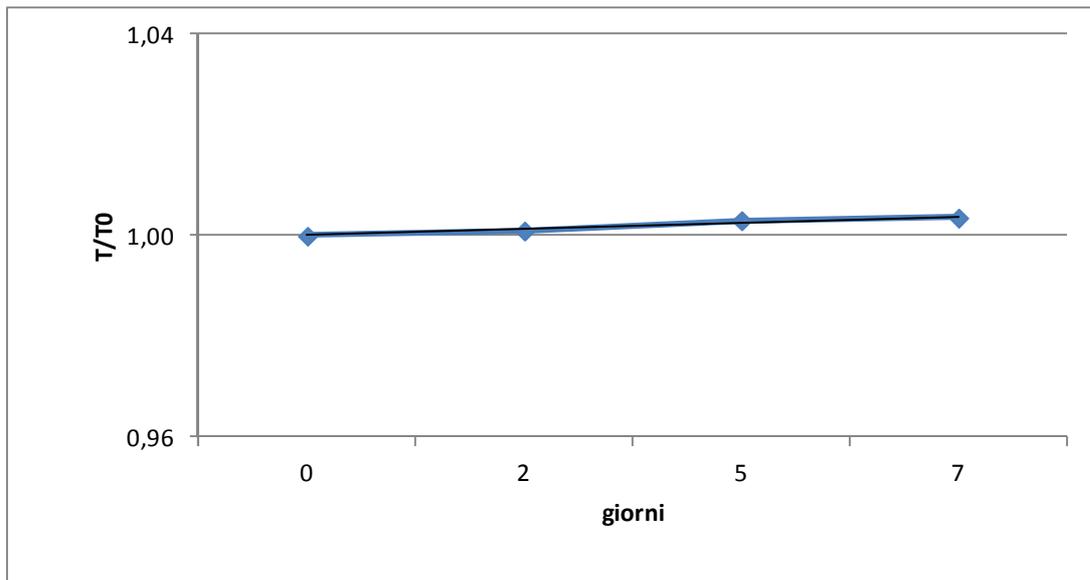
Potassio - ISPRA RM046 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura (mg L^{-1})

S(b1)	0,000595983
b1	0,000282759
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00174
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

Ammonio - ISPRA RM046 (+30°C)



Regressione lineare in unità di misura (mg L^{-1})

S(b1)	2,15345E-05
b1	0,000210345
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00006
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

APPENDICE D

Risultati delle misure dei laboratori ISPRA RM045 e ISPRA RM046

APPENDICE D – Risultati delle misure dei laboratori, ISPRA RM045

Tabella D1 - Risultati dei laboratori, ISPRA RM045

LAB	Nitrati		Solfati		Cloruri		Fosfati		Fluoruri	
	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U
1	11,05	0.74	49.88	1.62	7.13	0.75	1.26	0.25	1.62	0.16
3	11.1	0.04	50.7	0.31	6.8	0.03	0.4	0.001	1.6	0.01
4	10.8	0.22	51.3	1.6	6.5	0.6	0.94	0.04	1.72	0.02
5	9.8	0.5	45.9	2.3	7.2	0.36	0.87	0.04	1.47	0.07
6	10.91	0.96	52.09	4.16	6.85	0.66	1.25	0.11	1.68	0.22
7	11	1	52	5	6.8	0.6	1.4	0.1	1.4	0.1
8	11.2	0.8	50.7	3.5	6.1	0.4	1.235	0.124	1.6	0.1
9	11.1	1.0	51.5	4.6	6.7	0.6	1.3	0.4	1.6	0.1
10	11.28	2.5	51.41	9.09	7.04	1.68	1.16	0.37	1.74	0.51
11	11.3	3.0	50.9	3.1	6.9	0.3	1.1	0.5	1.56	0.08
12	11.03	0.73	50.63	2.78	6.37	0.35	1.39	0.11	1.42	0.17
13	11.3	1.2	50.8	5.1	7.0	0.4	1.094	0.219	1.58	0.316
14	11.7	1.4	52.2	6.2	6.7	0.9	0.94	0.23	1.63	0.28
15	10.3	2.32	56.37	9.83	13.54	2.93	1.64	0.49	1.74	0.51
16	10.4	2.1	48.3	4.8	5.3	1	1.26	0.39	1.6	0.3
17	11.3	2.5	50.3	8.9	7.0	1.67	1.19	0.37	1.66	0.49
18	11.58	1.27	51.0	5.1	7.25	1.33	1.217	0.379	1.59	0.32
19	10.5	1.2	50.7	5.1	6.3	1.2	1.2	0.12	1.68	0.17
20	11.3	0.7	50.3	2.9	6.8	0.45	1.1	0.1	1.6	0.1
21	11.07	1.3	50.04	5.01	6.89	0.8573	1.18	0.18	1.57	0.25
22	12.3	1.55	54.4	6.53	7.1	1.42	1.3	0.2	1.71	0.26
23	8.5	0.5	40.4	0.2	5.5	0.5			1.7	0.3
24	11.4	1.2	49	7	7	0.9	1.14	0.1	1.6	0.2
25	14	2	49	6	7.8	1	0.48	0.13	2.0	0.5
26	10.86	0.59	49.8	3.1	6.79	0.29	1.11	0.12	1.51	0.21
27	11.9	0.4	49.7	1.4	5.6	0.2	0.46	0.16	1.63	0.06
28	10.8	2.4	48.2	8.4	6.9	1.6	1.1	0.34	1.6	0.6

Tabella D1 - Risultati dei laboratori, ISPRA RM045 (continua)

LAB	Nitrati		Solfati		Cloruri		Fosfati		Fluoruri	
	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U
29	9.3	2.1	47.1	8.4	5	1.3	1.0	0.3	1.37	0.41
30	13	2.8	56.9	9.9	8.2	1.9	1.3	0.4	1.86	0.54
31	10.42	2.34	51.94	9.17	6.22	1.51	0.61	0.21	1.49	0.45
32	11.4	2.5	50.6	9	6.9	1.6	1.23	0.38	1.62	0.48
33	11.2	1.4	50.4	6	6.9	1	1.2	0.4	1.5	0.3
34	11.6	2.58	51.10	9.04	7.1	1.68	0.59	0.2	1.65	0.48
35	12.6	2.8	50.0	8.9	7.4	1.8			1.66	0.5
36	10.9	2.4	50.9	9.0	6.9	1.7				
37	11	2	50	6	6.8	0.7	1.2	0.2	1.6	0.1
38	11.23	0.8	51.23	3.1	6.38	0.3	1.19	0.3	1.65	0.08
39	11.3	1.4	51.6	5.2	6.6	1.6	1.2	0.1	1.64	0.49
40	11.2	1	51	4	6.7	0.4	0.99	0.15	1.6	0.16
41	11.57	0.32	52.42	1.16	7.65	0.22	0.98	0.04	1.63	0.06
42	6	1	51	9	10.5	2.3			1.53	0.34
43							0.44	0.04		
44	11.3	1.2	50.6	2	6.6	0.8	1.21	0.03	1.6	0.1
45	10.7	1.0	51.2	4.0	6.6	0.5			1.7	0.3
46	11.8	2	50.2	3.1	7.2	1.5	0.69	0.27	2.1	0.6
47	11.8	2.3	52.6	7.5	7.2	0.7	1.18	0.12	1.62	0.27
48	11.5	1.9	49.7	3.1	6.9	1.4	1.5	0.2	1.6	0.5
49	10.5	0.7	49.2	1.7	6.6	0.8	1.21	0.14	1.5	0.28
50	11.93	0.89	50.60	8.53	7.94	0.31	1.079	0.2	1.74	0.11
51	9.58	1.7	48.8	1.27	5.11	0.013	1.230	0.009	1.56	0.028
52	10.9	2.4	51.0	9.0	6.8	1.6			1.2	0.35
53	10.9	0.49	50.3	2.6	6.91	0.28	1.31	0.08	1.73	0.11
54	11.2	2.5	51.7	9.1	6.94	1.66	1.2	0.37	1.61	0.48
55	11.25	2.5	49.73	8.84	6.94	1.66	0.96	0.3	1.77	0.52
56	11.36	0.84	50.94	3.56	7.03	0.5	1.15	0.08	1.63	0.11
57	11.2	1.2	51.9	2.6	6.77	0.48	1.18	0.12	1.62	0.16
58	11.0	0.5	48.7	2.1	6.8	0.4	1.22	0.03	1.81	0.04
59	10.4	0.8	49.5	3.8	6	1.3	1.22		1.48	
60	11.1	1.09	50.7	4.84	7.1	0.68			1.62	0.155

Nota bene: in *corsivo* le migliori stime prive di incertezza associata per le quali non si è proceduto a valutazioni statistiche

Tabella D2 – Risultati dei laboratori, ISPRA RM046

LAB	Nitrati		Ammonio		Sodio		Potassio	
	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U
1	46.57	1.52	0.373	0.026	5.917	0.632434	1.996	0.318
3	47.6	0.2	0.33	0.001	6.20	0.03	2.76	0.02
4	46.0	0.21	0.36	0.02	5.9	0.6	1.97	0.04
5	44.5	2.2	0.32	0.02	5.6	0.3	1.7	0.09
6	47.21	3.48	0.285	0.056	5.95	0.57	1.89	0.16
7	49	0.4	0.37	0.05	6.0	0.6	1.9	0.2
8	47.3	3.3	0.36	0.03	6.0	0.5	2.1	0.2
9	47.5	4.3	0.39	0.12	5.8	0.5	2.1	0.19
10	46.19	8.30	0.42	0.15	6.48	1.56	2.20	0.63
11	47.5	12.8	0.3	0.06	5.8	0.6	4.0	0.4
12	41.71	2.75			7.4	0.8	1.6	0.2
13	47	4.9	0.4	0.08	6.4	1.3	2.1	0.4
14	49.6	5.6	0.41	0.05	5.9	0.8	2.3	0.4
15	43.9	7.95	0.4	0.098	5.83	0.8	2.78	0.45
16	47.1	5.2	0.427	0.155	5.5	1.4	2.2	0.6
17	48.4	8.6	0.42	0.15	5.5	0.68	2.03	0.57
18	46.82	5.151	0.387	0.047	5.85	1.43	2.22	0.63
19	46.7	5.1	0.4	0.04	4.82	0.48	1.87	0.19
20	47.1	2.8	0.39	0.03	5.9	0.4		
21	46.57	4.45	0.27	0.2	6.23	0.39	2.2	0.18
22	52.8	6.49	0.38	0.057	6.00	1.02	2.06	0.31
23								
24	48	5	0.38	0.04	6.3	0.6	2.2	0.2
25	47	4	0.5	0.24				
26	47.07	1.05	0.38	0.008	5.57	0.08	2.02	0.09
27	49.5	1.5	0.4	0.1	5.5	0.4	1.34	0.3
28	44.8	7.9	0.4	0.14	7.9	1.8	2.4	0.7
29	44.2	8	0.42	0.15	5.9	1.4	2.06	0.58
30	49.7	8.8	0.393	0.14	6.07	1.48	2.07	0.59
31	47.82	8.55	0.31	0.12	6.18	1.5	2.02	0.58
32	47.5	8.5	0.40	0.15	5.9	1.4	2.2	0.6
33	46.7	5.9	0.39	0.14	5.9	0.6	2	0.3

Nota bene: in *corsivo* le migliori stime prive di incertezza associata per le quali non si è proceduto a valutazioni statistiche

Tabella D2 – Risultati dei laboratori. ISPRA RM046 (continua)

LAB	Nitrati		Ammonio		Sodio		Potassio	
	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
	Valore	U	Valore	U	Valore	U	Valore	U
34	47.6	8.52	0.36	0.14	6.2	1.5	2.1	0.6
35	50.01	8.9	0.36	0.14	6.11	1.5	2.1	0.6
36	46.7	8.4	0.37		6.1	1.5	2	
37	47	8	0.38	0.02	5.8	1.0	2.2	0.4
38	47.65	3.34	0.38	0.08	5.92	0.6	2.10	0.30
39	48.1	5.8	0.47	0.08	6.0	0.8	2.1	0.5
40	46.8	3.5	0.42	0.03	6.0	0.6	2.1	0.2
41	48.74	1.08	0.46	0.02	5.7	0.18	2.01	0.08
42	47	8	0.57	0.13	6.0	1.0	2.0	0.4
43			0.38	0.14	6.0	1.0	0.4	0.6
44	46.5	2.3	0.4	0.03	5.4	0.4	2.0	0.1
45	46.9	3.0			5.8	0.6	2.1	0.2
46	50.3	3.1	0.44	0.05	6.2	0.4	2.1	0.1
47	49	4	0.412	0.105	6.2	0.5	2.5	0.3
48	46.4	3.1	0.42	0.12	5.7	0.4	2.1	0.2
49	45.3	2.1	0.38	0.02	5.7	0.6	2.0	0.3
50	45.25	3.40			6.13	0.86	2.23	0.36
51	42.45	3.52	0.42	0.012	5.6	0.23	1.86	0.26
52	48.7	8.6	0.37	0.07	7.0	1.6	2.0	0.6
53	47.1	2.2	0.498	0.053	6.08	0.23	2.11	0.07
54	47.4	8.5	0.42	0.15	5.85	1.44	2.17	0.62
55	47.87	8.56	0.51	0.18	7.12	1.7	2.19	0.62
56	47.2	3.5	0.43	0.044	6.33	0.472	2.28	0.168
57	47.8	1.6	0.399	0.04	5.49	0.55	1.9	0.2
58	47.8	2.1	0.4	0.01				
59	45.4	2.1	0.44	0.08	5.7	0.4	2.0	0.2
60	46.0	4.5	0.42	0.12	5.6	0.84	2.3	0.24

Nota bene: in *corsivo* le migliori stime prive di incertezza associata per le quali non si è proceduto a valutazioni statistiche

APPENDICE E

Grafici dei risultati delle misure dei laboratori e z-score

Figura E1 ISPRA RM045 - Migliori stime per **Nitrati** 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

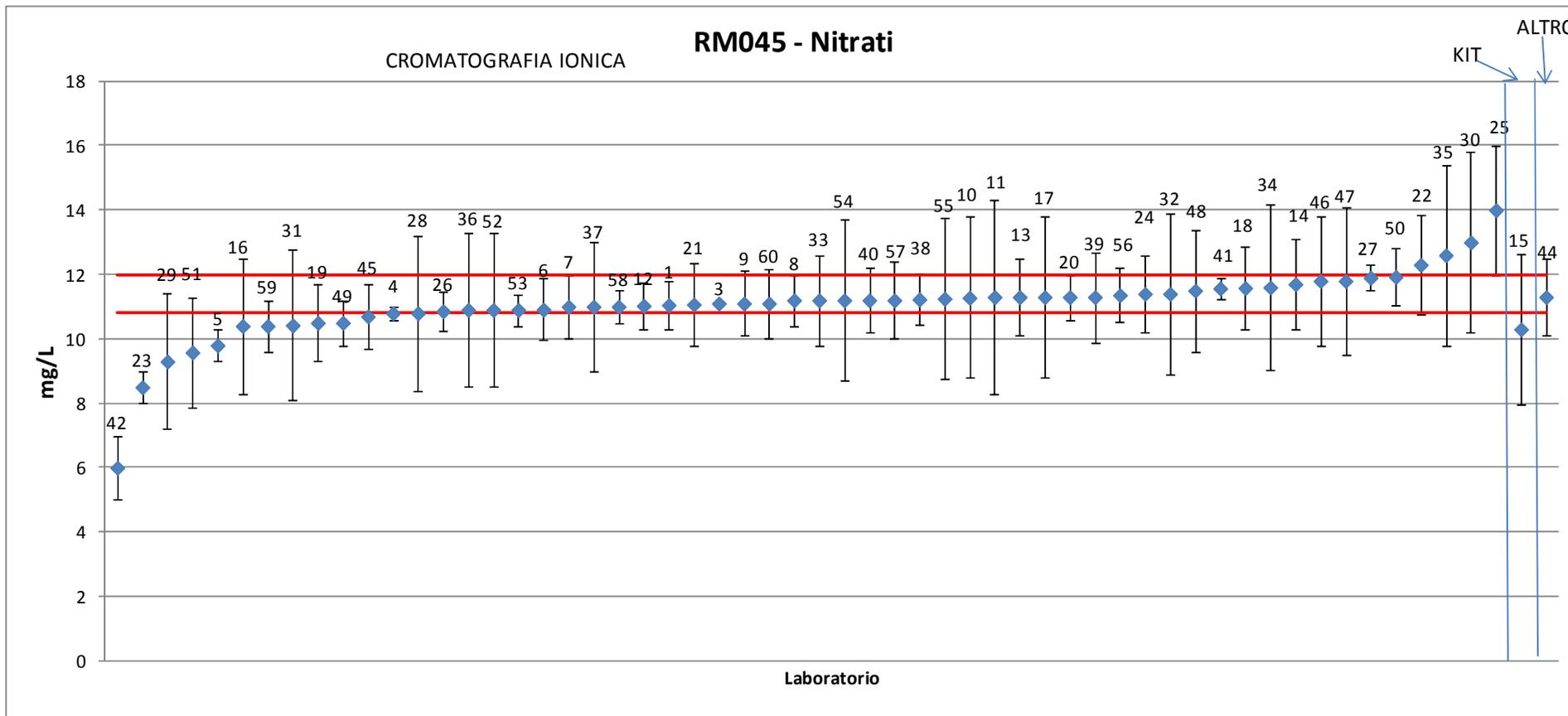


Figura E2 ISPRA RM045 - Migliori stime per **Solfati** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

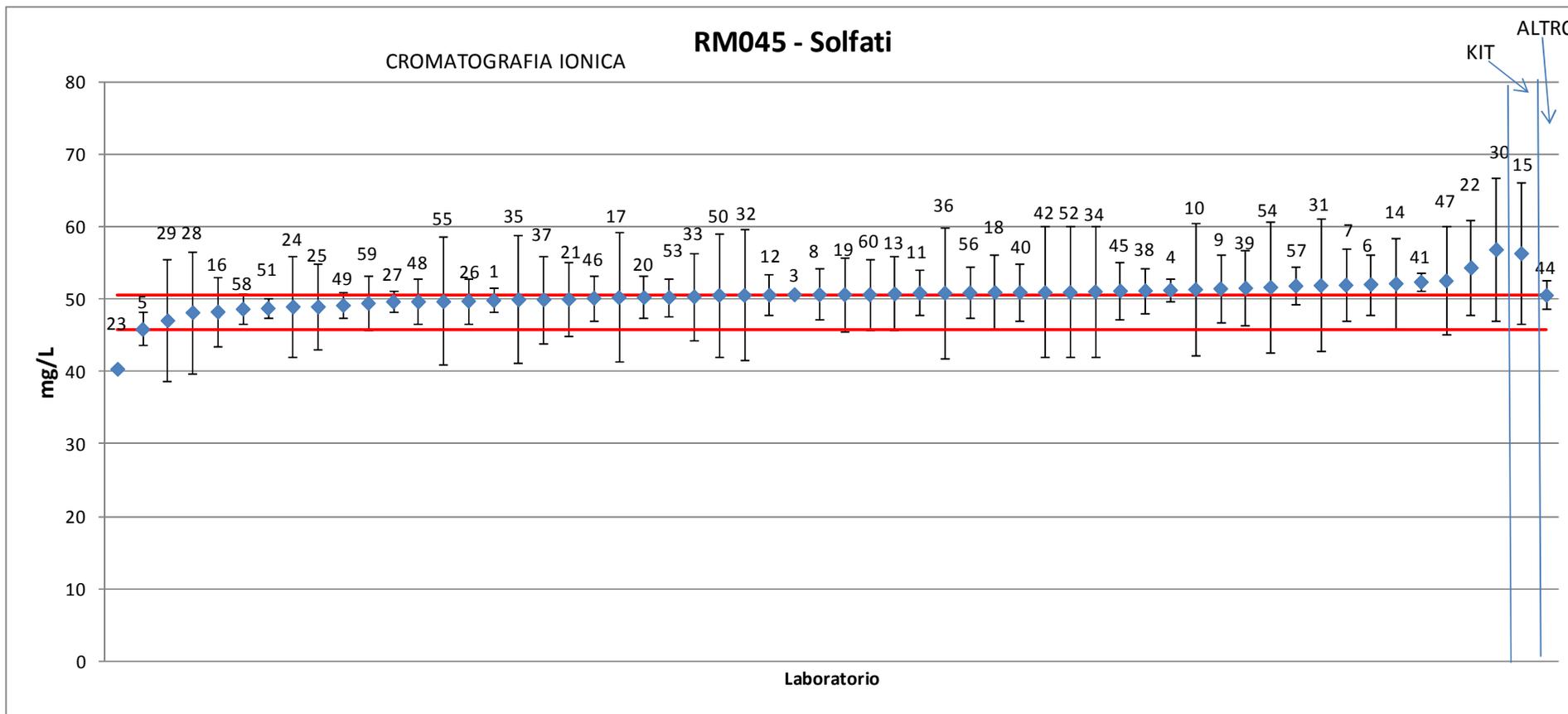


Figura E3 ISPRA RM045 - Migliori stime per **Cloruri** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

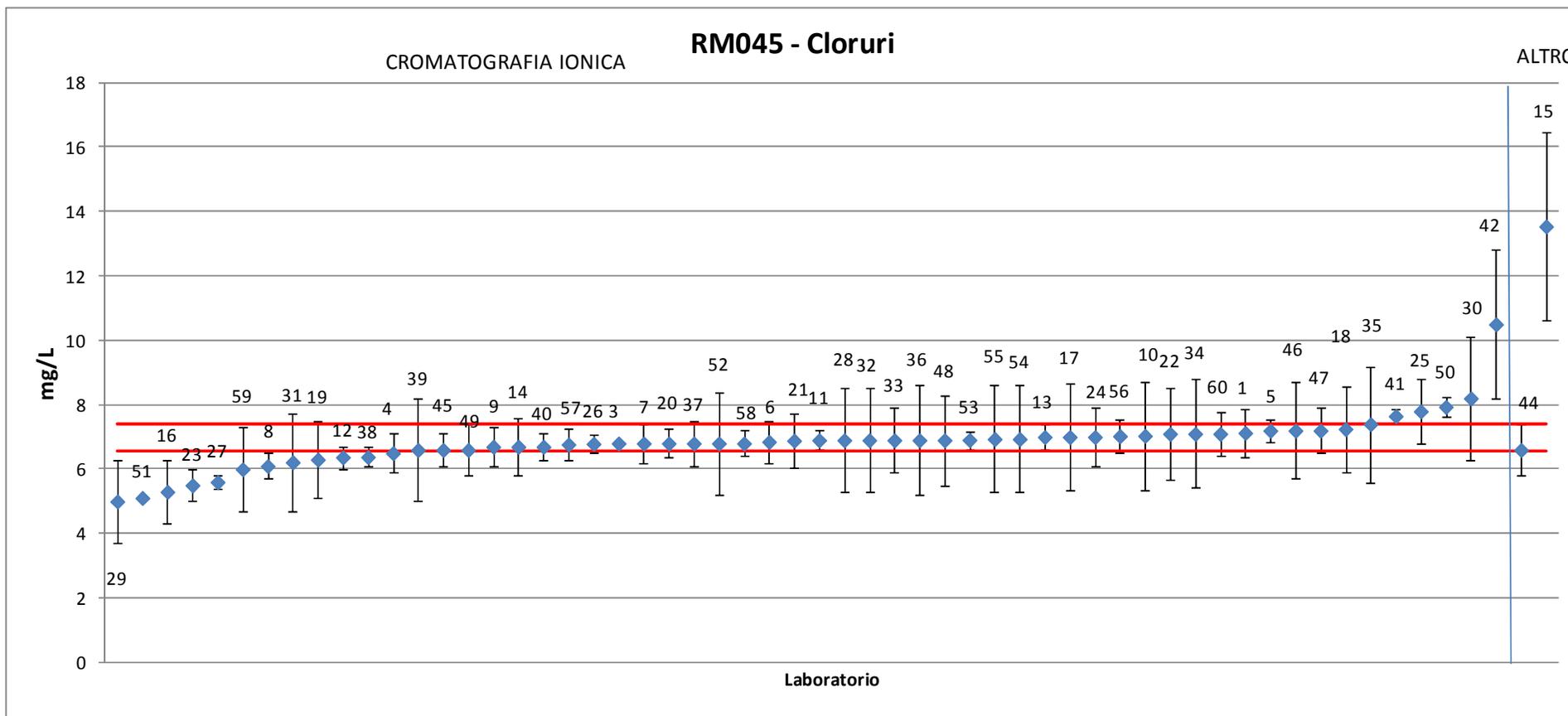


Figura E4 ISPRA RM045 - Migliori stime per **Fosfati** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

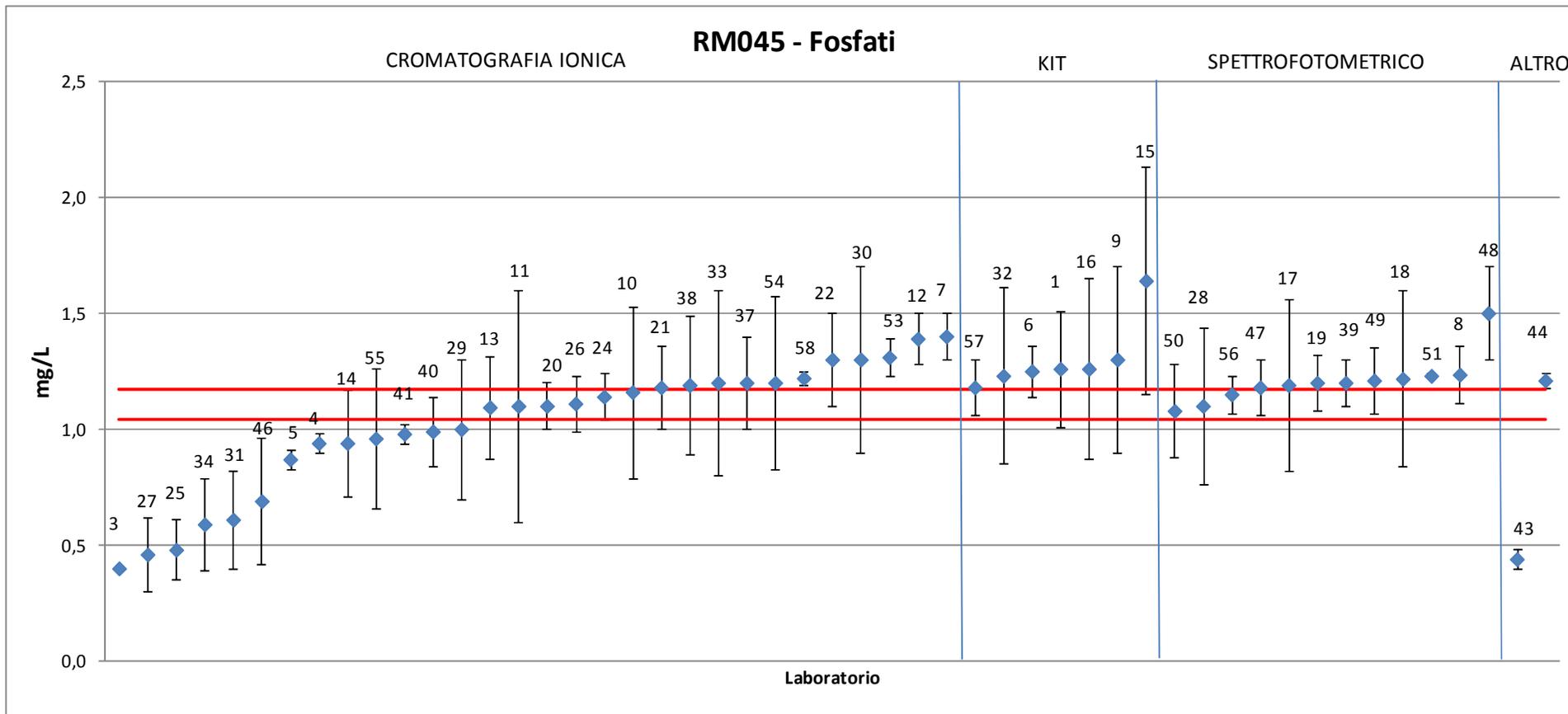


Figura E5 ISPRA RM045 - Migliori stime per **Fluoruri** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

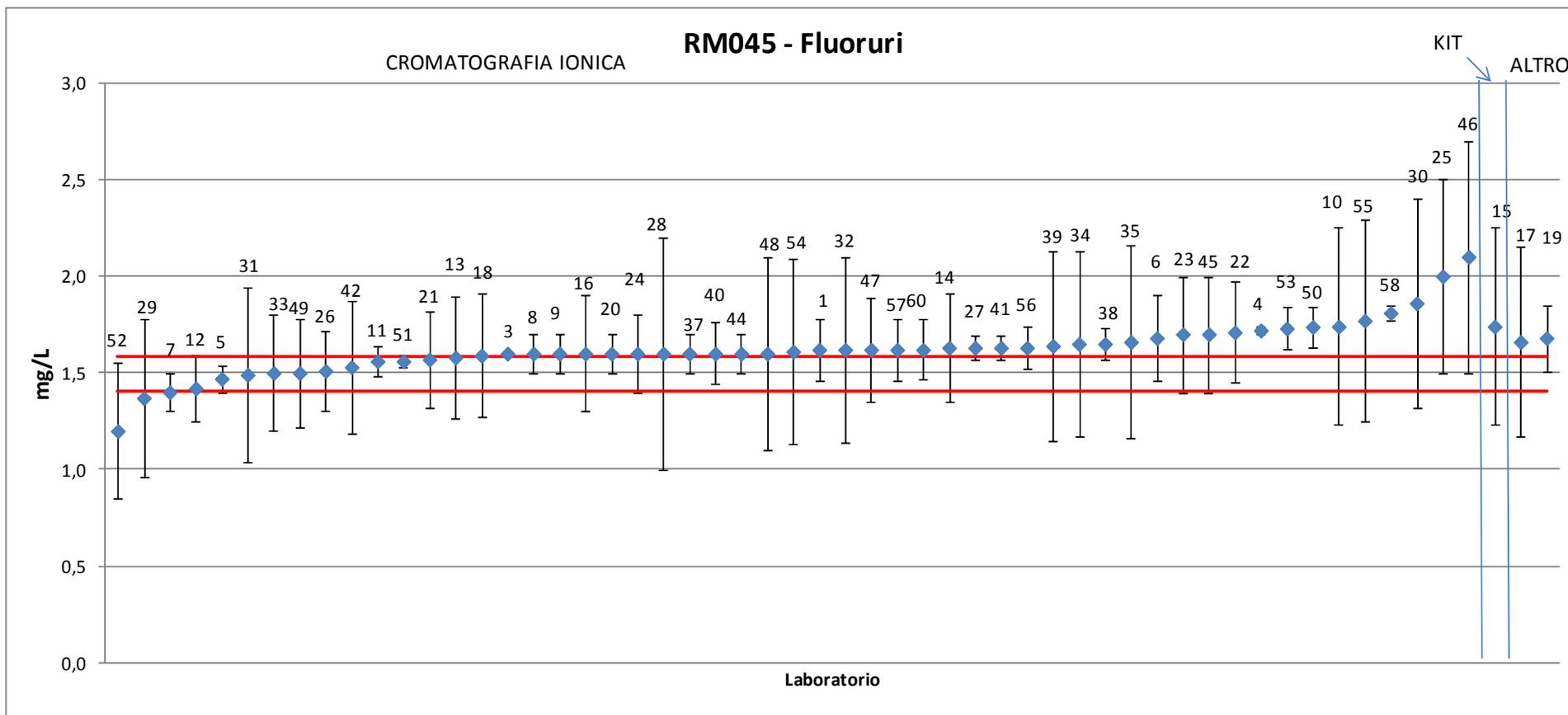


Figura E6 ISPRA RM046 - Migliori stime per **Nitrati** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale.. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

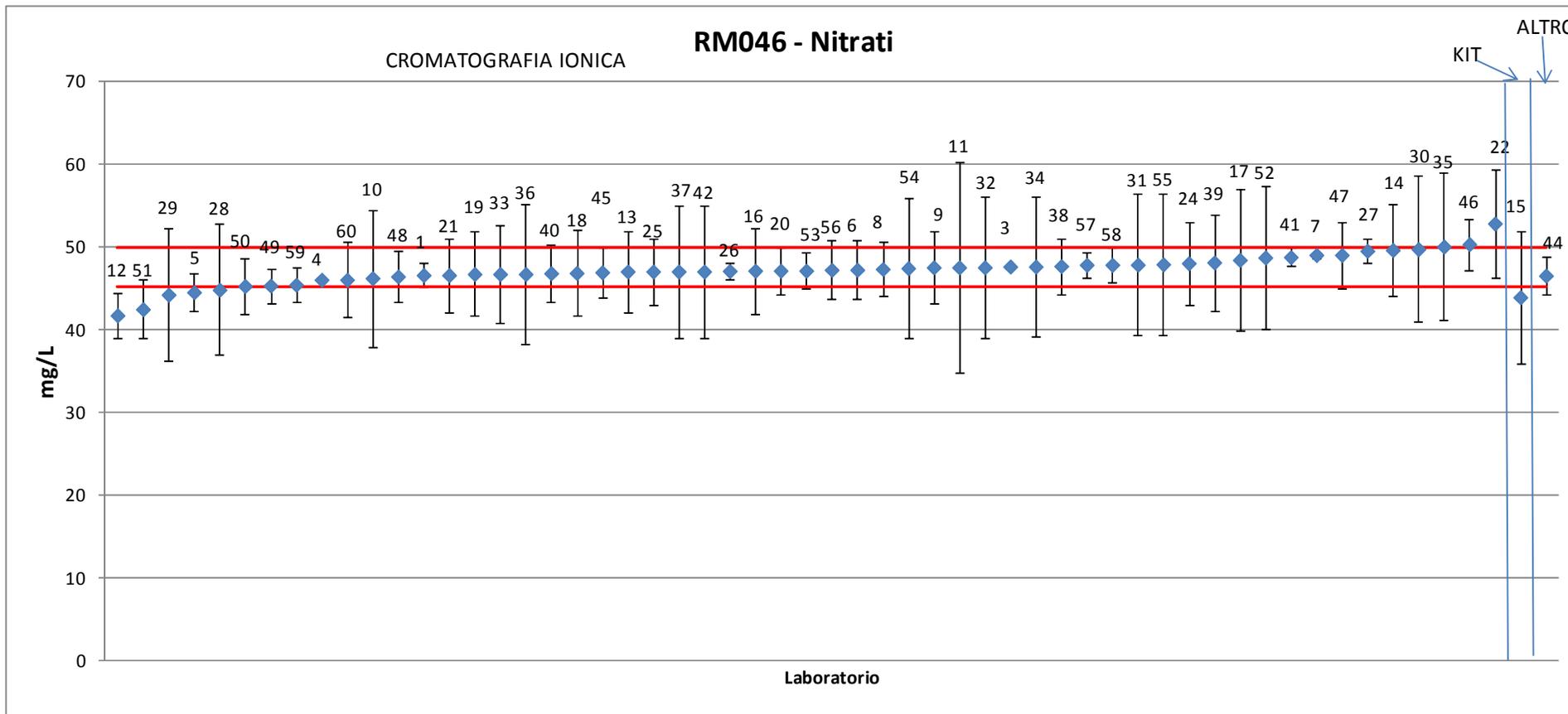


Figura E7 ISPRA RM046 - Migliori stime per **Ammonio** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

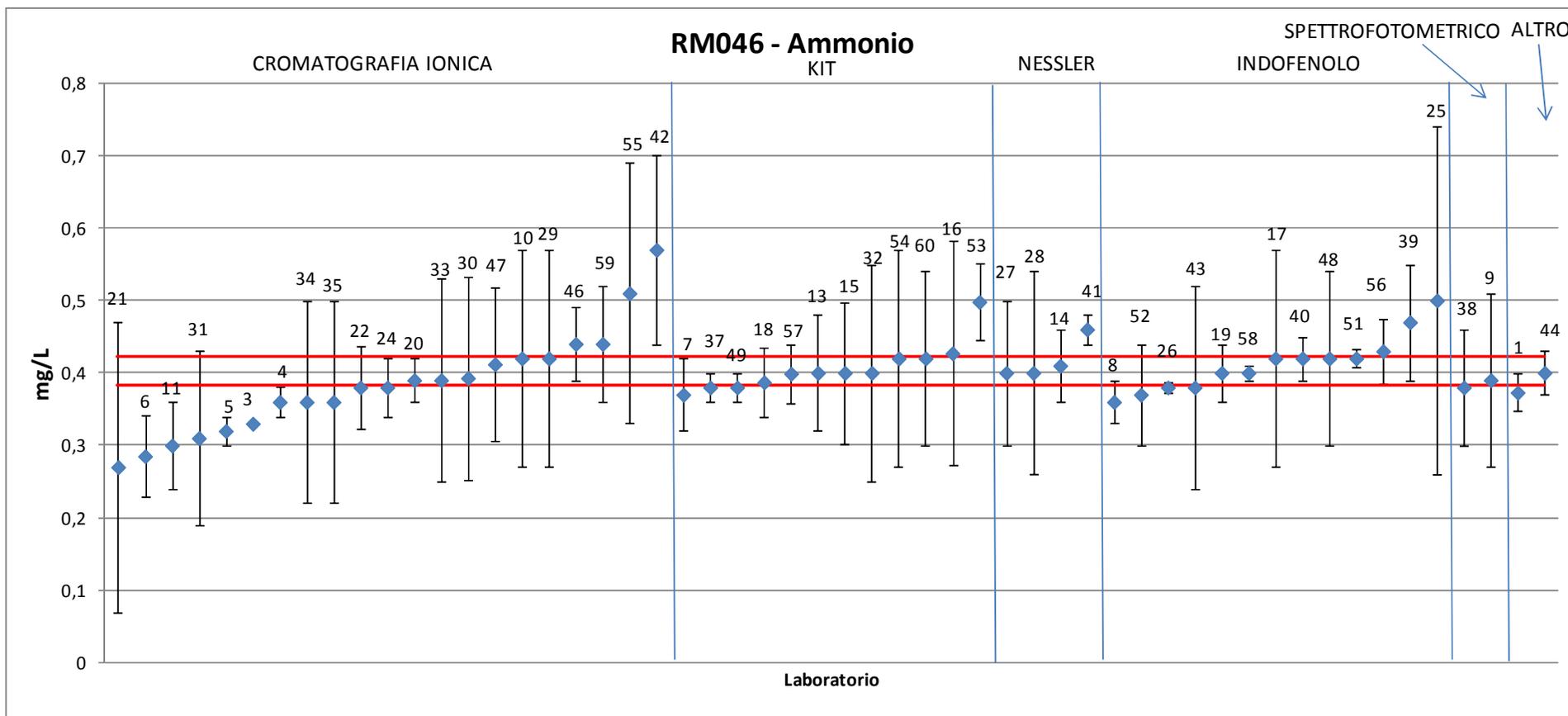


Figura E8 ISPRA RM046 - Migliori stime per **Sodio** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

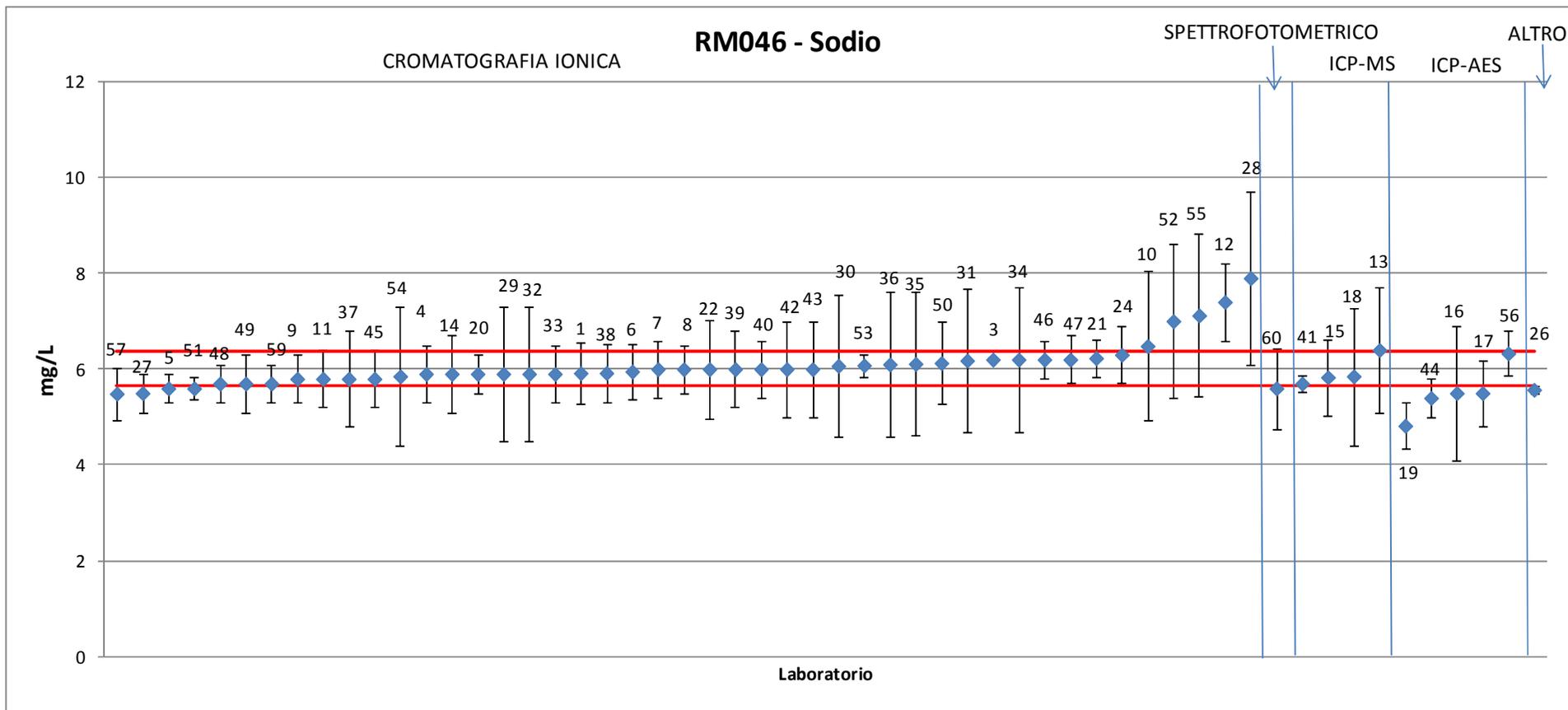


Figura E9 ISPRA RM046 - Migliori stime per **Potassio** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

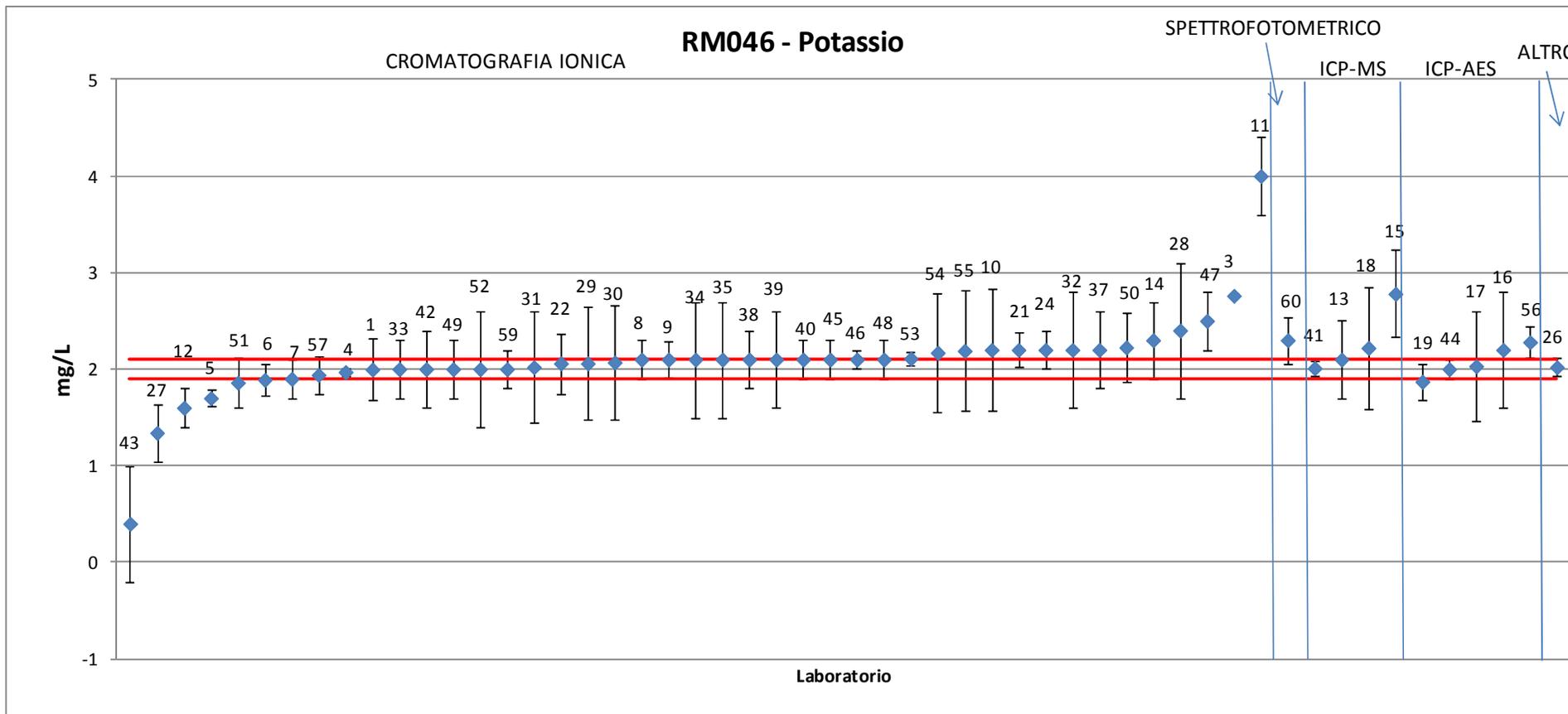


Figura E10. ISPRA RM045 – **Nitrati**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

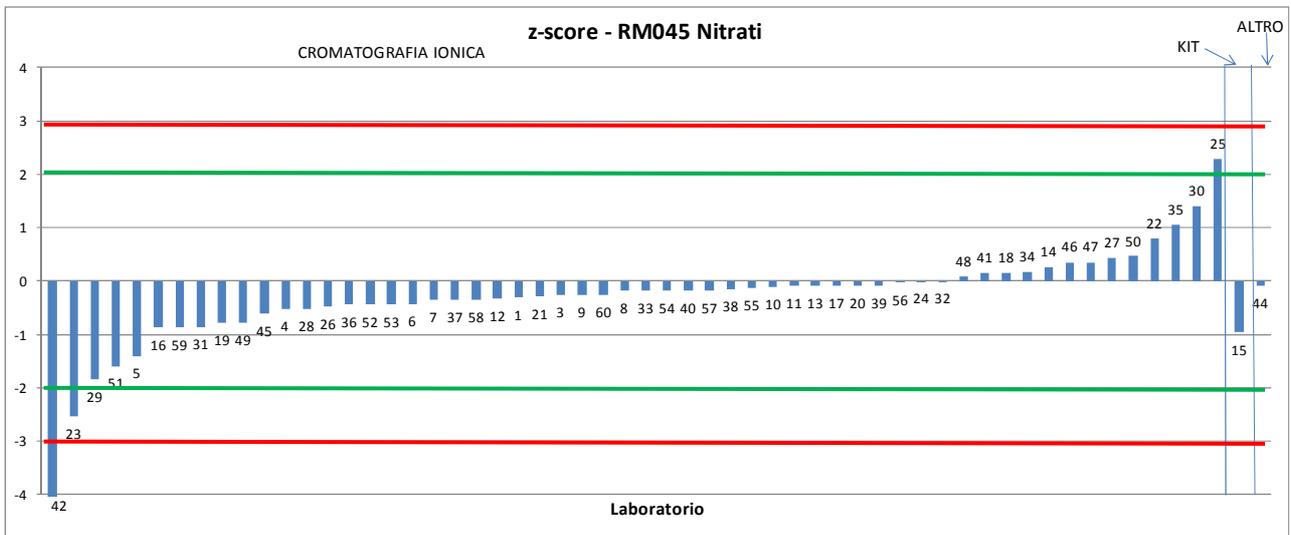


Figura E11. ISPRA RM045 – **Solfati**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

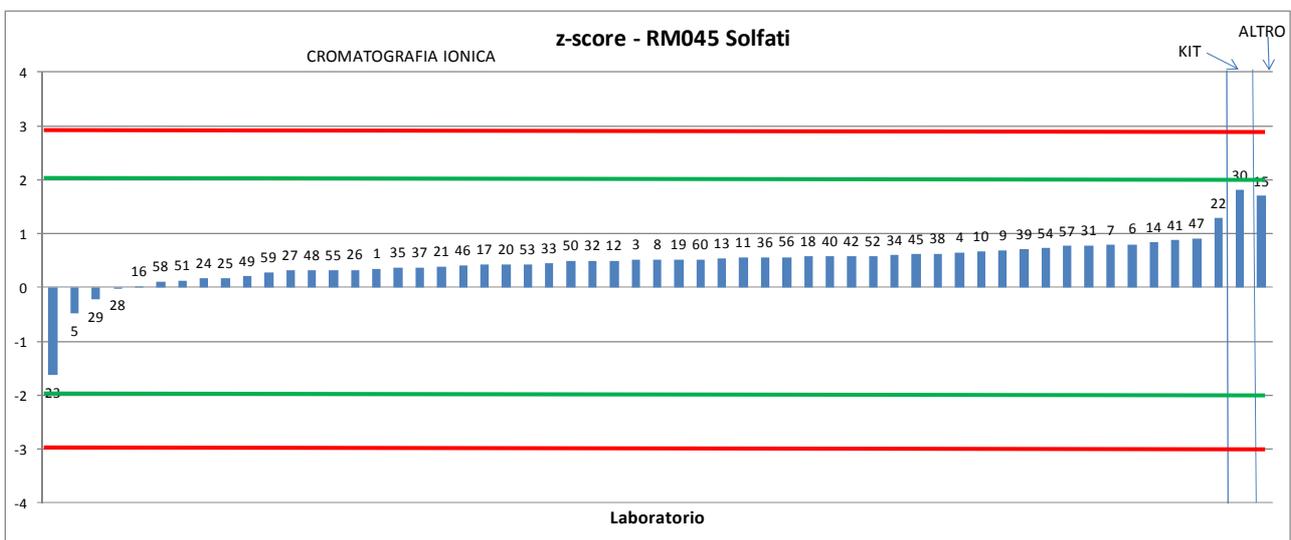


Figura E12. ISPRA RM045 – Cloruri, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

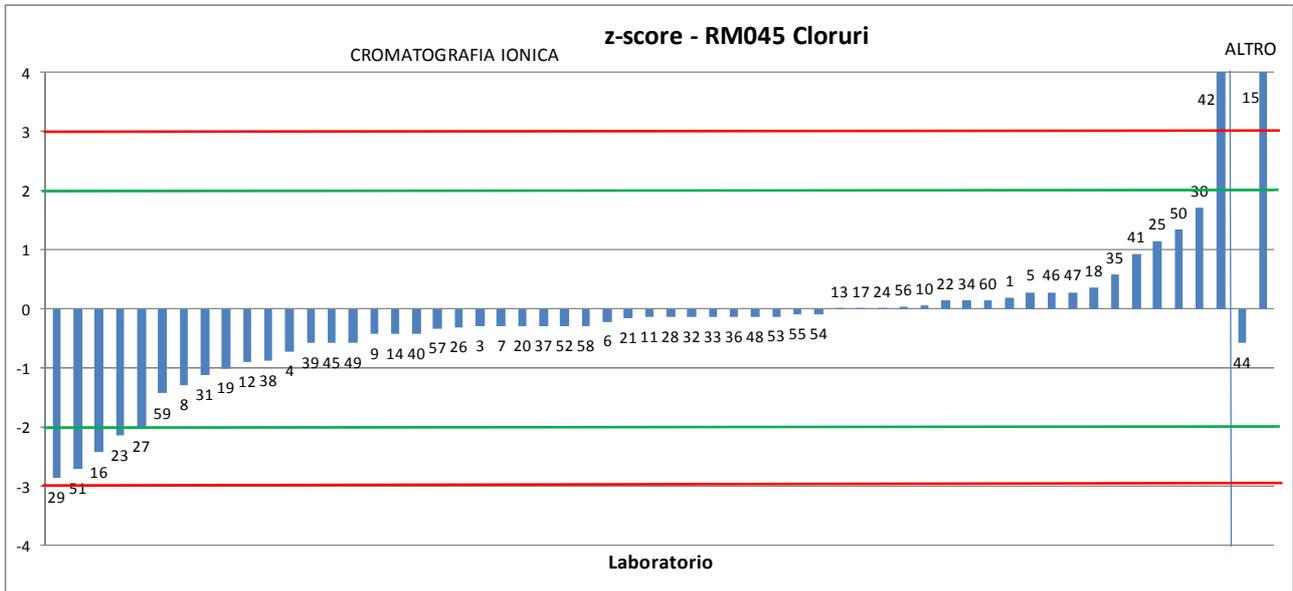


Figura E13. ISPRA RM045 – Fosfati, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

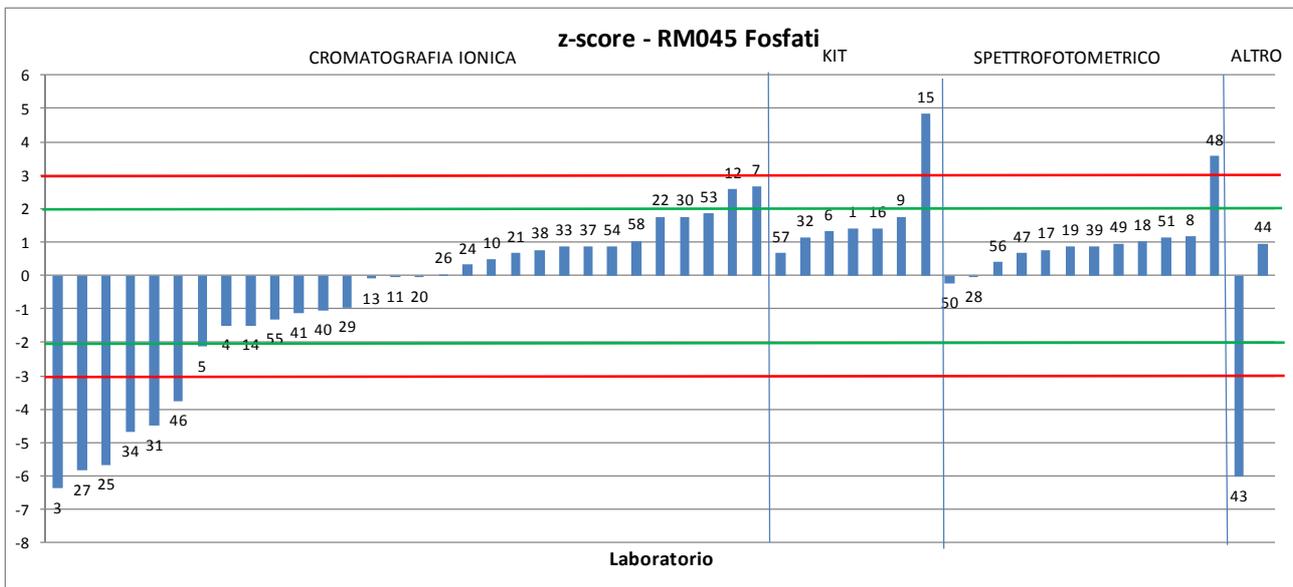


Figura E14. ISPRA RM045 – **Fluoruri**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

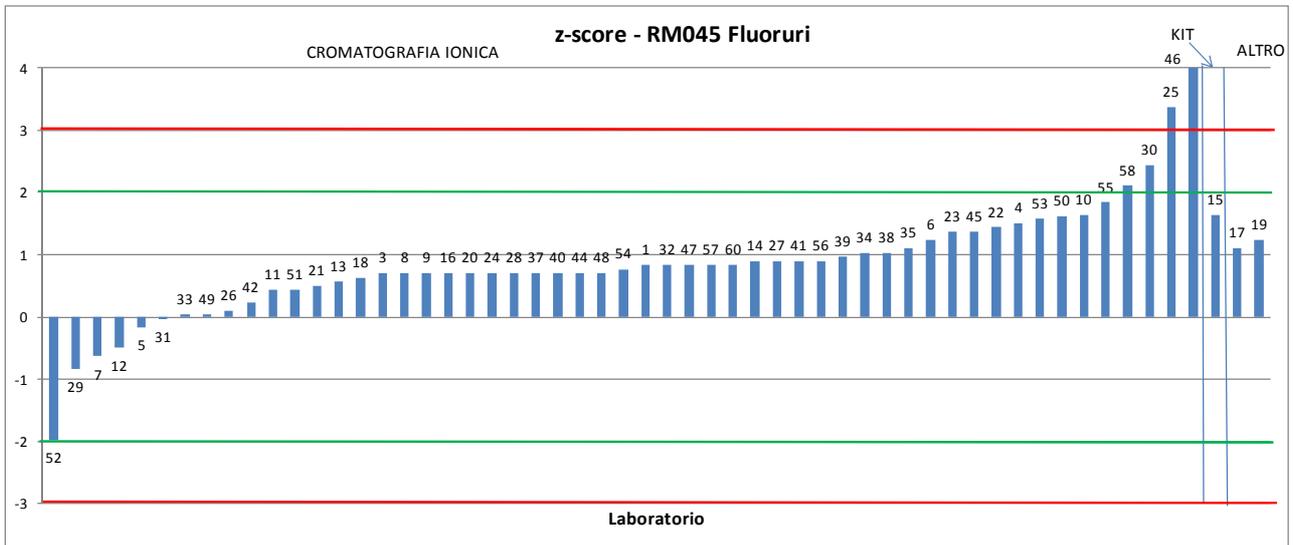


Figura E15. ISPRA RM046 – **Nitrati**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

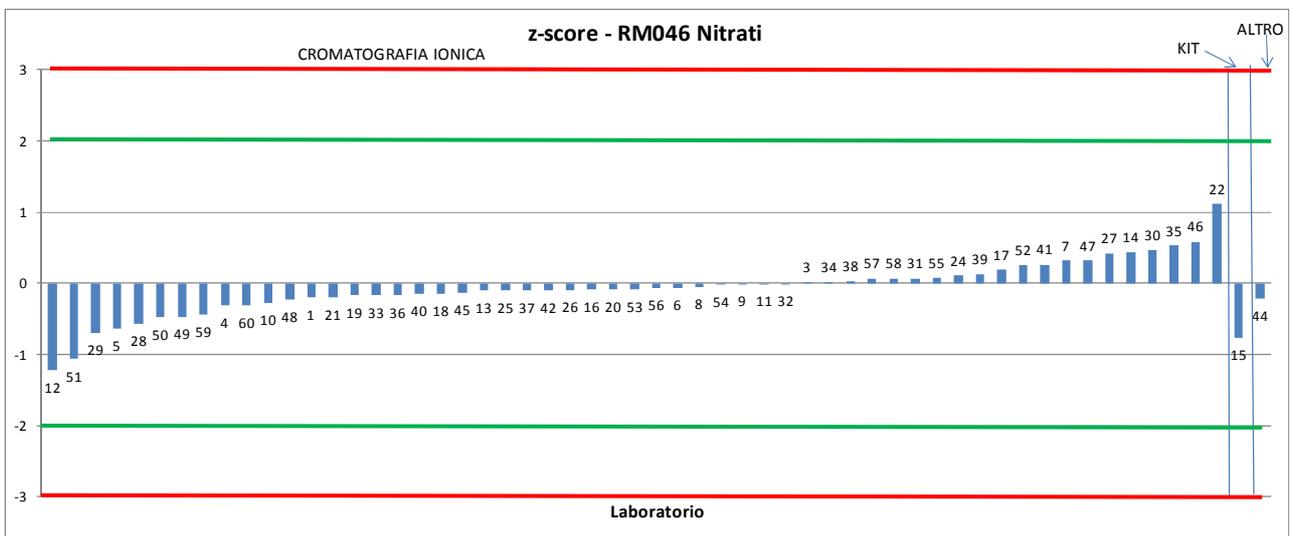


Figura E16. ISPRA RM046 – **Ammonio**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

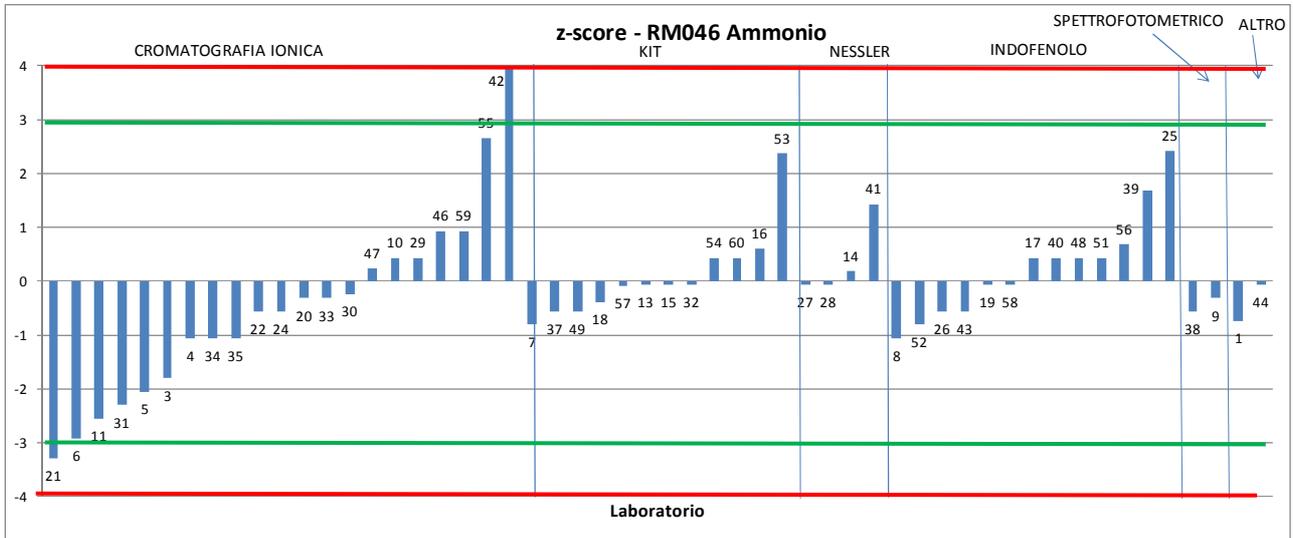


Figura E17. ISPRA RM046 – **Sodio**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

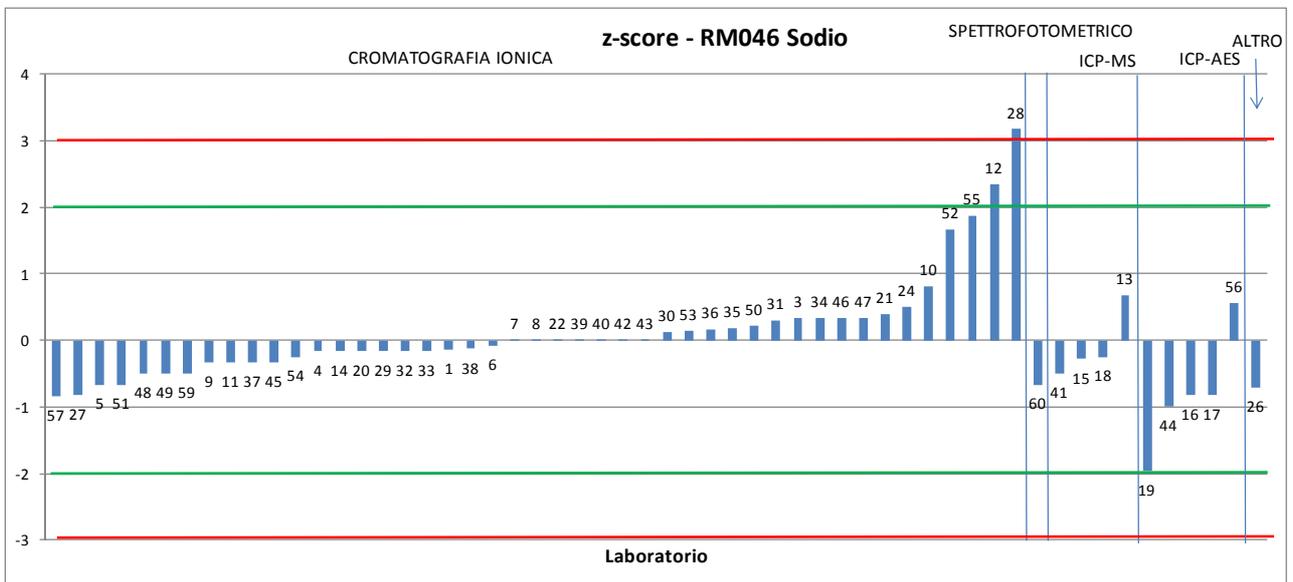


Figura E18. ISPRA RM046 – **Potassio**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure

