ARPA

Agenzia Regionale per la Prevenzione e l'Ambiente

dell'Emilia - Romagna

* * *

Atti amministrativi

Determinazione dirigenziale	n. DET-2012-502 del 03/07/2012
Oggetto	Direzione Tecnica. Recepimento "procedura per l'analisi degli idrocarburi con C > 12 in suoli contaminati".
Proposta	n. PDTD-2012-494 del 28/06/2012
Struttura adottante	Direzione Tecnica
Dirigente adottante	Belladonna Vito
Struttura proponente	Direzione Tecnica
Dirigente proponente	Belladonna Vito
Responsabile del procedimento	Belladonna Vito

Questo giorno 03 (tre) luglio 2012 (duemiladodici) presso la sede di Largo Caduti del Lavoro, 6,in Bologna, il Direttore Tecnico, Ing. Vito Belladonna, ai sensi del Regolamento Arpa sul Decentramento amministrativo, approvato con D.D.G. n. 65 del 27/09/2010 e dell'art. 4, comma 2 del D.Lgs. 30 marzo 2001, n. 165 determina quanto segue.

Oggetto: **Direzione Tecnica. Recepimento "procedura per l'analisi degli idrocarburi con C > 12 in suoli contaminati**".

PREMESSO che**:**

- la normativa ambientale nazionale prevede la misura degli idrocarburi come indice della contaminazione delle diverse matrici ambientali derivante dall'utilizzo di prodotti petroliferi o loro derivati, ma non definisce in modo univoco il parametro idrocarburi, le metodiche di campionamento e analisi, esprimendo molto spesso i valori limite in modo diversificato;
- la Legge 6 agosto 2008 n. 133 ha istituito l' Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale (Ispra);
- Ispra svolge le funzioni che erano proprie dell'Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, dell'Istituto nazionale per la fauna selvatica e dell'Istituto centrale per la ricerca scientifica e tecnologica applicata al mare;
- ai sensi dell'articolo 2 del regolamento di Ispra "l'Istituto promuove, anche attraverso il Consiglio federale (omissis), lo sviluppo del sistema nazionale delle Agenzie e dei controlli in materia ambientale di cui cura il coordinamento, e garantisce l'accuratezza delle misurazioni e il rispetto degli obiettivi di qualità e di convalida dei dati anche attraverso l'approvazione di sistemi di misurazione, l'adozione di linee guida e l'accreditamento dei laboratori";
- il decreto legislativo 3 aprile 2006 n. 152 (testo unico in materia ambientale) ha sistematizzato le norme per i diversi comparti ambientali, ma non sempre ha armonizzato la definizione di idrocarburi per le diverse matrici ambientali;
- le inadeguatezza della normativa vigente ha di fatto reso difficile la quantificazione degli idrocarburi generando il moltiplicarsi di richieste di chiarimenti pervenuti ad Ispra da parte non solo delle Arpa, ma anche delle magistratura e di altre istituzioni nazionali circa le modalità operative da adottare nei laboratori;

VISTO che:

- negli anni 2007-2008 Ispra ha istituito un gruppo di lavoro "Idrocarburi", composto da Arpa Piemonte, Arpa Liguria, Arpa Lombardia, Arpa Toscana, Arpa Veneto nonché dall'Istituto superiore sanità, dal Consiglio nazionale delle ricerche-Istituto di ricerca sulle acque (CNR IRSA) e dal Consiglio per la ricerca e la sperimentazione in agricoltura (CRA), al fine di analizzare il tema relativo alla determinazione degli idrocarburi nelle diverse matrici ambientali, con l'obiettivo di fornire una adeguata risposta alle segnalazioni ricevute;
- il gruppo di lavoro ha predisposto un documento inviato al Ministero dell'ambiente e tutela del territorio e del mare, come contributo per gli atti normativi che richiedevano la

determinazione degli idrocarburi, contenente: 1) la definizione operativa del parametro idrocarburi; 2) i metodi di analisi disponibili per le diverse matrici ambientali; e 3) un modello di comportamento per la misurazione degli idrocarburi nelle matrici solide;

- il piano triennale delle attività interagenziali 2010-2012 ha previsto una specifica area di attività (area A) avente come obiettivo l'armonizzazione dei metodi di analisi, campionamento e misura-metrologia ambientale;
- nell'ambito di tale attività è stato istituito il gruppo di lavoro "idrocarburi" coordinato da Ispra, tramite il Servizio metrologia ambientale e con gli stessi membri del precedente gruppo di lavoro, che ha proseguito l'attività già avviata ed ha adeguato il metodo di riferimento ISO 16703:2004, relativo alla misurazione degli idrocarburi C10-C40 nei suoli, alle richieste della normativa nazionale;
- il gruppo di lavoro ha, così, elaborato la procedura di misura degli idrocarburi pesanti con C > 12 in ottemperanza alla norma ISO 16703:2004 predisponendo il documento "Procedura per l'analisi degli idrocarburi con C > 12 in suoli contaminati" che si allega e costituisce parte integrante e sostanziale della presente determina;
- il metodo oggetto di convalida è una parziale modifica del metodo ISO 16703:2004 che prevede, a valle di una fase di estrazione e purificazione su Florisil, l'analisi mediante gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), relativamente alla fase di estrazione e alla determinazione del contenuto di idrocarburi nell'intervallo C12-C40, anziché C10-C40, permettendo, così, di convalidare sistemi estrattivi più funzionali, efficienti ed automatizzati;

CONSIDERATO che:

- la procedura così definita è stata validata ai sensi della ISO 5725 – 2:1994 tramite l'organizzazione di un circuito collaborativo (ISPRA-SC003) a cui hanno partecipato i laboratori Arpa/Appa;
- la Direzione Tecnica e la sua Area Laboratoristica hanno tempestivamente informato i Responsabili di laboratorio di Arpa e le Aree operative interessate sull'avanzamento delle attività e fatto circolare i documenti nella fase di revisione della bozza, come previsto dalle procedure di attività del Comitato Tecnico Permanente CTP, fornendo il proprio parere finale allo stesso CTP;
- il Consiglio federale, ai sensi dell'articolo 1 del proprio regolamento di funzionamento, promuove lo sviluppo coordinato del sistema agenziale, garantisce omogeneità nelle modalità di esercizio dei compiti istituzionali delle Agenzie e propone soluzioni alle criticità per un migliore funzionamento del sistema;

- in data 25 maggio 2011 il Consiglio federale delle Agenzie ambientali ha adottato la "procedura per l'analisi degli idrocarburi con C > 12 in suoli contaminati" come procedura di riferimento per il sistema Ispra/Arpa/Appa;

RITENUTO che**:**

- Arpa Emilia Romagna deve applicare il metodo elaborato al fine di recepire le indicazioni fornite da Ispra e dal Consiglio federale e rendere possibile l'omogeneizzazione necessaria per garantirne l'efficacia;
- Arpa Emilia Romagna provvederà all'adeguamento di strumentazione per una sede laboratoristica della rete di Arpa necessaria per l'applicazione di questa procedura di prova;

SU PROPOSTA**:**

- del direttore tecnico che ha espresso il proprio parere favorevole in ordine alla regolarità amministrativa del presente provvedimento.

DATO ATTO che:

- responsabile del procedimento ai sensi della legge 7 agosto 1990 n. 241 e della legge Regione Emilia Romagna 6 settembre 1993 n. 32 è il direttore tecnico ing. Vito Belladonna.

DETERMINA

1. di recepire la "procedura per l'analisi degli idrocarburi con C > 12 in suoli contaminati" come procedura ufficiale di Arpa Emilia Romagna, che si allega e costituisce parte integrante e sostanziale della presente determina;
2. che i laboratori di Arpa Emilia Romagna adottino questa procedura a decorrere dal 1 gennaio 2013.

IL DIRETTORE TECNICO

Ing. Vito Belladonna

_____

ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

ARPA-APPA
Sistema delle Agenzie Ambientali

MANUALI E LINEE GUIDA

Procedura per l'analisi degli idrocarburi >C_{12} in suoli contaminati

75 / 2011

ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

ARPA-APPA
Sistema delle Agenzie Ambientali

Procedura per l'analisi degli idrocarburi >C_{12} in suoli contaminati

Delibera del Consiglio Federale - Seduta del 25 maggio 2011 - DOC. N. 04/11

Programma triennale - Attività interagenziale 2010-2012
Area A - Armonizzazione metodi di Analisi, Campionamento e Misura
Linea di attività - Armonizzazione metodi per la determinazione degli idrocarburi

Manuali e Linee Guida 75/2011

Informazioni legali
L'istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) e le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo manuale.

La Legge 133/2008 di conversione, con modificazioni, del Decreto Legge 25 giugno 2008, n. 112, pubblicata sulla Gazzetta Ufficiale n. 195 del 21 agosto 2008, ha istituito l'ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale.
L'ISPRA svolge le funzioni che erano proprie dell'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici (ex APAT), dell'Istituto Nazionale per la Fauna Selvatica (ex INFS) e dell'Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare (ex ICRAM).

ISPRA – Istituto Superiore per la protezione e la ricerca ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.it

ISPRA, Manuali e Linee Guida, n. 75/2011

ISBN 978-88-448-0523-4

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica
ISPRA

Grafica di copertina: Franco Iozzoli

Coordinamento editoriale:
Daria Mazzella
ISPRA DIR-COM

Ornella Notargiacomo
ISPRA AMB-DIR

INDICE

Contributi e ringraziamenti 3
Introduzione 4
Procedura per l'analisi degli idrocarburi > C_{12} nei suoli 7
Allegato 1 20
Allegato 2 25

CONTRIBUTI E RINGRAZIAMENTI

La procedura analitica riportata in questo documento è stata adottata come procedura di riferimento per il Sistema ISPRA/ARPA/APPA nella seduta del Consiglio Federale delle Agenzie Ambientali del 25 maggio 2011.

Il documento "Procedura per la determinazione degli idrocarburi con C>12 nei suoli contaminati" è il risultato delle attività del gruppo di lavoro ISPRA/ARPA/APPA effettuate nell'ambito dell'Area di attività A "Armonizzazione metodi di analisi, campionamento e misura-Metrologia ambientale" del Piano triennale delle attività interagenziali 2010-2012. Il presente documento risponde alla priorità n. 1.4 dell'area di attività A del suddetto programma triennale.

Il gruppo di lavoro (gdl) "Idrocarburi" è stato coordinato da ISPRA tramite il *Servizio Metrologia Ambientale* e vi hanno partecipato ARPA Piemonte, ARPA Liguria, ARPA Lombardia, ARPA Toscana e ARPA Veneto. Considerata la rilevanza del tema trattato al gdl hanno aderito anche l'Istituto Superiore di Sanità, il CNR-IRSA e il Consiglio per la ricerca e la sperimentazione in agricoltura (CRA).
Il gdl ha proceduto alla stesura della procedura di misura degli Idrocarburi pesanti C>12 facendo riferimento alla norma ISO 16703:2004. La convalida della procedura analitica è avvenuta tramite uno studio collaborativo organizzato da ISPRA, utilizzando materiali di riferimento prodotti da ISPRA e ARPA Liguria.

Gli autori del presente documento sono:
per ARPA Emilia Romagna: Laura Billi
per ARPA Liguria: Nicola Dell'Amico
per ARPA Lombardia: Valeria Frattini
per ARPA Piemonte: Giampaolo Cossa
per ARPA Toscana: Patrizia Bolletti, Sandro Garro, Veronica Pistolozzi
per ARPA Veneto: Francesca Daprà, Antonio Montagner
per il CNR-IRSA: Silvio Capri
per l'ISS: Paola Di Prospero, Paolo Izzo, Edoardo Menichini, Loredana Musmeci, Enrico Veschetti, Giovanni Ziemacki
per il CRA-CRRPS: Paolo Sequi, Alessandra Trinchera
per ISPRA:Stefania Balzamo (coordinatore del gdl Idrocarburi), Elisa Calabretta, Laura D'Aprile, Paolo de Zorzi, Andrea Lanz, Monica Potalivo, Marina Amici, Michela Mannozzi, Mauro Mecozzi, Giulia Romanelli

Gli autori dello studio collaborativo organizzato da ARPA Liguria e ISPRA sono:
per ARPA Liguria: Nicola dell'Amico, Luca Grifoni
per ISPRA: Paolo de Zorzi (coordinatore dello studio collaborativo), Stefania Balzamo, Sabrina Barbizzi, Vanessa Bellaria, Elisa Calabretta, Teresa Guagnini, Silvia Rosamilia, Mariagabriella Simeone, Vanessa Ubaldi, Maria Belli

Un ringraziamento va a tutti i Direttori Tecnici che hanno verificato, nell'ambito del Comitato Tecnico Permanente, l'applicabilità e la praticabilità di questa procedura analitica nei laboratori delle Agenzie per la protezione dell'ambiente.

INTRODUZIONE

Il parametro "idrocarburi totali" è assolutamente generico, potendo in teoria comprendere al suo interno tutti gli idrocarburi esistenti in natura, indipendentemente dal numero di atomi di carbonio, dalla tossicità e pericolosità degli stessi. Gli idrocarburi (lineari, ramificati, ciclici e aromatici) possono essere di origine petrolifera oppure biogenica, animale e/o vegetale, con pesi molecolari, caratteristiche chimiche e chimico-fisiche differenti. Nelle matrici ambientali essi si trovano in genere in rapporti differenti tra loro a secondo dell'origine. Le caratteristiche di questo parametro rendono, di fatto, impossibile la determinazione analitica di tutti gli idrocarburi presenti in un campione ambientale.
La normativa ambientale nazionale prevede la misura degli idrocarburi come indice della contaminazione delle diverse matrici ambientali derivante dall'utilizzo di prodotti petroliferi o loro derivati. La stessa normativa non definisce in modo univoco il parametro idrocarburi, le metodiche di campionamento e analisi e molte volte i valori limite sono espressi in modo diversificato.
Il D.Lgs.152/06 sistematizza le norme per i diversi comparti ambientali, ma non sempre armonizza la definizione di idrocarburi per le diverse matrici ambientali. Da ciò è scaturita nel tempo una difficoltà nella quantificazione degli idrocarburi. A seguito di tale difficoltà sono pervenute a ISPRA da parte delle ARPA, della Magistratura e di altre Istituzioni nazionali numerose richieste di parere e segnalazioni sulle difficoltà incontrate dai laboratori. Sulla base di tali segnalazioni, ISPRA ha istituito negli anni 2007-2008 un gdl "Idrocarburi" al fine di analizzare la problematica relativa alla determinazione degli idrocarburi nelle diverse matrici ambientali. Il gdl composto da esperti provenienti dalle ARPA/APPA (Agenzie Ambientali Regionali e delle Province Autonome), dall'ISS, dal CNR-IRSA, dal CRA (Consiglio per la Ricerca e Sperimentazione in Agricoltura) e dall'ISPRA ha predisposto un documento inviato al Ministero dell'ambiente e tutela del territorio e del mare, come contributo per gli atti normativi che richiedevano la determinazione degli idrocarburi, contenente: 1) la definizione operativa del parametro idrocarburi; 2) i metodi di analisi disponibili per le diverse matrici ambientali; e 3) un modello di comportamento per la misurazione degli idrocarburi nelle matrici solide. Tale documento è riportato in allegato a questa procedura (Allegato 1).
Il gdl "idrocarburi", istituito nell'ambito del programma triennale 2010-2012 ha proseguito le attività del gruppo di lavoro precedentemente citato, mantenendo la stessa composizione e adeguando il metodo di riferimento ISO 16703:2004 [1], relativo alla misurazione degli idrocarburi C10-C40 nei suoli, alle richieste della normativa nazionale e cioè alla misurazione degli idrocarburi pesanti con C>12 nei suoli. Il metodo oggetto di convalida è una parziale modifica del metodo ISO 16703:2004 che prevede, a valle di una fase di estrazione e purificazione su Florisil, l'analisi mediante gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Le modifiche che sono state applicate al metodo hanno riguardato la fase di estrazione e la determinazione del contenuto di idrocarburi nell'intervallo C_{12}-C_{40}, anziché C_{10}-C_{40}. La procedura ha permesso di convalidare sistemi estrattivi più funzionali, efficienti ed automatizzati (come ad esempio l'ASE – Accelereted Solvent Extractor).
La procedura così definita è stata validata ai sensi della ISO 5725 – 2:1994 [2], generalmente applicata dal CEN e dall'ISO per la valutazione dei dati di precisione di un metodo analitico. La validazione è stata effettuata, così come richiesto dalla norma prima citata, tramite l'organizzazione di un circuito collaborativo (ISPRA-SC003) a cui hanno partecipato i laboratori ARPA/APPA. I laboratori hanno applicato rigorosamente la procedura concordata dal gdl, utilizzando per le prove 2 materiali di riferimento

preparati da ARPA Liguria e ISPRA, caratterizzati da livelli di concentrazioni diverse. I laboratori partecipanti allo studio collaborativo hanno inoltre analizzato un materiale di riferimento certificato (CRM) prodotto dal BAM e fornito da ISPRA a tutti i laboratori partecipanti. Il rapporto finale del circuito è riportato in allegato (Allegato 2).

Richieste della normativa nazionale

In Tabella 1 sono riassunte le richieste normative per quanto riguarda la determinazione degli idrocarburi nelle diverse matrici ambientali.
Nell'ambito della normativa vigente relativa alla bonifica dei siti contaminati, il problema della determinazione delle concentrazioni di idrocarburi riguarda principalmente la misura delle concentrazioni di idrocarburi totali nei suoli e nelle acque sotterranee ai fini del confronto delle stesse con i valori soglia stabiliti dal DLgs 152/06 (CSC, Concentrazioni Soglia di Contaminazione).
In merito a questo punto occorre sottolineare che nel DLgs 152/06 (Allegato 5, Parte IV) vengono indicati come valori soglia le concentrazioni riportate in Tabella 1.
In termini di determinazione analitica degli idrocarburi è necessario adottare due metodi diversi per le due frazioni idrocarburiche ($C \leq 12$ e $C > 12$). L'analisi degli idrocarburi $C>12$ deve essere condotta sulla frazione granulometrica del prodotto secco (essiccato all'aria o in stufa a 40°C), macinato e passante al vaglio 2 mm.
L'ISS ha emesso pareri specifici relativamente a questo punto: il primo parere (Prot. N. 37936 del 5 agosto 2003), elaborato in collaborazione con alcune ARPA, ha fornito delle indicazioni in merito a due metodi analitici, che tuttavia presentavano una problematica rispetto alla procedura di estrazione con 1,1,2-Tricloro-1,2,2-Trifluoroetano (Freon-113), sostanza classificata "Tossica per l'ambiente" e pertanto di difficile reperimento sul mercato.
Quindi da parte di molti tecnici di laboratorio delle ARPA è stato posto il problema di aggiornare tale parere dell'ISS, al fine di individuare altre procedure di estrazione che non facessero ricorso a sostanze classificate tossiche per l'uomo e/o per l'ambiente.
Il GdL Idrocarburi ha quindi definito i nuovi metodi analitici da utilizzare per la determinazione degli idrocarburi nelle diverse matrici ambientali e in particolare per i suoli contaminati è stata prodotta la procedura descritta di seguito convalidata mediante studio collaborativo.
Per quanto concerne invece il parametro "Idrocarburi" nelle acque sotterranee, la normativa vigente in tema di bonifica dei siti contaminati (D.Lgs 152/2006, Parte VI, Titolo V) riporta la voce"Idrocarburi totali espressi come n-esano". Pertanto oggi si pone il problema di individuare una metodica analitica condivisa per la determinazione del nuovo parametro riportato nella Tabella 2 dell'Allegato 5 del D.Lgs 152/2006 Parte IV – Titolo V ("Idrocarburi totali espressi come n-esano").

Tabella 1 – Concentrazioni limite del parametro idrocarburi nelle matrici ambientali

Matrice	Normativa	Parametro	Valore Limite
Acque sotterranee	D.Lgs 152/06 Parte IV Titolo V All. 5 Tab. 2	Idrocarburi totali espressi come n-esano	350 µg/L
Acque reflue	D.Lgs 152/06 Parte III All. 5 Tab. 3	Grassi e olii animali/vegetali	20 mg/L acque superficiali
			40 mg/L rete fognaria
		Idrocarburi totali	5 mg/L acque superficiali
			10 mg/L rete fognaria
Acque reflue	Dm Ambiente 12/06/2003 n. 185 All. 8	Grassi e oli animali/vegetali	10 mg/L (all'uscita dell'impianto di recupero)
		Oli minerali	0.05 mg/L (all'uscita dell'impianto di recupero)
Acque	D.Lgs 152/06 Parte III All. 5 Tab. 5	Oli minerali persistenti e idrocarburi di origine petrolifera persistenti	*"Sostanza per la quale non può essere adottato un limite meno restrittivo di quello indicato in tabella 3* (D.Lgs 152/06 Parte III, All. 5) *per lo scarico in acque superficiali e per lo scarico in rete fognaria"******
Acque Superficiali (destinate alla produzione di acqua potabile)	D.lgs 152/06 Parte III All. 2 Tab. 1/A	Idrocarburi disciolti o emulsionati (dopo estrazione mediante etere di petrolio)	0,05 mg/L (I*) A1**
			0,2 mg/L (I*) A2**
			0,5 mg/L (G*) A3**
			1 mg/L (I*) A3**
Acque superficiali	Dm Ambiente 8/11/2010 n.260, All. 1, Tab.3 (Modifica Norme tecniche Dlgs 152/2006 Parte II)	Idrocarburi totali (espressi come n-esano)	350 µg/L
Suolo e sottosuolo	D.Lgs 152/06 Parte IV Titolo V All. 5 Tab. 1	Idrocarburi leggeri C≤12	10 mg/kg ss siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale
			250 mg/kg ss siti ad uso industriale e commerciale
		Idrocarburi pesanti C>12	50 mg/kg ss siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale
			750 mg/kg ss siti ad uso industriale e commerciale
Rifiuti inerti	Dm Ambiente 27/09/2010	Olio minerale (da C10 a C40)	500 mg/kg discarica

LEGENDA

* I = valore imperativo; G = valore guida

** A1, A2, A3 Categoria delle acque

*** Per quanto riguarda gli scarichi in corpo idrico superficiale, nel caso di insediamenti produttivi con una portata complessiva giornaliera inferiore a 50m^3, per il parametro indicato, le regioni e le province autonome nell'ambito dei piani di tutela, possono ammettere valori di concentrazione che superano di non oltre i valori indicati nellla tabella 3, purchè sia dimostrato che ciò non comporti un peggioramento della situazione ambientalee non pregiudica il raggiungimento degli obiettivi ambientali.

Per quanto riguarda gli scarichi in fognatura, purchè sia garantito che lo scarico finale della fognatura rispetti i limiti della tabella 3, o quelli stabiliti dalla regione, l'ente gestore può stabilire, per il parametro indicato, limiti di accettabilità i cui valori di concentrazione superano quello indicato dalla tabella 3.

PROCEDURA PER L'ANALISI DEGLI IDROCARBURI >C12 NEI SUOLI

1 Scopo

Metodo per la determinazione quantitativa del contenuto degli idrocarburi con C>12 in campioni di suolo mediante gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma.

2 Campo di applicazione

Questo metodo è applicabile alla determinazione di tutti gli idrocarburi con tempi di ritenzione compresi tra n-dodecano ($C_{12}H_{22}$) e il n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$), compresi isoalcani, cicloalcani, alchilbenzeni, alchilnaftaleni e idrocarburi policiclici aromatici, ammesso che non siano adsorbiti sulla specifica colonna utilizzata per la procedura di purificazione. La procedura è applicabile per l'intervallo di frazione in massa compreso tra 100-10000 mg/kg espresso come sostanza secca come riportato dalla ISO16703:2004. Questa procedura non è applicabile alla determinazione quantitativa degli idrocarburi C≤12, per esempio quelli originati dalle benzine.

Nota: Se sono richiesti limiti di quantificazione più bassi rispetto al limite inferiore del campo di applicazione di tale procedura si può ricorrere ad una concentrazione dell'estratto purificato o all'utilizzo di iniettori "large volume" o all'utilizzo di etere di petrolio come solvente di estrazione (se si usa l'etere di petrolio è necessario confermarne l'equivalenza alla presente procedura).

3 Termini e definizioni

Bianco strumentale
Iniezione del solvente (6.2) al GC/FID.
Bianco procedurale
Effettuare la procedura di estrazione, purificazione ed analisi strumentale utilizzando tutti i reagenti indicati nel metodo nelle stesse quantità e in assenza di campione.
Idrocarburi C>12
L'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo, possono essere rivelati mediante gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC/FID), su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-dodecano ($C_{12}H_{22}$) e del n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$).
Taratura iniziale
Determinazione preliminare dell'intervallo di lavoro e della linearità dello strumento.
Taratura ordinaria
Analisi di almeno cinque diluizioni della soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura (6.7), dopo aver stabilito l'intervallo di lavoro definitivo.

4 Interferenze

Composti non polari o debolmente polari (es. idrocarburi alogenati) ed alti livelli di composti polari possono interferire con la determinazione.

5 Principio

Una quantità nota di campione omogeneizzato di suolo è estratto mediante sonicatore, o bagno ultrasuoni, o agitazione meccanica o ASE. I composti polari sono adsorbiti su colonna di Florisil. Una aliquota dell'estratto purificato è analizzato in GC/FID. Viene misurata l'area totale dei picchi nell'intervallo delimitato da due soluzioni di riferimento di n-dodecano e n-tetracontano. La quantità degli idrocarburi è determinata mediante

confronto con una soluzione di riferimento esterno costituito da quantità uguali di due differenti tipi di oli minerali.

6 Reagenti

Devono essere utilizzati reagenti di grado “per analisi” o migliore, ed idonei per le loro finalità specifiche.

6.1 Acetone, $(CH_3)_2CO$

6.2 n-Eptano, C_7H_{14}

NOTA Le miscele o i solventi diversi dal n-eptano (richiesto nella norma ISO 16703) possono essere utilizzati dopo averne verificato l’equivalenza dei recuperi rispetto al n-eptano, mediante determinazioni in parallelo.

6.3 Florisil per la preparazione delle colonne di purificazione, granulometria 150-250μm (60-100 mesh), attivato in stufa per almeno 16 h a T=140 °C e conservato in un essiccatore in presenza di un setaccio molecolare o gel di silice.
In alternativa possono essere utilizzate le colonne preimpaccate di Florisil.

6.4 Sodio solfato anidro (Na_2SO_4), riscaldato per 2h a T=550 °C e conservato in un essiccatore in presenza di un setaccio molecolare o gel di silice.

6.5 Soluzione test di stearil stearato ($C_{36}H_{72}O_2$)

Sciogliere circa 100 mg dell’estere di ottadecile dell’acido n-ottadecanoico in 100 mL di n-eptano.

6.6 Soluzione di riferimento per la finestra dei tempi di ritenzione (RTW) in n-eptano, **contenente n-tetracontano e n-dodecano**

Pesare (30±1) mg di n-tetracontano in un pallone tarato da 1L, sciogliere completamente in un volume appropriato di n-eptano, aggiungere 30μL di n-dodecano (circa 21 mg), miscelare bene, portare a volume con n-eptano ed omogeneizzare. Questa soluzione sarà utilizzata per tutte le fasi di diluizioni della soluzione di riferimento degli idrocarburi (6.7).

6.7 Soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura

Miscelare masse approssimativamente uguali di due differenti tipi di oli minerali. Pesare questa miscela e discioglierla nella soluzione di riferimento RTW (6.6) in modo da ottenere una concentrazione in massa di idrocarburi circa pari a 8 g/L.

Il primo tipo di olio (per esempio un gasolio senza additivi) dovrebbe presentare picchi distinti nella parte sinistra del gascromatogramma (Fig. 1).
Il secondo tipo di olio dovrebbe avere un intervallo di temperatura di ebollizione più alto rispetto a quello del primo tipo di olio e dovrebbe presentare una gobba nella parte destra del gascromatogramma (Fig. 1). Un olio appropriato è per esempio un olio lubrificante senza additivi.

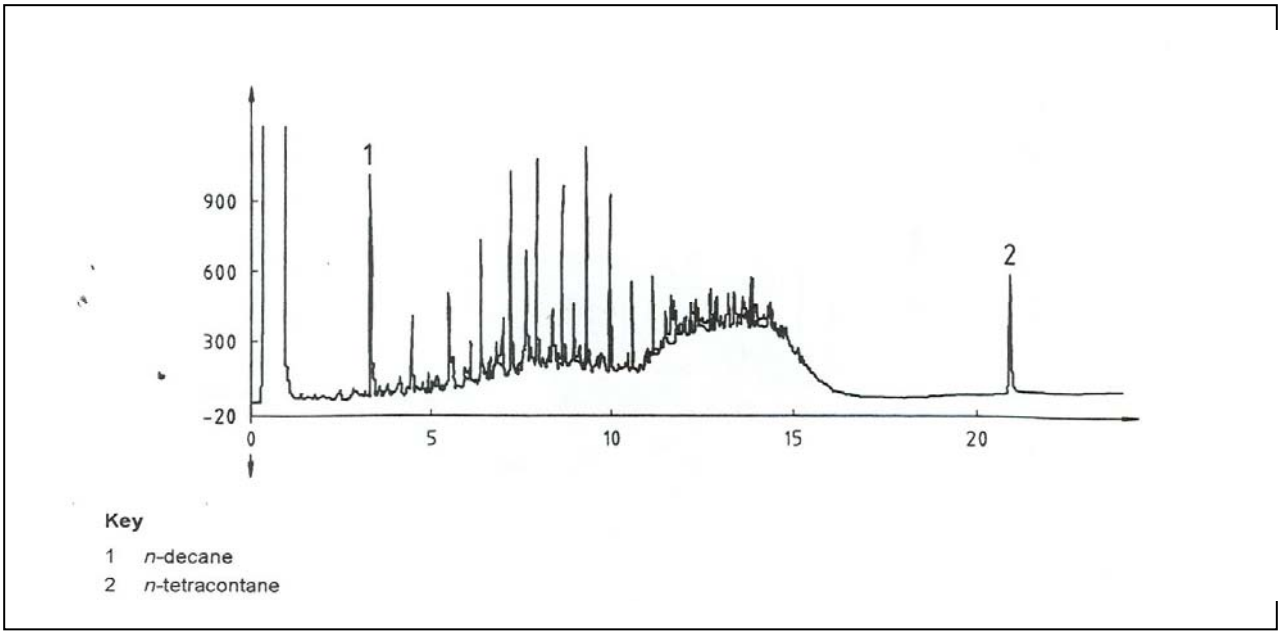


Figura 1 - Gascromatogramma della miscela di taratura costituita da parti uguali di diesel e olio lubrificante

Le soluzioni di taratura possono essere preparate per diluizione di una aliquota della soluzione di riferimento (6.7) con diversi volumi della soluzione di riferimento RTW (6.6). *Possono essere utilizzati soluzioni di riferimento commercialmente disponibili come ad esempio la BAM- K010 " Calibration Standard", che può essere usata come soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura.*

6.8 Soluzione di controllo
Preparare una soluzione di controllo indipendente secondo 6.7 utilizzando una concentrazione di idrocarburi approssimativamente a metà dell'intervallo di lavoro della soluzione di riferimento di prestazione del sistema (6.9).

6.9 Soluzione di riferimento di prestazione del sistema
Preparare una miscela di parti uguali, in massa, di n-alcani aventi un numero di atomi di carbonio pari dal C_{12} al C_{40} disciolti in n-eptano (6.2) in modo da ottenere una concentrazione in massa pari circa a 50 mg/L per ciascun n-alcano. Conservare a temperatura ambiente.
Possono essere utilizzati soluzioni di riferimento commercialmente disponibili come ad esempio la TRPH Standard (Florida) C_8-C_{40}, 500 μg/mL in esano, che può essere usata come soluzione di riferimento di prestazione del sistema.

Nota 1 Questa soluzione è utilizzata per verificare l'adeguatezza del sistema gascromatografico per la risoluzione dei n-alcani come anche la risposta del rivelatore.

Nota 2 Questa soluzione è usata per avere informazioni sui tempi di ritenzione dei n-alcani, allo scopo di identificare gli idrocarburi nei campioni.

7 Attrezzature

7.1 Vetreria da laboratorio, che sarà trattata ad alte temperature o lavata con acetone (6.1) e asciugata prima dell'uso.

7.2 ASE

7.3 Sonicatore

7.4 Bagno ad ultrasuoni

7.5 Agitatore meccanico

7.6 Centrifuga da laboratorio, accelerazione almeno pari a 1500 *g.*

7.7 Gas cromatografo equipaggiato con un sistema di iniezione non discriminante [preferibilmente *on-column* o PTV (iniettore con vaporizzazione a temperatura programmata)], una colonna capillare ed un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

7.8 Colonna capillare, in silice fusa con le seguenti proprietà:

- *fase stazionaria non polare*: es 100% dimetilpolisilossano, o 95%-dimetil-5%-difenilpolisilossano, oppure altri polimeri di silossano modificati;
- *lunghezza*: 10-30 m;
- *diametro interno*: 100-320 μm;
- *spessore del film*: 0,1-1,0 μm.

La colonna dovrebbe fornire una separazione sulla linea di base dei n-alcani presenti nella soluzione di riferimento di prestazione del sistema.
Si preferiscono le colonne a spurgo ridotto termicamente stabili.
Si raccomanda l'utilizzo di una pre-colonna, (per esempio una *wide-bore* di diametro interno pari a 0,53 mm) in silice fusa disattivata di almeno 2 m di lunghezza che possa essere collegata alla colonna analitica mediante un connettore a volume zero.
Esempio:

- *colonna:* DB5ms (l=15 m, d.i.=320 μm, spessore film=1.00 μm)
- *Pre-colonna:* **si**, l=2 m, d.i=530 μm

7.9 Contenitori per estrazione (in vetro o materiale idoneo), volume minimo 100 mL, con tappo di vetro smeriglio o tappo a vite con rivestimento interno in PTFE.

7.10 Beuta di vetro da 25 mL, con tappo di vetro smeriglio o tappo a vite con rivestimento interno in PTFE.

7.11 Imbuto separatore di capacità minima pari a 500 mL con tappo di vetro smeriglio.

7.12 Colonna cromatografica per la purificazione. Devono essere utilizzate colonne di vetro con diametro interno di circa 10 mm. La parte superiore della colonna dovrebbe essere più larga per utilizzarla come serbatoio di solvente, mentre la parte inferiore ristretta in modo da formare una punta. In alternativa possono essere utilizzate le colonne pre-impaccate di Florisil e solfato di sodio.

8 Conservazione del campione

Mantenere i campioni sigillati al buio e ad una temperatura di circa 4 °C, ed estrarli entro una settimana.
Se questo non fosse possibile, conservare i campioni a -18 °C o a temperatura minore.
Omogeneizzare i campioni prima di effettuare le analisi.

9 Procedura

9.1 Bianco

Effettuare prove di bianco per ogni serie di analisi. I bianchi vengono preparati in accordo al paragrafo 9.3 ed 9.4, adoperando gli stessi reagenti e la stessa vetreria utilizzati per il trattamento dei campioni.

Nota 1: Si consiglia di inserire un bianco strumentale sia solvente che aria (da non considerare) all'inizio della sequenza cromatografica per valutare il rilascio del setto e l'effetto memoria della colonna. Aggiungere ulteriori bianchi al centro e alla fine della sequenza cromatografica.
I bianchi procedurali devono essere comunque inseriti prima di ogni diversa tipologia di campioni di prova e per ogni diversa sessione analitica e valutati nell'elaborazione del risultato.
Nota 2: Se il bianco procedurale risulta maggiore del 10% del valore più basso della retta di taratura deve essere valutato ciascun passaggio della procedura per determinare la causa dei valori alti.

9.2 Procedura di essiccazione e di pretrattamento

Essiccare all'aria i campioni ed effettuare la verifica dell'umidità mediante Metodo Ufficiale n. II.1., Suppl. Ord. G.U.n.248 del 21/10/99 al punto II.1.4.1.

9.3 Procedura di estrazione

9.3.1 Estrazione mediante sonicatore

Pesare una quantità di campione, derivante dal pretrattamento (9.2), variabile da 5-30g ± 0.01 g, all'interno di un contenitore di vetro per estrazione (7.9). Se si pesa una quantità di campione pari a 20g, aggiungere (40 ± 1) mL di acetone (6.1) (rapporto campione/acetone pari a 2). Dopo breve agitazione manuale, aggiungere (20,0 ± 0,1) mL della soluzione di riferimento RTW (6.6)(rapporto campione/soluzione RTW pari a 1). Chiudere il contenitore ed estrarre il campione per 20' mediante sonicatore (7.3). Una volta sedimentato il materiale solido (per facilitare la sedimentazione è possibile utilizzare la centrifuga), trasferire la maggior quantità possibile di surnatante all'interno di un imbuto separatore (7.11). Per allontanare l'acetone, lavare la fase organica per due volte agitando l'imbuto per 5 minuti dopo aver aggiunto 100 mL di acqua. Raccogliere la fase organica all'interno di una beuta di vetro (7.10). Aggiungere una quantità sufficiente di sodio solfato anidro in modo tale da evitare la formazione di grumi.
Esempio 1: Estrazione mediante sonicatore

- *Contenitori:* vials in teflon, beute in vetro pyrex (*)
- *Miscela o solvente di estrazione:*
- *Potenza:* 300 W
- *Cicli di estrazione: 1*
- *Tempo del ciclo di estrazione:* 20 min
- *Modalità di concentrazione:* eventualmente in flusso di azoto o rotavapor a 35 °C con pompa ad acqua (o pompa da vuoto con vuoto equivalente)

(*) scelta del laboratorio

9.3.2 Estrazione mediante bagno ad ultrasuoni

Seguire la procedura di estrazione descritta in 9.3.1. In questo caso però il campione viene estratto per 30' mediante bagno ultrasuoni (7.4).

9.3.3 Estrazione mediante agitatore meccanico

Seguire la procedura di estrazione descritta in 9.3.1. In questo caso però il campione viene estratto per un'ora mediante agitatore meccanico (7.5).

9.3.4 Estrazione mediante ASE

Pesare una quantità di campione, derivante dal pretrattamento (9.2), variabile da 5-30 g ± 0.01 g, all'interno di una cella di estrazione. Viene riportato un esempio di estrazione mediante ASE (Esempio1) non vincolante.

Esempio 1: Estrazione mediante ASE

- modello: Dionex ASE 200
- *metodo di riferimento:* EPA 3545
- *celle utilizzati:* celle in acciaio da 22 mL o da 33 mL
- *miscela estraente:* n-esano:acetone 1:1
- *tempo di preriscaldamento:* 2 min
- *tempo per raggiungere la temperatura di estrazione impostata: 5 min*
- *temperatura di estrazione:* 100 °C
- *pressione:* 1500 psi
- *numero dei cicli di statica: 2*
- *tempo di ogni ciclo di statica:* 5 min
- *volume di "flush" della cella (%):* 30 %
- *tempo di "purge" della cella: 60 s*
- *modalità di concentrazione: eventualmente sotto flusso di azoto o rotavapor a 35 °C con pompa ad acqua (o pompa da vuoto con vuoto equivalente)* **(*)**

(*) L'estratto concentrato viene portato, dopo cambio di solvente (n-eptano), ad un volume finale di 10 mL.

9.3.4.1 Riduzione a volume noto e cambio solvente

Portare quasi a secco sotto flusso d'azoto o altro e riprendere fino a raggiungere un volume finale di 10 mL con soluzione di riferimento per la finestra dei tempi di ritenzione (RTW) in n-eptano(6.6).

9.4 Procedura di purificazione

Trasferire tutto l'estratto all'interno di una colonna di purificazione riempita, nell'ordine, con un batuffolo di lana di vetro prelavata o un frit in PTFE, 2 g di Florisil (6.3) e 2 g di sodio solfato anidro (6.4). Non pre-lavare la colonna con solventi organici. Raccogliere l'intero eluato. Trasferire un'aliquota dell'estratto purificato in una vial per GC e procedere nell'analisi gascromatografica.

Purificazione su colonna cromatografica:

- *Materiale adsorbente:* Florisil
- *Quantità Florisil: 2 g*
- *Utilizzo di solfato di sodio*:si, 2 g
- *modalità di concentrazione:* es., in corrente di azoto

Nota 1: E' possibile utilizzare per la purificazione anche cartucce commerciali preimpaccate, ad es. con 2 g di Florisil e 2 g di solfato di sodio, purché i risultati relativi all'efficienza di recupero siano equivalenti alla colonna di Florisil. Seguire, a tal proposito, le indicazioni del fornitore sia per il condizionamento che per l'eluizione delle cartucce.

9.5 Idoneità del Florisil

Occorre verificare l'idoneità del Florisil ad intervalli regolari ed ogni volta che viene utilizzato del Florisil appartenente ad un altro lotto.

A tal proposito, usare la soluzione test di stearil stearato (6.5) e la soluzione di prestazione del sistema (6.9).

Eseguire la procedura di purificazione (9.4) con 10 mL della soluzione di stearil stearato e raccogliere l'intero eluato. Analizzare un'aliquota della soluzione risultante al

gascromatografo. Analizzare una diluizione 1+19 di soluzione test di stearil stearato (6.5) non trattato come riferimento. Calcolare il rapporto tra le aree dei picchi corrispondenti al stearil stearato purificato con quelle dello stearil stearato non trattato (vedere equazione sotto riportata).

$$R_{00} = \frac{A_{f00}}{A_{u00}} \times 5$$

dove

$R_{00} =$ è il recupero della soluzione di stearil stearato

$A_{f00} =$ è l'area del picco dello stearil stearato dopo purificazione espressa nelle unità arbitrarie strumentali.

$A_{u00} =$ è l'area del picco della diluizione (1+19) della soluzione non trattata dello stearil stearato nelle stesse unità arbitrarie strumentali.

Il recupero non deve superare il 5%. In caso contrario occorre attivare il Florisil (6.3) e ripetere il test.

Eseguire la procedura di purificazione (9.4) con 10 mL della soluzione di riferimento di prestazione del sistema (6.9) e raccogliere l'intero eluato. Determinare il recupero degli idrocarburi sulla base delle aree dei picchi dovuti rispettivamente alle soluzioni di riferimento purificate e non trattate (vedere equazione sotto riportata).

$$R_{HC} = \frac{A_{fHC}}{A_{uHC}} \times 100$$

dove

$R_{HC} =$ è il recupero della soluzione di riferimento di idrocarburi.
$A_{fHC} =$ è l'area del picco della soluzione di riferimento di idrocarburi dopo purificazione espressa nelle unità arbitrarie dello strumento.
$A_{uHC} =$ è l'area del picco della soluzione di riferimento di idrocarburi non sottoposta a purificazione, espressa nelle unità arbitrarie dello strumento.
Il recupero deve essere superiore all'80%, in caso contrario è necessario attivare nuovamente il Florisil (6.3) e ripetere il test.

Nota: le colonne preimpaccate di Florisil possono determinare problemi di bianco. Il loro utilizzo deve essere pertanto accompagnato da valutazioni su tale problema.

9.6 Determinazione gascromatografica

Prima di ogni determinazione analitica è necessario ottimizzare le condizioni strumentali (manutenzione dell'apparecchiatura, valutazione dei bianchi strumentali, valutazione della sensibilità della misura, etc.).

9.6.1 Test di prestazione del sistema gascromatografico

Usare una colonna capillare con una delle fasi stazionarie già indicate (7.8) per analisi gascromatografiche.

Impostare i parametri del gas-cromatografo in modo tale da ottimizzare la separazione. I n-alcani della soluzione di riferimento di prestazione del sistema (6.9) devono essere separati alla linea di base. La risposta relativa del n-tetracontano (C_{40}) rispetto al n-eiocosano (C_{20}) non deve essere inferiore a 0,8.
Come tecniche di iniezione alla colonna si riportano i seguenti esempi:

1) Tecnica di iniezione: PTV

- *Colonna:* DB5ms (l=15 m, d.i.=320 μm, spessore film=1.00 μm)
- *Precolonna:* si, l=2 m, d.i=0.53 mm
- *Temperatura Iniettore:* 270 °C
- *Modalità iniezione: Splitless*
- *Pressione:* 131 kPa
- *Flusso totale: 59.1 mL/min*
- *Gas di trasporto:* elio
- *Volume iniettato: 1 μL*
- *Modalità di lavoro del gas di trasporto:*pressione costante
- *Rampa di Temperatura:* 80 °C per 1 min, 20 °C/min fino a 320 °C per 30 min
- *Temperatura del rivelatore:* 350 °C
- *Flussi dei gas di lavoro del rivelatore:* idrogeno 30.0 mL/min, aria 400 mL/min, make-up 60 mL/min

2) Tecnica di iniezione: *on-column*

- *Colonna:* BPX-5 (l=12 m, d.i.=320 μm, spessore film=1.00 μm)
- *Temperatura Iniettore:* 270 °C
- *Pressione:* 100 kPa
- *Flusso totale: 59.1 mL/min*
- *Gas di trasporto:* elio
- *Volume iniettato: 1-3 μL*
- *Modalità di lavoro del gas di trasporto:*pressione costante
- *Rampa di Temperatura:* 80 °C per 1min, 20 °C/min fino a 320 °C, 320 °C per 30 min
- *Temperatura del rivelatore:* 350 °C
- *Flussi dei gas di lavoro del rivelatore:* idrogeno 30.0 mL/min, aria 400 mL/min, make-up 60 mL/min

Nota: al fine di prevenire effetti memoria interferenti con i risultati della misurazione, inserire un bianco strumentale all'inizia della sequenza.

9.6.2 Taratura

9.6.2.1 Taratura ordinaria

Dopo aver eseguito la verifica di corretto funzionamento dello strumento mediante una taratura iniziale in accordo con la ISO 8466-1, analizzare almeno 5 diluizioni della soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura (6.7). Calcolare la funzione di taratura dalla regressione lineare utilizzando come dati le aree dei picchi corretti. Stimare la risposta strumentale dalla funzione di regressione calcolata.

NOTA La taratura iniziale viene effettuata nel caso in cui la strumentazione viene messa in funzione per la prima volta o dopo manutenzione straordinaria.

9.6.2.2 Verifica della validità della funzione di taratura

Verificare la validità della funzione di taratura per ogni serie di campioni analizzando una soluzione di controllo indipendente (6.8). In questo modo vengono individuati eventuali problemi nella taratura prima di processare i campioni. Affinché venga

verificata la validità della funzione di taratura i risultati ottenuti dalle analisi effettuate sulla soluzione di controllo devono avere uno scostamento non superiore al 10 % dal valore di riferimento. In caso contrario è necessario ripetere la taratura (9.6.2.1).

9.6.3 Misura

Analizzare il bianco procedurale, gli estratti purificati dei campioni, le soluzioni di riferimento per la taratura e le soluzioni di controllo sotto le stesse condizioni gascromatografiche.
Analizzare il n-eptano per ogni serie di campioni. Il suo gascromatogramma è usato per correggere i cromatogrammi dei bianchi procedurali, degli estratti purificati dei campioni e delle soluzioni di controllo prima di effettuare l'integrazione.
Ai fini dell'assicurazione di qualità si suggerisce di utilizzare le soluzioni di controllo (6.8) all'inizio, al centro e alla fine della sequenza cromatografica.

9.6.4 Integrazione

Integrare il gascromatogramma tra il n-dodecano ed il n-tetracontano. Iniziare l'integrazione subito dopo la fine del picco del n-dodecano al livello del segnale del fronte del picco del solvente. Terminare l'integrazione subito prima l'inizio del picco del n-tetracontano allo stesso livello del segnale (Fig. 2). Integrare, inoltre,il n-tetracontano come picco separato per il controllo del recupero.

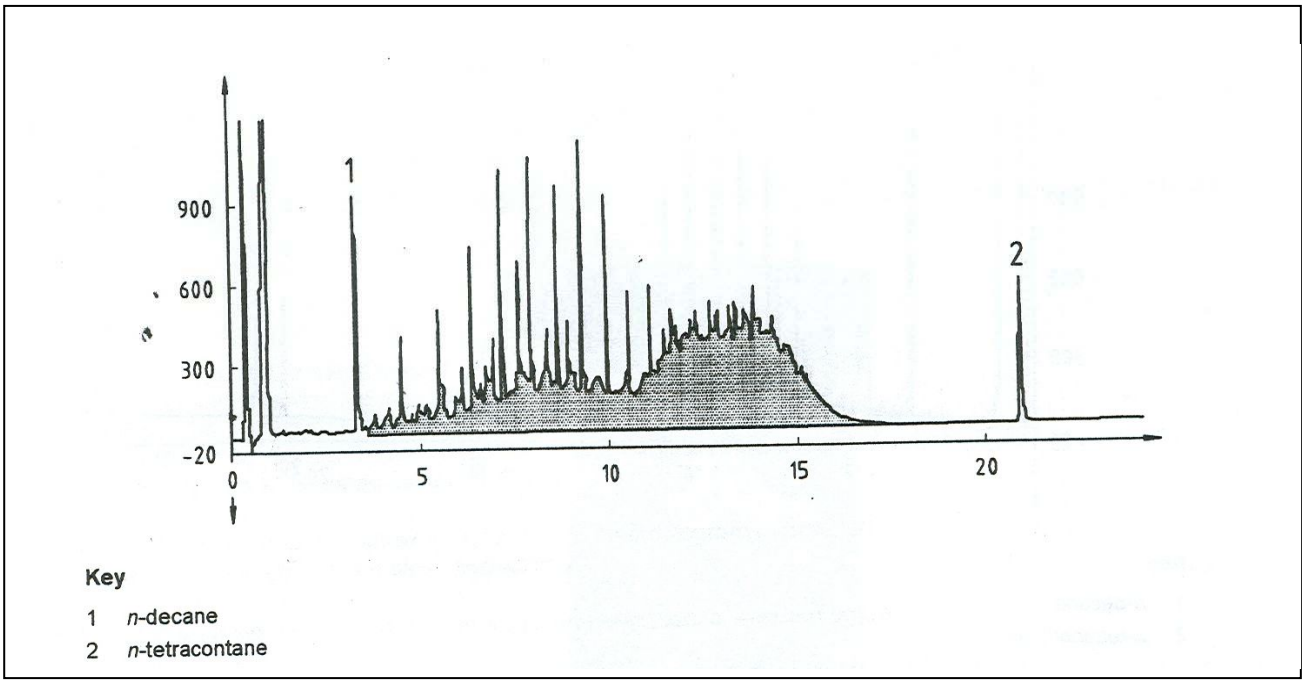


Figura 1 - Gascromatogramma della miscela di taratura di oli minerali integrata e corretta per lo spurgo della colonna

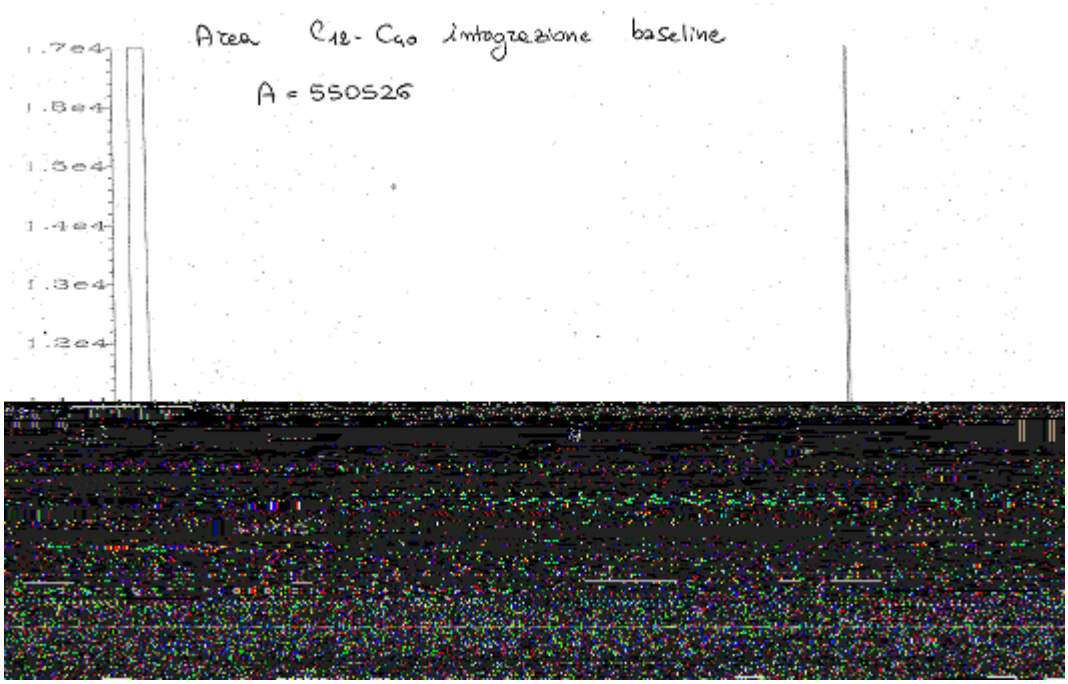
La presenza dei picchi sulla coda del picco del solvente con tempi di ritenzione inferiori a quelli del n-dodecano indica che il campione contiene idrocarburi volatili basso bollenti. Riportare quanto osservato nel rapporto di prova.
Una linea di base non orizzontale al termine del cromatogramma (tempi di ritenzione maggiori del n-tetracontano) con un livello di segnale maggiore dello spurgo della colonna, indica la presenza nel campione di idrocarburi alto-bollenti con un numero di carboni maggiore di 40. Riportare quanto osservato nel rapporto di prova. Occorre inoltre accertarsi che questi composti eluiscano completamente dalla colonna, perché in caso contrario potrebbero interferire nelle analisi dei campioni successivi.

Controllare l'integrazione di tutti i cromatogrammi: l'inizio e la fine dell'integrazione deve essere visibile nel cromatogramma.

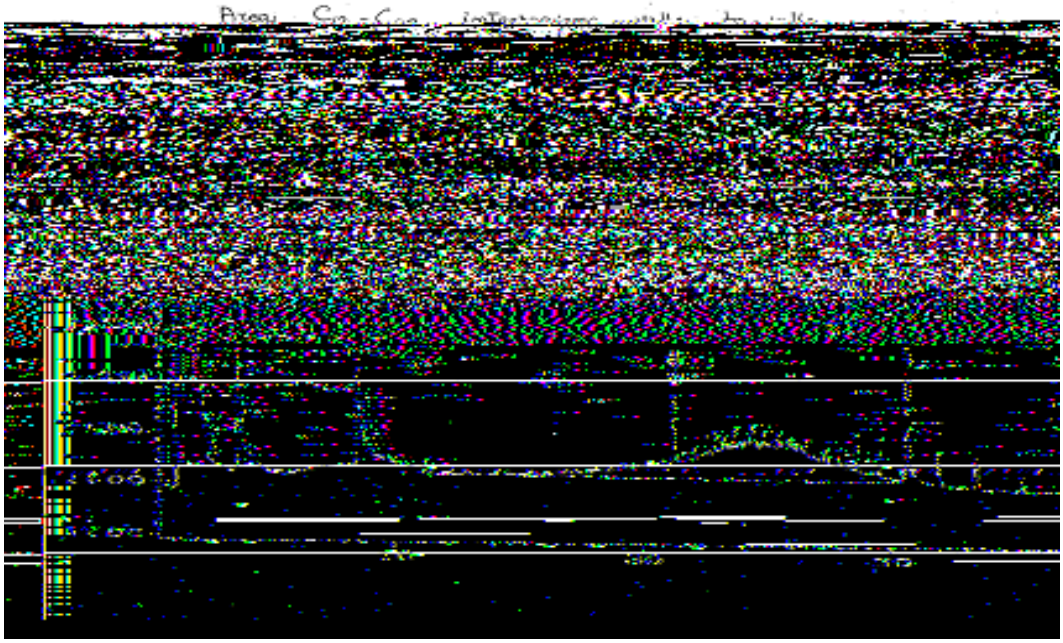
Nota 1: La forma del picco e l'intensità del segnale del n-tetracontano sono sensibili alle modifiche nelle proprietà della superficie dell'iniettore e/o della precolonna a causa della contaminazione a carico dei costituenti del campione. Pertanto, possono essere utilizzate come una buona indicazione per la sostituzione della precolonna e/o del rivestimento.

Nota 2: La modalità della costruzione della linea di base è critica per cui si suggerisce di tracciare la linea di base ipotizzando l'assenza totale di picchi e secondo i seguenti esempi.

Esempio 1:



Esempio 2:



9.7 Calcoli

Determinare il contenuto di idrocarburi del campione utilizzando la seguente equazione:

$$W_h = \rho \frac{V_h}{m} \cdot f \cdot \frac{100}{W_s}$$

dove

$$\rho = \frac{A_s - b}{a}$$

e dove:

$W_h =$ è la frazione in massa di idrocarburi del campione di suolo, espressa in mg/kg s.s;

$\rho =$ è la concentrazione di idrocarburi dell'estratto calcolati mediante funzione di taratura, espressa in mg/L;

$V_h =$ è il volume di n-Eptano estraente espresso in mL;

$f =$ fattore di diluizione o di concentrazione(se applicato)

$m =$ è la massa di campione prelevata per le analisi espressa in g

$Ws =$ è il contenuto di sostanza secca del campione di suolo, espresso come percentuale (frazione di massa), determinato in accordo alla ISO 11465

$A_s =$ è l'area integrata del picco dell'estratto del campione, espresso nelle unità arbitrarie dello strumento.

$b =$ è l'intercetta sull'asse delle Y, espressa nelle unità arbitrarie dello strumento

$a =$ è la pendenza della retta di taratura, espressa in L/mg

9.8 Espressione dei risultati

Esprimere i risultati con le stesse cifre decimali rispetto ai limiti di legge.

9.9 Calcolo del LOQ

E' possibile calcolare il LOQ mediante curva di taratura.
E' possibile calcolare il LOQ anche facendo la media di 10 bianchi + 10 volte lo scarto tipo della media dei 10 bianchi.
Si sottolinea comunque che con entrambi questi metodi non viene considerato l'effetto matrice.

10 Precisione

Sulla base dei dati dello studio collaborativo ISPRA SC003 sono stati stimati per i materiali di prova ISPRA RM022 ed ISPRA RM023 (campioni di suolo contaminato da idrocarburi) (Tabella 1):

1. il valore medio del parametro idrocarburi C>12;
2. lo scarto tipo percentuale di ripetibilità (Sr);
3. lo scarto tipo percentuale di riproducibilità (SR).

	ISPRA RM022		ISPRA RM023	
Valore medio mg kg^{-1}	115.1	n=12	325,6	n=12
Sr % Scarto tipo di ripetibilità percentuale	10.0 %		7.9 %	
SR % Scarto tipo di riproducibilità percentuale	23.1 %		17.5 %	

Tabella 1 –Ripetibilità e Riproducibilità – ISPRA RM0022 e ISPRA RM023 e numero (n) di laboratori partecipanti

In Tabella 2 sono posti a confronto i valori di ripetibilità (Sr) e riproducibilità (SR) calcolati per il CRM BAM ERM-CC016 (mineral oil contaminated waste material) per il parametro idrocarburi C10-C40.

	ERM CC016	
Valore medio mg kg^{-1}	3105	n=13
Sr % Scarto tipo di ripetibilità percentuale	5.2 %	
SR % Scarto tipo di riproducibilità percentuale	24.3 %	

Tabella 2 –Ripetibilità e Riproducibilità– ERM CC016 e numero (n) di laboratori partecipanti

11. Calcolo dell'incertezza

Sono state, quindi, presentate le formule per il calcolo dell'incertezza per il metodo degli idrocarburi utilizzando i dati dello studio collaborativo.
Infatti essendo disponibili i dati relativi alla ripetibilità (Sr) e alla riproducibilità (SR) del metodo ottenuti in accordo alla ISO 5725-2:1994, il laboratorio che ha partecipato con successo allo studio collaborativo utilizza direttamente il dato relativo alla riproducibilità (SR) valutando l'incertezza estesa (U) della sua misurazione applicando la seguente formula (k=2):

$$U = k \times S_R$$

Tuttavia il laboratorio deve dimostrare che il suo scostamento rispetto al CRM sia trascurabile.
Se lo scostamento NON è trascurabile allora deve essere usata la seguente formula come calcolo dell'incertezza tipo relativa:

$$\frac{u_C}{C} = \sqrt{S_R^2 + (\frac{u_{CRM}}{C_{CRM}})^2}$$

dove:

$$\frac{u_{CRM}}{C_{CRM}} = \sqrt{(\frac{u_{cert}}{C_{cert}})^2 + (\frac{S_{mis}}{\sqrt{n}})^2}$$

S_{mis}= scarto tipo di n misure
u_{cert}= incertezza composta ricavata dal certificato del CRM
C_{cert}= frazione in massa del parametro idrocarburi nel CRM

Se il laboratorio NON ha partecipato allo studio collaborativo o se ha partecipato ed è risultato "outlier", utilizza direttamente il dato relativo alla riproducibilità (SR), valutando l'incertezza estesa della sua misurazione applicando la formula (k=2):

$$U = k \times S_R$$

Deve, inoltre, dimostrare a priori che la ripetibilità ottenuta dal laboratorio (Sr) sia uguale o inferiore a Sr dello studio collaborativo e dimostrare che lo scostamento rispetto al CRM sia trascurabile.
Questa valutazione dell'incertezza è presa dalla ISO 21748:2010 "Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation".

Bibliografia

1. ISO 16703:2004 " Soil quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography"
2. ISO 5725-2:1994 "Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method".
3. ISO 21748:2010 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation
4. Studio Collaborativo "ISPRA-SC003 Per la convalida del procedimento di misurazione per la determinazione degli idrocarburi C>12 in suoli contaminati-Rapporto conclusivo (vedi Allegato 2)

Allegato1

DOCUMENTO SINTETICO SUL PARAMETRO IDROCARBURI IN ALCUNE MATRICI AMBIENTALI

1. GLI IDROCARBURI

Il parametro "idrocarburi totali" è assolutamente generico, potendo in teoria comprendere al suo interno tutti gli idrocarburi esistenti in natura, indipendentemente dal numero di atomi di carbonio, dalla tossicità e pericolosità degli stessi. Gli idrocarburi (lineari, ramificati, ciclici e aromatici) possono essere di origine petrolifera oppure biogenica, animale e vegetale, con pesi molecolari, caratteristiche chimiche e chimico-fisiche differenti. Nelle matrici ambientali essi si trovano in genere in rapporti differenti tra loro a secondo dell'origine del campione.
Nella stesura della normativa ambientale la scelta del metodo di analisi viene spesso considerata una procedura separata dal processo di definizione dei limiti di legge. Nel caso degli idrocarburi è particolarmente necessario non separare il metodo analitico scelto dal processo di definizione del parametro nella specifica matrice e dalla conseguente definizione dei limiti di legge. Infatti, nel caso degli idrocarburi, metodi che utilizzano procedure operative diverse possono fornire risultati non confrontabili con inevitabili riflessi a livello di contenziosi legali.
La determinazione analitica di tutti gli idrocarburi in teoria presenti in un campione ambientale è, di fatto, impossibile.

1.1 Pericolosità degli idrocarburi

La contaminazione da miscele di idrocarburi, in termini di rischio per la salute umana, rappresenta un caso da considerare separatamente rispetto alle contaminazioni da composti puri. Il destino ambientale di una miscela idrocarburica è difficile da valutare su base analitica, in quanto la sua composizione e la sua distribuzione nell'ambiente varia notevolmente con il passare del tempo (fenomeno che in terminologia anglosassone è chiamato "weathering"). Ogni singolo composto della miscela si ripartisce in maniera diversa nelle varie matrici ambientali e subisce specifici processi di degradazione, come la fotolisi o l'attacco microbiologico. Inoltre, data la sua eterogeneità e complessità, non è possibile attribuire un unico valore di tossicità all'intera miscela idrocarburica. Per tali ragioni, il criterio generale di valutazione del rischio per la salute umana, in seguito a rilascio nell'ambiente di miscele idrocarburiche, si basa sulla speciazione degli idrocarburi in varie classi; ogni classe comprende sostanze aventi caratteristiche chimico-fisiche e comportamento ambientale (mobilità, volatilità) simili.

2. DEFINIZIONE DEI PARAMETRI RELATIVI AL CONTENUTO DI IDROCARBURI

Nel 2007 è stato istituito dall'APAT un Gruppo di Lavoro APAT-ARPA/APPA, ISS, CNR-IRSA, ICRAM e CRA (Consiglio per la Ricerca e Sperimentazione in Agricoltura), finalizzato all'armonizzazione dei metodi analitici utilizzati per la determinazione degli idrocarburi su matrici ambientali

2.1 Rifiuti, suoli e sedimenti

Nell'ambito del Gruppo di Lavoro si è giunti alla definizione operativa di ***idrocarburi totali*** come **"l'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo, possono essere rivelati mediante gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC/FID), su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-decano ($C_{10}H_{22}$) e del n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$)". Questa definizione si estende**

anche al parametro "idrocarburi pesanti C>12" presente nella tab.1, All.5, TitoloV, Parte Quarta del D.Lgs.152/2006 partendo però dal composto n-dodecano ($C_{12}H_{26}$).

Tale definizione si correla strettamente ai metodi di misura elaborati in ambito ISO/CEN rispettivamente per:

- **Rifiuti** "Determinazione del contenuto di idrocarburi nell'intervallo compreso tra C_{10} e C_{40} mediante gascromatografia" UNI EN 14039 (Gennaio 2005);
- **Suolo** e **sedimenti** "Soil quality-Determination of content of hydrocarbon in the range C_{10} to C_{40} by gaschromatography" ISO 16703 (Novembre 2004). Tale definizione attiene anche al metodo, ISO TR 11046 (1994, poi ritirato), che prevedeva l'analisi, oltre che con tecniche gascromatografiche anche mediante spettrometria all'infrarosso (IR).

Entrambi i metodi, UNI EN 14039 e ISO 16703, oltre quello ISO TR 11046 – parte B, prevedono che l'estratto purificato sia analizzato mediante gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), per determinare il contenuto di idrocarburi nell'intervallo compreso tra C_{10} e C_{40}.

2.2 Acque superficiali e sotterranee

Il parametro idrocarburi totali per le acque è da intendersi come **somma delle due seguenti classi:**

a) **i composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo UNI EN ISO 9377-2:2002, sono rivelati mediante GC-FID, su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-decano ($C_{10}H_{22}$) e del n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$) (**frazione estraibile**)**
b) **i singoli idrocarburi, determinati mediante spazio di testa (EPA 5021 A) o Purge & Trap (EPA 5030C) e analisi in gascromatografia con rivelatore a spettrometria di massa (GC-MS), compresi tra il n-pentano (C_5H_{12}) e il n-decano ($C_{10}H_{22}$) inclusi (**frazione volatile**).**

2.3 Acque reflue

L'attuale definizione del parametro di legge ***oli e grassi animali/vegetali*** prevede che questi siano determinati per differenza tra quanto estratto con freon 113 e gli ***idrocarburi totali*** non adsorbiti su gel di silice/florisil (metodo APAT-IRSA 5160 B v. sez. 3). Si rimanda al paragrafo 4 per quanto riguarda la proposta di revisione dei parametri normativi per il controllo della qualità degli scarichi.

2.3.1 Definizione del parametro oli minerali persistenti e idrocarburi di origine petrolifera persistenti

In assenza di una precisa definizione del parametro *oli minerali persistenti e idrocarburi di origine petrolifera persistenti* **il Gruppo di lavoro propone la seguente definizione:** l'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo UNI EN ISO 9377-2:2002, possono essere rivelati mediante GC-FID, su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-eicosano ($C_{20}H_{42}$) e del n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$)"

3. METODI DI ANALISI E STRUMENTAZIONE PER LA DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DEGLI IDROCARBURI TOTALI

I metodi di misura degli idrocarburi adottati dai laboratori delle ARPA/APPA variano in funzione della matrice indagata.
Con riferimento alle **matrici solide**:

- i metodi UNI EN 14039:2005 e ISO 16703:2004 consentono la misura degli idrocarburi compresi nell'intervallo C_{10}-C_{40} per frazioni di massa comprese tra 100 e 10000 mg/kg ss. Il limite inferiore di questo campo di applicazione può essere ulteriormente ridotto per esempio concentrando l'estratto prima dell'analisi; i laboratori devono garantire che il Limite di Quantificazione (LOQ) sia almeno il 50% del limite di legge. I metodi si applicano rispettivamente su campioni di **rifiuti solidi** e di **suolo**.
- il metodo ISO TR 11046:1994, oggi ritirato, viene tuttavia ancora usato per la determinazione degli idrocarburi per frazioni di massa superiori a 20 mg/kg mediante spettrometria all'infrarosso (IR).

Con riferimento alle **matrici acquose:**

- il metodo UNI EN ISO 9377-2: 2002, consente la misura di un ***indice di idrocarburi***

  con concentrazione al di sopra di 0,1 mg/L.
- il metodo APAT-IRSA 5160 B consente la determinazione degli ***idrocarburi totali*** previa estrazione con freon 113 e purificazione su gel di silice/florisil e analisi all'IR (o FTIR) per concentrazioni di massa superiore a 0.5 mg/L
- il metodo mediante spazio di testa (EPA 5021 A)/Purge & Trap (EPA 5030C)
- il metodo mediante gascromatografia con rivelatore a spettrometria di massa (GC-MS)

Esistono anche altri metodi per la preparazione del campione e la determinazione strumentale degli idrocarburi quali, ad esempio, quelli pubblicati dall'EPA per la preparativa del campione (EPA 3510 C per le acque ed EPA 3540 C – 3545 A per le matrici solide), metodi di analisi con tecniche GC-FID (EPA 8015 D), metodi di analisi all'infrarosso (EPA 8440), gascromatografia con rivelatore a spettrometria di massa (EPA 8270D), i metodi del MADEP (Massachusetts Department of Environmental Protection), il metodo canadese CCME (Canadian Council of Minister of the Environment) e il metodo OSPAR (Operational Strategic Planning and Research) della "Commission for the Protection of Marine Environment of the North East Atlantic".

Nel confronto tra i metodi con analisi mediante spettrometria IR, sia convenzionale che in trasformata di Fourier, e quelli mediante GC, i primi presentano l'importante vantaggio della rapidità. Essi sono inoltre più sensibili ma scarsamente specifici; in particolare, possono interferire composti con comportamento simile agli idrocarburi (quali ad esempio composti polari se in concentrazioni particolarmente elevate). I metodi mediante GC, con rivelatore FID o MS, consentono di circoscrivere l'intervallo degli idrocarburi che si intende determinare e dunque di quantificare con maggiore accuratezza il contenuto di idrocarburi; inoltre, l'analisi del profilo gascromatografico fornisce generalmente informazioni utili sulla natura del prodotto contaminante. All'occorrenza, i metodi per GC possono anche consentire di quantificare individualmente una parte più o meno ampia delle sostanze presenti, mediante l'aggiunta di opportune soluzioni di riferimento.

In virtù di tale principio, il suddetto gruppo di lavoro APAT/ARPA, ISS, CNR-IRSA, ICRAM si è orientato verso **un processo di analisi** per la determinazione nelle matrici solide del parametro ***idrocarburi totali*** o ***idrocarburi pesanti con C>12*** su più fasi. L'effettuazione di una o più fasi è caso-specifica e la scelta di come procedere è lasciata alla decisione del Laboratorio. Le diverse fasi del processo sono:

1a fase: **Screening:** per identificare la presenza degli idrocarburi. In tale fase è idoneo usare il metodo per spettrometria IR (ISO TR 11046:1994, includendo tutti gli stretching C-H dalla lunghezza d'onda di 2850 a 3300 cm-1). A valle della fase di screening, se il risultato della misura è inferiore al limite di quantificazione dei metodi di gascromatografia FID è possibile non procedere ad ulteriori misure di approfondimento sul campione analizzato.

In caso contrario, qualora non si voglia procedere allo screening o non si disponga di una apparecchiatura IR, passare direttamente alla 2a fase.

2ª fase: **Quantificazione (del contenuto di idrocarburi)**: utilizzando GC-FID con standard interni C_{10} e C_{40} o, per i suoli contaminati, C_{12} e C_{40}.

3ª fase: **Ulteriori approfondimenti:** identificazione con GC-FID o GC-MS di costituenti specifici idrocarburici. Tale fase si applica in tutti quei casi in cui si intenda rivelare e quantificare il contenuto di specifiche sostanze idrocarburiche rispetto al contenuto degli idrocarburi totali, valutati in accordo alla II fase.

Nel caso in cui rispetto al fondo vengano riscontrate concentrazioni inspiegabilmente elevate di idrocarburi totali in terreni agricoli, in terreni ripetutamente ammendati e, più in generale, in suoli per i quali non risulta chiara la relazione tra livello di idrocarburi rivelati all'analisi e la relativa fonte di inquinamento, sarà opportuno eseguire l'identificazione per GC-MS delle sostanze assimilate agli idrocarburi, al fine di evitare erronee interpretazioni dei dati.

Tale approccio è necessario anche nei casi di attività industriali a mare (es. estrazione e coltivazione di idrocarburi offshore), specie in relazione alla matrice sedimento. Infatti il contributo biogenico al contenuto di idrocarburi totali nei sedimenti marini può essere rilevante così come, in misura minore, quello proveniente da scambi gassosi con la troposfera. Oltre alla speciazione degli idrocarburi, in tali casi, si raccomanda una valutazione quali-quantitativa dei dati ottenuti, confrontandoli con quelli di campioni prelevati in opportune aree di bianco.

Qualora si debba effettuare la determinazione degli idrocarburi ai fini dell'applicazione dell'analisi di rischio sito-specifica, il campione dovrà essere sottoposto a frazionamento per determinare le diverse frazioni delle classi previste dalle Linee Guida MADEP modificate APAT (vedi manuale "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati", disponibile sul sito web dell'APAT, www.apat.it).

In questa fase di ulteriore approfondimento i metodi di misura dovranno essere selezionati in funzione della sostanza/e ricercata/e.

Il Gruppo di Lavoro sopra citato redigerà un volume, pubblicato da APAT, contenente l'analisi della normativa esistente riguardo agli idrocarburi e delle relative problematiche applicative, la rassegna dei metodi analitici esistenti ed un dettagliato protocollo per ognuno dei metodi utilizzati per la determinazione degli idrocarburi, comprendente tutte le fasi analitiche. Sarà quindi definito il metodo di estrazione, quello di purificazione, la determinazione strumentale dettagliata in relazione alle diverse matrici. Verrà anche effettuata la convalida dei vari metodi mediante studi collaborativi condotti dai laboratori partecipanti al Gruppo di Lavoro o ad esso correlati per la determinazione della ripetibilità e della riproducibilità dei metodi in esame.

4. RACCOMANDAZIONI E PROPOSTE DI MODIFICHE AI PARAMETRI VIGENTI

Nel presente documento sono state proposte le definizioni operative più appropriate rispetto ai metodi analitici in vigore per la determinazione dei parametri normativi ***idrocarburi totali***, ***idrocarburi pesanti C>12*** e ***oli minerali persistenti e idrocarburi di origine petrolifera persistenti*** nelle diverse matrici ambientali.

Nell'ottica del recepimento di direttive europee e della revisione in corso del D.Lgs. 152/2006 e al fine di armonizzare l'attuale normativa rispetto alle esigenze di applicazione dell'analisi di rischio ai siti contaminati, si rileva l'opportunità di considerare una revisione della normativa che identifichi precise classi idrocarburiche (secondo l'approccio MADEP) e specifici composti di rilevante tossicità o ecotossicità.

Per quanto riguarda, in particolare, le acque sotterranee, la determinazione dei singoli composti consentirebbe di superare le limitazioni dovute alla limitata rispondenza tra il generico parametro ***idrocarburi totali*** richiesto dalle norme vigenti e la relativa procedura analitica.

Si propone, inoltre, di sostituire al parametro per le acque reflue ***oli e grassi animali/vegetali*** (parte III All.V tab.3 riga 36 del D.Lgs.152/2006) il parametro **TOC** (UNI EN 1484:1999) che è un parametro ugualmente significativo ed indicativo della presenza di oli e grassi animali/vegetali e conseguentemente andrebbe definito il limite di legge corrispondente.

Tale proposta consentirebbe:

- l'eliminazione definitiva del Freon 113, dannoso per lo strato di ozono, o del tetracloruro di carbonio (CCl4), cancerogeno di categoria 3 ed ecotossico, utilizzati come solventi di estrazione degli idrocarburi nel metodo per spettrometria IR (APAT-IRSA 5160 B)
- la maggiore esattezza del dato finale in quanto ottenuto tramite un'analisi strumentale diretta e non per sottrazione dei risultati derivanti da due misure
- la minimizzazione dei problemi dovuti ad eventuali interferenze (ad esempio: tensioattivi e altri composti polari) derivanti da una fase preparativa non efficiente
- l'unificazione dei metodi per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque reflue, utilizzando gli stessi metodi proposti per le acque superficiali e sotterranee come definiti nel paragrafo n. 2.2.

ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

ARPAL
Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente Ligure

Studio Collaborativo "ISPRA-SC003

Per la convalida del procedimento di misurazione per la determinazione degli idrocarburi C>12 in suoli contaminati

Rapporto Conclusivo

Ottobre 2010

ISPRA, Servizio Metrologia Ambientale

ARPA Liguria Dipartimento di La Spezia

INDICE

#	CAPITOLI	PAGINA
	Indice	4
1	Introduzione	5
2	Acronimi e abbreviazioni	5
3	Materiale di prova e misurandi	5
3.1	ISPRA RM022 e ISPRA RM023	5
3.2	Prove di omogeneità dei materiali di prova	6
3.3	Prove di stabilità del materiale di prova	7
4	Modalità di esecuzione dello studio collaborativo	7
5	Elaborazione statistica dei risultati	8
5.1	CRM ERM CC016	9
6	Risultati	10
7	Conclusioni	12
8	Riferimenti	13
	Appendici	14
	Appendice A Protocollo dello studio collaborativo	15
	Appendice B Elenco dei laboratori partecipanti	39
	Appendice C Prove di stabilità	43
	Appendice D Risultati delle misure ISPRA RM022, ISPRA RM023, CRM (ERM-CC016)	48

1. INTRODUZIONE

ISPRA ha promosso un'iniziativa mirata a definire e convalidare i metodi di analisi per la misura degli idrocarburi in tutte le matrici ambientali. Tale iniziativa nasce nell'ambito di una collaborazione con le Agenzie Regionali e Provinciali dell'Ambiente (ARPA/APPA) e gli Istituti di Ricerca Nazionali (ISS, CNR-IRSA, CRA) ed ha i seguenti obiettivi:

- definire, sulla base delle norme esistenti e delle esperienze maturate a livello nazionale, un metodo per la determinazione degli idrocarburi, specifico per le diverse matrici (acqua, rifiuti, suoli e suoli contaminati);
- definire le frazioni di idrocarburi che si intende ricercare con il metodo/i proposto/i.

Il Gruppo di lavoro Idrocarburi che si è costituto per il compimento di tale attività ha elaborato un procedimento di misurazione da sottoporre successivamente a convalida mediante studio. Il presente documento illustra gli esiti dello studio collaborativo **ISPRA-SC003** "Convalida del procedimento di misurazione per la determinazione degli idrocarburi C>12 in suoli contaminati." organizzato da ISPRA, Servizio Metrologia Ambientale, in collaborazione con ARPA Liguria, Dipatimento di La Spezia.

Lo studio collaborativo **ISPRA-SC003** ha avuto inizio il 14 dicembre 2009 e si è concluso a marzo 2010 con la consegna dei risultati da parte dei laboratori partecipanti.

Ai partecipanti, a cui sono stati consegnati due materiali di riferimento preparati *ad-hoc* ed un materiale di riferimento certificato, è stato chiesto di eseguire le misure del contenuto di idrocarburi C>12 osservando in modo stringente quanto indicato nel Protocollo dello Studio collaborativo e applicando il procedimento oggetto di convalida **(APPENDICE A)**.

I dati sperimentali, unitamente ad informazioni riguardanti le tecniche analitiche utilizzate, sono stati restituiti dai laboratori partecipanti all'organizzatore mediante la "Scheda Raccolta Risultati".

Sulla totalità dei laboratori che hanno ricevuto i materiali di prova (22), 19 laboratori hanno restituito i risultati. In **APPENDICE B** è riportato l'elenco dei laboratori partecipanti.

2. 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
CRM	Materiale di Riferimento Certificato
GdL-Idrocarburi	Gruppo di lavoro Idrocarburi

3. MATERIALI DI PROVA

3.1. ISPRA RM022 E ISPRA RM023

I materiali dei riferimento oggetto della prova, denominati ISPRA-RM022 e ISPRA RM023, sono stati prodotti presso il Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA, su materiale campionato in collaborazione con ARPA Liguria (La Spezia).

Il materiale di prova ISPRA RM022 è derivato da un suolo contaminato da idrocarburi prelevato nell'area ex IP-General Smontaggi di La Spezia sottoposto ad interventi di bonifica. Il materiale di prova ha una

distribuzione granulometrica con particelle < 125 µm ed è stato imbottigliato in bottiglie in vetro scuro, contenenti ognuna circa 80 g di materiale.
Sono state condotte presso i laboratori di ARPA Liguria (Dipartimento di La Spezia) prove finalizzate a valutare il grado di omogeneità delle unità prodotte. Sono state condotte prove di stabilità in condizioni isocrone alla temperatura di +30 ± 2°C °C durante tutto il periodo di svolgimento dello studio collaborativo.
Il materiale di prova ISPRA RM023 è derivato da suolo proveniente dallo stesso sito contaminato, campionato in un'area limitrofa a quella da cui è stato prelevato il materiale grezzo per ISPRA RM022.La procedura di preparazione del materiale ISPRA RM023 è stata analoga a quella seguita per ISPRA RM022 così come l'esecuzione degli studi di omogeneità e stabilità.

3.2. PROVE DI OMOGENEITÀ DEI MATERIALI DI PROVA

Lo studio di omogeneità dei due materiali preparati dal Servizio di Metrologia Ambientale di ISPRA (ISPRA RM022 e ISPRA RM023) è stata condotta presso i laboratori dell'ARPA Liguria, Dipartimento di La Spezia. Sui due MR sono state effettuate prove per la valutazione dell'omogeneità tra-bottiglie sul parametro idrocarburi C_{10}-C_{40}. Questo perché il parametro idrocarburi C_{10}-C_{40} copre un intervallo maggiore del parametro idrocarburi pesanti C>12, presente nella normativa italiana (D.Lgs.152/2006) e richiesto ai laboratori per lo studio collaborativo.

E' stato quindi stilato un protocollo per la valutazione dell'omogeneita' tra bottiglie, analogo per entrambi i materiali.
Per ogni livello di concentrazione di idrocarburi sono state selezionate 10 bottiglie e si è operato nel modo seguente:

- prima del prelievo, omogeneizzazione del contenuto per circa 3 minuti;
- prelievo da ogni bottiglia di 2 campioni di prova da 20 g (2 replicati);
- etichettatura dei campioni di prova come dalla tabella sotto riportata

Bottiglia n°	Replica 1	Replica 2
1	1a	1b
2	2a	2b
3	3a	3b
4	4a	4b
5	5a	5b
6	6a	6b
7	7a	7b
8	8a	8b
9	9a	9b
10	10a	10b

- organizzazione casuale dei 20 campioni di prova, mediante un programma per la generazione di numeri casuali, ed esecuzione del procedimento di misurazione seguendo l'ordine stabilito;
- esecuzione delle misurazioni in condizioni di ripetibilità (in una singola sessione analitica); ove impossibile, esecuzione di 2 o più sessioni analitiche senza introduzione di variazioni significative (come ad esempio: cambio di operatore, cambio di colonna cromatografia, senza una ritaratura intermedia dello strumento etc.);

- registrazione dei risultati delle misurazioni e dei codici dei campioni di prova in un file excel nell'ordine in cui le misurazioni sono state effettuate. Nel caso di più sessioni analitiche il gruppo di risultati che fanno riferimento a diverse sessioni deve essere individuato al fine di rilevare l'eventuale presenza di trend nei risultati.

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per le diverse porzioni di prova prelevate dalle 10 bottiglie (**Tabella 1**).

Tabella 1 – Valori del parametro idrocarburi C_{10}-C_{40} nelle 10 bottiglie analizzate

PARAMETRO IDROCARBURI C_{10}-C_{40}				
	ISPRA RM022		***ISPRA RM023***	
n.sequenza produzione	mg kg^{-1} n.1	mg kg^{-1} n.2	mg kg^{-1} n.1	mg kg^{-1} n.2
1	160	155	535	584
2	219	184	592	555
3	218	225	552	606
4	223	197	557	560
5	143	229	569	585
6	223	234	594	582
7	196	258	492	588
8	214	225	601	572
9	223	286	581	582
10	218	269	-	590

L'omogeneità tra-bottiglie è stata quindi valutata tramite l'Analisi della Varianza (ANOVA) previa verifica della normalità tramite i test di Shapiro Wilk e di Kolmogorov Smirnov. I risultati confermano l'omogeneità dei materiali che risultano idoneo all'utilizzo nello studio collaborativo.
E' stata inoltre valutata l'incertezza tipo della stima dell'eterogeneità residua pari a circa il 7% per ISPRA RM022 e di circa il 3 % per ISPRA RM023 (ISO Guide 35:2006).

3.3. PROVE DI STABILITÀ DEI MATERIALI DI PROVA

I materiali di prova sono stati sottoposti ad uno studio di stabilità al fine di verificare che nel periodo in cui i laboratori eseguivano le misure non si verificassero alterazioni tali da invalidare i riusltati dello SC. Il disegno sperimentale delle prove si basa sul metodo "isocrono" (A.M.H. Van der Veen, et al, 2001) 5 distinte unità di ogni materiale, prelevate dalla serie conservate a – 30°C, sono state poste ad intervalli di tempo prestabiliti alla temperatura di +30±2°C; ulteriori 5 unità di ogni materiale sono state altresì mantenute a – 30°C per tutta la durata dello studio di stabilità. I valori delle misure relative alla determinazione del contenuto di idrocarburi pesanti eseguite in condizioni di ripetibilità hanno indicato una stabilità del materiale e l'idoneità all'utilizzo ed ai fini dello studio collaborativo. Il dettaglio dello studio è riportato in **APPENDICE C.**

4. MODALITÀ DI ESECUZIONE DELLO STUDIO COLLABORATIVO

Lo studio collaborativo ha richiesto ai laboratori di quantificare per entrambi i materiali di prova:

1. la frazione in massa degli "idrocarburi pesanti con C> 12";

2. il contenuto di umidità.

Tabella 2 – Parametri ISPRA RM022 e ISPRA RM023

PARAMETRO	UNITÀ DI MISURA	N° di cifre decimali
Idrocarburi pesanti C>12 D.Lgs.152/2006 C_{12}-C_{40}	mg kg^{-1} (espresso rispetto al peso secco)	1
Umidità	%	1

Nel protocollo dello studio collaborativo sono state fornite specifiche indicazione circa le modalità di conduzione della prova. Per ogni misurando sono state richieste cinque (5) misure indipendenti da eseguire in condizioni di ripetibilità ristretta (stesso operatore, stessa sequenza analitica, senza alcuna ritaratura intermedia dello strumento). Oltre alle misure sui materiali di prova ISPRA RM022 e ISPRA RM023 i laboratori hanno eseguito tre (3) misure indipendenti del Materiale di Riferimento Certificato (CRM), denominato ERM-CC016, prodotto dal Bundesanstalt für Materialfurschung und Prüfung (BAM), per la determinazione del frazione in massa di idrocarburi (C_{10}-C_{40}). In **Tabella 3** sono riportate le caratteristiche del CRM.

Tabella 3 – Valore certificato e incertezza associata. Idrocarburi in ERM-CC016

Composto	Valore certificato	Incertezza(1)
Total Petrol Hydrocarbon C_{10}-C_{40} (GC-FID, EN140139, ISO16703)	Frazione di massa in mg kg^{-1} (espresso rispetto al peso secco)	
	3010	±220

(1) Incertezza estesa con k=2, corrispondente ad un intervallo di fiducia approssimativamente pari al 95%

I laboratori hanno eseguito le misure indipendenti osservando una medesima sequenza analitica indicata dal protocollo (solvente, bianchi procedureali, CRM, campione, etc.).

5. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI

I dati presentati dai laboratori partecipanti allo studio sono stati sottoposti ad una accurata verifica preliminarmente alla costituzione della base statistica. La verifica ha, in primis, 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 dal procedimento oggetto di convalida. Questa fase, evidentemente essenziale alla costituzione di una base statistica che consenta valutazioni coerenti con l'obiettivo prefissato, è stata particolarmente laboriosa per la diffusa incompletezza delle informazioni ricevute rispetto a quanto richiesto o per la apparente incongruenza delle stesse. E' stata avviata una fase di verifica con i singoli laboratori al fine di acquisire integrazioni e/o correzioni ai dati ricevuti. I laboratori hanno, in taluni casi, inviato revisioni delle schede dei risulati. A seguito di questa prima fase di valutazione delle risposte dei laboratori, a fronte di evidenti difformità rispetto al procedimento di misurazione in convalida o di incompatibilità dei risultati con i requisiti dei test per la stima di ripetibilità e riproducibilità del procedimento di misurazione, sono stati esclusi i laboratori con codice 8, 13, 14 e 15:

- Lab-08: difformità nell'applicazione della procedura di estrazione prevista (miscela acetone/esano);
- Lab-13: difformità nell'applicazione della procedura di estrazione prevista (esano);
- Lab-14: difformità nell'applicazione della procedura di estrazione e recupero estratto (uso di esano e pentano);

- Lab-15: migliore stima delle misure per ISPRA RM022 e ISPRA RM023 calcolata rispettivamente sui risultati di 3 e 4 misure indipendenti anziché le 5 richieste (requisito per il calcolo di ripetibilità e riproducibilità).

Successivamente a questa fase di verifica dei dati si è proceduto ad un ricalcolo dei valori di frazione di massa per i materiali di prova e per il CRM incognito utilizzando i dati di input forniti dai laboratori attraverso le schede di risultati e applicando la formula di calcolo prevista dal procedimento di misurazione in fase di convalida e di seguito riportata.

$$W_h = \rho \frac{V_h}{m} \cdot f \cdot \frac{100}{W_s}$$

dove:

$$\rho = \frac{A_s - b}{a}$$

e dove

$\boldsymbol{W_h}$ = frazione in massa di idrocarburi del campione di suolo, espressa in mg kg^{-1} s.s;

$\boldsymbol{\rho}$ = concentrazione di idrocarburi dell'estratto calcolati mediante funzione di taratura, espressa in mg L^{-1};

$\boldsymbol{V_h}$ = volume di n-Eptano estratto espresso in mL;

$\boldsymbol{f}$ = fattore di diluizione (se applicato)

$\boldsymbol{m}$ = massa di campione prelevata per le analisi espressa in g

$\boldsymbol{W_s}$ = contenuto di sostanza secca del campione di suolo, espresso come percentuale (frazione di massa), determinato in accordo alla ISO 11465

$\boldsymbol{A_s}$ = area integrata del picco dell'estratto del campione, espresso nelle unità arbitrarie dello strumento.

$\boldsymbol{b}$ = intercetta sull'asse delle Y, espressa nelle unità arbitrarie dello strumento

$\boldsymbol{a}$ = pendenza della retta di taratura, espressa in L mg^{-1}

Il confronto incrociato tra valori ricalcolati da ISPRA sulla base dei dati dei laboratori (aree, intercetta, pendenza, etc.) e valori delle misure originali dei laboratori ha messo in evidenza ulteriori incongruenze le cui cause andavano necessariamente comprese. Si è resa necessaria, pertanto, una seconda fase di verifica con alcuni laboratori, al fine di risalire alle ragioni di tali difformità, cercando di recuperare (eventualmente correggendo e/o integrando ulteriormente) possibili refusi. La consapevolezza che esistevano diversità nella modalità di costruzione della curva di taratura tra i laboratori ha indotto ISPRA a ricalcolare, secondo un proprio schema omogeneo, le curve di tarartura utilizzando i valori delle aree in taratura fornite dai laboratori stessi. I nuovi valori di intercetta e pendenza, nella maggior parte dei casi abbastanza in linea con quelli forniti dai laboratori, sono stati utilizzati per ricalcolare i risultati delle misure dei laboratori stessi. I valori delle singole misure indipendenti ricalcolati da ISPRA per tutti i laboratori sono stati quindi utilizzati per la finale elaborazione statistica.

I valori di ripetibilità e riproducibilità della procedura di misurazione, sia per il materiale a bassa concentrazione ISPRA RM022 che per quello a maggiore concentrazione di idrocarburi ISPRA RM023, 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 dalla base dei dati per il calcolo finale degli scarti tipo di ripetibilità e riproducibilità i risultati dei laboratori che siano considerati dubbi e/o anomali. Tale processo ha pertanto determinato un numero finale di laboratori che hanno contribuito al calcolo di ripetibilità e riproducibilità pari a 12, per effetto dell'ulteriore esclusione dei laboratori 2, 5 e 6 (per ISPRA RM022) e dei laboratori 7, 11 e 16 (per ISPRA RM023).

5.1. CRM ERM-CC016

Al fine di valutare in maggiore dettaglio i risultati dello studio collaborativo, si è proceduto al calcolo dei valori di ripetibilità e riproducibilità anche per il materiale di riferimento certificato ERM-CC016. I valori sono stati calcolati tanto con riferimento ai valori delle misure dei laboratori così come sono stati restituiti ad ISPRA (originali), sia ai valori delle misure ricalcolati da ISPRA (ricalcolati) secondo uno schema omogeneo di costruzione delle curve di taratura (analogamente a quanto fatto per i materiali di prova ISPRA RM022 e ISPRA RM023).

Il confronto tra i valori di ripetibilità e riproducibilità "originali" e "ricalcolati" consente di apprezzare, benchè solo qualitativamente, i possibili effetti sui parametri di convalida del metodo introdotti dall'operazione di ricalcolo, consolidando così anche le valutazioni circa la prestazioni del metodo.

6. RISULTATI

In **Tabella 4** sono riportati i risultati delle misure dei laboratori partecipanti allo studio per i due materiali di prova ed il CRM così come comunicati dai laboratori ad ISPRA (C>12 laboratorio e C_{10}-C_{40} laboratorio) e i risultati delle misure ricalcolati da ISPRA sulla base delle curve di taratura rielaborate (C>12 ISPRA e C_{10}-C_{40} ISPRA). I risultati fanno riferimento alle migliori stime. In **APPENDICE E** sono riportati i valori delle singole misure indipendenti (orginali e ricalcolati). Nelle **Figuira 1, 2 e 3** sono riportati in forma grafica i dati dei laboratori partecipanti allo studio ricalcolati da ISPRA. I grafici riportano per ciascun laboratorio i valori delle migliori stime delle frazioni di massa con associato lo scarto tipo delle misure (5 per i materiali di prova e 3 per il CRM).

Tabella 4 Risultati delle misure dei laboratori (migliori stime).

LAB	ISPRA RM022		ISPRA RM023		CRM (ERM-CC016)	
	C>12 Laboratorio (1)	C>12 ISPRA(2)	C>12 Laboratorio(1)	C>12 ISPRA(2)	C_{10}-C_{40} Laboratorio(1)	C_{10}-C_{40} ISPRA(2)
	mg kg $^{-1}$	mg kg $^{-1}$	mg kg $^{-1}$	mg kg $^{-1}$	mg kg $^{-1}$	mg kg $^{-1}$
1	94,9 ±12,2	88,0 ±3,3	361,0 ±39,9	336,3 ±16,8	3172 ± 251	3393 ± 134
2	133,1 ±20,4	133,2 ±25,4	355,8 ±47,0	356,1 ±58,1	2866 ± 277	2867 ± 80
3	121,8	121,8 ±15,0	336,8	338,6 ±28,5	2470	2469 ± 292
4	114,0 ±3,1	109,4 ±6,4	321,3 ±8,8	312,0 ±15,1	2578 ± 71	2568 ± 76

5	108,1	108,0 ±2,0	263,6	262,5 ±9,6	2400	2399 ± 87
6	198,5	198,5 ±9,6	417,8	417,7 ±13,6	2905	2905 ± 83
7	137,7	139,5 ±12,5	393,2	401,6 ±127,7	2757	2997 ± 542
10	141,0	140,0 ±8,3	381,0	381,1 ±27,4	3866 ± 178	3693 ± 258
11	95,9	96,7 ±14,8	210,1	209,7 ±4,7	2162	2150 ± 525
12	106,7 ±21,2	107,4 ±10,6	321,3 ±8,4	321,9 ±4,0	2396 ± 419	2447 ± 237
16	120,6	119,2 ±19,2	349,0	353,3 ±81,6	5139 ± 1325	5157 ± 251
18	142,4	142,9 ±13,9	317,7 ±65,2	320,3 ±19,0	4216 ± 317	4259 ± 3
20	124,6 ±52,3	144,7 ±8,7	313,0	341,9 ±13,3	3256	3265± 205
21	161,5	90,6 ±10,1	366,4	269,9 ±39,9	4804 ± 429	4128± 153
22	81,5	81,2 ±1,9	249,2 ±9,6	248,8 ±3,2	2652± 89	2654± 30

(1) Risultati originali dei laboratori. Alle miglior stime sono associate le incertezze riportate dai laboratori, ove dichiarate
(2) Risultati ricalcolati da ISPRA. Alle migliori stime (media) è associato lo scarto tipo delle misure

Sulla base dei dati ricalcolati da ISPRA (misure indipendenti e migliori stime) sono stati stimati per ciascun materiale (**Tabella 5**):

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

Tabella 5 –Ripetibilità e Riproducibilità – ISPRA RM0022 e ISPRA RM023

	ISPRA RM022		**ISPRA RM023**	
Valore medio **mg kg^{-1}**	115.1	n=12	325,6	n=12
Sr % **Scarto tipo di ripetibilità percentuale**	10.0 %		7.9 %	
SR % **Scarto tipo di riproducibilità percentuale**	23.1 %		17.5 %	

In **Tabella 6** sono posti a confronto i valori di ripetibilità e riproducibilità calcolati per il CRM ERM-CC016

Tabella 6 –Ripetibilità e Riproducibilità– ERM CC016

	ERM CC016			
	Originali		Ricalcolati	
Valore medio **mg kg^{-1}**	3289	n=14	3105	n=13
Sr % **Scarto tipo di ripetibilità percentuale**	5.0 %		5.2 %	
SR % **Scarto tipo di riproducibilità percentuale**	32.3 %		24.3 %	

Il contenuto di idrocarburi pesanti con C>12 (C_{12}-C_{40}), secondo quanto previsto dal procedimento di misurazione allo studio, è determinato ricorrendo a soluzioni di riferimento di idrocarburi per la taratura nonché a materiali di riferimento certificati per il controllo di qualità caratterizzati per l'intervallo C_{10}-C_{40}, anziché C_{12}-$C_{40,}$. Tale limitazione non è del metodo in quanto tale ma deriva dalla disponibilità reale di

soluzioni di riferimento e CRM caratterizzati per l'intervallo C_{12}-C_{40}. A sua volta l'indisponibilità di tali materiali di riferimento è legata alla specificità della legislazione italiana in tema di definizione del parametro " idrocarburi totali", che richiede la misura di tali composti a partire dal C_{12}, rispetto al contesto internazionale, dove sono utilizzati come metodi di riferimento quelli basati sull'intervallo C_{10}-C_{40} e per i quali, quindi, sono reperibili adeguati CRM. Le limitazioni suddette, nonchè le modalità con cui si è proceduto, nel contesto dello SC, alla taratura (generalmente non eseguite attraverso la preparazione gravimetrica delle soluzioni di riferimento per la taratura) rendono al momento impossibile stabilire alcuna riferibilità metrologica delle misure eseguite con il metodo convalidato (C_{12}-C_{40}) rispetto ad un comune riferimento (C_{10}-C_{40}).

Figura 1 – Grafico delle migliori stime ricalcolate da ISPRA – materiale ISPRA RM022

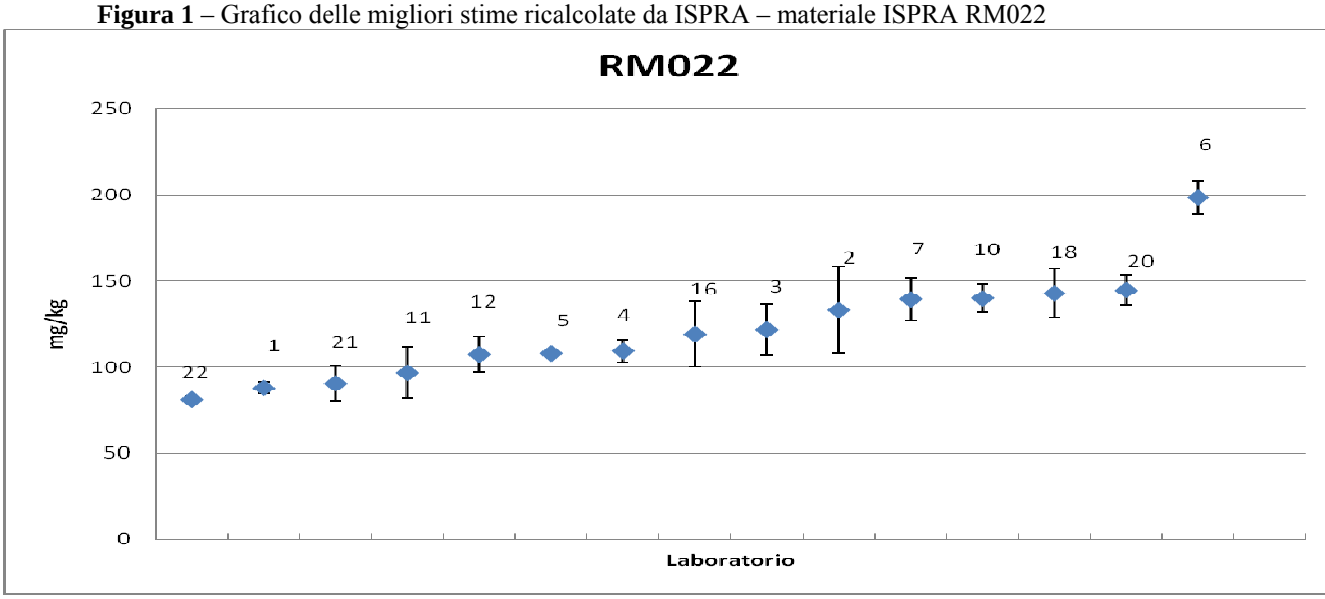


Figura 2 – Grafico delle migliori stime ricalcolate da ISPRA– materiale ISPRA RM023

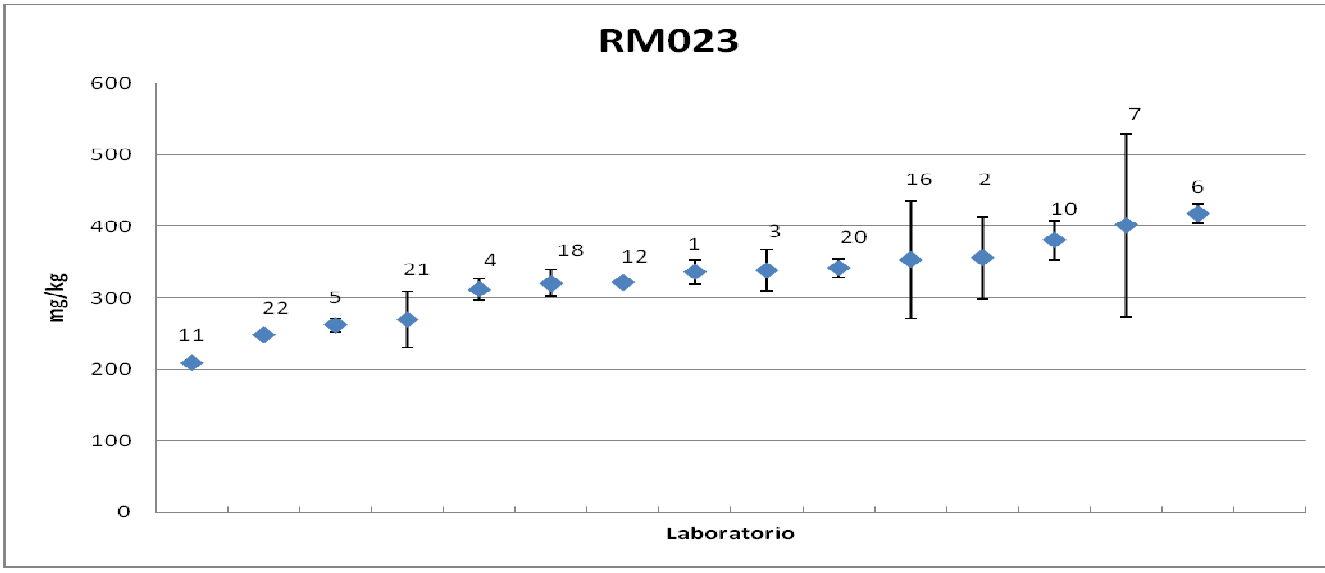
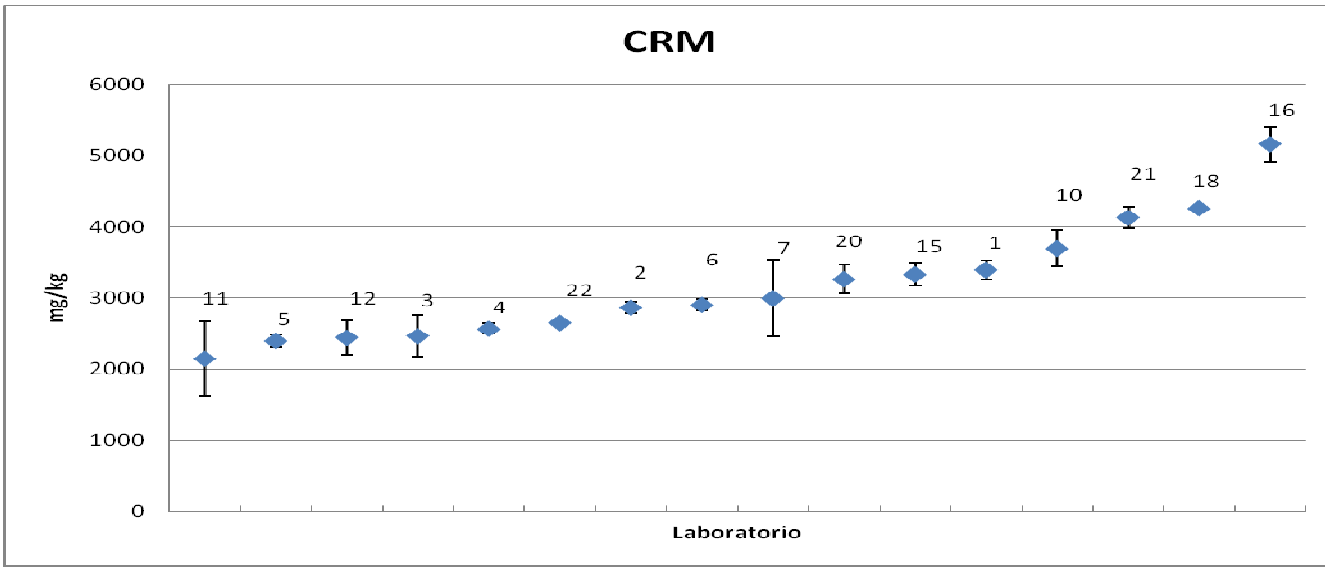


Figura 3 – Grafico delle migliori stime ricalcolate da ISPRA– CRM (ERM-CC016)



7. CONCLUSIONI

Il metodo di misurazione oggetto di convalida presenta prestazioni, in termini di ripetibilità e di riproducibilità, che sono considerate idonee per il campo di applicazione del metodo (100-1000 mg kg-1). La difficoltà della matrice, la complessità delle diverse fasi analitiche (estrazione e purificazione) e delle molteplici opzioni per la loro esecuzione (ASE, sonicazione, ultrasuoni, etc.) si rispecchiano in valori di riproducibilità che superano tuttavia di poco il 20%. Tali valori sono in linea con quelli riportati nei metodi di misurazione UNI EN 14039:2005 e ISO 16703:2004 (26-45 %) per suoli contaminati e rifiuti solidi, da cui il metodo oggetto dello studio prende spunto. Ripetibilità e riproduciibilità includono anche il contributo dell'eterogenità residua dei materiali di prova, che risultano per tale aspetto statisticamente idonei alle finalità dello studio.

La differenza nei valori di riproducibilità tra i due materiali (maggiore per ISPRA RM022 rispetto ad ISPRA RM023) è sostanzialmente dovuta alla differente contenuto di idrocarburi presente nei materiali.

I valori di riproducibilità del metodo possono essere utilizzati quale stima dell'incertezza di misura:

- dal laboratorio che ha partecipato allo studio collaborativo e le cui misure hanno contribuito al calcolo della riproducibilità;
- da un altro laboratorio, previa verifica che la propria ripetibilità sia inferiore o uguale a quella riportata dallo studio di convalida del metodo.

Il confronto tra i valori di riproducibilità "originali" e "ricalcolati", ovvero calcolati sulla base dei valori delle misure ricevute dai laboratori o su quelli ricalcolati da ISPRA, ottenuti per il CRM (ERM-CC016), mette in evidenza l'esistenza di un possibile effetto dovuto all'adozione un sistema omogeneo di costruzione delle rette di taratura. Valori di riproducibilità migliori sono ottenuti uniformando le modalità di costruzione della retta di taratura. Tale fatto suggerisce che la procedura di misurazione convalidato riporti esplicitamente le modalità con cui eseguire la taratura.

Inoltre si osserva che i valori di riproducibilità "ricalcolati" per il CRM (circa 24 %) sono compatibili con quelli ottenuti per i materiali di prova ISPRA RM022 e ISPRA RM023 (circa 18-23 %). La maggiore granulometria del CRM ERM-CC016 (< 500 micrometri) rispetto ai due materiali di prova (< 125 micrometri) non sembra incidere su tale calcolo.

Nel corso dello studio collaborativo sono emerse alcune problematiche tecniche nonché terminologiche che suggeriscono modifiche e/o maggiore dettaglio nella procedura di misurazione. In particolare:

- fenomeni di rilascio del setto e l'effetto memoria nella colonna dovuto all'esecuzione di precedenti misure analisi precedenti: entrambi i problemi possono portare ad una sovrastima delle misure. Sembra opportuno inserire nel testo della procedura alcune note esplicative che sottolineino *i)* l'importanza della valutazione dell'inquinamento dovuto al rilascio del setto, *ii)* l'opportunità di inserire un bianco strumentale (da non considerare) all'inizio della sequenza cromatografica ed inoltre dei bianchi al centro e alla fine della sequenza cromatografica.
- linea di base: è critica la modalità con cui essa viene costruita e sembra opportuno che si proceda *i)* tracciandola ipotizzando l'assenza totale di picchi *ii)* dettagliando in procedura le modalità di integrazione, inserendo, a titolo di esempi, dei cromatogrammi che mostrino la presenza di scalini prima del picco del C_{12} e del C_{40}.
- Sequenza cromatografica: si raccomanda di inserire le soluzioni di riferimento all'inizio, a metà e alla fine della sequenza;
- Colonne preimpaccate di Florisil: tali colonne sembrano determinare problemi di bianco;
- Grandezza V_h : si raccomanda di specificare nel punto 9.7 della procedura che il volume V_h da considerare nel calcolo contenuto di idrocarburi del campione deve essere inteso come volume estraente.
- Inserire il campo di applicabilità del metodo, l'intervallo di taratura e le concentrazioni da utilizzare per la retta di taratura.

8. RIFERIMENTI

1. M.H. van der Veen, T. Linsinger, J. Pauwels; "Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 3. Stability study", Accredation 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".

APPENDICE A

Protocollo del circuito d'interconfronto

ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

PROTOCOLLO
ISPRA SC003

STUDIO COLLABORATIVO PER LA CONVALIDA DEL PROCEDIMENTO DI MISURAZIONE PER LA DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI PESANTI CON C>12 IN SUOLI CONTAMINATI

Novembre 2009

INDICE:

Sezione	TITOLO	pagina
1	Descrizione	3
2	Scopo	3
3	Destinatari	3
4	Regole generali	3
5	Calendario attività	4
6	Materiale di Prova	4
6.1	Materiale di prova – ISPRA RM022	5
6.2	Materiale di prova – – ISPRA RM023	5
6.3	Parametri	6
7	Metodi di Prova	6
7.1	Modalità di esecuzione e restituzione dei risultati	7
7.2	Riferibilità delle misure	8
8	Scheda dei Risultati	9
9	Elaborazione statistica	10
10	Rapporto conclusivo	10
11	Informazioni sulla riservatezza	10
12	Costi	11
13	Riferimenti	11
Appendice 1		12

1) DESCRIZIONE

ISPRA ha promosso un'iniziativa mirata a definire e convalidare i metodi di analisi per la misura degli idrocarburi in tutte le matrici ambientali. Tale iniziativa nasce nell'ambito di una collaborazione con le Agenzie Regionali e Provinciali dell'Ambiente (ARPA/APPA) e gli Istituti di Ricerca Nazionali (ISS, CNR-IRSA, CRA) ed ha i seguenti obiettivi:

- definire, sulla base delle norme esistenti e delle esperienze maturate a livello nazionale, metodi per la determinazione degli idrocarburi specifici per le diverse matrici (acqua, rifiuti, suoli);
- definire le frazioni di idrocarburi che si intende ricercare con il metodo/i proposto/i.

In tale contesto è stata messa a punto dal **Gruppo di Lavoro (GdL)** Idrocarburi il procedimento di misurazione degli idrocarburi pesanti con C>12 per i siti contaminati ed è stato previsto uno studio collaborativo per la sua convalida.

Lo studio prevede l'invio di tre diversi tipi di materiale di prova: due prodotti dal Servizio di Metrologia Ambientale di ISPRA in collaborazione con ARPAL

(ISPRA RM022 e ISPRA RM023) con due livelli diversi di contaminazione da idrocarburi ed un materiale di riferimento certificato (CRM).
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 degli idrocarburi pesanti con C>12 in suoli contaminati secondo il D.Lgs.152/2006.

3) DESTINATARI

Al circuito partecipano i laboratori esperti nell'analisi degli idrocarburi delle ARPA/APPA individuati dai referenti delle Agenzie all'interno del GdL Idrocarburi.

4) REGOLE GENERALI

ISPRA provvede ad inviare ai referenti presso il GdL Idrocarburi il presente protocollo e la Scheda di Adesione che dovrà essere compilata dai laboratori partecipanti e restituita ad ISPRA entro il 27 novembre 2009. E' cura dei referenti del Gdl Idrocarburi trasmettere il protocollo ai laboratori da loro individuati.

L'adesione allo studio collaborativo implica che le strutture partecipanti garantiscano l'analisi di seguenti materiali di prova:

- ISPRA RM022;
- ISPRA RM023;
- CRM incognito.

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. Tale codice sarà reso noto al Responsabile del laboratorio partecipante allo studio collaborativo unitamente ai materiali di riferimento da analizzare.

I Partecipanti effettueranno le misure e restituiranno i dati sperimentali richiesti, unitamente ad informazioni riguardanti la fase di pre-trattamento del campione (tecnica di estrazione, di purificazione, le soluzioni di

riferimento utilizzate, etc.), entro i termini temporali fissati nel calendario delle attività (Sezione 5).

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

Ad ogni partecipante, al GdL Idrocarburi e ai referenti presso il GTP, sarà inviata, dopo l'elaborazione dei dati sperimentali, una Bozza del Rapporto Conclusivo con le valutazioni statistiche. Nell'ambito di una riunione con il GdL Idrocarburi, aperta ai laboratori partecipanti, verrà definito il valore finale dello scarto tipo di ripetibilità e riproducibilità del metodo.

A conclusione dello studio collaborativo verrà organizzato da ISPRA un Convegno a livello nazionale sul tema della determinazione degli idrocarburi nelle matrici ambientali.

5) CALENDARIO ATTIVITA'

SC003 si svolge indicativamente secondo la tempistica sotto riportata:

30 ottobre 2009: ISPRA invia ai referenti del GdL Idrocarburi la bozza del protocollo dello Studio Collaborativo per commenti
20 novembre 2009: ISPRA invia al GdL Idrocarburi il Protocollo di SC003 "Studio collaborativo per la convalida del metodo per la determinazione degli idrocarburi pesanti con C >12 in suoli contaminati" insieme alla scheda di adesione da trasmettere ai laboratori già individuati dai referenti stessi.
27 novembre 2009: I laboratori inviano ad ISPRA tramite e-mail (paolo.dezorzi@isprambiente.it) la scheda di adesione compilata.
Entro 15 dicembre 2009: Spedizione da parte di ISPRA dei Materiali di Prova ai laboratori partecipanti ed informativa ai referenti GTP.
1 marzo 2010: Trasmissione ad ISPRA da parte dei laboratori partecipanti dei risultati delle misure effettuate sui materiali di riferimento.
15 maggio 2010: Invio della Bozza del rapporto conclusivo dello studio collaborativo ai laboratori partecipanti , ai referenti del GdL Idrocarburi ed ai referenti presso il GTP.
Giugno 2010: Riunione GdL Idrocarburi e laboratori per valutazioni conclusive dello studio collaborativo.
Giugno 2010: Convegno nazionale sul tema della misura degli idrocarburi in matrici ambientali.
Entro Luglio 2010 (indicativa): Invio Rapporto Conclusivo.

6) MATERIALE DI PROVA

Per eseguire la convalida del metodo di misura degli idrocarburi pesanti con C>12, ciascun laboratorio partecipante riceverà:

- 1 bottiglia di ISPRA RM022;
- 1 bottiglia di ISPRA RM023;
- 1 bottiglia di CRM.

Ogni unità del materiale di prova prodotto da ISPRA contiene circa 80 g di materiale, mentre il CRM contiene circa 40 g di campione.

Per i materiali di prova ISPRA RM022 e ISPRA RM023, le frazioni in massa degli idrocarburi sono da intendersi comprese nell'intervallo 100-1000 mg kg^{-1}, espressi come peso secco. Il CRM ha un contenuto di idrocarburi compreso nell'intervallo 1000-4000 mg kg^{-1}, espressi come peso secco.

6.1 Materiale di prova – ISPRA RM022

Il materiale di prova ISPRA RM022 è derivato da un suolo contaminato da idrocarburi prelevato nell'area ex IP-General Smontaggi di La Spezia sottoposto ad interventi di bonifica.

Il materiale grezzo è stato campionato in collaborazione dal Servizio di Metrologia Ambientale e dall'ARPAL (Dipartimento di La Spezia) e preparato presso i laboratori ISPRA del Servizio di Metrologia Ambientale. Il materiale di prova ha una distribuzione granulometrica con particelle < 125 μm ed è stato imbottigliato in bottiglie in vetro scuro, contenenti ognuna circa 80 g di materiale.

Sono state condotte presso i laboratori di ARPAL (Dipartimento di La Spezia) prove finalizzate a valutare il grado di omogeneità delle unità prodotte. Saranno condotte prove di stabilità in condizioni isocrone alla temperatura di 20°C durante tutto il periodo di svolgimento dello studio collaborativo.

Prima dell'esecuzione delle prove, è cura del laboratorio partecipante provvedere a conservare il materiale ricevuto nel suo contenitore di origine, sigillato, al buio e ad una temperatura di circa +4°C. L'estrazione deve essere eseguita entro una settimana. Se questo non fosse possibile, conservare i campioni a -18 °C o inferiore.

6.2 Materiale di prova - ISPRA RM023

Il materiale di prova ISPRA RM023 è derivato da suolo proveniente da un'area limitrofa al sito contaminato da cui è stato prelevato il materiale grezzo per ISPRA RM022. Il materiale di prova ha una distribuzione granulometrica con particelle < 125 μm ed è stato imbottigliato in bottiglie in vetro scuro, contenenti ognuna circa 80 g di materiale.

Presso i laboratori ARPAL (Dipartimento di La Spezia) sono state condotte prove finalizzate a valutare il grado di omogeneità delle unità prodotte. Saranno condotte prove di stabilità in condizioni isocrone alla temperatura di 20°C durante tutto il periodo di svolgimento dello studio collaborativo.

Prima dell'esecuzione delle prove, è cura del laboratorio partecipante provvedere a conservare il materiale ricevuto nel suo contenitore di origine, sigillato, al buio e ad una temperatura di circa +4°C. L'estrazione deve essere eseguita entro una settimana. Se questo non fosse possibile, conservare i campioni a -18 °C o inferiore.

6.3 Parametri

Per i materiali di prova ISPRA RM022 e ISPRA RM023 devono essere quantificati (Tabella 1):

1. la frazione in massa degli "idrocarburi pesanti con C> 12";
2. il contenuto di umidità.

Tabella 1 – Parametri ISPRA RM022 e ISPRA RM023

PARAMETRO	UNITÀ DI MISURA	N° di cifre decimali
Idrocarburi pesanti C>12 D.Lgs.152/2006 C_{12}-C_{40}	mg kg^{-1} (espresso rispetto al peso secco)	1
Umidità	%	1

Per il CRM incognito devono essere quantificati (Tabella 2):

1. la frazione in massa degli idrocarburi pesanti C_{10}-C_{40} ;
2. il contenuto di umidità.

Tabella 2– Parametri CRM

PARAMETRO	UNITÀ DI MISURA	N° di cifre decimali
Idrocarburi C_{10}-C_{40}	mg kg^{-1} (espresso rispetto al peso secco)	1
Umidità	%	1

I parametri sono da intendersi come obbligatori per tutti i materiali di prova.

Ulteriori informazioni che il laboratorio deve fornire nell'ambito dello studio collaborativo sono illustrate nel Paragrafo 7.2.

7) METODI DI PROVA

I Laboratori partecipanti allo studio collaborativo devono condurre le misure seguendo scrupolosamente tutte le fasi della procedura di misurazione definita all'interno del GdL Idrocarburi (Appendice 1), nonché le ulteriori specificazioni riportate dal presente Protocollo.

7.1 Modalità di esecuzione della prova e restituzione dei risultati

Si consiglia di eseguire le prove sui materiali di prova il prima possibile dal ricevimento dei materiali stessi. La data di ricevimento e quella di analisi devono essere comunque riportati precisamente sulla Scheda Risultati. Seguire le indicazioni di conservazione per tutti i materiali di prova come descritto nei Paragrafi 6.1 o 6.2.

Per una corretta elaborazione statistica ed una valida analisi dei risultati per la convalida del metodo di misura oggetto dello studio collaborativo, è necessario che i laboratori eseguano la prova seguendo scrupolosamente la procedura allegata al presente protocollo ed operino in accordo alle indicazioni sotto riportate:

- omogeneizzare ciascuna unità del materiale di prova per circa tre minuti prima del suo utilizzo;
- pesare una **quantità di circa 10g** per tutti i materiali di prova;
- eseguire **cinque (5) misure indipendenti** per i materiali ISPRA RM022 e ISPRA RM023. L'esecuzione delle **5 misure indipendenti** deve avvenire in condizioni di ripetibilità ristretta **(**stesso operatore, stessa sequenza analitica, senza alcuna ritaratura intermedia dello strumento);
- eseguire **tre (3) misure indipendenti** del Materiale di Riferimento Certificato (CRM);
- per ogni misura indipendente dei materiali di prova, il rapporto tra volume di acetone (punto 6.1 della procedura di misura in Appendice 1) e la quantità di campione pesata deve essere pari a 2, mentre il rapporto tra volume di soluzione di riferimento RTW (punto 6.6 della procedura di misura in Appendice 1) e la quantità di campione deve essere pari a 1;
- eseguire **un bianco procedurale** per i materiali di prova ISPRA RM022 e ISPRA RM023;
- eseguire **un bianco procedurale** per il Materiale di Riferimento Certificato (CRM);

- se il bianco procedurale risulta contaminato, tutto il gruppo di prove relativo al materiale analizzato deve essere ripetuto; se il bianco procedurale presenta un tracciato cromatografico con una presenza di idrocarburi ≤ 25% di quella presente nei campioni, il valore della misura del bianco dovrà essere sottratto;
- rispettare rigorosamente il seguente ordine nella sequenza analitica:
  solvente, soluzione di controllo indipendente (punto 6.8 della procedura di misurazione in Appendice 1), solvente, B_{CRM}, CRM_1, solvente, B, Ca_1, Ca_2, Ca_3, Ca_4, Ca_5, solvente, soluzione di controllo indipendente (punto 6.8 della procedura in Appendice 1), solvente, B_{CRM}, CRM_2, solvente, B, Cb_1, Cb_2, Cb_3, Cb_4, Cb_5, solvente, B_{CRM}, CRM_3.

  dove:

  - Ca_n: Campione a (basso contenuto di idrocarburi – ISPRA RM022), n (numero progressivo delle misure indipendenti),
  - Cb_n: Campione b (alto contenuto di idrocarburi – ISPRA RM023), n (numero progressivo delle misure indipendenti),
  - B: Bianco procedurale per i materiali di prova. Il bianco sarà unico o potranno essere diversi se sono eseguite misure con differenti procedure di analisi (ad esempio ASE, bagno a ultrasuoni, etc.),
  - B_{CRM}: Bianco procedurale per il CRM,
  - CRM_n: Materiale di Riferimento Certificato, n (numero progressivo delle misure indipendenti).

Riportare la determinazione del [LOQ] come valore numerico del Limite di Quantificazione e descrivere quale metodo è stato usato dei due indicati nella procedura di misura in Appendice 1 al presente protocollo. Indicare anche il metodo utilizzato per il calcolo del "rumore" necessario al calcolo del LOQ (punto 9.9 della procedura di misura allegata).

I laboratori che intendono provare due diversi metodi di estrazione dovranno comunicarlo via e-mail all'indirizzo **paolo.dezorzi@isprambiente.it** contestualmente all'invio della Scheda di Adesione entro e non oltre il 27 novembre 2009. Le prove dovranno essere eseguite sempre seguendo le indicazioni della procedura allegata e del presente protocollo, per entrambi i metodi di estrazione. Dovranno quindi essere compilate due diverse Schede Risultati. Analoga procedura deve essere seguita dai laboratori che volessero provare le colonne di florisil preimpaccate.
In base al numero delle richieste in merito sarà deciso dall'organizzatore dello studio collaborativo se procedere o meno all'invio di materiali di prova aggiuntivi.

7.2 Riferibilità delle misure

Poiché le misure del contenuto di idrocarburi pesanti con $C>12$ (C_{12}-C_{40}), secondo quanto previsto dal procedimento di misurazione allo studio, è determinato ricorrendo a soluzioni di riferimento di idrocarburi per la taratura, caratterizzate per l'intervallo C_{10}-C_{40}, è necessario, per garantire la corretta riferibilità delle misure, valutare una eventuale correzione dei valori delle misure restituite dai laboratori. Tale valutazione sarà eseguita da ISPRA sulla base dei dati dei laboratori relativi alle aree cromatografiche per i due intervalli C_{10}-C_{40} e C_{12}-C_{40}. In particolare, ai laboratori è richiesto di fornire nella Scheda Risultati le seguenti ulteriori informazioni obbligatorie:

- Taratura:
  - aree C_{10}-C_{40} e corrispondenti valori di concentrazione di massa per tutti i punti di taratura, inclusa l'incertezza dichiarata dal produttore,
  - aree C_{12}-C_{40} e corrispondenti valori di concentrazione di massa per tutti i punti di taratura;
- Quantificazione
  - aree C_{10}-C_{40} relative alle misure eseguite su ISPRA RM022, ISPRA RM023 e CRM;
  - aree C_{12}-C_{40} relative alle misure eseguite su ISPRA RM022, ISPRA RM023 e CRM.

Con riferimento alla procedura di taratura, le aree relative ai punti corrispondenti ai diversi livelli di concentrazione dovranno essere determinate come valore medio di tre misure indipendenti. Al laboratorio è richiesto di fornire anche il valore delle aree di ciascuna delle misure indipendenti.

8) SCHEDA DEI RISULTATI

La scheda dei risultati sottoforma di file Excel (ad esempio LAB-10.xls) sarà inviata ai laboratori tramite e-mail al responsabile del laboratorio partecipante allo studio collaborativo e dovrà essere compilata dopo l'effettuazione delle misure.

Il file Excel è composto da dieci (10) fogli in cui la parte di colore verde viene compilata dall'organizzatore e la parte in colore giallo/arancione viene compilata dal laboratorio partecipante. La struttura della scheda è la seguente:

1. Foglio 1 - "Generalità" del laboratorio partecipante: viene compilato principalmente dall'organizzatore, per un riscontro sull'esattezza dei dati inviati; i partecipanti possono apportare eventuali correzioni se

necessario. Viene inoltre assegnato il codice identificativo del laboratorio partecipante;

2. Foglio 2 - "RM022" riportare: la data di ricevimento del materiale di prova e di analisi, le misure di umidità, le aree C_{12}-C_{40} ed i risultati delle 5 misure indipendenti corrispondenti, la migliore stima, il valore d'incertezza estesa associato, il limite di quantificazione, le aree C_{10}-C_{40};
3. Foglio 3 - "RM023" riportare: la data di ricevimento del materiale di prova e di analisi, le misure di umidità, le aree C_{12}-C_{40} ed i risultati delle 5 misure indipendenti corrispondenti, la migliore stima, il valore d'incertezza estesa associato, il limite di quantificazione, le aree C_{10}-C_{40};
4. Foglio 4 - " CRM": riportare: la data di ricevimento del materiale di prova e di analisi, le misure di umidità, le aree C_{10}-C_{40}, ed i risultati delle 3 misure indipendenti corrispondenti, la migliore stima ed il valore d'incertezza estesa associato, il limite di quantificazione, le aree C_{12}-C_{40};
5. Foglio 5 - "Taratura RM022": riportare i valori delle aree C_{10}-C_{40} e le aree C_{12}-C_{40} con i corrispondenti valori delle concentrazioni in massa, per tutti i punti di taratura, inclusa l'incertezza dichiarata dal produttore;
6. Foglio 6 - "Taratura RM023": riportare i valori delle aree C_{10}-C_{40} e le aree C_{12}-C_{40} con i corrispondenti valori delle concentrazioni in massa, per tutti i punti di taratura, inclusa l'incertezza dichiarata dal produttore;
7. Foglio 7 - "Taratura CRM": riportare i valori delle aree C_{10}-C_{40} e le aree C_{12}-C_{40} con i corrispondenti valori delle concentrazioni in massa, per tutti i punti di taratura, inclusa l'incertezza dichiarata dal produttore;
8. Foglio 8 - "Procedimento di Misurazione": il laboratorio dovrà riportare, oltre alle informazioni relative alle grandezze necessarie per la quantificazione delle frazioni in massa degli idrocarburi (punto 9.7 dell'Appendice 1):
    a. informazioni sulla strumentazione utilizzata;
    b. le soluzioni di riferimento per la taratura utilizzate;
    c. commenti e raccomandazioni sulla procedura utilizzata, compilando i campi appositi;
    d. informazioni riguardo irregolarità o problemi avvenuti durante le analisi, inclusi gli eventuali cambiamenti alla procedura introdotti dall'operatore per ovviare a specifici problemi analitici (da riportare nelle note);

9. Foglio 9 – "Bianco": specificare il tipo di bianco analizzato e se i dati sono stati sottratti ai valore della misura;
10. Foglio 10 – "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, intervallo di confidenza, etc).

Le Schede Risultati vanno rese ad ISPRA entro e non oltre il **1 marzo 2010** al seguente indirizzo e-mail: **stefania.balzamo@isprambiente.it**. La scheda cartacea va inviata entro la stessa data al seguente indirizzo:

Dott.ssa Stefania Balzamo
ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
Servizio Metrologia Ambientale
Via di Castel Romano, 100
00128 Roma

9) 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.

10) RAPPORTO CONCLUSIVO

Bozza del Rapporto Conclusivo, che contiene i risultati dell'elaborazione statistica sarà inviata per commenti ai membri del GdL Idrocarburi e ai laboratori partecipanti entro maggio 2010.

11) INFORMAZIONI SULLA RISERVATEZZA

Le informazioni acquisite durante l'esecuzione dello SC saranno trattate in modo confidenziale.

12) COSTI

Nessun costo di iscrizione e spedizione.

13) RIFERIMENTI

ISO 16703:2004 Soil quality -- Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography
ISO 11465:1993 Soil quality -- Determination of dry matter and water content on a mass basis -- Gravimetric method
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.

Per ogni ulteriore chiarimento in relazione allo svolgimento dello studio collaborativo, fare riferimento a:

ISPRA- Servizio di Metrologia Ambientale
Via di Castel Romano, 100 - 00128 ROMA
Tel: 06/5007 3211-3228 – Fax: 06/5050519
e-mail: stefania.balzamo@isprambiente.it - paolo.dezorzi@isprambiente.it

APPENDICE 1

PROPOSTA DI PROCEDURA PER L'ANALISI DEGLI IDROCARBURI >C_{12} IN SUOLI CONTAMINATI

PROPOSTA DI PROCEDURA PER L'ANALISI DEGLI IDROCARBURI >C_{12} IN SUOLI CONTAMINATI

1 Scopo

Metodo per la determinazione quantitativa del contenuto degli idrocarburi con C>12 in campioni di suolo mediante gas-cromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma.

2 Campo di applicazione

Questo metodo è applicabile alla determinazione di tutti gli idrocarburi aventi temperatura di ebollizione compresa approssimativamente tra 216 °C e 575 °C, per esempio n-alcani dal $C_{12}H_{22}$ al $C_{40}H_{82,}$ isoalcani, cicloalcani, alchilbenzeni, alchilnaftaleni e idrocarburi policiclici aromatici, ammesso che non siano adsorbiti sulla specifica colonna utilizzata per la procedura di purificazione.

Questa procedura non è applicabile alla determinazione quantitativa degli idrocarburi C≤12, per esempio quelli originati dalle benzine.

3 Termini e definizioni

Idrocarburi C>12

L'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo, possono essere rivelati mediante gas-cromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC/FID), su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-dodecano ($C_{12}H_{22}$) e del n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$).

Taratura iniziale

Determinazione preliminare dell'intervallo di lavoro e della linearità dello strumento

Taratura ordinaria

Analisi di almeno cinque diluizioni della soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura (6.7), dopo aver stabilito l'intervallo di lavoro definitivo.

4 Interferenze

Composti non polari o debolmente polari (es. idrocarburi alogenati) ed alti livelli di composti polari possono interferire con la determinazione

5 Principio

Una quantità nota di campione omogeneizzato di suolo è estratto mediante sonicatore, o bagno ultrasuoni, o agitazione meccanica o ASE. I composti polari sono adsorbiti su colonna di Florisil. Una aliquota dell'estratto purificato è analizzato in GC/FID. Viene misurata l'area totale dei picchi nell'intervallo delimitato da due soluzioni di riferimento di n-dodecano e n-tetracontano. La quantità degli idrocarburi è determinata mediante confronto con una soluzione di riferimento esterno costituito da quantità uguali di due differenti tipi di oli minerali.

6 Reagenti

Devono essere utilizzati reagenti di grado "per analisi" o migliore, ed idonei per le loro finalità specifiche.

6.1 Acetone, $(CH_3)_2CO$

6.2 n-Eptano, C_7H_{14}
NOTA Le miscele o i solventi diversi dal n-eptano (richiesto nella norma ISO 16703) possono essere utilizzati dopo averne verificato l'equivalenza dei recuperi rispetto al n-eptano, mediante determinazioni in parallelo.

6.3 Florisil per la preparazione delle colonne di purificazione, granulometria 150-250μm (60-100 mesh), attivato in stufa per almeno 16 h a T=140 °C e conservato in un essiccatore in presenza di un setaccio molecolare o gel di silice.
In alternativa possono essere utilizzate le colonne preimpaccate di Florisil.

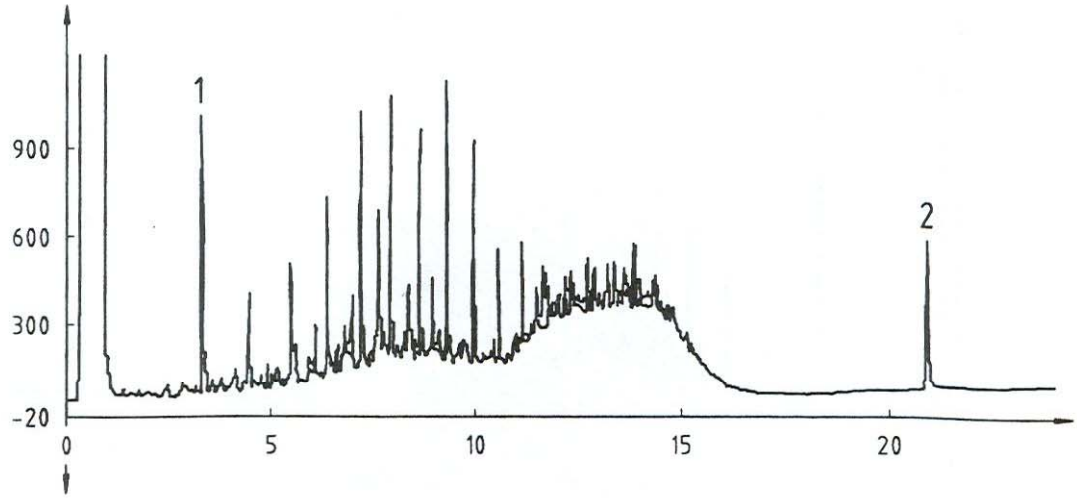
6.4 Sodio solfato anidro (Na_2SO_4), riscaldato per 2h a T=550 °C e conservato in un essiccatore in presenza di un setaccio molecolare o gel di silice.

6.5 Soluzione test di stearil stearato ($C_{36}H_{72}O_2$)
Sciogliere circa 100 mg dell'estere di ottadecile dell'acido n-ottadecanoico in 100 mL di n-eptano.

6.6 Soluzione di riferimento per la finestra dei tempi di ritenzione (RTW) in n-eptano, contenente n-tetracontano e n-dodecano
Pesare (30±1) mg di n-tetracontano in un pallone tarato da 1L, sciogliere completamente in un volume appropriato di n-eptano, aggiungere 30μL di n-dodecano (circa 21 mg), miscelare bene, portare a volume con n-eptano ed omogeneizzare. Questa soluzione sarà utilizzata per tutte le fasi di diluizioni della soluzione di riferimento degli idrocarburi (6.7).

6.7 Soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura
Miscelare masse approssimativamente uguali di due differenti tipi di oli minerali. Pesare questa miscela e discioglierla nella soluzione di riferimento RTW (6.6) in modo da ottenere una concentrazione in massa di idrocarburi circa pari a 8 g/L.

Il primo tipo di olio (per esempio un gasolio senza additivi) dovrebbe presentare picchi distinti nella parte sinistra del gascromatogramma (Fig. A1).
Il secondo tipo di olio dovrebbe avere un intervallo di temperatura di ebollizione più alto rispetto a quello del primo tipo di olio e dovrebbe presentare una gobba nella parte destra del gas-cromatogramma (Fig.A1). Un olio appropriato è per esempio un olio lubrificante senza additivi.



Key

1 *n*-decane

2 *n*-tetracontane

Figure A.1 — Gas chromatogram of the calibration mixture consisting of equal parts of diesel fu and lubricating oil

Le soluzioni di taratura possono essere preparate per diluizione di una aliquota della soluzione di riferimento (6.7) con diversi volumi della soluzione di riferimento RTW (6.6)

Possono essere utilizzati soluzioni di riferimento commercialmente disponibili come ad esempio la BAM- K010 " Calibration Standard", che può usata utilizzata come soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura.

6.8 Soluzione di controllo

Preparare una soluzione di controllo indipendente secondo 6.7 utilizzando una concentrazione di idrocarburi approssimativamente a metà dell'intervallo di lavoro della soluzione di riferimento di prestazione del sistema (6.9).

6.9 Soluzione di riferimento di prestazione del sistema

Preparare una miscela di parti uguali, in massa, di n-alcani aventi un numero di atomi di carbonio pari dal C_{12} al C_{40} disciolti in n-eptano (6.2) in modo da ottenere una concentrazione in massa pari circa a 50 mg/L per ciascun n-alcano. Conservare a temperatura ambiente.

Possono essere utilizzati soluzioni di riferimento commercialmente disponibili come ad esempio la TRPH Standard (Florida) C_8-C_{40}, 500 μg/mL in esano, che può essere usata come soluzione di riferimento di prestazione del sistema.

Nota 1 Questa soluzione è utilizzata per verificare l'adeguatezza del sistema gascromatografico per la risoluzione dei n-alcani come anche la risposta del rivelatore.

Nota 2 Questa soluzione è usata per avere informazioni sui tempi di ritenzione dei n-alcani, allo scopo di identificare gli idrocarburi nei campioni.

7 Attrezzature

7.1 Vetreria da laboratorio, che sarà trattata ad alte temperature o lavata con acetone (6.1) e asciugata prima dell'uso

7.2 ASE

7.3 Sonicatore

7.4 Bagno ad ultrasuoni

7.5 Agitatore meccanico

7.6 Centrifuga da laboratorio, accelerazione almeno pari a 1500 *g*

7.7 Gas cromatografo equipaggiato con un sistema di iniezione non discriminante [preferibilmente *on-column* o PTV (iniettore con vaporizzazione a temperatura programmata)], una colonna capillare ed un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Esempi:

7.8 Colonna capillare, in silice fusa con le seguenti proprietà:

- *fase stazionaria non polare* : es 100% dimetilpolisilossano, o 95%-dimetil-5%-difenilpolisilossano, oppure altri polimeri di silossano modificati
- *lunghezza*: 10-30 m
- *diametro interno*: 100-320 μm
- *spessore del film*: 0,1-1,0 μm

La colonna dovrebbe fornire una separazione sulla linea di base dei n-alcani presenti nella soluzione di riferimento di prestazione del sistema

Si preferiscono le colonne a spurgo ridotto termicamente stabili

Si raccomanda l'utilizzo di una pre-colonna, (per esempio una *wide-bore* di diametro interno pari a 0,53 mm) in silice fusa disattivata di almeno 2 m di lunghezza che possa essere collegata alla colonna analitica mediante un connettore a volume zero.
Esempio:

- *colonna:* DB5ms (l=15 m, d.i.=320 μm, spessore film=1.00 μm)
- *Pre-colonna:* **si**, l=2 m, d.i=530 μm

7.9 Contenitori per estrazione (in vetro o materiale idoneo), volume minimo 100 mL, con tappo di vetro smeriglio o tappo a vite con rivestimento interno in PTFE

7.10 Beuta di vetro da 25 mL, con tappo di vetro smeriglio o tappo a vite con rivestimento interno in PTFE

7.11 Imbuto separatore di capacità minima pari a 500 mL con tappo di vetro smeriglio

7.12 Colonna cromatografica per la purificazione. Devono essere utilizzate colonne di vetro con diametro interno di circa 10 mm. La parte superiore della colonna dovrebbe essere più larga per utilizzarla come serbatoio di solvente, mentre la parte inferiore ristretta in modo da formare una punta. In alternativa possono essere utilizzate le colonne pre-impaccate di Florisil e solfato di sodio.

8 Conservazione del campione

Mantenere i campioni sigillati al buio e ad una temperatura di circa 4 °C, ed estrarli entro una settimana.

Se questo non fosse possibile, conservare i campioni a -18 °C o a temperatura minore. Omogeneizzare i campioni prima di effettuare le analisi.

9 Procedura

9.1 Bianco

Effettuare prove di bianco per ogni serie di analisi. I bianchi vengono preparati in accordo al paragrafo 9.2 ed 9.3, adoperando gli stessi reagenti e vetreria che vengono utilizzati per il trattamento dei campioni.

9.2 Procedura di essiccazione e di pretrattamento

Essiccare all'aria i campioni ed effettuare la verifica dell'umidità mediante Metodo Ufficiale n. II.1., Suppl. Ord. G.U.n.248 del 21/10/99 al punto II.1.4.1.

9.3 Procedura di estrazione

9.3.1 Estrazione mediante sonicatore

Pesare una quantità di campione, derivante dal pretrattamento (9.2), variabile da 5-30g ± 0.01 g, all'interno di un contenitore di vetro per estrazione (7.9). Se si pesa una quantità di campione pari a 20g, aggiungere (40 ± 1) mL di acetone (6.1) (rapporto campione/acetone pari a 2). Dopo breve agitazione manuale, aggiungere (20,0 ± 0,1) mL della soluzione di riferimento RTW (6.6) (rapporto campione/soluzione RTW pari a 1). Chiudere il contenitore ed estrarre il campione per 20' mediante sonicatore (7.3). Una volta sedimentato il materiale solido (per facilitare la sedimentazione è possibile utilizzare la centrifuga), trasferire la maggior quantità possibile di surnatante all'interno di un imbuto separatore (7.11). Per allontanare l'acetone, lavare la fase organica per due volte agitando l'imbuto per 5 minuti dopo aver aggiunto 100 mL di acqua. Raccogliere la fase organica all'interno di una beuta di vetro (7.10). Aggiungere una quantità sufficiente di sodio solfato anidro in modo tale da evitare la formazione di grumi.

Esempio 1: Estrazione mediante sonicatore

- *Contenitori:* vials in teflon, beute in vetro pyrex (*)
- *Miscela o solvente di estrazione:*
- *Potenza:* 300 W
- *Cicli di estrazione: 1*
- *Tempo del ciclo di estrazione:* 20 min
- *Modalità di concentrazione:* eventualmente in flusso di azoto o rotavapor a 35 °C con pompa ad acqua (o pompa da vuoto con vuoto equivalente)

(*) scelta del laboratorio

9.3.2 Estrazione mediante bagno ad ultrasuoni
Seguire la procedura di estrazione descritta in 9.3.1. In questo caso però il campione viene estratto per 30' mediante bagno ultrasuoni (7.4).

9.3.3 Estrazione mediante agitatore meccanico
Seguire la procedura di estrazione descritta in 9.3.1. In questo caso però il campione viene estratto per un'ora mediante agitatore meccanico (7.5).

9.3.4 Estrazione mediante ASE
Pesare una quantità di campione, derivante dal pretrattamento (9.2), variabile da 5-30 g $\pm$ 0.01 g, all'interno di una cella di estrazione.
Esempio 1: Estrazione mediante ASE

- modello: Dionex ASE 200
- *metodo di riferimento:* EPA 3545
- *celle utilizzati:* celle in acciaio da 22 mL o da 33 mL
- *miscela estraente:* n-esano/diclorometano (1:1)
- *tempo di preriscaldamento:* 0
- *tempo per raggiungere la temperatura di estrazione impostata: 5 min*
- *temperatura di estrazione:* 100 °C
- *pressione:* 1500 psi
- *numero dei cicli di statica: 2*
- *tempo di ogni ciclo di statica:* 5 min
- *volume di "flush" della cella (%):* 50 %
- *tempo di "purge" della cella: 90 s*
- *modalità di concentrazione: eventualmente sotto flusso di azoto o rotavapor a 35 °C con pompa ad acqua (o pompa da vuoto con vuoto equivalente)*

9.3.4.1 Riduzione a volume noto e cambio solvente
Portare quasi a secco sotto flusso d'azoto o altro e riprendere fino a raggiungere un volume finale di 10 mL con soluzione di riferimento per la finestra dei tempi di ritenzione (RTW) in n-eptano,(6.6)

9.4 Procedura di purificazione
Trasferire 10 mL di estratto all'interno di una colonna di purificazione riempita, nell'ordine, con un batuffolo di lana di vetro prelavata o un frit in PTFE, 2 g di Florisil (6.3) e 2 g di sodio solfato anidro (6.4). Non pre-lavare la colonna con solventi organici. Raccogliere l'intero eluato. Trasferire un'aliquota dell'estratto purificato in una vial per GC e procedere nell'analisi gascromatografica.

Purificazione su colonna cromatografica:

- *Materiale adsorbente:* Florisil
- *Quantità Florisil: 2 g*
- *Utilizzo di solfato di sodio*:si, 2 g
- *modalità di concentrazione:* es., in corrente di azoto

Nota 1: E' possibile utilizzare per la purificazione anche cartucce commerciali preimpaccate, ad es. con 2 g di Florisil e 2 g di solfato di sodio, purché i risultati

relativi all'efficienza di recupero siano equivalenti alla colonna di Florisil. Seguire, a tal proposito, le indicazioni del fornitore sia per il condizionamento che per l'eluizione delle cartucce.

9.5 Idoneità del Florisil

Occorre verificare l'idoneità del Florisil ad intervalli regolari ed ogni volta che viene utilizzato del Florisil appartenente ad un altro lotto.

A tal proposito, usare la soluzione test di stearil stearato (6.5) e la soluzione di prestazione del sistema (6.9).

Eseguire la procedura di purificazione (9.4) con 10 mL della soluzione di stearil stearato e raccogliere l'intero eluato. Analizzare un'aliquota della soluzione risultante al gascromatografo. Analizzare una diluizione 1+19 di soluzione test di stearil stearato (6.5) non trattato come riferimento. Calcolare il rapporto tra le aree dei picchi corrispondenti al stearil stearato purificato con quelle dello stearil stearato non trattato (vedere equazione sotto riportata).

$$R_{00} = \frac{A_{f00}}{A_{u00}} \times 5$$

dove

$R_{00} =$ è il recupero della soluzione di stearil stearato

$A_{f00} =$ è l'area del picco dello stearil stearato dopo purificazione espressa nelle unità arbitrarie strumentali.

$A_{u00} =$ è l'area del picco della diluizione (1+19) della soluzione non trattata dello stearil stearato nelle stesse unità arbitrarie strumentali.

Il recupero non deve superare il 5%. In caso contrario occorre attivare il Florisil (6.3) e ripetere il test.

Eseguire la procedura di purificazione (9.4) con 10 mL della soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura (6.7) e raccogliere l'intero eluato. Determinare il recupero degli idrocarburi sulla base delle aree dei picchi dovuti rispettivamente alle soluzioni di riferimento purificate e non trattate (vedere equazione sotto riportata).

$$R_{HC} = \frac{A_{fHC}}{A_{uHC}} \times 100$$

dove

$R_{HC} =$ è il recupero della soluzione di riferimento di idrocarburi.

$A_{fHC} =$ è l'area del picco della soluzione di riferimento di idrocarburi dopo purificazione espressa nelle unità arbitrarie dello strumento.

$A_{uHC} =$ è l'area del picco della soluzione di riferimento di idrocarburi non sottoposta a purificazione, espressa nelle unità arbitrarie dello strumento.

Il recupero deve essere superiore all'80%, in caso contrario è necessario attivare nuovamente il Florisil (6.3) e ripetere il test.

9.6 Determinazione gas-cromatografica

9.6.1 Test di prestazione del sistema gas-cromatografico

Usare una colonna capillare con una delle fasi stazionarie già indicate (7.8) per analisi gas-cromatografiche.
Impostare i parametri del gas-cromatografo in modo tale da ottimizzare la separazione. I n-alcani della soluzione di riferimento di prestazione del sistema (6.9) devono essere separati alla linea di base. La risposta relativa del n-tetracontano (C_{40}) rispetto al n-eiocosano (C_{20}) non deve essere inferiore a 0,8.
Come tecniche di iniezione alla colonna si riportano i seguenti esempi:

1) Tecnica di iniezione: PTV

- *Colonna:* DB5ms (l=15 m, d.i.=320 μm, spessore film=1.00 μm)
- *Precolonna:* si, l=2 m, d.i=0.53 mm
- *Temperatura Iniettore:* 270 °C
- *Modalità iniezione: Splitless*
- *Pressione:* 131 kPa
- *Flusso totale: 59.1 mL/min*
- *Gas di trasporto:* elio
- *Volume iniettato: 1 μL*
- *Modalità di lavoro del gas di trasporto:*pressione costante
- *Rampa di Temperatura:* 80 °C per 1 min, 20 °C/min fino a 320 °C per 30 min
- *Temperatura del rivelatore:* 350 °C
- *Flussi dei gas di lavoro del rivelatore:* idrogeno 30.0 mL/min, aria 400 mL/min, make-up 60 mL/min

2) Tecnica di iniezione: *on-column*

- *Colonna:* BPX-5 (l=12 m, d.i.=320 μm, spessore film=1.00 μm)
- *Temperatura Iniettore:* 270 °C
- *Pressione:* 100 kPa
- *Flusso totale: 59.1 mL/min*
- *Gas di trasporto:* elio
- *Volume iniettato: 1-3 μL*
- *Modalità di lavoro del gas di trasporto:*pressione costante
- *Rampa di Temperatura:* 80 °C per 1min, 20 °C/min fino a 320 °C, 320 °C per 30 min
- *Temperatura del rivelatore:* 350 °C
- *Flussi dei gas di lavoro del rivelatore:* idrogeno 30.0 mL/min, aria 400 mL/min, make-up 60 mL/min

9.6.2 Taratura

9.6.2.2 Taratura ordinaria

Dopo aver eseguito la verifica di corretto funzionamento dello strumento mediante una taratura iniziale in accordo con la ISO 8466-1 analizzare almeno 5 diluizioni della soluzione di riferimento di idrocarburi per la taratura (6.7). Calcolare la

funzione di taratura dalla regressione lineare utilizzando come dati le aree dei picchi corretti. Stimare la sensibilità del metodo dalla funzione di regressione calcolata.
NOTA,. Questo tipo di taratura viene effettuata nel caso in cui la strumentazione viene messa in funzione per la prima volta o dopo manutenzione straordinaria

9.6.2.3 Verifica della validita' della funzione di taratura

Verificare la validità della funzione di taratura per ogni serie di campioni analizzando una soluzione di controllo indipendente (6.8). In questo modo vengono individuati eventuali problemi nella taratura prima di processare i campioni. Affinché venga verificata la validità della funzione di taratura i risultati ottenuti dalle analisi effettuate sulla soluzione di controllo devono avere uno scostamento non superiore al 10 % dal valore di riferimento. In caso contrario è necessario ripetere la taratura (9.6.2.2).

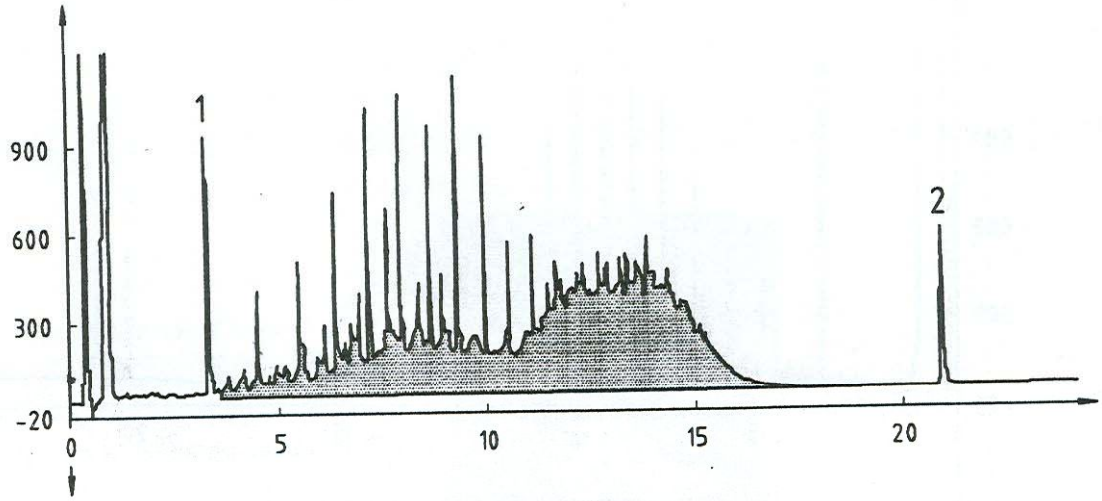
9.6.3 Misura

Analizzare il bianco procedurale, gli estratti dei campioni, le soluzioni di riferimento per la taratura e le soluzioni di controllo sotto le stesse condizioni gas-cromatografiche.

Analizzare il n-eptano per ogni serie di campioni. Il suo gas-cromatogramma è usato per correggere i cromatogrammi dei bianchi procedurali, degli estratti dei campioni e delle soluzioni di controllo prima di effettuare l'integrazione.

9.6.4 Integrazione

Integrare il gas-cromatogramma tra il n-dodecano ed il n-tetracontano. Iniziare l'integrazione subito dopo la fine del picco del n-dodecano al livello del segnale del fronte del picco del solvente. Terminare l'integrazione subito prima l'inizio del picco del n-tetracontano allo stesso livello del segnale (Fig. A3). Integrare, inoltre,il n-tetracontano come picco separato per il controllo del recupero.



Key

1 *n*-decane

2 *n*-tetracontane

Figure A.3 — Integrated gas chromatogram of the calibration mixture of mineral oil corrected for the "column bleed"

La presenza dei picchi sulla coda del picco del solvente con tempi di ritenzione inferiori a quelli del n-dodecano indica che il campione contiene idrocarburi volatili basso bollenti. Riportare quanto osservato nel rapporto di prova.

Una linea di base non orizzontale al termine del cromatogramma (tempi di ritenzione maggiori del n-tetracontano) con un livello di segnale maggiore dello spurgo della colonna, indica la presenza nel campione di idrocarburi alto-bollenti con un numero di carboni maggiore di 40. Riportare quanto osservato nel rapporto di prova. Occorre inoltre accertarsi che questi composti eluiscano completamente dalla colonna, perché in caso contrario potrebbero interferire nelle analisi dei campioni successivi.

Controllare l'integrazione di tutti i cromatogrammi: l'inizio e la fine dell'integrazione deve essere visibile nel cromatogramma.

Nota: La forma del picco e l'intensità del segnale del n-tetracontano sono sensibili alle modifiche nelle proprietà della superficie dell'iniettore e/o della precolonna a causa della contaminazione a carico dei costituenti del campione. Pertanto, possono essere utilizzate come una buona indicazione per la sostituzione della precolonna e/o del rivestimento.

9.7 Calcoli

Determinare il contenuto di idrocarburi del campione utilizzando la seguente equazione:

$$W_h = \rho \frac{V_h}{m} \cdot f \cdot \frac{100}{W_s}$$

dove

$$\rho = \frac{A_s - b}{a}$$

e dove:
$W_h =$ è la frazione in massa di idrocarburi del campione di suolo, espressa in mg/kg s.s;
$\rho =$ è la concentrazione di idrocarburi dell'estratto calcolati mediante funzione di taratura, espressa in mg/L;
$V_h =$ è il volume di n-eptano estratto espresso in mL;
$f =$ fattore di diluizione (se applicato)
$m =$ è la massa di campione prelevata per le analisi espressa in g
$Ws =$ è il contenuto di sostanza secca del campione di suolo, espresso come percentuale (frazione di massa), determinato in accordo alla ISO 11465
$A_s =$ è l'area integrata del picco dell'estratto del campione, espresso nelle unità arbitrarie dello strumento.
$b =$ è l'intercetta sull'asse delle Y, espressa nelle unità arbitrarie dello strumento
$a =$ è la pendenza della retta di taratura, espressa in L/mg

9.8 Espressione dei risultati
Esprimere i risultati con le stesse cifre decimali rispetto ai limiti di legge.

9.9 Calcolo del LOQ
Per ogni misura indipendente di campione calcolare il LOQ (ovvero il limite di quantificazione). A tal fine determinare il rumore corrispondente al massimo della gobba presente nella parte destra del gascromatogramma ed inserire tale valore nella seguente relazione:

$$LOQ = \frac{3N - b}{a} \cdot \frac{V_h}{m} \cdot f \cdot \frac{100}{W_s}$$

dove:
$LOQ =$ è il limite di quantificazione relativo allo specifico campione processato espresso in mg/kg s.s;
$V_h =$ è il volume di n-eptano estratto espresso in mL;
$f =$ fattore di diluizione (se applicato)
$m =$ è la massa di campione prelevata per le analisi espressa in g
$Ws =$ è il contenuto di sostanza secca del campione di suolo, espresso come percentuale (frazione di massa), determinato in accordo alla ISO 11465

APPENDICE B

Elenco dei laboratori partecipanti

APPENDICE B

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
ARPAL Dipartimento di La Spezia	**Nicola Dell'Amico**
ARPAT Dipartimento di Arezzo	**Patrizia Bolletti**
ARPAT Dipartimento di Livorno	**Elisa Sprugnoli**
ARPAT Dipartimento di Siena	**Valeria Vigni**
ARPA Lombardia Dipartimento di Bergamo	**Augusto Galli**
ARPA Lombardia Dipartimento di Brescia	**Patrizia Vannini**
ARPA Lombardia Dipartimento di Cremona	**Nicola Gandini**
ARPA Lombardia Dipartimento di Lecco	**M. Volante**
ARPA Lombardia Dipartimento di Mantova	**Loredano Fusari**
ARPA Lombardia Dipartimento di Milano Juvara	**Pierluisa Dellavedova**
ARPA Lombardia Dipartimento di Monza	**Valeria Frattini**
ARPA Lombardia Dipartimento di Pavia	**Alberto Fonte**
ARPA Lombardia Dipartimento di Sondrio	**Roberto Ruggeri**
ARPA Lombardia Dipartimento di Varese	**Giorgio Catella**
ARPA Lombardia Dipartimento di Milano sede di Parabiago	**Laura Clerici**
ARPA Piemonte (SS.06.05) Dipartimento di Grugliasco -Torino	**Marina Fiorito**
ARPA Piemonte (SS.07.03) Dipartimento di Alessandria	**Stefano Polati**
ARPA Piemonte (SS.13.03) Dipartimento di Vercelli	**Valerio Rossino**
ISPRA Laboratorio Contaminanti Organici - Dipartimento 1	**Giulia Romanelli**

APPENDICE C

Prove di stabilità ISPRA RM022 – ISPRA RM023

VALUTAZIONE DELLA STABILITA' A BREVE/MEDIO TERMINE

Le prove di stabilità nel breve/medio termine sono effettuate per un periodo di tempo comprendente la durata dello studio. Il tempo di inizio delle prove di stabilità coincide con l'invio/consegna dei materiali di prova ai laboratori partecipanti (14 dicembre 2009). 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 riporle alla temperatura di riferimento (-30°C) – gruppo di riferimento.
3. mettere 5 unità a +30±2°C
4. dopo 35 giorni dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 5 unità dal gruppo di riferimento e metterle a +30±2°C
5. dopo 32 giorni dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 5 unità dal gruppo di riferimento e metterle a +30±2°C
6. dopo 74 giorni (ISPRA RM023) e dopo 67 giorni (ISPRA RM022) dalla data in cui è iniziata la prova di stabilità, prelevare 5 unità dal gruppo di riferimento e metterle a +30±2°C
7. raccogliere tutte le unità che si trovano a +30 ° C e lasciare che le unità raggiungano la temperatura ambiente.

A conclusione della prova si avranno per ogni materiale 4 gruppi di unità:

- gruppo A: 5 unità mantenute a temperatura costante di + 30±2°C per 67 giorni (ISPRA RM022) per 74 giorni (ISPRA RM023)
- gruppo B: 5 unità mantenute a temperatura costante di + 30±2°C per 99 giorni (ISPRA RM022) per 106 giorni (ISPRA RM023)
- gruppo C: 5 unità mantenute a temperatura costante di + 30±2°C per 134 giorni (ISPRA RM022) per 141 giorni (ISPRA RM023)
- gruppo D: 5 unità mantenute a temperatura costante di rifeimento per 134 giorni (ISPRA RM022) per 141 giorni (ISPRA RM023)

Le misurazioni sono eseguite in condizioni di ripetibilità. Per ogni tempo t abbiamo 5 risultati delle misurazioni effettuate su 5 unità. Utilizzando la regressione lineare delle frazioni in massa del valore della proprietà d'interesse (Y_i=valore medio delle 5 unità) in funzione del tempo si ricava la stima del coefficiente angolare della retta dato da:

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

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

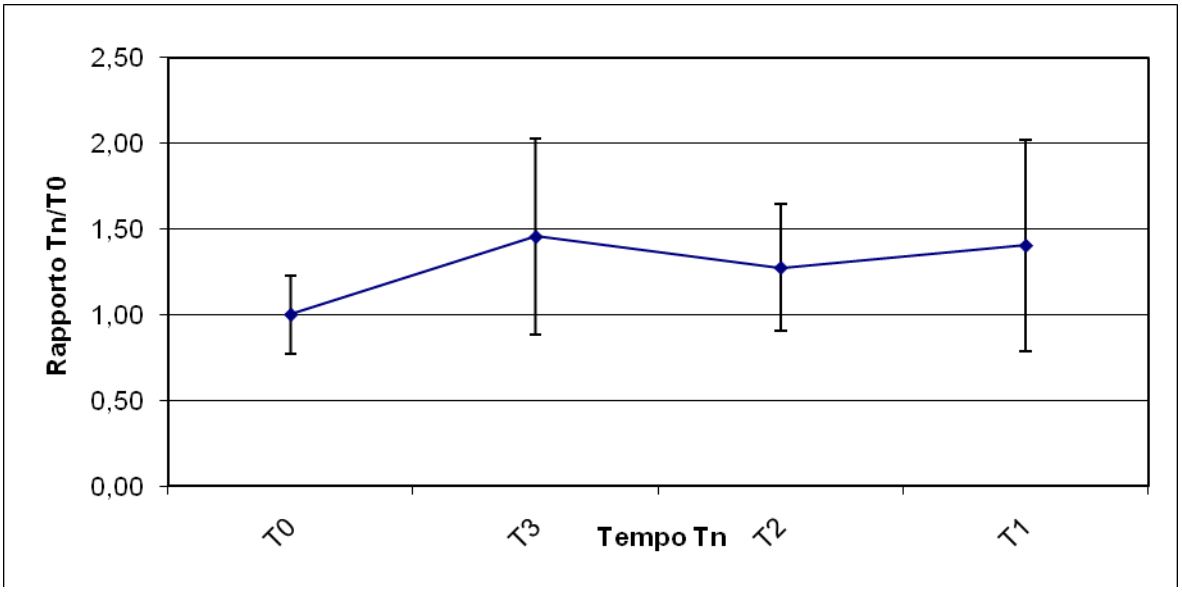
$$b_0 = \overline{Y} - b_1\overline{X}$$

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

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

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

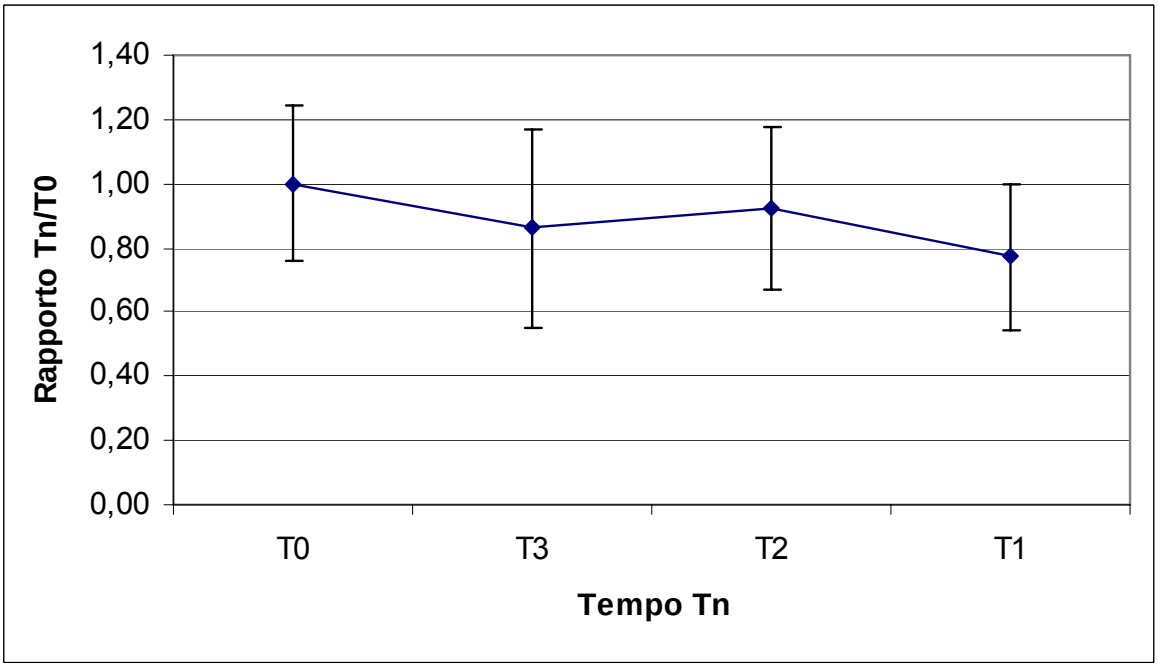
IDROCARBURI C_{10}-C_{40} – ISPRA RM023



Regressione lineare in unità di misura (mg L^{-1})

S(b1)	0,974813196
|b1|	1,734273354
t(0,95-n-2)	2,92
t(0,95-n-2)*S(b1)	2,84645
|b1|<t(0,95-n-2)*S(b1)	materiale stabile

IDROCARBURI C_{10}-C_{40} – ISPRA RM022



Regressione lineare in unità di misura (mg kg^{-1})

S(b1)	0,082325421
|b1|	0,188947699
t(0,95-n-2)	2,92
t(0,95-n-2)*S(b1)	0,24039
|b1|<t(0,95-n-2)*S(b1)	materiale stabile

APPENDICE D

Risultati delle misure
ISPRA RM022
ISPRA RM023
CRM (ERM-CC016)

Tabella D1 – Risultati delle misure

LAB	Parametro	ISPRA RM022 Idrocarburi pesanti C>12 Laboratorio		ISPRA RM022 Idrocarburi pesanti C>12 Ricalcolati ISPRA		ISPRA RM023 Idrocarburi pesanti C>12 Laboratorio		ISPRA RM023 Idrocarburi pesanti C>12 Ricalcolati ISPRA		CRM (ERM-CC016) Idrocarburi C10-C40 Laboratorio		CRM (ERM-CC016) Idrocarburi C10-C40 Ricalcolati ISPRA	
	Unità di misura	mg kg^{-1}		mg kg^{-1}		mg kg^{1}		mg kg^{1}		mg kg^{1}		mg kg^{1}	
		Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc	Valore		Inc	
1	misura 1	96,4	15,5	89,4		386,0	50,3	362,0		3034,0	290,0	3246,1	
	misura 2	94,6	15,3	87,7		345,0	45,8	321,4		3207,0	304,0	3425,5	
	misura 3	99,2	15,9	92,0		366,0	48,2	341,9		3274,0	310,0	3507,3	
	misura 4	94,7	15,3	87,7		347,0	46,0	322,0					
	misura 5	89,6	14,6	83,0		360,0	47,5	334,0					
2	misura 1	104,3	16,6	104,5		307,0	41,5	307,5		2931,5	282,1	2932,6	
	misura 2	134,7	20,6	135,2		404,6	52,4	405,2		2890,1	278,7	2890,1	
	misura 3	116,5	18,2	116,4		429,0	55,1	429,2		2776,3	269,3	2778,1	
	misura 4	138,7	21,1	138,9		300,9	40,8	301,1					
	misura 5	171,1	25,2	171,1		337,5	45,0	337,6					
3	misura 1	98,8		98,6		325,8		327,1		2420,7		2422,8	
	misura 2	137,2		136,3		327,4		328,1		2203,8		2202,3	
	misura 3	126,3		125,7		383,7		384,2		2784,1		2781,3	
	misura 4	131,5		132,2		345,1		344,7					
	misura 5	116,9		116,1		308,7		308,9					
4	misura 1	115,2	3,1	110,6		316,1	8,7	306,9		2698,9	74,2	2656,5	
	misura 2	104,4	2,9	99,8		313,2	8,6	303,9		2519,0	69,3	2526,7	
	misura 3	122,4	3,4	117,8		305,8	8,4	296,5		2514,6	69,1	2521,9	
	misura 4	114,6	3,1	110,0		326,7	8,9	317,4					
	misura 5	113,5	3,1	108,8		344,8	9,5	335,5					
5	misura 1	108,9		108,9		263,1		261,9		2471,3		2470,2	
	misura 2	108,3		108,3		258,1		256,9		2303,4		2302,4	
	misura 3	108,6		108,6		277,2		276,0		2424,6		2423,5	
	misura 4	109,9		109,9		251,9		250,8					
	misura 5	104,6		104,6		267,8		266,7					
6	misura 1	193,3		193,3		404,8		404,8		2996,4		2996,4	
	misura 2	189,4		189,4		401,2		401,1		2881,4		2881,4	
	misura 3	209,9		209,9		426,2		426,1		2836,1		2836,1	
	misura 4	192,0		192,0		427,4		427,3					
	misura 5	207,9		207,9		429,2		429,1					

		ISPRA RM022				ISPRA RM023				CRM (ERM-CC016)			
LAB	Parametro	Idrocarburi pesanti C>12 Laboratorio		Idrocarburi pesanti C>12 Ricalcolati ISPRA		Idrocarburi pesanti C>12 Laboratorio		Idrocarburi pesanti C>12 Ricalcolati ISPRA		Idrocarburi C10-C40 Laboratorio		Idrocarburi C10-C40 Ricalcolati ISPRA	
	Unità di misura	mg kg^{-1}		mg kg^{-1}		mg kg^{1}		mg kg^{1}		mg kg^{1}		mg kg^{1}	
		Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc
7	misura 1	127,0		128,4		308,3		313,6		2577,0		2748,5	
	misura 2	146,2		148,2		429,8		438,9		3223,0		3618,8	
	misura 3	152,8		155,1		577,7		594,2		2470,7		2624,2	
	misura 4	137,9		139,7		389,4		397,4					
	misura 5	124,8		126,1		260,5		263,9					
10	misura 1	141,0	10,7	140,8		383,0	25,0	383,2		3794,0	175,6	3616,1	
	misura 2	133	10,2	132,9		424,0	27,3	423,9		3660,0	170,3	3481,6	
	misura 3	137	10,5	137,5		353,0	23,4	353,1		4143,0	189,2	3980,6	
	misura 4	154	11,5	153,9		361,0	23,8	361,4					
	misura 5	135	10,3	135,1		384,0	25,1	384,0					
11	misura 1	83,3		83,5		210,0		211,1		1715,9		1715,9	
	misura 2	88,2		89,2		213,1		211,6		2026,6		2001,2	
	misura 3	92,8		94,1		202,8		201,3		2742,8		2732,8	
	misura 4	94,2		94,8		213,5		211,8					
	misura 5	120,9		122,0		211,1		212,6					
12	misura 1	92,5		92,8		318,2		319,5		2297,2		2344,8	
	misura 2	101,7		103,0		318,1		319,4		2254,1		2277,8	
	misura 3	109,5		109,9		318,9		320,2		2636,6		2718,2	
	misura 4	108,4		109,8		327,7		329,0					
	misura 5	121,2		121,6		323,4		321,5					
16	misura 1	127,0	32,7	126,1		454,0	117,0	461,1		4938,0	1273,0	4905,5	
	misura 2	102,0	26,3	100,6		364,0	94,0	368,6		5194,0	1339,0	5159,8	
	misura 3	149,0	38,4	148,3		385,0	99,0	390,1		5286,0	1363,0	5406,8	
	misura 4	106,0	27,3	104,1		254,0	65,0	255,7					
	misura 5	119,0	30,7	117,1		288,0	74,0	290,8					
18	misura 1	127,8	52,4	128,4		300,2	65,2	302,7		4214,3	317,3	4256,8	
	misura 2	160,6	52,1	161,2		334,6	65,1	337,3		4219,6	317,2	4262,2	
	misura 3	153,2	52,2	153,6		341,0	65,2	343,7		4214,5	317,3	4257,1	
	misura 4	136,8	52,3	137,2		310,8	65,1	313,3					
	misura 5	133,6	52,3	133,9		302,0	65,0	304,5					

Tabella D1 – Risultati delle misure (continua)

		ISPRA RM022				ISPRA RM023				CRM (ERM-CC016)			
LAB	Parametro	Idrocarburi pesanti C>12 Laboratorio		Idrocarburi pesanti C>12 Ricalcolati ISPRA		Idrocarburi pesanti C>12 Laboratorio		Idrocarburi pesanti C>12 Ricalcolati ISPRA		Idrocarburi C10-C40 Laboratorio		Idrocarburi C10-C40 Ricalcolati ISPRA	
	Unità di misura	mg kg^{-1}		mg kg^{-1}		mg kg^{1}		mg kg^{1}		mg kg^{1}		mg kg^{1}	
		Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc	Valore	Inc
20	misura 1	116,0	18,0	134,9		316,0	43,0	345,0		3087,0	295,0	3095,9	
	misura 2	124	19	144,4		303,0	41,0	331,8		3483,0	327,0	3493,4	
	misura 3	117	18	137,4		297,0	40,0	324,9		3197,0	304,0	3206,9	
	misura 4	132	20	152,3		327,0	44,0	356,8					
	misura 5	134	21	154,4		322,0	43,0	351,0					
21	misura 1	164,8	24,4	89,4		353,2	46,7	240,3		4924,5	438,2	4245,2	
	misura 2	165,5	24,5	93,3		361,9	47,7	268,1		4549,7	409,7	3955,8	
	misura 3	165,9	24,6	96,2		444,0	56,8	338,9		4938,1	439,3	4184,0	
	misura 4	172,7	25,4	100,2		328,1	43,9	250,4					
	misura 5	138,7	21,3	73,9		344,8	45,8	251,7					
22	misura 1	78,2	5,7	78,2		249,7	9,6	249,7		2684,9	89,2	2684,9	
	misura 2	83,36	5,7	83,4		249,2	9,6	249,2		2625,5	89,2	2625,5	
	misura 3	81,92	5,7	81,9		246,6	9,6	246,6		2651,8	89,2	2651,8	
	misura 4	81,07	5,7	81,1		253,4	9,6	253,4					
	misura 5	81,52	5,7	81,5		245,1	9,6	245,1					

ARPA-APPA

ARTA Abruzzo
ARPA Basilicata
ARPA Calabria
ARPA Campania
ARPA Emilia-Romagna
ARPA Friuli Venezia Giulia
ARPA Lazio
ARPA Liguria
ARPA Lombardia
ARPA Marche
ARPA Molise
ARPA Piemonte
ARPA Puglia
ARPA Sardegna
ARPA Sicilia
ARPA Toscana
ARPA Umbria
ARPA Valle d'Aosta
ARPA Veneto
APPA Bolzano
APPA Trento

MANUALi E LINEE GUIDA
75 / 2011