



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

INTERCONFRONTO ISPRA-IC027

“Misura della concentrazione in massa di composti organici
(sostanze prioritarie) nelle acque”

Rapporto Conclusivo

Febbraio 2014

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

a cura di :

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

INDICE

1. INTRODUZIONE	2
2. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI	3
3. MATERIALI DI RIFERIMENTO	3
3.1. <i>OMOGENEITA'</i>	4
3.2. <i>STABILITA'</i>	4
3.3. <i>VALORI ASSEGNATI</i>	5
4. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI E CRITERI DI VALUTAZIONE DELL'ACCETTABILITA' DEI RISULTATI	6
5. RISULTATI	9
5.1. <i>PARTECIPAZIONE</i>	9
5.2. <i>ANALISI DEI RISULTATI</i>	9
6. CONCLUSIONI	19
7. RIFERIMENTI	21

APPENDICE A Elenco dei laboratori partecipanti

APPENDICE B Protocollo del confronto interlaboratorio

APPENDICE C Prove di stabilità ISPRA-RM047, ISPRA-RM048 e ISPRA-RM049

APPENDICE D Risultati delle misure dei laboratori ISPRA-RM047, ISPRA-RM048 e ISPRA
RM049

APPENDICE E Grafici dei risultati delle misure e z-score

1. INTRODUZIONE

Il confronto interlaboratorio si è proposto di porre a confronto i risultati di misure chimiche per la determinazione del contenuto di composti organici nelle acque. I composti organici selezionati (Atrazina, Simazina, Clorpirifos, Fluorantene, Benzo[a]pirene, di-2-etilesilftalato-DEHP) appartengono alle sostanze prioritarie, disciplinate dalla normativa nazionale e comunitaria [1,2,3,4] a cui i laboratori delle ARPA/APPAs sono obbligati a rispondere. La qualità delle misure eseguite dal sistema nazionale dei controlli ambientali, così come la confrontabilità dei dati a livello nazionale, rappresentano aspetti fondamentali per l'implementazione delle azioni a tutela dell'ambiente. La normativa nazionale sulla tutela delle acque richiede ad ISPRA di assicurare: "la comparabilità dei risultati analitici dei laboratori ARPA, APPA o degli enti appaltati da queste ultime, sulla base:

- a. della promozione di programmi di prove valutative delle competenze che comprendono i metodi di analisi di cui all'articolo 78-quinquies per i misurandi a livelli di concentrazione rappresentativi dei programmi di monitoraggio delle sostanze chimiche svolti ai sensi del presente decreto;
- b. dell'analisi di materiali di riferimento rappresentativi di campioni prelevati nelle attività di monitoraggio e che contengono livelli di concentrazioni adeguati rispetto agli standard di qualità ambientali di cui all'articolo 78-sexies, comma 1....".

L'utilizzo di strumenti di controllo esterno, come i confronti interlaboratorio organizzati dal Servizio Metrologia Ambientale ISPRA nell'ambito del sistema agenziale, sono funzionali allo scopo e rientrano da anni nelle azioni per l'implementazione delle politiche della qualità dei laboratori ARPA/APPAs.

ISPRA-IC027, il cui protocollo è riportato in **APPENDICE A**, ha avuto inizio a luglio 2013 e si è concluso a settembre 2013 con la consegna dei risultati da parte dei laboratori partecipanti. Dopo una fase di revisione dei dati ricevuti, Valutazioni preliminari delle prestazioni dei laboratori (z-score) sono state inviate alla Rete dei Referenti Area A (Organizzazione dei circuiti d'interconfronto) e ai laboratori nel mese di ottobre 2013, a circa 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 una serie di 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 concentrazioni 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/APPa	Agenzia Regionale/ Provinciale per la Protezione Ambientale
GC-ECD/NPD	Gascromatografia con rivelatore a cattura di elettroni/azoto-fosforo
GC-MS	Gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa
GC/TSD	Gascromatografia con rivelatore termoionico
HPLC-F	Cromatografia liquida ad alta prestazione con rivelatore a fluorescenza
HPLC/UV	Cromatografia liquida ad alta prestazione con rivelatore ultravioletti
ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
LC/ESI- MS/MS	Cromatografia liquida accoppiata a ionizzazione di massa per elettronebulizzazione / spettrometria di massa tandem
LOQ	Limite di Quantificazione
RM/CRM	Materiale di Riferimento / Materiale di Riferimento Certificato
SBSE	Estrazione con ancoretta magnetica adsorbente
SPE	Estrazione in fase solida
SPME	Micro-estrazione in fase solida
SQA	Standard di Qualità Ambientale

3. MATERIALI DI RIFERIMENTO

I materiali dei riferimento oggetto della prova sono nello specifico:

- ISPRA RM047, circa 1,5 mL di miscela di composti organici in metanolo. Il campione da analizzare è stato ricostituito dal laboratorio aggiungendo il materiale di riferimento in acqua in accordo alle indicazioni fornite dal protocollo del confronto interlaboratorio (APPENDICE A) in modo da ottenere livelli di concentrazione di massa prossimi e/o inferiori agli Standard di Qualità Ambientali per le acque (SQA) attualmente vigenti.. Su di esso i laboratori hanno eseguito due (2) determinazioni individuali indipendenti.
- ISPRA RM048, circa 1,5 mL di miscela di composti organici in acetato di etile (alta concentrazione). Su di esso i laboratori hanno eseguito tre (3) determinazioni i individuali indipendenti;

- ISPRA RM049, circa 1,5 mL di miscela di composti organici in acetato di etile (bassa concentrazione). Su di esso i laboratori hanno eseguito 3 determinazioni individuali indipendenti.

Ciascun Materiale di Riferimento è stato prodotto per aggiunta di quantità esatte dei composti organici d'interesse prelevate da soluzioni certificate preparate commercialmente *ad-hoc* per il presente confronto interlaboratorio. Il materiale è stato confezionato in fiale da 4 mL di vetro ambrato con tappo a vite e setto in Teflon. La produzione del materiale è realizzata in accordo a ISO Guide 34:2009, ISO Guide 35: 2006 [5][6].

Sul materiale sono condotte prove per la valutazione di omogeneità tra unità (eterogeneità residua). Prove di stabilità sono eseguite in condizioni isocrone alla temperatura di -18°C e 4°C durante le fasi di svolgimento del confronto interlaboratorio.

Ogni unità è identificata univocamente da un codice numerico progressivo. Il materiale è stato spedito in condizioni refrigerate, benché al ricevimento siano state riportate da alcuni laboratori anomalie nelle condizioni di trasporto. Dal momento del ricevimento del materiale di prova, è stata cura del laboratorio partecipante provvedere, prima dell'analisi, ad una corretta conservazione del Materiale di Riferimento.

3.1. OMOGENEITA'

In accordo alle procedure in uso e conformemente alla norma ISO GUIDE 35 (2006) [6], 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.

3.2. STABILITA'

Lo studio della stabilità è stato condotto conformemente alla norma ISO GUIDE 35 (2006) [6], alle temperature -18°C (gruppo di riferimento) e + 4°C. In **APPENDICE C** sono riportati in dettaglio gli esiti dello studio di stabilità. Il materiale è risultato idoneo allo scopo (stabile).

3.3. 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 [6])

Tabella 1 –Valori assegnati di riferimento

	ISPRA RM047 $\mu\text{g L}^{-1}$	ISPRA RM048 $\mu\text{g L}^{-1}$	ISPRA RM049 $\mu\text{g L}^{-1}$
Atrazina	1.5 ± 0.2	1785 ± 58	774 ± 66
Benzo[a]pirene	0.011 ± 0.002	15.0 ± 2.7	6.5 ± 1.0
Clorpirifos	0.078 ± 0.014	90 ± 5	38.9 ± 3.0
di-2-etilesilftalato (DEHP)	2.8 ± 0.5	3911 ± 325	1695 ± 245
Fluorantene	0.019 ± 0.003	22.5 ± 0.8	9.8 ± 0.6
Simazina	1.4 ± 0.3	1514 ± 74	656 ± 56

Per ISPRA RM047, previa ricostituzione in acqua eseguita dal laboratorio, il valore di riferimento è ottenuto quale valore di consenso dei risultati delle misure dei laboratori partecipanti al confronto interlaboratorio. L'incertezza associata a tale valore è calcolata con l'Equazione 1, in accordo a ISO 13528:2005 (Par. 5.6.2) [7]

$$u_{rif} = \frac{1.25 \cdot \sigma_r}{\sqrt{m}} \quad [\text{Eq.1}]$$

σ_r = scarto tipo robusto dei risultati dei laboratori

m = numero di laboratori

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

Per ISPRA RM048 e ISPRA RM049 i valori di riferimento sono ottenuti per diluizione di quantità note dei composti organici d'interesse in volumi definiti di acetato di etile. Le incertezze tengono conto dei contributi associati all'incertezza del valore certificato di ciascun composto organico d'interesse (come da certificato della società produttrice) nonché ad altre componenti di incertezza quali quelle associate alle diluizioni delle miscele nelle fasi di preparazione e i volumi di prelievo. Sono altresì considerati i contributi relativi all'eterogeneità residua e all'instabilità calcolati dagli studi di stabilità ed omogeneità. L'espressione per l'incertezza tipo associata alla stima del valore della proprietà di interesse è data quindi dalla Equazione 2:

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

dove:

$u(c_{RM})$ = incertezza tipo della stima del valore della proprietà d'interesse;

u_{car} = incertezza tipo del valore certificato di ciascun composto organico d'interesse nelle soluzioni commerciali;

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 (diluizioni, volume prelievo).

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

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 Equazioni 3 e 4 in accordo a ISO 13528:2005 e ISO 17043:2010 [7][8].

z-score

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

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:
 - o $0,25 X_{RM}$ (25 % del valore assegnato) per ISPRA RM047;
 - o $0,15 X_{RM}$ (15 % del valore assegnato) per ISPRA RM048 e ISPRA RM049.

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

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

En-score

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

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.

Per i pesticidi in ISPRA RM049 i valori elevati relativi allo scarto tipo dei laboratori ($\hat{\sigma}_{laboratori}$) sono dovuti alla presenza di alcuni valori abnormi verificati applicando test statistici di base (Grubbs). L'eliminazione dei valori abnormi riconduce a valori di scarto tipo del circuito in linea con quelli osservati per le altre proprietà d'interesse.

Tabella 2 – Scarto tipo obiettivo e scarto tipo del circuito

Proprietà di interesse	$\hat{\sigma}_{\text{obiettivo}}$	$\hat{\sigma}_{\text{laboratori}}$	$\hat{\sigma}_{\text{obiettivo}}$	$\hat{\sigma}_{\text{laboratori}}$	$\hat{\sigma}_{\text{obiettivo}}$	$\hat{\sigma}_{\text{laboratori}}$
	%	%	%	%	%	%
	ISPRA RM047		ISPRA RM048		ISPRA RM049	
Atrazina		27.8		31.7		42.5
Benzo[a]pirene		32.9		27.9		23.8
Clorpirifos		31.3		36.9		40.7
di-2-etilesilftalato (DEHP)	25	21.2	15	24.1	15	24.2
Fluorantene		35.0		21.0		23.6
Simazina		38.6		31.7		44.9

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 per il materiale ISPRA RM047 sono stati ripartiti ed ordinati in base alle diverse procedure di misurazione (estrazione e tecnica di analisi strumentale), mentre per ISPRA RM048 e ISPRA RM049, essendo prevista solo l'analisi diretta, i risultati sono ordinati per tecnica di analisi strumentale (**Tabella 3**)

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.

Tabella 3 - Classi di ripartizione dei risultati

ISPRA RM047 - Procedure di misurazione (estrazione/analisi strumentale)
SPE + GC-MS
IMBUTO SEPARATORE + GC-MS
SPE + HPLC-F
SBSE + GC-MS
ALTRO ⁽¹⁾
ISPRA RM048 e ISPRA RM049 – Analisi strumentale
GC-MS
HPLC-F
ALTRO ⁽²⁾

(1) In ALTRO sono comprese procedure che utilizzano agitazione magnetica+GC-MS, agitazione magnetica+LC/ESI-MS/MS, SPE+GC-ECD/NPD(TSD), SPME + GC/MS, SPE+HPLC/UV

(2) In ALTRO sono comprese tecniche che utilizzano HPLC-UV DAD, GC-ECD/NPD(TSD)

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 e DM 14 aprile 2009, n°56 [1,3], è stato valutato, per risultati dei laboratori per il materiale ISPRA-RM047, il rispetto del requisito di accettabilità del Limite di Quantificazione, che deve essere $\leq 30\%$ SQA. Viceversa, non si è proceduto alla valutazione dei risultati in riferimento all'incertezza tenuto conto delle modalità largamente disomogenee di calcolo adottate dai laboratori .

5. RISULTATI

5.1. PARTECIPAZIONE

40 laboratori delle ARPA/APPA hanno inviato la Scheda di adesione per la partecipazione ad ISPRA-IC027. Sono state restituite all'organizzatore del circuito d'interconfronto 35 Schede dei Risultati compilate, pari a oltre l'87% delle adesioni al circuito. Alcuni laboratori hanno inviato i risultati in lieve ritardo rispetto ai termini temporali stabiliti dal protocollo. La mancanza di alcune risposte da parte di due laboratori è stata giustificata da una dichiarata irregolarità nelle modalità di trasporto/ricevimento dei materiali di prova (perdita di refrigerazione), tali da non assicurare l'esecuzione delle misure su campioni integri ed idonei alle finalità del confronto interlaboratorio.

I singoli laboratori, tuttavia, non hanno eseguito le misure per tutte le proprietà d'interesse dei materiali consegnati. In **Tabella 4** è riportato per ogni proprietà d'interesse ed ogni materiale, il numero dei laboratori che hanno restituito i risultati delle loro misure.

Tabella 4 – Numero di risposte dei laboratori

	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
ISPRA-RM047	26	30	20	9	29	25
ISPRA-RM048	24	27	20	10	26	24
ISPRA-RM049	24	27	19	10	26	24

5.2. ANALISI DEI RISULTATI

In **APPENDICE D** sono riportati in forma tabellare (**Tabelle D1-D3**) per i materiali ISPRA RM047, IPSRA RM048 e ISPRA RM049 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-E18**) 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 E19-E36**) 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 **Table 5-7** sono riportati i valori di z-score dei laboratori partecipanti al circuito ISPRA IC027. Nella **Tabella 8** sono riportate altresì e la frequenza percentuale di valori accettabili e non accettabili per proprietà di interesse e per laboratorio.

Tabella 5 – valori z-score ISPRA RM047

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
1	-1,1	-0,6	-1,8	0,2	-0,4	-1,7
2		-1,2			-0,2	
4	0,1	0,6	-0,4		-1,9	7,1
5	1,6	0,4			0,3	1,0
6	-0,7	-1,0	-0,9		2,0	-1,3
7	0,2	0,0	-0,4	0,8	0,4	-0,5
8		-0,2			-0,7	
9				0,3		
10		0,3			0,1	
11	-0,9	1,1			0,1	
13	-0,1		0,5			-0,2
14		1,9		-1,2	0,7	
15		0,2		0,6	0,0	
16	-1,4	4,9			1,8	-1,1
17	-1,0	-1,2	2,2		6,1	-0,7
18	-0,4	-2,4	-0,7		-2,1	-0,9

Tabella 5 – valori z-score ISPRA RM047 (continua)

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
19		-0,4			-1,2	
20	-0,1	-2,2	-0,8		-0,9	-0,2
21	0,5	0,6	0,2	0,0	-0,3	-0,1
22	-2,2	-1,2		-0,8		-1,9
24	5,0	-0,6			-1,2	3,1
25	-1,4	-0,8	-1,4		-1,3	-1,6
26		-0,1			-0,5	
27	7,6		2,3			6,0
29	-1,2	2,7	-1,4	-0,7	2,4	-1,7
30	0,0	1,3	0,0		-0,3	-0,2
31	0,6	1,4	-0,5		-0,2	0,0
32	0,6		-0,7	0,9		0,5
33		-0,5			-0,2	
34	0,4	-1,5	1,0		-0,3	-0,6
35	0,0	-0,3			-0,1	-0,4
36	4,0		0,4			2,8
37	0,3	-1,0	1,4		-1,8	0,4
38	0,2	1,0	0,4		5,3	-0,2
40	0,6	1,8	1,6		4,0	3,3

Tabella 6 – valori z-score ISPRA RM048

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
1	-0,7	-0,4	-1,4	0,7	0,8	-0,9
4	-1,6	0,4	-1,9		-1,3	-0,9
5	2,6	-0,9			-0,2	2,4
6	-1,4	0,0	-3,2			-2,0
7	-0,5	-1,2	-2,8	-0,5	-0,5	-0,8
8		-2,2			-2,4	
9				-0,7		
10		0,5			0,1	

Tabella 6 – valori z-score ISPRA RM048 (continua)

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
11		2,1			0,3	
13	-0,3		0,4			-0,1
14		-3,1		-2,1	-2,8	
15		1,6		0,1	0,0	
16	0,4	6,2			1,6	2,8
17	-1,3	0,0	0,9	-0,1	21,6	-1,3
18	2,6	-3,0	0,3		-2,0	3,0
21	1,2	0,7	0,3	0,6	-0,6	1,6
22	-1,8	-1,9		-3,8	0,1	-0,9
24	9,3	-1,1	2,5		-1,6	5,9
25	13,2	-2,1	11,6		-3,1	14,2
26		-1,1			-0,6	
27	12,1		6,7			11,1
29	-1,6	-1,8	-2,1	0,4	-0,8	-1,2
30	-0,7	0,9	0,1		-1,0	0,0
31	-0,8	-1,3	-2,9		-1,0	-1,1
32	-1,1		-0,3	-3,7		-1,4
33		-2,6			-1,5	
34	1,5	-4,7	2,8		5,7	-0,9
35	-0,4	-0,5			-0,3	-0,4
36	7,5		3,4			7,0
37	0,1	-1,4	0,8		-1,8	0,9
38	0,2	-1,6	-0,4		0,0	0,5
40	-2,6	-0,6	-0,8		-0,4	-0,4

Tabella 7 – valori z-score ISPRA RM049

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
1	-0,6	-0,5	-1,5	1,2	0,6	-1,0
4	-1,1	0,5	-2,6		-1,2	-0,5
5	1,3	-0,5			-1,2	1,3
6	-1,4	-0,4				-2,2

Tabella 7 – valori z-score ISPRA RM049 (continua)

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
7	-1,3	-1,4	-2,4	-0,7	-1,1	-1,3
8		-2,3			-2,2	
9				-1,3		
10		1,1			-1,3	
11		3,6			-0,1	
13	-1,6		-1,5			-1,1
14		-2,0		-1,9	-3,0	
15		-0,5		0,0	-0,4	
16	2,9	5,6			1,5	5,4
17	-1,2	27,2	1,6	-0,3	-2,8	-1,4
18	4,6	-3,5	1,8		-2,6	4,7
21	0,7	0,7	0,0	0,2	-0,5	1,9
22	-2,4	-1,1		-1,3	2,9	-1,8
24	7,1	-1,0	2,3		-1,4	4,4
25	14,9	-3,9	14,3		-2,8	15,7
26		-0,8			0,5	
27	17,7		11,3			11,3
29	-0,9	-0,5	-1,5	1,9	0,2	-1,0
30	-0,6	-1,5	-0,5		-0,5	-0,4
31	-0,8	-1,7	-3,1		-1,3	-1,1
32	-1,2		1,1	-3,3		-1,4
33		0,0			-2,4	
34	2,7	-3,3	-0,2		-2,1	-2,6
35	-0,7	-0,6			-1,7	-0,8
36	7,6		4,1			7,2
37	0,1	-1,1	0,2		-1,2	1,1
38	-1,0	-1,0	0,5		-1,1	1,7
40	-3,8	-0,2	43,0		0,0	-3,2

Tabella 8 – Frequenza percentuale z-score accettabili, discutibili e non accettabili

	Atrazina			Benzo[a]pirene			Clorpirifos		
	RM047	RM048	RM049	RM047	RM048	RM049	RM047	RM048	RM049
% >3	12	17	25	3	11	22	0	20	26
% 2-3	4	12	12	10	19	4	10	25	16
% ≤ 2	84	71	63	87	70	74	90	55	58
	DEHP			Fluorantene			Simazina		
	RM047	RM048	RM049	RM047	RM048	RM049	RM047	RM048	RM049
% >3	0	20	10	10	11	0	16	17	29
% 2-3	0	10	0	7	8	31	4	12	8
% ≤ 2	100	70	90	83	81	69	80	71	63

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% dell'SQA per atrazina ($0.6 \mu\text{g L}^{-1}$), Benzo[a]pirene ($0.05 \mu\text{g L}^{-1}$), Clorpirifos ($0.03 \mu\text{g L}^{-1}$), DEHP ($1.3 \mu\text{g L}^{-1}$), Fluorantene ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) e Simazina ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) il requisito non è rispettato (NO), viceversa per valori uguali o inferiori, il requisito è rispettato (OK). Per Benzo[a]pirene e Fluorantene la revisione della normativa ha portato una modifica dei relativi valori di SQA, operativi dal 2015, rispettivamente pari a $0.00017 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.0063 \mu\text{g L}^{-1}$.

Nelle **Tablelle 10-12** sono riportati, a puro titolo informativo, anche gli E_n -score sulla base delle incertezze estese dichiarate dai laboratori partecipanti a ISPRA-IC027.

Tabella 9 – Requisiti minimi di prestazione del metodo - LOQ

LAB	Atrazina		Benzo[a]Pirene		Clorpirifos		DEHP		Fluorantene		Simazina	
	Esito verifica	LOQ $\mu\text{g L}^{-1}$										
1	OK	0,001	OK	0,0001	OK	0,0001	OK	0,001	OK	0,001	OK	0,001
2			OK	0,0005					OK	0,002		
4	OK	0,002	OK	0,002	OK	0,002			OK	0,002	OK	0,002
5		(*)		(*)						(*)		(*)

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	Atrazina		Benzo[a]Pirene		Clorpirifos		DEHP		Fluorantene		Simazina	
	Esito verifica	LOQ $\mu\text{g L}^{-1}$										
6	OK	0,05	OK	0,001	NO	0,03			OK	0,02	OK	0,05
7	OK	0,005	OK	0,0004	OK	0,005	OK	0,4	OK	0,0004	OK	0,005
8	OK	0,00008							OK	0,00016		
9							OK	0,01				
10			OK	0,001					OK	0,001		
11	OK	0,02	OK	0,001					OK	0,001		
13	OK	0,01			OK	0,01					OK	0,01
14			OK	0,005			OK	0,4	OK	0,005		
15			OK	0,001			OK	0,01	OK	0,0003		
16	OK	0,01	OK	0,005					OK	0,005	OK	0,01
17	OK	0,05	OK	0,005	NO	0,05			NO	0,05	OK	0,05
18	OK	0,02	OK	0,002	NO	0,02			OK	0,002	OK	0,02
19			OK	0,003					OK	0,003		
20	OK	0,05	OK	0,001	OK	0,001			OK	0,001	OK	0,05
21	OK	0,006	OK	0,009	OK	0,006	NO	0,5	OK	0,005	OK	0,003
22	NO	0,2	OK	0,002			NO	0,78	OK	0,011	NO	0,35
24	OK	0,02	OK	0,0005					OK	0,0005	OK	0,09
25	OK	0,01	OK	0,0005	OK	0,01			OK	0,002	OK	0,01
26			OK	0,0006					OK	0,0006		
27	OK	0,003			OK	0,001					OK	0,002
29	OK	0,01	OK	0,005	OK	0,01	OK	0,1	OK	0,005	OK	0,01
30	OK	0,01	OK	0,001	OK	0,01			OK	0,001	OK	0,01
31	OK	0,01	OK	0,001	OK	0,01			OK	0,001	OK	0,01
32	OK	0,02			NO	0,02	OK	0,1			OK	0,02
33			OK	0,0025			NO	0,5	OK	0,0025		
34	OK	0,03		(*)	NO	0,03				(*)	OK	0,05
35	OK	0,05	OK	0,003					OK	0,003	OK	0,05
36	OK	0,05			NO	0,03					OK	0,05
37	OK	0,05	OK	0,005	NO	0,03			OK	0,005	OK	0,05
38	OK	0,01	OK	0,005	OK	0,01			OK	0,005	OK	0,02
40	OK	0,1	OK	0,005	NO	0,1			OK	0,005	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.

Tabella 9– valori E_n -score ISPRA RM047

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
1	-0,8	-0,4	-1,6	0,1	-0,2	-1,4
2		-1,9			-0,2	
4	0,1	0,3	-0,2		-1,9	1,4
5	0,9	0,2			0,1	0,6

Tabella 9– valori E_n-score ISPRA RM047 (continua)

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
6	-0,5	-0,6	-0,6		0,7	-0,9
7	0,1	0,0	-0,2	0,5	0,2	-0,3
8		-0,1			-0,4	
9				0,1		
10		0,1			0,1	
11	-0,6	0,9			0,1	
13	-0,1		0,2			-0,1
14		0,7		-0,8	0,3	
15		0,1		0,3	0,0	
16	-1,8	1,9			1,0	-1,2
17	-0,7	-1,0	0,8		1,5	-0,9
18	-0,3	-2,6	-0,5		-2,0	-0,6
19		-0,2			-0,9	
20	-0,1	-2,4	-0,7		-0,7	-0,2
21	0,3	0,3	0,1	0,0	-0,2	0,0
22	-3,9	-1,5		-0,7		-1,8
24	5,1	-1,0			-1,9	3,2
25	-2,2	-0,7	-0,5		-1,9	-1,8
26		-0,2			-0,7	
27	13,9		3,3			7,8
29	-2,0	2,2	-1,7	-0,8	2,0	-2,1
30	-0,1	0,7	0,0		-0,2	-0,2
31	0,8	1,8	-0,5		-0,3	0,0
32	0,3		-0,5	0,4		0,2
33		-0,5			-0,2	
34	0,2	-1,2	0,3		-0,2	-0,3
35	0,0	-0,2			-0,1	-0,5
36	1,1		0,2			0,9
37	0,2	-0,7	0,6		-1,5	0,2
38	0,1	0,4	0,2		1,3	-0,1
40	0,3	0,7	0,6		1,1	1,0

Tabella 10 – valori E_n-score ISPRA RM048

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
1	-0,6	-0,3	-1,3	0,5	0,5	-0,7
2						
4	-0,7	0,1	-0,9		-0,6	-0,3
5	0,9	-0,3			-0,1	0,9
6	-0,9	0,0	-2,9			-1,4
7	-0,8	-0,7	-5,4	-0,2	-0,4	-1,1
8		-0,9			-1,2	
9				-0,4		
10		0,1			0,0	
11		0,5			0,1	
13	-0,1		0,1			0,0
14		-2,2		-3,4	-3,5	
15		0,4		0,1	0,0	
16	0,6	2,9			1,3	2,8
17	-0,8	0,0	0,3	0,0	1,7	-0,8
18	0,6	-1,5	0,1		-1,0	0,7
19						
20						
21	0,5	0,2	0,1	0,3	-0,2	0,7
22	-7,9	-0,8		-6,8	0,0	-2,7
24	8,2	-0,9	2,2		-4,0	7,4
25	60,6	-1,8	31,7		-13,2	43,9
26		-0,8			-0,7	
27	55,4		18,2			34,2
29	-2,3	-1,2	-2,6	0,3	-0,8	-1,2
30	-1,1	0,4	0,1		-0,6	0,0
31	-0,9	-1,0	-4,1		-1,4	-1,4
32	-0,6		-0,1	-3,3		-0,8
33		-2,2			-4,6	
34	0,4	-3,1	0,5		1,0	-0,2
35	-1,4	-0,4			-0,6	-1,0

Tabella 10– valori E_n-score ISPRA RM048 (continua)

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
36	2,0		0,8			1,9
37	0,1	-0,5	0,3		-0,8	0,5
38	0,1	-0,6	-0,1		0,0	0,2
40	-2,0	-0,2	-0,3		-0,1	-0,2

Tabella 10 – valori E_n-score ISPRA RM049

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
1	-0,5	-0,3	-1,3	0,6	0,4	-0,8
2						
4	-0,4	0,2	-1,4		-0,5	-0,2
5	0,5	-0,2			-0,5	0,5
6	-0,8	-0,2				-1,5
7	-1,6	-0,9	-3,3	-0,4	-0,9	-1,6
8		-1,1			-1,2	
9				-0,7		
10		0,3			-0,6	
11		0,8			0,0	
13	-0,6		-0,5			-0,4
14		-1,4		-2,0	-3,6	
15		-0,2		0,0	-0,2	
16	2,6	2,5			1,1	4,0
17	-0,6	1,8	0,4	-0,1	-1,6	-0,7
18	0,9	-2,0	0,5		-1,4	0,9
19						
20						
21	0,3	0,2	0,0	0,1	-0,2	0,7
22	-4,2	-0,4		-1,3	0,7	-3,2
24	3,2	-1,0	1,4		-1,7	2,5
25	26,3	-3,4	27,3		-6,6	27,4
26		-0,8			0,7	
27	31,3		21,6			19,8

Tabella 10 – valori E_n-score ISPRA RM049 (continua)

LAB	Atrazina	Benzo[a]pirene	Clorpirifos	DEHP	Fluorantene	Simazina
29	-0,8	-0,4	-1,3	1,1	0,2	-0,8
30	-0,7	-0,7	-0,4		-0,3	-0,2
31	-0,9	-1,5	-3,9		-1,7	-1,1
32	-0,7		0,3	-2,3		-0,8
33		0,0			-5,3	
34	0,6	-1,8	0,0		-1,0	-1,0
35	-1,2	-0,3			-1,1	-1,2
36	1,8		0,9			1,7
37	0,0	-0,4	0,1		-0,5	0,6
38	-0,5	-0,4	0,2		-0,4	0,6
40	-3,2	-0,1	82,4		0,0	-2,3

6. CONCLUSIONI

Il confronto interlaboratorio ISPRA IC027 ha affrontato la determinazione del contenuto di una serie di sostanze prioritarie in matrice acquosa (tra le circa 40 attualmente normate). I laboratori sono stati chiamati a misurare, al contempo, livelli di concentrazione di massa prossimi agli Standard di Qualità Ambientale (in taluni casi anche inferiori) in un materiale ricostituito in acqua, nonché concentrazioni più elevate direttamente su soluzioni certificate in acetato di etile.

Per quanto il dato dell'87% di laboratori che hanno inviato i risultati, rispetto a quanti avevano aderito, sia positivo ed in linea con quanto registrato in precedenti confronti, si osserva una disomogenea risposta per le diverse sostanze prioritarie oggetto del confronto interlaboratorio. Solo quattro laboratori, tanto per il materiale ricostituito (ISPRA RM047) che per le soluzioni, misurano il contenuto di tutte le sostanze prioritarie richieste. La maggiore numerosità si ha per gli idrocarburi policiclici aromatici, con percentuali tra l'87%, per il Benzo[a]pirene in ISPRA-RM047, e il 74%, per il Fluorantene in ISPRA-RM048 e ISPRA-RM049. Complessivamente più ridotte le risposte per i pesticidi (circa 74% per Atrazina in ISPRA-RM047 e circa il 54% per Clorpirifos in ISPRA-RM049). Risalta la scarsissima numerosità delle risposte per il DEHP, con circa il 25% dei laboratori che hanno misurato tale sostanza. Di quest'ultima sostanza, in particolare, è nota la sua elevata ubiquitarietà. La presenza di ftalati e del DEHP è rilevabile tanto nei bianchi quanto in campioni di acque sotterranee, dove non è plausibile riscontrarne la presenza come effetto di

pressioni antropiche. Pur a fronte di una procedura di analisi strumentale che non presenta particolari difficoltà per i laboratori (il picco è generalmente ben riconoscibile), la presenza ubiquitaria degli ftalati potrebbe non garantire, nelle misure di routine eseguite dai laboratori, di quantificare correttamente il contenuto della sostanza attribuendone la presenza ad una sorgente antropica. Tale condizione può indurre i laboratori a non aver implementato al proprio interno tale procedura e, conseguentemente, nell'ambito del presente confronto interlaboratorio, a rinunciare a fornire il risultato delle misure. Con riferimento, altresì, a IPA e pesticidi, il numero di risposte dei laboratori, anche in questo caso inferiore al numero dei laboratori complessivamente partecipanti, è presumibilmente legato alla struttura organizzativa dei laboratori all'interno delle singole ARPA/APPA, con la crescente specializzazione dei laboratori su alcuni misurandi e matrici e costituzione di poli laboratoristici di agenzia dedicati (ad esempio solo IPA o pesticidi).

La qualità delle prestazioni dei laboratori, misurata in termini di z-score, risulta complessivamente positiva. Per il materiale ricostituito per il quale era richiesta l'applicazione di una procedura di misurazione che includeva tanto la fase estrattiva che l'analisi strumentale, a fronte di uno scarto obiettivo pari al 25%, la percentuale di z-score accettabili è sempre ben oltre l'80% con l'estremo rappresentato dal DEHP per il quale i nove laboratori che hanno restituito i risultati ottengono nella totalità dei casi valori di z-score ≤ 2 . Per tale materiale il valore di riferimento, inoltre, è rappresentato dal valore di consenso delle misure dei laboratori partecipanti. Per i restanti due materiali (ISPRA RM048 e ISPRA RM049), il cui valore di riferimento è ottenuto per diluizione di quantità note dei composti organici d'interesse (soluzioni certificate) in volumi definiti di acetato di etile, la frequenza di z-score accettabili diminuisce anche in virtù di un più restrittivo scarto tipo obiettivo (15%). I valori di z-score più elevati (tra discutibili e non accettabili), ad ogni modo, si registrano per la serie dei pesticidi (atrazina, simazina, clorpirifos) ove sono presenti alcuni valori misurati fortemente sovrastimati ed attribuibili presumibilmente ad errori di tipo non analitico (non identificabili sulla base delle informazioni ricevute). Alcuni laboratori rilevano tuttavia come l'utilizzo di acetato di etile quale solvente per ISPRA RM048 e ISPRA RM049 possa avere altresì determinato problemi analitici a fronte di un uso più comune del metanolo. Per i laboratori, in particolare, che presentano problemi per tutti i misurandi, è raccomandabile una verifica interna rispetto alla procedura di misurazione adottata.

Tanto per i pesticidi che per gli idrocarburi policiclici aromatici, i laboratori ricorrono a procedure di misurazione, relativamente all'analisi del materiale ISPRA RM047, che prevedono prevalentemente l'accoppiamento di tecniche di estrazione SPE con analisi strumentale con GC-

MS. Un numero ridotto di laboratori esegue procedure di estrazione liquido-liquido (in imbuto separatore) accoppiato a GC-MS. Non si apprezzano graficamente comportamenti significativamente dissimili nella qualità delle risposte dei laboratori in funzione della procedura di misurazione, con i casi evidenti di anormalità delle misure attribuibili presumibilmente a cause non analitiche.

Con riferimento ai valori dei LOQ, per la verifica del rispetto dei requisiti di cui al D.Lgs 219/2010, i laboratori non presentano criticità per le sostanze prioritarie analizzate con qualche eccezione per il Clorpirifos. Per Benzo[a]pirene e Fluorantene gli SQA sono stati revisionati in ambito europeo per diventare effettivi a partire dal 2015; in prospettiva gli attuali LOQ per il solo Benzo[a]pirene non risultano ancora in linea.

Le incertezze espresse dai laboratori sono per la maggior parte (60%) calcolate in accordo alla formula di Horwitz (con o meno la correzione di Thompson a seconda della concentrazione misurata). I laboratori che dichiarano di aver calcolato seguendo un approccio metrologico (40%) tengono conto di diversi contributi (ripetibilità, incertezza del materiale di riferimento/soluzioni certificate, recupero, diluizioni, taratura, etc.) secondo uno schema che non è omogeneo tra i laboratori.

L'uso di soluzioni di riferimento certificate nell'ambito del controllo di qualità interno rimane circoscritto a circa il 30% dei laboratori, a fronte di una maggioranza che non dichiara l'uso di alcun materiale di riferimento.

7. RIFERIMENTI

1. Direttiva 2008/105/CE del parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive del Consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio.
2. Decreto legislativo 10 dicembre 2010, n°219. GU n.296 del 20 dicembre 2010
3. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale" GU n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96
4. 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"

5. ISO Guide 34:2009 "General requirements for the competence of reference material producers"
6. ISO Guide 35:2006 "Reference Material-General and statistical principles for certification"
7. ISO 13528:2005 (E) "Statistical Methods for use in Proficiency testing by Interlaboratory Comparisons";
8. ISO/IEC 17043:2010 "Conformity assessment – general requirements for proficiency testing"

APPENDICE A
Protocollo del circuito d'interconfronto



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

PROTOCOLLO

Confronto Interlaboratorio “ISPRA-IC027”

“Misura della concentrazione in massa di composti organici
(sostanze prioritarie) nelle acque”

Giugno 2013

Indice:

Sezione	TITOLO	pagina
1	Descrizione e scopo	1
2	Destinatari	2
3	Regole generali	2
4	Calendario attività	3
5	Materiali di Riferimento	3
5.1	Proprietà di interesse	4
6	Esecuzione della prova	5
6.1	Modalità di esecuzione della prova – ISPRA RM047	5
6.2	Modalità di esecuzione della prova – ISPRA RM048 e ISPRA RM049	6
7	Scheda dei Risultati	6
8	Elaborazione statistica e valutazioni	7
9	Rapporto conclusivo	8
10	Informazioni sulla riservatezza	8
11	Costi	8
12	Riferimenti	8
	Appendice A	9

1) Descrizione e scopo

Il circuito si propone di porre a confronto i risultati di misure chimiche per la determinazione del contenuto di composti organici nelle acque. I composti organici selezionati (Atrazina, Simazina, Clorpirifos, Fluorantene, Benzo[a]pirene, di-2-etilesilftalato (DEHP)) appartengono alla classe delle sostanze prioritarie, disciplinate dalla normativa nazionale e comunitaria [1,2,3,4].

Il confronto interlaboratorio (CI) si svolge su tre materiali di riferimento, di cui uno da analizzare previa ricostruzione in acqua, gli altri da analizzare tal quali. I livelli di concentrazione dei composti organici del materiale “ricostituito” sono prossimi e/o inferiori agli Standard di Qualità Ambientali per le acque (SQA) attualmente vigenti [2,4]. Tali livelli sono stati definiti in considerazione anche dei nuovi (e ridotti) SQA in revisione in ambito comunitario. In **Tabella 1** sono riportati i valori di SQA vigenti e quelli in revisione.

Tabella 1 – Standard di Qualità Ambientali

	SQA vigenti $\mu\text{g L}^{-1}$	SQA in revisione $\mu\text{g L}^{-1}$
Atrazina	0.6	-
Benzo[a]pirene	0.05	0.00017
Clorpirifos	0.03	-
di-2-etilesilftalato (DEHP)	1.3	-
Fluorantene	0.1	0.0063
Simazina	1	1

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).

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 (ic027@isprambiente.it).

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

I materiali di prova sono denominati:

- ISPRA RM047 - SOP-MeOH (Sostanze Organiche Prioritarie in metanolo),
- ISPRA RM048 - SOP-AC (Sostanze Organiche Prioritarie Alte Concentrazione),
- ISPRA RM049 - SOP-BC (Sostanze Organiche Prioritarie Basse Concentrazioni)

sono costituiti da miscele di composti organici in solvente organico (metanolo o acetato di etile).

I tre materiali sono destinati:

- alla verifica delle prestazioni del laboratorio per l'intero procedimento di misurazione (ISPRA RM047 in metanolo);
- alla verifica della taratura strumentale (ISPRA RM048 e ISPRA RM049, entrambi in acetato di etile)

Le unità di materiale sono distribuite in fiale di vetro ambrate con tappo a vite e setto in teflon di capacità pari a 4 mL, contenenti ognuna circa 1.5 mL di miscela di composti organici.

Le unità dovranno essere ritirate dai laboratori partecipanti al CI, a spese proprie, presso la sede ISPRA di Roma in Via Castel Romano, 100 nei modi e nei tempi previsti dal presente protocollo.

I materiali di prova saranno predisposti da ISPRA per il trasporto in confezioni di polistirolo espanso in condizione refrigerate (ghiaccio secco) a circa -18°C, per prevenire fenomeni di instabilità e volatilizzazione.

Il corriere incaricato da ogni Agenzia/Laboratorio di ritirare il materiale dovrà essere autorizzato al trasporto di materiale con ghiaccio secco.

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 10 giugno 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 21 giugno 2013 Data ultima di adesione al CI, mediante invio ad ISPRA (ic027@isprambiente.it) da parte dei referenti di ciascuna ARPA/APPA della Scheda Elenco Nominativi.
4 luglio 2013 Consegna a ciascun Laboratorio partecipante dei materiali di prova preparati da ISPRA. I partecipanti al circuito devono provvedere in proprio al prelievo dei materiali di prova ed al loro trasporto presso il proprio laboratorio. (In Appendice A indicazioni di dettaglio per il ritiro dei campioni di prova)
Entro 31 agosto 2013 Trasmissione ad ISPRA da parte dei laboratori partecipanti della scheda contenente i risultati delle misure effettuate sul materiale di prova.
Entro settembre 2013 Invio valutazioni statistiche preliminari dei risultati a Referenti Area A e laboratori partecipanti
Entro novembre 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 sono prodotti presso il Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA.

- ISPRA RM047, circa 1,5 mL di miscela di composti organici in metanolo. Tale materiale, prima di essere analizzato, deve essere opportunamente ricostituito in acqua come riportato in seguito (Par.6.1);
- ISPRA RM048, circa 1,5 mL di miscela di composti organici in acetato di etile (alta concentrazione) per verifica diretta della taratura strumentale;
- ISPRA RM049, circa 1,5 mL di miscela di composti organici in acetato di etile (bassa concentrazione) per verifica diretta della taratura strumentale.

Ciascun materiale di riferimento è stata prodotto per aggiunta di quantità esatte dei composti organici d'interesse prelevate da soluzioni certificate preparate commercialmente *ad-hoc* per il presente confronto interlaboratorio.

Il materiale è stato confezionato in fiale da 4 mL di vetro ambrato con tappo a vite e setto in Teflon. La produzione del materiale è realizzata in accordo a ISO Guide 34:2009, ISO Guide 35: 2006 [5][6]. Sul materiale sono condotte prove per la valutazione di omogeneità. Prove di stabilità sono eseguite in condizioni isocrone alla temperatura di -18°C e 4°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 -18°C.

5.1 Proprietà di interesse

I composti organici oggetto del confronto interlaboratorio e i relativi intervalli di concentrazione di massa attesi sono riportati in **Tabella 2**.

Tabella 2 – Proprietà di interesse ed intervalli di concentrazione

	ISPRA RM047 $\mu\text{g L}^{-1}$	ISPRA RM048 $\mu\text{g L}^{-1}$	ISPRA RM049 $\mu\text{g L}^{-1}$
Atrazina	0.7 – 5.0	800 - 6000	500-3500
Benzo[a]pirene	0.008 – 0.050	10 - 80	3-20
Clorpirifos	0.03 – 0.20	30 - 200	20-150
di-2-etilesilftalato (DEHP)	1.0 – 8.0	1000 - 8000	800-6000
Fluorantene	0.01 – 0.08	10 - 80	3-20
Simazina	0.7 – 5.0	800 - 6000	300-2000

Per ciascun proprietà di interesse viene assegnato il valore di riferimento e l’incertezza associata (ISO Guide 35: 2006 [6]).

Per ISPRA RM047, previa ricostituzione in acqua, il valore di riferimento è ottenuto quale valore di consenso dei risultati delle misure dei laboratori partecipanti al confronto interlaboratorio. L’incertezza associata a tale valore è calcolata in accordo a ISO 13528:2005 (Par. 5.6.2) [7,8].

Per ISPRA RM048 e ISPRA RM049 i valori di riferimento sono ottenuti per aggiunte di quantità note dei composti organici d’interesse in volumi definiti di acetato di etile. Le incertezze tengono conto dei contributi associati alla all’incertezza del valore certificato di ciascun composto organico d’interesse (come da certificato della società produttrice), all’eterogeneità residua, all’instabilità, nonché ad altre componenti di incertezza quale quelle associate alle diluizioni delle miscele nelle fasi di preparazione

6) **Esecuzione della 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.

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

6.1 Modalità di esecuzione della prova – ISPRA RM047

Le misure devono essere condotte sul campione in metanolo opportunamente ricostituito in acqua come di seguito riportato.

Particolare attenzione deve essere posta dai laboratori alle fasi di ricostituzione del materiale ISPRA RM047, per la variabilità che tale procedura eseguita non correttamente può introdurre, per cui si raccomanda di seguire il seguente protocollo:

- utilizzare per la ricostituzione acqua nanopura con conducibilità elettrica $< 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ed esente da particelle aventi diametro $> 0,22 \mu\text{m}$;
- evitare la luce diretta durante tutte le operazioni per minimizzare eventuale fotolisi dei composti sensibili;
- prelevare la fiala dal congelatore a -18°C e lasciarla a temperatura ambiente per almeno due ore;
- agitare la fiala manualmente e/o meccanicamente per almeno un minuto avendo cura di disciogliere eventuali corpi di fondo;
- aprire la fiala e **trasferire esattamente 1 mL** della miscela di composti organici ISPRA RM047 in una bottiglia di vetro ambrato **portando a volume con 2000 mL** di acqua a temperatura ambiente ($20-25^\circ\text{C}$);
- inserire uno o più agitatori in PTFE puliti e agitare la soluzione fino a completa omogeneizzazione (circa 30 minuti).

L'analisi del campione ottenuto deve seguire immediatamente la “ricostituzione” in acqua dello stesso.

Eseguire **due (2) misure** individuali indipendenti (dal prelievo alla misura).

A valle della fase di estrazione è opportuno eseguire una concentrazione per un fattore 1:1000.

Per ciascuna proprietà di interesse è obbligatorio, pena esclusione dalle valutazioni statistiche, riportare nella Scheda dei Risultati:

- i risultati delle singole misure indipendenti e le incertezze associate;
- 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.**

6.2 Modalità di esecuzione della prova – ISPRA RM048 e ISPRA RM049

Per i due materiali in acetato di etile le misure andranno condotte direttamente sulla soluzione contenuta nella fiala originale. Le misure sono finalizzate alla verifica della taratura strumentale del laboratorio.

Eseguire **tre (3) misure** individuali indipendenti (dal prelievo alla misura) per ciascun materiale di prova.

Per ciascuna proprietà di interesse è obbligatorio, pena esclusione dalle valutazioni statistiche, riportare nella Scheda dei Risultati:

- i risultati delle singole misure indipendenti e le incertezze associate;
- 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 2** 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”.

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 otto (8) 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, 3 e 4 - “RM047” - “RM048”- RM049” 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 5 - “Procedure di Misura”: il partecipante deve fornire una descrizione della procedura analitica applicata, specificando, ove applicabile, il fattore di concentrazione e/o diluizione utilizzato, e compilando comunque con la maggior cura possibile i campi riportati.
4. Foglio 6 - “Bianco”: specificare il tipo di bianco analizzato, qualora il metodo lo richieda;
5. Foglio 7 - “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 8 - “Incertezza”: contiene una campo (corredato di menù a tendina) da compilare a cura del laboratorio con informazioni circa la modalità di calcolo dell'incertezza di misura (metodo, fattore di copertura, etc.).

Le Schede Risultati compilate in ogni loro parte vanno rese tassativamente ad ISPRA **ENTRO E NON OLTRE 31 AGOSTO 2013** al seguente indirizzo e-mail: ic027@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* (per tutti i materiali) ed *En-score* (per ISPRA RM048 e ISPRA RM049) [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;

- $\hat{\sigma}_{\text{obiettivo}} =$ scarto tipo obiettivo: pari a:
 - $0,25 X_{RM}$ (25 % del valore assegnato, per le proprietà d'interesse di ISPRA RM047;
 - $0,15 X_{RM}$ (15 % del valore assegnato, per per le proprietà d'interesse di ISPRA RM048 e ISPRA RM049;

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 settembre 2013 un rapporto contenente Valutazioni Preliminari del CI (z-score). Bozza del Rapporto Conclusivo sarà inviata per commenti ai Referenti Area A (Organizzazione circuiti interlaboratorio) e ai laboratori entro novembre 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 è gratuita. La spedizione dei materiali è a carico dei laboratori partecipanti.

12) Riferimenti

1. Direttiva 2008/105/CE del parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive del Consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio.
2. Decreto legislativo 10 dicembre 2010, n°219. GU n.296 del 20 dicembre 2010
3. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale" GU n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96
4. 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"
5. ISO Guide 34:2009 "General requirements for the competence of reference material producers"
6. ISO Guide 35:2006 "Reference Material-General and statistical principles for certification"
7. ISO 13528:2005 (E) "Statistical Methods for use in Proficiency testing by Interlaboratory Comparisons";
8. ISO/IEC 17043:2010 "Conformity assessment – general requirements for proficiency testing"

Per ogni ulteriore chiarimento, fare riferimento a:

Organizzazione Confronto Interlaboratorio ISPRA IC027

Paolo de Zorzi – ISPRA Servizio Metrologia Ambientale - 06-50073211, ic027@isprambiente.it

APPENDICE A

1) Modalità di ritiro

I materiali di prova, costituiti per ciascun laboratorio partecipante da 3 fiale da 4mL ognuna, saranno consegnati il **4 luglio 2013**.

I materiali di prova possono essere ritirati:

- da personale ARPA;
- tramite corriere a proprie spese.

La consegna sarà assicurata presso:

- il Laboratorio Servizio Metrologia Ambientale ISPRA di **Via Castel Romano, 100 – 00128 Roma**.

Il ritiro presso la sede ISPRA di **Via Castel Romano, 100** sarà possibile **dalle 9:30 alle 14:00**.

I materiali saranno disponibili in condizioni refrigerate e posti all'interno di contenitori di polistirene espanso (23x34x12 cm). La refrigerazione è assicurata mediante ghiaccio secco alla temperatura di circa -18°C.

Come regola generale, ogni laboratorio partecipante dovrà gentilmente comunicare le modalità e il luogo di ritiro:

- **singolo** (il singolo laboratorio ritira il proprio materiale di riferimento),
- **multiplo** (un laboratorio ritira i materiali per più laboratori della stessa agenzia. Nel caso specificare il nominativo della persona incaricata)
- **corriere**

I laboratori partecipanti dovranno comunicare a ic027@isprambiente.it **entro il 30 giugno 2013** i nominativi del personale incaricato di ritirare il materiale o il nome del corriere incaricato.

Si ringrazia per la gentile collaborazione e si invita a contattare l'organizzazione del confronto ISPRA IC027 per eventuali chiarimenti.

Organizzazione Confronto Interlaboratorio ISPRA IC026

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

Tel. 06-50073211 – e-mail: ic027@isprambiente.it

APPENDICE B

Elenco dei laboratori partecipanti

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
ARPA Basilicata - Centro Ricerche di Metaponto	Giuseppe Anzilotta
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Catanzaro	Francesco Maria Russo
ARPA Calabria - Laboratorio Chimico DAP Cosenza	Giuliana Spadafora
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Bologna – Laboratorio Integrato - Area Chimica Acque e Contaminanti Organici	Cecilia Bergamini
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Reggio Emilia - Laboratorio Intergrato	Roberto Messori
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Ferrara - Laboratorio Integrato e Polo Alimenti, Area Fitofarmaci	Marco Morelli
ARPA Emilia Romagna - Sezione Prov. di Ravenna - Laboratorio Integrato - Area Microinquinanti Organici	Ivan Scaroni
ARPA Friuli Venezia-Giulia Settore Laboratorio Unico Laboratorio di Udine	Michele Mattiussi
ARPA Lazio - Sezione Provinciale di Roma	Daniela Stella
ARPA Lazio - Sezione Provinciale di Latina	Nadia Meloni
ARPA Lazio - Sezione Provinciale di Rieti	Angela Colapicchioni
ARPA Liguria Dipartimento Provinciale di La Spezia – Settore Chimica	Nicola Dell'Amico
ARPA Liguria Dipartimento Provinciale di Savona – Settore Chimica	Pier Paolo Toso
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio di Milano-Juvara, Dipartimento di Milano	Laura Clerici
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio di Parabiago, Dipartimento di Milano	Laura Clerici
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio Dipartimento di Brescia	Marco Volante
ARPA Lombardia - U.O. Laboratorio di Monza, Dipartimento di Milano	Daniela Daverio
ARPA Lombardia U.O. Laboratorio Dipartimento di Sondrio	Giacomina Moraschetti
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Macerata	Tristano Leoni

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
ARPA Marche - Dipartimento Prov.le di Ancona	Marco Bruciati
ARPA Piemonte Polo Qualità delle Acque SS 08.03	Claudia Vanzetti
ARPA Puglia - Dipartimento di Bari - Servizio Laboratorio – U.O.S. Chimica Delle Acque	Francesca Ferrieri
ARPA Puglia - Dipartimento di Lecce - Servizio Laboratorio – U.O.S. Chimica Delle Acque	Filippo Sturdà
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 Nuoro Servizio attività laboratoristiche	Anna Mariqa Piroddi – Giorgio Farina
ARPAS Dipartimento Provinciale di Carbonia-Iglesias Servizio attività laboratoristiche	Maria Cossu
ARPAS Dipartimento Provinciale di Sassari Servizio Attività Laboratoristiche	Pietro Caria
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Palermo	Filippo Pinio
ARPA Sicilia - Struttura Territoriale di Ragusa	Maria Lucia Antoci
ARPAT Settore Laboratorio Area Vasta Sud	Patrizia Bolletti
ARPAT Settore Laboratorio Area Vasta Costa	Paolo Altemura
ARPAT Settore Laboratorio Area Vasta Centro	Giorgio Croce
ARPA Valle D’Aosta - Laboratorio Area Contaminanti Organici, Alimenti e Cromatografia	Cristina Gibellino
ARTA Distretto Provinciale di L’Aquila - Laboratorio Chimico Ambientale	Maria Abbate

APPENDICE C

Prove di stabilità ISPRA RM047, ISPRA RM048 e ISPRA RM049

VALUTAZIONE DELLA STABILITA' A BREVE-MEDIO TERMINE

Le prove di stabilità nel breve-medio termine sono effettuate per un periodo di 72 giorni e alla temperatura di +4°C. La prova "isocrona" copre il trasporto (effettuato in condizioni refrigerate) 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 (-18 ±2°C) - gruppo di riferimento - e 5 unità riponendole a +4±3°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 +4±3°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 +4±3°C.
4. dopo 7 giorni raccogliere le unità che si trovano a -18±2°C e lasciare che raggiungano la temperatura ambiente, insieme alle unità poste a +4±3°C.

A conclusione della prova si avranno 3 gruppi di unità:

- gruppo A (T3): 5 unità mantenute a temperatura costante per 74 giorni.
- gruppo B (T2): 5 unità mantenute a temperatura costante per 49 giorni.
- gruppo C (T1): 5 unità mantenute a temperatura costante per 24 giorni.

Un quarto gruppo D (T0) comprende 5 unità mantenute a temperatura costante -18°C) per 74 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:

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

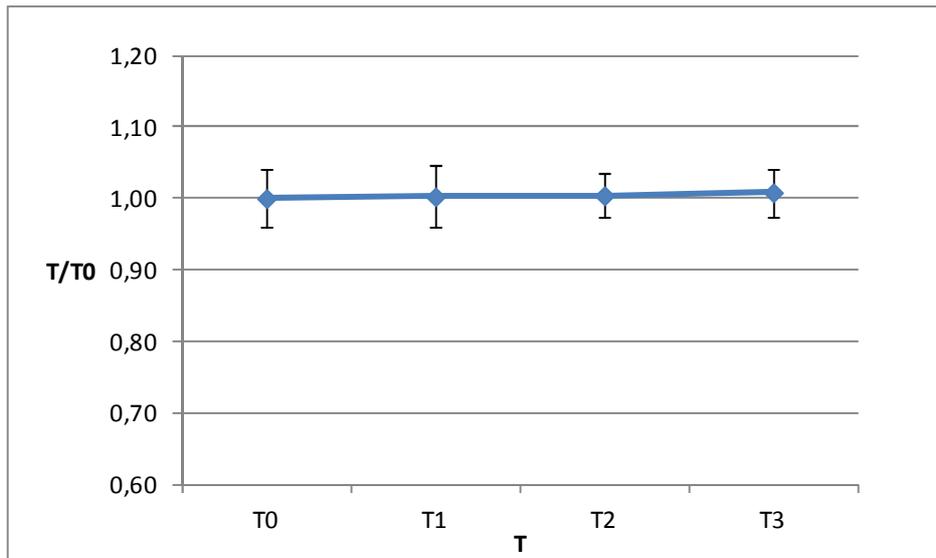
Dove X_i = tempo i-simo. La stima dell'intercetta è:

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

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.

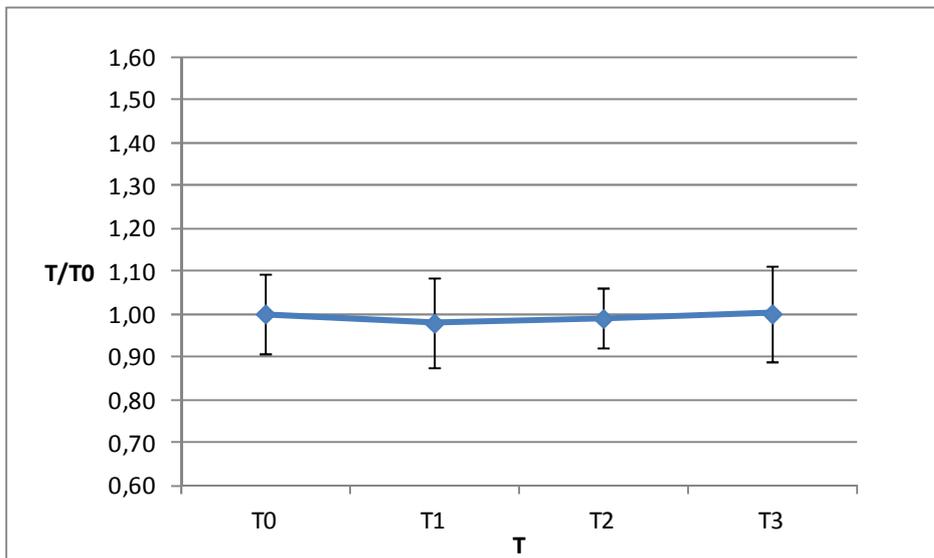
Atrazina – ISPRA RM047 (+4°C)



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

S(b1)	2,91465E-05
b1	0,000201091
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,12542
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

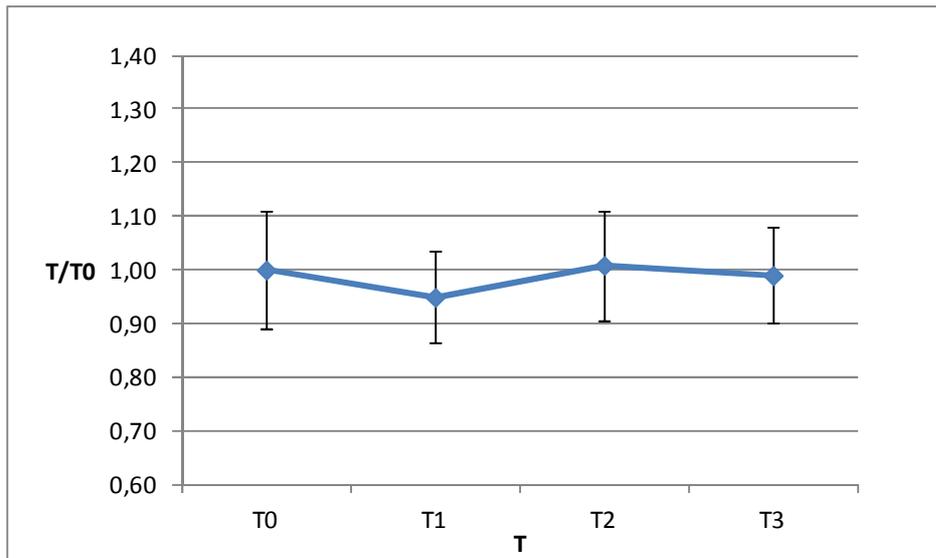
Benzo[a]Pirene – ISPRA RM047 (+4°C)



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

S(b1)	7,7451E-05
b1	1,70951E-05
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,33327
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

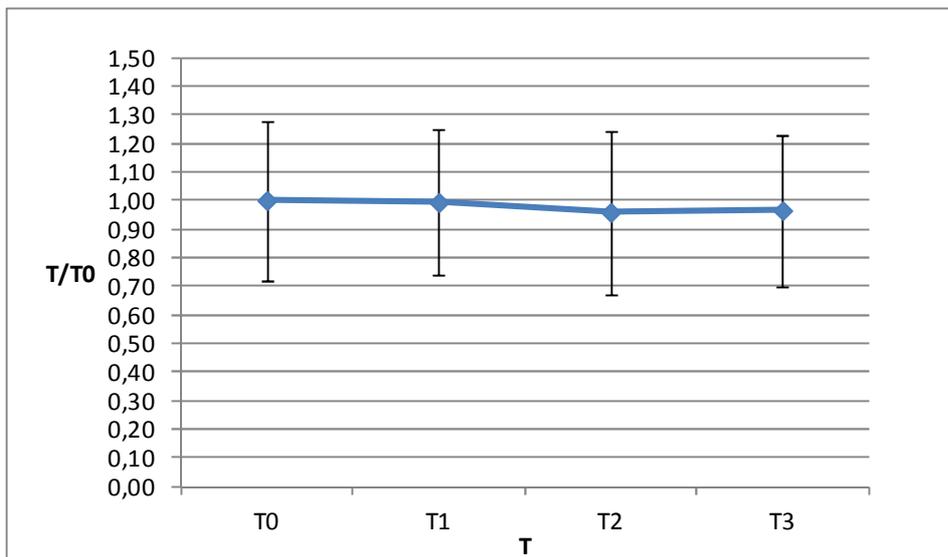
Clorpirifos – ISPRA RM047 (+4°C)



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

S(b1)	0,000720278
b1	0,000151364
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	3,09936
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

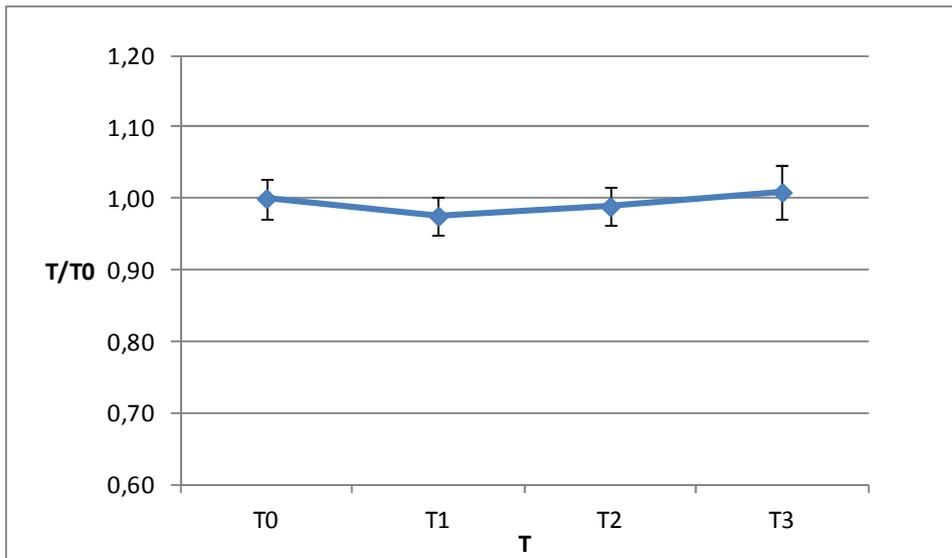
DEHP – ISPRA RM047 (+4°C)



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

S(b1)	0,000715401
b1	0,001920809
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	3,07837
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

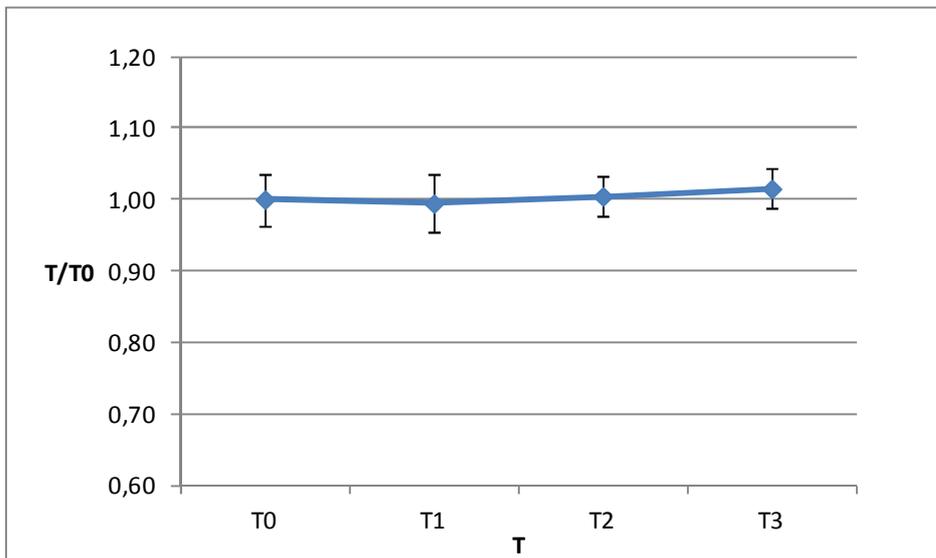
Fluorantene – ISPRA RM047 (+4°C)



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

S(b1)	0,000246244
b1	0,000135472
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	1,05959
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

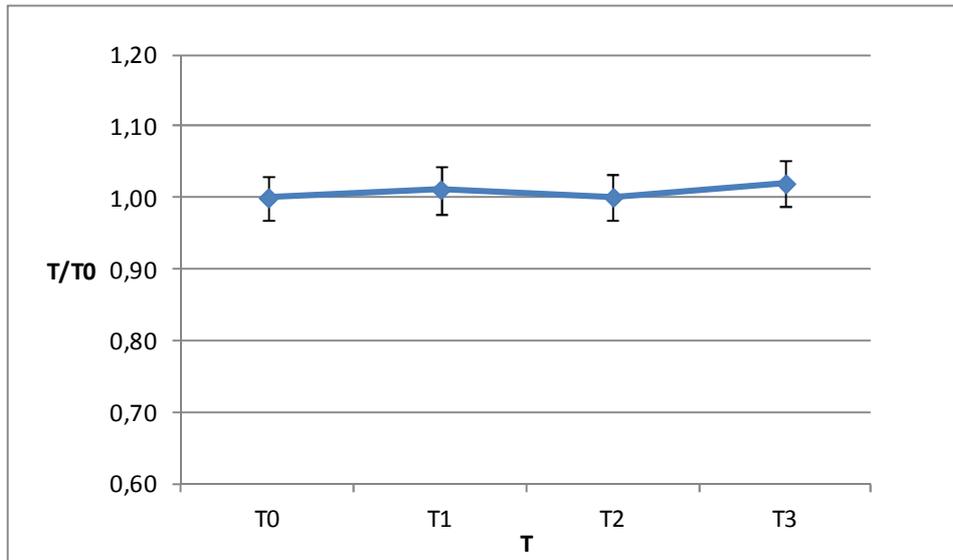
Simazina – ISPRA RM047 (+4°C)



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

S(b1)	0,000124151
b1	0,000250839
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,53422
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

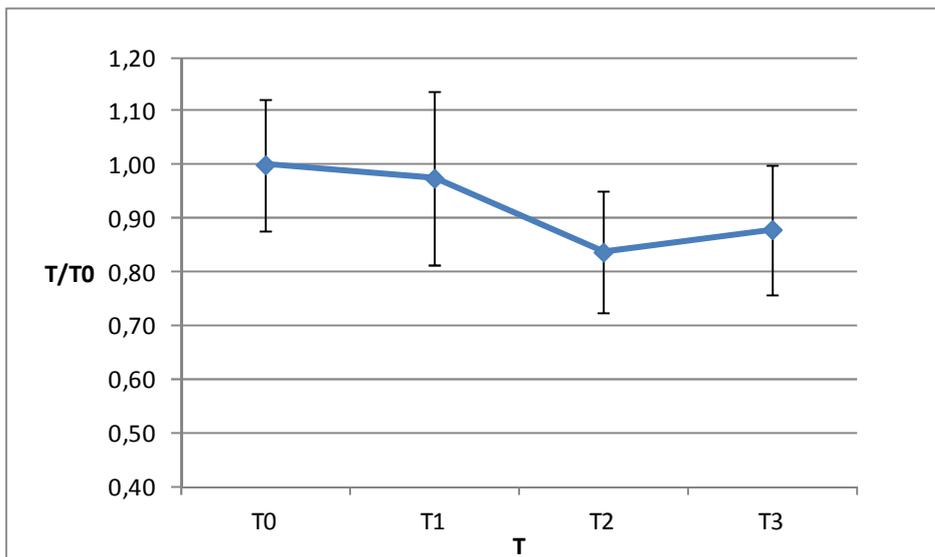
Atrazina – ISPRA RM048 (+4°C)



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

$S(b1)$	0,000371288
$ b1 $	0,000468356
$t(0,95;n-2)$	4.303
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	1,59765
$ b1 \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

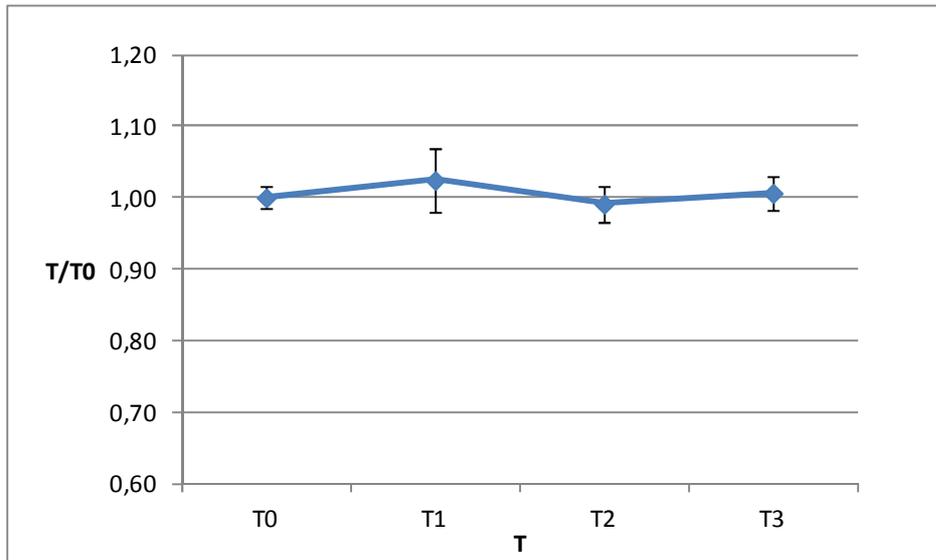
Benzo[a]Pirene – ISPRA RM048 (+4°C)



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

$S(b1)$	0,000216181
$ b1 $	0,000464614
$t(0,95;n-2)$	4.303
$t(0,95;n-2)*S(b1)$	0,93023
$ b1 \leq t(0,95;n-2)*S(b1)$	materiale stabile

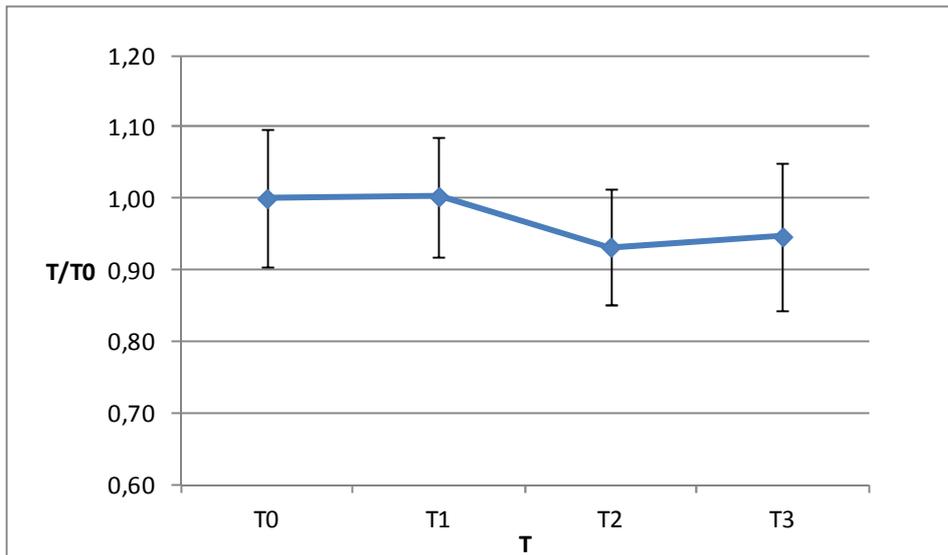
Clorpirifos – ISPRA RM048 (+4°C)



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

S(b1)	0,000353606
b1	6,96052E-05
t(0,95;n-2)	2,92
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00103
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

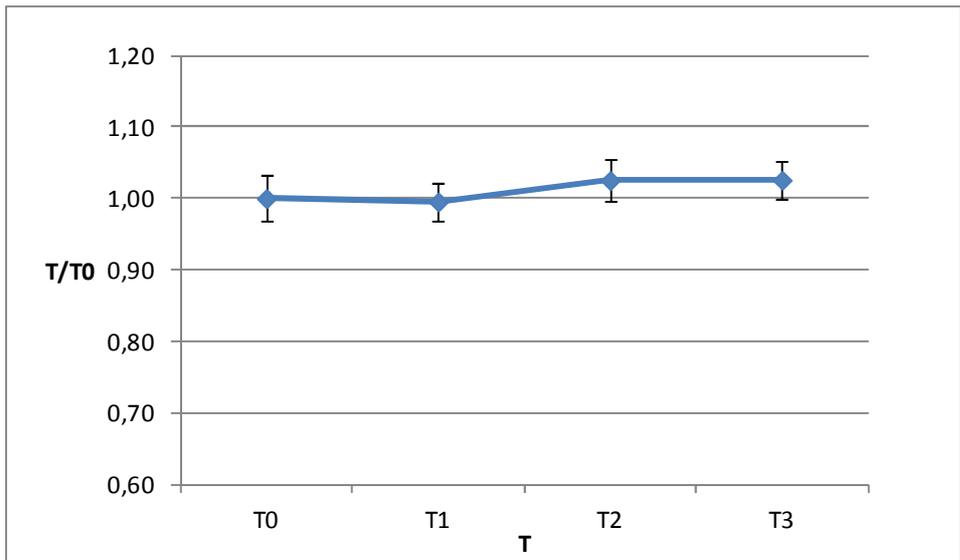
DEHP – ISPRA RM048 (+4°C)



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

S(b1)	0,001191694
b1	0,00243985
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	5,12786
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

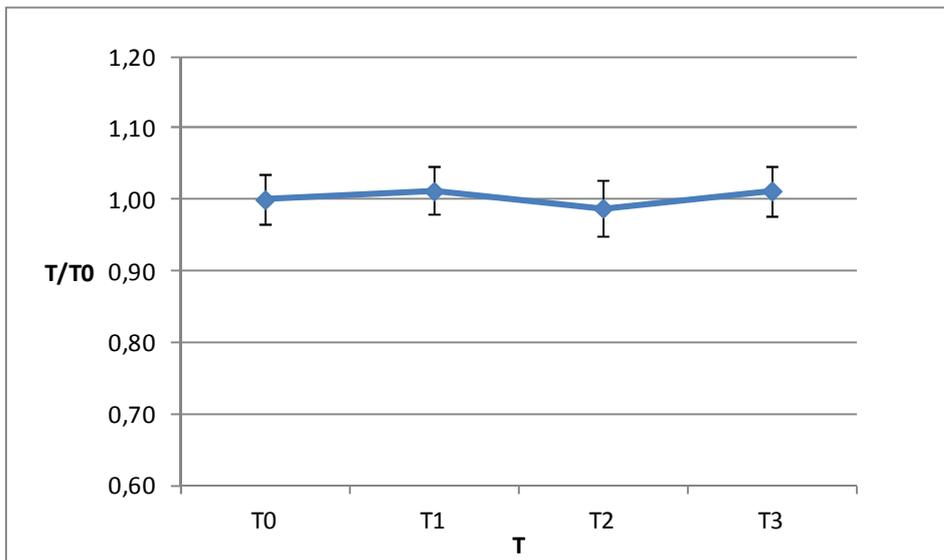
Fluorantene – ISPRA RM048 (+4°C)



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

S(b1)	0,000150358
b1	0,00035495
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,64699
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

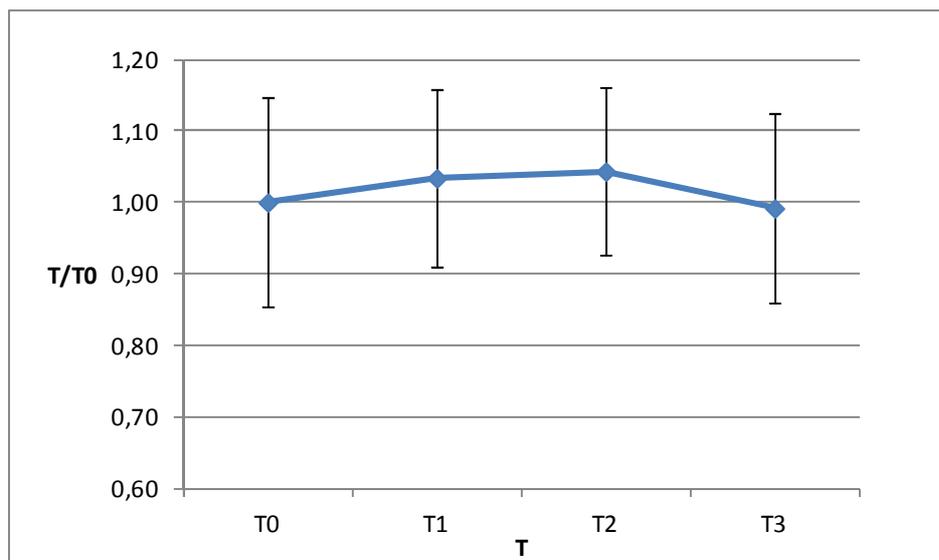
Simazina – ISPRA RM048 (+4°C)



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

S(b1)	0,000361358
b1	6,89899E-05
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	1,55492
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

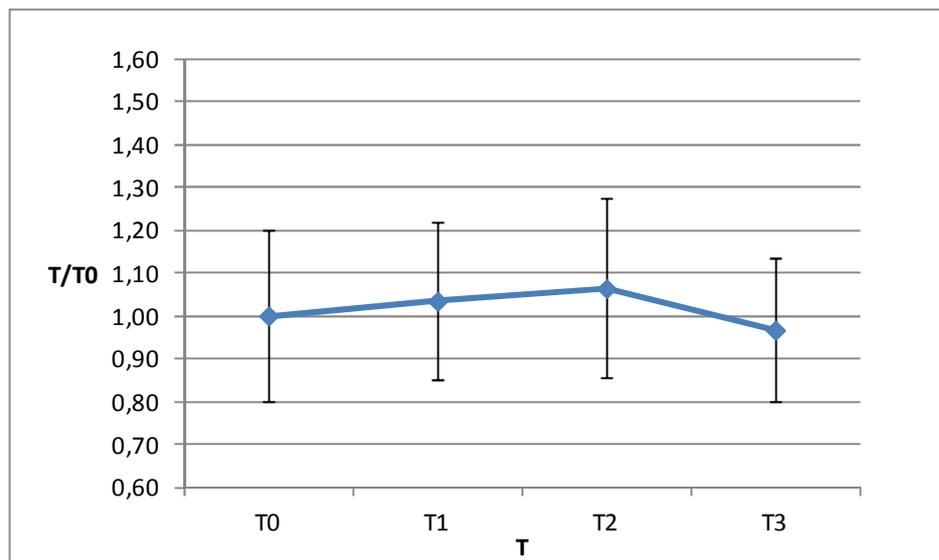
Atrazina – ISPRA RM049 (+4°C)



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

S(b1)	0,000471759
b1	5,82247E-05
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	2,02998
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

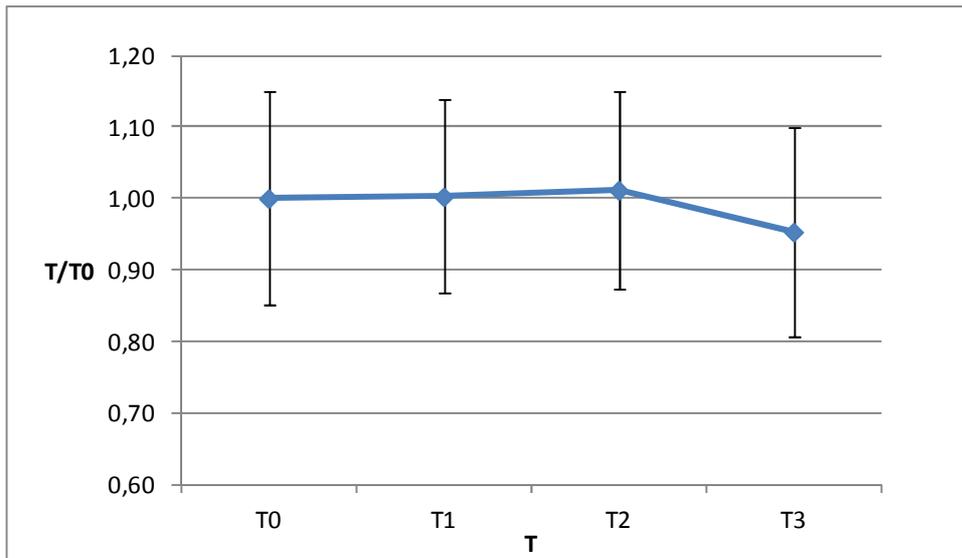
Benzo[a]Pirene – ISPRA RM049 (+4°C)



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

S(b1)	8,04082E-05
b1	2,61214E-05
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00023
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

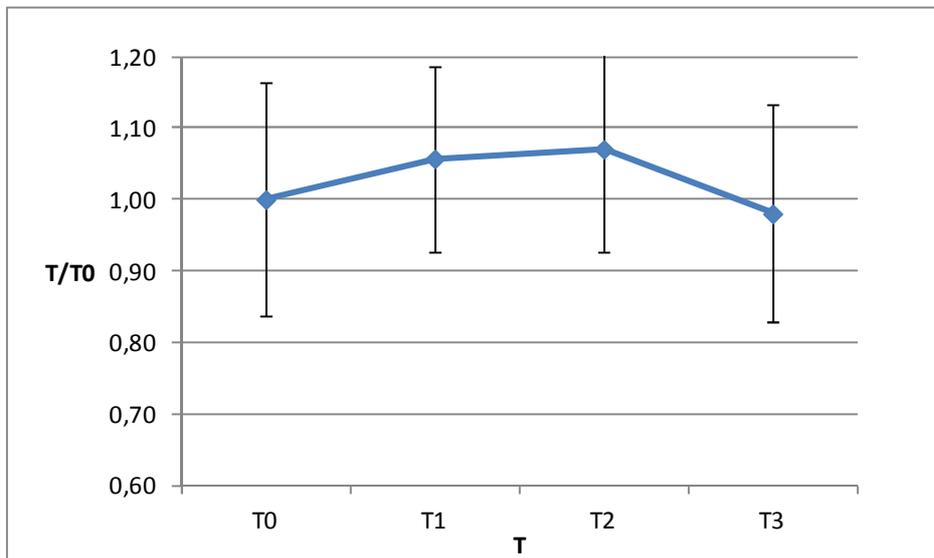
Clorpirifos – ISPRA RM049 (+4°C)



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

S(b1)	0,00019027
b1	0,000231559
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,81873
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

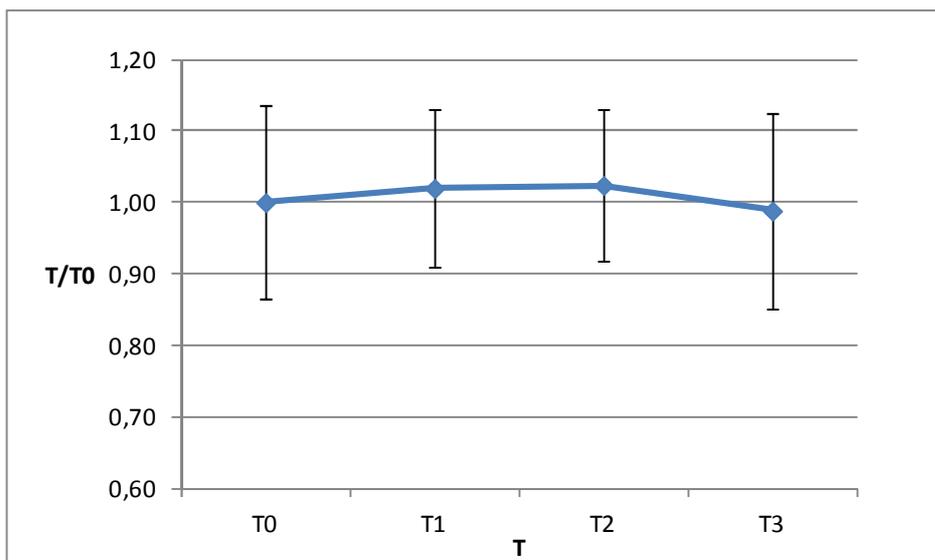
DEHP – ISPRA RM049 (+4°C)



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

S(b1)	0,000549074
b1	0,000114149
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	2,36267
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

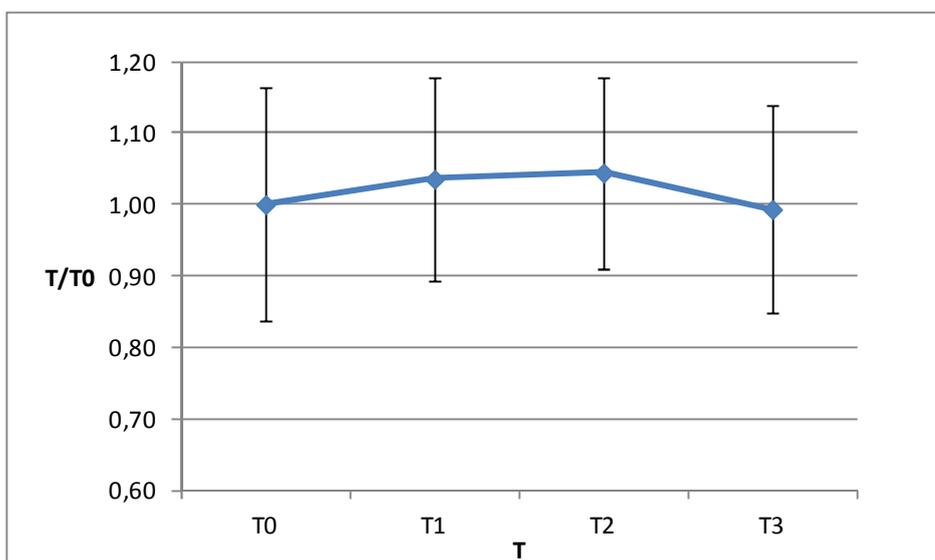
Fluorantene – ISPRA RM049 (+4°C)



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

S(b1)	0,000115411
b1	4,16621E-05
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	0,00034
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

Simazina – ISPRA RM049 (+4°C)



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

S(b1)	0,00025674
b1	2,44555E-05
t(0,95;n-2)	4.303
t(0,95;n-2)*S(b1)	1,10475
b1 ≤ t(0,95;n-2)*S(b1)	materiale stabile

APPENDICE D

Risultati delle misure dei laboratori ISPRA RM047, ISPRA RM048 e ISPRA RM049

APPENDICE D – Risultati delle misure dei laboratori, ISPRA RM047

Tabella D1 - Risultati dei laboratori, ISPRA RM047

LAB	Atrazina		Benzo[a]pirene		Clorpirifos		DEHP		Fluorantene		Simazina	
	µg L ⁻¹		µg L ⁻¹		µg L ⁻¹		µg L ⁻¹		µg L ⁻¹		µg L ⁻¹	
	Valore	U	Valore	U	Valore	Valore	Valore	U	Valore	U	Valore	U
1	1.07098	0.42839	0.0095	0.003812	0.0426	0.017052	2.97526	1.190104	0.01767	0.007068	0.81423	0.325692
2			0.0078	0.0007					0.0185	0.0047		
4	1.5	0.66	0.013	0.006	0.07	0.03			0.01	0.004	3.9	1.7
5	2.04	0.61	0.0125	0.005					0.021	0.01	1.778	0.533
6	1.2	0.54	0.0086	0.0041	0.061	0.027			0.029	0.014	0.95	0.43
7	1.542	0.678	0.0113	0.005	0.07	0.031	3.39	1.05	0.0212	0.0093	1.237	0.544
8			0.0107	0.0047					0.0162	0.0071		
9							3.052	1.343				
10			0.012	0.005					0.02	0.009		
11	1.144	0.5	0.0144	0.00318					0.02012	0.00443		
13	1.42	0.71			0.087	0.044					1.34	0.67
14			0.0166	0.0073			2.02	0.89	0.0228	0.01		
15			0.0119	0.0052			3.27	1.44	0.0193	0.0085		
16	0.96	0.19	0.025	0.007					0.028	0.008	1.01	0.2
17	1.09	0.49	0.008	0.003	0.121	0.05			0.049	0.02	1.15	0.07
18	1.3	0.57	0.0045	0.002	0.064	0.028			0.0092	0.004	1.09	0.48
19			0.0102	0.0045					0.0134	0.0059		
20	1.444	0.131	0.005	0.002	0.063	0.0151			0.015	0.006	1.355	0.121
21	1.66	0.67	0.013	0.006	0.081	0.035	2.86	1.18	0.018	0.008	1.38	0.57
22	0.675	0.03	0.0078	0.0016			2.25	0.67	<LOQ		0.725	0.28
24	3.3	0.3	0.0096	0.0002					0.0135	0.0001	2.49	0.2
25	0.94	0.12	0.009	0.003	0.05	0.05			0.013	0.001	0.84	0.16
26			0.011	0.0004					0.017	0.0008		
27	4.24	0.02			0.123	0.001					3.535	0.01
29	1.01	0.11	0.019	0.003	0.05	0.01	2.32	0.37	0.031	0.005	0.81	0.08
30	1.45	0.15	0.015	0.005	0.078	0.015			0.018	0.005	1.34	0.34
31	1.692	0.225	0.0152	0.0013	0.0691	0.0116			0.0183	0.0022	1.41	0.188
32	1.674	0.736			0.064	0.028	3.5	1.54			1.587	0.698
33			0.0098	0.00274			2.32		0.01825	0.00467		

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

Tabella D1 - Risultati dei laboratori, ISPRA RM047 (continua)

LAB	Atrazina		Benzo[a]pirene		Clorpirifos		DEHP		Fluorantene		Simazina	
	$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	
	Valore	U	Valore	U	Valore	Valore	Valore	U	Valore	U	Valore	U
34	1.62	0.7128	0.0071	0.003124	0.097	0.06111			0.0181	0.007964	1.2	0.756
35	1.46	0.088	0.0104	0.0033					0.0191	0.0025	1.278	0.081
36	2.925	1.3			0.086	0.038					2.396	1.1
37	1.57	0.52	0.0085	0.0037	0.105	0.042			0.0109	0.0048	1.54	0.51
38	1.54	0.67	0.014	0.006	0.086	0.037			0.045	0.02	1.35	0.59
40	1.668	0.73	0.0163	0.0072	0.11	0.048			0.039	0.0171	2.563	1.127

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 RM048

LAB	Atrazina		Benzo[a]pirene		Clorpirifos		DEHP		Fluorantene		Simazina	
	$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	
	Valore	U	Valore	U	Valore	Valore	Valore	U	Valore	U	Valore	U
1	1600.97	320.19	14.01	2.802	70.85	14.17	4328.21	865.642	25.15	5.03	1313.4	262.68
2												
4	1357	597	16	7	64	28			18	8	1317	579
5	2471	741.3	13	5.8					22	9.9	2069	620.7
6	1405	421	15	4.5	47	14			<100		1059	318
7	1640.7	164	12.4	2.48	52	5	3629.6	1125.2	20.92	4.18	1340	134
8			10.09	4.44					14.57	6.41		
9							3500	927.3				
10			16.1	7.1					22.8	10		
11			19.72	8.68					23.56	10.37		
13	1693	846.5			94.7	47.35					1485	742.5
14			7.96	1.6			2695.6	134.8	13.01	2.6		
15			18.7	8.2			3966	1031	22.52	9.91		
16	1903	190	29	4					28	4	2151	215
17	1440	426	15	7	101.3	44.8	3874	991	95,6	42,7	1215	370
18	2487,2	1094,4	8,27	3,63	93,2	41			15,73	6,92	2190,8	963,9
19												
20												

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 RM048 (continua)

LAB	Atrazina		Benzo[a]pirene		Clorpirifos		DEHP		Fluorantene		Simazina	
	$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	
	Valore	U	Valore	U	Valore	Valore	Valore	U	Valore	U	Valore	U
21	2100	594	16.6	7.3	94.0	41.4	4257	1091	20.5	8.9	1867	531
22	1303.51	17.78	10.62	4.67			1687	22.05	23.05	10.14	1309	17.79
24	4275	297	12.5	0.16	123	14			17.17	1.11	2859	166
25	5324.16	0.05	10.2	0.5	246.29	0.08			12.1	0.2	4740.93	0.05
26			12.56	1.08					20.67	2.78		
27	5020	0.5			180	0.2					4026	0.5
29	1369	170	11	2	61	10	4164	683	20	3	1237	220
30	1590	160	17	5	91	18			19	6	1520	380
31	1578	221	12.1	1	50.2	8.4			19.1	2.3	1263	170
32	1494.33	478.19			86	37.84	1758.333	562.666			1203	384.96
33			9.059	0.545			3689.3		17.453	0.799		
34	2186	961.84	4.51	1.9844	127	80.01			41.74	18.3656	1320	831.6
35	1678	52	13.78	1.47					21.54	1.42	1428	45
36	3799	994			136	59					3111	839
37	1810	398	11.8	5.2	100	33			16.4	7.2	1710	379
38	1830	534	11.4	5.02	85	37			22.4	9.86	1635	485
40	1090	337	13.6	5.98	79	36			21.23	9.34	1430	425

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 RM049

LAB	Atrazina		Benzo[a]pirene		Clorpirifos		DEHP		Fluorantene		Simazina	
	$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	
	Valore	U	Valore	U	Valore	Valore	Valore	U	Valore	U	Valore	U
1	698.79	139.76	5.98	1.196	30.28	6.056	1995.54	399.108	10.69	2.138	554.38	110.876
2												
4	643	283	7	3	24	10			8	3.5	603	265
5	923	276.9	6	2.7					8	3.6	784	235.2
6	612	184	6.1	1.8							438	131

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

Tabella 4 – Risultati dei laboratori. ISPRA RM049 (continua)

LAB	Atrazina		Benzo[a]pirene		Clorpirifos		DEHP		Fluorantene		Simazina	
	$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	
	Valore	U	Valore	U	Valore	Valore	Valore	U	Valore	U	Valore	U
7	625	63	5.18	1.04	25	3	1507.5	467.3	8.21	1.64	530	53
8			4.21	1.85					6,61	2,57		
9							1372	418,6				
10			7,6	3,34					7,84	3,44		
11			10	4,4					9,65	4,25		
13	589	294,5			30,4	15,2					552	276
14			4,58	0,92			1200	60	5,41	1,08		
15			6	2,6			1682	498	9,13	4,02		
16	1112	111	12	2					12	2	1183	118
17	630	212	33	15	48	22	1625	473	5.6	2.6	523	181
18	1312.9	577.7	3.07	1.35	49.2	21.6			6	2.6	1122.5	493.9
19												
20												
21	850	272	7.2	3.1	38.7	17	1757	516	9	4	843	277
22	494.5	7.75	5.42	2.38			1374	18.52	14.02	6.17	474.7	7.51
24	1595	248	5.5	0.17	52.1	9			7.79	0.97	1090	164
25	2497.93	0.11	2.7	0.5	122.22	0.19			5.7	0.2	2197.96	0.16
26			5.69	0.12					10.48	0.76		
27	2826	0.5			105	0.2					1770	0.5
29	668	110	6	1	30	6	2190	389	10	1	561	101
30	704	70	5	2	36	7			9	3	620	160
31	675	95	4.86	0.4	20.6	3.5			7.9	0.9	552	73
32	632	202.24			45.333	19.947	856.667	274.133			521.667	166.933
33			6.543	0.393			1943.1		6.301	0.288		
34	1085	477.4	3.27	1.4388	38	23.94			6.71	2.9524	399	251.37
35	692	24	5.96	1.3					7.25	2.32	580	32
36	1655	491			63	27					1366	409
37	783	195	5.4	2.4	40	13			8	3.5	767	192
38	663	225	5.49	2.48	42	18			8.22	3.62	820	270
40	330	122	6.3	2.77	290	0.013			9.7	4.27	340	125

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 RM047 - Migliori stime per **ATRAZINA** 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

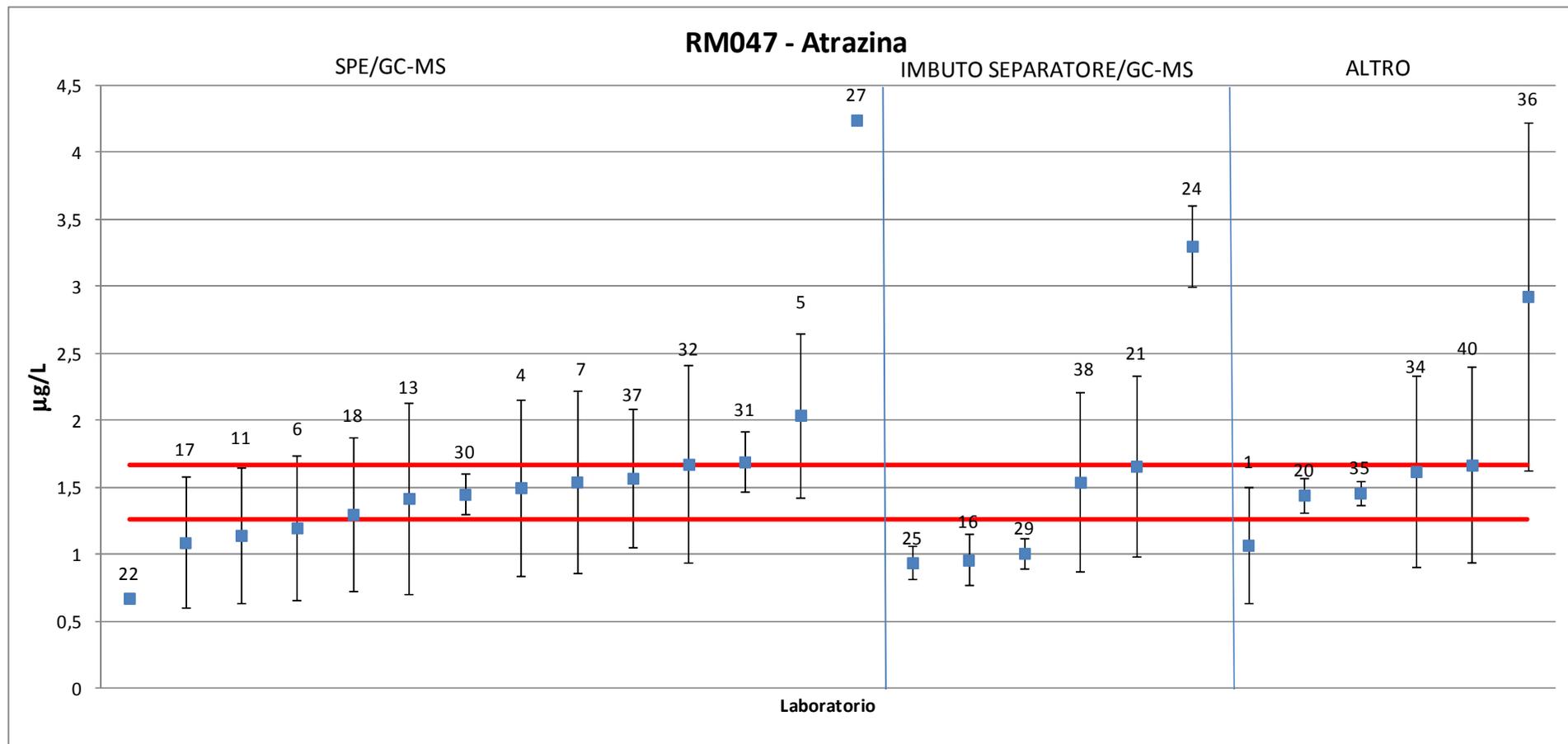


Figura E2 ISPRA RM047 - Migliori stime per **Benzo[a]pirene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

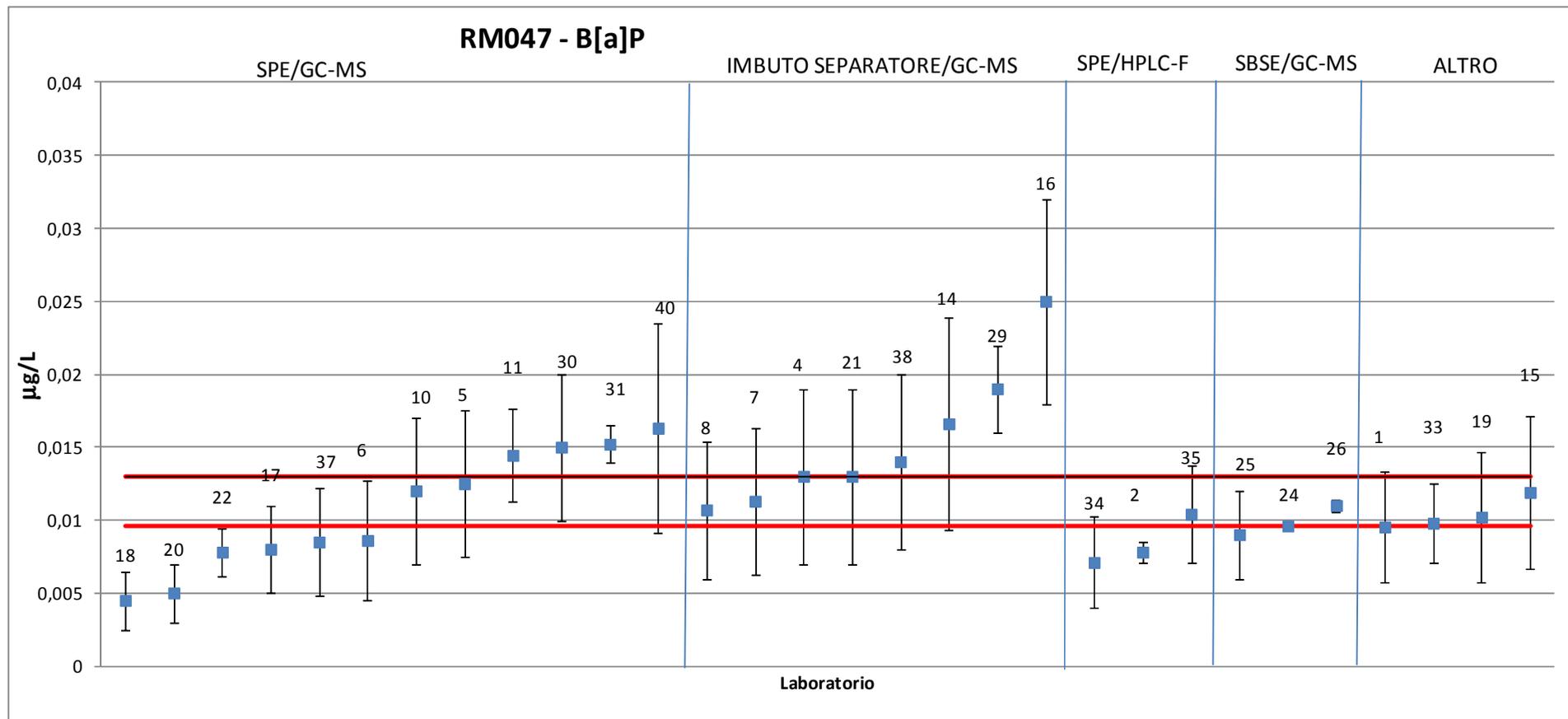


Figura E3 ISPRA RM047 - Migliori stime per **DEHP** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

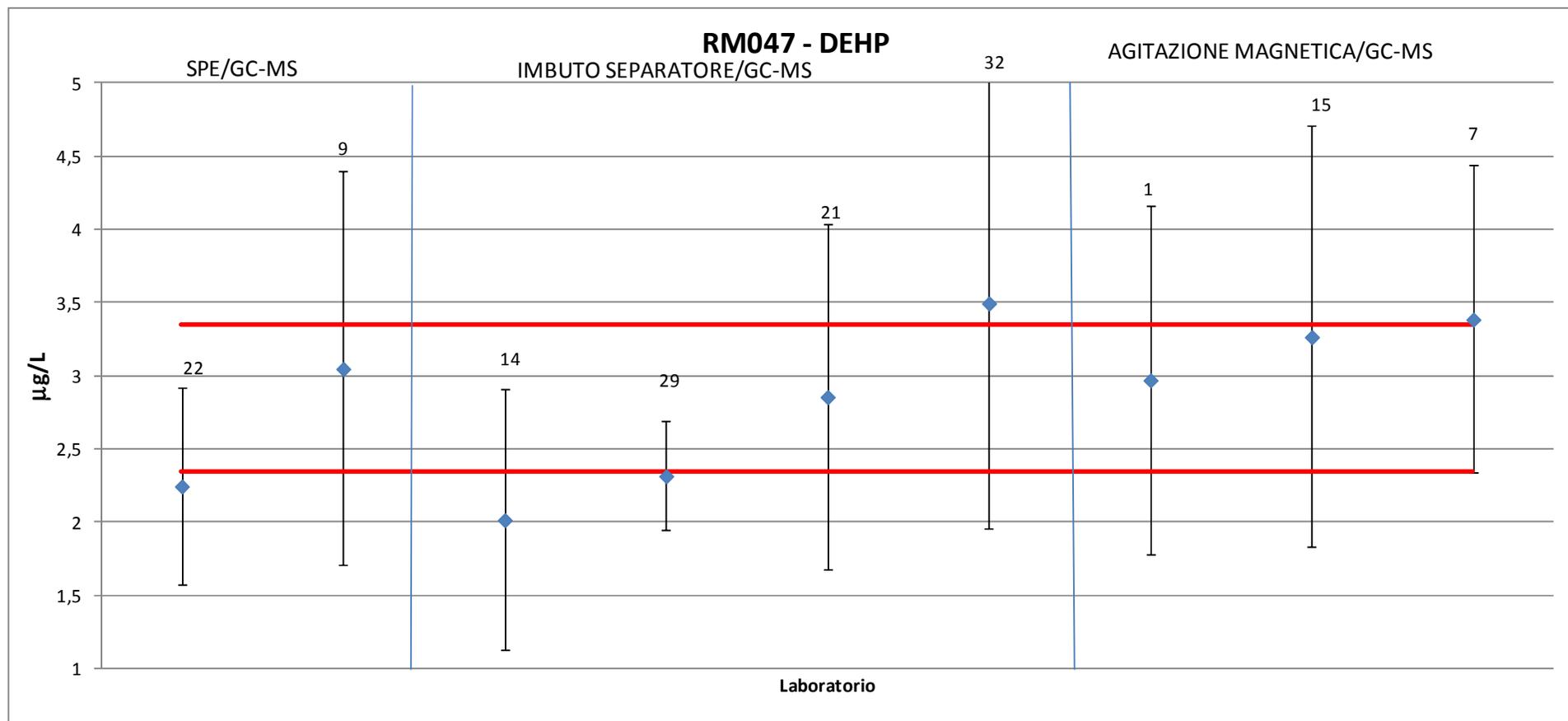


Figura E4 ISPRA RM047 - Migliori stime per **Fluorantene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

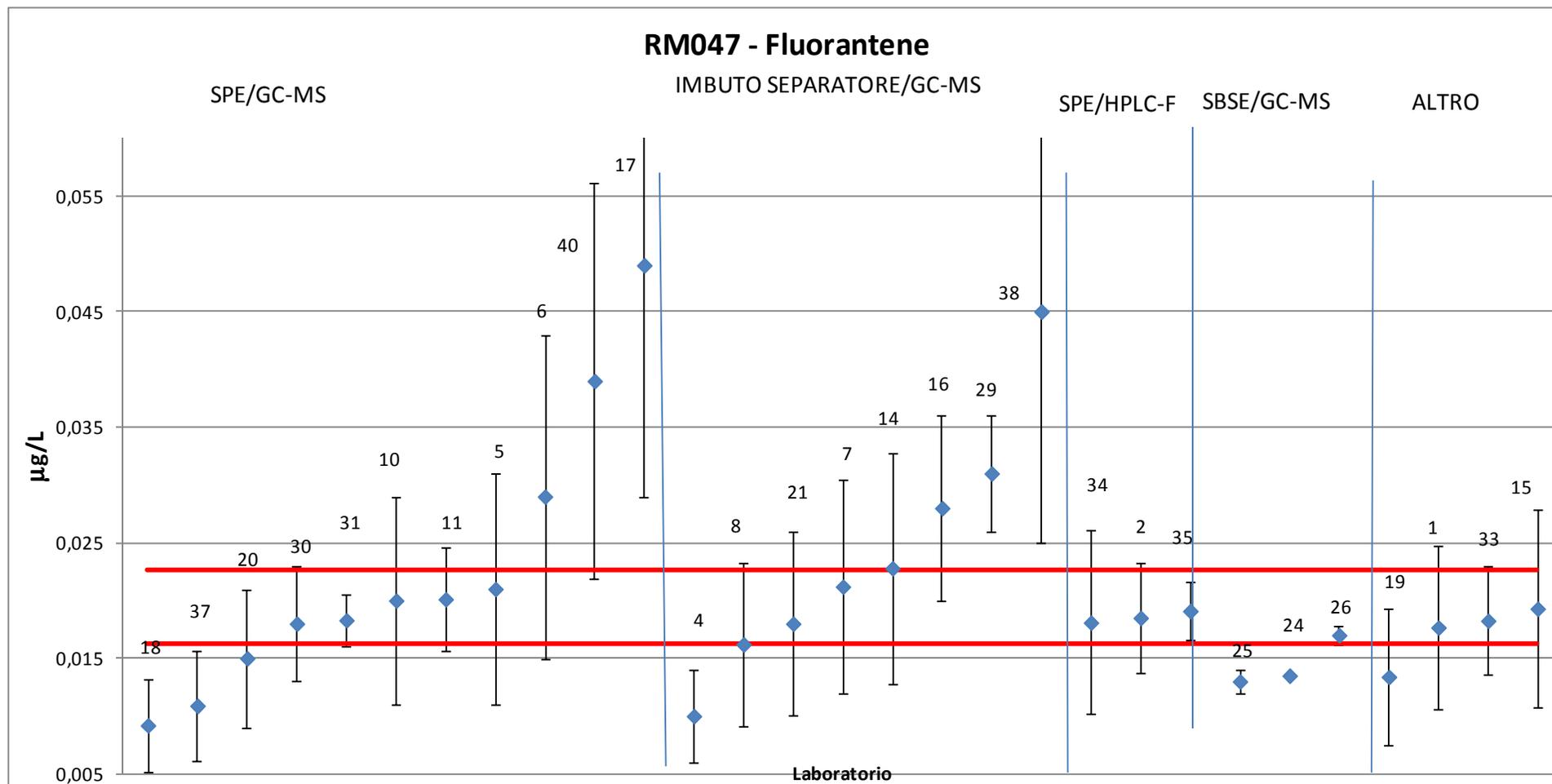


Figura E5 ISPRA RM047 - Migliori stime per **Clorpirifos** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

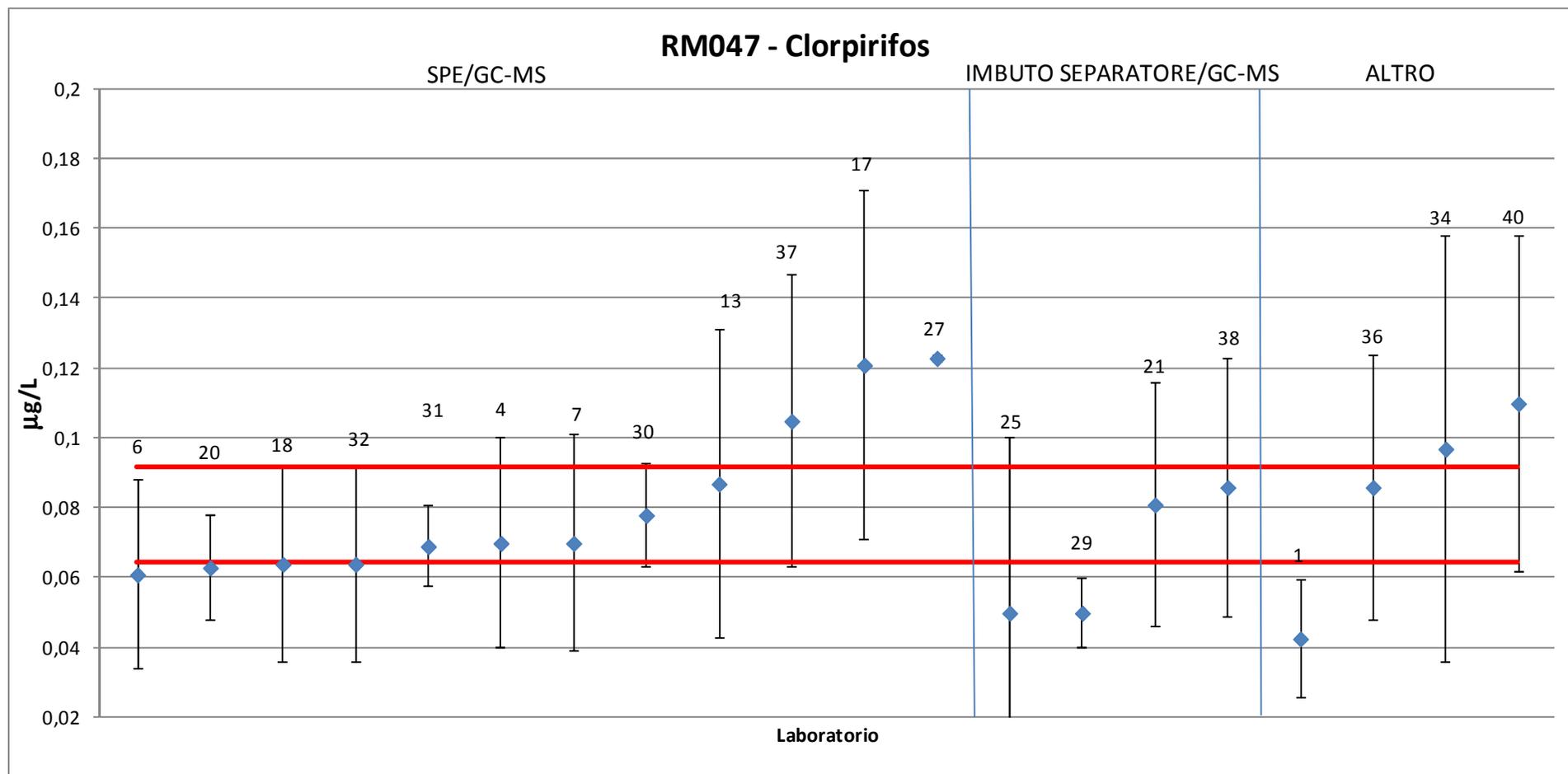
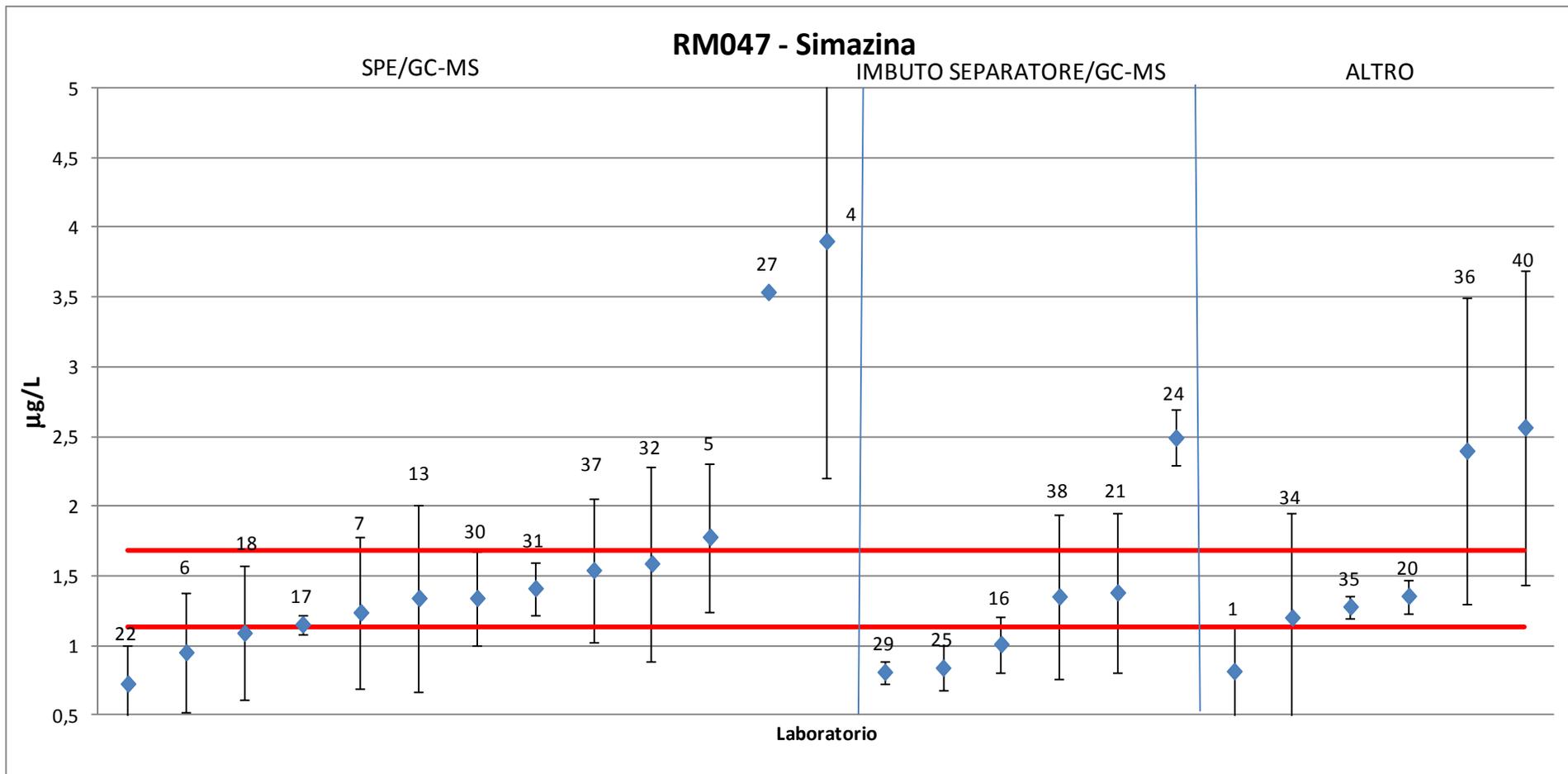


Figura E6 ISPRA RM047 - Migliori stime per **Simazina** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale.. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato



<

Figura E7 ISPRA RM048 - Migliori stime per **Atrazina** 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

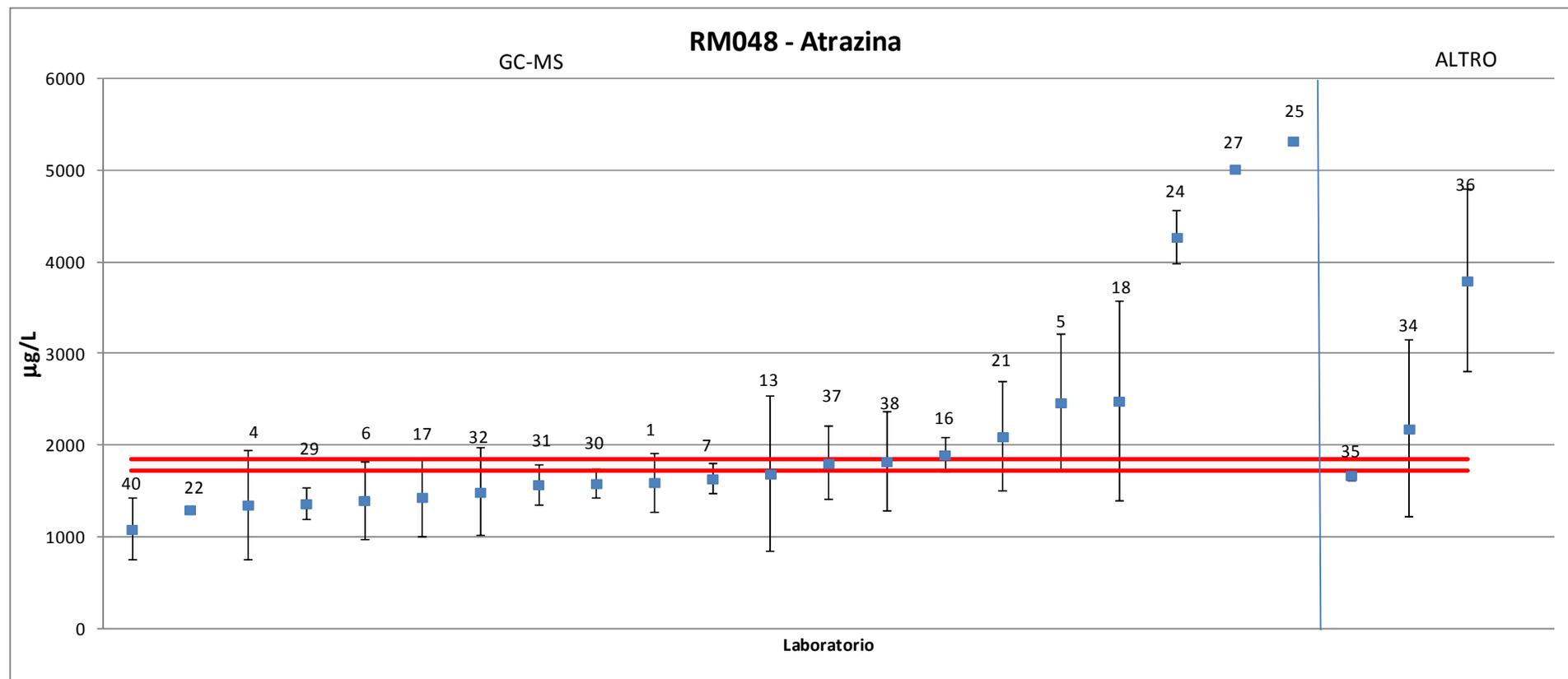


Figura E8 ISPRA RM048 - Migliori stime per **Benzo[a]pirene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

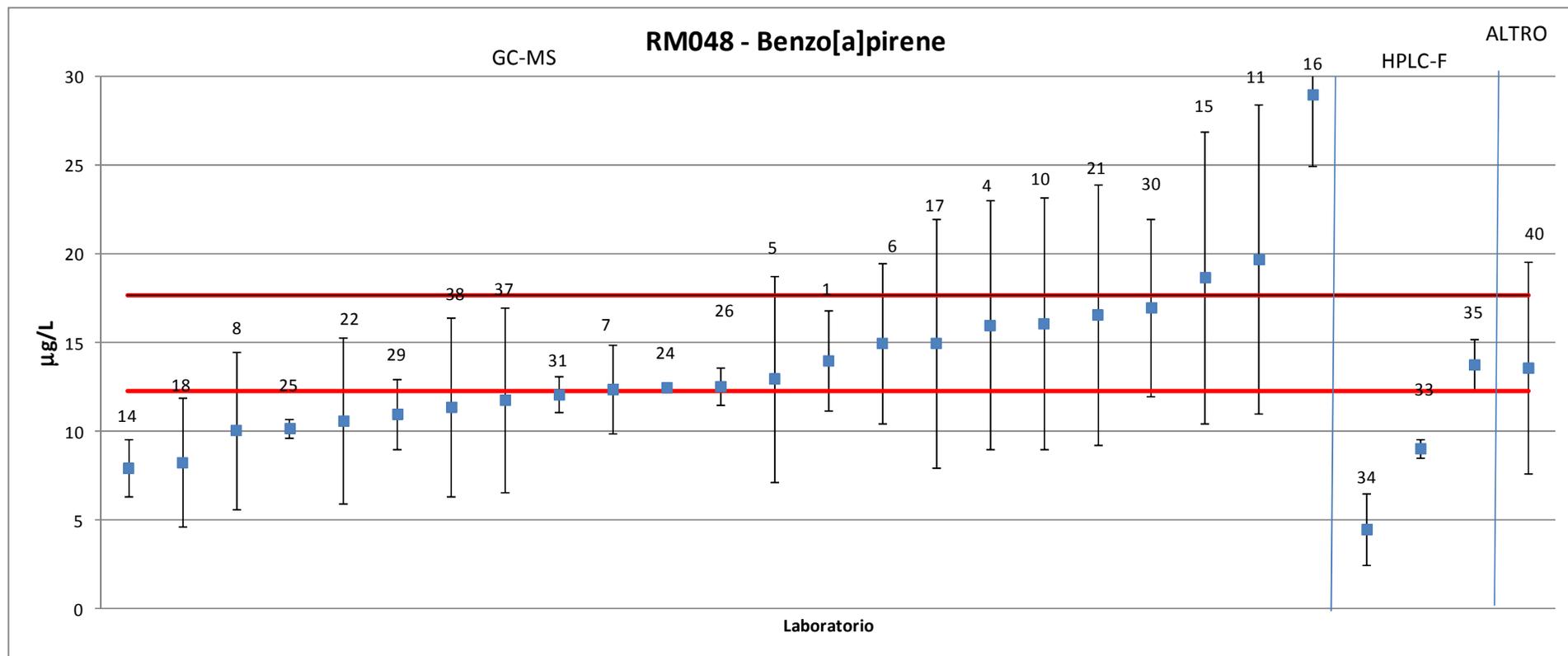


Figura E9 ISPRA RM048 - Migliori stime per **DEHP** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

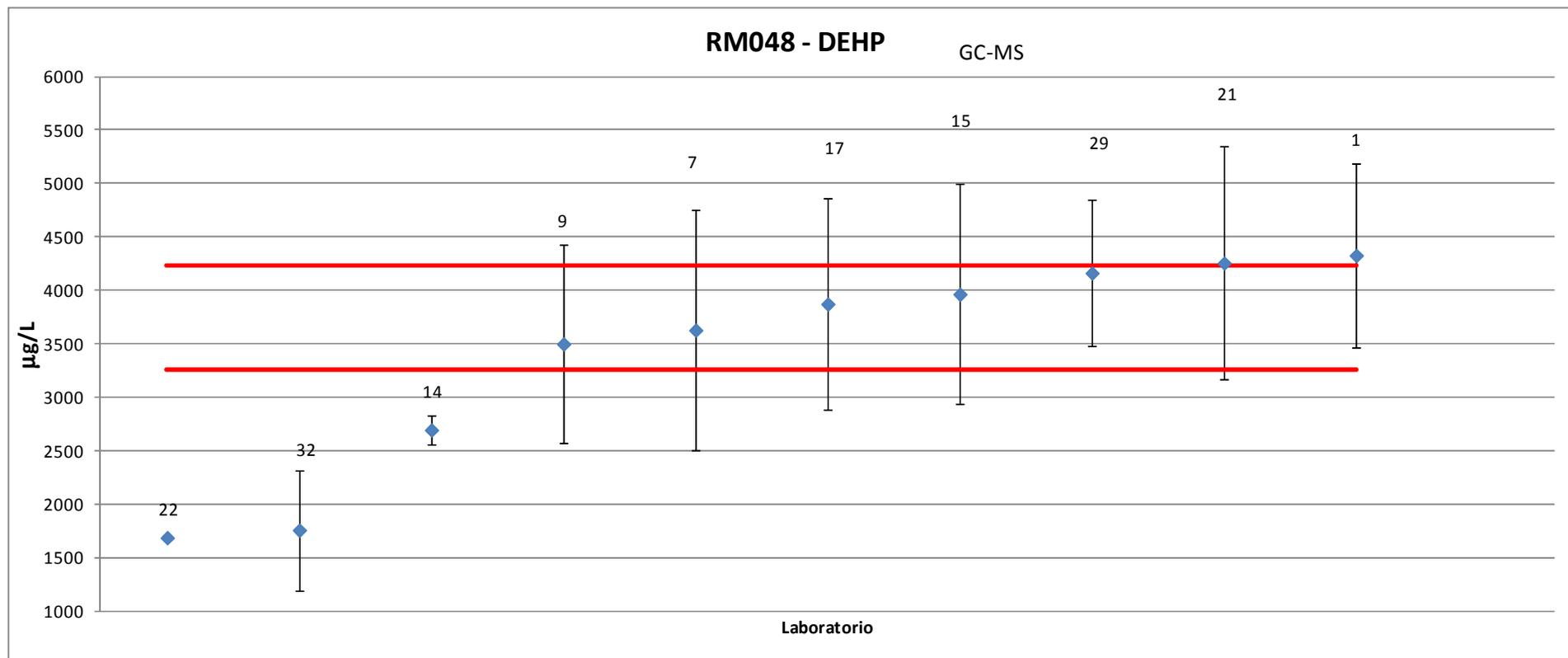


Figura E10 - ISPRA RM048 - Migliori stime per Fluorantene di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee rosse rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

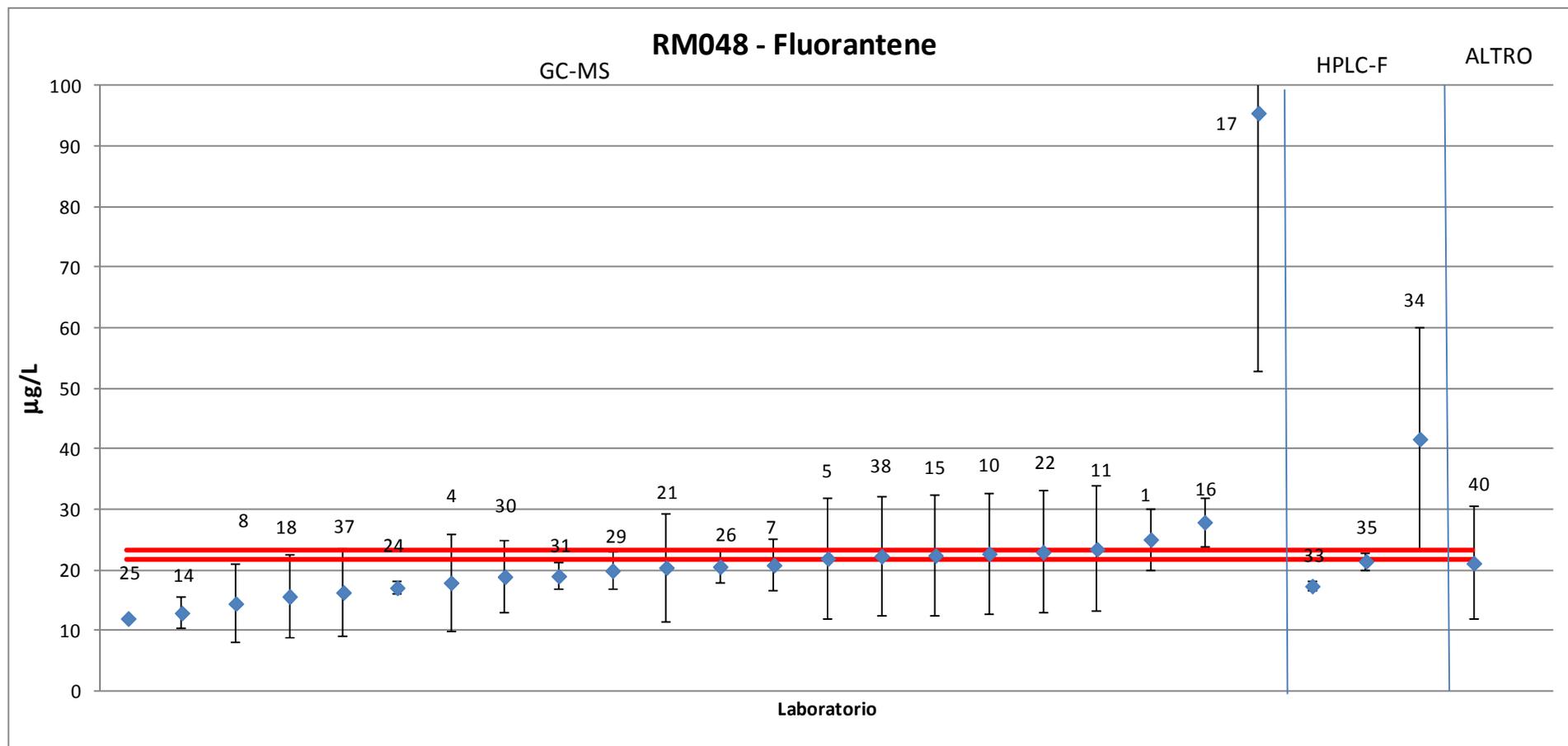


Figura E11 ISPRA RM048 - Migliori stime per **Clorpirifos** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

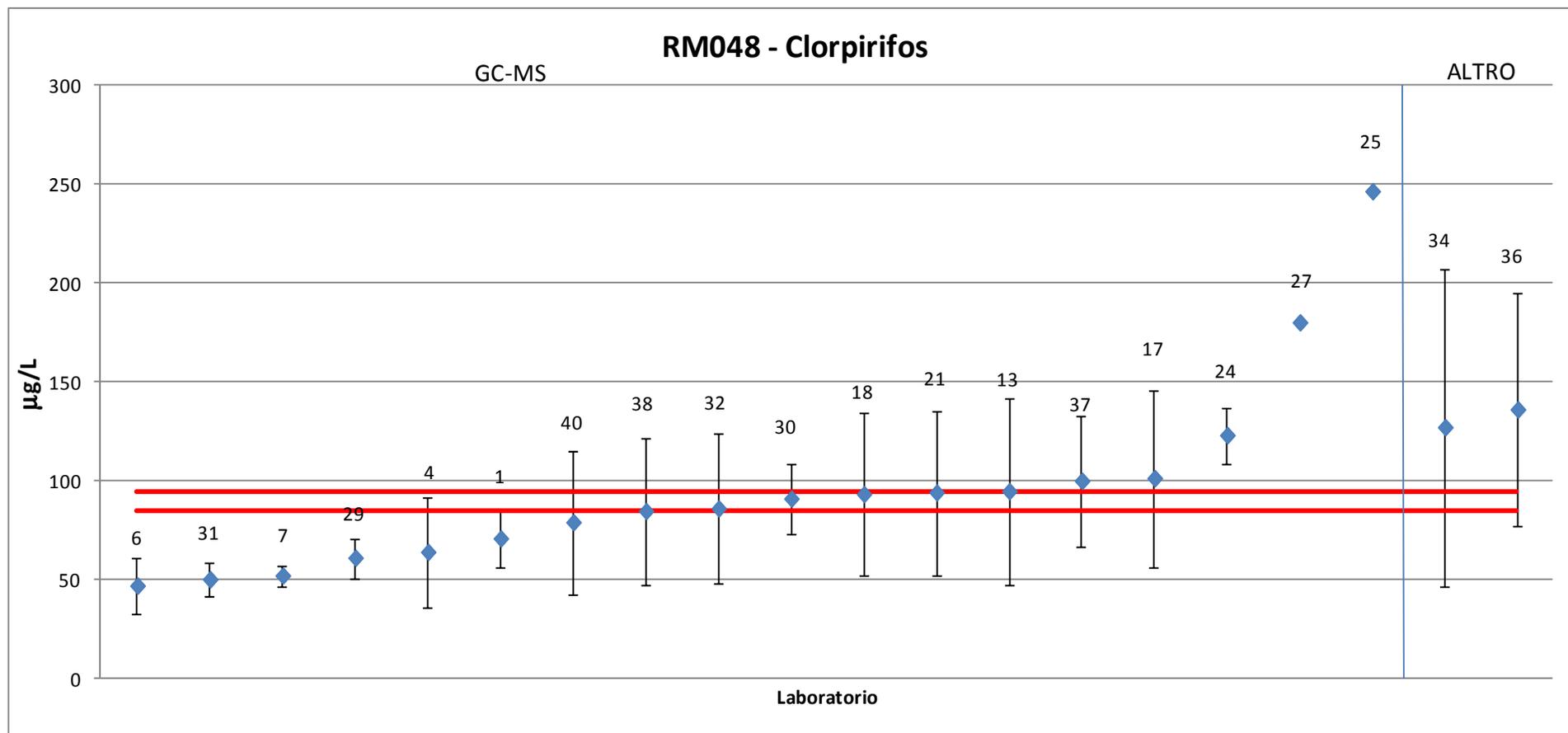


Figura E12 ISPRA RM048 - Migliori stime per **Simazina** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale.. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

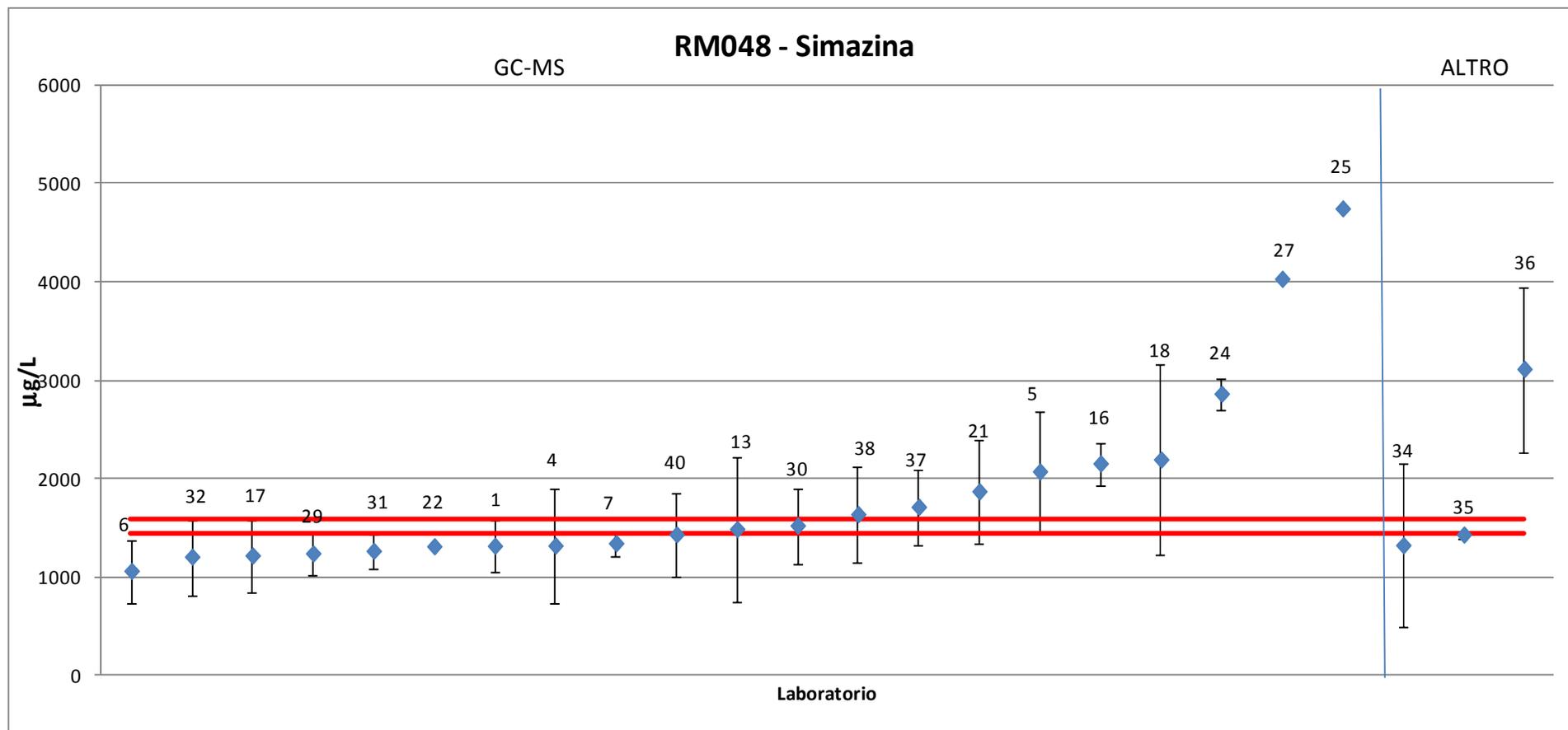


Figura E13 ISPRA RM049 - Migliori stime per **Atrazina** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

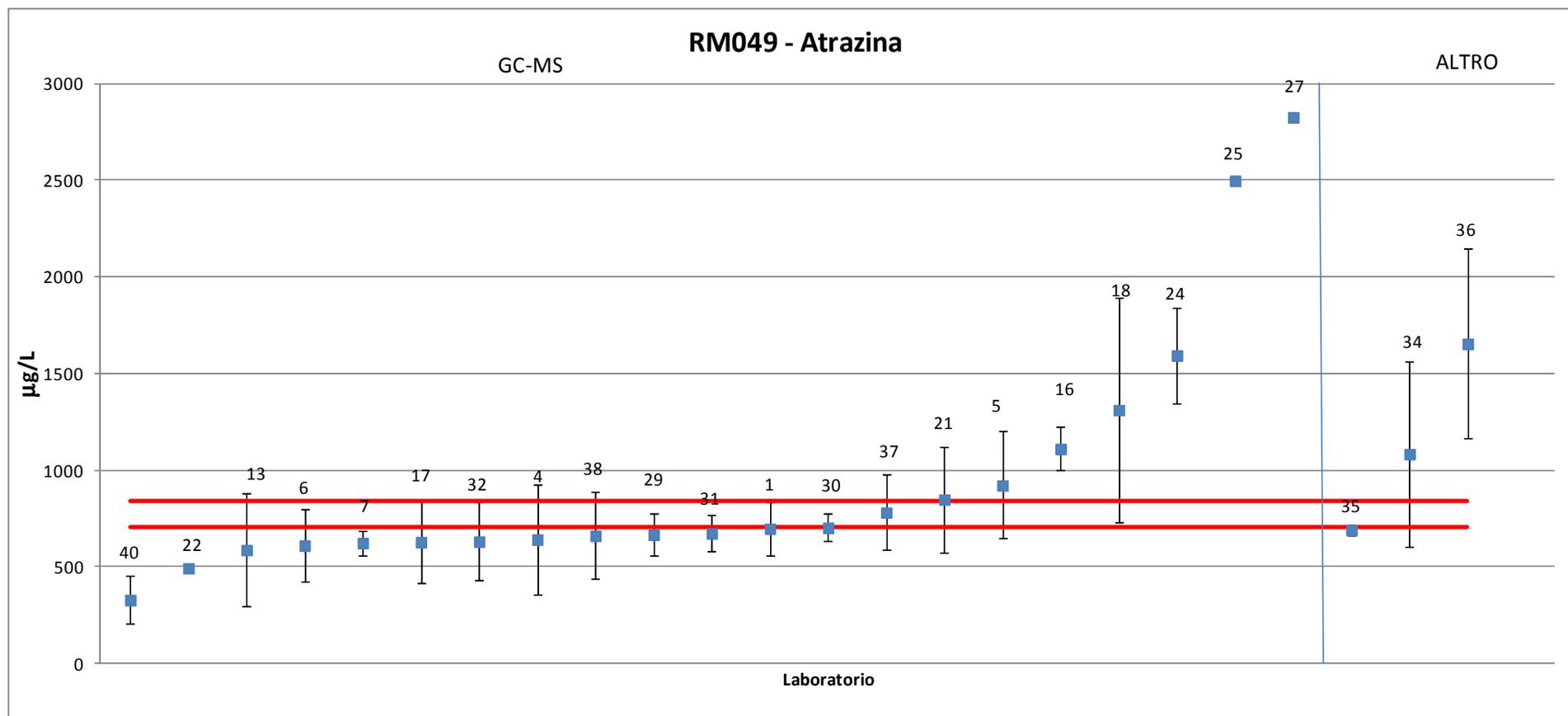


Figura E14 ISPRA RM049 - Migliori stime per **Benzo[a]pirene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di mineralizzazione analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

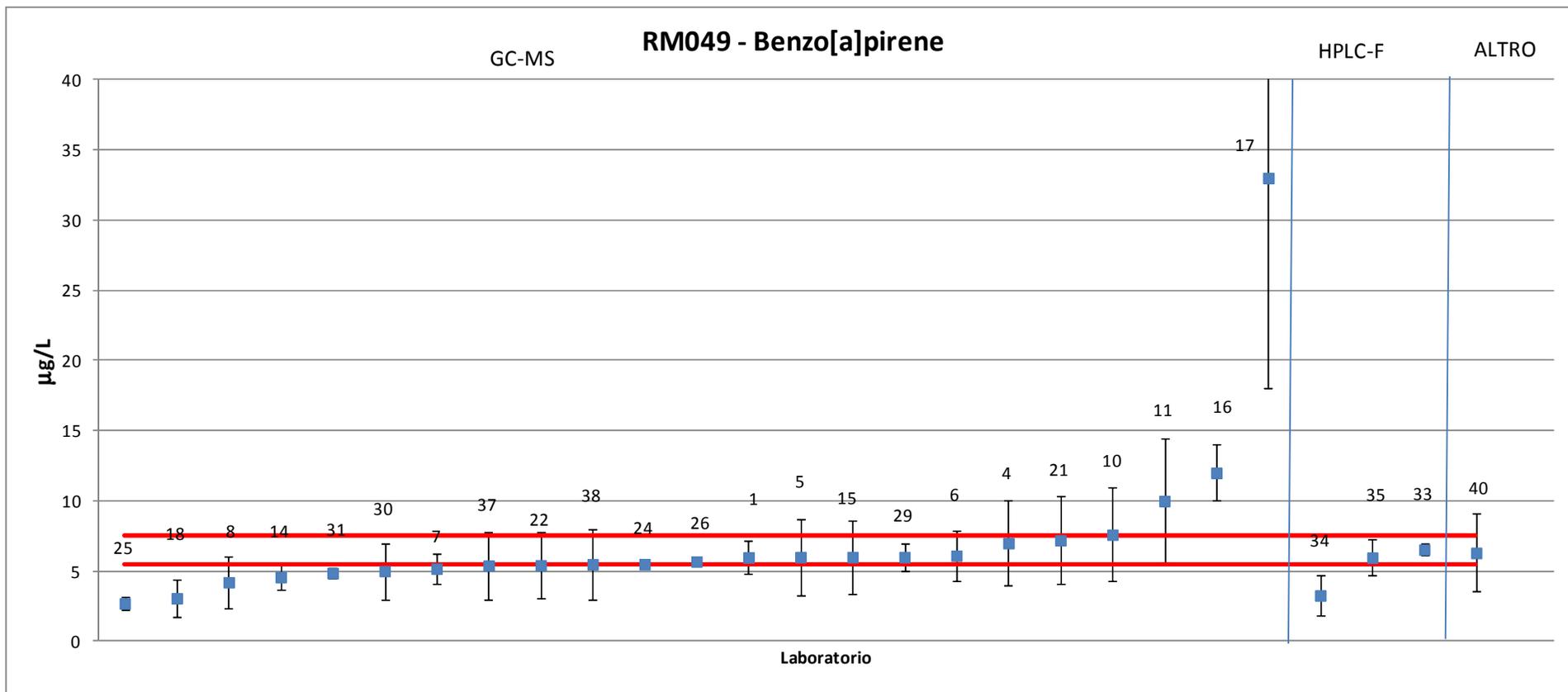


Figura E15 ISPRA RM049 - Migliori stime per **DEHP** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

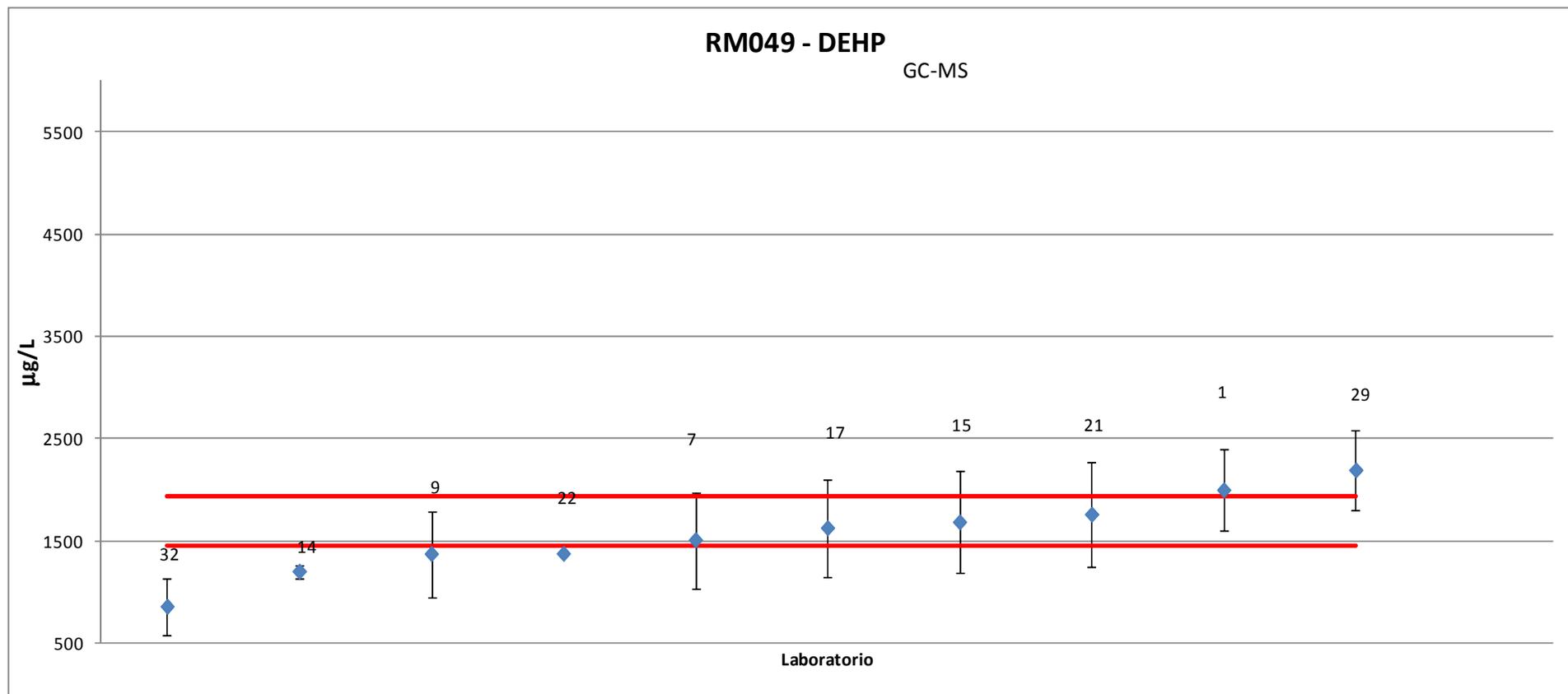


Figura E16 - ISPRA RM049 - Migliori stime per **Fluorantene** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

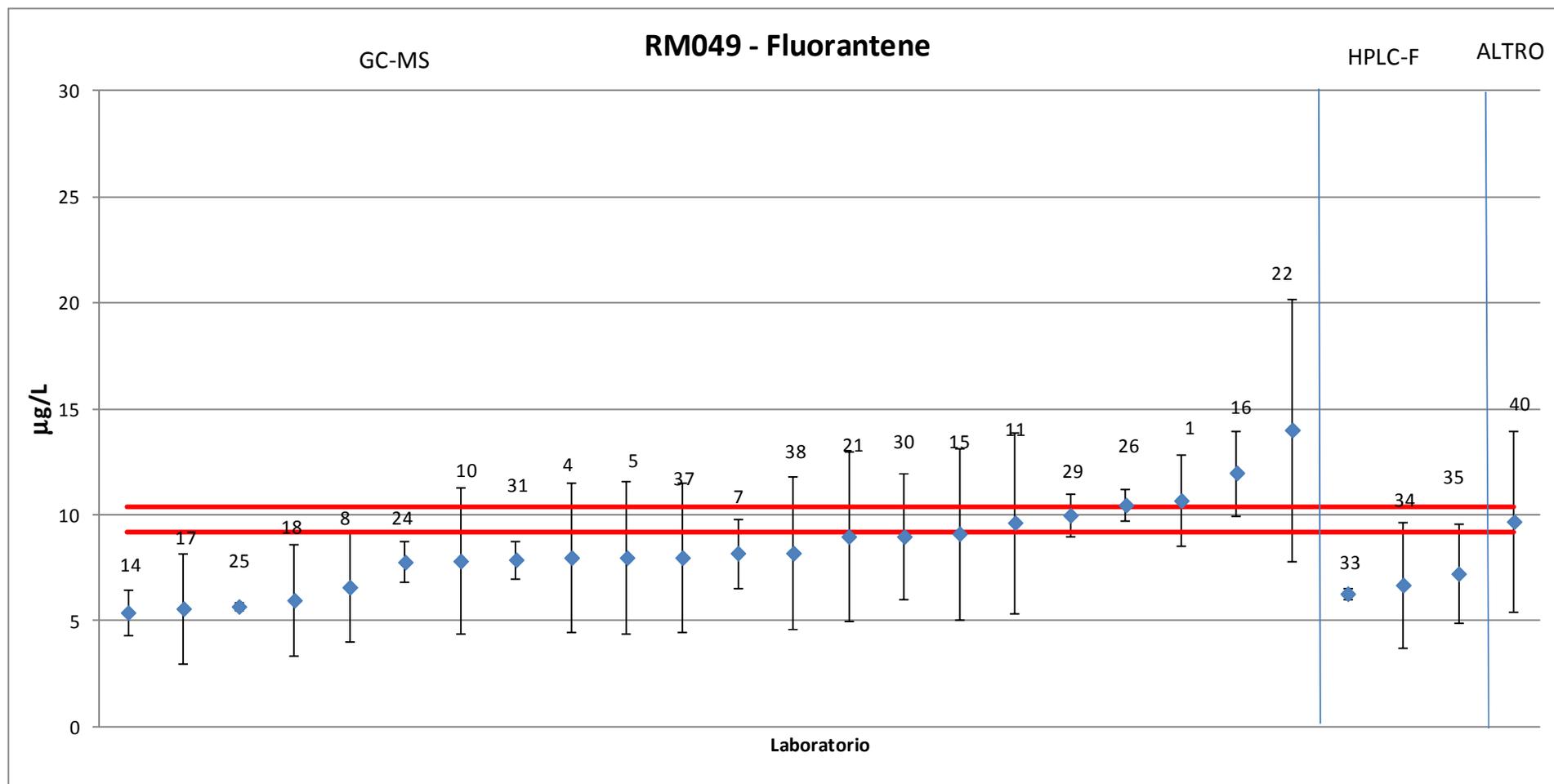


Figura E17 ISPRA RM049 - Migliori stime per Clorpirifos di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale. Le linee rosse rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

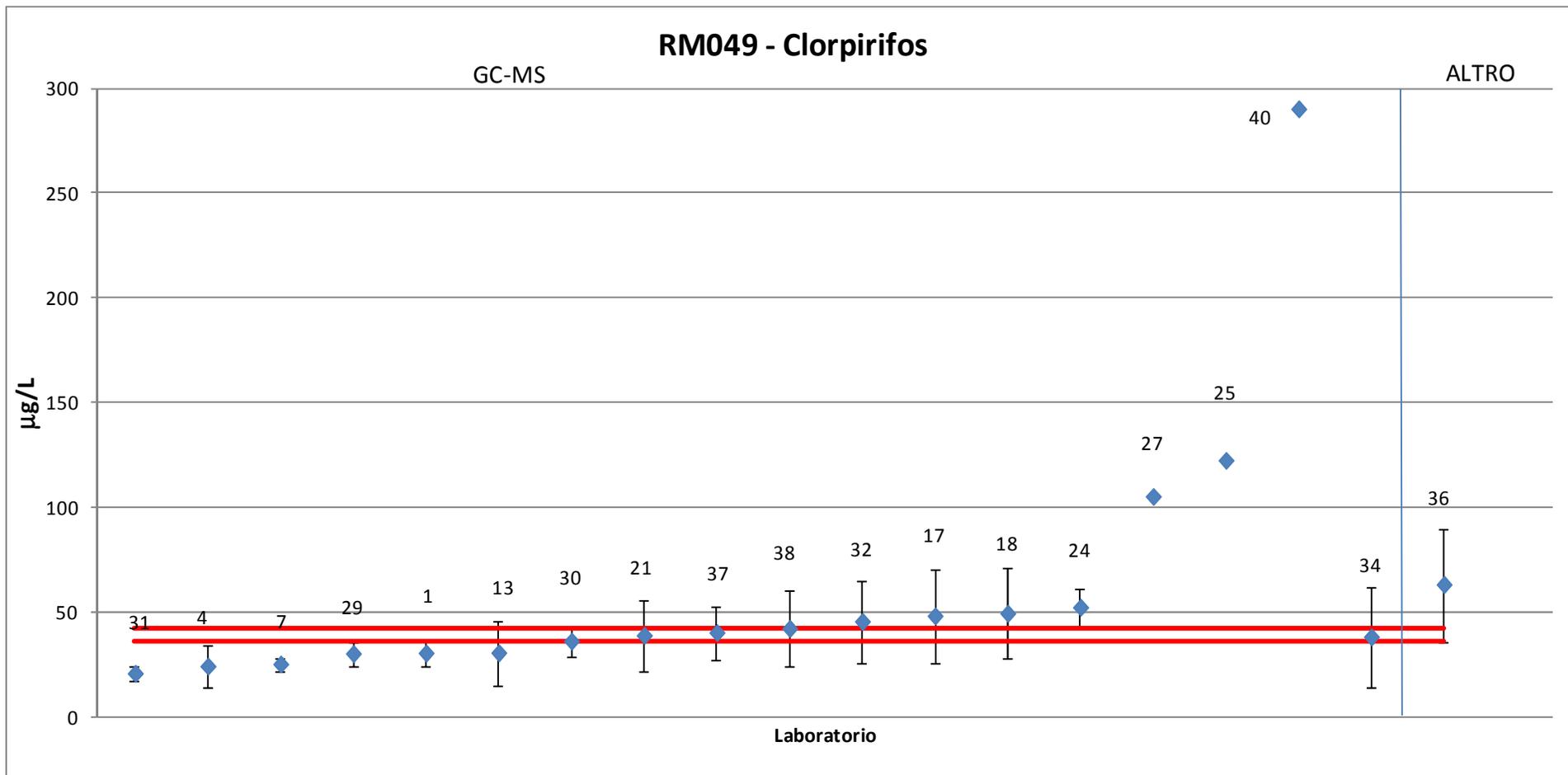


Figura E18 ISPRA RM049 - Migliori stime per **Simazina** di ciascun laboratorio ordinate per valore crescente e raggruppate per tecnica di analisi strumentale.. Le linee **rosse** rappresentano i limiti superiore e inferiore dell'incertezza estesa associata al valore assegnato

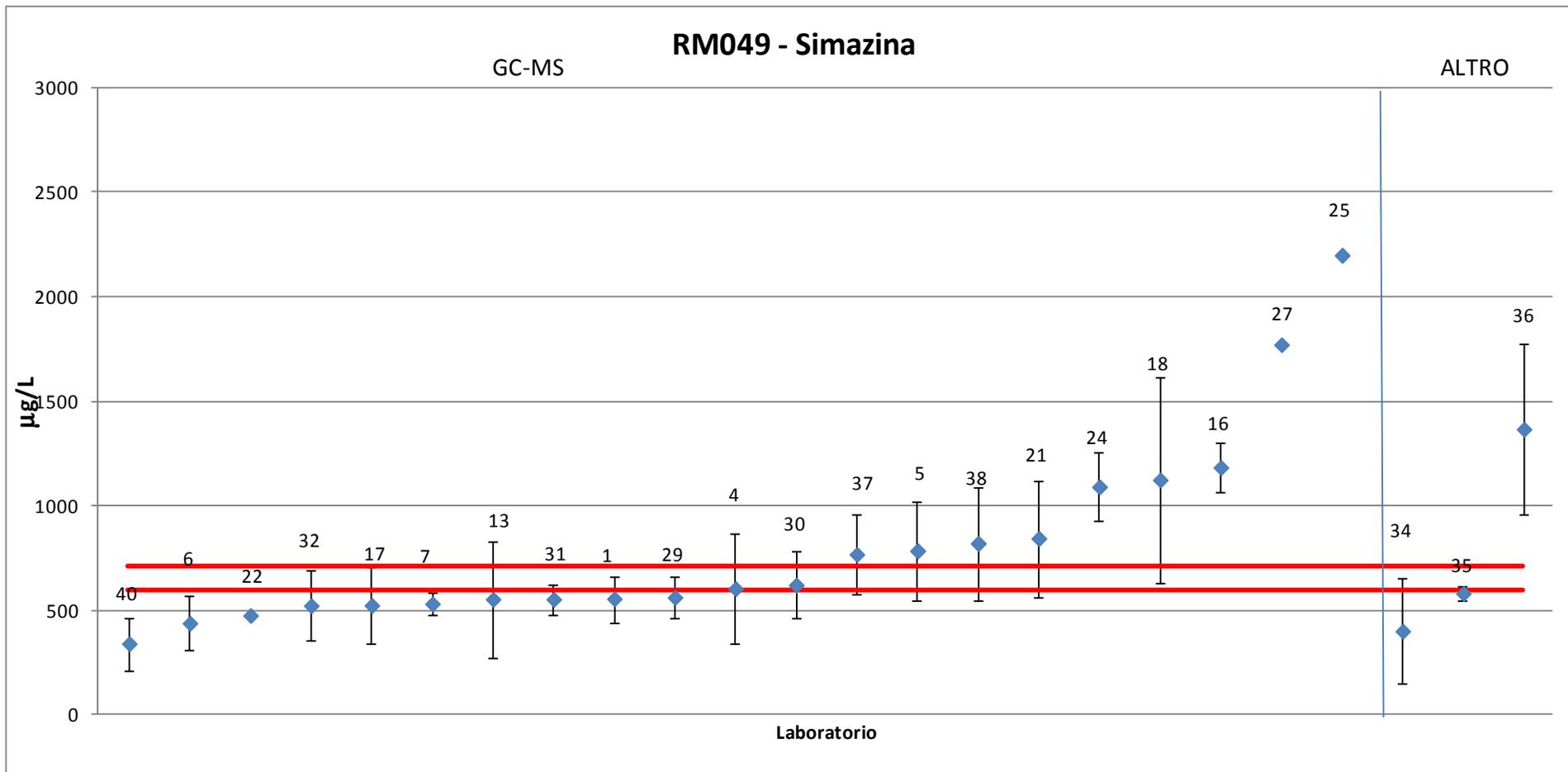


Figura E19. ISPRA RM047 – **Atrazina**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

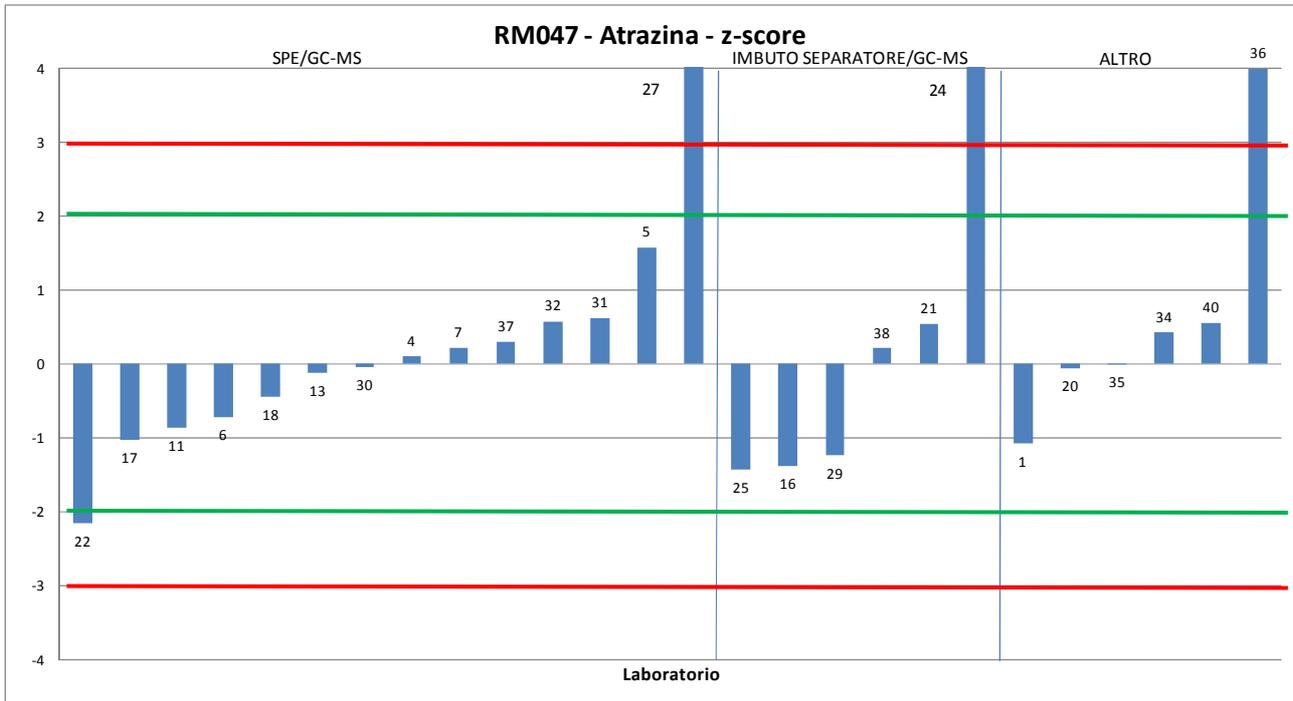


Figura E20. ISPRA RM047 – **Benzo[a]pirene**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

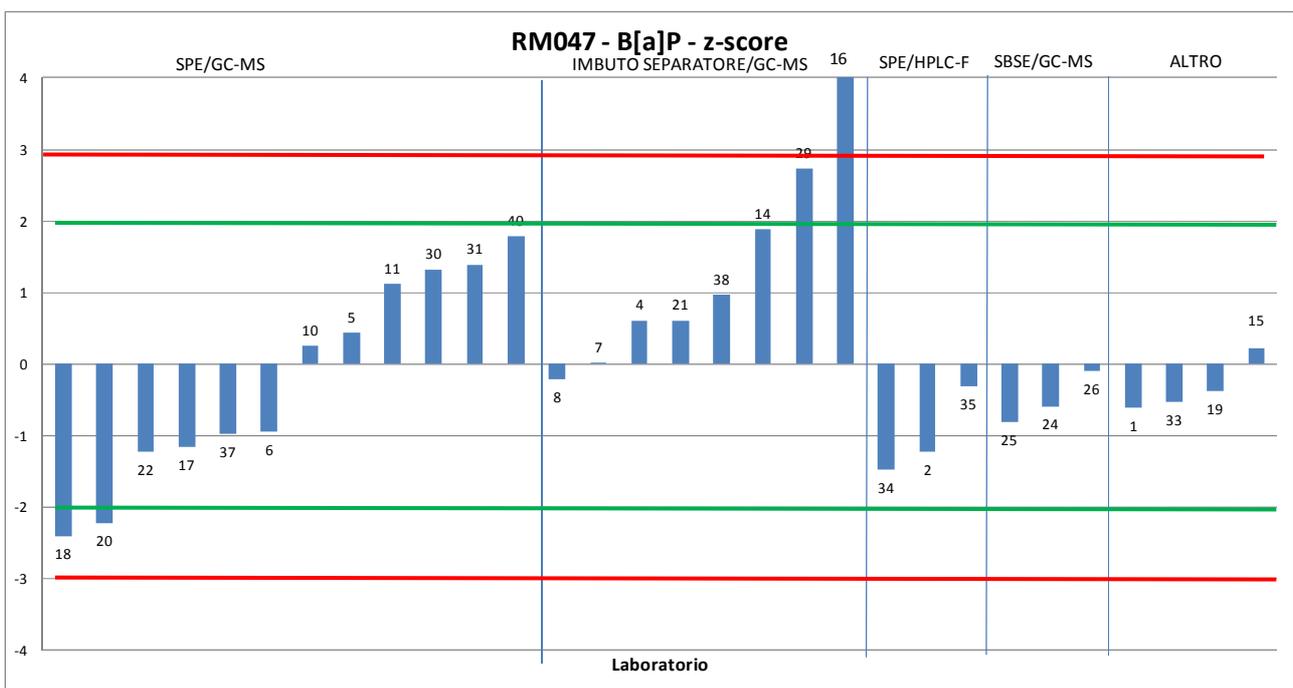


Figura E21. ISPRA RM047 – **DEHP** Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

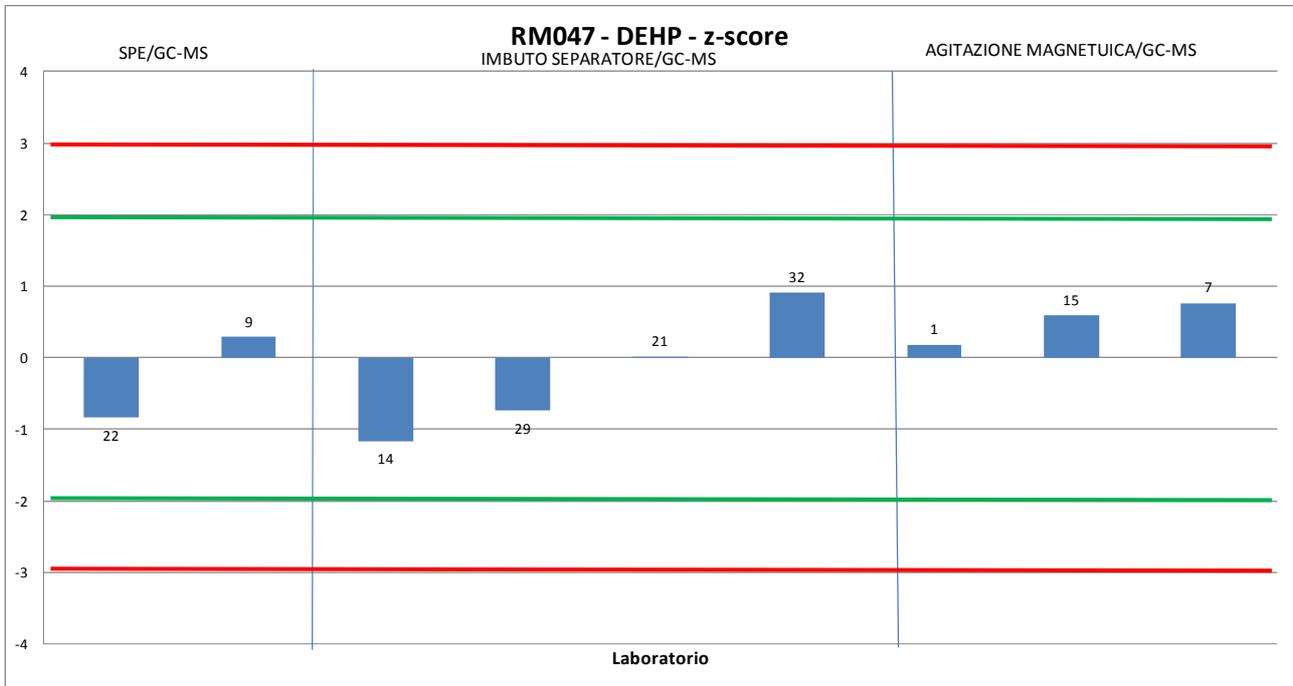


Figura E22. ISPRA RM047 – **Fluorantene** Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

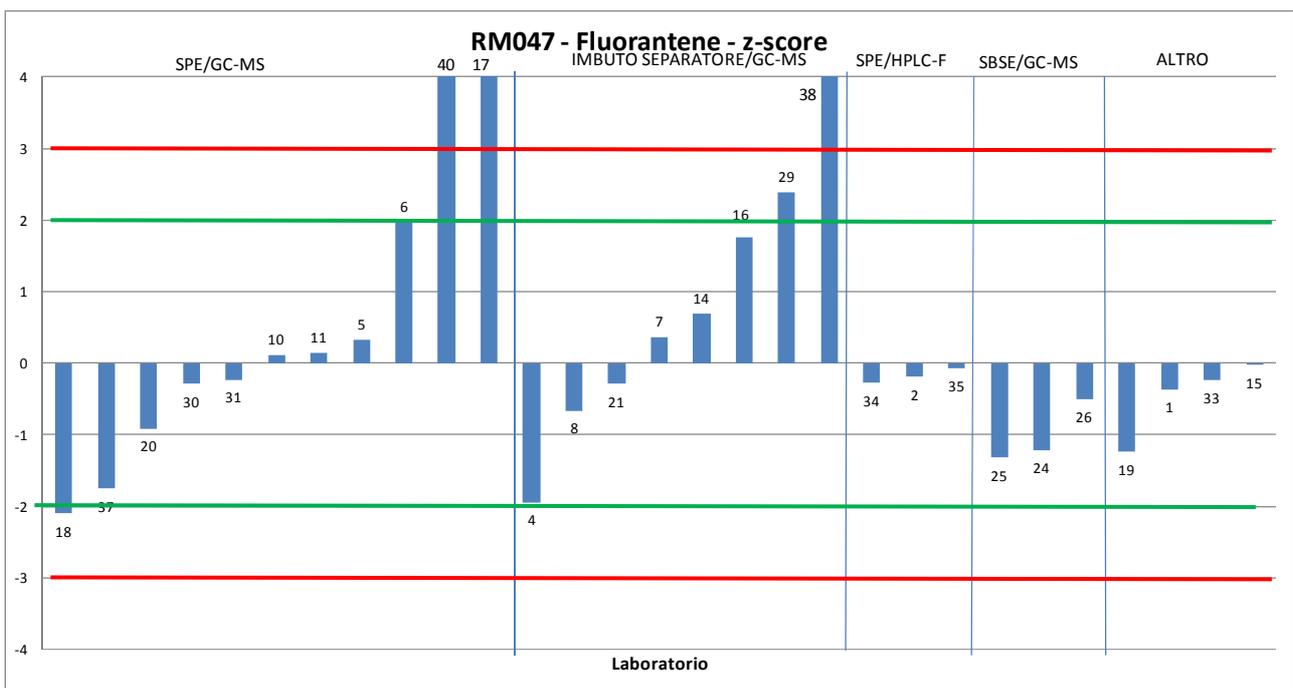


Figura E23. ISPRA RM047 – Clorpirifos Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee rosse e verdi rappresentano rispettivamente i limiti di non-accettabilità e accettabilità delle misure.

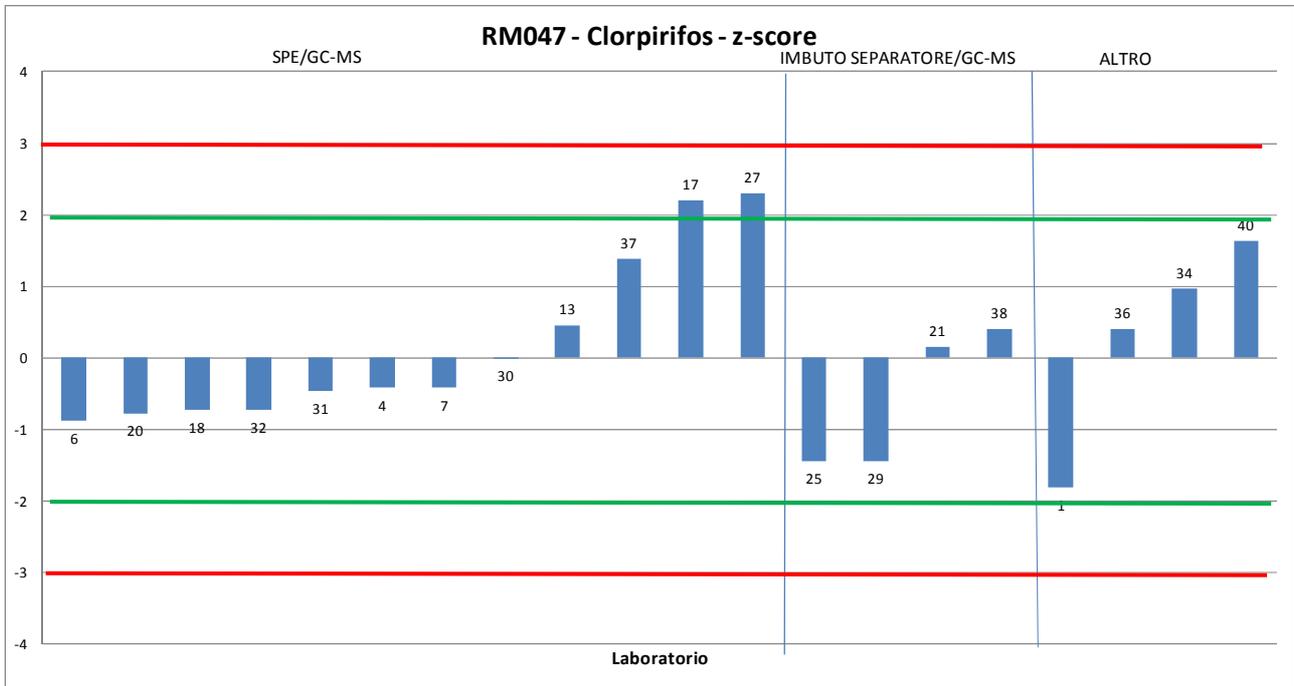


Figura E24 ISPRA RM047 – Simazina Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee rosse e verdi rappresentano rispettivamente i limiti di non-accettabilità e accettabilità delle misure.

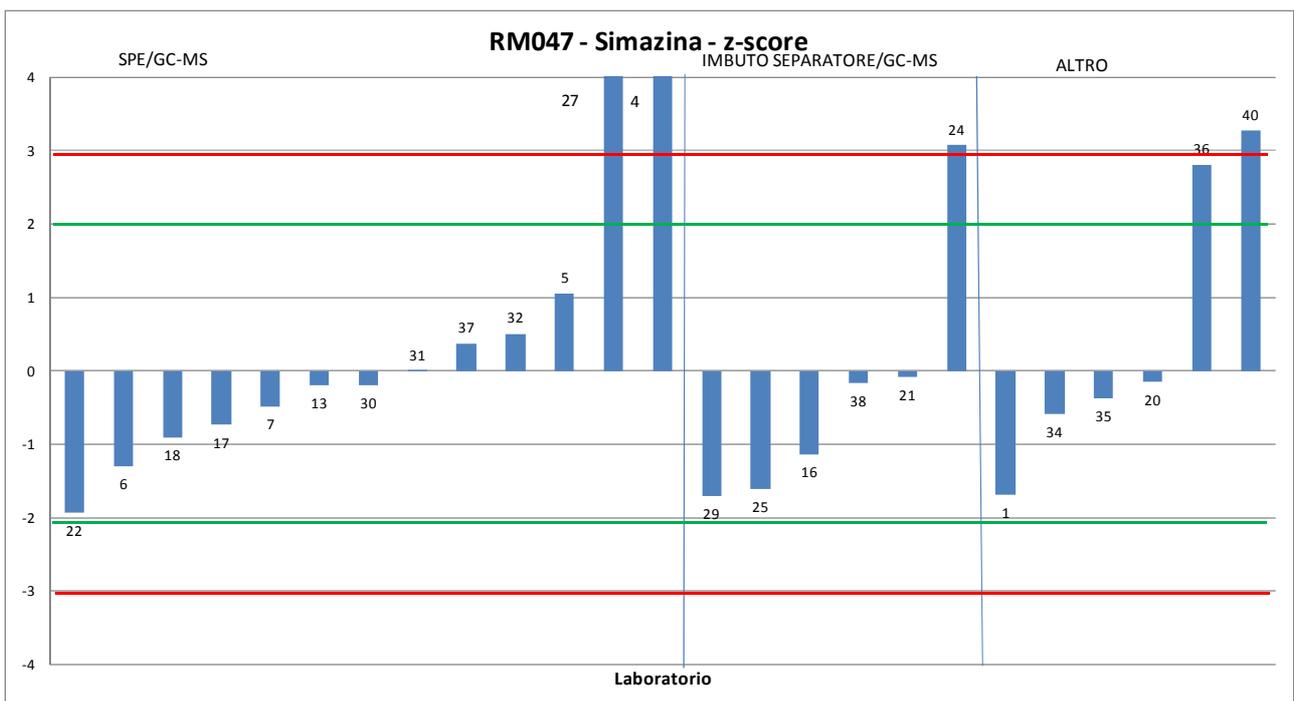


Figura E25. ISPRA RM048 – **Atrazina**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

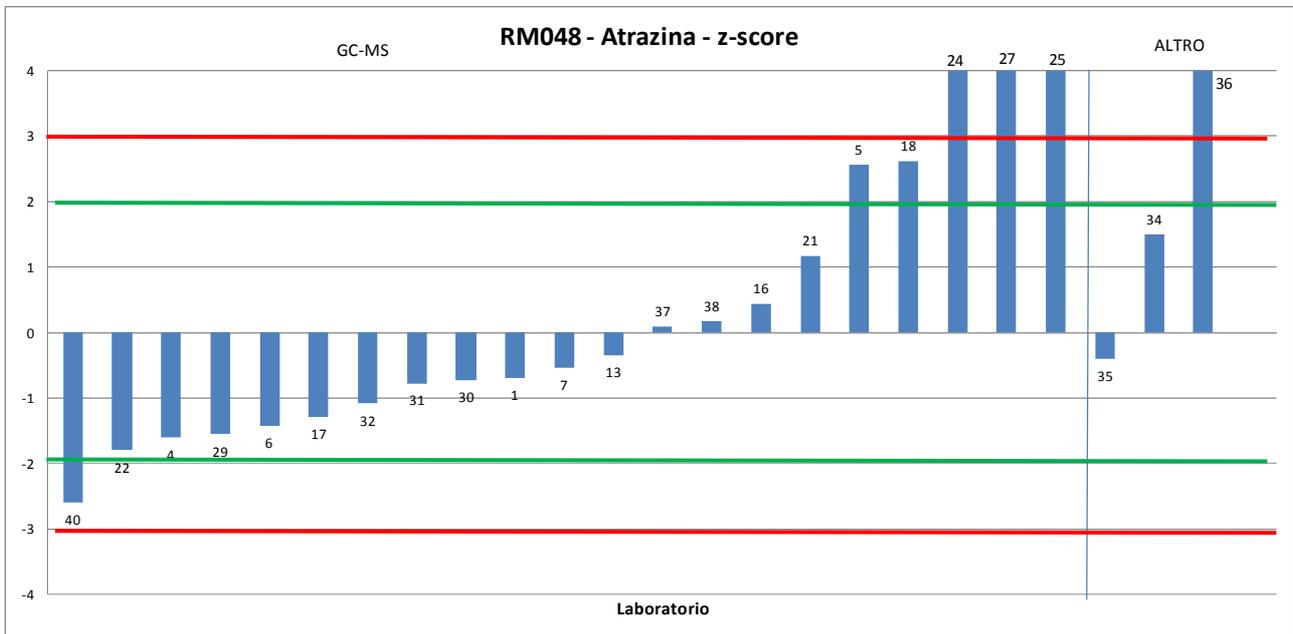


Figura E26. ISPRA RM048 – **Benzo[a]pirene**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

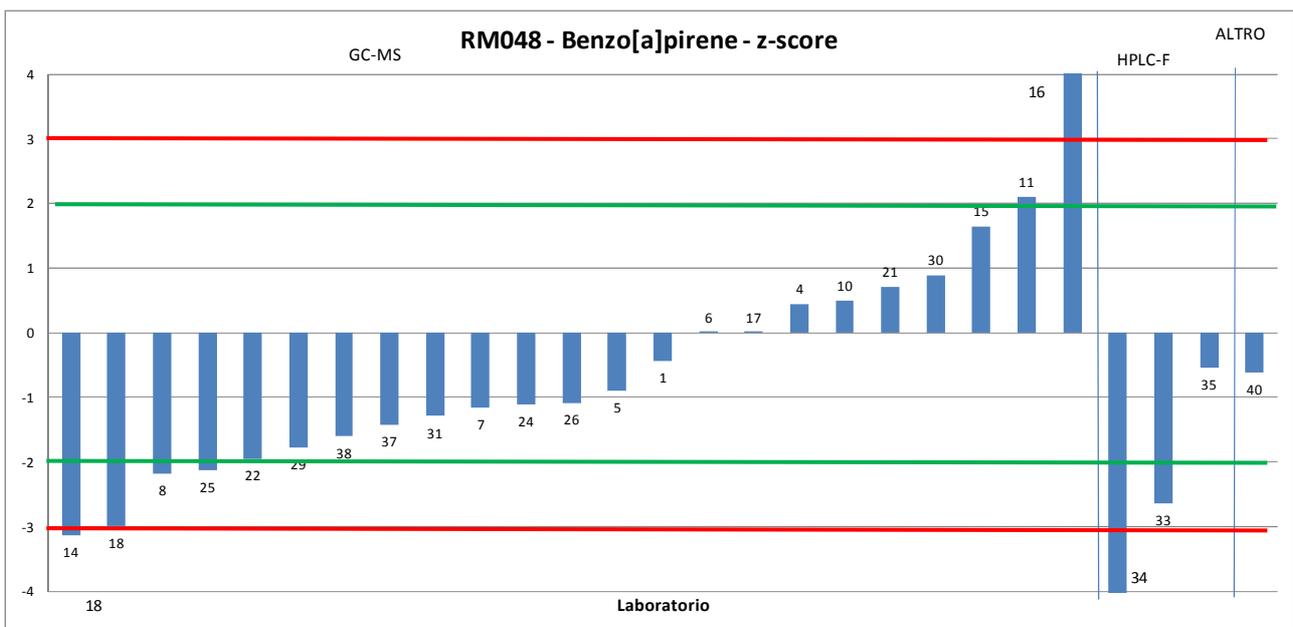


Figura E27. ISPRA RM048 – **DEHP** Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

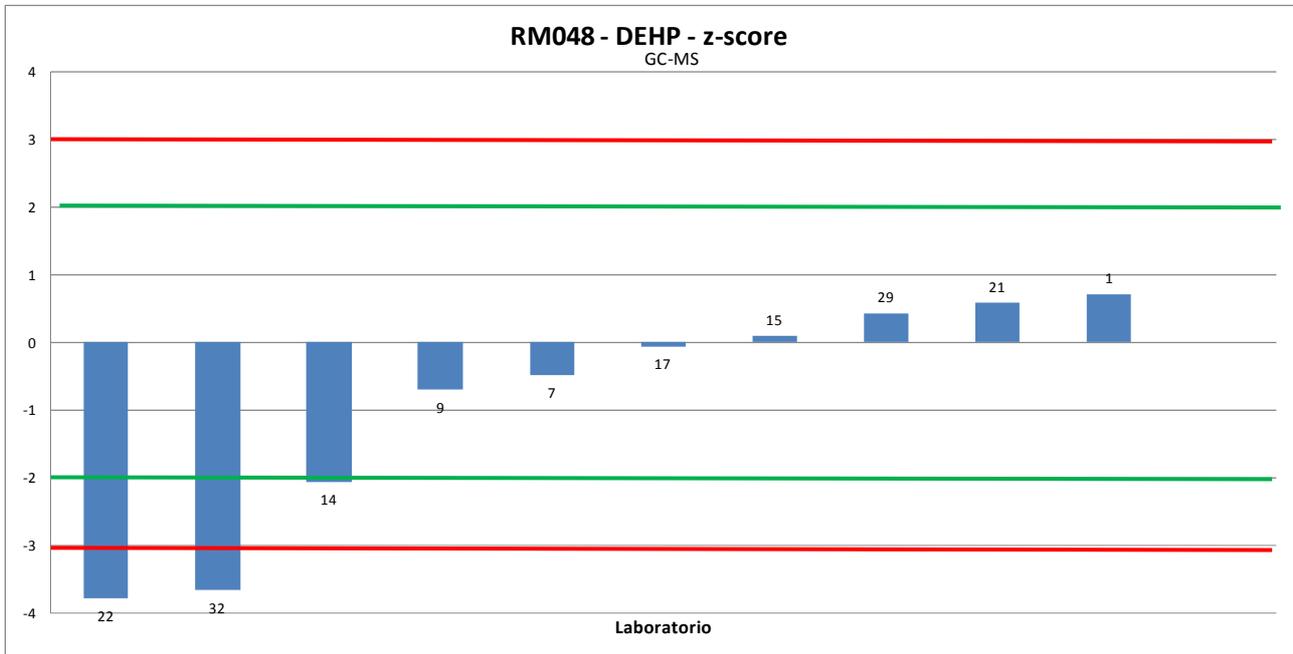


Figura E28. ISPRA RM048 – **Fluorantene** Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

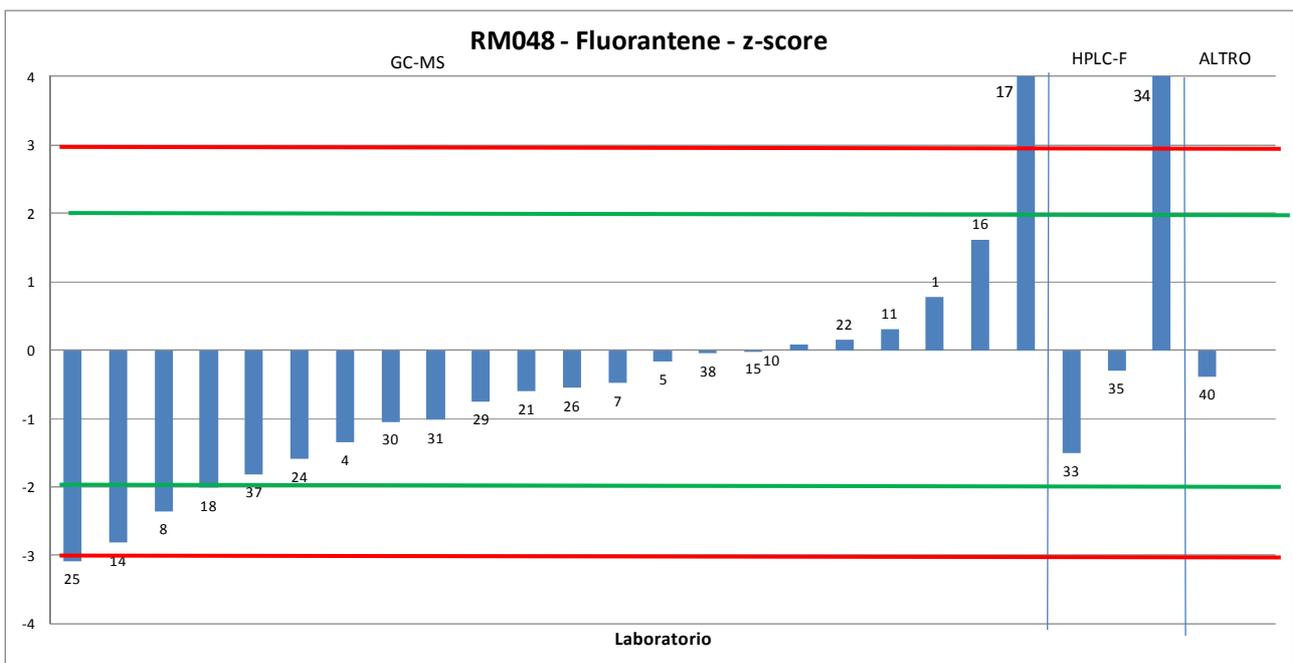


Figura E29. ISPRA RM048 – Clorpirifos Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee rosse e verdi rappresentano rispettivamente i limiti di non-accettabilità e accettabilità delle misure.

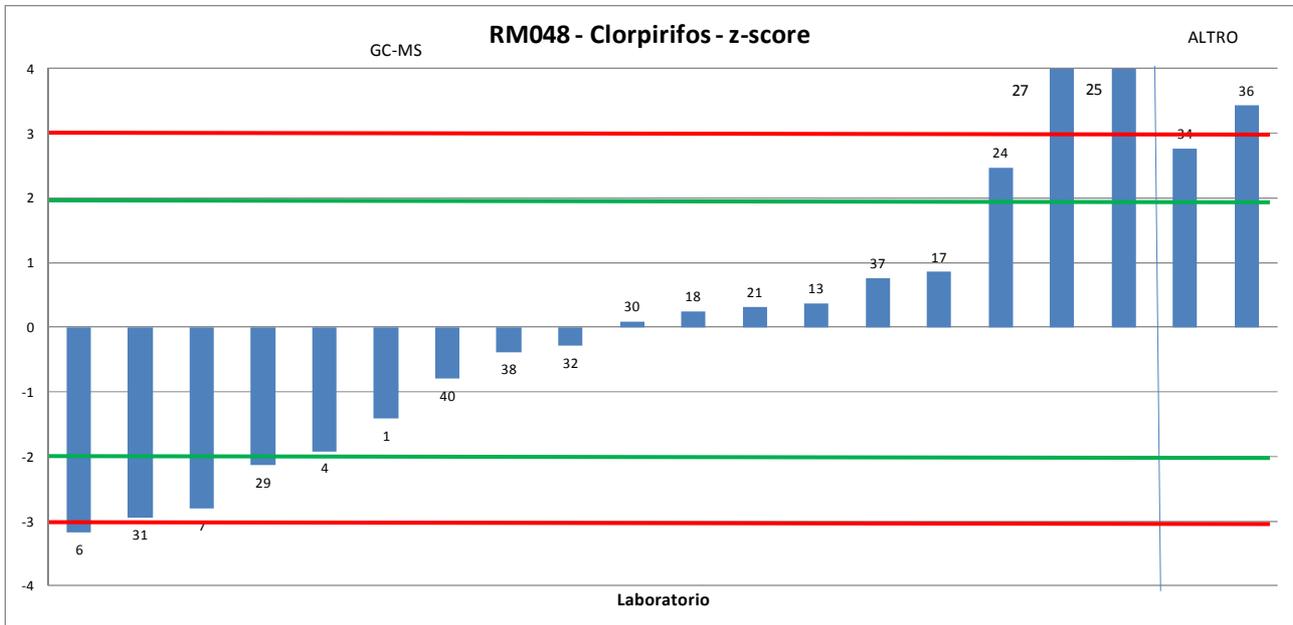


Figura E30 ISPRA RM048 – Simazina Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee rosse e verdi rappresentano rispettivamente i limiti di non-accettabilità e accettabilità delle misure.

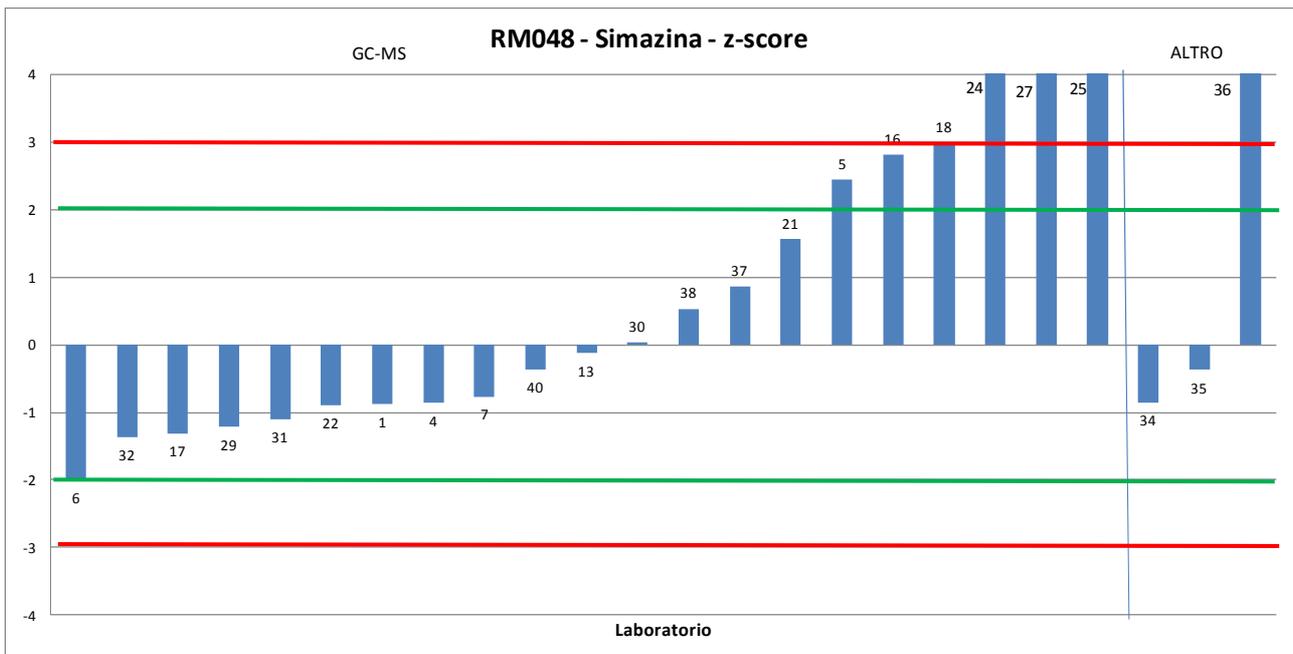


Figura E31 ISPRA RM049 – **Atrazina**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

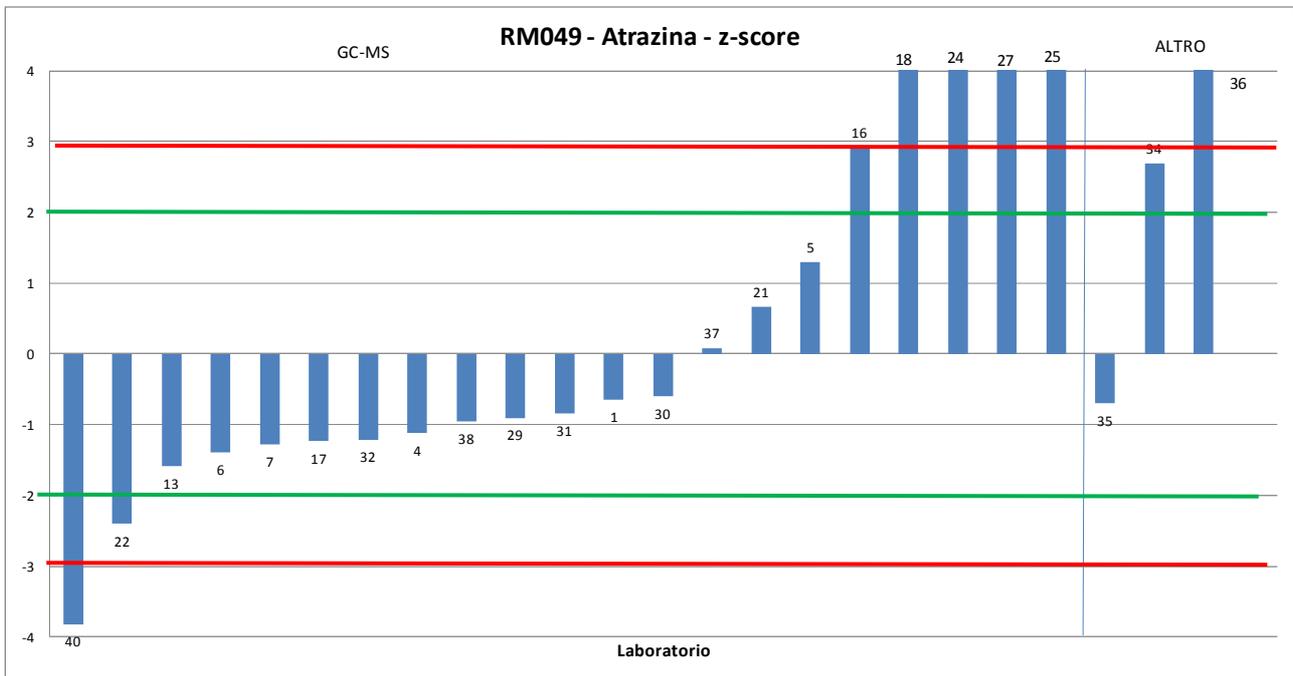


Figura E32. ISPRA RM049 – **Benzo[a]pirene**, Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

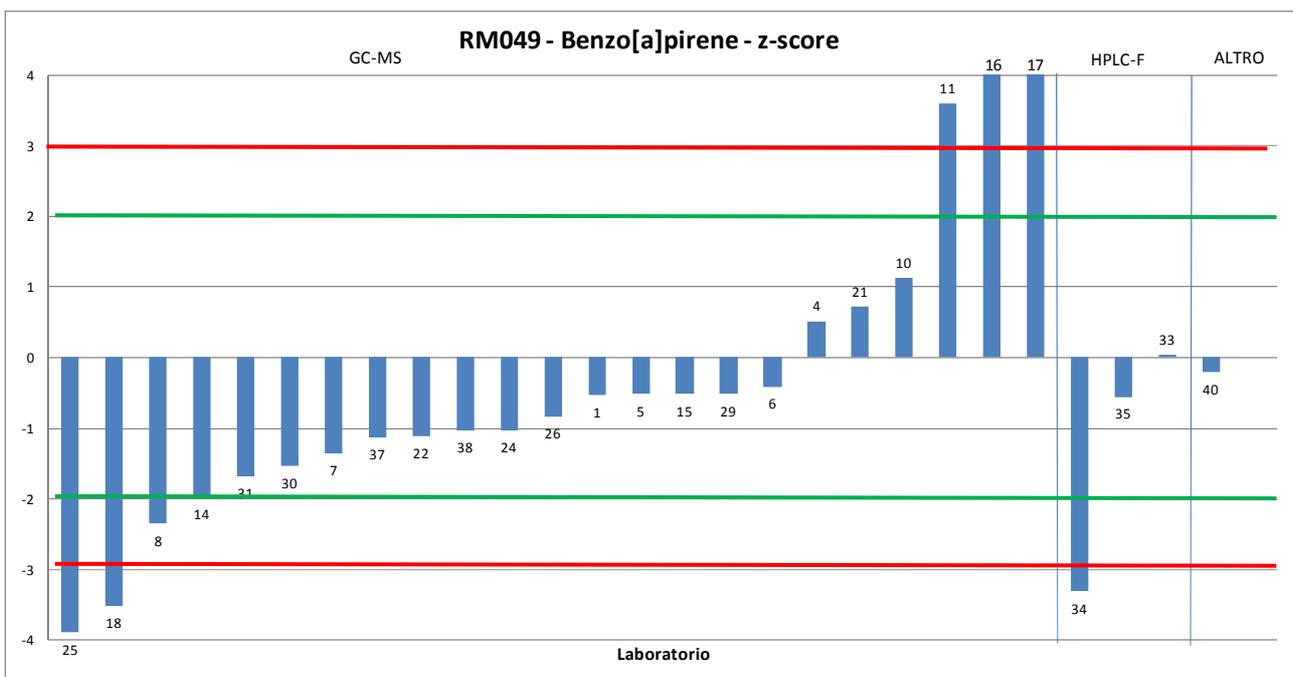


Figura E33. ISPRA RM049 – DEHP Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

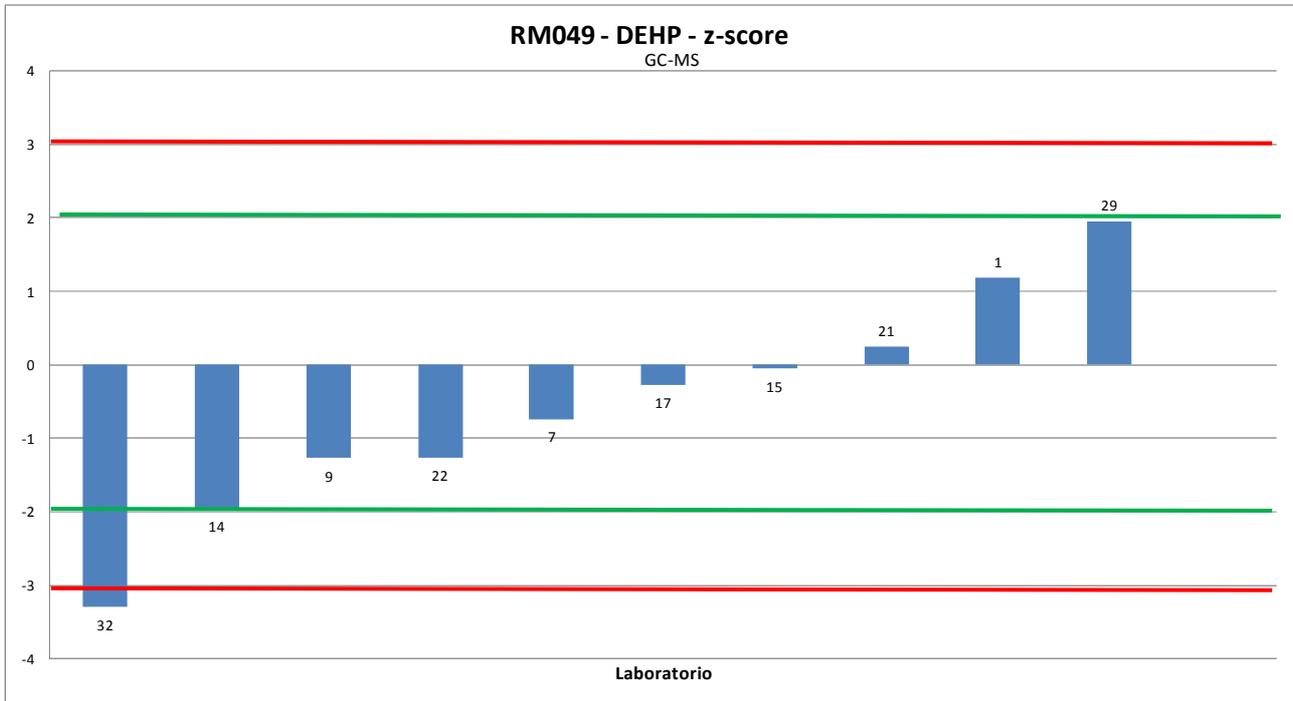


Figura E34. ISPRA RM049 – Fluorantene Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

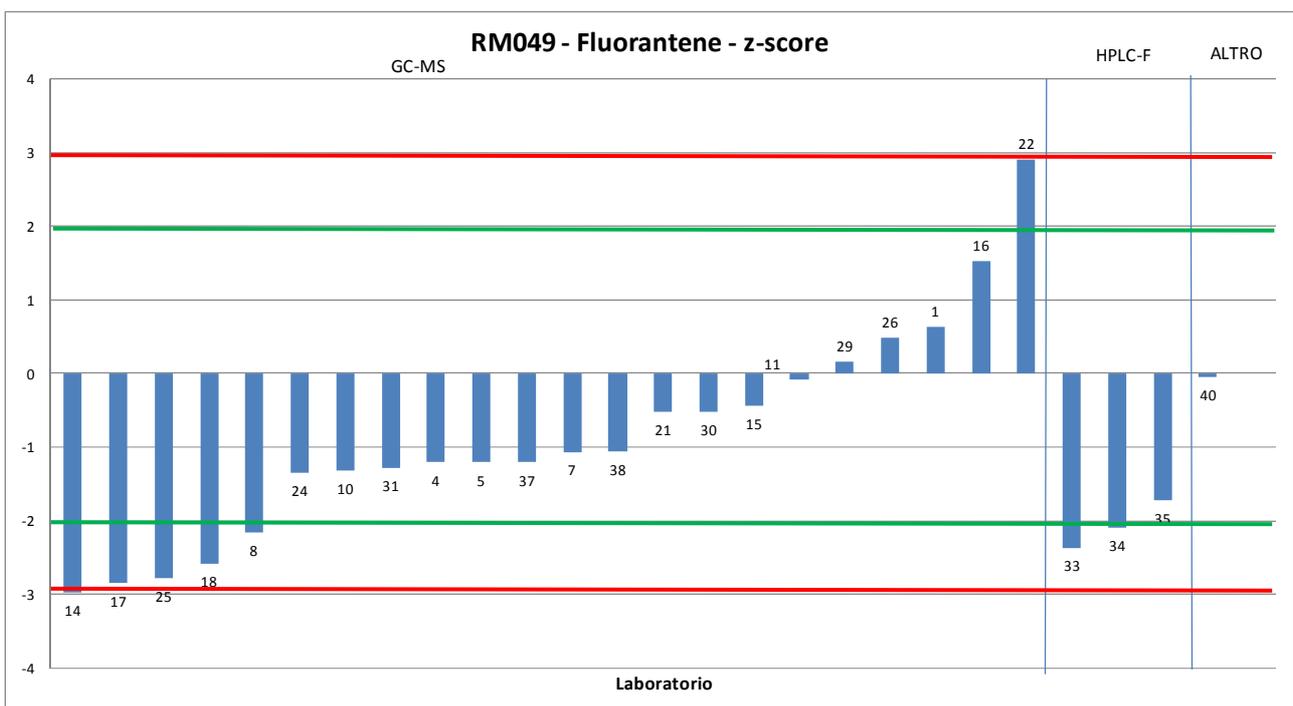


Figura E35. ISPRA RM049 – Clorpirifos Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

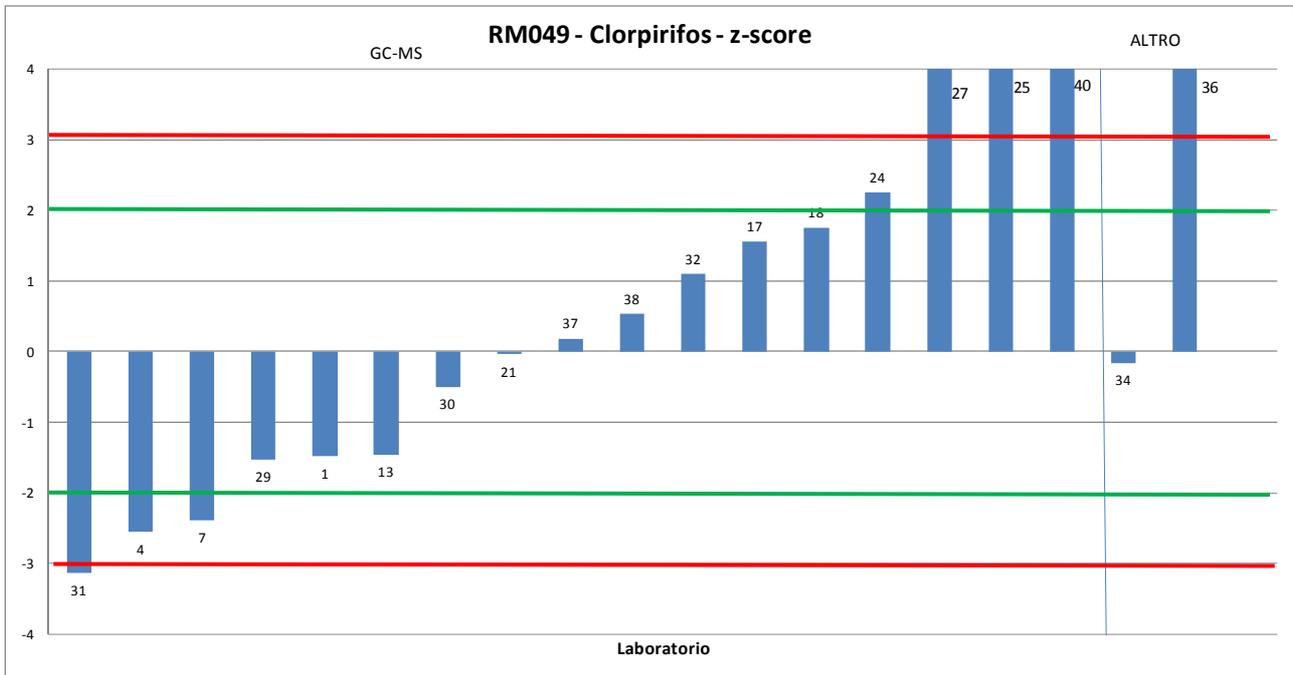


Figura E36 ISPRA RM049 – Simazina Grafico degli z-scores di ciascun laboratorio ordinati per valore crescente e raggruppati per misurazione tecnica di analisi. Le linee **rosse** e **verdi** rappresentano rispettivamente i limiti di **non-accettabilità** e **accettabilità** delle misure.

