



Revisione metodi APAT-IRSA: misurazione del COD con metodi in cuvetta

Stefania Balzamo

ISPRA

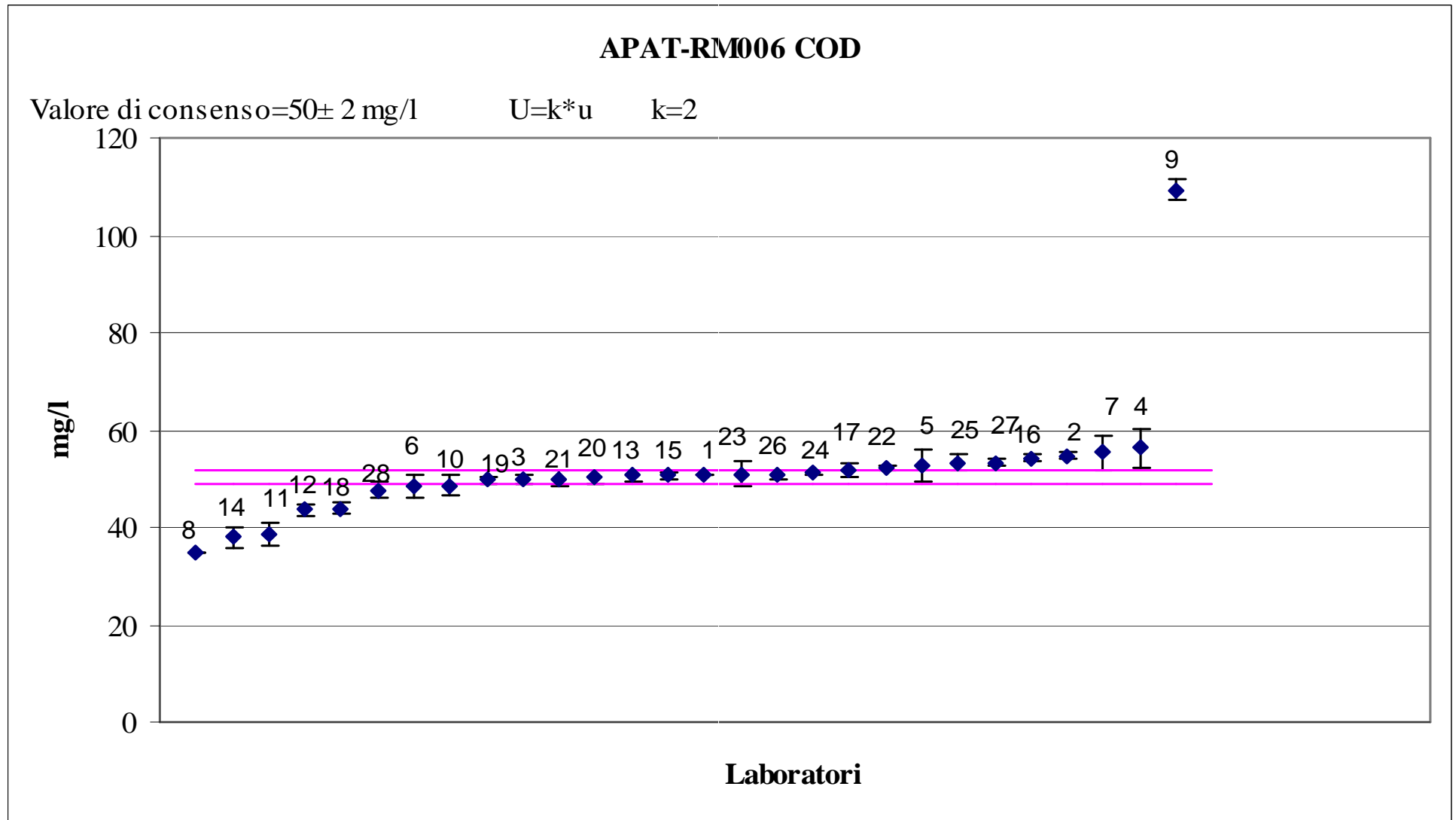
Servizio di Metrologia Ambientale

- APAT IC005 - 2005
- APAT IC007 - 2007
- SC004 - 2010
- SC005 - 2012

A misty, teal-toned landscape of a lake and mountains. The scene is hazy and atmospheric, with a large body of water in the foreground and mountains in the background. The overall color palette is a range of blues and greens, creating a serene and somewhat ethereal mood. The text '2005' is overlaid on the lower-left portion of the image.

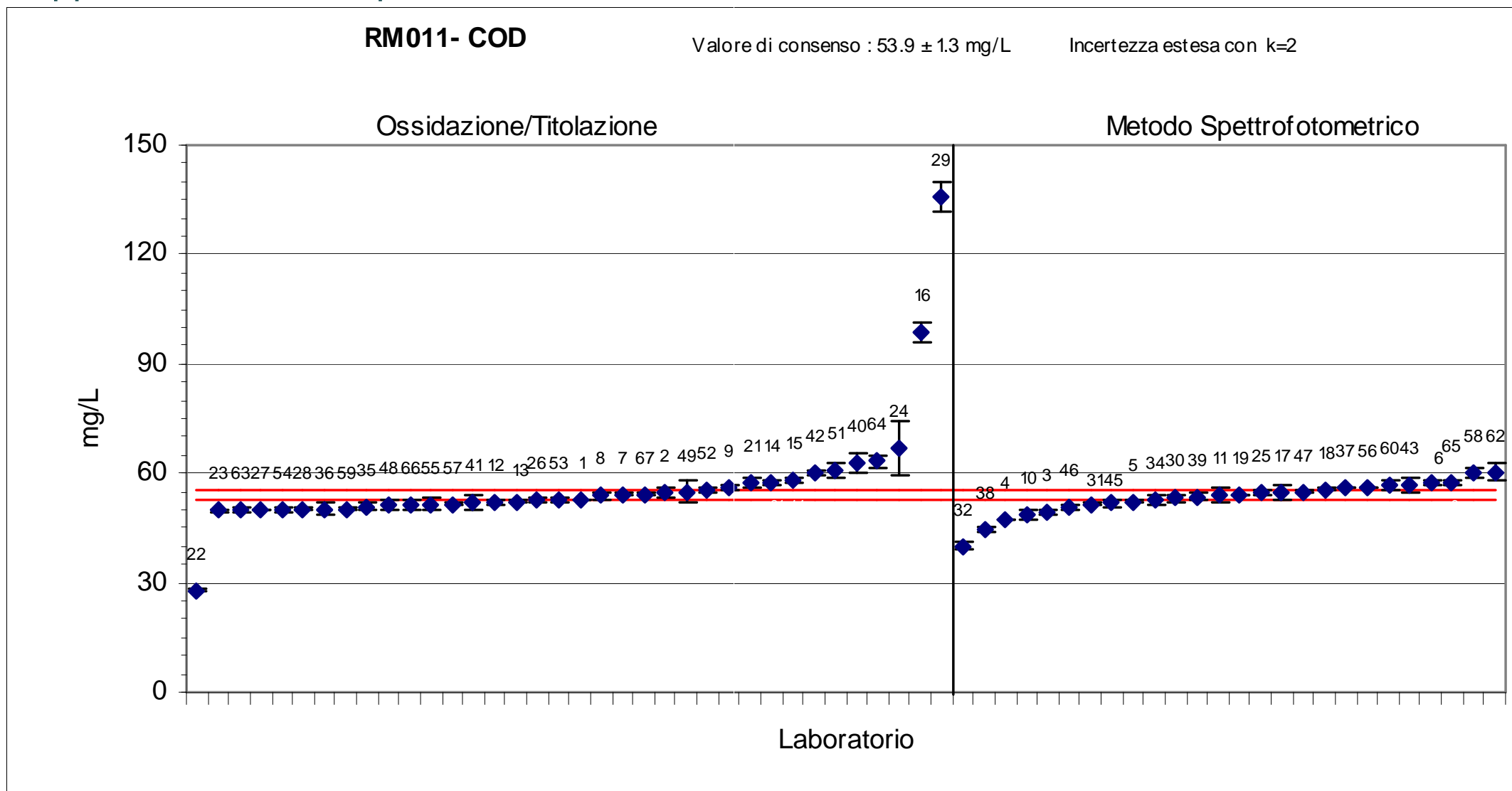
2005

APAT RM006 - Medie dei valori di COD determinate da ciascun laboratorio (tot 28 laboratori) ordinati per valore crescente. I dati dei laboratori 8 e 9 risultano aberranti al test di Grubbs. 4 labs utilizzano il kit spettrofotometrico

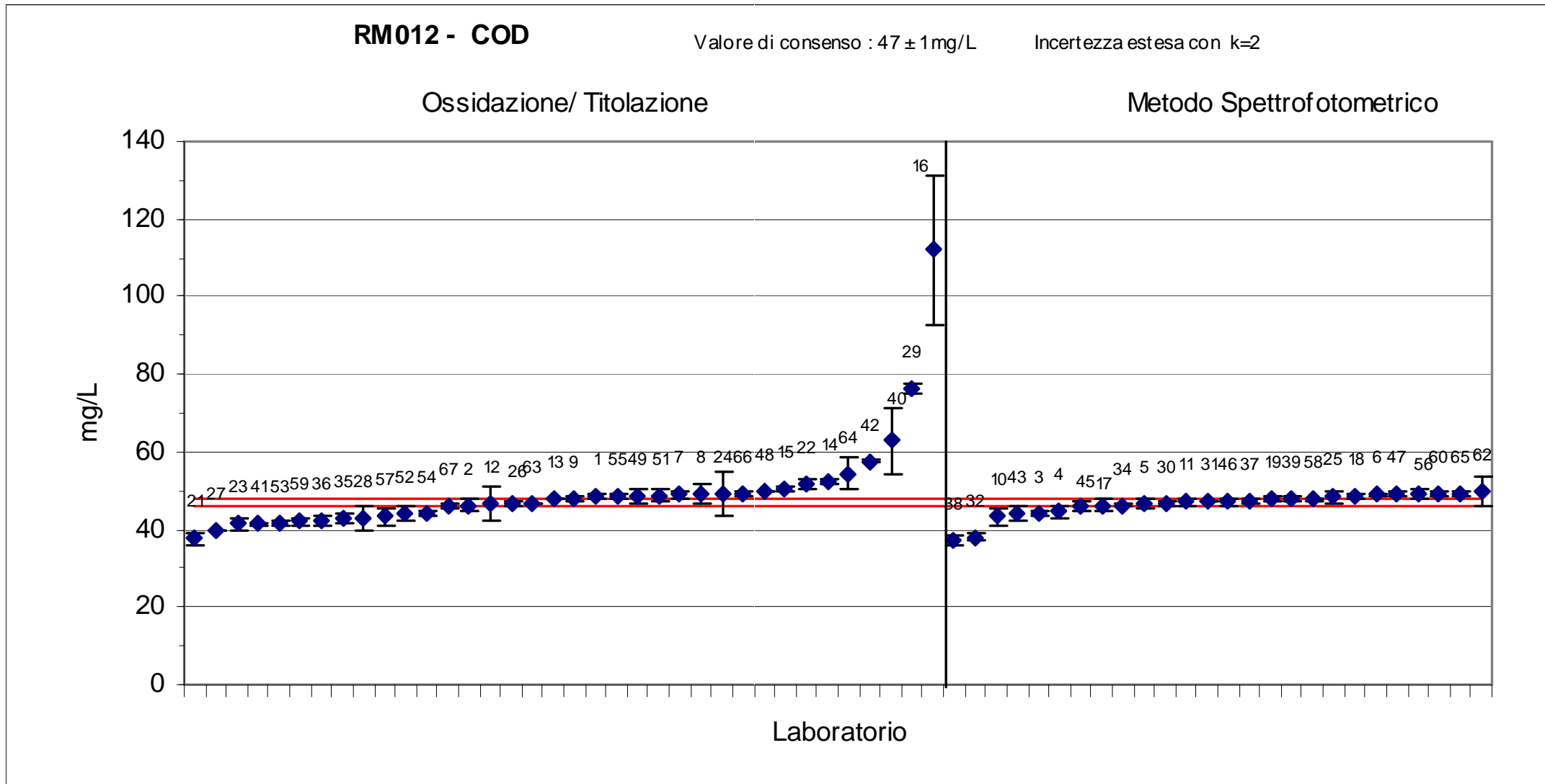


2007

APAT RM011 - Determinazione del COD. Le barre di incertezza corrispondono ad uno scarto tipo del valore medio di ciascun laboratorio. I valori dei 62 laboratori partecipanti sono stati ordinati per valore crescente. Tutti i laboratori che hanno applicato il metodo spettrofotometrico hanno utilizzato il kit



APAT RM012 - Determinazione del COD. Le barre di incertezza corrispondono a uno scarto tipo del valore medio di ciascun laboratorio. I valori dei 62 laboratori partecipanti sono stati ordinati per valore crescente. Tutti i laboratori che hanno applicato il metodo spettrofotometrico hanno utilizzato il kit



SC004

DITTE Sponsor

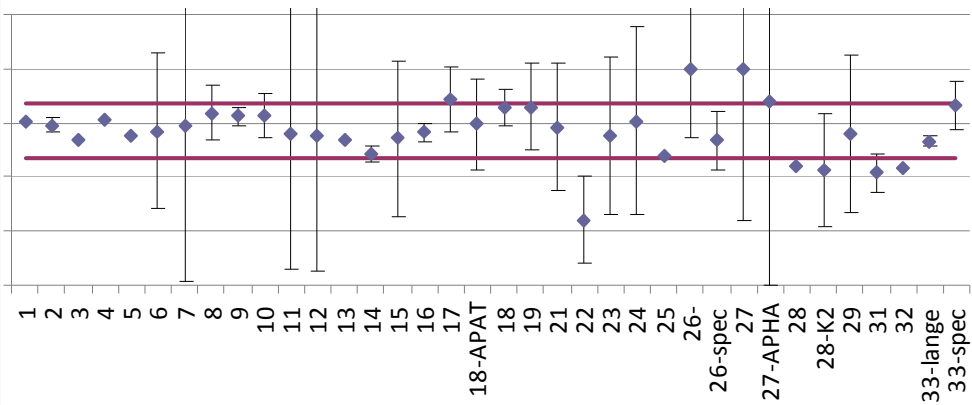
- Hack Lange - **LCK414, 515, 614**
- WVR International - **Spectroquant 11450, 114895, 114541**
- Italscientifica - **Lovibond LR, MR e HR**
- 6 - 40 mg L-1 (ISPRA RM027);
- 60-300 mg L-1 (ISPRA RM028);
- 400 – 1000 mg L-1 (ISPRA RM029).

Ripetibilità e Riproducibilità

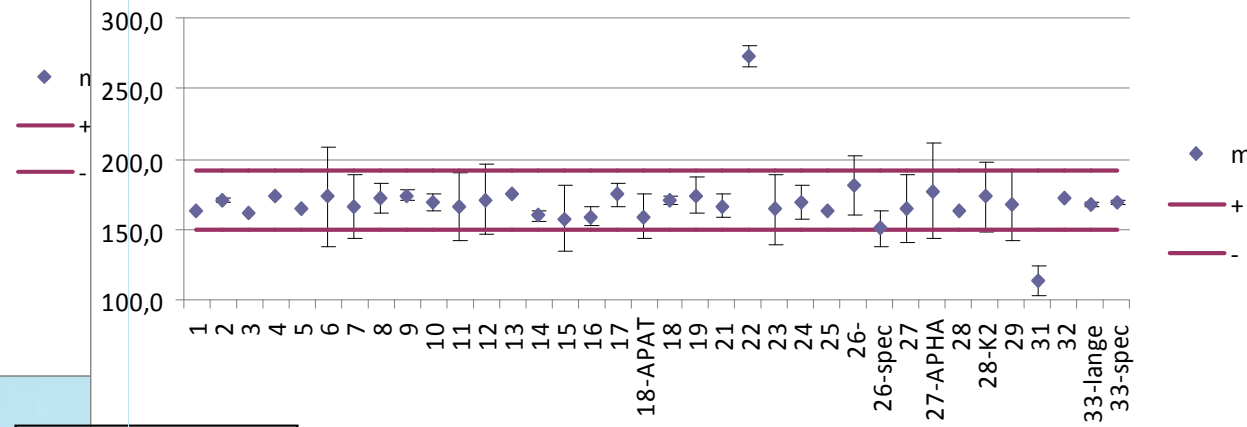
	ISPRA RM027	ISPRA RM028	ISPRA RM029
Valore medio mg L ⁻¹ O ₂	39,1	167,1	459,9
Sr % Scarto tipo di ripetibilità percentuale	3,4 % n=30	1,7 % n=30	1,0 % n=30
SR % Scarto tipo di riproducibilità percentuale	6,0 %	4,1 %	2,8 %

Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM027

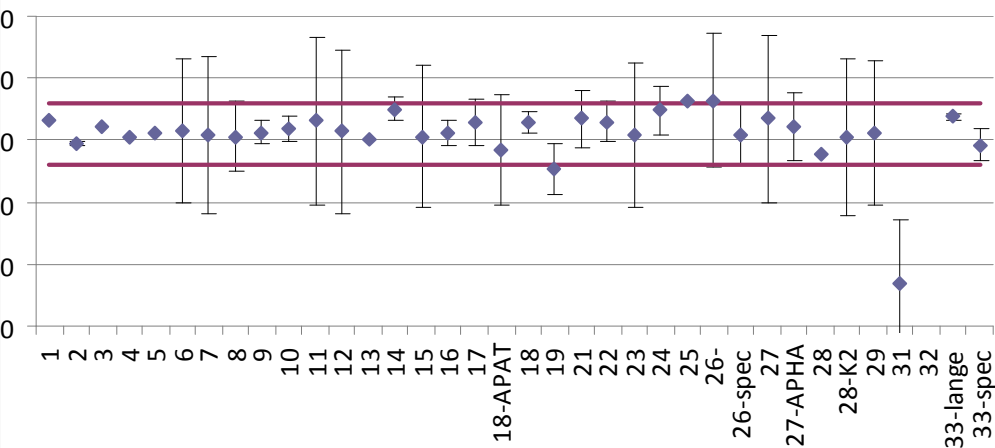
ISPRA RM027



ISPRA RM028



ISPRA RM029



LAB-32: fuori scala

◆ migliori stime

— +

— -

SC005

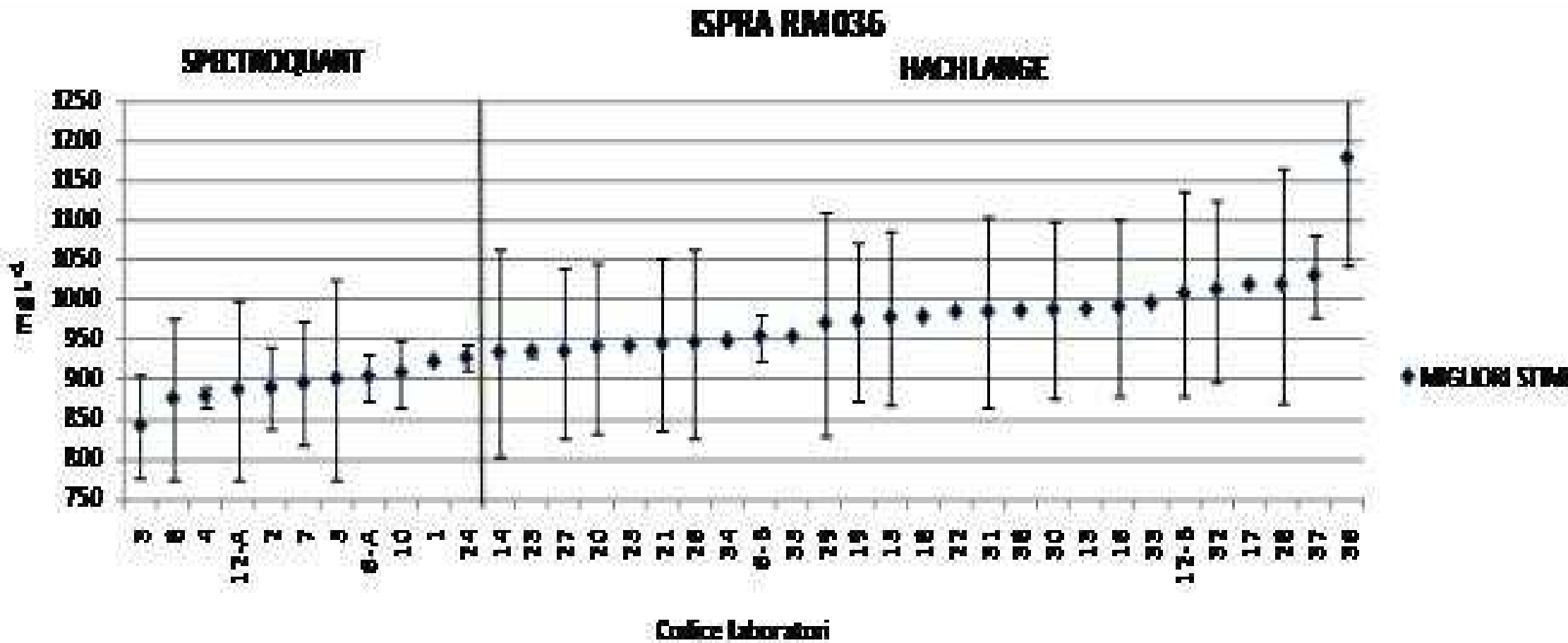
Ripetibilità e Riproducibilità

	ISPRA RM036	ISPRA RM037	ISPRA RM038
Valore medio mg L ⁻¹ O ₂	947,9	545,3	547,9
Sr % Scarto tipo di ripetibilità percentuale	0,4 % n=35	0,6 % n=32	2,4 % n=3
SR % Scarto tipo di riproducibilità percentuale	4,0 %	5,5 %	3,7 %

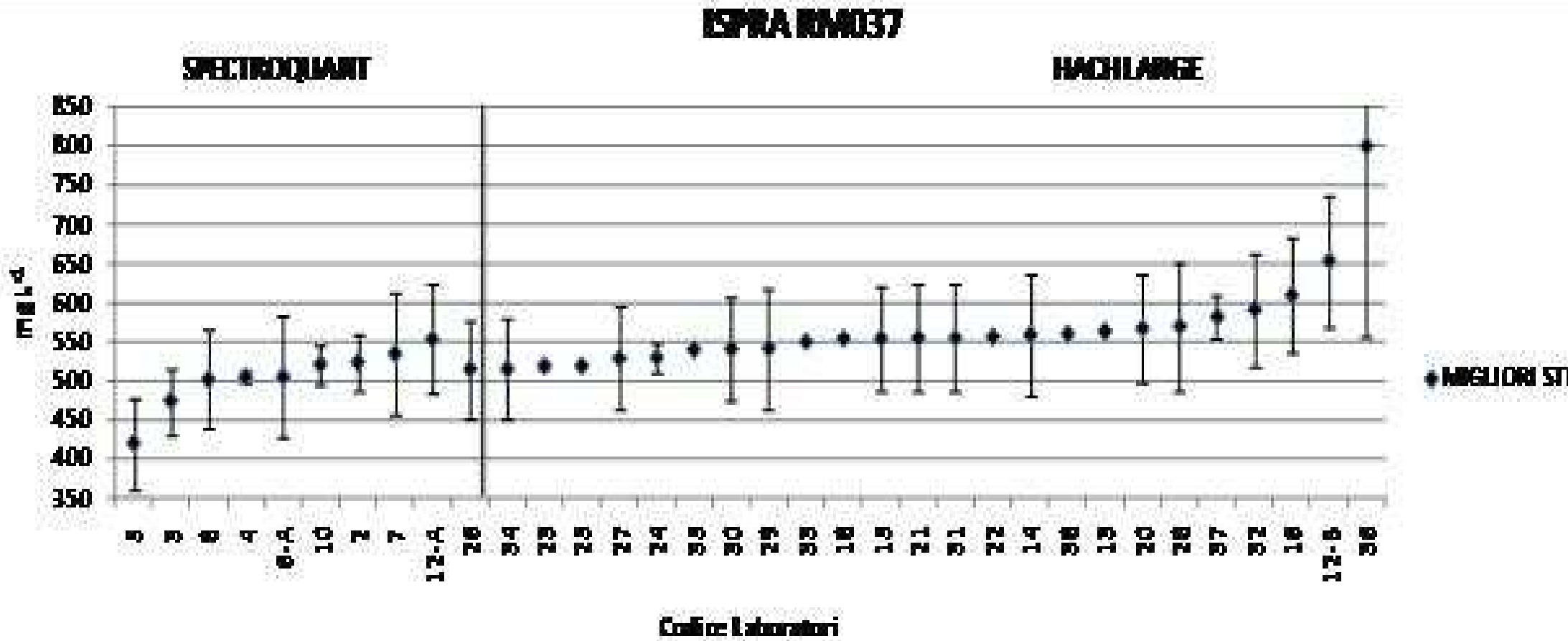
Acque reflue: matrici reali

- ISPRA RM036: acque reflue urbane;
 - ISPRA RM037: acque reflue urbane;
 - ISPRA RM038: acque reflue industriali
- 500 – 1500 mg L-1 ISPRA RM036;
 - 200 – 600 mg L-1 ISPRA RM037
 - 300 – 1000 mg L-1 ISPRA RM038

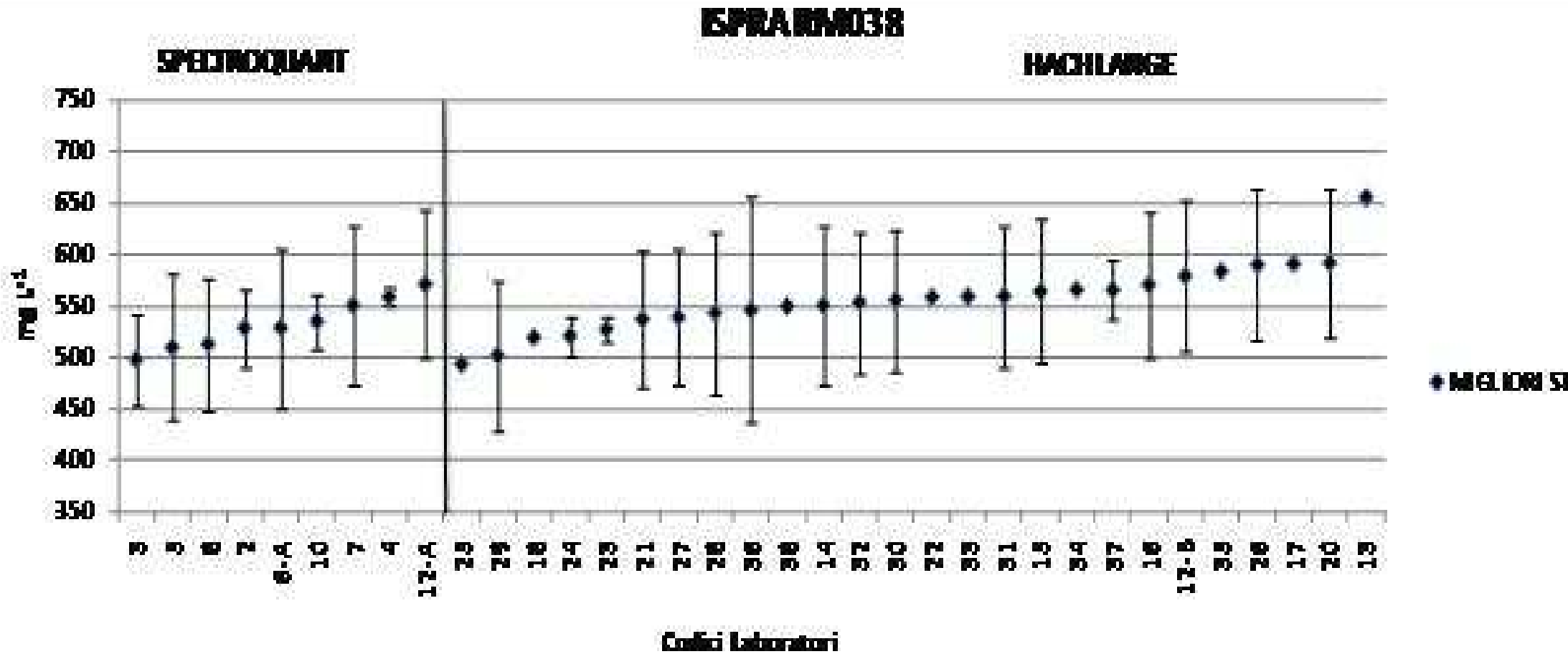
Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM036



Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM037



Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM038



eseguire e verificare la retta di taratura dello spettrofotometro prima dell'analisi strumentale;

omogeneizzare il materiale di prova seguendo la seguente procedura:

1. agitazione manuale per 30 secondi della bottiglia contenente il materiale di prova
2. avvinamento di un beaker (o contenitore simile) con un volume adeguato del materiale di prova
3. trasferimento di circa 50 mL del materiale all'interno del contenitore precedentemente avvinato,
4. agitazione del materiale contenuto nel beaker mediante agitatore magnetico per un minuto
5. prelievo del quantitativo necessario per l'analisi sempre sotto agitazione;
6. da ogni materiale di prova prelevare la **quantità** definita all'interno delle procedure per l'esecuzione del test in cuvetta;

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.

Procedu del metodo 5135 sui “Metodi analitici per le acque”

Incertezza (1)

essendo disponibili i dati relativi alla ripetibilità (σ_r) e alla riproducibilità (σ_R) del metodo ottenuti in accordo alla ISO 5725-2:1994, il laboratorio che ha partecipato allo studio collaborativo utilizza direttamente il dato relativo alla riproducibilità (σ_R) valutando l'incertezza estesa della sua misurazione applicando la formula ($k=2$):

$$U = k \times \sigma_R$$

ma è necessario dimostrare che lo scostamento del laboratorio rispetto al CRM sia trascurabile.

Incertezza (2)

Se lo scostamento del laboratorio NON è trascurabile allora deve essere usata la seguente equazione:

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\sigma_R^2 + \left(\frac{u(MRC)}{MRC} \right)^2}$$

$$\frac{u(MRC)}{MRC} = \sqrt{\left(\frac{u_{certif}}{C_{certif}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{CRM}}{\sqrt{n}} \right)^2}$$

Conclusioni

- Convalida del metodo di misura della Richiesta Chimica di Ossigeno (COD) in matrice acquosa mediante metodo in cuvetta
- l'applicazione corretta di operazioni di omogeneizzazione del campione di prova sembrano garantire una ottima ripetibilità e riproducibilità del metodo
- 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);
 - stesso ordine di grandezza di quelli osservati nello studio precedente ISPRA SC004, eseguito su campioni sintetici e privi di solidi sospesi
 - riproducibilità migliori del metodo APAT-IRSA 5130 (< 11%) ottenuto da un solo laboratorio