



**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale

***Studio Collaborativo  
ISPRA-SC005  
per la convalida del procedimento di  
misurazione del COD con il metodo in  
cuvetta in acque reflue***

***Rapporto Conclusivo***

Settembre 2012

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

a cura di :

**Paolo de Zorzi, Stefania Balzamo, Sabrina Barbizzi, Maria Belli, Elisa Calabretta, Teresa  
Guagnini, Monica Potalivo, Silvia Rosamilia, Vanessa Ubaldi**

## INDICE

#	CAPITOLI	PAGINA
	Indice	2
1	Introduzione	3
2	Destinatari	3
3	Acronimi e abbreviazioni	3
4	Materiale di prova	4
4.1	ISPRA RM027, ISPRA RM028 e ISPRA RM029	4
4.2	Prove di omogeneità dei materiali di riferimento	4
4.3	Prove di stabilità dei materiali di riferimento	4
5	Modalità di esecuzione dello studio collaborativo	5
6	Elaborazione statistica dei risultati	5
6.1	Test di equivalenza con metodo APAT-IRSA 5130	6
7	Risultati	7
8	Conclusioni	10
9	Riferimenti	11
	Appendici	
	Appendice A Elenco dei laboratori partecipanti	12
	Appendice B Prove di stabilità	15
	Appendice C Protocollo dello studio collaborativo	18
	Appendice D Risultati delle misure ISPRA RM036, ISPRA RM037, ISPRA RM038	28

## 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 ( $> 50 \text{ mg L}^{-1}$  e compresa tra 20 e  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), nonché della presenza di cloruri in concentrazioni  $> 1000 \text{ mg L}^{-1}$ , prevede diversi procedimenti e/o modifiche.

Nel 2010 ISPRA, con la collaborazione di HACH LANGE s.r.l., Italscientifica s.p.a. - Gruppo Italinvest e VWR International PBI s.r.l., ha condotto un primo studio collaborativo (ISPRA SC004) mirato a definire e convalidare il metodo di misura della Richiesta Chimica di Ossigeno (COD) in matrice acquosa mediante il metodo in cuvetta già utilizzato. Lo studio, a cui hanno partecipato laboratori delle ARPA/APPA normalmente utilizzatrici dei test in cuvetta in alternativa al metodo APAT-IRSA 5130, è stato condotto su un campione di acqua ultrapura acidificata con acido solforico e con aggiunta di ftalato di potassio. I risultati dello studio ISPRA SC004 e la discussione che ne è seguita con i laboratori e con le ditte fornitrici e produttrici dei test in cuvetta hanno suggerito di procedere ad un nuovo studio collaborativo su campioni reali, caratterizzati dalla presenza di solidi sospesi e diversi livelli di concentrazione di COD. Le caratteristiche intrinseche di maggiore eterogeneità dei campioni reali in presenza di solidi sospesi rispetto a quelli sintetici, con la conseguente necessità di operare per ridurla preliminarmente alla misura, possono determinare variazioni dei valori di ripetibilità e riproducibilità. La prospettiva generale è di 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), in vista anche della revisione in corso del Rapporto APAT-IRSA N°29/2003 "Metodi analitici per le acque". Il presente studio collaborativo si è avvalso della collaborazione delle ditte HACH LANGE s.r.l., Italscientifica s.p.a. - Gruppo Italinvest e VWR International PBI s.r.l. che si sono rese disponibili a fornire gratuitamente ai laboratori partecipanti il materiale (kit) per l'esecuzione dei metodi in cuvetta.

## 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 SC005**.

Lo studio ha avuto inizio il 21 marzo 2012 e si è concluso il 30 aprile 2012 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 39 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 RM036, ISPRA RM037 E ISPRA RM038

Il procedimento di convalida è eseguito su tre materiali di prova caratterizzati da diversi livelli di concentrazione. I materiali di riferimento oggetto della prova, denominati ISPRA RM036, ISPRA RM037 e ISPRA RM038, prodotti presso il Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA, sono costituiti rispettivamente da campioni reali acidificati con acido solforico a pH 1-2:

- ISPRA RM036: acque reflue urbane;
- ISPRA RM037: acque reflue urbane;
- ISPRA RM038: acque reflue industriali

Per ciascun materiale di riferimento è stato prodotto un quantitativo di circa 15 L, da cui sono state prodotte, senza soluzione di continuità, 90 bottiglie contenenti ognuna circa 150 mL di campione. Il materiale è stato confezionato in bottiglie di vetro scuro da 200 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 dai seguenti livelli di COD:

- 500 – 1500 mg L<sup>-1</sup> ISPRA RM036;
- 200 – 600 mg L<sup>-1</sup> ISPRA RM037
- 300 – 1000 mg L<sup>-1</sup> ISPRA RM038

##### 4.2. PROVE DI OMOGENEITÀ DEI MATERIALI DI RIFERIMENTO

E' stata condotta la valutazione dell'omogeneità dei materiali preparati dal Servizio di Metrologia Ambientale di ISPRA (ISPRA RM036, ISPRA RM037 e ISPRA RM038) e utilizzati per lo studio collaborativo. Sui tre materiali 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 (kit) per la esecuzione del metodo in cuvetta con medesimo numero di lotto rispetto a quello consegnato ai laboratori.

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 MATERIALI DI RIFERIMENTO

Le prove di stabilità sono state effettuate sui materiali di riferimento ISPRA RM036, ISPRA RM037 e ISPRA RM038 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 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 selezionate di ciascun materiale: 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 ottenute sulle bottiglie mantenute a -30°C per tutto il tempo della prova di stabilità (gruppo di

riferimento). La temperatura di -30°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 B**, 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 entro 48 ore dal ricevimento del materiale, esprimendo i risultati delle singole misure indipendenti e la migliore stima derivante dalle misure eseguite per il parametro COD (espresso in mg L<sup>-1</sup>) come da Tabella 1.

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

PARAMETRO	UNITÀ DI MISURA	N° di cifre decimali
<b>COD</b>	mg L <sup>-1</sup>	1

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

- LCK514 e 714 prodotto e fornito da HACH LANGE s.r.l.;
- Spectroquant 114541, 114960 fornito da VWR International PBI s.r.l.;

Tutti i test forniti dalle ditte, per i diversi livelli di concentrazione, appartengono allo stesso di lotto di produzione.

Tutti 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:

- ISPRA RM036:
  - o Lab-6: per misure eseguite con test in cuvetta HACH-LANGE diversi,
  - o Lab-19 per misure eseguite al di fuori del periodo di stabilità (> 8 giorni);

- ISPRA RM037:
  - o Lab-1 per misure eseguite contemporaneamente (nella stessa serie di ripetizioni) con test in cuvetta diversi (Spectroquant 114541 e 114690),
  - o Lab-6: per misure eseguite con test in cuvetta HACH-LANGE diversi,
  - o Lab-19 per misure eseguite al di fuori del periodo di stabilità (> 8 giorni);
- ISPRA RM038:
  - o Lab-6: per misure eseguite con test in cuvetta HACH-LANGE diversi,
  - o Lab-19 per misure eseguite al di fuori del periodo di stabilità (> 8 giorni).

E' stata eseguita una verifica statistica delle popolazioni di dati (t-test, ANOVA) ottenuti con i diversi test in cuvetta e si è costituito un unico insieme di dati senza distinzione di produttore test sulla base delle seguenti assunzioni:

- i test in cuvetta utilizzati fanno riferimento al metodo ISO 15705, benchè non ci sia perfetta analogia di formulazione;;
- i test in cuvetta utilizzano fotometri operanti a stesse lunghezze d'onda.

Sulla base di dati così costituita, 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-36 per il materiale ISPRA RM036;
- Lab-5 e Lab-36 per il materiale ISPRA RM037;
- Lab-13 per il materiale ISPRA RM038.

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:

- 35 per il materiale ISPRA RM036;
- 32 per il materiale ISPRA RM037;
- 34 per il materiale ISPRA RM038.

#### 6.1. TEST DI EQUIVALENZA CON METODO APAT-IRSA 5130

Alcuni laboratori (11), dietro specifica richiesta degli stessi, hanno ricevuto aliquote aggiuntive di materiale di riferimento predisposte *ad-hoc* dal Servizio Metrologia Ambientale ISPRA affinché potessero eseguire le misure utilizzando metodi alternativi al test in cuvetta. Tuttavia, pur a fronte del dichiarato interesse dei laboratori, solo una parte ha restituito i risultati delle misure eseguite con il metodo APAT-IRSA 5130. Della maggior parte di questi, inoltre, a causa della mancata osservanza delle indicazioni tecniche del protocollo dello studio (non esecuzione di 5 misure indipendenti, superamento del tempo massimo intercorrente tra ricezione del campione e misure), non è stato possibile considerare i risultati idonei alle successive valutazioni statistiche. Pertanto, l'esiguità delle misure disponibili

non ha consentito di fornire, come era intendimento degli organizzatori e concordato con i laboratori stessi, indicazioni generalizzate circa l'equivalenza del metodo in cuvetta con il metodo APAT-IRSA.

I laboratori che intendessero autonomamente procedere alla dimostrazione di equivalenza tra il proprio metodo in cuvetta e quello ufficiale APAT-IRSA devono impostare le prove sperimentali su un materiale di prova con almeno due intervalli di concentrazione differenti, ripetendo per ciascun metodo di misurazione e per livello di concentrazione, 5 misure indipendenti in condizioni di ripetibilità. I risultati del metodo per il quale si vuole valutare l'equivalenza (cuvetta) sono confrontati con quelli del metodo di riferimento (APAT-IRSA 5130) utilizzando test statistici di significatività. I valori di scarto tipo ottenuti per le due serie di 5 ripetizioni sono cumulati per dare uno scarto tipo "cumulativo", secondo la formula:

$$s_c = \frac{\sqrt{s_a^2(n-1) + s_b^2(n-1)}}{n_a + n_b - 2}$$

Dove:

$s_c$  = scarto tipo cumulativo;

$s_a$  = scarto tipo delle misure ottenute con metodo di riferimento (APAT-IRSA);

$s_b$  = scarto tipo delle misure ottenute con metodo di cui valutare equivalenza (test in cuvetta);

$n$  = numero misure

Dal valore ottenuto si calcola secondo l'equazione di seguito riportata il valore di  $t$  da porre a confronto con il valore di  $t_{critico}$  tabellato (2,8 per 8 gradi di libertà):

$$t = \frac{\bar{x}_a - \bar{x}_b}{s_c \left( \frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b} \right)}$$

Dove:

$\bar{x}_a$  e  $\bar{x}_b$  = valore medio delle 5 ripetizioni ottenute rispettivamente dal metodo APAT-IRSA e dal metodo in cuvetta.

Se  $t < t_{critico}$  allora non c'è differenza significativa tra le medie dei risultati ottenuti con i due metodi che risultano pertanto equivalenti.

## 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 **Figure 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<sup>-1</sup> di O<sub>2</sub>. 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) con le relative incertezze estese (k=2, pari a circa il 95% dell'intervallo di fiducia).

	ISPRA RM036		ISPRA RM037		ISPRA RM038	
	COD (mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )					
<b>1</b>	921,5	±1,7	<b>(3)</b>		<b>(3)</b>	
<b>2</b>	889,4	±52,0	523,4	±37,2	528,6	±37,4
<b>3</b>	841,3	±65,8	474,2	±43,0	498,0	±44,5
<b>4</b>	878,0	±13,0	505,0	±8,0	559,0	±9,0
<b>5</b>	900,0	±126,0	420,0	±59,0	510,0	±71,0
<b>6-A<sup>(1)</sup></b>	903,1	±29,7	505,1	±78,0	528,8	±78,0
<b>6-B<sup>(2)</sup></b>	<b>(3)</b>		<b>(3)</b>		<b>(3)</b>	
<b>7</b>	894,8	±78,0	534,4	±78,0	551,2	±78,0
<b>8</b>	875,6	±101,0	501,6	±63,1	513,0	±64,3
<b>10</b>	907,8	±42,4	520,9	±25,9	535,2	±26,5
<b>12-A<sup>(1)</sup></b>	886,8	±113,4	553,4	±70,4	571,4	±72,7
<b>12-B<sup>(2)</sup></b>	1007,0	±128,9	653,2	±83,3	579,4	±73,7
<b>13</b>	987,6		563,2		655,8	
<b>14</b>	933,0	±131,0	559,0	±78,0	551,0	±77,0
<b>15</b>	977,4	±110,9	554,2	±68,5	564,4	±69,6
<b>16</b>	990,4	±112,0	609,6	±74,0	570,8	±70,0
<b>17</b>	1018,2		Non disponibile		591,4	
<b>18</b>	977,8		553,8		519,4	
<b>19</b>	<b>(3)</b>		<b>(3)</b>		<b>(3)</b>	
<b>20</b>	940,0	±107,0	567,0	±70,0	592,0	±72,5
<b>21</b>	944,0	±108,0	555,0	±69,0	537,0	±67,0
<b>22</b>	984,0		556,2		558,8	
<b>23</b>	934,2	±5,2	519,0	±3,4	527,4	±11,3
<b>24</b>	926,6	±15,9	529,2	±19,0	521,2	±19,0
<b>25</b>	941,0		519,0		493,6	
<b>26</b>	945,8	±118,5	515,0	±64,1	590,2	±72,8
<b>27</b>	934,6	±106,7	528,6	±65,9	539,2	±66,8
<b>28</b>	1018,4	±147,7	570,0	±82,6	543,4	±78,9
<b>29</b>	969,8	±140,6	541,6	±78,5	502,0	±72,8
<b>30</b>	987,0	±111,9	541,0	±67,1	556,2	±68,7
<b>31</b>	984,4	±120,3	555,0	±68,8	559,8	±69,4

(1) Misure con metodo in cuvetta Spectroquant

(2) Misure con metodo in cuvetta HACH-LANGE

(3) Misure escluse dalla valutazione statistica

**Tabella 2** Risultati delle misure dei laboratori (migliori stime) con le relative incertezze estese (k=2, pari a circa il 95% dell'intervallo di fiducia). - continua

	ISPRA RM036		ISPRA RM037		ISPRA RM038	
	COD (mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )					
<b>32</b>	1012,0	±114,2	591,2	±72,4	553,6	±68,4
<b>33</b>	994,9		549,9		559,5	
<b>34</b>	947,0		515,0	±65,0	566,0	
<b>35</b>	953,0		539,8		584,0	
<b>36</b>	1178,2	±135,2	799,2	±243,4	546,4	±109,9
<b>37</b>	1030,0	±51,5	582,0	±29,1	566,0	±28,3
<b>38</b>	985,4		560,0		550,2	

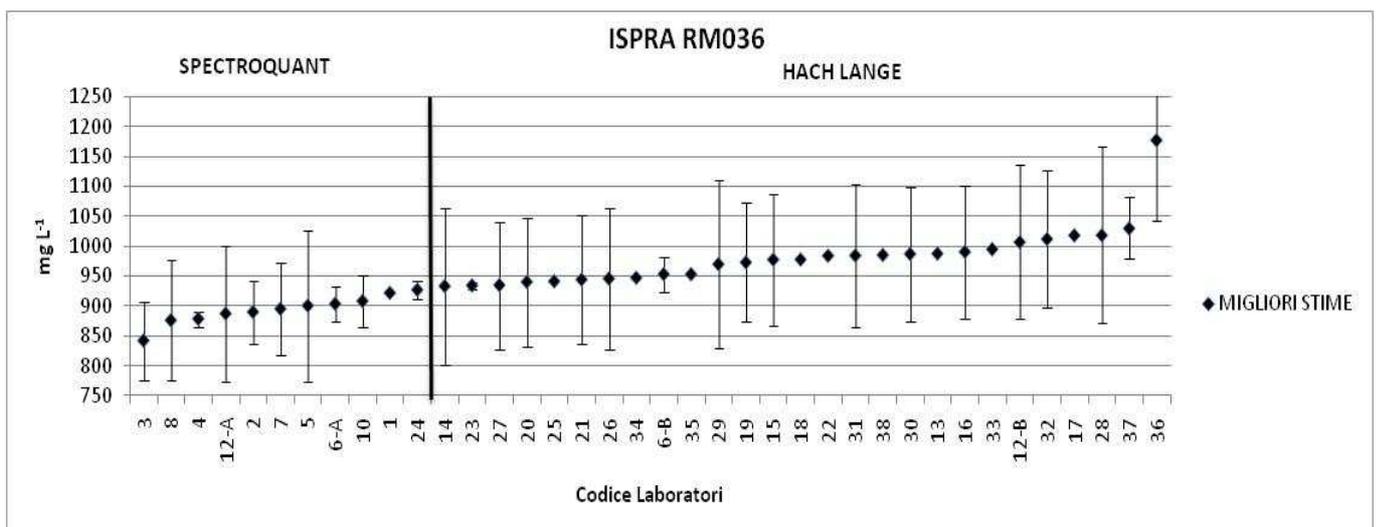
Sulla base dei dati dei laboratori (misure indipendenti e migliori stime) sono stati stimati per ciascun materiale (**Tabella 3**):

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

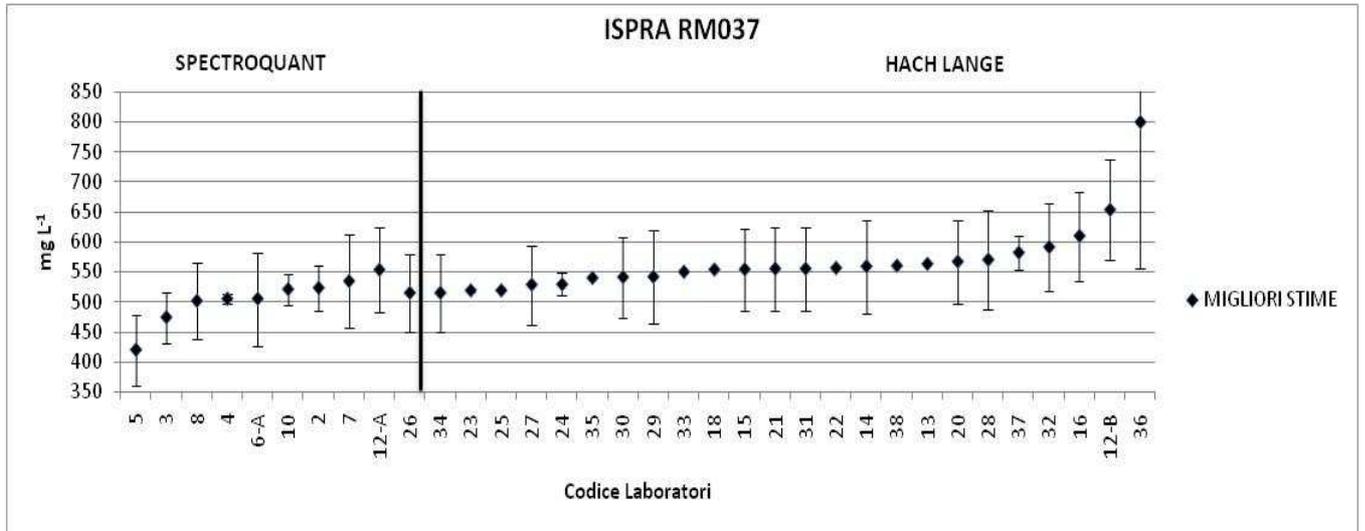
**Tabella 3** – Ripetibilità e Riproducibilità

	ISPRA RM036	ISPRA RM037	ISPRA RM038
<b>Valore medio</b> mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	947,9	545,3	547,9
<b>Sr %</b> Scarto tipo di ripetibilità percentuale	0,4 % n=35	0,6 % n=32	2,4 % n=34
<b>SR %</b> Scarto tipo di riproducibilità percentuale	4,0 %	5,5 %	3,7 %

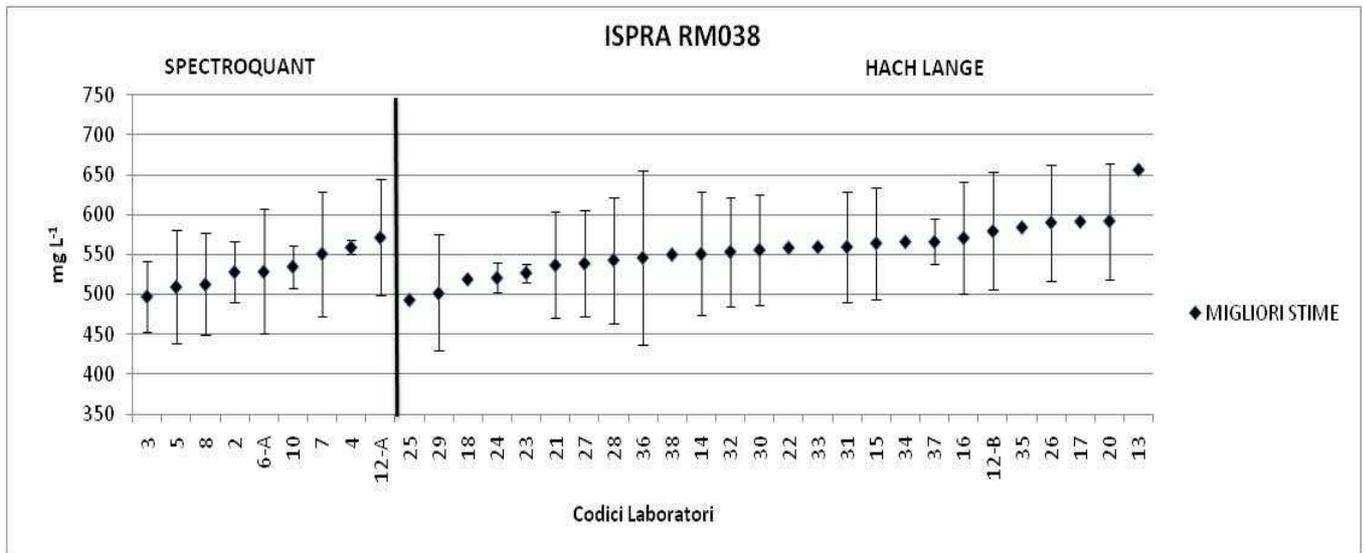
**Figura 1** - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM036



**Figura 2** - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM037



**Figura 3** - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM038



## 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), adottato nelle analisi di routine da molte Agenzie Regionali e Provinciali di Protezione dell'Ambiente (ARPA/APPA).

I risultati dello studio hanno positivamente evidenziato, con riferimento a tre materiali di riferimento costituiti da campioni reali (refluo urbano e industriale) e livelli di COD differenti, bassi valori di scarto tipo di ripetibilità e riproducibilità del metodo (< 2,5 % per la ripetibilità e 3,7-5,5 % per la riproducibilità). Tali valori sono dello stesso ordine di grandezza di quelli osservati nello studio precedente ISPRA SC004, eseguito su campioni sintetici e privi di interferenti come i solidi sospesi, benchè con livelli di COD inferiori. In tale caso la ripetibilità era nell'intervallo 1,0-3,4 %, mentre la riproducibilità tra il 2,8% e il 6,0 %. Si confermano, quindi, buone prestazioni del metodo e migliori

anche rispetto ai valori di CV riportati nel Rapporto APAT-IRSA N°29/2003 "Metodi analitici per le acque" per il metodo APAT-IRSA 5130 (< 11%), ottenuti sulla base di misure ripetute da un solo laboratorio su una soluzione salina.

L'applicazione corretta di operazioni di omogeneizzazione del campione di prova sembrano garantire una ottima ripetibilità e riproducibilità del metodo, in linea con gli scopi delle misurazioni, siano esse di controllo o monitoraggio.

L'obiettivo di studiare la possibile e generalizzata equivalenza di metodi in cuvetta con i metodi APAT-IRSA non è raggiunto conseguentemente alla insufficiente base statistica dei dati disponibili. E' comunque fornita l'indicazione procedurale affinché ciascun laboratorio, in autonomia, possa studiare l'equivalenza tra il metodo ufficiale APAT-IRSA e quello in cuvetta prescelto.

## **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**

<b>Istituzione-Servizio-Laboratorio</b>	<b>Nominativo Referente</b>
ACDA SPA AZI.CUNEESE DELL'ACQUA, Cuneo	<b>Erika Ambrogio</b>
ACQUE VERONESI Scarl, Verona	<b>Francesco Icarelli</b>
ARPA Calabria - Dipartimento di Cosenza	<b>Giuliana Spadafora</b>
ARPAC Napoli - Unità Operativa Acque Interne	<b>Maria Niola</b>
ARPA Emilia Romagna Sezione Provinciale di Bologna, Laboratorio Acque di Scarico	<b>Cecilia Bergamini</b>
ARPA Emilia Romagna -Sezione Provinciale di Ravenna - Laboratorio Acque di Scarico	<b>Laura Billi</b>
ARPA Emilia Romagna - Sezione Provinciale di Reggio Emilia - Laboratorio Integrato	<b>Antonia Incerti</b>
ARPA Friuli Venezia Giulia - Dipartimento Udine	<b>Ivan Martinuzzi</b>
ARPA Lazio Sezione provinciale di Latina - Laboratorio Chimico/Risorse Idriche	<b>Salvatore Di Giorgi</b>
ARPA Lazio sezione provinciale di Viterbo – Laboratorio Chimico, Servizio Risorse Idriche, suolo, rifiuti, bonifiche – unità risopre idriche	<b>Flavia Fioravanti</b>
ARPA Liguria U.O. Laboratorio Settore Chimico - Savona	<b>Pier Paolo Toso</b>
ARPA Liguria U.O. Laboratorio Settore Chimico - Genova	<b>Carla Devia</b>
ARPA Liguria U.O. Laboratorio Settore Chimico - La Spezia	<b>Stefano Lottici</b>
ARPA Lombardia Dipartimento di Bergamo	<b>Daniela Rizzo</b>
ARPA Lombardia Dipartimento di Brescia	<b>Marco Volante</b>
ARPA Lombardia Dipartimento di Mantova	<b>L. Nizzola</b>
ARPA Lombardia Settore Laboratori, Laboratorio di Monza	<b>Daniela Daverio</b>

**APPENDICE A**

<b>Istituzione-Servizio-Laboratorio</b>	<b>Nominativo Referente</b>
ARPA Marche Dipartimento Provinciale di Ancona, Servizio Acque	<b>Marco Bruciati</b>
ARPA Molise – Dipartimento Provinciale di Isernia AREA ATTIVITA' LABORATORISTICHE, LABORATORIO CHIMICO	<b>Antonio Gianni</b>
ARPA Piemonte Attività strumentali di laboratorio - Sede di Cuneo	<b>Cristina Chiorra</b>
ARPA Pimenonte Dipartimento di Torino - S.S. 06.05 - Laboratorio di Grugliasco	<b>Marina Fiorito Gerardo Melchionna</b>
ARPA Piemonte Dipartimento Provinciale di Novara Laboratorio Chimico	<b>Nicoletta Pozzi</b>
ARPA Puglia - Dipartimento di Bari - UO Chimica delle acque	<b>Stefano Spinelli</b>
ARPAT Dipartimento di Siena	<b>Patrizia Bolletti</b>
ARPAT Area Vasta Toscana Costa Settore Laboratorio, Livorno	<b>Carlo Cini</b>
ARPAT Dipartimento Provinciale di Arezzo	<b>Anna Gilardoni</b>
ARPAT Dipartimento di Firenze - Laboratorio Area Vasta Centro	<b>Francesco Mantelli</b>
ARPAV- Dipartimento Regionale Laboratori – Servizio Laboratori di Verona, U.O. Chimica di Base	<b>Alberto Ogheri</b>
ARPAV- Dipartimento Regionale Laboratori – Servizio Laboratori di Venezia	<b>Francesca Zanon</b>
ARTA Abruzzo - Distretto Provinciale de L' Aquila	<b>Patrizia De Paulis</b>
ARTA Abruzzo – Laboratorio Chimico Dipartimento Provinciale di Chieti	<b>Fabrizio Cornacchia</b>
ARTA Abruzzo - Dipartimento Provinciale di Teramo - Settore Chimico Ambientale	<b>Daniela Cicconetti</b>
GRUPPO CSA Spa, Rimini	<b>Roberto Giani</b>
SAVI Srl, Mantova	<b>Omar Spoladori</b>

**APPENDICE B**  
**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 (-30°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 5 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 (-30°C) 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:

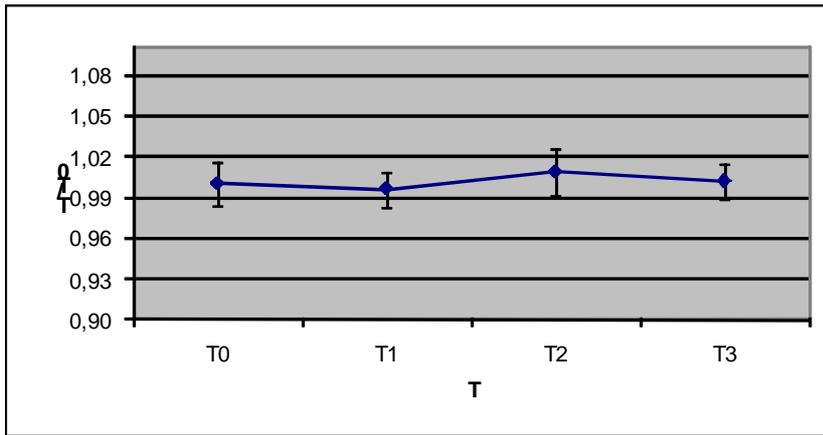
$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$$

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

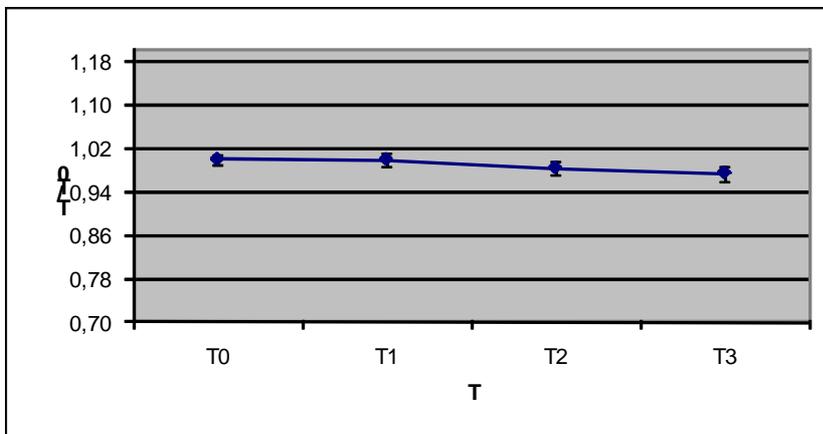
Confrontando il fattore t di Student per n-2 gradi di libertà e  $\alpha=0,05$  (con un livello di confidenza del 95%) con la pendenza si verifica la presenza di eventuali decomposizioni del materiale. Quando:

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

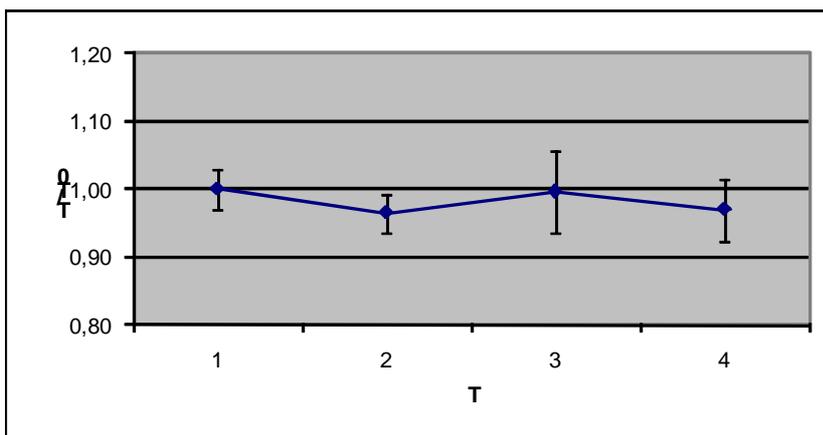
**Figura 1.** Stabilità – ISPRA RM036



**Figura 2.** Stabilità - ISPRA RM037



**Figura 3.** Stabilità - ISPRA RM038



I singoli punti di ogni grafico rappresentano il rapporto  $T_n/T_0$  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 C**  
**Protocollo dello studio collaborativo**



**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale

*RATIVO ISPRA-SC005 PER LA CONVALIDA DEL PROCEDIMENTO DI  
O IN CUVETTA IN ACQUE REFLUE”*

---



**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale

# PROTOCOLLO

## ISPRA SC005

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

**Febbraio 2012**

*Lo studio collaborativo ISPRA-SC005 è organizzato in collaborazione con  
HACH-LANGE s.r.l., ITALSCIENTIFICA SpA - GRUPPO ITALINVEST e VWR International PBI 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	Parametri	5
6.2	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	8

### 1) DESCRIZIONE

ISPRA, con la collaborazione di 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 acque di scarico mediante il metodo in cuvetta. Tale iniziativa prende spunto dagli esiti del precedente circuito ISPRA SC004 che fu svolto, anziché su matrice reale, su una soluzione acquosa preparata ad hoc (ftalato di potassio e acidificata con acido solforico). Lo studio è il frutto 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 ciascuno caratterizzato da livelli diversi di contaminazione da sostanza organica e dalla presenza di solidi sospesi.

**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 su acque di scarico in presenza di solidi sospesi. 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 RM036 (refluo urbano);
- ISPRA RM037 (refluo industriale);
- ISPRA RM038 (refluo industriale).

Dettagli circa le caratteristiche dei materiali di prova sono riportati nella Sezione 6.

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:

<b>entro 1 marzo 2012:</b> ISPRA invia tramite e-mail ai laboratori partecipanti allo studio collaborativo: a) Protocollo dello studio collaborativo; b) Scheda di adesione
--

<b>8 marzo 2012: data ultima di restituzione delle Schede di Adesione compilate dai laboratori ad ISPRA (<a href="mailto:sc005@isprambiente.it">sc005@isprambiente.it</a>)</b>
<b>Entro 21 marzo 2012: Spedizione ai laboratori partecipanti tramite corriere, in accordo con le Ditte fornitrici, dei Materiali di Prova e dei kit per l'esecuzione del test in cuvetta</b>
<b>30 aprile 2012:</b> Trasmissione ad ISPRA ( <a href="mailto:sc005@isprambiente.it">sc005@isprambiente.it</a> ) da parte dei laboratori partecipanti della Scheda Risultati contenente i risultati delle misure effettuate sui materiali di prova.
<b>Entro metà settembre 2012:</b> Invio della Bozza del Rapporto Conclusivo ai laboratori partecipanti.
<b>Entro dicembre 2012:</b> 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 RM036 (refluo urbano);
- 1 unità di ISPRA RM037 (refluo industriale);
- 1 unità di ISPRA RM038 (refluo industriale);
- il kit per l'esecuzione del test del COD in cuvetta fornito dalle Ditte produttrici.

Il materiale di prova è stato prodotto dal Servizio Metrologia Ambientale e preparato presso i laboratori di Castel Romano. Ogni unità, costituita da una bottiglia di vetro scuro, contiene circa 100 mL di campione non filtrato e acidificato con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un pH variabile da 1,2 a 2.

Sono state condotte prove finalizzate a valutare il grado di omogeneità delle unità prodotte e saranno condotte prove di stabilità 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.**

### 6.1 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 <sup>-1</sup>	1

Le concentrazioni in massa attese sono da intendersi comprese tra:

- 100 - 500 mg L<sup>-1</sup> (ISPRA RM036);
- 300-1000 mg L<sup>-1</sup> (ISPRA RM037);
- 500 - 1500 mg L<sup>-1</sup> (ISPRA RM038).

## **6.2 Modalità di esecuzione della prova**

I Laboratori partecipanti allo studio collaborativo devono condurre le analisi seguendo la 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 su cui si sta eseguendo la misura.

**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 della prova in cuvetta fornito dalle Ditte nonché le ulteriori indicazioni riportate di seguito:**

- eseguire e verificare la retta di taratura dello spettrofotometro prima dell'analisi strumentale;
- omogeneizzare il materiale di prova seguendo la seguente procedura:
  - agitazione manuale per 30 secondi della bottiglia contenente il materiale di prova,
  - avvinamento di un beaker (o contenitore simile) con un volume adeguato del materiale di prova,
  - trasferimento di circa 50 mL del materiale all'interno del contenitore precedentemente avvinato,
  - agitazione del materiale contenuto nel beaker mediante agitatore magnetico per un minuto,
  - prelievo del quantitativo necessario per l'analisi sempre sotto agitazione;
- 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 nuova taratura 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.

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 specificarlo anticipatamente ad ISPRA ([sc005@isprambiente.it](mailto:sc005@isprambiente.it)), contestualmente alla adesione allo studio collaborativo, in modo che possano ricevere la quantità di materiale di prova adeguato. Le prove dovranno essere svolte sempre seguendo le indicazioni del presente protocollo e quelle del metodo APAT-IRSA 5130. Nel caso, per ciascun materiale di prova, dovranno essere riempite due diverse Schede Risultati (una per metodo di misura).

## 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 - "RM036" 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 - "RM037" 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 - "RM038" 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 aprile 2012 al seguente indirizzo e-mail: [sc005@isprambiente.it](mailto:sc005@isprambiente.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, sottoposti preliminarmente ad analisi statistiche di base, saranno analizzati secondo la norma ISO 5725-2:1994 .

## 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 2012.

## 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;
3. Metodi Analitici per le Acque, APAT-CNR IRSA. Metodo 5130 (Manuali e Linee Guida APAT, Vol 29/2003)

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:

[sc005@isprambiente.it](mailto:sc005@isprambiente.it)

# ADDENDUM AL PROTOCOLLO STUDIO COLLABORATIVO "ISPRA-SC005"

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

Tabella 1

Parametro	UNITÀ DI MISURA	N° di cifre decimali
COD	mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	1

Le concentrazioni in massa attese sono da intendersi comprese tra:

- 500 - 1500 mg L<sup>-1</sup> (ISPRA RM036);
- 200-600 mg L<sup>-1</sup> (ISPRA RM037);
- 300 - 1000 mg L<sup>-1</sup> (ISPRA RM038).

L'Addendum fa parte integrante del Protocollo. I valori delle concentrazioni in massa attese sopra riportati sostituiscono quelli contenuti nel Protocollo inviato a febbraio 2012.

Marzo 2012

## **APPENDICE D**

**Risultati delle misure dei laboratori**  
**ISPRA RM036**  
**ISPRA RM037**  
**ISPRA RM038**

**Appendice D - Risultati delle misure indipendenti**

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM036	ISPRA RM037	ISPRA RM038
		COD		
		mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>		
		Valore	Valore	Valore
1	misura 1	921,0	(3)	(3)
	misura 2	922,0		
	misura 3	920,0		
	misura 4	921,0		
	misura 5	922,0		
2	misura 1	888,0	527,0	506,0
	misura 2	885,0	518,0	577,0
	misura 3	895,0	526,0	514,0
	misura 4	888,0	528,0	511,0
	misura 5	891,0	518,0	535,0
3	misura 1	819,8	476,8	508,2
	misura 2	846,7	471,4	508,2
	misura 3	848,5	473,3	477,4
	misura 4	838,9	475,6	496,9
	misura 5	852,4	473,7	499,2
4	misura 1	877,0	499,0	618,0
	misura 2	882,0	505,0	537,0
	misura 3	872,0	506,0	534,0
	misura 4	885,0	513,0	544,0
	misura 5	873,0	504,0	563,0
5	misura 1	896,0	415,0	485,0
	misura 2	915,0	416,0	493,0
	misura 3	901,0	420,0	521,0
	misura 4	895,0	423,0	517,0
	misura 5	900,0	425,0	530,0
6-A(1)	misura 1	902,0	499,4	531,0
	misura 2	906,1	517,7	526,5
	misura 3	904,8	515,7	532,0
	misura 4	899,4	487,7	525,5
	misura 5			

(1) Misure con metodo in cuvetta Spectroquant. (2) Misure con metodo in cuvetta HACH-LANGE (3) Misure escluse dalla valutazione statistica (4) Misure eseguite con metodo APAT –IRSA 5130

**Appendice D - Risultati delle misure indipendenti (continua)**

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM036	ISPRA RM037	ISPRA RM038
		COD		
		mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>		
		Valore	Valore	Valore
6-B (2)	misura 1	(3)		
	misura 2			
	misura 3			
	misura 4			
	misura 5			
7	misura 1	895,0	534,0	552,0
	misura 2	902,0	531,0	595,0
	misura 3	895,0	548,0	597,0
	misura 4	894,0	544,0	526,0
	misura 5	888,0	529,0	498,0
8	misura 1	871,0	498,0	519,0
	misura 2	875,0	503,0	509,0
	misura 3	878,0	509,0	499,0
	misura 4	877,0	499,0	512,0
	misura 5	877,0	499,0	526,0
10	misura 1	908,1	522,2	565,2
	misura 2	907,3	520,1	564,1
	misura 3	907,1	522,1	525,2
	misura 4	910,2	521,2	526,1
	misura 5	906,1	519,1	525,2
12-A (1)	misura 1	881,0	553,0	557,0
	misura 2	884,0	553,0	585,0
	misura 3	881,0	551,0	573,0
	misura 4	889,0	553,0	602,0
	misura 5	899,0	557,0	540,0
12-B (2)	misura 1	1004,0	655,0	598,0
	misura 2	1012,0	658,0	581,0
	misura 3	1004,0	650,0	595,0
	misura 4	1005,0	654,0	566,0
	misura 5	1010,0	649,0	557,0

(1) Misure con metodo in cuvetta Spectroquant, (2) Misure con metodo in cuvetta HACH-LANGE (3) Misure escluse dalla valutazione statistica (4) Misure eseguite con metodo APAT –IRSA 5130

**Appendice D - Risultati delle misure indipendenti (continua)**

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM036	ISPRA RM037	ISPRA RM038
		COD		
		mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>		
		Valore	Valore	Valore
13	misura 1	1005,0	569,0	657,0
	misura 2	1017,0	568,0	678,0
	misura 3	994,0	555,0	650,0
	misura 4	950,0	560,0	642,0
	misura 5	972,0	564,0	652,0
14	misura 1	933,0	560,0	555,0
	misura 2	935,0	558,0	541,0
	misura 3	932,0	560,0	575,0
	misura 4	931,0	560,0	522,0
	misura 5	934,0	556,0	563,0
15	misura 1	982,0	547,0	581,0
	misura 2	974,0	558,0	554,0
	misura 3	976,0	546,0	606,0
	misura 4	978,0	561,0	537,0
	misura 5	977,0	559,0	544,0
16	misura 1	993,0	606,0	557,0
	misura 2	991,0	622,0	549,0
	misura 3	990,0	597,0	584,0
	misura 4	992,0	615,0	552,0
	misura 5	986,0	608,0	612,0
17	misura 1	1007,0		587,0
	misura 2	1042,0		601,0
	misura 3	1012,0		552,0
	misura 4	1009,0		617,0
	misura 5	1021,0		600,0
18	misura 1	969,0	545,0	506,0
	misura 2	980,0	598,0	503,0
	misura 3	983,0	544,0	498,0
	misura 4	981,0	543,0	515,0
	misura 5	976,0	539,0	575,0

(1) Misure con metodo in cuvetta Spectroquant, (2) Misure con metodo in cuvetta HACH-LANGE (3) Misure escluse dalla valutazione statistica (4) Misure eseguite con metodo APAT –IRSA 5130

**Appendice D - Risultati delle misure indipendenti (continua)**

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM036	ISPRA RM037	ISPRA RM038
		COD		
		mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>		
		Valore	Valore	Valore
19	misura 1	(3)		
	misura 2			
	misura 3			
	misura 4			
	misura 5			
20	misura 1	947,0	570,0	613,0
	misura 2	937,0	569,0	588,0
	misura 3	938,0	568,0	567,0
	misura 4	944,0	563,0	629,0
	misura 5	934,0	564,0	565,0
21	misura 1	943,0	554,0	545,0
	misura 2	945,0	555,0	531,0
	misura 3	946,0	555,0	542,0
	misura 4	940,0	556,0	527,0
	misura 5	946,0	556,0	542,0
22	misura 1	982,0	553,0	571,0
	misura 2	986,0	557,0	567,0
	misura 3	995,0	561,0	544,0
	misura 4	977,0	556,0	583,0
	misura 5	982,0	554,0	529,0
23	misura 1	930,0	517,0	524,0
	misura 2	943,0	526,0	542,0
	misura 3	928,0	518,0	508,0
	misura 4	935,0	517,0	534,0
	misura 5	935,0	517,0	529,0
24	misura 1	924,0	536,0	520,0
	misura 2	921,0	537,0	525,0
	misura 3	926,0	523,0	514,0
	misura 4	932,0	524,0	531,0
	misura 5	930,0	526,0	516,0

(1) Misure con metodo in cuvetta Spectroquant (2) Misure con metodo in cuvetta HACH-LANGE (3) Misure escluse dalla valutazione statistica (4) Misure eseguite con metodo APAT –IRSA 5130

**Appendice D - Risultati delle misure indipendenti (continua)**

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM036	ISPRA RM037	ISPRA RM038
		COD		
		mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>		
		Valore	Valore	Valore
25	misura 1	941,0	515,0	482,0
	misura 2	943,0	520,0	489,0
	misura 3	943,0	519,0	489,0
	misura 4	940,0	515,0	500,0
	misura 5	939,0	526,0	508,0
26	misura 1	950,0	511,0	580,0
	misura 2	945,0	517,0	588,0
	misura 3	950,0	514,0	589,0
	misura 4	944,0	520,0	601,0
	misura 5	940,0	513,0	593,0
27	misura 1	894,8	532,0	545,0
	misura 2	878,4	533,0	543,0
	misura 3	894,8	530,0	525,0
	misura 4	894,8	528,0	542,0
	misura 5	890,7	520,0	541,0
28	misura 1	1032,0	568,0	512,0
	misura 2	1013,0	575,0	536,0
	misura 3	1030,0	566,0	557,0
	misura 4	1009,0	564,0	566,0
	misura 5	1008,0	577,0	546,0
29	misura 1	968,0	540,0	501,0
	misura 2	968,0	541,0	498,0
	misura 3	972,0	543,0	505,0
	misura 4	971,0	540,0	505,0
	misura 5	970,0	544,0	501,0
30	misura 1	988,0	545,0	574,0
	misura 2	993,0	543,0	541,0
	misura 3	991,0	546,0	575,0
	misura 4	977,0	531,0	548,0
	misura 5	986,0	540,0	543,0

(1) Misure con metodo in cuvetta Spectroquant (2) Misure con metodo in cuvetta HACH-LANGE (3) Misure escluse dalla valutazione statistica (4) Misure eseguite con metodo APAT-IRSA 5130

**Appendice D - Risultati delle misure indipendenti (continua)**

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM036	ISPRA RM037	ISPRA RM038
		COD		
		mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>		
		Valore	Valore	Valore
31	misura 1	974,0	555,0	538,0
	misura 2	985,0	556,0	549,0
	misura 3	983,0	556,0	541,0
	misura 4	990,0	550,0	585,0
	misura 5	990,0	558,0	586,0
32	misura 1	1014,0	583,0	541,0
	misura 2	1008,0	583,0	575,0
	misura 3	1015,0	588,0	549,0
	misura 4	1002,0	583,0	551,0
	misura 5	1020,0	619,0	552,0
33	misura 1	987,1	553,1	573,0
	misura 2	989,2	551,2	550,1
	misura 3	1001,0	542,0	550,1
	misura 4	991,2	548,0	562,2
	misura 5	1006,0	555,1	562,0
34	misura 1	947,0	518,0	584,0
	misura 2	947,0	514,0	553,0
	misura 3	944,0	517,0	547,0
	misura 4	954,0	512,0	566,0
	misura 5	943,0	512,0	582,0
35	misura 1	959,0	537,0	658,0
	misura 2	958,0	532,0	583,0
	misura 3	948,0	541,0	650,0
	misura 4	949,0	546,0	562,0
	misura 5	951,0	543,0	467,0
36	misura 1	1194,0	852,0	484,0
	misura 2	1067,0	898,0	564,0
	misura 3	1182,0	851,0	612,0
	misura 4	1197,0	647,0	521,0
	misura 5	1251,0	748,0	551,0

(1) Misure con metodo in cuvetta Spectroquant (2) Misure con metodo in cuvetta HACH-LANGE (3) Misure escluse dalla valutazione statistica (4) Misure eseguite con metodo APAT –IRSA 5130

**Appendice D - Risultati delle misure indipendenti (continua)**

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM036	ISPRA RM037	ISPRA RM038
		COD		
		mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>		
		Valore	Valore	Valore
37	misura 1	1023,0	578,0	566,0
	misura 2	1026,0	566,0	571,0
	misura 3	1033,0	582,0	592,0
	misura 4	1030,0	586,0	543,0
	misura 5	1030,0	601,0	558,0
38	misura 1	987,0	560,0	545,0
	misura 2	983,0	560,0	543,0
	misura 3	984,0	560,0	559,0
	misura 4	987,0	560,0	539,0
	misura 5	986,0	560,0	565,0
13 APAT-IRSA (4)	misura 1	980,0	550,0	610,0
	misura 2	1000,0	540,0	580,0
	misura 3	1020,0	550,0	590,0
	misura 4	960,0	560,0	600,0
	misura 5	980,0	540,0	590,0
20 APAT-IRSA (4)	misura 1	868,6	527,0	507,5
	misura 2	868,6	517,3	497,8
	misura 3	868,6	527,0	507,5
	misura 4	868,6	527,0	497,8
	misura 5	868,6	517,3	497,8
27 APAT-IRSA (4)	misura 1	894,8	527,8	523,7
	misura 2	878,4	531,9	523,7
	misura 3	894,8	527,8	490,7
	misura 4	894,8	531,9	490,7
	misura 5	890,7	527,8	507,2

(1) Misure con metodo in cuvetta Spectroquant (2) Misure con metodo in cuvetta HACH-LANGE (3) Misure escluse dalla valutazione statistica (4) Misure eseguite con metodo APAT –IRSA 5130