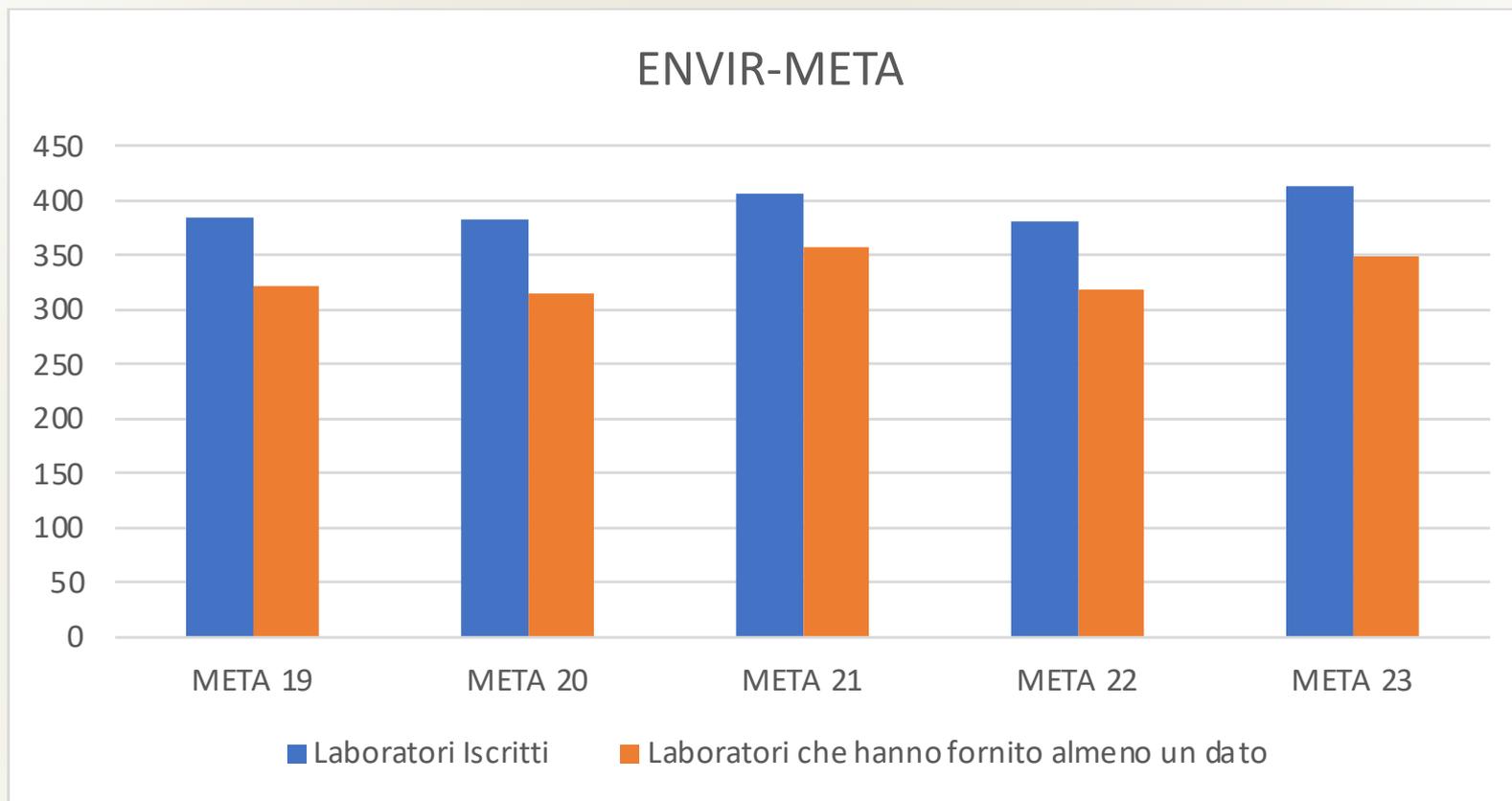


# Presentazione dei risultati delle prove inorganiche e organiche in matrici ambientali

27 Novembre 2023

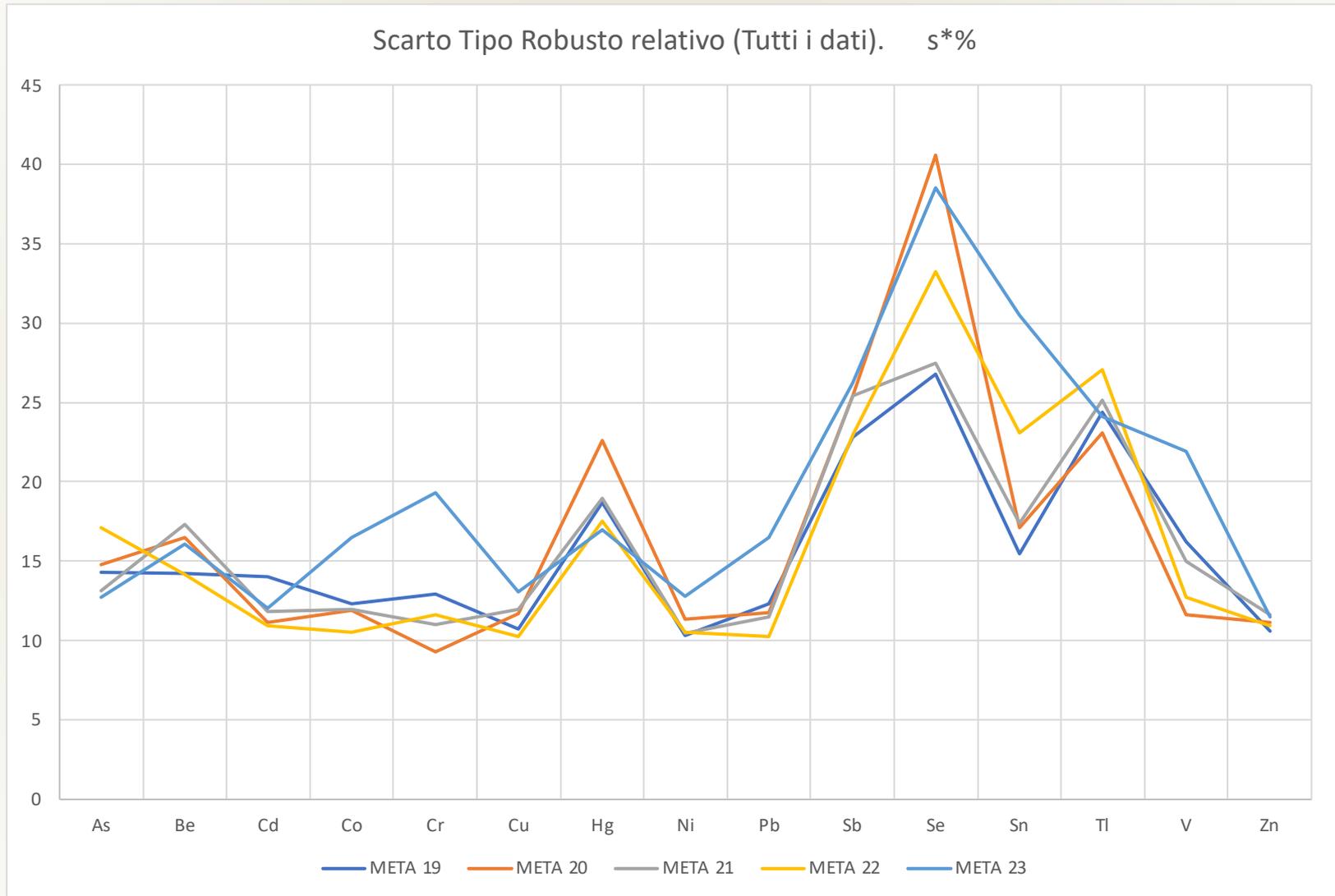
Dr Sandro Spezia

# ENVIR – META partecipazione



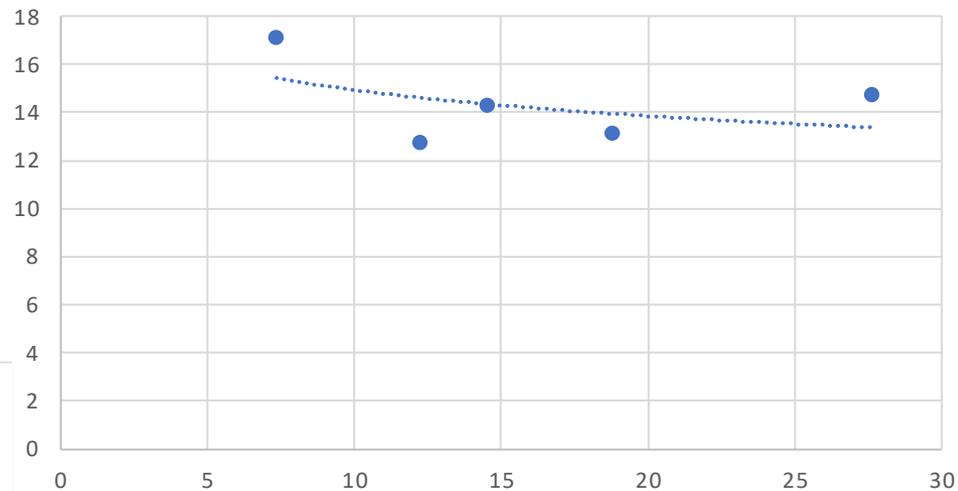
	META 19	META 20	META 21	META 22	META 23
Laboratori Iscritti	384	382	406	381	413
Laboratori che hanno fornito almeno un dato	322	315	357	318	348
percentuale effettivi partecipanti sul totale iscritti	83,9%	82,5%	87,9%	83,5%	84,3%

# Prestazioni



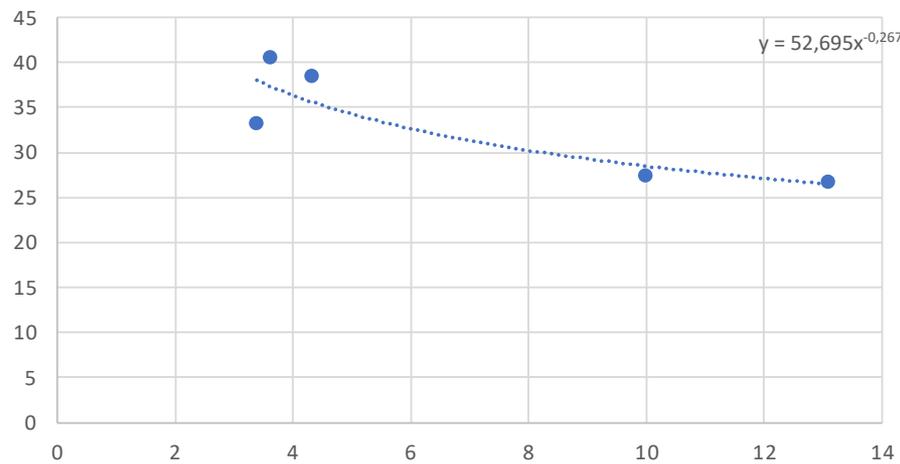
### Hg sR%

$$y = 19,168x^{-0,108}$$



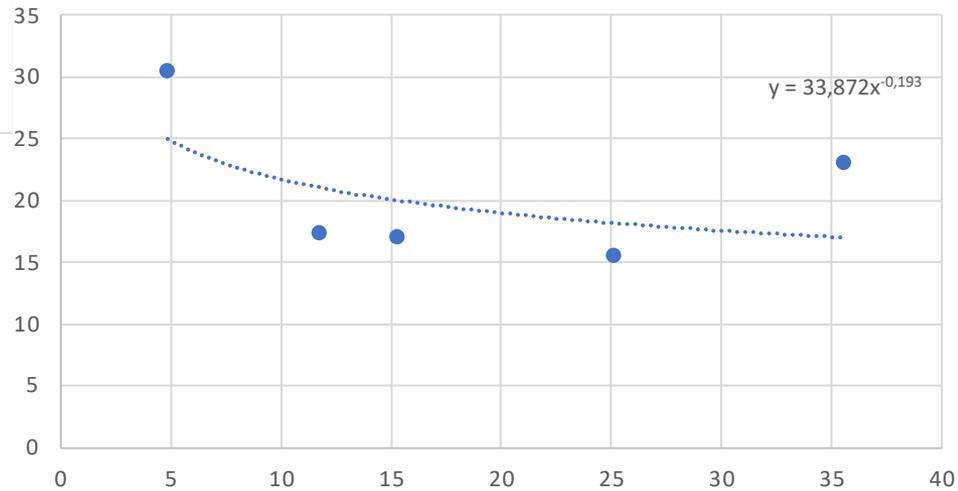
### Se sR%

$$y = 52,695x^{-0,267}$$

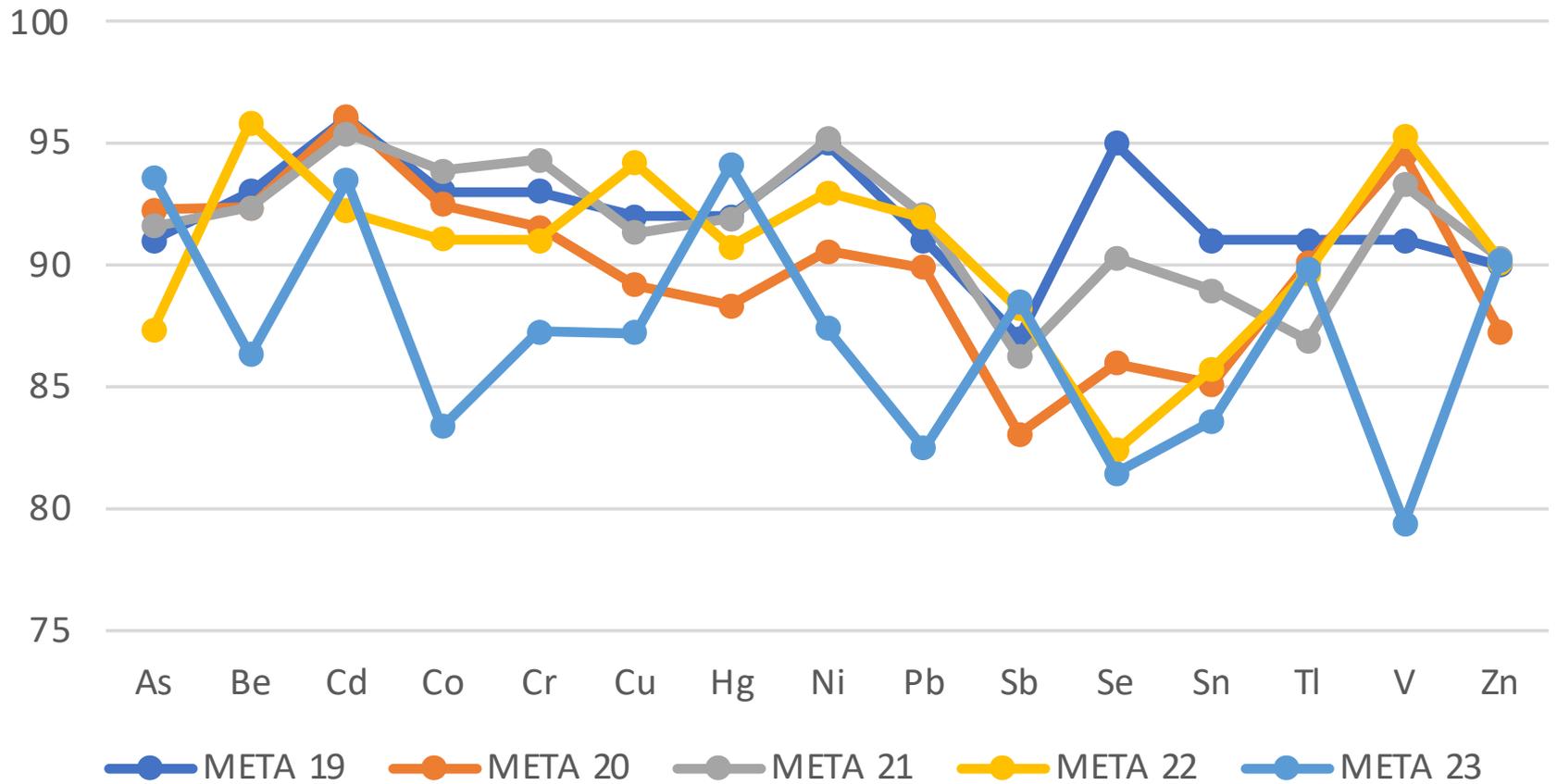


### Sn sR%

$$y = 33,872x^{-0,193}$$

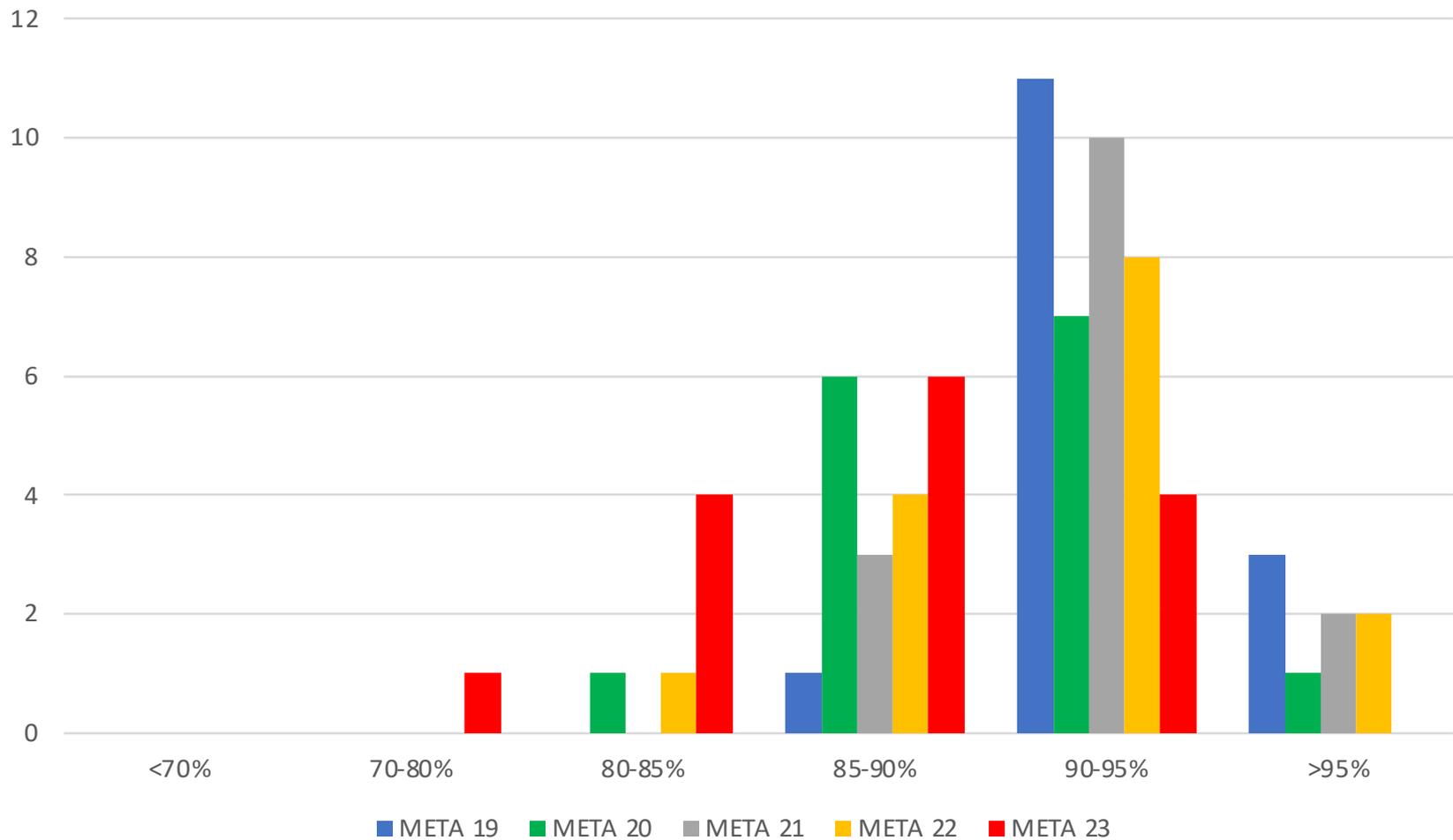


## % Dati Adeguati

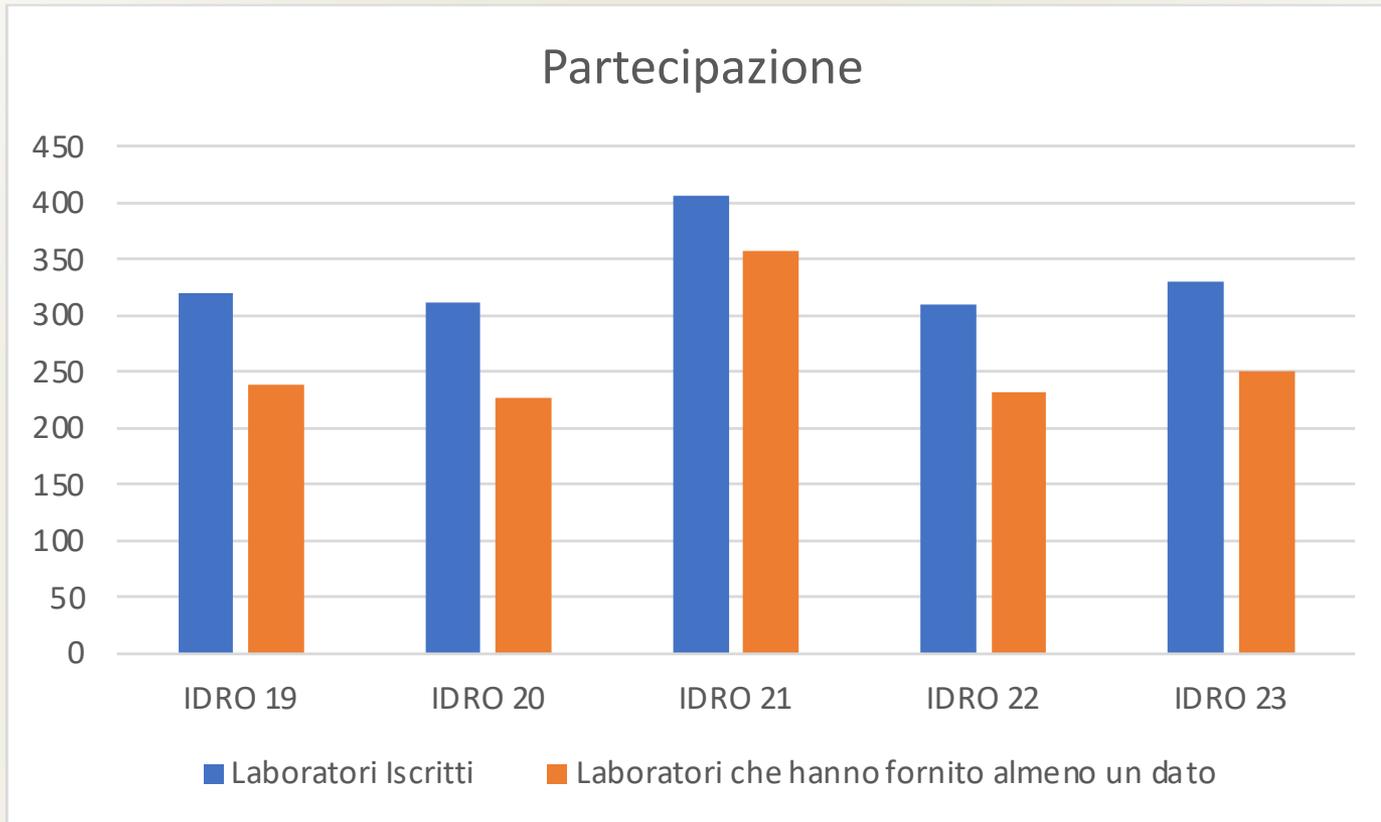


Ciclo 23 : Co 5,6 mg/kg e V 28,3 mg/kg

## Numero di analiti risultati adeguati nel ciclo

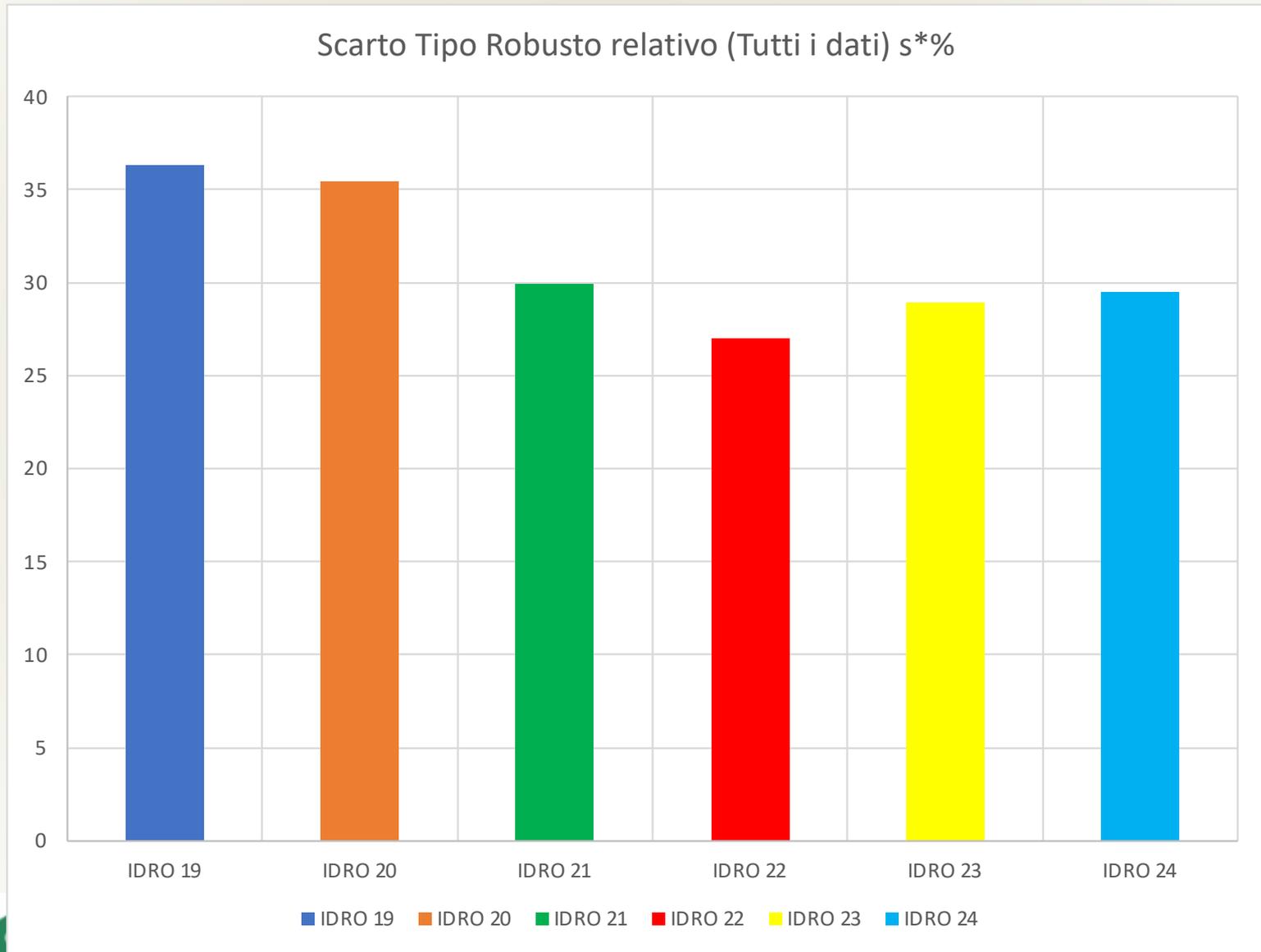


# ENVIR-IDRO

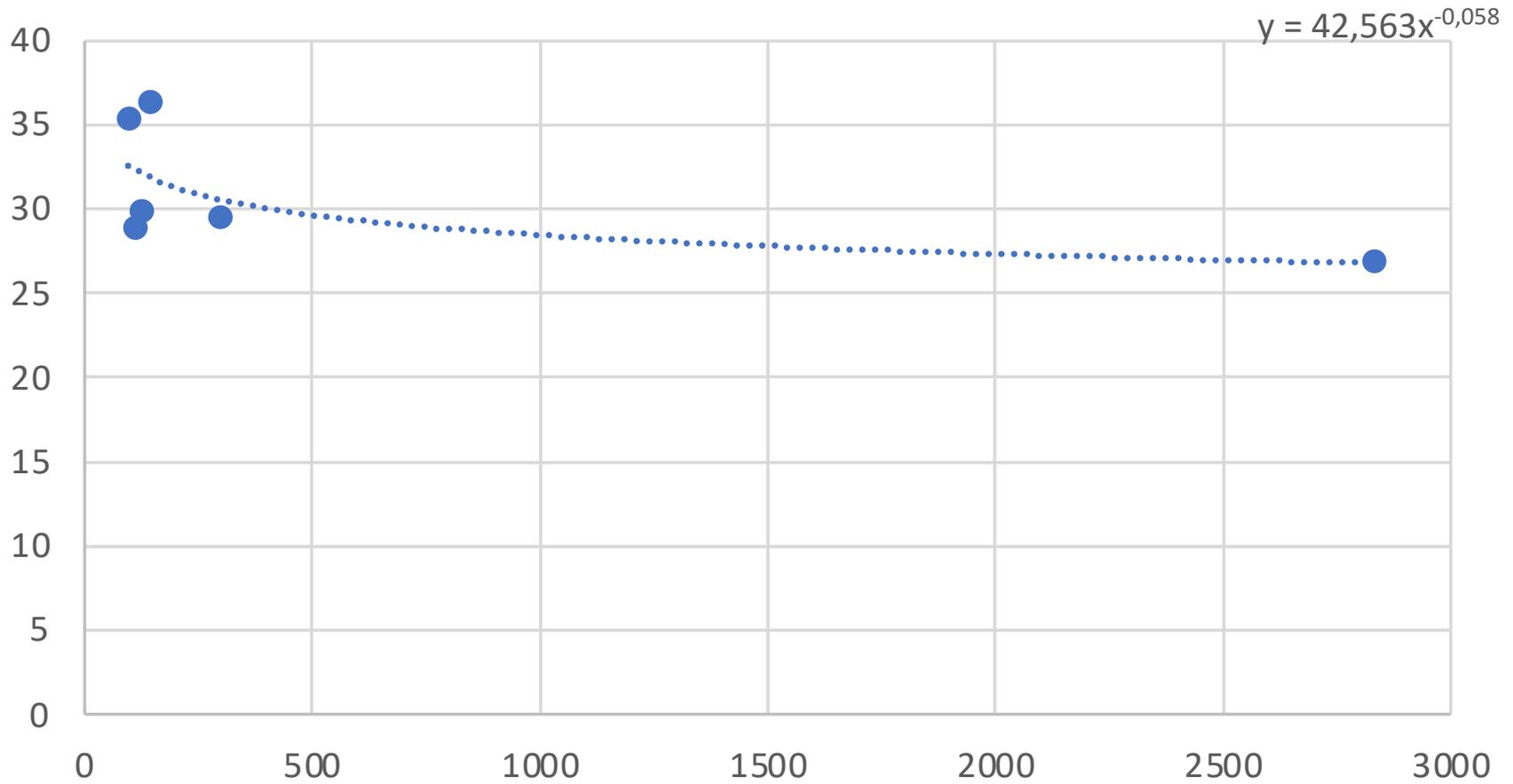


	IDRO 19	IDRO 20	IDRO 21	IDRO 22	IDRO 23
Laboratori Iscritti	320	311	406	310	330
Laboratori che hanno fornito almeno un dato	239	226	357	231	250
percentuale effettivi partecipanti sul totale iscritti	74,7%	72,7%	87,9%	74,5%	75,8%

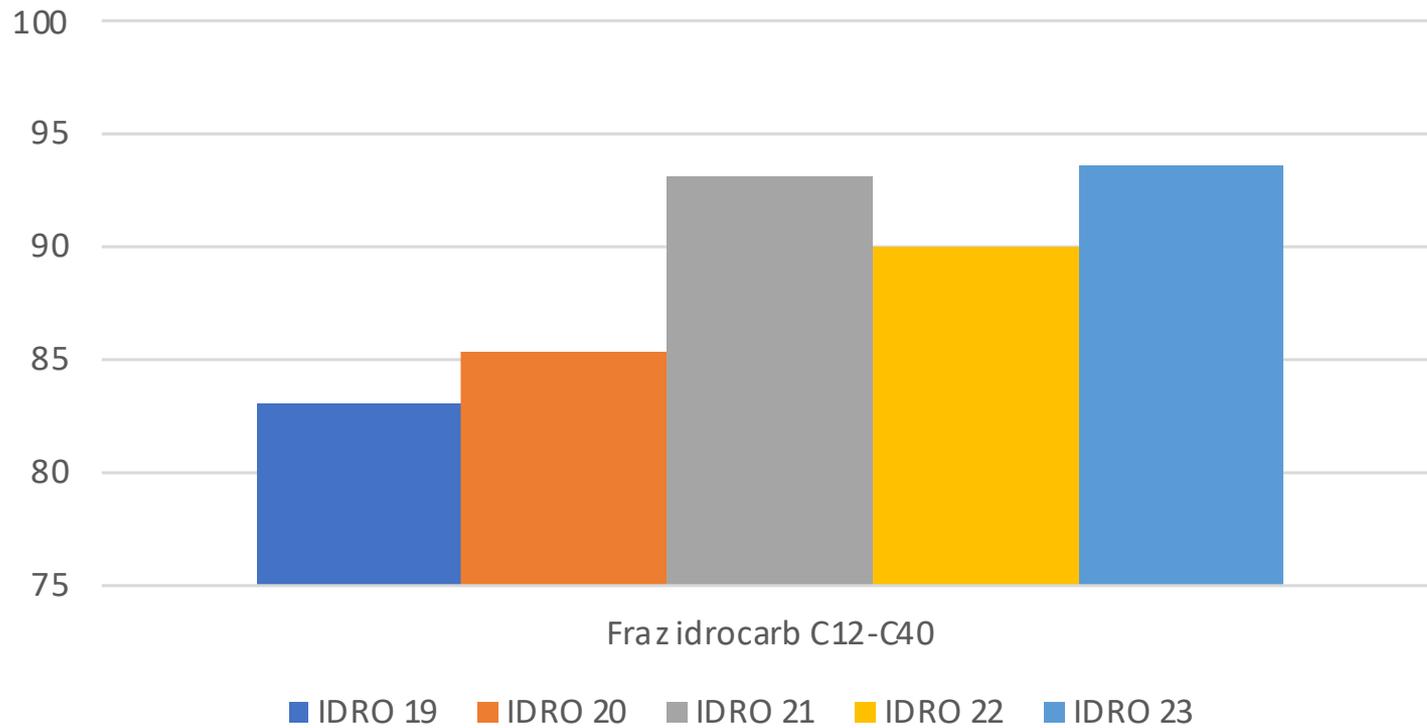
# EVIR-IDRO - Prestazioni



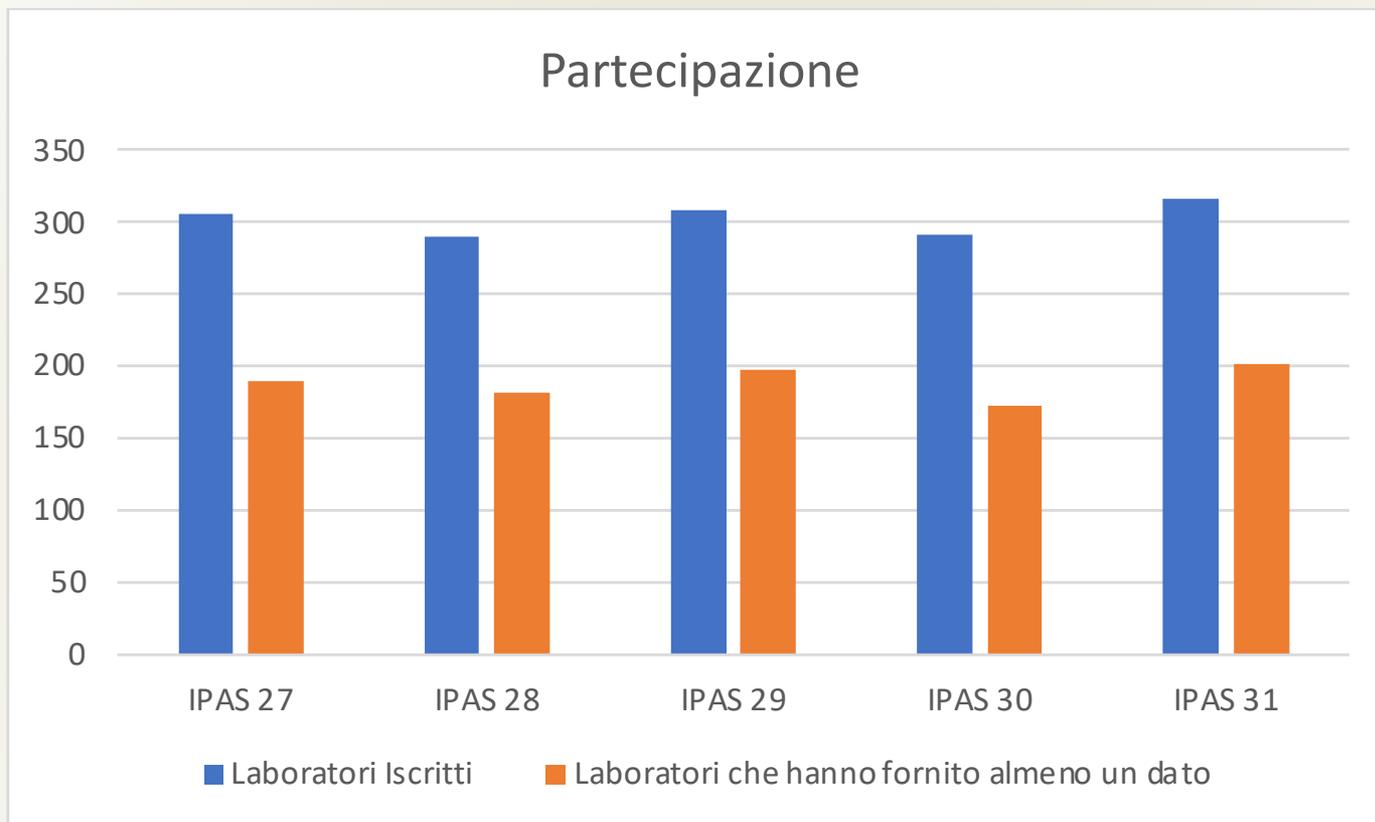
C>12 sR%



## % Dati Adeguati



# ENVIR-IPAS

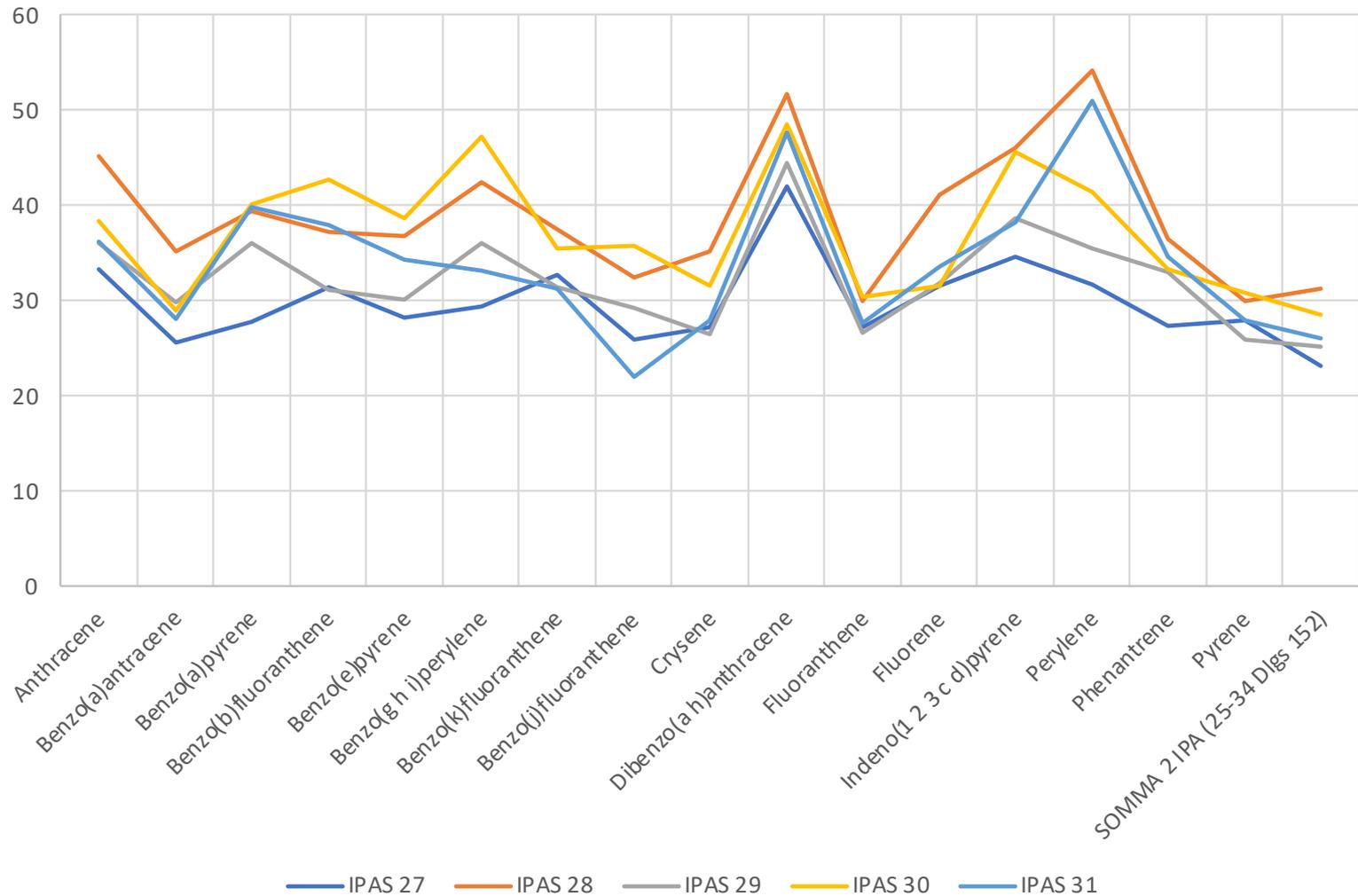


	IPAS 27	IPAS 28	IPAS 29	IPAS 30	IPAS 31
Laboratori Iscritti	306	290	308	291	316
Laboratori che hanno fornito almeno un dato	189	181	198	172	201
percentuale effettivi partecipanti sul totale iscritti	61,8%	62,4%	64,3%	59,1%	63,6%

# IPAS - Prestazioni

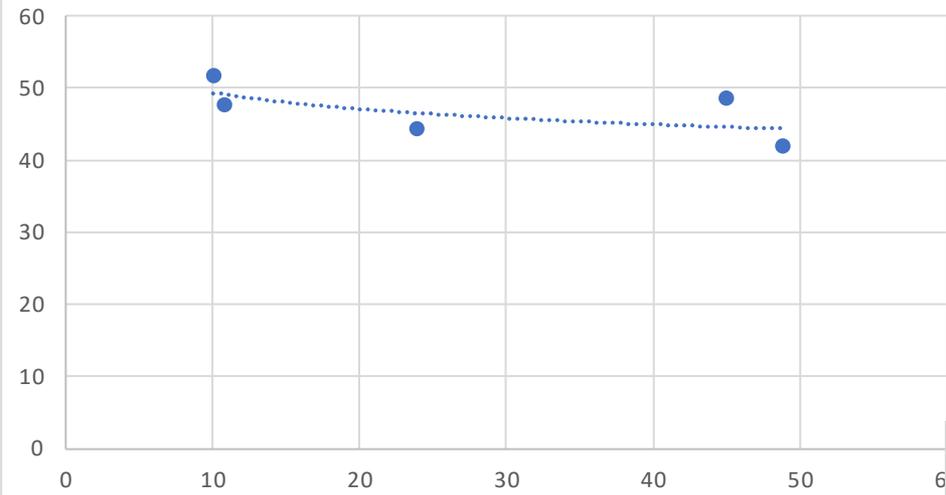
Scarto Tipo Robusto relativo (Tutti i dati)

S\*%



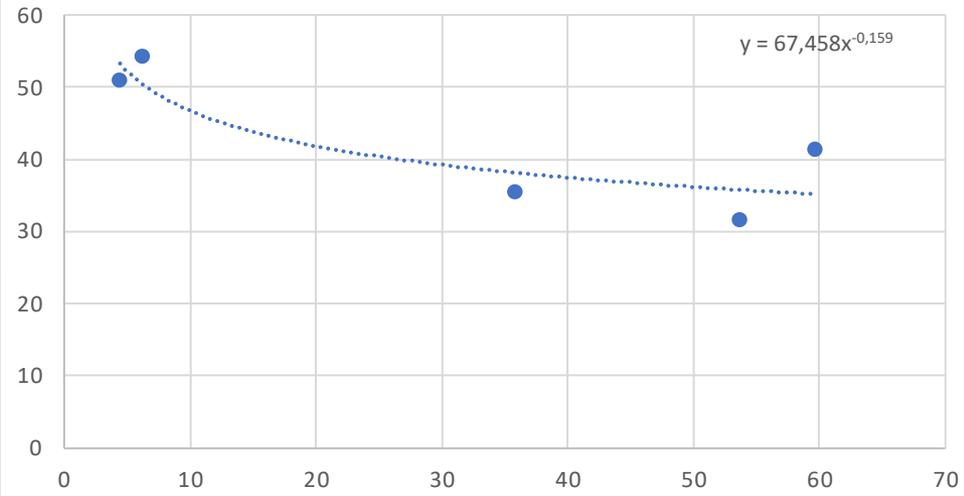
Dibenzo(a h)anthracene sR%

$$y = 57,631x^{-0,067}$$



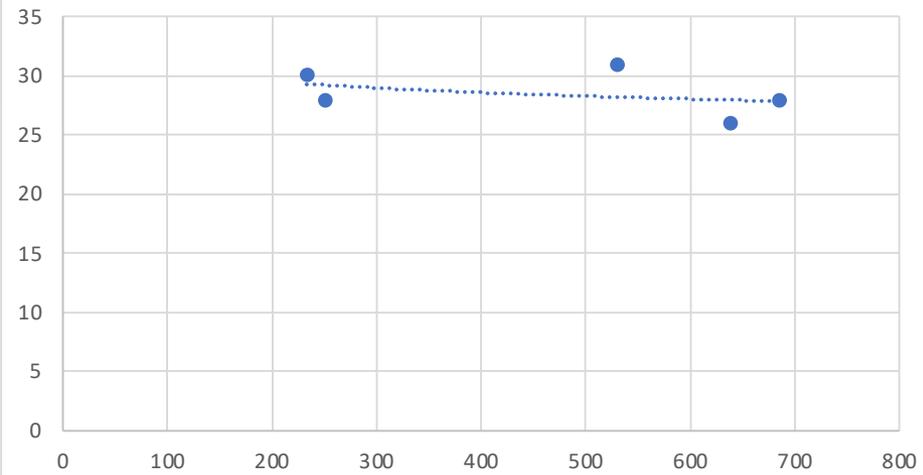
Perylene sR%

$$y = 67,458x^{-0,159}$$

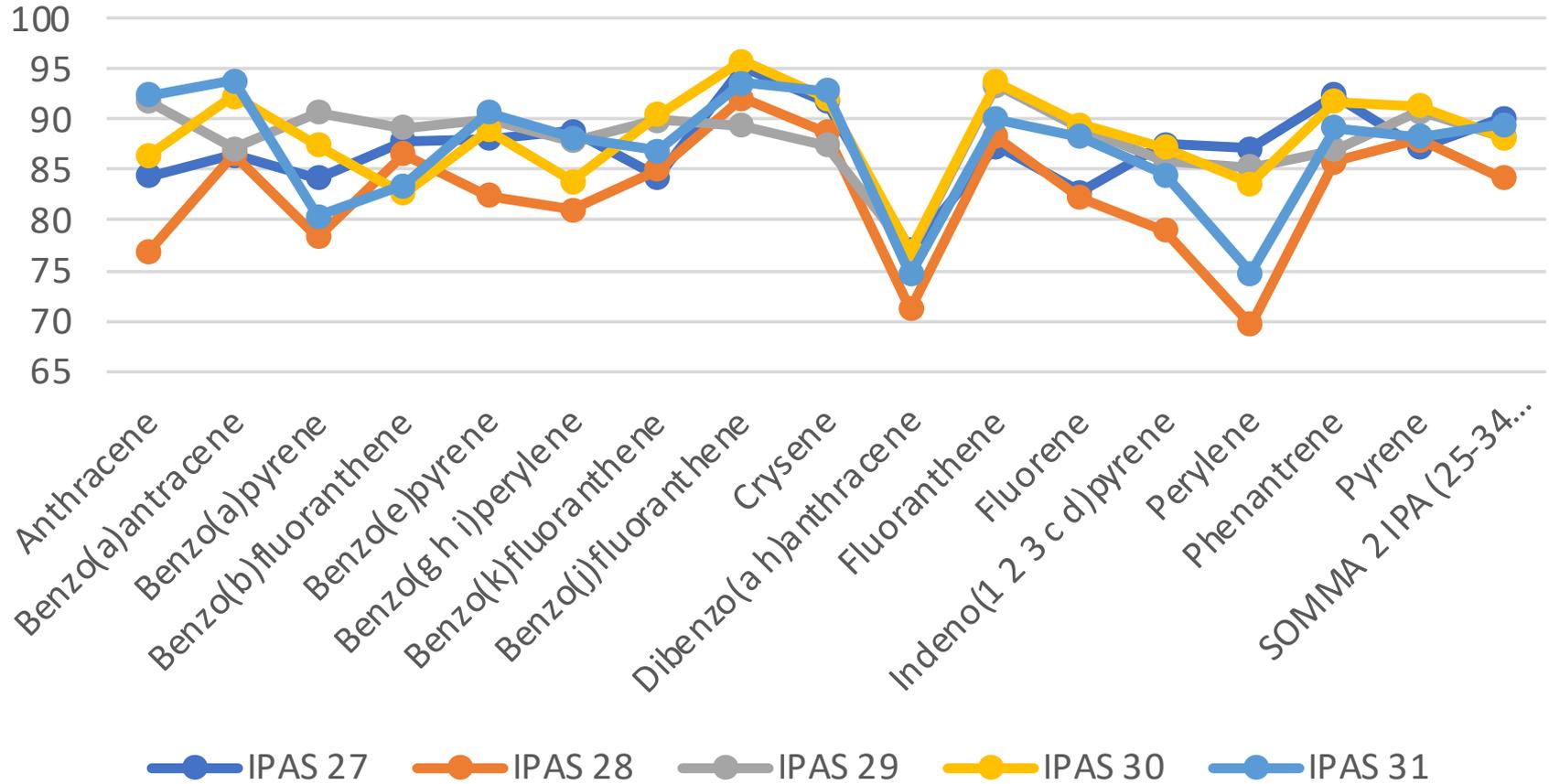


Pyrene sR%

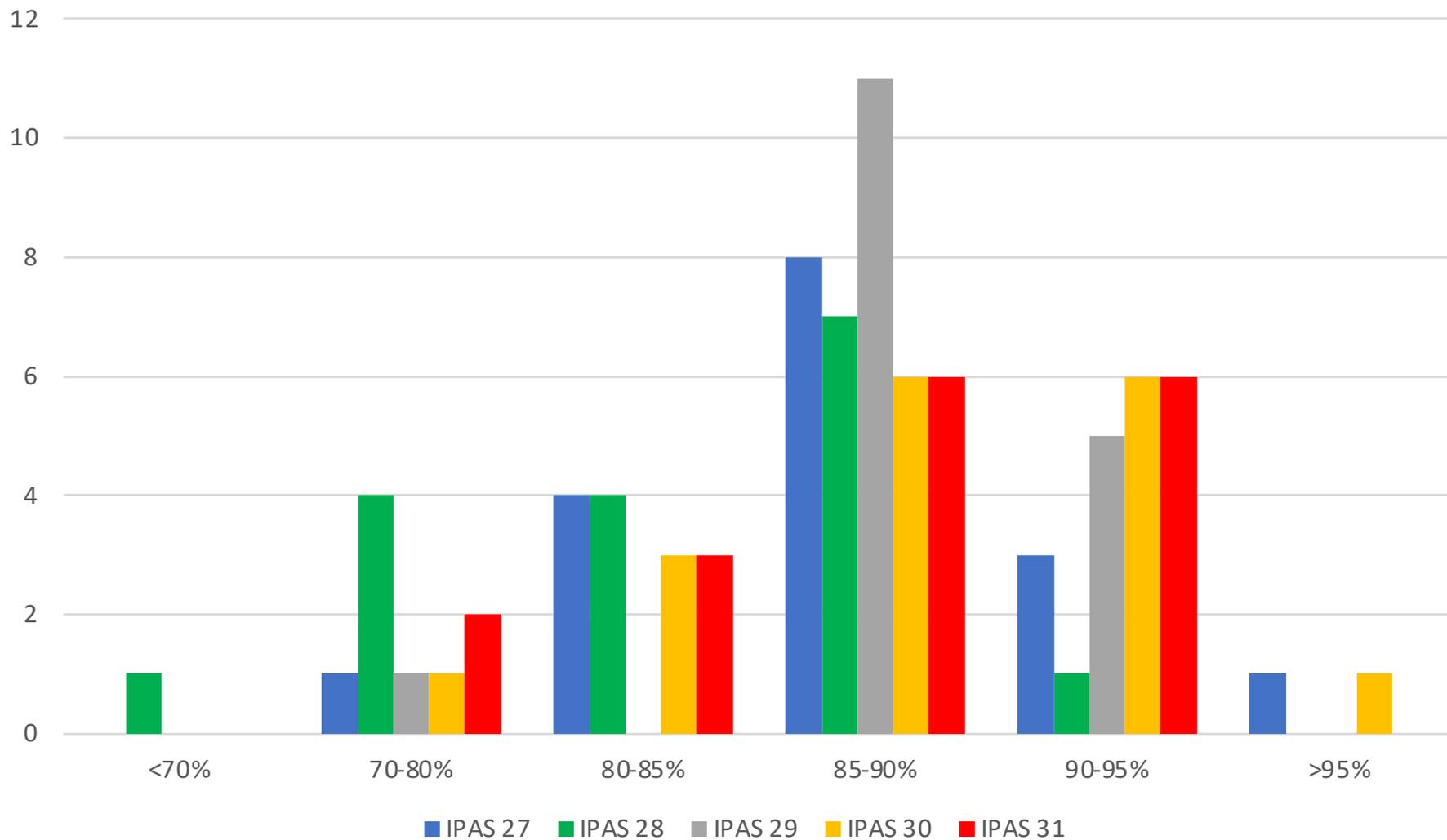
$$y = 37,911x^{-0,047}$$



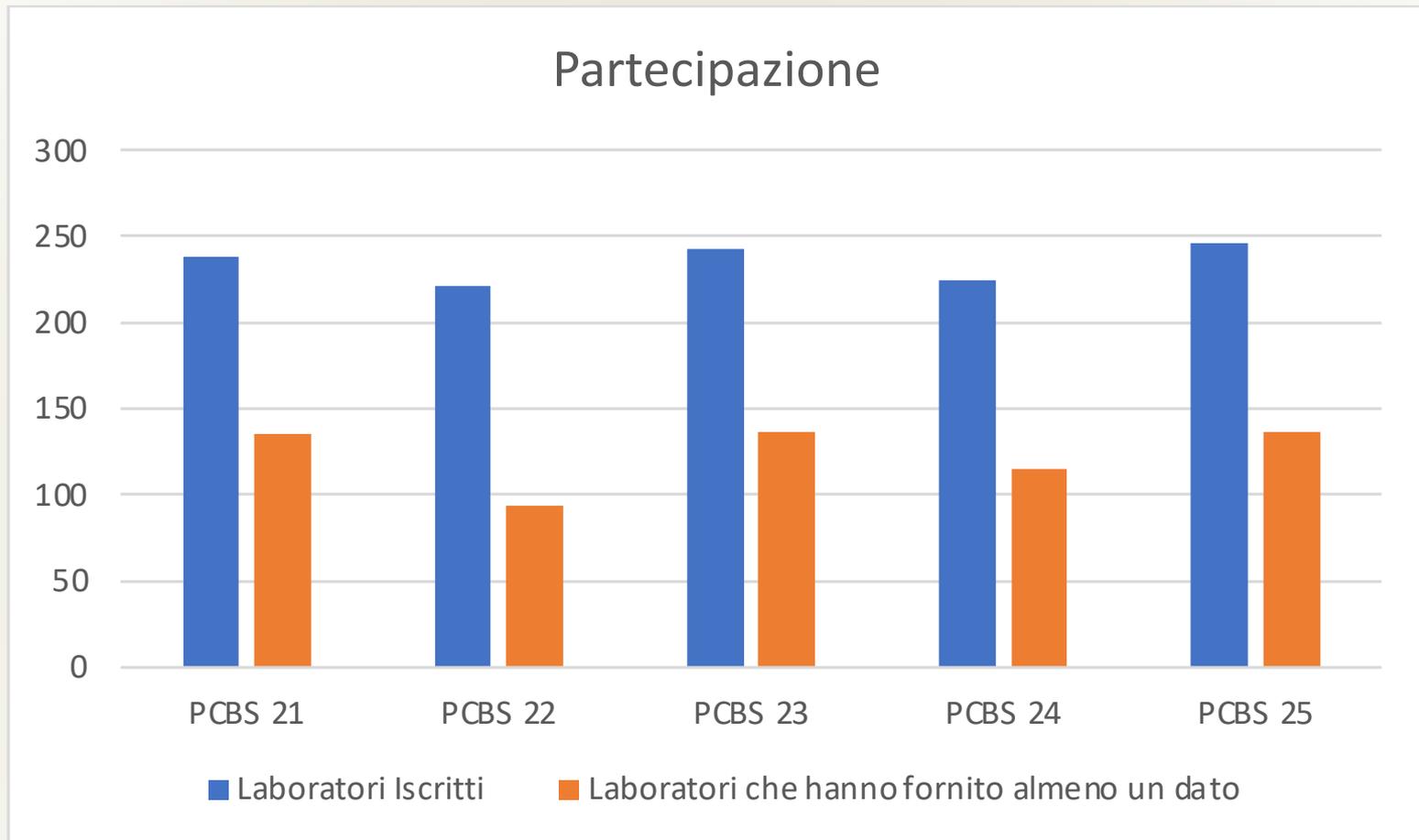
# % Dati Adeguati



## Numero di analiti risultati adeguati nel ciclo



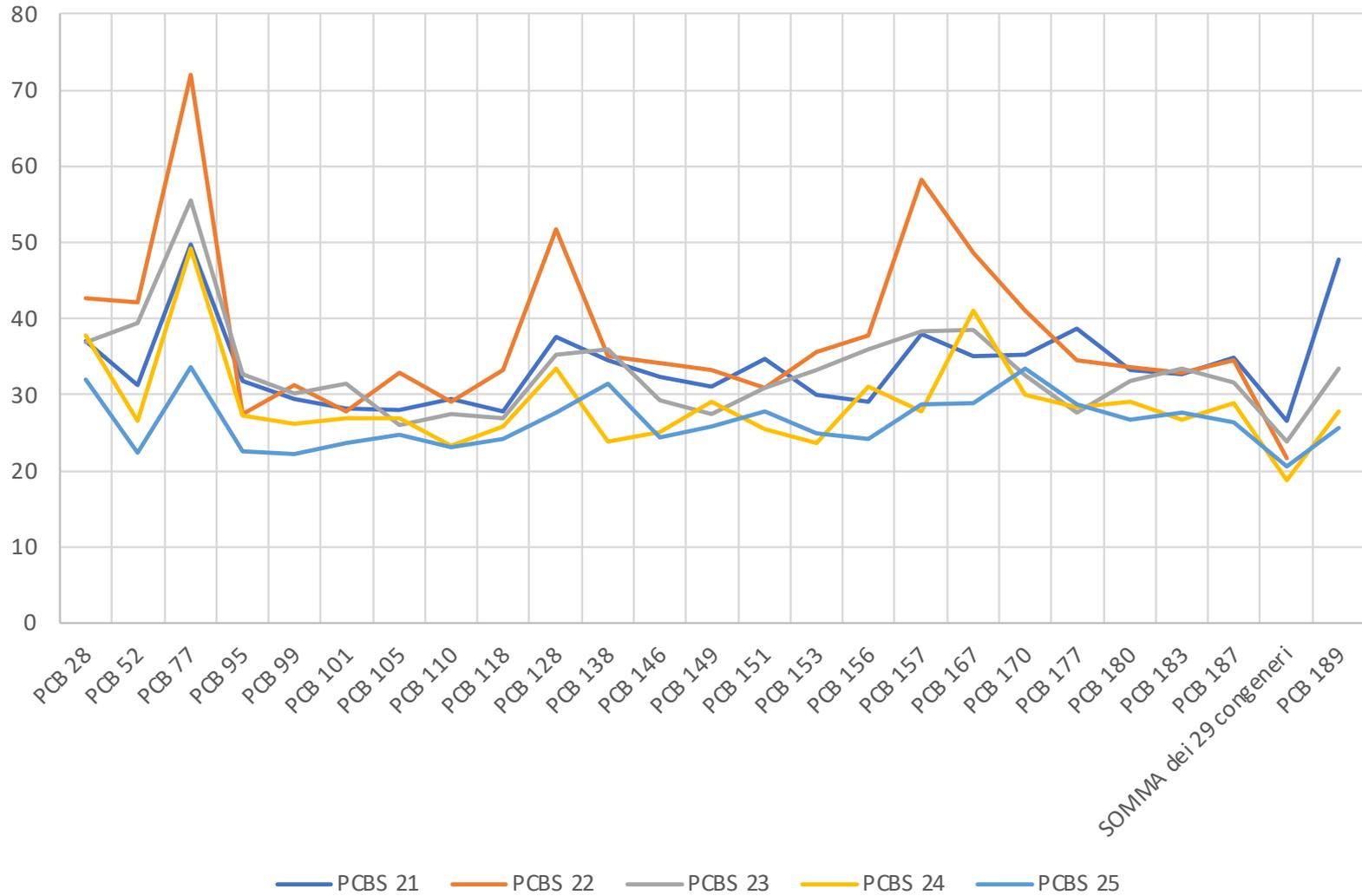
# ENVIR-PCBS



	PCBS 21	PCBS 22	PCBS 23	PCBS 24	PCBS 25
Laboratori Iscritti	238	221	243	225	246
Laboratori che hanno fornito almeno un dato	135	94	137	115	137
percentuale effettivi partecipanti sul totale iscritti	56,7%	42,5%	56,4%	51,1%	55,7%

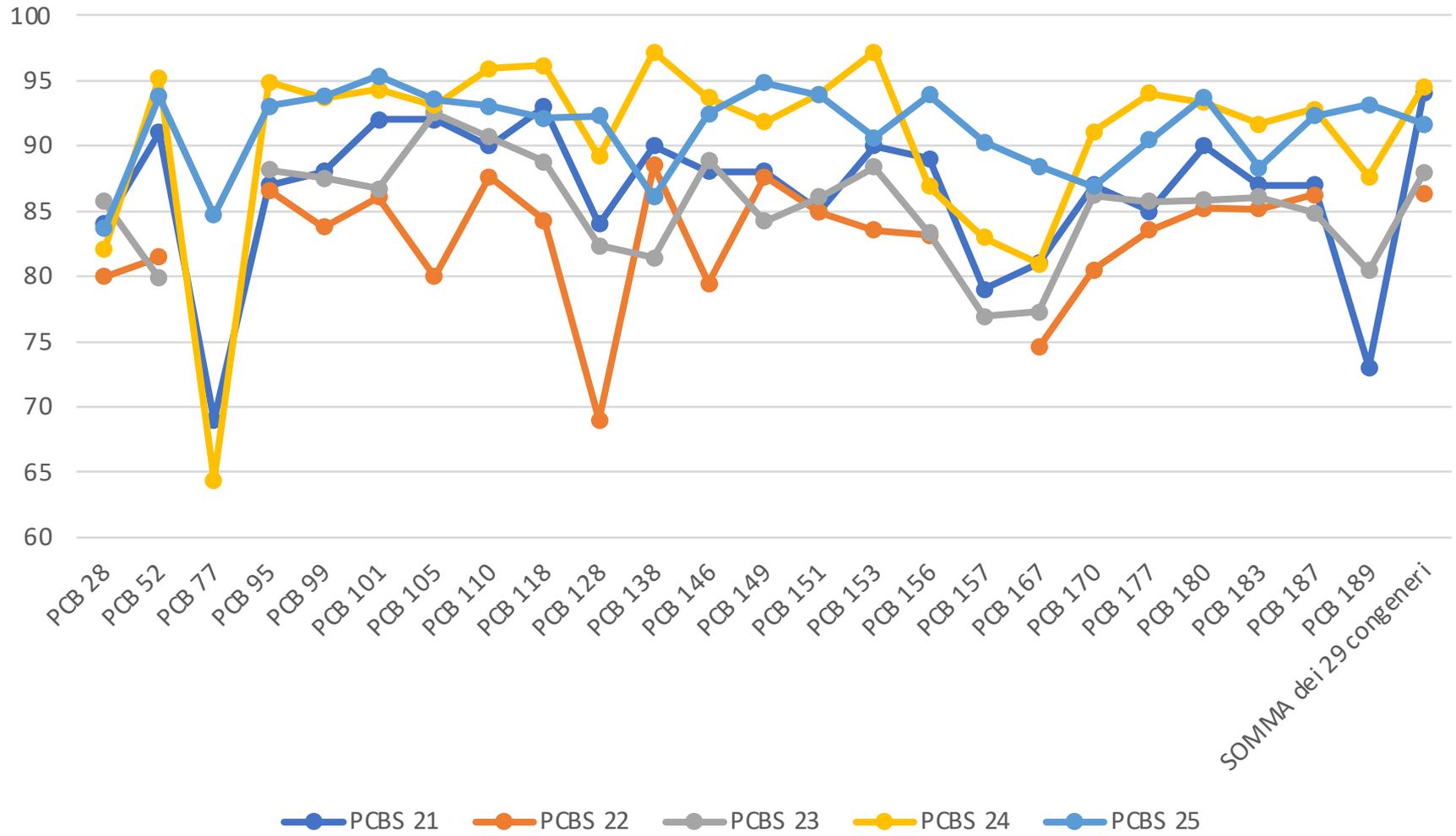
# ENVIR-PCBS

Scarto Tipo Robusto relativo (Tutti i dati)  
s\*%

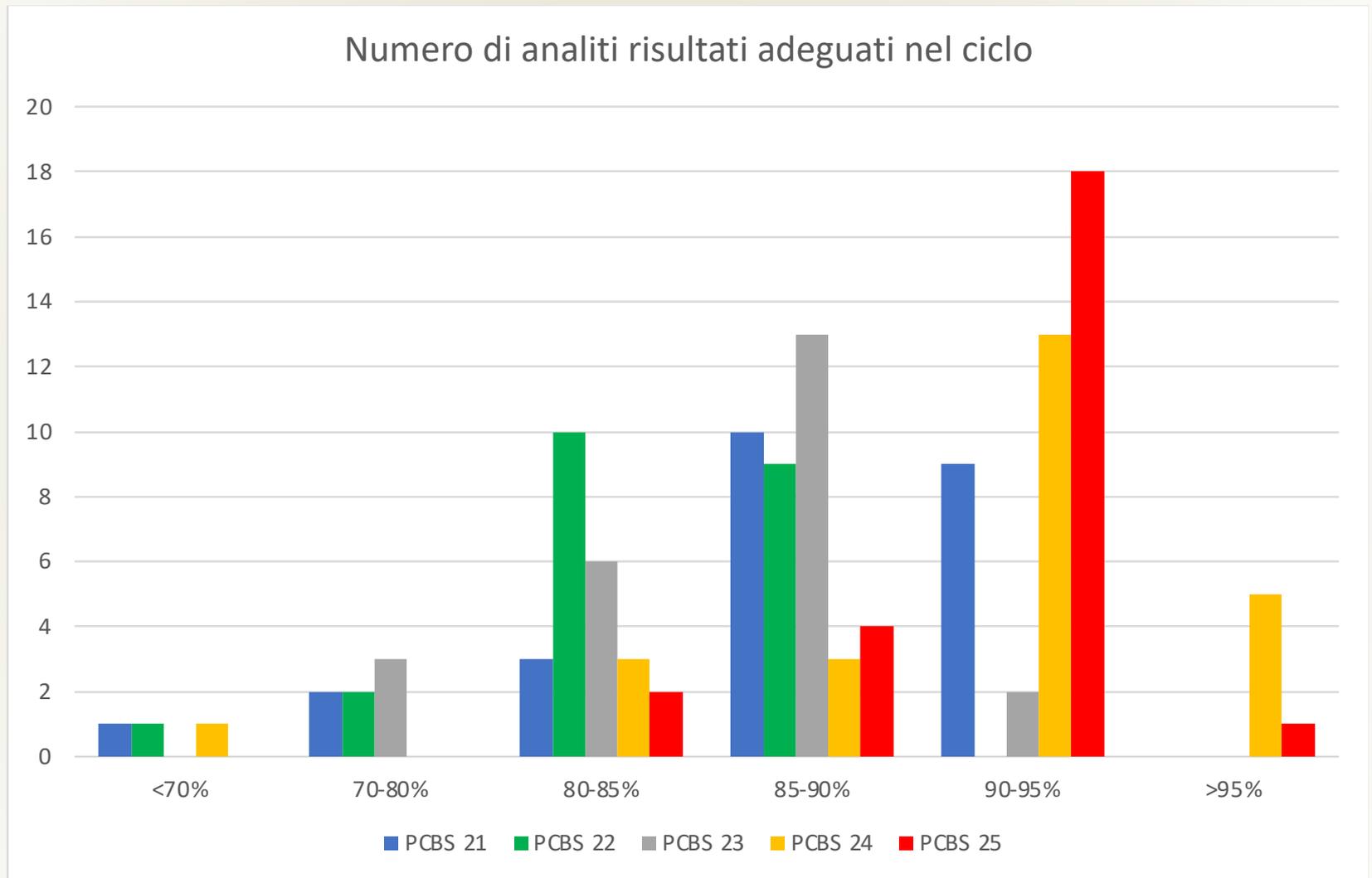


# ENVIR-PCBS

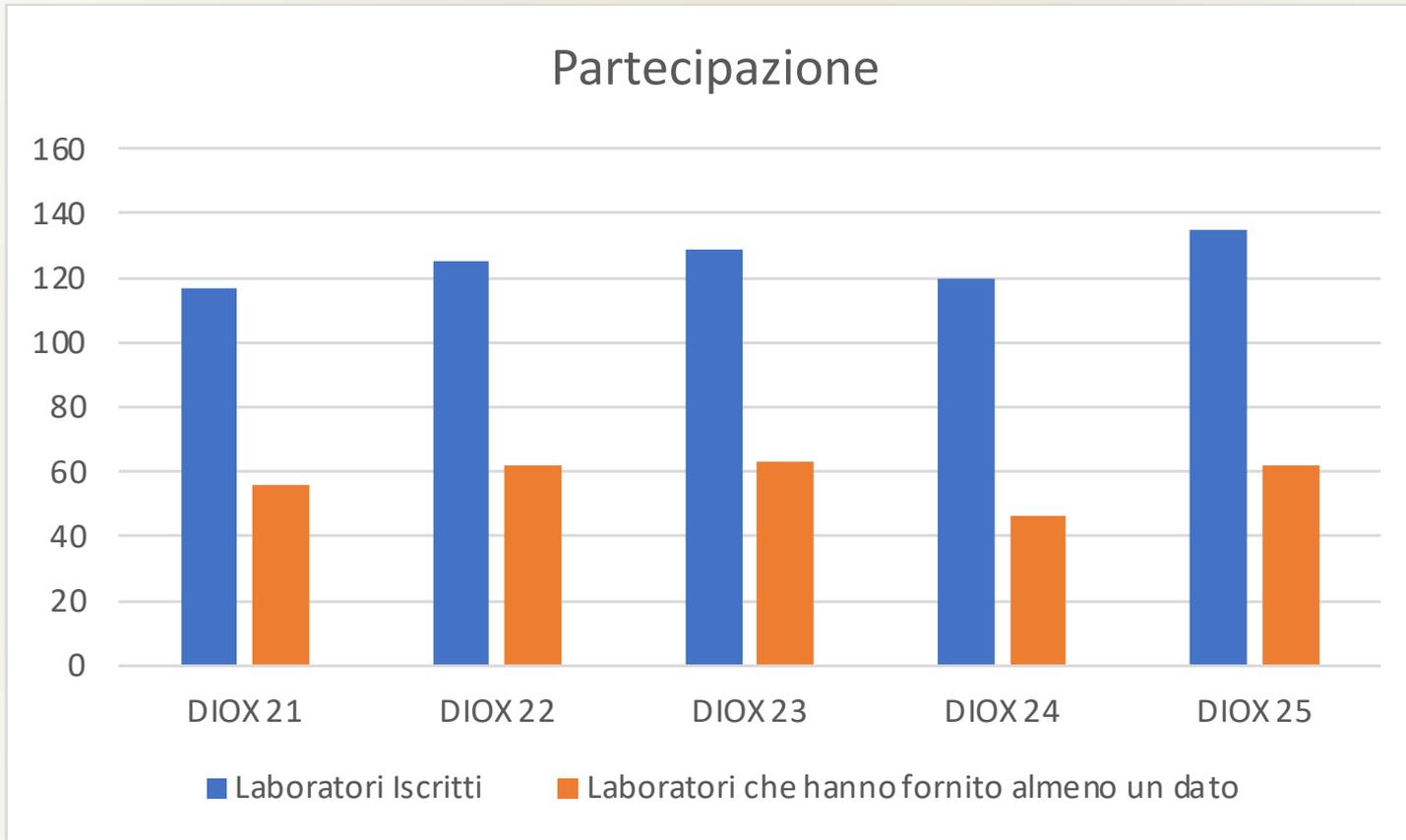
% Dati Adeguati



# ENVIR-PCBS

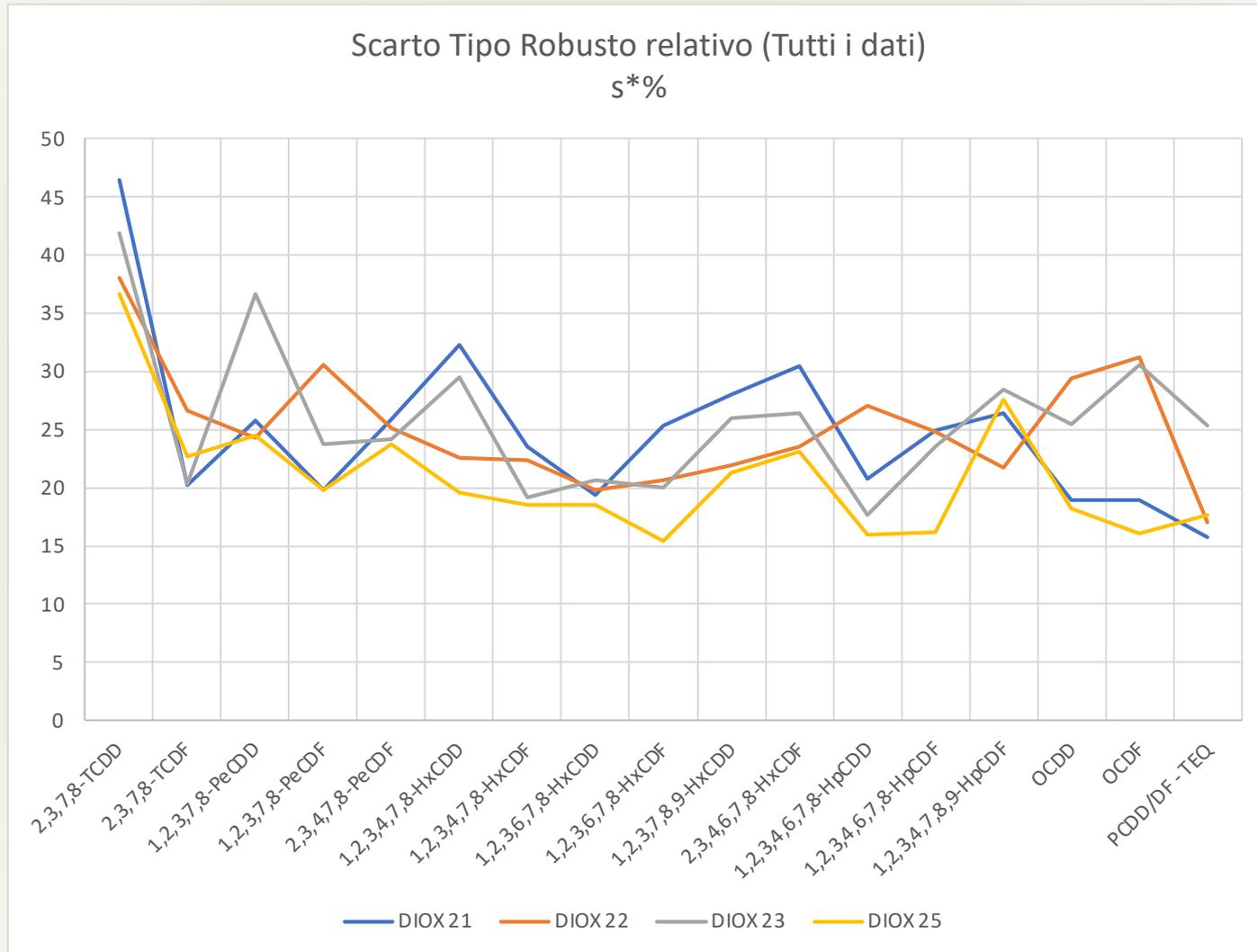


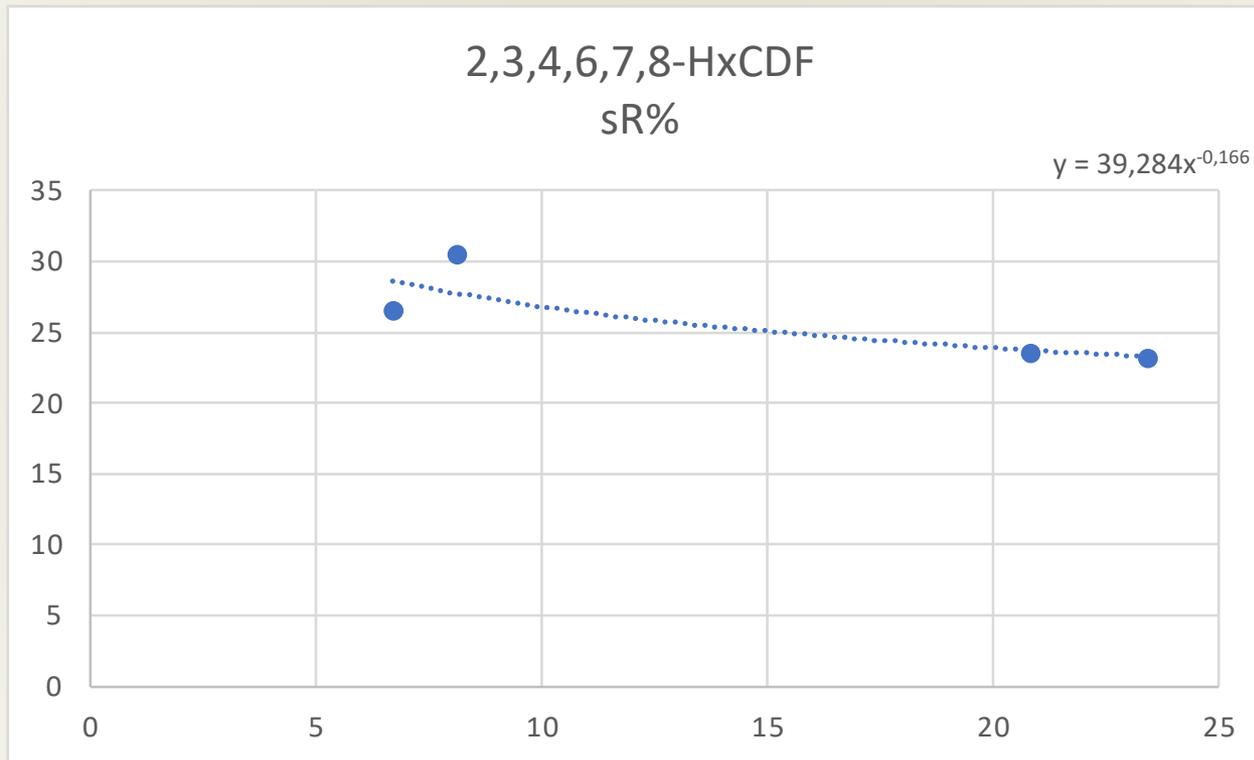
# ENVIR-DIOX



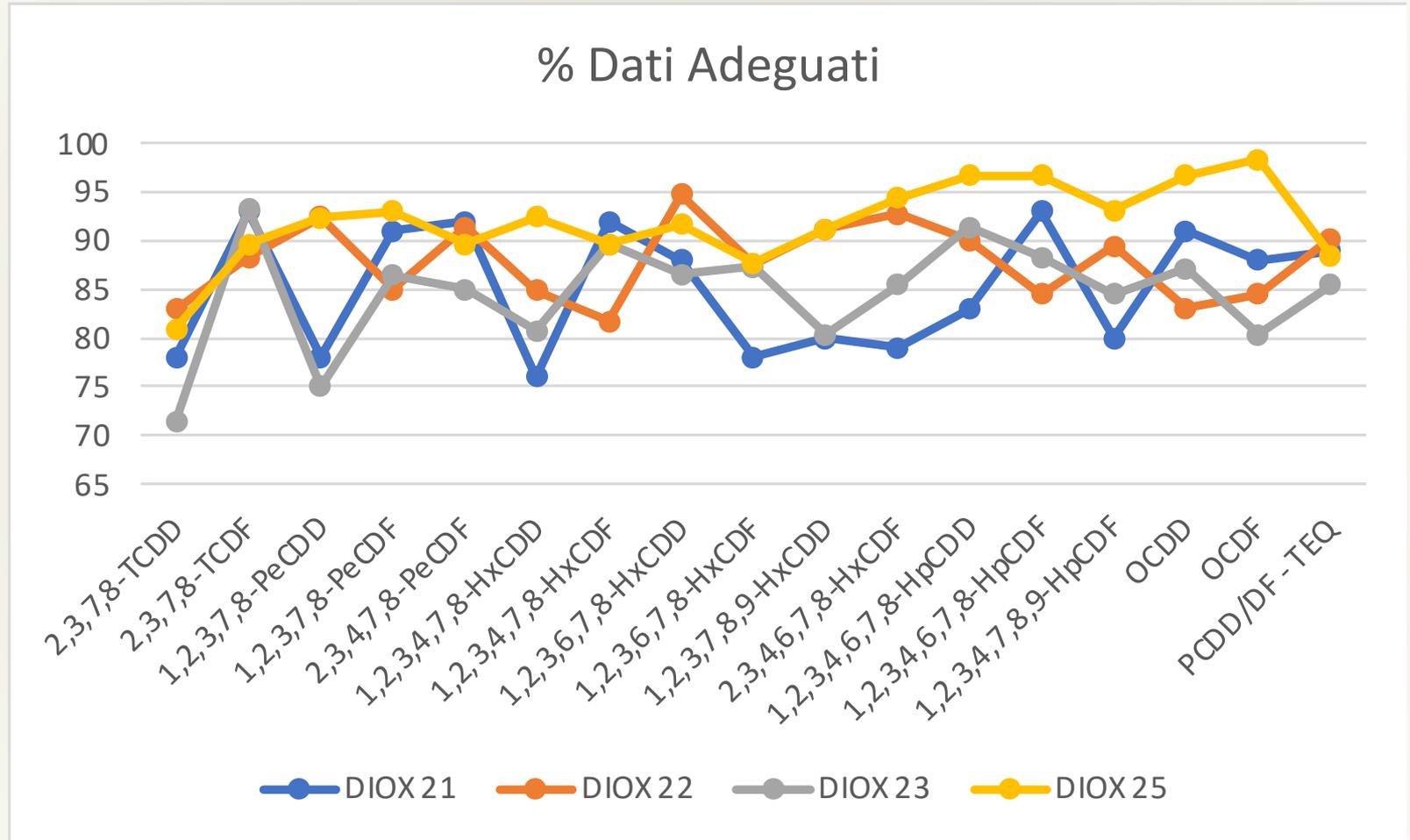
	DIOX 21	DIOX 22	DIOX 23	DIOX 24	DIOX 25
Laboratori Iscritti	117	125	129	120	135
Laboratori che hanno fornito almeno un dato	56	62	63	46	62
percentuale effettivi partecipanti sul totale iscritti	47,9%	49,6%	48,8%	38,3%	45,9%

# ENVIR-DIOX

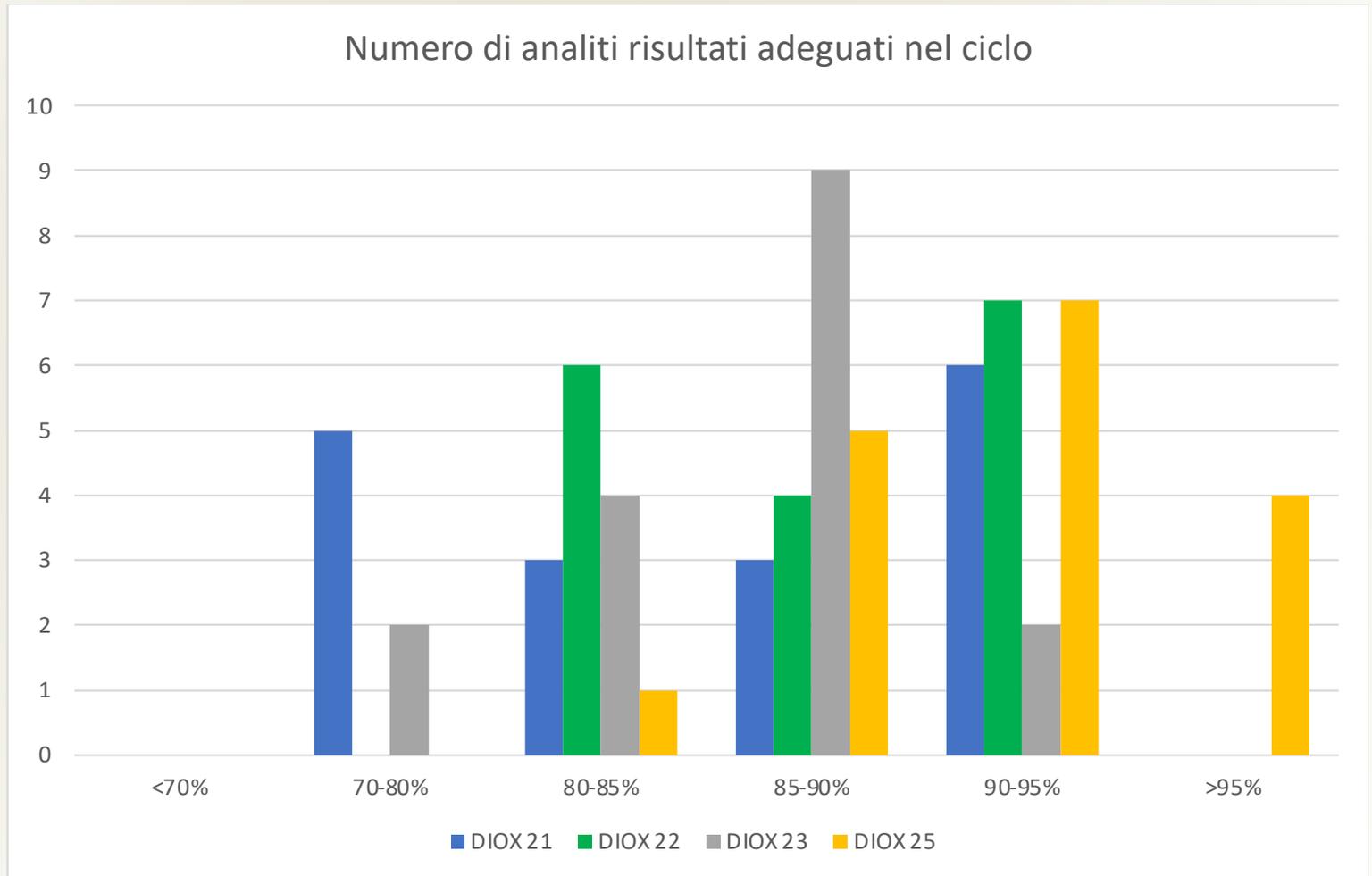




# ENVIR-DIOX



# ENVIR-DIOX



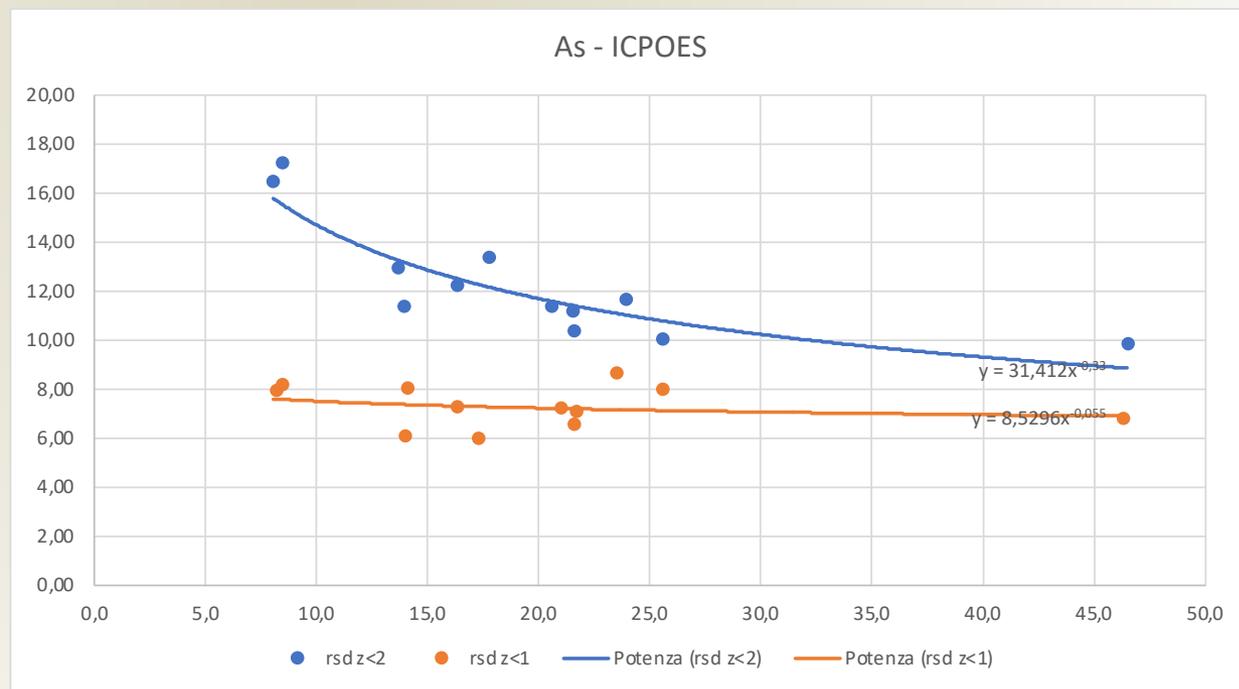
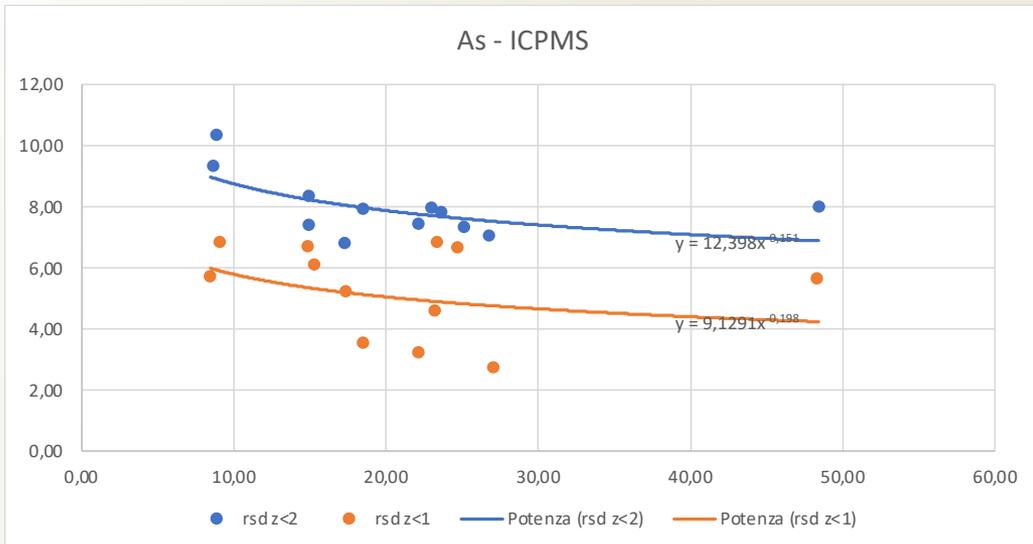
## Considerazioni generali – ENVIR-META

- Per tutti i cicli il risultato generale è sempre giudicato più che buono.
- Prestazioni sempre in linea con l'atteso (vedi tabella successiva)
- Scarti tipo non soddisfacenti si hanno sempre per Se e spesso per Sb
- Nel caso del Se il problema risiede principalmente nella dispersione dei dati con la tecnica ICP-OES
- Per qualche metallo si nota anche un bias sistematico (più o meno significativo) tra ICP-OES e ICP-MS
- Nel caso del ciclo 23, (che era a concentrazioni più basse rispetto a quanto proposto fino ad allora) si sono avute anche dispersioni dei dati più marcate del solito per Co, Cr V e Sn.
- Negli ultimi cicli si sono notate prestazioni molto migliorate per il Hg con un'ottima concordanza tra le medie dei dati ottenuti con le varie tecniche utilizzate e una dispersione dei dati (considerando tutti i dati, compresi gli outliers) inferiore al 20%.

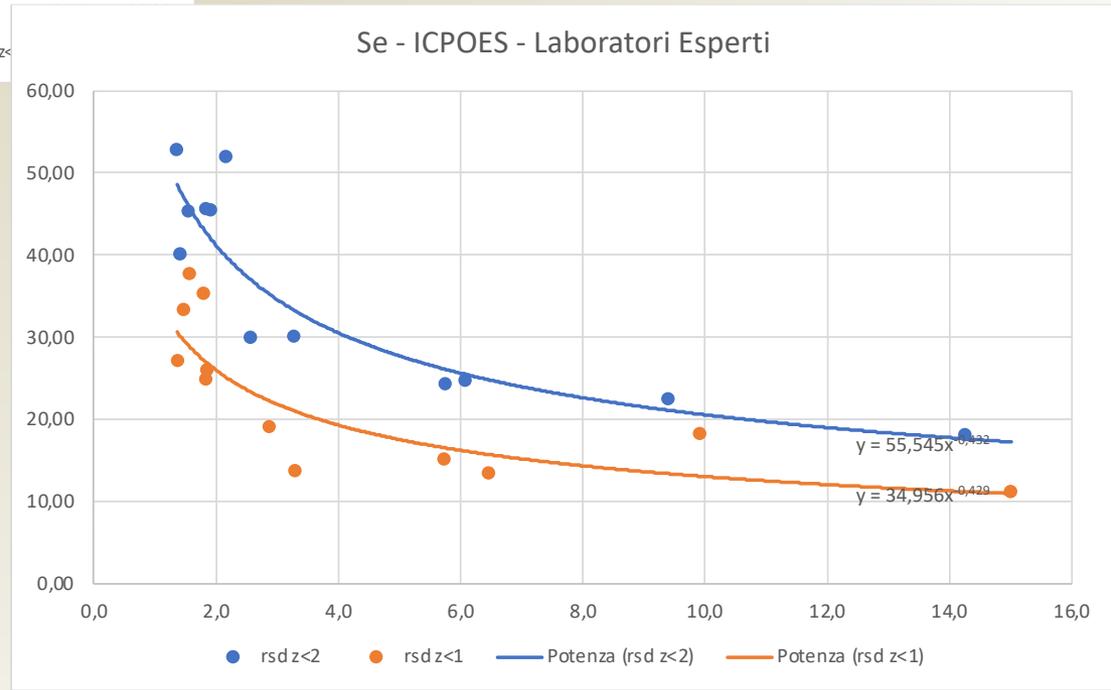
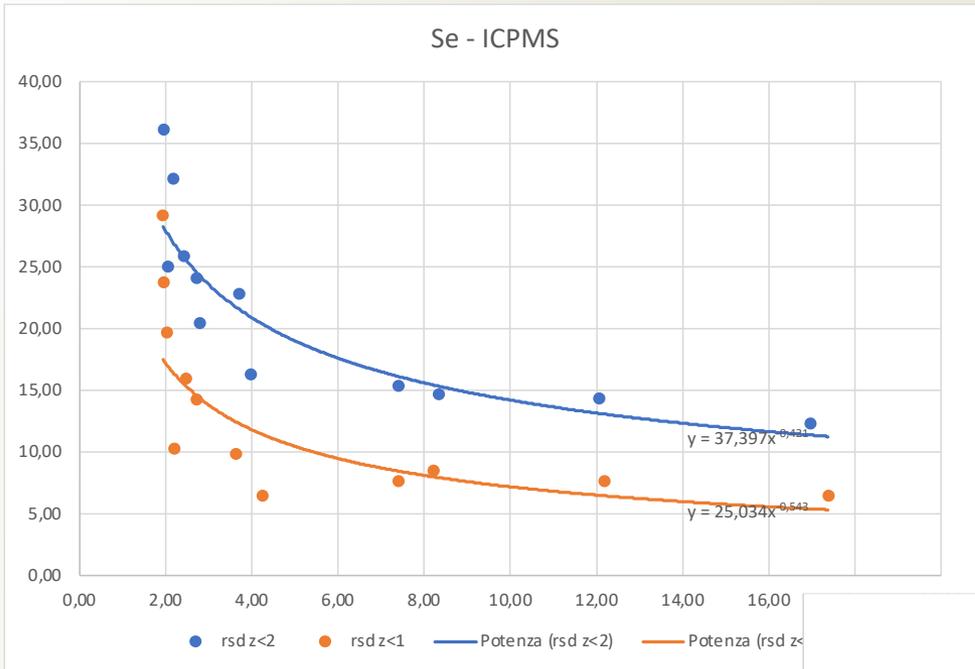
## ENVIR-META: Scarti tipo attualmente utilizzati

Parametri	opt %	Parametri	opt %
As	15	Pb	12
Be	25	Sb	20
Cd	20	Se	30
Co	15	Sn	20
Cr	15	Tl	30
Cu	12	V	12
Hg	25	Zn	12
Ni	12		

# As – Confronto ICP-MS / ICP-OES

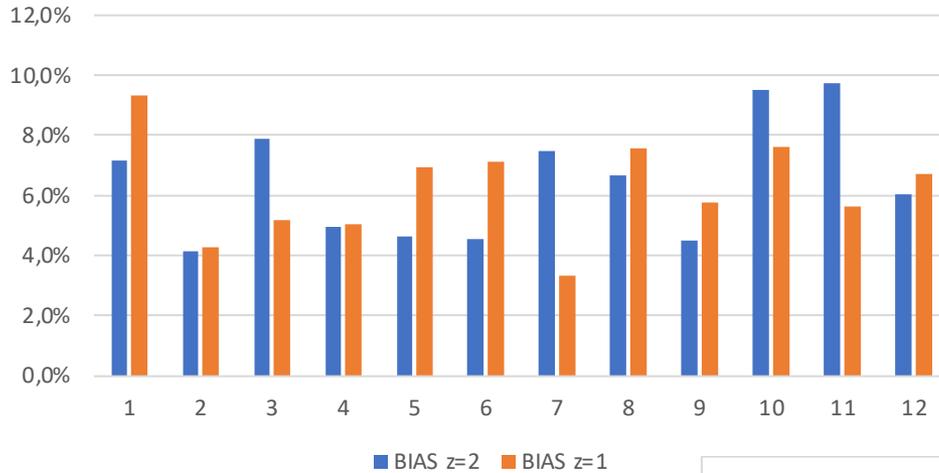


# Se – Confronto ICP-MS / ICP-OES

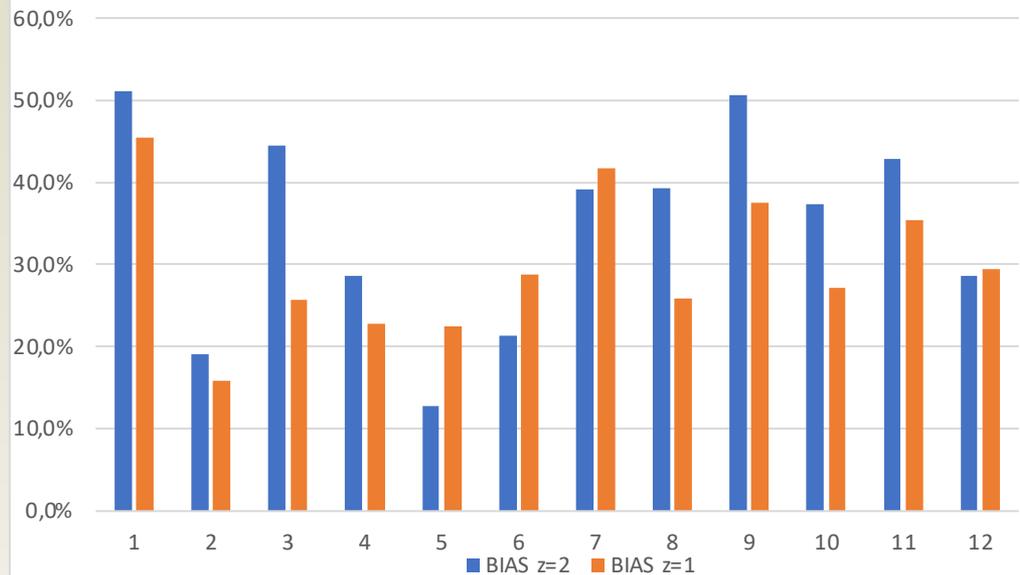


# Valutazione del Bias

As - BIAS MS/OES



Se - BIAS MS/OES



## Considerazioni generali – ENVIR-IDRO e ENVIR-PCBS

- Risultato sempre positivo, non si è ancora riusciti a proporre una riduzione dello scarto tipo assegnato finora fissato al 30%
- Gli ultimi risultati sono promettenti verso una possibile riduzione
- Per IDRO : Tra i 4 metodi utilizzati EN 14039 e ISO 16703 EPA 8015 e ISPRA 75, c'è una sostanziale concordanza tra metodi ISO e EN, mentre i metodi EPA e ISPRA presentano delle piccole variazioni. (Valutazione però inficiata dalla bassa numerosità di dati forniti con questi ultimi due metodi: il confronto pertanto non è particolarmente significativo.
- Per IDRO: E' stato proposto un campione a concentrazione molto elevata, questa situazione verrà riproposta nel futuro, per mimare la situazione (reale) in cui può trovarsi un laboratorio al ricevimento di un campione particolarmente inquinato.
- Per PCBS: anche in questo caso l'accordo tra le tecniche è molto buono, con la sola eccezione dei composti *dioxin-like* presenti alle basse concentrazioni (generalmente si tratta dei congeneri 77, 157, 167 e 189) per i quali rimane preferibile l'alta risoluzione che rappresenta dispersione dei dati molto più contenuta rispetto alle altre

## Considerazioni generali – ENVIR-IPAS

- Le ultime prestazioni non sono particolarmente incoraggianti con dispersioni dei dati particolarmente significative: il motivo risiede o nelle basse concentrazioni (cicli 29 e 31) o nella matrice particolarmente difficile (ciclo 30 con un fango di depurazione) con conseguente difficoltà nella fase di estrazione/purificazione
- I risultati con alta risoluzione presentano spesso un bias significativo rispetto alla bassa risoluzione, al triplo quadrupolo o all'HPLC che risultano invece sostanzialmente in accordo tra loro.
- Da considerare però che l'alta risoluzione viene utilizzata da pochissimi laboratori, per cui è pericoloso fare una qualsiasi generalizzazione.

## Considerazioni generali – ENVIR-DIOX

- Prestazioni nel complesso soddisfacenti, elevate dispersioni dei dati per i congeneri a più basse concentrazioni (indicativamente < 20 ng/g)
- Le tecniche a bassa risoluzione e Triplo Quadrupolo presentano scarti tipo sempre superiori all'alta risoluzione, nella quasi totalità dei casi con differenze piuttosto marcate.
- Nel ciclo 24 il campione era costituito da "Fly ash" : questa matrice ha mostrato storicamente criticità analitiche maggiori rispetto ad altre (terreni o sedimenti), testimoniate da una dispersione dei risultati tendenzialmente piuttosto elevata.
- Tendenza più che confermata nel ciclo 24 con distribuzioni a carattere bimodale per più del 50 % dei parametri di prova.
- Da un'analisi dei dati, è emerso che non tutti i laboratori avevano eseguito il trattamento acido del campione nella fase di estrazione, passaggio indispensabile per questo tipo di matrici.
- E' stata inviata una ulteriore aliquota di campione chiedendo di riconsiderare ed eventualmente modificare quanto fatto, ma la cosa non ha risolto la situazione: la bimodalità è rimasta e non è stato possibile valutare la metà dei congeneri (9 congeneri non valutati su 17 totali)

# Stabilità

- Tra il 2019 e 2020 sono stati riproposti i medesimi campioni che erano stati distribuiti l'anno precedente, per valutare la stabilità ad un anno di distanza.
- Nel caso di META IDRO e IPAS, per la preparazione del ciclo del secondo semestre 2018 è stato preparato il doppio dei campioni, metà distribuiti nel secondo semestre 2018 e l'altra metà nel secondo semestre 2019
- Identica procedura è stata seguita per ENVIR-DIOX tra primo semestre 2018 e primo semestre 2019 e per ENVIR-PCBS tra secondo semestre 2017 e secondo semestre 2018.

## Risultati – Variazione valore assegnato

	PCBS-14	PCBS-16	Variazione ciclo 16 su ciclo 14
PCB 28	74	78	5,4%
PCB 52	100	100	0,0%
PCB 77	80	81	1,3%
PCB 95	87	89	2,3%
PCB 99	90	91	1,1%
PCB 101	97	100	3,1%
PCB 105	93	96	3,2%
PCB 110	87	89	2,3%
PCB 118	93	100	7,5%
PCB 128	72	74	2,8%
PCB 138	100	100	0,0%
PCB 146	87	89	2,3%
PCB 149	81	87	7,4%
PCB 151	88	87	-1,1%
PCB 153	100	99	-1,0%
PCB 156	90	97	7,8%
PCB 157	84	86	2,4%
PCB 167	74	76	2,7%
PCB 170	95	94	-1,1%
PCB 177	83	88	6,0%
PCB 180	99	97	-2,0%
PCB 183	88	88	0,0%
PCB 187	89	89	0,0%
PCB 189	79	83	5,1%
SOMMA dei 29 congeneri	73	73	0,0%

	DIOX-17	DIOX-15	Variazione ciclo 17 su ciclo 15
	ng/kg	ng/kg	
2378TCDD	1,2	1,1	11,9%
2378TCDF	121,7	118,1	3,0%
12378PeCDD	8,3	7,9	5,5%
12378PeCDF	68,2	66,6	2,5%
23478PeCDF	60,0	62,3	-3,8%
123478HxCDD	8,1	8,2	-0,9%
123478HxCDF	125,7	123,7	1,6%
123678HxCDD	14,1	15,1	-6,6%
123678HxCDF	29,2	30,5	-4,4%
123789HxCDD	13,0	12,6	3,8%
234678HxCDF	17,7	18,3	-3,1%
1234678HpCDD	120,5	121,7	-1,0%
1234678HpCDF	112,8	115,3	-2,2%
1234789HpCDF	33,5	32,4	3,6%
OCDD	990,7	964,7	2,7%
OCDF	1247,9	1191,5	4,7%
PCDD/DF - TEQ	76,3	78,6	-2,9%

	IPAS-22	IPAS-24	Variazione ciclo 24 su ciclo 22
	mg/kg	mg/kg	
<u>Anthracene</u>	39,8	33,6	-15,6%
Benzo(a)antracene	285	232	-18,5%
<u>Benzo(a)pyrene</u>	257	178	-30,7%
<u>Benzo(b)fluoranthene</u>	346	315	-8,9%
<u>Benzo(e)pyrene</u>	248	222	-10,3%
<u>Benzo(g h i)perylene</u>	225	209	-7,0%
<u>Benzo(k)fluoranthene</u>	187	174	-7,1%
<u>Benzo(j)fluoranthene</u>	204	196	-3,9%
<u>Crysene</u>	328	284	-13,4%
<u>Dibenzo(a h)anthracene</u>	36,1	36,0	-0,4%
<u>Fluoranthene</u>	406	356	-12,4%
Fluorene	89,9	68,3	-24,0%
<u>Indeno(1 2 3 c d)pyrene</u>	221	211	-4,7%
<u>Perylene</u>	52,6	39,7	-24,6%
<u>Phenantrene</u>	298	252	-15,5%
<u>Pyrene</u>	495	424	-14,5%
SOMMA 2 IPA (25-34 D lgs 152)	1745	1534	-12,1%

	META-14	META-16	Variazione ciclo 16 su ciclo 14
	mg/kg	mg/kg	
As	15,0	15,0	0,2%
Be	1,09	1,12	3,2%
Cd	8,34	8,31	-0,4%
Co	10,9	11,0	1,2%
Cr	163,4	167,0	2,2%
Cu	41,0	41,3	0,8%
Ni	45,5	46,4	2,1%
Pb	369,3	364,7	-1,3%
Sb	11,32	11,56	2,1%
Se	2,65	2,75	3,9%
Sn	26,7	26,2	-1,8%
V	40,1	42,1	5,0%
Zn	368,2	379,6	3,1%
Hg	0,92	0,94	1,8%
Tl	3,62	3,64	0,7%
	IDRO-14	IDRO-16	
Fraz idrocarb C12-C40	1010,3	846,1	-16,3%

# ENVIR-CROM

- Nel 2022 è stata proposta una nuova prova valutativa/collaborativa per la determinazione del Cr VI in terreni e sedimenti.
- Nel corso del 2023 è stato proposto anche un protocollo che prevede l'estrazione a pH=7 (metodo derivato dalla analoga norma sui biostimolanti)
- I dati prodotti nei due cicli del 2023 dimostrano come il protocollo proposto fornisca risultati del tutto simili con la determinazione mediante estrazione alcalina, ma con riproducibilità molto più contenute.
- In quest'ultimo caso è stata valutata anche la ripetibilità che è risultata molto contenuta (3-4 %)

# ENVIR-CROM – confronto dati

	CROM 2 – estraz. alcalina	CROM 2 – estr. pH 7	CROM 3 – estraz. alcalina	CROM 3 – estr. pH 7
Tutti i dati				
N° dati	94	63	103	63
Media mg/kg	60,5	55,9	191,3	182,0
s <sub>R</sub> %	36,1 %	21,5 %	32,6 %	16,5 %
s <sub>r</sub> %	-	3,75%	-	3,39 %
SUBSET (taglio a z=1)				
N° dati	67	45	70	45
Media mg/kg	58,9	55,8	192,9	183,5
s <sub>R</sub> %	23,6 %	12,0 %	20,4 %	10,0 %

# ENVIR-CROM 3

- Per il ciclo CROM 3 è stata fatta una ulteriore elaborazione: sono stati considerati i dati dei soli laboratori che hanno partecipato sia alla prova valutativa (con estrazione a pH alcalino) che alla prova collaborativa (con estrazione a pH=7).
- Ciò consente un confronto diretto delle prestazioni fornite dagli stessi laboratori (54 in totale). La tabella che segue riporta media robusta e scarto tipo robusto dei dati forniti da questi laboratori.

	Estr. Alcalina	Estr. pH 7
Media Robusta	190,6 mg/kg	184,2 mg/kg
Scarto tipo Robusto $s_R$	26,4 %	15,0 %

I dati di cui sopra, pur entrambi leggermente migliori a quelli sopra riportati e con una differenza tra le medie del solo 3,4 %, mantengono la netta differenza in termini di scarto tipo. Dal momento che i due dati sono prodotti esattamente dagli stessi laboratori, è chiaro che il miglioramento è da ascrivere al protocollo analitico utilizzato.