



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

***Studio Collaborativo
ISPRA-SC004
per la convalida del procedimento di
misurazione del COD con il metodo in
cuvetta***

Rapporto Conclusivo

Dicembre 2010

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

a cura di :

**Paolo de Zorzi, Stefania Balzamo, Sabrina Barbizzi, Maria Belli, Vanessa Bellaria,
Alessandra Pati, Silvia Rosamilia, Vanessa Ubaldi**

INDICE

#	CAPITOLI	PAGINA
	Indice	3
1	Introduzione	4
2	Destinatari	4
3	Acronimi e abbreviazioni	4
4	Materiale di prova	4
4.1	ISPRA RM027, ISPRA RM028 e ISPRA RM029	4
4.2	Prove di omogeneità dei materiali di prova	5
4.3	Prove di stabilità dei materiali di prova	5
5	Modalità di esecuzione dello studio collaborativo	5
6	Elaborazione statistica dei risultati	6
7	Risultati	7
8	Conclusioni	9
9	Riferimenti	10
	Appendici	
	Appendice A Elenco dei laboratori partecipanti	12
	Appendice B Protocollo dello studio collaborativo	17
	Appendice C Protocolli dei test in cuvetta forniti dalle Ditte	27
	Appendice D Prove di stabilità	29
	Appendice E Risultati delle misure ISPRA RM027, ISPRA RM028, ISPRA RM029	33

1. INTRODUZIONE

Il Rapporto APAT-IRSA N°29/2003 "Metodi analitici per le acque" riporta un metodo ufficiale per la determinazione della richiesta chimica di ossigeno (COD). Il metodo 5130 è basato sull'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche presenti nelle acque, mediante una soluzione di dicromato di potassio in presenza di acido solforico concentrato e di solfato di argento; l'eccesso di dicromato è titolato con solfato di ammonio e ferro. Il metodo, in funzione della concentrazione presumibile di COD (> 50 mg L-1 e compresa tra 20 e 50 mg L-1), nonché della presenza di cloruri in concentrazioni > 1000 mg L-1, prevede diversi procedimenti e/o modifiche.

ISPRA, con la collaborazione di CNR-IRSA, Hach Lange, Italscientifica SpA - Gruppo Italinvest e VWR International s.r.l., ha promosso un'iniziativa mirata a definire e convalidare il metodo di misura della Richiesta Chimica di Ossigeno (COD) in matrice acquosa mediante il metodo in cuvetta già utilizzato, in alternativa al metodo APAT-IRSA, nelle analisi di routine da molte Agenzie Regionali e Provinciali di Protezione dell'Ambiente (ARPA/APPA). A tal fine Il Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA ha organizzato uno specifico studio collaborativo.

In prospettiva, si intende proporre, sulla base delle norme esistenti e delle esperienze maturate a livello nazionale, un metodo ufficiale per la determinazione del COD per la matrice acquosa più speditivo ma con idonei requisiti di qualità delle prestazioni (ripetibilità, riproducibilità, etc.).

2. DESTINATARI

Allo studio hanno partecipato i laboratori esperti nella misura di COD individuati, in accordo ad ISPRA, dalle Ditte fornitrici dei materiali per il test in cuvetta ed appartenenti alle ARPA/APPA nonché a strutture private.

Il presente documento illustra i risultati dello studio collaborativo, denominato **ISPRA SC004**.

Lo studio ha avuto inizio il 15 marzo 2010 e si è concluso il 30 marzo 2010 con la consegna dei risultati da parte dei laboratori partecipanti. Il presente rapporto è redatto a valle di una riunione di valutazione dei risultati delle misure con la partecipazione delle Ditte fornitrici dei materiali per le prove in cuvetta e gli organizzatori dello studio stesso.

Allo studio collaborativo hanno partecipato 32 laboratori, ognuno dei quali ha ricevuto i materiali di prova da ISPRA e il materiale per la conduzione delle prove in cuvetta dalle Ditte produttrici. In **APPENDICE A** è riportato l'elenco dei laboratori partecipanti.

3. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI

ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
ARPA/APPA	Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale – Agenzia Provinciale per la Protezione dell'Ambiente
SC	Studio Collaborativo

4. MATERIALI DI RIFERIMENTO

4.1. ISPRA RM027, ISPRA RM028 E ISPRA RM029

Il procedimento di convalida è eseguito su tre materiali di prova caratterizzati da diversi livelli di concentrazione. I materiali dei riferimento oggetto della prova, denominati ISPRA –RM027, ISPRA-RM028 e ISPRA RM029, prodotti presso il Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA, sono costituiti da acqua ultrapura acidificata con acido solforico a pH 1-2. Per ciascun materiale di riferimento è stata prodotto un quantitativo di circa 10 L, da cui sono state prodotte,

senza soluzione di continuità, 100 bottiglie contenenti ognuna circa 90 mL di soluzione. Il materiale è stato confezionato in bottiglie di vetro scuro da 100 mL con tappo a vite. Dalla totalità delle bottiglie ne è stato prelevato un numero statisticamente significativo per l'esecuzione delle successive prove di omogeneità e stabilità (Paragrafi 4.2 e 4.3). I materiali di prova sono caratterizzati da livelli di COD compresi tra 6 e 1000 mg L⁻¹.

4.2. PROVE DI OMOGENEITÀ DEI MATERIALI DI PROVA

E' stata condotta la valutazione dell'omogeneità dei materiali preparati dal Servizio di Metrologia Ambientale di ISPRA (ISPRA RM027, ISPRA RM028 e ISPRA RM029) e utilizzati per lo studio collaborativo. Sui tre materiali di prova sono state effettuate prove per la valutazione dell'omogeneità *tra*-bottiglie effettuando misure di COD con il metodo in cuvetta. Le Ditte che hanno collaborato allo svolgimento dello studio collaborativo hanno fornito i materiali per la esecuzione del metodo in cuvetta.

Il metodo per la valutazione segue la procedura interna del Servizio che prevede, per ogni materiale di prova, l'analisi in condizioni di ripetibilità (in una singola sessione analitica) di 10 unità analizzate in triplicato.

L'omogeneità *tra*-bottiglie è stata quindi valutata tramite l'Analisi della Varianza (ANOVA) dopo aver verificato la normalità delle misure utilizzando i test di Shapiro Wilk e di Kolmogorov Smirnov. I materiali prodotti sono risultati omogenei e idonei allo svolgimento dello studio collaborativo.

4.3. PROVE DI STABILITÀ DEI DEI MATERIALI DI PROVA

Le prove di stabilità sono state effettuate sui materiali di prova ISPRA RM027, ISPRA RM028 e ISPRA RM029 in condizioni isocrone (A.M.H. Van der Veen, et al, 2001) nell'arco di un periodo di 8 giorni alla temperatura di 20°C e controllando il parametro COD oggetto dello studio collaborativo.

Tale metodo prevede l'esecuzione, in un'unica soluzione, di tutte le misure di COD sulle bottiglie di ciascun materiale selezionate: cinque unità per ogni intervallo di tempo (per un totale di 15 per 3 intervalli di tempo) e cinque unità appartenenti al gruppo di riferimento). Le misure eseguite sulle unità mantenute alla temperatura di 20°C, per la durata dello studio collaborativo sono poste a confronto con i risultati delle misure ottenuti sulle bottiglie mantenute a -20°C per tutto il tempo della prova di stabilità (gruppo di riferimento). La temperatura di -20°C rappresenta la temperatura di conservazione del campione alla quale si assume non si possano manifestare fenomeni degradativi.

Il dettaglio dello studio è riportato in **Appendice D**, ove sono riportati i grafici delle prove di stabilità nel tempo. I singoli punti di ogni grafico rappresentano il rapporto fra il valore medio delle misure di COD eseguite sulle bottiglie appartenenti allo stesso intervallo di tempo (Tn) e il valore medio delle bottiglie appartenenti al gruppo di riferimento (T0). I materiali sono risultati stabili ed idonei allo svolgimento dello studio collaborativo.

5. MODALITÀ DI ESECUZIONE DELLO STUDIO COLLABORATIVO

Ai partecipanti è stato chiesto di effettuare su tutti i materiali di prova consegnati cinque determinazioni individuali indipendenti operando in condizioni di ripetibilità ristretta, esprimendo i risultati delle singole misure indipendenti e la migliore stima derivante dalle misure eseguite per il parametro COD (espresso in mg L⁻¹) come da Tabella 1.

Tabella 1 – Parametri ISPRA RM027, ISPRA RM028 e ISPRA RM023

PARAMETRO	UNITÀ DI MISURA	N° di cifre decimali
COD	mg L ⁻¹	1

Nel protocollo dello studio collaborativo sono state fornite specifiche indicazioni circa le modalità di conduzione della prova (**APPENDICE B**). I laboratori hanno eseguito le misure seguendo, inoltre, le istruzioni di accompagnamento al materiale consegnato dalle ditte produttrici necessario per lo svolgimento delle prove in cuvetta (**APPENDICE C**). In particolare, le prove sono state condotte con i seguenti test in cuvetta:

- LCK414, 514 e 614 prodotto e fornito da Hache Lange;
- Spectroquant 114540, 114895 e 114541, fornito da WVR International;
- Lovibond LR, MR e HR, fornito da Italscientifica.

Tutti i test forniti dalle ditte, per i diversi livelli di concentrazione, appartengono allo stesso lotto di produzione. Alcuni laboratori (4), dietro specifica richiesta degli stessi, hanno ricevuto una doppia aliquota di materiale di prova affinché potessero eseguire le misure utilizzando test forniti da diverse ditte o metodi alternativi. L'esiguità delle misure relative ai metodi alternativi al metodo in cuvetta in convalida (APAT/IRSA, etc.) non ha consentito di eseguire successive valutazioni per tali metodi.

I dati sperimentali, unitamente ad informazioni riguardanti il procedimento di misurazione adottato, sono stati restituiti dai laboratori partecipanti all'organizzatore mediante la "Scheda Raccolta Risultati".

6. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI

L'insieme dei risultati forniti dai laboratori hanno costituito la base su cui calcolare, ai sensi della ISO 5725-2, lo scarto tipo di ripetibilità e di riproducibilità per il metodo applicato ai tre diversi materiali di prova.

I dati dei laboratori partecipanti allo studio sono stati sottoposti ad una accurata verifica preliminare. La verifica ha riguardato la completezza delle informazioni inviate, propedeutiche all'elaborazione statistica, e la corrispondenza tra quanto dichiarato dai laboratori, relativamente al procedimento di misurazione eseguito, e quanto previsto dal protocollo dello studio.

E' stata avviata una fase di verifica con i singoli laboratori al fine di acquisire integrazioni e/o correzioni ai dati ricevuti con il conseguente invio da parte dei laboratori, in taluni casi, di revisioni delle schede dei risultati. A seguito di questa prima fase di valutazione delle risposte dei laboratori ed in accordo alle finalità dello studio si è proceduto all'esclusione di alcuni laboratori. Specificatamente:

- Lab-18 e Lab-26: per le misure eseguite in accordo al metodo APAT-IRSA 5130,
- Lab-27: per le misure eseguite in accordo al metodo APHA Standard Methods for the Examination of water and waste water, 21ST ed. 2005 5220 AB,
- Lab-28: per le misure eseguite con test già disponibile in laboratorio e non fornito dal produttore per questo SC.

Tuttavia, tali laboratori, avendo ricevuto una doppia aliquota di materiale su cui poter eseguire le misure con il metodo in cuvetta, hanno restituito i risultati che sono rientrati nella successiva elaborazione statistica.

I valori di ripetibilità e riproducibilità della procedura di misurazione sono stati calcolati in accordo alla norma ISO-5725-parte 2, previa applicazione dei test di Grubb e Cochran per la verifica di valori dubbi (struggler) e anomali (outlier) sia per le medie che per le varianze (intra-laboratorio). Sono stati inoltre eseguiti i test secondo la statistica h e k (Mandel), per valutare graficamente la consistenza statistica dei risultati dei laboratori (intra e tra laboratorio). La procedura di calcolo di ripetibilità e riproducibilità si basa su un processo iterativo che mira ad escludere dal calcolo finale degli scarti tipo di ripetibilità e riproducibilità i risultati dei laboratori che siano considerati, sulla base dei test suddetti, dubbi e/o anomali. Tale processo ha escluso dalle valutazioni finali:

- Lab-22 e Lab-27 per il materiale ISPRA RM027;
- Lab-22 e Lab-31 per il materiale ISPRA RM028;

- Lab-31 e Lab-32 per il materiale ISPRA RM029.

Complessivamente, al termine di tale processo, il numero di laboratori sui cui risultati sono stati calcolati ripetibilità e riproducibilità del metodo è stato pari a 30.

7. RISULTATI

In **Tabella 2** sono riportati i risultati delle misure (migliori stime) dei laboratori partecipanti allo studio così come comunicati dai laboratori ad ISPRA. In **APPENDICE E** sono riportati i valori delle singole misure indipendenti. Nelle **Figura 1, 2 e 3** sono riportati in forma grafica i dati delle misure dei laboratori partecipanti allo studio. I grafici riportano per ciascun laboratorio i valori delle migliori stime del contenuto di COD, espresso in mg L^{-1} di O_2 , con associata l'incertezza riportata dai laboratori. Benchè i risultati dei laboratori siano stati valutati cumulativamente ai fini del calcolo della ripetibilità e riproducibilità, ovvero costituendo un'unica base di dati, i grafici evidenziano le migliori stime raggruppate in ordine crescente e per produttore del test in cuvetta.

Tabella 2 Risultati delle misure dei laboratori (migliori stime).

	ISPRA RM027	ISPRA RM028	ISPRA RM029
COD ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)			
1	40,1	162,8	465,6
2	39,8 ±0,6	170,3 ±1,4	446,5 ±1,7
3	38,5	161,4	461,8
4	40,3	173,0	453,2
5	38,8	164,6	456,0
6	39,2 ±7,2	173,0 ±35,4	458,0 ±58,2
7	39,7 ±14,3	166,0 ±23,0	454,0 ±64,0
8	40,9 ±2,5	172,4 ±11,0	453,2 ±28,0
9	40,6 ±0,8	174,0 ±3,9	456,0 ±9,3
10	40,7 ±2,1	169,4 ±6,5	459,8 ±10,1
11	39,0 ±12,6	166,0 ±24,1	466,0 ±67,6
12	38,8 ±12,5	171,0 ±24,8	457,0 ±66,3
13	38,5	175,4	450,2
14	37,1 ±0,7	160,0 ±3,9	475,0 ±9,3
15	38,6 ±7,2	157,6 ±23,5	452,8 ±57,7
16	39,1 ±0,8	159,0 ±6,9	456,0 ±10,9
17	42,2 ±3,0	174,8 ±8,0	464,4 ±19,0
18	41,5 ±1,7	171,0 ±3,1	464,2 ±7,9
19	41,5 ±4,0	174,0 ±13,0	427,0 ±20,0
21	39,6 ±5,9	166,4 ±8,3	467,0 ±23,3
22	31,0 ±4,0	273,0 ±7,0	465,0 ±16,0
23	38,8 ±7,2	164,2 ±24,4	454,6 ±57,9

(1) Alle miglior stime sono associate le incertezze estese ($k=2$, pari a circa il 95% dell'intervallo di fiducia), ove dichiarate

Tabella 2 Risultati delle misure dei laboratori (migliori stime) - continua

	ISPRA RM027	ISPRA RM028	ISPRA RM029
COD (mg L ⁻¹ O ₂)			
24	40,2 ±8,6	169,0 ±12,0	474,0 ±20,0
25	37,0	163,0	482,0
26	38,3 ±2,7	150,6 ±12,5	454,3 ±24,8
27	45,0 ±14,0	165,0 ±24,0	467,0 ±68,0
28	36,0	163,8	439,4
29	39,0 ±7,2	167,0 ±24,7	455,6 ±58,2
31	35,4 ±1,8	113,6 ±10,0	334,0 ±52,0
32	35,9	171,8	2826,0
33-lange	38,3 ±0,5	168,0 ±1,8	469,4 ±2,6
33-spec	41,6 ±2,2	169,2 ±1,0	446,0 ±12,8

(2) Alle miglior stime sono associate le incertezze estese (k=2, pari a circa il 95% dell'intervallo di fiducia), ove dichiarate

Sulla base dei dati dei laboratori (misure indipendenti e migliori stime) sono stati stimati per ciascun materiale (**Tabella 3**):

- il valore medio;
- lo scarto tipo percentuale di ripetibilità;
- lo scarto tipo percentuale di riproducibilità.

Tabella 3 – Ripetibilità e Riproducibilità

	ISPRA RM027	ISPRA RM028	ISPRA RM029
Valore medio mg L ⁻¹ O ₂	39,1	167,1	459,9
Sr % Scarto tipo di ripetibilità percentuale	3,4 % n=30	1,7 % n=30	1,0 % n=30
SR % Scarto tipo di riproducibilità percentuale	6,0 %	4,1 %	2,8 %

Figura 1 - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM027

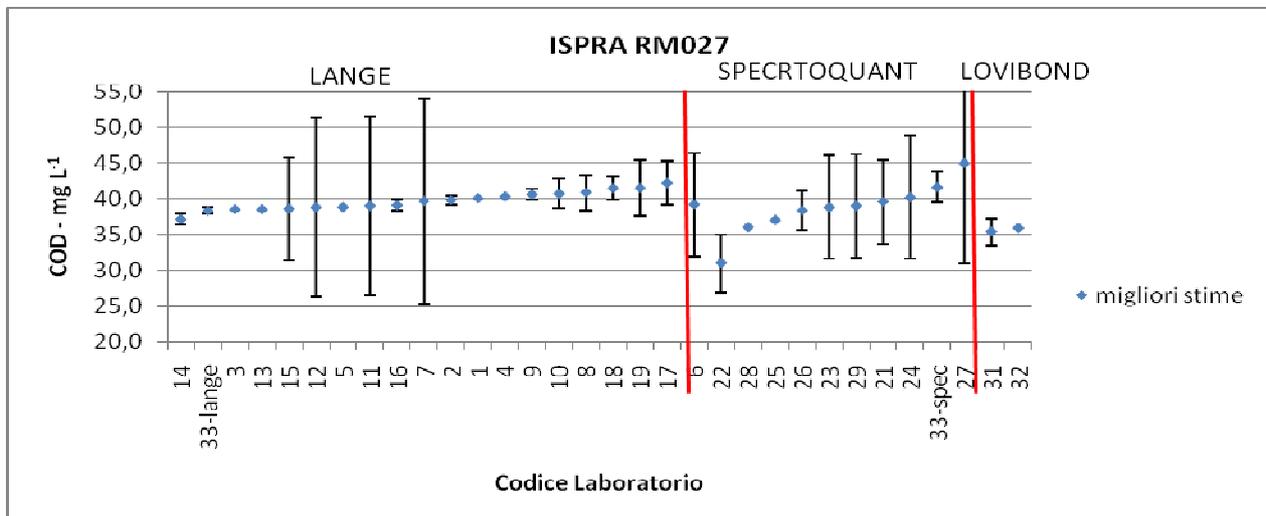


Figura 2 - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM028

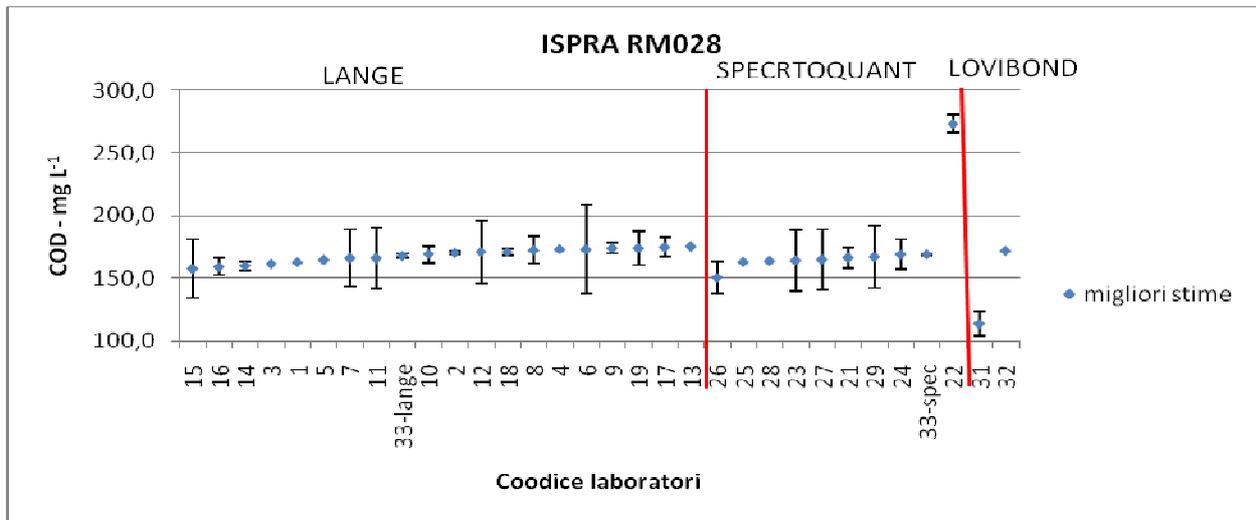
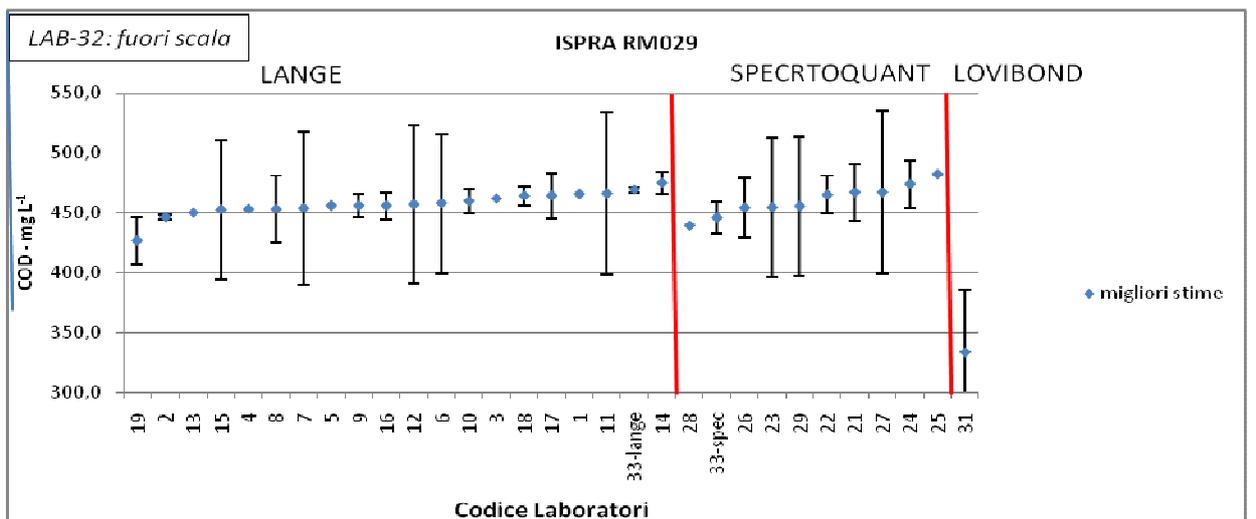


Figura 3 - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM029



8. CONCLUSIONI

Lo studio collaborativo si inserisce nell'ambito delle iniziative volte a convalidare il metodo di misura della Richiesta Chimica di Ossigeno (COD) in matrice acquosa mediante il metodo in cuvetta già utilizzato, in alternativa al metodo APAT-IRSA (5130), nelle analisi di routine da molte Agenzie Regionali e Provinciali di Protezione dell'Ambiente (ARPA/APPA).

I risultati dello studio hanno evidenziato, con riferimento a tre materiali di prova costituiti da una matrice acquosa preparata ad-hoc con aggiunta di idrogeno ftalato e livelli di COD differenti, bassi valori di ripetibilità e riproducibilità del metodo (1-3 % per la ripetibilità e 3-6 % per la riproducibilità). Tali valori sono altresì interessanti se confrontati anche con i valori di CV riportati nel Rapporto APAT-IRSA N°29/2003 "Metodi analitici per le acque" per il metodo APAT-IRSA 5130 (< 11%), ottenuti per altro sulla base di 5 misurazioni replicate da un unico laboratorio su una soluzione salina.

In prospettiva appare interessante, verificata l' idoneità dei dati prodotti nell' ambito del presente studio e relativi all' applicazione dei metodi APAT-IRSA e/o degli APHA Standard per la determinazione del contenuto di COD, studiare la possibile equivalenza di tali metodi con i metodi alternativi in cuvetta.

E' stato rilevato, sulla base anche delle esperienze riportate da alcuni laboratori partecipanti, che i valori di ripetibilità e riproducibilità emersi dal circuito, se confrontati con quanto verificabile con campioni reali, potrebbero essere sottostimati. Su tale aspetto, tuttavia, non è emersa una univocità di opinioni tanto tra i laboratori partecipanti che con le ditte produttrici dei metodi in cuvetta. Aspetti quali l' omogenizzazione del campione reale prima della misura, che di prassi dovrebbe essere eseguita nella procedura di misurazione, sono altresì considerati fondamentali e ineludibili per la corretta esecuzione del metodo e per raggiungere valori di ripetibilità accettabili. I campioni reali, infatti, diversamente da una soluzione di riferimento preparata per aggiunte saline, presentano comunemente una intrinseca eterogeneità dovuta alla presenza di interferenti (ad esempio la presenza di solidi sospesi) che, se non adeguatamente tenuta in conto nel processo di misurazione, possono influenzare il risultato della misurazione.

Pertanto, sia da parte di alcuni produttori dei metodi in cuvetta che da parte dei laboratori partecipanti al presente studio collaborativo, è ritenuto utile procedere in futuro con studi collaborativi su campioni reali, possibilmente caratterizzati dalla presenza di solidi sospesi. La fattibilità di tale studio, con particolare riferimento alla preparazione di materiali di prova caratterizzati da diversi ed idonei livelli di concentrazione, nonché in possesso dei necessari requisiti di stabilità, potrà essere verificata dal Servizio di Metrologia Ambientale di ISPRA.

9. RIFERIMENTI

1. M.H. van der Veen, T. Linsinger, J. Pauwels; "Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 3. Stability study", Accreditation Quality Assurance 6, 257-263, 2001.
2. ISO 5725-2:1994 "Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method".
3. UNICHIM Manuale n.201 Guida per l' utilizzo di test in cuvetta nei controlli della qualità delle acque

APPENDICE A

Elenco dei laboratori partecipanti

APPENDICE A

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
AMAP SPA - Reparto Analisi e Controlli	Pietro Mercurio
ARPA Emilia Romagna Sezione Provinciale di Bologna - Laboratorio Acque di Scarico	Cristina Barbieri
ARPA Emilia Romagna - Laboratorio Integrato Area analitica ambientale FERRARA	Ascanelli
ARPA LAZIO Dipartimento di Frosinone - Laboratorio Chimica	Adelina Ruscio
ARPA Liguria U.O. Laboratorio Settore Chimico - Savona	Mara Del Monte
ARPA Lombardia Dipartimento di Bergamo	Augusto Galli
ARPA Lombardia Dipartimento di Cremona	Nicola Gandini
ARPA Lombardia Dipartimento di Mantova	Loredano Fusari
ARPA Lombardia Dipartimento di Milano sede di Parabiago	Laura Clerici
ARPA MARCHE Dipartimento Provinciale di PESARO - U.O. Scarichi Fiumi/Servizio Acque	Cristina Reggiani
ARPA MARCHE Dipartimento Provinciale di Ancona, Servizio Acque	Paola Tombolesi
ARPA Piemonte Attività strumentali di laboratorio - Sede di Cuneo	Cristina Chiorra
ARPA Pimenonte Dipartimento di Torino - S.S. 06.05 - Laboratorio di Grugliasco	Marina Fiorito Gerardo Melchionna
ARPA PIEMONTE Dipartimento Provinciale di Novara Laboratorio Chimico	Nicoletta Pozzi
ARPA Umbria U.O.L.M. Sito PERUGIA	Silvia Cassieri Sandra Luigi Quondam
ARPA Umbria U.O.L.M. Sito TERNI	Alberto Delle Piane
ARPAT Dipartimento di Lucca	Cristina Martines

APPENDICE A

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
ARPAT Dipartimento di Pistoia	Nicoletta Vincenzi Andrea Cappelli
ARPAT Dipartimento di Livorno	Lucia Rocchi Francesca Tumminia
ARPAT Dipartimento di Arezzo	Patrizia Bolletti
ARPAT Dipartimento di Firenze, Unità Operativa Attività di Laboratorio	Roberto Signorini Fabrizio Lo Galbo
ARPAV - Dipartimento Laboratori Servizio Provinciale di Verona	Alberto Ogheri
ARPAV - Dipartimento Regionale Laboratori - Laboratorio Provinciale di Venezia	Francesca Zanon
ARTA ABRUZZO Dipartimento Provinciale di Teramo	Daniela Cicconetti
ARTA ABRUZZO Dipartimento Provinciale Chieti	Fabrizio Cornacchia
Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) - Istituto di Ricerca sulle Acque (IRSA)	Silvio Capri
ECAM srl - Laboratorio Chimico	Daniele Funcis
HERA SPA - Direzione Ciclo Idrico-Laboratori, Unità di Forlì	Beatrice Montanari
ITALGELATINE SpA	Chafic Abou Mrad
LIAG srl - Laboratorio analisi Imperia	Simona Martino
TECNOLOGIE D'IMPRESA Srl	Rosi Cermenati

APPENDICE B
Protocollo dello studio collaborativo



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

*IVO ISPRA-SC004 PER LA CONVALIDA DEL PROCEDIMENTO DI
' CUVETTA”*

PROTOCOLLO ISPRA SC004

STUDIO COLLABORATIVO PER LA CONVALIDA DEL PROCEDIMENTO DI MISURAZIONE DEL COD CON IL METODO IN CUVETTA

Febbraio 2010

*Lo studio collaborativo ISPRA-SC004 è organizzato in collaborazione con
CNR-IRSA, Hach Lange, ITALSCIENTIFICA SpA - GRUPPO ITALINVEST e VWR International s.r.l.*

INDICE:

Sezione	TITOLO	pagina
1	Descrizione	3
2	Scopo	3
3	Destinatari	4
4	Regole generali	4
5	Calendario attività	4
6	Materiale di Prova	5
6.1	Oggetti di prova - ISPRA RM027 - ISPRA RM028 - ISPRA RM029	5
6.2	Parametri	6
6.3	Modalità di esecuzione	6
7	Scheda dei Risultati	7
8	Elaborazione statistica	8
9	Rapporto conclusivo	8
10	Informazioni sulla riservatezza	8
11	Costi	8
12	Riferimenti	9

1) DESCRIZIONE

ISPRA, con la collaborazione di CNR-IRSA, Hach Lange, ITALSCIENTIFICA SpA - GRUPPO ITALINVEST e VWR International s.r.l., ha promosso un'iniziativa mirata a definire e convalidare il metodo di misura della Domanda Chimica di Ossigeno (COD) in matrice acquosa mediante il metodo in cuvetta. Tale iniziativa nasce nell'ambito di una collaborazione con le Ditte sopracitate per convalidare il metodo già utilizzato nelle analisi di routine da molte Agenzie Regionali e Provinciali di Protezione dell'Ambiente (ARPA/APPA).

Lo studio prevede l'invio di tre diversi tipi di Materiale di Prova prodotti dal Servizio di Metrologia Ambientale di ISPRA (ISPRA RM027, ISPRA RM028 e ISPRA RM029) ciascuno caratterizzato da livelli diversi di contaminazione da sostanza organica. Il presente Protocollo disciplina le modalità di esecuzione dello studio collaborativo.

2) SCOPO

Il presente studio collaborativo (SC) è finalizzato alla convalida del metodo per la determinazione del COD con il metodo in cuvetta. Si intende proporre, sulla base delle norme esistenti e delle esperienze maturate a livello nazionale, un metodo

ufficiale per la determinazione del COD per la matrice acquosa più speditivo ma con idonei requisiti di qualità delle prestazioni (ripetibilità, riproducibilità, etc.).

3) DESTINATARI

Allo studio partecipano i laboratori esperti nella misura di COD individuati, in accordo ad ISPRA, dalle Ditte fornitrici dei materiali per il test in cuvetta ed appartenenti alle ARPA/APPA nonché a strutture private.

4) REGOLE GENERALI

I laboratori interessati alla partecipazione trasmettono direttamente ad ISPRA la Scheda di Adesione che è loro inviata unitamente al presente Protocollo.

L'adesione allo studio collaborativo implica che le strutture partecipanti allo studio garantiscano l'analisi di tutti i materiali di prova.

I materiali di prova sono costituiti da soluzioni acquose denominate specificatamente:

- ISPRA RM027;
- ISPRA RM028;
- ISPRA RM029.

Dettagli circa le caratteristiche dei materiali di prova sono riportati nel Paragrafo 6.1.

Ad ogni laboratorio partecipante viene attribuito un codice identificativo a cui saranno associati i propri risultati.

I partecipanti effettueranno le misure e restituiranno i dati sperimentali, unitamente ad informazioni riguardanti la procedura di misura utilizzata, attraverso la Scheda Risultati da restituire ad ISPRA entro i termini temporali fissati nel calendario delle attività (Sezione 5).

Prima dell'elaborazione dei dati sperimentali, l'organizzatore dello studio collaborativo può chiedere eventualmente ai laboratori partecipanti conferma dei dati trasmessi.

Ad ogni partecipante sarà inviata, dopo l'elaborazione dei dati sperimentali, una Bozza del Rapporto Conclusivo con le valutazioni statistiche.

5) CALENDARIO ATTIVITA'

Lo SC si svolge secondo la tempistica sotto riportata:

entro 20 febbraio 2010: ISPRA invia tramite e-mail ai laboratori partecipanti allo studio collaborativo: a) Protocollo dello studio collaborativo; b) Scheda di adesione

27 febbraio 2010: **data ultima di restituzione delle Schede di Adesione compilate dai laboratori ad ISPRA (sc004@isprambiente.it)**

Entro 15 marzo 2010: **Spedizione tramite corriere, in accordo con le Ditte fornitrici del materiale per l'esecuzione del test in cuvetta, dei Materiali di Prova ai laboratori partecipanti**

30 marzo 2010: Trasmissione ad ISPRA (sc004@isprambiente.it) da parte dei laboratori partecipanti della Scheda Risultati contenente i risultati delle misure effettuate sui materiali di prova.

Entro settembre 2010: Invio della Bozza del Rapporto Conclusivo ai laboratori partecipanti.

Entro ottobre 2010: Presentazione dell'elaborazione statistica e discussione dei risultati tra tutti i partecipanti allo studio collaborativo in una riunione organizzata da ISPRA.

6) MATERIALE DI PROVA

Per eseguire la convalida del metodo per la determinazione del COD ciascun laboratorio partecipante riceverà:

- 1 unità di ISPRA RM027;
- 1 unità di ISPRA RM028;
- 1 unità di ISPRA RM029;
- materiale per l'esecuzione del test del COD in cuvetta.

Ogni unità contiene circa 100 mL di soluzione acquosa acidificata con acido solforico a pH 1-2.

6.1 Oggetti di prova - ISPRA RM027 - ISPRA RM028 - ISPRA RM029

Il materiale di prova è stato prodotto dal Servizio Metrologia Ambientale e preparato presso i laboratori di Castel Romano. Il materiale è contenuto in bottiglie di vetro scuro con un volume di circa 100 mL.

Sono state condotte prove finalizzate a valutare il grado di omogeneità delle unità prodotte e saranno condotte prove di stabilità in condizioni isocrone a diverse temperature durante tutto il periodo di svolgimento dello studio collaborativo.

Una volta ricevuto il materiale e prima dell'esecuzione della determinazione del COD, è cura del laboratorio partecipante provvedere a conservare tale materiale nel suo contenitore di origine, sigillato, al buio e ad una temperatura di circa +4°C ed analizzarlo il prima possibile e comunque entro 48h dal ricevimento.

6.2 Parametri

In tutti i materiali di prova deve essere quantificato il contenuto di COD come riportato nella Tabella 1.

Tabella 1

Parametro	UNITÀ DI MISURA	N° di cifre decimali
COD	mg L ⁻¹	1

Le concentrazioni in massa attese sono da intendersi comprese tra:

- 6 - 40 mg L⁻¹ (ISPRA RM027);
- 60-300 mg L⁻¹ (ISPRA RM028);
- 400 - 1000 mg L⁻¹ (ISPRA RM029).

6.3 Modalità di esecuzione della prova

I Laboratori partecipanti allo studio collaborativo devono condurre le analisi seguendo scrupolosamente tutte le fasi della procedura di prova che sarà fornita dalla Ditta unitamente al materiale per l'esecuzione del test in cuvetta.

Riportare sulla Scheda Risultati (Sezione 7) la data di ricevimento, quella di analisi ed il numero della bottiglia ricevuta di cui si sta eseguendo l'analisi.

Per una corretta elaborazione statistica e analisi dei risultati è necessario che i laboratori eseguano la prova seguendo scrupolosamente la procedura allegata al materiale per l'esecuzione del test in cuvetta fornito dalle Ditte nonché le ulteriori indicazioni riportate di seguito:

- omogeneizzare il materiale di prova per circa un minuto prima di utilizzarlo
- eseguire **cinque (5) misure indipendenti** per ogni materiale di prova;
- da ogni materiale di prova prelevare la **quantità** definita all'interno delle procedure per l'esecuzione del test in cuvetta;
- l'analisi delle **5 misure indipendenti** per ogni materiale di prova deve avvenire in condizioni di ripetibilità ristretta (stesso operatore, stessa sequenza analitica, senza alcuna ritaratura intermedia dello strumento);
- la digestione deve essere condotta alla temperatura di **148°C per 2 ore**;
- eseguire **almeno un bianco procedurale** per ogni materiale di prova;
- valutare l'eventuale contaminazione del bianco **prima** di eseguire l'analisi di tutto il gruppo di prove relativo a ciascun materiale di prova.

L'espressione dei risultati sperimentali (unità di misura, numero di cifre decimali) deve essere effettuata secondo le indicazioni riportate nella Tabella 1 al paragrafo 6.1.

Riportare la determinazione del [LOQ] come valore numerico del Limite di Quantificazione e riportare le modalità di calcolo all'interno delle note.

Per i laboratori che vogliono provare contemporaneamente al metodo in cuvetta, anche il metodo APAT-IRSA 5130 (Manuale APAT-IRSA, Vol 29/2003), questi dovranno richiedere anticipatamente ad ISPRA (sc004sprambiente.it), contestualmente alla adesione allo studio collaborativo, una quantità doppia dei materiali di prova e condurre le prove, sempre seguendo le indicazioni del presente protocollo. Nel caso dovranno essere riempite due diverse Schede Risultati.

7) SCHEDA DEI RISULTATI

La scheda dei risultati sottoforma di file Excel (ad esempio LAB-02.xls) sarà resa disponibile in un'area riservata del web ISPRA, con accesso limitato tramite username e password. Le istruzioni circa le modalità di accesso e di utilizzo dell'area riservata saranno fornite ai laboratori prima dell'avvio dello studio collaborativo.

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

- 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;
- Foglio 2 - "RM027" per il parametro indagato riportare: il numero della bottiglia ricevuta, la data di ricevimento, la data di analisi, i risultati delle misure indipendenti e la migliore stima, il valore d'incertezza estesa associato, il limite di quantificazione;
- Foglio 3 - "RM028" per il parametro indagato riportare: il numero della bottiglia ricevuta, la data di ricevimento, la data di analisi, i risultati delle misure indipendenti e la migliore stima, il valore d'incertezza estesa associato, il limite di quantificazione;
- Foglio 4 - "RM029" per il parametro indagato riportare: il numero della bottiglia ricevuta, la data di ricevimento, la data di analisi, i risultati delle misure indipendenti e la migliore stima, il valore d'incertezza estesa associato, il limite di quantificazione;
- Foglio 5 - "Procedure di Misura": il partecipante deve fornire, compilando i campi disponibili:
 - a. informazioni sulla strumentazione utilizzata;
 - b. eventuali commenti sulla procedura di misura utilizzata;

- c. le informazioni riguardo irregolarità o problemi avvenuti durante le analisi (da riportare nelle note);
- Foglio 6 - "Bianco": specificare il tipo di bianco analizzato, riportare il dato sulla contaminazione e se tale dato è stato sottratto alla misura del campione;
 - Foglio 7 - "Incertezza": contiene un campo 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 vanno restituite compilate ad ISPRA entro e non oltre il 30 MARZO 2010 al seguente indirizzo e-mail: sc004sprambiente.it.

Le schede dovranno inoltre essere caricate sull'area web riservata seguendo le istruzioni che saranno fornite ai laboratori da ISPRA.

8) ELABORAZIONE STATISTICA

I dati analitici forniti dai Laboratori partecipanti saranno analizzati secondo la norma ISO 5725-2:1994 .

I risultati sperimentali saranno evidenziati anche per via grafica:

- Range Bar-graph;
- Youden plot.

9) RAPPORTO CONCLUSIVO

Bozza del Rapporto Conclusivo, che contiene i risultati dell'elaborazione statistica sarà inviata per commenti ai laboratori partecipanti e alle Ditte produttrici dei test in cuvetta entro settembre 2010.

10) INFORMAZIONI SULLA RISERVATEZZA

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

11) COSTI

Nessun costo di iscrizione e spedizione dei materiali di prova.

12) RIFERIMENTI

1. ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method;
2. UNICHIM Manuale n.201 Guida per l'utilizzo di test in cuvetta nei controlli della qualità delle acque.

Per ogni ulteriore chiarimento, fare riferimento a:

ISPRA- Servizio Metrologia Ambientale
Via di Castel Romano, 100 - 00128 ROMA
Tel: 06/5007.3228/3211 - Fax: 06/5050519
e-mail:
sc004@isprambiente.it
stefania.balzamo@isprambiente.it
paolo.dezorzi@isprambiente.it

APPENDICE C

Protocolli dei test in cuvetta forniti dalle Ditte:

LCK414, 515, 614

Spectroquant 11450, 114895, 114541

Lovibond LR, MR e HR

[VEDERE FILE ALLEGATI]

APPENDICE D
Prove di stabilità

VALUTAZIONE DELLA STABILITA' A BREVE TERMINE

Le prove di stabilità nel breve termine sono effettuate per un periodo di 8 giorni. Lo studio di stabilità mediante prova "isocrona", in cui tutte le unità sono misurate in condizioni di ripetibilità, copre il trasporto, la conservazione del materiale in laboratorio ed il tempo di esecuzione delle misure. Il tempo di inizio delle prove di stabilità coincide con l'invio/consegna dei materiali di prova ai laboratori partecipanti. Per ciascun materiale di riferimento, la procedura isocrona seguita è la seguente:

1. selezionare 20 unità in modo casuale.
2. selezionare, in modo casuale, 15 unità e riportarle alla temperatura di riferimento (-20°C) – gruppo di riferimento.
3. mettere 5 unità a +20±2°C
4. dopo 2 giorni dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 5 unità dal gruppo di riferimento e metterle a +20±2°C
5. dopo 5 giorni dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 5 unità dal gruppo di riferimento e metterle a +20±2°C
6. dopo 8 giorni dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 5 unità dal gruppo di riferimento e metterle a temperatura ambiente insieme a tutte le unità che si trovano a +20 ° C e lasciare che le unità raggiungano la temperatura ambiente.

A conclusione della prova si avranno 4 gruppi di unità:

- gruppo A: 5 unità mantenute a temperatura costante di + 20±2°C per 3 giorni
- gruppo B: 5 unità mantenute a temperatura costante di + 20±2°C per 6 giorni
- gruppo C: 5 unità mantenute a temperatura costante di + 20±2°C per 8 giorni
- gruppo D: 5 unità mantenute a temperatura costante di riferimento per 8 giorni (gruppo di riferimento)

Eeguire 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 (o concentrazioni) in massa del valore della proprietà d'interesse (Y_i =valore medio delle 5 unità) in funzione del tempo si ricava la stima del coefficiente angolare della retta dato da:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^3 (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^3 (X_i - \bar{X})^2}$$

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

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^3 (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2} \quad \text{ed} \quad s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^3 (X_i - \bar{X})^2}}$$

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

$$|b_1| \leq t_{0,95;n-2} \cdot s(b_1) \quad \text{il materiale si considera stabile.}$$

Figura 1. Stabilità - RM027

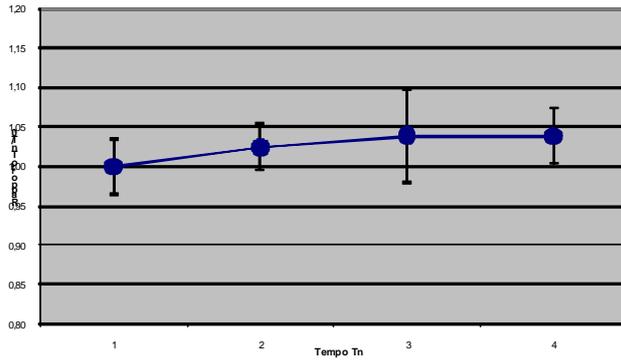


Figura 2. Stabilità - RM028

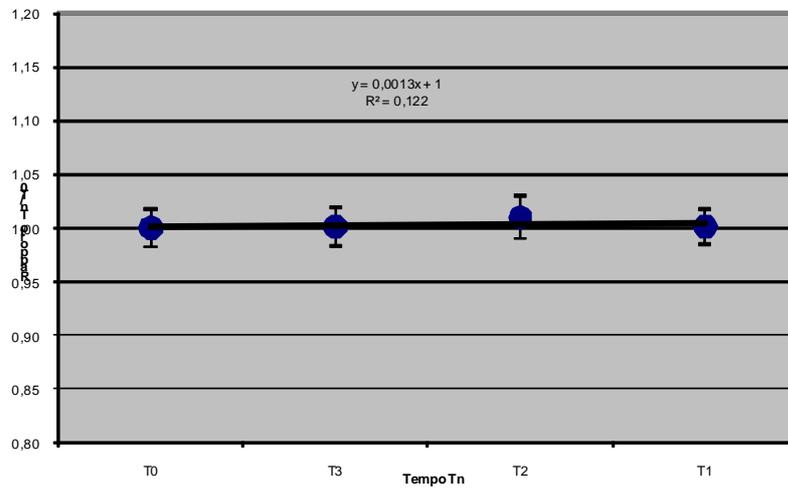
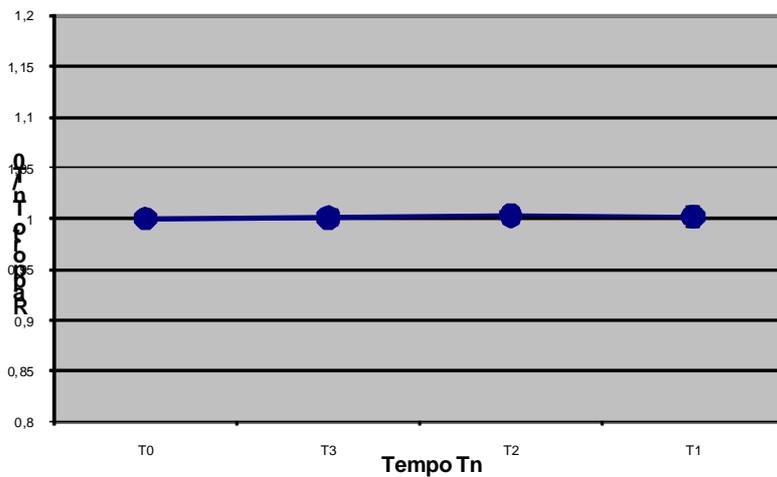


Figura 3. Stabilità - ISPRA RM029



I singoli punti di ogni grafico rappresentano il rapporto Tn/T0 fra il valore medio delle misure di COD eseguite sulle bottiglie appartenenti allo stesso intervallo di tempo (T1, T2 e T3) e il valore medio delle misure di COD eseguite sulle bottiglie appartenenti al gruppo di riferimento (T0).

APPENDICE E

Risultati delle misure dei laboratori
ISPRA RM027
ISPRA RM028
ISPRA RM029

Tabella xx – Risultati delle misure

LAB	Unità di misura	ISPRA RM027		ISPRA RM028		ISPRA RM029	
		COD		COD		COD	
		mg L ⁻¹ O ₂		mg L ⁻¹ O ₂		mg L ⁻¹ O ₂	
		Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc
1	misura 1	39,0		169,0		463,0	
	misura 2	40,4		161,0		460,0	
	misura 3	39,4		164,0		458,0	
	misura 4	40,0		155,0		476,0	
	misura 5	41,6		165,0		472,0	
2	misura 1	39,6		167,7		448,7	
	misura 2	40,8		170,7		447,7	
	misura 3	40,1		171,7		446,7	
	misura 4	39,2		170,7		444,7	
	misura 5	39,5		170,7		444,7	
3	misura 1	39,2		166,0		460,0	
	misura 2	38,3		161,0		461,0	
	misura 3	38,5		163,0		463,0	
	misura 4	38,0		159,0		465,0	
	misura 5	38,5		158,0		460,0	
4	misura 1	40,3		172,0		452,0	
	misura 2	40,1		173,0		455,0	
	misura 3	40,5		173,0		451,0	
	misura 4	41,2		173,0		453,0	
	misura 5	39,6		174,0		455,0	
5	misura 1	38,7		165,0		454,0	
	misura 2	38,8		167,0		458,0	
	misura 3	38,4		161,0		456,0	
	misura 4	38,8		163,0		454,0	
	misura 5	39,4		167,0		458,0	
6	misura 1	39,6	7,2	176,0	25,8	458,0	58,2
	misura 2	39,1	7,2	174,0	25,6	458,0	58,2
	misura 3	39,1	7,2	175,0	25,6	459,0	58,4
	misura 4	38,6	7,0	172,0	25,2	458,0	58,2
	misura 5	39,7	7,2	168,0	24,8	458,0	58,2

Tabella xx – Risultati delle misure (continua)

LAB	Unità di misura	ISPRA RM027		ISPRA RM028		ISPRA RM029	
		COD		COD		COD	
		mg L ⁻¹ O ₂	Inc	mg L ⁻¹ O ₂	Inc	mg L ⁻¹ O ₂	Inc
7	misura 1	39,7	14,3	165,0	23	457,0	64
	misura 2	39,2	14,1	169,0	24	451,0	63
	misura 3	39,7	14,3	164,0	23	453,0	63
	misura 4	39,8	14,3	164,0	23	454,0	64
	misura 5	39,7	14,3	167,0	23	455,0	64
8	misura 1	41,4	2,9	170,0	14,0	453,0	32,3
	misura 2	41,0	2,9	170,0	14,0	455,0	32,3
	misura 3	40,8	2,9	174,0	14,4	454,0	32,3
	misura 4	40,6	2,9	173,0	14,0	448,0	32,3
	misura 5	40,7	2,9	175,0	14,0	456,0	32,3
9	misura 1	39,9	0,8	173,0	3,9	451,0	9,3
	misura 2	41,2	0,8	170,0	3,9	453,0	9,3
	misura 3	40,2	0,8	174,0	3,9	457,0	9,3
	misura 4	41,0	0,8	173,0	3,9	450,0	9,3
	misura 5	40,8	0,8	174,0	3,9	456,0	9,3
10	misura 1	41,0	2,1	169,0	6,4	461,0	10,1
	misura 2	40,0	2,0	168,0	6,4	462,0	10,2
	misura 3	41,4	2,1	169,0	6,4	459,0	10,1
	misura 4	40,6	2,1	171,0	6,5	459,0	10,1
	misura 5	40,7	2,1	170,0	6,5	458,0	10,1
11	misura 1	39,4	12,7	170,0	24,6	463,0	67,1
	misura 2	39,0	12,6	167,0	24,2	472,0	68,4
	misura 3	38,8	12,5	162,0	23,5	466,0	67,6
	misura 4	39,0	12,6	165,0	23,9	467,0	67,7
	misura 5	38,8	12,5	164,0	23,8	461,0	66,8
12	misura 1	38,6	12,5	173,0	25,1	457,0	66,3
	misura 2	38,0	12,3	172,0	24,9	462,0	67,0
	misura 3	38,6	12,5	172,0	24,9	452,0	65,5
	misura 4	40,2	13,0	171,0	24,8	458,0	66,4
	misura 5	38,8	12,5	169,0	24,5	456,0	66,1

Tabella xx – Risultati delle misure (continua)

LAB	Unità di misura	ISPRA RM027		ISPRA RM028		ISPRA RM029	
		COD		COD		COD	
		mg L ⁻¹ O ₂	Inc	mg L ⁻¹ O ₂	Inc	mg L ⁻¹ O ₂	Inc
13	misura 1	38,7		177,8		451,7	
	misura 2	39,1		180,3		455,4	
	misura 3	38,2		180,0		455,0	
	misura 4	38,5		172,5		442,6	
	misura 5	37,9		166,5		446,2	
14	misura 1	36,1	0,7	162,0	3,9	477,0	9,3
	misura 2	36,9	0,7	160,0	3,9	475,0	9,3
	misura 3	38,8	0,7	164,0	3,9	474,0	9,3
	misura 4	37,2	0,7	157,0	3,9	474,0	9,3
	misura 5	36,3	0,7	157,0	3,9	475,0	9,3
15	misura 1	38	7,0	150,0	22,6	453,0	57,7
	misura 2	39,2	7,2	157,0	23,5	453,0	57,7
	misura 3	38	7,0	160,0	23,8	459,0	58,4
	misura 4	38,9	7,2	162,0	24,1	445,0	56,9
	misura 5	39	7,2	159,0	23,7	454,0	57,8
16	misura 1	38,7	0,8	161,0	6,9	462,0	10,9
	misura 2	39,2	0,8	161,0	6,9	458,0	10,9
	misura 3	39,0	0,8	156,0	6,9	453,0	10,9
	misura 4	39,4	0,8	157,0	6,9	454,0	10,9
	misura 5	39,3	0,8	161,0	6,9	453,0	10,9
17	misura 1	42,0	3,0	173,0	8,0	471,0	19,0
	misura 2	41,7	3,0	171,0	8,0	466,0	19,0
	misura 3	42,8	3,0	177,0	8,0	463,0	19,0
	misura 4	42,4	3,0	176,0	8,0	458,0	19,0
	misura 5	42,0	3,0	177,0	8,0	464,0	19,0
18	misura 1	41,4	1,7	171,0	3,1	468,0	8,0
	misura 2	41,1	1,6	171,0	3,1	460,0	7,8
	misura 3	41,6	1,7	169,0	3,0	467,0	7,9
	misura 4	41,4	1,7	171,0	3,1	462,0	7,9
	misura 5	41,9	1,7	173,0	3,1	464,0	7,9

Tabella xx – Risultati delle misure (continua)

LAB	Unità di misura	ISPRA RM027		ISPRA RM028		ISPRA RM029	
		COD		COD		COD	
		mg L ⁻¹ O ₂		mg L ⁻¹ O ₂		mg L ⁻¹ O ₂	
		Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc
19	misura 1	42,0	4,0	173,0	13,0	427,0	20,0
	misura 2	41,7	4,0	177,0	13,0	424,0	20,0
	misura 3	41,3	4,0	174,0	13,0	429,0	20,0
	misura 4	41,5	4,0	176,0	13,0	425,0	20,0
	misura 5	40,9	4,0	174,0	13,0	427,0	20,0
21	misura 1	40,0	6,0	169,0	8,5	463,0	23,2
	misura 2	40,0	6,0	166,0	8,3	470,0	23,5
	misura 3	37,0	5,6	165,0	8,3	464,0	23,2
	misura 4	42,0	6,3	166,0	8,3	468,0	23,4
	misura 5	39,0	5,9	166,0	8,3	470,0	23,5
22	misura 1	28,0	4,0	272,0	7,0	462,0	16,0
	misura 2	28,0	4,0	273,0	7,0	472,0	16,0
	misura 3	31,0	4,0	272,0	7,0	464,0	16,0
	misura 4	36,0	4,0	277,0	7,0	468,0	16,0
	misura 5	31,0	4,0	269,0	7,0	464,0	16,0
23	misura 1	40,0	7,3	163,0	24,2	456,0	58,0
	misura 2	37,0	6,9	163,0	24,2	460,0	58,5
	misura 3	40,0	7,3	163,0	24,2	449,0	57,3
	misura 4	38,0	7,0	164,0	24,3	461,0	58,6
	misura 5	39,0	7,2	168,0	24,9	447,0	57,1
24	misura 1	40,2	8,6	174,0	12	475,0	20
	misura 2	40,3	8,6	168,0	12	482,0	20
	misura 3	40,8	8,6	170,0	12	480,0	20
	misura 4	39,6	8,6	168,0	±12	468,0	20
	misura 5	40,3	8,6	167,0	12	467,0	20
25	misura 1	30,0		165,0		487,0	
	misura 2	38,0		165,0		478,0	
	misura 3	32,0		163,0		482,0	
	misura 4	37,0		158,0		486,0	
	misura 5	37,0		163,0		478,0	

Tabella xx – Risultati delle misure (continua)

LAB	Unità di misura	ISPRA RM027		ISPRA RM028		ISPRA RM029	
		COD		COD		COD	
		mg L ⁻¹ O ₂	Inc	mg L ⁻¹ O ₂	Inc	mg L ⁻¹ O ₂	Inc
26	misura 1	38,3		152,2		457,4	
	misura 2	36,0		147,7		451,7	
	misura 3	41,2		151,1		453,2	
	misura 4	37,3		147,9		454,4	
	misura 5	39,0		154,1		454,8	
27	misura 1	45,0	14,0	164,0	24,0	465,0	67,0
	misura 2	45,0	14,0	163,0	24,0	465,0	67,0
	misura 3	44,0	14,0	165,0	24,0	465,0	67,0
	misura 4	45,0	14,0	165,0	24,0	472,0	68,0
	misura 5	46,0	15,0	166,0	24,0	466,0	68,0
28	misura 1	36,0		162,0		438,0	
	misura 2	38,0		161,0		455,0	
	misura 3	38,0		168,0		432,0	
	misura 4	35,0		163,0		439,0	
	misura 5	33,0		165,0		433,0	
29	misura 1	38,1		163,2		455,3	
	misura 2	32,0		165,4		457,5	
	misura 3	41,2		173,0		453,0	
	misura 4	42,0		165,2		457,5	
	misura 5	38,8		168,1		452,2	
31	misura 1	35,0	1,8	114,0	10,0	320,0	52,0
	misura 2	35,0	1,8	120,0	10,0	360,0	52,0
	misura 3	35,0	1,8	106,0	10,0	360,0	52,0
	misura 4	35,0	1,8	114,0	10,0	330,0	52,0
	misura 5	37,0	1,8	114,0	10,0	300,0	52,0
32	misura 1	39,2		167,0		2880,0	
	misura 2	35,8		178,0		2840,0	
	misura 3	34,8		169,0		2810,0	
	misura 4	35,9		173,0		2820,0	
	misura 5	33,9		172,0		2780,0	

Tabella xx – Risultati delle misure (continua)

LAB	Unità di misura	ISPRA RM027		ISPRA RM028		ISPRA RM029	
		COD		COD		COD	
		mg L ⁻¹ O ₂		mg L ⁻¹ O ₂		mg L ⁻¹ O ₂	
		Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc
33-1 (1)	misura 1	38,8		169,0		471,0	
	misura 2	37,8		169,0		472,0	
	misura 3	38,3		169,0		468,0	
	misura 4	38,4		166,0		467,0	
	misura 5	38,4		167,0		469,0	
33-2 (2)	misura 1	43,0		168,0		438,0	
	misura 2	41,0		169,0		454,0	
	misura 3	40,0		169,0		440,0	
	misura 4	41,0		170,0		460,0	
	misura 5	43,0		170,0		438,0	

(1) Misure eseguite con test Lange

(2) Misure eseguite con test Spectroquant

