

Grieco Donato

MANUTENZIONE
27/11/2017

Da: PEC Suolo e Rifiuti PZ <suoloerifiutidipotenza@pec.arpab.it>
Inviato: venerdì 24 novembre 2017 12:26
A: ambiente.energia@cert.regione.basilicata.it; protocollo@pec.provinciapotenza.it; protcivile.prefpz@pec.interno.it; protocolloviggianno@pec.it; statocivilegrumento@pec.it; protocollo@pec.aspbasilicata.it; ufficio.compatibilita.ambientale@cert.regione.basilicata.it; consorzioasipz@pecsicura.it; trottareniservice@pec.it; duerreporte@legalmail.it; ep_distretto_centromeridionale@pec.eni.com
Oggetto: ARPAB: Protocollo 2017-0014853 del 24/11/2017 - Fuoriuscita greggio area COVA Viggiano(pratica. n.586) PdC.Modifica set analitico.Notofica Dgr 24/10/2017 N.1132
Allegati: CONCLUSIONE ALLINEAMENTO CARATTERIZZAZIONE COVA 7 NOVEMBRE 2017.pdf; comunicazione Pilat gori allineamento metodiche caratterizzazione COVA.pdf; allineamento metodiche caratterizzazione COVA Ottobre 2017.pdf; IO-03 rev 0 Validazione dei dati analitici di Laboratori terzi (2).pdf; IO04-Istruzioni per il campionamento e conservazione campioni.pdf; Segnatura.xml

Si trasmettono le note in oggetto.
Distinti saluti.

Dott.ssa Katarzyna Pilat
Dirigente Ufficio Suolo e Rifiuti
Dipartimento di Potenza

A.R.P.A.B.
Via della Fisica 18 c/d
85100 POTENZA
tel. 0971 656290

T.E.C.	
Prot. N.	0182328
Presa in carico	
il 27 NOV. 2017	
Ufficio	MAI - MAI



All' eni S.p.A.
Divisione Exploration & Production
Ing. F.Zarri
Distretto Meridionale via del Convento, 14
85059 Viggiano (PZ)

Oggetto: Piano di caratterizzazione "Fuoriuscita greggio COVA di Viggiano" -Allineamento metodiche analitiche.

Con la presente, preso atto di quanto trasmesso dalla S.V. con nota n.003103 del 20/10/ 2017 registrata al protocollo di questa Agenzia con il n. 2017 -0012964 in data 23/10/2017, si comunica che il confronto per l'allineamento delle metodiche analitiche, relativamente alla matrici suolo e acque sotterranee e ai parametri determinati presso questo Laboratorio, per il sito in oggetto è da considerarsi concluso positivamente.

Si invita codesta Società ad utilizzare le Istruzioni operative, redatte da questo Laboratorio ed inviate in allegato alla presente, per la validazione dei Laboratori terzi e per il campionamento, la stabilizzazione e la conservazione dei campioni, ed a raccogliere ed a trasmettere i dati analitici utilizzando il file Allegato 2 I03 confronto dati.

Per la prosecuzione delle attività , codesta Società dovrà rivolgersi all'Ufficio Suolo e Rifiuti del Dipartimento Provinciale di Potenza diretto dalla Dott.ssa Pilat.

Dott. Bruno Bove
Dirigente Laboratorio Chimico
Strumentale del Dipartimento
Provinciale di Potenza - ARPAB



Data:
2017.11.07
13:32:57 +01'00'



Prot. acquisito telematicamente

Dott.ssa K. Pilat
Ufficio Suolo e Rifiuti
Dipartimento Provinciale di Potenza

e p.c.

Dott.ssa L. Gori
Direttore Tecnico Scientifico ARPAB

Loro Sedi

Oggetto : Conclusione iter allineamento metodiche per Caratterizzazione COVA – Invio documentazione .

Con la presente si comunica alla SV che il confronto per allineamento delle metodiche analitiche per il sito di cui all'oggetto si è concluso positivamente.
Si allega alla presente la relativa documentazione

Dott. Bruno Bove



Data:
2017.11.07
13:40:40
+01'00'

PIANO DELLE ATTIVITÀ

La presente nota sintetizza nelle successive tabelle la lista delle metodiche analitiche, dei limiti di quantificazione, delle incertezze di misura e dei limiti di ripetibilità e gli accreditamenti relativi a tutti gli analiti previsti dal D.Lgs 152-06 e smi per i terreni e le acque di falda come previsto dall'Allegato 1 – IO-03 rev. 0 della Procedura di ARPAB.

Si segnala che i limiti di quantificazione riportati sono indicativi in quanto dipendono dallo strumento utilizzato e dalle pesate/ diluizioni effettuate come previsto dai metodi EPA.

L'incertezza estesa è riportata con un fattore di copertura $K = 2$. Lo studio dell'incertezza è stato effettuato per ogni parametro a più livelli di concentrazione, in tabella è stato riportato il valore peggiorativo arrotondato per eccesso.

Sono riportati in elenchi distinti i dati relativi ai due laboratori Lab Analysis e Laserlab che gestiranno i campioni relativi alla Caratterizzazione dei terreni e delle acque di falda –COVA Viggiano.

Legenda delle tabelle:

LOQ = limite di quantificazione; r = limite di ripetibilità; U = incertezza estesa di misura; ACCR = parametro accreditato;

Tabella 1 – Set analitico acque sotterranee Lab Analysis

Parametro	Valore limite	Metodo di prova	Tecnica di prova	Espressione dei risultati	LOQ	r	U	critico	ACCR
Alluminio	200	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,684	20	30		X
Antimonio	5	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0258	20	35		X
Argento	10	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0099	20	20		X
Arsenico	10	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,123	20	30		X
Berillio	4	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0306	20	20		X
Boro	1000	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	1,095	20	35		X
Cadmio	5	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0288	20	25		X
Cobalto	50	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,078	20	25		X

Cromo	50	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,084	20	20	20	X
Ferro	200	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	1,305	20	25		X
Manganese	50	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,129	20	30		X
Mercurio	1	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,024	20	35		X
Nichel	20	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,201	20	35		X
Piombo	10	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,225	20	30		X
Rame	1000	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,063	20	25		X
Selenio	10	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,111	20	35		X
Tallio	2	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0066	20	30		X
Zinco	3000	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,225	20	35		X
Cromo VI	5	APAT CNR IRSA 3150 C Man 29 2003	UV-VIS	µg/l	0,09	20	30		X
Tribromometano	0,3	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,033	20	30		X
1,2-dibromoetano	0,001	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,00249	20	30		X
Dibromoclorometano	0,13	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0288	20	30		X
Bromodichlorometano	0,17	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,03	20	30		X
Clorometano	1,5	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,174	20	30		X
Triclorometano	0,15	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,036	20	30		X

Cloruro di vinile	0,5	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,054	20	30	X
1,2-dicloroetano	3	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,03	20	30	X
1,1-dicloroetilene	0,05	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,003	20	35	X
1,2-dicloropropano	0,15	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0033	20	30	X
1,1,2-tricloroetano	0,2	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0033	20	35	X
Tricloroetilene	1,5	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,03	20	30	X
1,2,3-tricloropropano	0,001	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,00276	20	30	X
1,1,2,2-tetracloroetano	0,05	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,00258	20	30	X
tetracloroetilene	1,1	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,045	20	35	X
Esaclorobutadiene	0,15	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,036	20	35	X
Sommatoria organoclogenati	10	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,174			X
1,1-dicloroetano	810	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,039	20	30	X
1,2-dicloroetilene	60	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,042	20	30	X

Benzene	1	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,036	20	35	X
Toluene	15	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,048	20	30	X
m,p-xilene	10	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,069	20	35	X
Etilbenzene	50	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,033	20	35	X
Stirene	25	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,036	20	30	X
Pirene	50	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,00156	20	30	X
Benzo(a)antracene	0,1	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,0054	20	30	X
Benzo(k)fluorantene (2)	0,05	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,00123	20	30	X
Benzo(b)fluorantene (1)	0,1	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,00108	20	40	X
Benzo(a)pirene	0,01	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,003	20	30	X
Indeno[1,2,3-cd]pirene (4)	0,1	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,00192	20	30	X
Dibenzo(a,h)antracene	0,01	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,003	20	30	X
Benzo(ghi)perilene (3)	0,01	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,003	20	30	X

Crisene	5	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,00189	20	35	X
Sommatoria policiclici aromatici (1+2+3+4)	0,1	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,003			X
Monoclorobenzene	40	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,039	20	35	X
1,2-Diclorobenzene	270	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0249	20	30	X
1,4-Diclorobenzene	0,5	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0279	20	30	X
1,2,4-Triclorobenzene	190	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0222	20	35	X
1,2,4,5-Tetraclorobenzene	1,8	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	GC-MS	µg/l	0,00249	20	30	X
Pentaclorobenzene	5	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	GC-MS	µg/l	0,00129	20	25	X
Esaclorobenzene	0,01	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,001	20	25	X
Idrocarburi totali come n-esano	350	EPA 5030C 2003 + EPA 8015C 2007 + UNI EN ISO 9377-2:2002	GC-FID	µg/l	50	20	30	X
Idrocarburi Frazione volatile (C6-C10)		EPA 5030C 2003 + EPA 8015C 2007	GC-FID	µg/l	50	20	30	X

Idrocarburi frazione estraibile (C10-C40)	UNI EN ISO 9377-2:2002	GC-FID	µg/l	48	20	30	X
--	------------------------	--------	------	----	----	----	---

Tabella 2 – Set analitico acque sotterranee Laser Lab

Parametro	Valore limite	Metodo di prova	Tecnica di prova	Espressione dei risultati	LOQ	r	U	critico	ACCR
Alluminio	200	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,684	20	30		X
Antimonio	5	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0258	20	35		X
Argento	10	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0099	20	20		X
Arsenico	10	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,123	20	30		X
Berillio	4	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0306	20	20		X
Boro	1000	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	1,095	20	35		X
Cadmio	5	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0288	20	25		X
Cobalto	50	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,078	20	25		X
Cromo	50	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,084	20	20		X
Ferro	200	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	1,305	20	25		X
Manganese	50	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,129	20	30		X
Mercurio	1	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,024	20	35		X
Nichel	20	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,201	20	35		X
Piombo	10	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,225	20	30		X
Rame	1000	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,063	20	25		X
Selenio	10	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,111	20	35		X
Tallio	2	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,0066	20	30		X

	Zinco	3000	EPA 6020 B 2014	ICP-MS	µg/l	0,225	20	35	X
	Cromo VI	5	APAT CNR IRSA 3150 C Man 29 2003	UV-VIS	µg/l	0,09	20	30	X
	Tribromometano	0,3	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,033	20	30	X
	1,2-dibromoetano	0,001	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0025	20	30	X
	Dibromoclorometano	0,13	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0288	20	30	X
	Bromodichlorometano	0,17	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,03	20	30	X
	Clorometano	1,5	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,174	20	30	X
	Triclorometano	0,15	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,036	20	30	X
	Cloruro di vinile	0,5	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,054	20	30	X
	1,2-dicloroetano	3	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,03	20	30	X
	1,1-dicloroetilene	0,05	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,003	20	35	X
	1,2-dicloropropano	0,15	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0033	20	30	X
	1,1,2-tricloroetano	0,2	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0033	20	35	X

Tricloroetilene	1,5	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,03	20	30	X
1,2,3-tricloropropano	0,001	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0028	20	30	X
1,1,2,2-tetracloroetano	0,05	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0026	20	30	X
tetracloroetilene	1,1	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,045	20	35	X
Esaclobutadiene	0,15	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,036	20	35	X
Sommatoria organoalogenati	10	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,174			X
1,1-dicloretano	810	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,039	20	30	X
1,2-dicloroetilene	60	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,042	20	30	X
Benzene	1	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,036	20	35	X
Toluene	15	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,048	20	30	X
m,p-xilene	10	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,069	20	35	X
Etilbenzene	50	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,033	20	35	X
Stirene	25	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,036	20	30	X

Pirene	50	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,0016	20	30	X
Benzo(a)antracene	0,1	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,0054	20	30	X
Benzo(k)fluorantene (2)	0,05	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,0012	20	30	X
Benzo(b)fluorantene (1)	0,1	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,0011	20	40	X
Benzo(a)pirene	0,01	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,003	20	30	X
Indeno[1,2,3-cd]pirene (4)	0,1	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,0019	20	30	X
Dibenzo(a,h)antracene	0,01	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,003	20	30	X
Benzo(ghi)perilene (3)	0,01	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,003	20	30	X
Crisene	5	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,0019	20	35	X
Sommatoria policiclici aromatici (1+2+3+4)	0,1	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,003			
Monoclorobenzene	40	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,039	20	35	X
1,2-Diclorobenzene	270	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0249	20	30	X
1,4-Diclorobenzene	0,5	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0279	20	30	X

1,2,4-Triclorobenzene	190	EPA 5030C 2003 + EPA 8260D 2017	GC-MS	µg/l	0,0222	20	35	X
1,2,4,5-Tetraclorobenzene	1,8	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	GC-MS	µg/l	0,0025	20	30	X
Pentaclorobenzene	5	EPA 3510C 1996 + EPA 8270D 2014	GC-MS	µg/l	0,0013	20	25	X
Esaclorobenzene	0,01	EPA 3510 C 1996 + EPA 8270E 2017	GC-MS	µg/l	0,0012	20	25	X
Idrocarburi totali come n-esano	350	EPA 5030C 2003 + EPA 8015C 2007+ UNI EN ISO 9377-2:2002	GC-FID	µg/l	72	20	30	X
Idrocarburi Frazione volatile (C6-C10)		EPA 5030C 2003 + EPA 8015C 2007	GC-FID	µg/l	50	20	30	X
Idrocarburi frazione estraibile (C10-C40)		UNI EN ISO 9377-2:2002	GC-FID	µg/l	48	20	30	X

Note relative alle Tabelle delle acque:

- Per 1,2,3-tricloropropano e 1,2-dibromoetano il valore di LOQ è superiore al limite di legge e il valore di MDL (limite di rilevanza) ottenuto è superiore a 1/10 della CSC. Il risultato analitico risulta pertanto non rilevante con la sensibilità richiesta (rif: Parere ISS N. 9666 AMPP/IA.12 del 22 febbraio 2007)
- Per alcuni composti il valore di LOQ non è inferiore a 1/10 ma MDL (limite di rilevanza) risulta inferiore ad 1/10 come previsto dal D.Lgs 152-06 e smi
- Idrocarburi totali (espressi come n-esano): Determinazione effettuata sommando la frazione volatile (corrispondente ai composti compresi tra il 2-metilpentano (C6) e il n-decano (C10) inclusi) e la frazione estraibile (corrispondente ai composti con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-decano (C10) e del n-tetracontano (C40) esclusi).

Tabella 3 – Set analitico terreni Lab Analysis

Parametro	Valore limite	Metodo di prova	Tecnica di prova	Espressione dei risultati	LOQ	r	U	critico	ACCR
scheletro		DM 13/09/1999 G.U.n°248 21/10/1999 Met II.1	gravimetrica	%	0,1	10	10		x
umidità		CNR RSA 2 Q 64 Vol2 1984	gravimetrica	%	0,1	10	10		x
antimonio	10	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	1	20	25		x
arsenico	20	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	1,386	20	20		x
berillio	2	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,1827	20	15		x
cadmio	2	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,0369	20	15		x
cobalto	20	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	2	20	15		x
cromo	150	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	4,11	20	15		x
cromo VI	2	EPA 3060 A 1996 + EPA 7196 A 1992	UV-VIS	mg/kg s.s.	0,6	20	25		x
mercurio	1	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,0783	20	20		x
nichel	120	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	2,619	20	15		x
piombo	100	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	3,24	20	20		x
rame	120	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	3,4	20	20		x

		3	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,6	20	35	x
	selenio								
	tallio	1	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,0597	20	15	x
	vanadio	90	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	3,72	20	15	x
	zinco	150	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	4,05	20	20	x
	benzene	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001386	30	40	x
	Etilbenzene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001731	30	40	x
	Stirene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001293	30	45	x
	Toluene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001455	30	40	x
	Xilene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000354	30	40	x
	Sommatoria organici aromatici	1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,004839			x
	benzo(a)antracene	0,5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000579	30	30	x
	benzo(a)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000324	30	35	x
	benzo(b)fluorantene	0,5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000396	30	35	x
	benzo(k)fluorantene	0,5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000303	30	40	x
	benzo(g,h,i)perilene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000381	30	30	x
	crisene	5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000456	30	35	x
	dibenzo(a,e)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00036	30	35	x
	dibenzo(a,l)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000387	30	30	x

dibenzo(a,i)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000399	30	30	X
dibenzo(a,h)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000354	30	30	X
dibenzo(a,h)antracene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000393	30	30	X
indeno[1,2,3-c,d]pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000447	30	30	X
pirene	5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00795	30	30	X
sommatoria policiclici aromatici	10	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00795			X
clorometano	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001731	30	50	X
diclorometano	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,01	30	45	X
triclorometano	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00126	30	35	X
cloruro di vinile	0,01	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	40	X
1,2-dicloroetano	0,2	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001425	30	35	X
1,1-dicloroetilene	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001362	30	40	X
tricloroetilene	1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001236	30	40	X
tetracloroetilene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001377	30	35	X
1,1-dicloroetano	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001431	30	40	X
1,2-dicloroetilene	0,3	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001443	30	40	X
1,1,1-tricloroetano	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00135	30	35	X

Piano delle attività di caratterizzazione rev 7

idrocarburi C<12	10	EPA 5035 A 2002 + EPA 8015 D 2003 / 5021 A 2006+ EPA 8015 D 2003	GC-FID	mg/kg s.s.	1	20	20	x
idrocarburi pesanti C>12	50	ISO 16703:2004	GC-FID	mg/kg s.s.	5	20	20	x

Tabella 4 – Set analitico terreni Laser Lab

Parametro	Valore limite	Metodo di prova	Tecnica di prova	Espressione dei risultati	LOQ	r	U	critico	ACCR
scheletro		DM 13/09/1999 G.U.n°248 21/10/1999 Met II.1	gravimetrica	%	0,1	10	10		x
umidità		CNR IRSA 2 Q 64 Vol2 1984	gravimetrica	%	0,1	10	10		x
antimonio	10	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	1	20	25		x
arsenico	20	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	1,386	20	20		x
berillio	2	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,1827	20	15		x
cadmio	2	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,0369	20	15		x
cobalto	20	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	2	20	15		x
cromo	150	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	4,11	20	15		x
cromo VI	2	EPA 3060 A 1996 + EPA 7196 A 1992	UV-VIS	mg/kg s.s.	0,6	20	25		x
mercurio	1	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,0783	20	20		x
nichel	120	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	2,619	20	15		x

piombo	100	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	3,24	20	20	x
rame	120	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	3,4	20	20	x
selenio	3	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,6	20	35	x
tallio	1	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014/ 6020 D 2014	ICP-OES/ICP-MS	mg/kg s.s.	0,0597	20	15	x
vanadio	90	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	3,72	20	15	x
zinco	150	EPA 3051 A 2007 + EPA 6010 D 2014	ICP-OES	mg/kg s.s.	4,05	20	20	x
benzene	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001386	30	40	x
etilbenzene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001731	30	40	x
stirene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001293	30	45	x
toluene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001455	30	40	x
Xilene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000354	30	40	x
Sommatoria organici aromatici	1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,004839			x
benzo(a)antracene	0,5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000579	30	30	x
benzo(a)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000324	30	35	x
benzo(b)fluorantene	0,5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000396	30	35	x
benzo(k)fluorantene	0,5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000303	30	40	x
benzo(g,h,i)perilene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000381	30	30	x

crisene	5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000456	30	35	X
dibenzo(a,e)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00036	30	35	X
dibenzo(a,l)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000387	30	30	X
dibenzo(a,i)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000399	30	30	X
dibenzo(a,h)pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000354	30	30	X
dibenzo(a,h)antracene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000393	30	30	X
indeno[1,2,3-c,d]pirene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,000447	30	30	X
pirene	5	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00795	30	30	X
sommatoria policiclici aromatici	10	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00795			X
clorometano	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001731	30	50	X
diclorometano	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,01	30	45	X
triclorometano	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00126	30	35	X
cloruro di vinile	0,01	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	40	X
1,2-dicloroetano	0,2	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001425	30	35	X
1,1-dicloroetilene	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001362	30	40	X
tricloroetilene	1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001236	30	40	X
tetracloroetilene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001377	30	35	X
1,1-dicloroetano	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001431	30	40	X

1,2-dicloroetilene	0,3	5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006 EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001443	30	35		x
1,1,1-tricloroetano	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00135	30	35		x
1,2-dicloropropano	0,3	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00138	30	35		x
1,1,2-tricloroetano	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001287	30	40		x
1,2,3-tricloropropano	1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,00132	30	35		x
1,1,2,2-tetracloroetano	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001533	30	35		x
1,2-dibromoetano	0,01	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	40		x
tribromometano	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	35		x
dibromoclorometano	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	35		x
bromodichlorometano	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	35		x
clorobenzene	0,5	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	45		x
1,2-diclorobenzene	1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	40		x
1,4-diclorobenzene	0,1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	45		x
1,2,4-triclorobenzene	1	EPA 5035 A 2002 + EPA 8260 C 2006/ 5021 A 2006+ EPA 8260 C 2006	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	35		x


1,2,4,5-tetraclorobenzene	1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	25		x
pentaclorobenzene	0,1	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	35		x
esaclorobenzene	0,05	EPA 3545 A 2007 + EPA 8270E 2017	GC-MS	mg/kg s.s.	0,001	30	30		x
idrocarburi C<12	10	EPA 5035 A 2002 + EPA 8015 D 2003 / 5021 A 2006+ EPA 8015 D 2003	GC-FID	mg/kg s.s.	0,1	20	20		x
idrocarburi pesanti C>12	50	ISO 16703:2004	GC-FID	mg/kg s.s.	5	20	20		x

Note relative alle Tabelle dei terreni:

- Per i terreni sono stati indicati cautelativamente i limiti previsti dalla tab 1A dell'Allegato V del D.lgs 152-06 e smi (limite verde-residenziale). Nel caso in cui il limite dei terreni sarà industriale gli LOQ e MDL saranno riproporzionati ma in modo da garantire sempre (tranne per amianto) che MDL sia inferiore ad 1/10 della CSC come previsto dal D.lgs 152-06 e smi.
- Per alcuni composti il valore di LOQ non è inferiore a 1/10 della CSC del limite verde ma MDL (limite di rilevanza) risulta inferiore ad 1/10 della CSC del limite verde come previsto dal D.Lgs 152-06 e smi

Il responsabile di Progetto
Dott. Lorenzo Maggi

Lorenzo Maggi

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03 2017
		Pag. 1 di 14

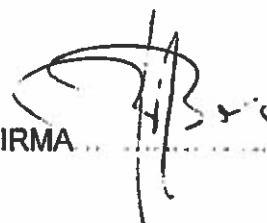
COPIA CONTROLLATA

NO ☐




SI ☒ COPIA N° 1


DATA ENTRATA IN VIGORE 29/03/17

FIRMA




NOMINATIVO RICEVENTE

0	29 03 17	Prima stesura			
REV	DATA	MOTIVAZIONE	REDAZIONE	VERIFICA	APPROVAZIONE

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03.2017
		Pag. 2 di 14

INDICE

1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE
2. RIFERIMENTI
3. DEFINIZIONI E ABBREVIAZIONI
4. MODALITÀ
5. RESPONSABILITÀ
6. ALLEGATI
7. APPENDICE A – Esempio di accorpamento delle prove in subdiscipline
8. APPENDICE B – Valutazione delle prestazioni dei laboratori mediante Materiali di riferimento

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03 2017
		Pag 3 di 14

1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente protocollo è elaborato in accordo alla "Linea guida per la validazione dei dati analitici nel processo di validazione dei dati prodotti da laboratori terzi" elaborata dalla Rete dei Referenti ARPA/APPA/ISPRA "Qualità e Accreditamenti" GIVD1 Linea 8 GdL "Validazione dati Siti Contaminati" ed ha lo scopo di indicare una metodologia da applicare nel percorso di validazione dei dati ottenuti dall'analisi di campioni relativi alle attività inerenti la caratterizzazione di siti potenzialmente contaminati e le operazioni di bonifica nei siti di interesse nazionale, ove sia prevista l'esecuzione di analisi in contraddittorio da parte di ARPAB. Esso si applica al processo di validazione dei dati analitici prodotti da laboratori terzi, realizzato in base a quanto previsto dalle specifiche normative, sulle varie matrici ambientali oggetto di indagine

2. RIFERIMENTI

- ☐ D.Lgs 152/06 e s.m.i. – "Norme in materia ambientale" (Titolo V Parte IV – Bonifica dei siti contaminati e relativi allegati);
- ☐ "Linea guida per la validazione dei dati analitici nel processo di validazione dei dati prodotti da laboratori terzi" elaborata dalla Rete dei Referenti ARPA/APPA/ISPRA "Qualità e Accreditamenti" GIVD1 Linea 8 GdL "Validazione dati Siti Contaminati".

3. DEFINIZIONI E ABBREVIAZIONI

3.1 Definizioni

E_n = indice di compatibilità o errore normalizzato

3.2 Abbreviazioni


LAB = laboratorio di parte o laboratorio terzo

L-ARPAB = laboratorio dell'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente della Basilicata

Agenzia = Agenzia per la Protezione dell'Ambiente della Basilicata

PT = prove valutative interlaboratorio o proficiency test.

LOQ = limite di quantificazione. È la più bassa concentrazione o quantità di analita che può essere riportata con un grado di confidenza specificato, ovvero che produca un risultato quantitativo entro limiti specificati di precisione e di errore

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03 2017
		Pag 4 di 14

4. MODALITÀ

4.1 Azioni preliminari

4.1.1 Confronto preliminare

Prima dell'inizio delle attività di campionamento, l'ufficio dell'ARPAB responsabile per le attività di caratterizzazione e di monitoraggio delle operazioni di bonifica, organizza un confronto preliminare tra i referenti dei due laboratori (LAB e L-ARPAB) ed i responsabili delle attività di campionamento per la ditta richiedente e per l'agenzia.

Il confronto preliminare, che può realizzarsi anche per posta elettronica, ha lo scopo di condividere e formalizzare in un verbale i seguenti punti:


- a) parametri oggetto di indagine o set analitico, valori limite e soglie di riferimento individuati da disposizioni di legge o dall'autorità competente;
- b) procedure di campionamento previste dall'Agenzia;
- c) procedure di stabilizzazione/pretrattamento e conservazione dei campioni in base ai parametri da determinare;
- d) metodi di prova e relative tecniche analitiche, limite di quantificazione (LOQ), limite di ripetibilità (r), espressione dei risultati ed incertezza di misura associata del LAB;
- e) standardizzazione del foglio di raccolta dati e del formato del singolo rapporto (eventuale modulo da definire);
- f) tempi analitici di ritorno, compresa la tempistica di inserimento dei dati in un supporto informatico comune (eventuale modulo da definire);
- g) definizione dei criteri di accettabilità delle differenze riscontrate nell'ambito delle prove in parallelo, effettuate su uguali campioni dal LAB e dal L-ARPAB;
- h) definizione delle azioni da intraprendere in caso di differenze significative tra i risultati analitici dei due laboratori.

4.1.2 Verifica della competenza del LAB

Il LAB può essere classificato in uno dei seguenti due livelli:

Livello 1. Fanno parte di questo livello i laboratori accreditati UNI CEI EN ISO/IEC 17025 o che hanno in corso l'accreditamento per tutti i parametri più significativi (Metalli pesanti, Idrocarburi policiclici aromatici, Idrocarburi C>12 e PCB e/o eventualmente per altri parametri sito-specifici indicati dalla conferenza dei servizi) e i laboratori non accreditati per tali parametri significativi ma che forniscono ad ARPA, prima dell'inizio delle attività di campionamento e analisi, l'evidenza della partecipazione con esito positivo a prove valutative interlaboratorio (PT), almeno per i parametri più significativi sopra definiti. In conformità al documento ACCREDIA RT24 "Prove valutative", un singolo PT può coprire più prove purché appartenenti ad una stessa omogenea sub disciplina. In Appendice A è riportato un esempio di accorpamento delle prove.

La partecipazione con esito positivo di LAB a PT non esenta dalla successiva valutazione delle discrepanze ma serve a dare evidenza dei livelli prestazionali garantiti da LAB. Gli esiti di precedenti attività di validazione svolte da LAB in contraddittorio con ARPA

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03 2017
		Pag. 5 di 14

costituiscono un ulteriore elemento della valutazione in funzione del numero di parametri e del numero di campioni oggetto della validazione.

Livello 2: fanno parte di questo livello i laboratori non accreditati che non forniscono ad ARPA, prima dell'inizio delle attività di campionamento e analisi, alcuna dimostrazione della partecipazione a PT con esito positivo. Per questi laboratori viene attivata un interconfronto iniziale mediante analisi di materiali di riferimento utilizzando come criterio per la valutazione dei risultati quanto riportato in Appendice B.

Le azioni da intraprendere in caso di esito negativo sono descritte al punto 4.1.3.


4.1.3 Utilizzo degli esiti del confronto analitico per successivi processi di validazione

In caso di scostamenti significativi tra i risultati, è necessario che i due laboratori si confrontino per analizzare le cause della criticità, per definire azioni utili ad eliminare tali cause ed a identificare, infine, il laboratorio i cui valori possono essere assunti a riferimento per la successiva ipotesi di correlazione.

L'analisi delle cause è la parte più delicata di questo processo e deve essere condotta attraverso la scomposizione delle procedure analitiche nelle principali fasi (preparazione del campione, preparazione preliminare alla determinazione strumentale e analisi strumentale) e lo scambio tra i due laboratori di aliquote del campione prelevate alle diverse fasi. Il LAB invia i risultati ottenuti sulle varie aliquote ad ARPA che li esamina e li valuta in relazione ai propri, prima di aprire il confronto con il LAB. I risultati sono analizzati, valutati e discussi tra i due laboratori.

Nel caso in cui nonostante tutto non si arrivi ad un'identificazione della causa, si può ricorrere a prove effettuate dai due laboratori su un materiale di riferimento possibilmente certificato, secondo modalità e regole decisionali concordate preliminarmente. Per la valutazione delle prestazioni dei laboratori sulla base di prove effettuate su un materiale di riferimento secondo l'approccio illustrato in Appendice B.

Generalmente l'azione conseguente consiste nella modifica da parte di uno dei due laboratori di una particolare modalità operativa per potere arrivare alla fine del processo ad un migliore allineamento tra i due laboratori.

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03.2017
		Pag 6 di 14

4.2 Confronto tra i dati

4.2.1 Premessa riferita ai campioni di suolo

Considerato che il campionamento, in ordine alla variabilità introdotta è la fase più critica del procedimento analitico, al fine di rendere consistente la procedura di confronto dei dati, ovvero evitare che la variabilità legata alla disomogeneità tra le aliquote di campione analizzate possa inficiare la confrontabilità dei dati, sono stati fissati dei criteri minimi basati sulla valutazione della percentuale di scheletro (si veda 4.2.4). Si raccomanda pertanto ai soggetti coinvolti nella procedura di campionamento di porre in essere tutti gli accorgimenti necessari per ridurre al minimo tali differenze, adottando le migliori tecniche disponibili per la composizione delle aliquote da sottoporre a prova.

4.2.2 Numerosità minima dei campioni da sottoporre a confronto:

La numerosità minima di campioni da sottoporre a confronto è la seguente:

- a. per piani di caratterizzazione che prevedono l'analisi di un numero $n > 50$ campioni, il numero di campioni di confronto è almeno pari al 10%;
- b. per piani di caratterizzazione che prevedono l'analisi di un numero di campioni $5 < n < 50$, per ottenere validità statistica si effettuano comunque sempre cinque campioni. Nel caso di un numero ridotto di punti di prelievo, qualora garantire una numerosità pari a 5 risultasse troppo oneroso, si propone comunque di determinare almeno i parametri ritenuti maggiormente significativi per quel sito in indagine su 5 campioni;
- c. per piani di caratterizzazione che prevedono l'analisi di un numero $n < 5$ campioni, la numerosità sarà decisa in conferenza dei servizi. In tali casi si tratta comunque di un controllo puntuale dal quale non si possono ottenere informazioni statisticamente significative ai fini della validazione dei dati.

4.2.3 Criteri di valutazione dei risultati

Il criterio di verifica della congruenza tra i dati prodotti dai due laboratori si basa sulla determinazione dell'errore normalizzato E_n

$$E_n = \frac{|C_{L-ARPAB} - C_{LAB}|}{\sqrt{(U_{L-ARPAB}^2 + U_{LAB}^2)}} \leq 1 \quad \text{equazione n.1}$$


dove :

$C_{L-ARPAB}$ = Concentrazione L-ARPAB

C_{LAB} = Concentrazione LAB

$U_{L-ARPAB}$ = incertezza estesa L-ARPAB

U_{LAB} = incertezza estesa LAB

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03 2017
		Pag 7 di 14

Poichè l'applicazione di questo criterio implica l'omogeneità delle incertezze considerate, nel caso in cui i due laboratori eseguano metodi di prova che non prevedano dati di esattezza e precisione omogenei, sarà necessario riferirsi ad un valore di incertezza estesa massima accettabile (calcolata ad esempio con i modelli empirici di Horwitz e Thompson o assunta al massimo al 50% a livello del limite di riferimento, come nel caso di sostanze pericolose). Se non diversamente stabilito in fase di confronto preliminare, si utilizzerà il valore del 50% da sostituire nella equazione n. 1 al posto di U_{L-ARPA} e U_{LAB} .

Limitatamente ai fini del controllo dei risultati ottenuti da ARPA e da LAB e soltanto nel caso di determinazione di residui/tracce, ovvero quando la procedura analitica prevede concentrazione o purificazione degli analiti, i risultati di ARPA e LAB devono essere corretti per il recupero. È utile rammentare che le normali tecniche di confronto dei dati sono significative soltanto se si effettuano le correzioni per il recupero dei risultati o, comunque, anche se il risultato non è stato corretto, si riporta la percentuale di recupero dell'analita dalla matrice. Per quanto concerne le modalità di gestione di tale correzione si possono realizzare due diverse modalità, in funzione della tecnica analitica adottata:

1) il recupero viene stimato per ogni campione mediante tecniche analitiche (ad esempio diluizione isotopica) che prevedono l'utilizzo di marcati/deuterati;

2) il recupero viene stimato mediante la prova su un campione di controllo rappresentativo della sequenza analitica (ad esempio per le caratteristiche di matrice) e del quale sia nota la concentrazione/quantità degli analiti presenti.

Nel primo caso è possibile correggere direttamente i risultati per le percentuali di recupero ottenute per i singoli analiti. Nel secondo, anche nel caso in cui i risultati della prova effettuata con il campione di controllo assicurino che la percentuale di recupero dei singoli analiti presenti, analizzati simultaneamente, rispetti i criteri di accettabilità del recupero definiti a priori (es. 70-130%) è più opportuno ricomprendere nella stima dell'incertezza la componente legata al recupero, piuttosto che correggere i risultati ottenuti per questo fattore


Pertanto relativamente alle modalità di esecuzione del confronto, si avrà:

- ☐ nel primo caso, la correzione dei valori di concentrazione per il recupero ottenuto sul singolo campione mediante la:

$$\text{risultato corretto} = \frac{\text{risultato}}{\text{recupero}\%} \cdot 100 \quad \text{equazione n. 2}$$

- ☐ nel secondo caso, al valore di incertezza riportata sul rapporto di prova, deve essere aggiunta la tolleranza, pari al recupero ritenuto accettabile sul campione di controllo, mediante l'equazione

$$U_{\text{corretta}} = \sqrt{U^2 + \left(\frac{\text{recupero}\% \cdot \text{concentrazione}}{100} \right)^2} \quad \text{equazione n. 3}$$

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03 2017
		Pag 8 di 14

in cui:

$U_{corretta}$ = incertezza corretta con il valore della tolleranza del recupero (nell'esempio citato tolleranza 70% - 130% per cui recupero = $\pm 30\%$), da usare per la verifica dei dati di cui all'equazione n. 1.

4.2.4 Verifica dell'omogeneità del campione

Nel caso di matrici complesse come i suoli, uno dei fattori che maggiormente inficia la validazione dei dati è rappresentato dalla disomogeneità dei campioni prelevati. In particolare sarà necessario, nel caso di dati non altrimenti validabili, valutare anche l'omogeneità del campione, utilizzando come primo tracciante la percentuale dello scheletro. Tale determinazione deve essere sempre eseguita sui campioni prelevati in base al D.Lgs. 152/06 in quanto i risultati della prova analitica sono ottenuti sul materiale secco passante a 2 mm, ma devono essere ricalcolati con riferimento allo scheletro (costituito dalla frazione tra 2 mm e 2 cm). Si sottolinea che, sebbene dal punto di vista analitico, operare su frazioni più omogenee garantirebbe una migliore precisione nel confronto dei risultati di prove replicate, le prove dovranno essere effettuate sulla frazione a 2 mm in quanto trattasi di requisito imposto dalla normativa cogente. Si raccomanda pertanto di attenersi a tale specifica in quanto che, in caso contrario, sarebbe compromesso già a monte l'esito del confronto. Pertanto, al fine di tenere conto della variabilità tra il campione analizzato da L-ARPAB e quello analizzato da LAB, la verifica della congruenza tra i dati sarà effettuata mediante l'equazione n. 4.


$$E_n = \frac{|C_{L-ARPAB} - C_{LAB}|}{\sqrt{(U_{L-ARPAB}^2 + U_{LAB}^2)} \cdot a} \leq 1 \quad \text{equazione n.4}$$

Dove

$$a = (100 + s) / 100$$

S = differenza tra le percentuali di scheletro ottenute dai due laboratori L-ARPAB e LAB

Nel caso di manifesta disomogeneità tra i campioni (percentuali di scheletro differenti in valore assoluto più del 50% a meno di particolari deroghe approvate specificatamente dalle autorità competenti prima dell'avvio delle attività analitiche, i campioni saranno considerati non confrontabili e verrà considerata l'opportunità di eseguire analisi in contraddittorio sulla terza aliquota. La determinazione dello scheletro diventa quindi un parametro preliminare all'attività di confronto per la validazione dei dati.

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29.03.2017
		Pag 9 di 14

4.2.5 Definizione dei criteri per la validazione dei dati

Si precisa che i parametri significativi per il sito in questione sono definiti dalle Autorità competenti, il presente documento si limita al processo di validazione dei dati analitici la cui significatività è valutata dalle autorità preposte allo scopo.

Il confronto tra i dati prodotti da L-ARPAB e LAB si conclude positivamente nei seguenti casi:

- per i parametri i cui i risultati analitici siano inferiori al limite di quantificazione (LOQ) o inferiori al 10% del limite di legge (nell'eventualità in cui uno dei due laboratori restituisse un dato inferiore al LOQ e l'altro maggiore di LOQ, il confronto tra i dati sarà effettuato ponendo il dato $<LOQ = LOQ/2$;
- per i parametri con risultati analitici compresi tra il 10% e l'80% del limite di legge se almeno il 70% dei confronti presenta un $En \leq 1$ per i parametri significativi e almeno il 50% dei confronti presenta un $En \leq 1$ per i parametri non significativi;
- per i parametri con risultati analitici superiori all'80% del limite di legge se il 95% dei confronti presenta un $En \leq 1$.

A titolo di esempio, in riferimento ad un numero di campioni da sottoporre a confronto pari a 5 e relativamente al caso b), la validazione si considererà con esito positivo nel caso in cui, 4 campioni su 5 (condizione del 70% per i parametri significativi) e 3 campioni su 5 (condizione del 50% per i parametri non significativi) si verificherà la condizione $En \leq 1$.

Nel caso invece di campioni da sottoporre a confronto pari a 10 e relativamente al caso c), se la condizione $En \leq 1$ sarà verificata su almeno 9 campioni su 10, la validazione avrà esito positivo.


Qualora si evidenziassero scostamenti significativi tra L-ARPAB e LAB, occorrerà individuare la criticità che causa tali discrepanze secondo le modalità indicate al paragrafo 4.1.3, la relativa azione per eliminare tale causa e quindi il laboratorio i cui valori potranno essere assunti a riferimento per la successiva ipotesi di correlazione, secondo quanto riportato al punto 4.3.

4.3 Azioni da intraprendere in caso di validazione con esito negativo

Se dal confronto tra i dati si evidenziasse uno scostamento significativo tra ARPA e LAB, dopo avere individuato le criticità che hanno causato tali discrepanze, si valuterà la possibilità di portare comunque a conclusione il procedimento di validazione dei dati, mediante una correzione degli stessi elaborata sulla base di un modello di correlazione del tipo:

$$LAB = \beta_0 + \beta_1 \cdot L-ARPAB$$

equazione n. 5

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29.03.2017
		Pag. 10 di 14

da elaborare per ogni parametro e per ogni singola area in studio. La scelta del modello di correlazione è determinante in quanto consente (una volta fissati i criteri di accettabilità) di concludere il procedimento di caratterizzazione mediante l'individuazione di un adeguato fattore correttivo, da applicare a tutti i risultati relativi a quel particolare parametro in quel determinato sito.

La stima del modello di correlazione effettuata attraverso il metodo dei minimi quadrati ordinari assume che i valori della variabile X non siano affetti (in modo rilevante) da incertezze di misura. Se ciò non accade, ovvero di fatto sono disponibili soltanto delle misurazioni influenzate da incertezze rilevanti, il metodo dei minimi quadrati porta a delle stime tanto più distorte quanto più rilevante è la variabilità dei valori di X. Pertanto si è deciso di applicare un modello basato sulle minime distanze ortogonali (TLS), utilizzato per stimare correlazioni con componente stocastica in entrambe le variabili.

Se la risposta tra L-ARPAB e LAB fosse omogenea in termini di precisione e non affetta da scostamenti di natura sistematica dovrebbe aversi:

$$a) H_0: \beta_0 = 0$$

$$b) H_0: \beta_1 = 1$$

Scostamenti dall'ipotesi a) sono indice di variabilità di natura sistematica costante, scostamenti dall'ipotesi b) indicano una variabilità proporzionale alla concentrazione.

Ciò premesso, verificato che i dati siano significativamente correlati e assunte le ipotesi a) e b) come ipotesi nulla (H_0), ovvero come quelle ipotesi valide fino a prova contraria, dall'analisi dei dati si valuterà se, e con che probabilità, è necessario rigettare le ipotesi H_0 .

La conferma delle ipotesi H_0 , dal punto di vista statistico, si traduce nell'assumere che tra i dati di LAB e di L-ARPAB non esistano differenze significative, ovvero che i dati di LAB sono validabili.

Viceversa l'evidenza:

$$c) \beta_0 \neq 0$$

e/o

$$d) \beta_1 \neq 1$$


è indice di differenza significativa fra i dati di LAB e quelli di L-ARPAB. In tali casi, verificata la significatività della correlazione, è possibile adattare i dati non accurati a quelli accurati e concludere il procedimento.

Nell'ipotesi in cui, ad esempio, si dimostrasse che i dati accurati fossero quelli di L-ARPAB, il ricalcolo dei dati di LAB ($LAB_{RICALCOLATO}$) sarebbe effettuato sulla base della seguente equazione:

$$LAB_{RICALCOLATO} = \frac{LAB - \beta_0}{\beta_1} \quad \text{equazione n. 6}$$

In tal caso i dati da correggere saranno soltanto quelli per i quali è stato evidenziato il mancato rispetto dei criteri di accettabilità di cui al punto 5.2 del presente documento.

Al fine di valutare la significatività delle ipotesi e l'evidenza di correlazione, si utilizza il p-value, che rappresenta la probabilità di evidenza contro l'ipotesi nulla (H_0), cioè la

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03 2017
		Pag. 11 di 14

probabilità che la differenza tra la stima e ciò che è ipotizzato sotto H_0 sia dovuta al caso. Partendo dall'ipotesi in cui non ci fosse differenza significativa tra i dati di L-ARPAB ed i dati di LAB, l'ipotesi nulla sarebbe $H_0: \beta_1=1$.


Se tale ipotesi (valutata assumendo il 5% come valore di rischio per l'errore di prima specie, cioè l'errore che si commette nel rigettare l'ipotesi nulla quando in effetti è vera) non fosse verificata, ovvero se i dati non potessero essere validabili, si verifica la correlazione tra dati L-ARPAB e LAB. La verifica dell'esistenza di correlazione è effettuata mediante il calcolo del p-value con un livello di significatività del 1%. È stato scelto un livello di significatività così elevato per procedere alla correzione dei dati mediante l'equazione n. 6 soltanto in presenza di una forte correlazione L-ARPAB + LAB (Relativamente all'accettabilità della correlazione si precisa che l'ipotesi nulla H_0 è che il coefficiente di correlazione ρ sia pari a 0. Pertanto la LG dichiara la presenza di correlazione soltanto con un indizio forte (p-value <0.01). Diminuire il p-value significa infatti diminuire il rischio di falso positivo (presenza di correlazione quanto in effetti non c'è).

L'elaborazione dei dati è effettuata mediante apposito foglio di calcolo allegato alla presente istruzione operativa (allegato n. 3).

Nell'ipotesi in cui non fosse possibile elaborare un modello di correlazione con il presupposto di affidabilità statistica sopra descritto, i risultati sarebbero classificati come definitivamente non validabili e potrebbe essere proposta la ripetizione dell'analisi di tutti i campioni per il parametro non validato, dopo avere effettuato l'analisi delle cause della discrepanza ed individuato la non conformità che ha generato la mancata corrispondenza tra i risultati

5. RESPONSABILITÀ

Attività	Responsabile
Confronto preliminare	Ufficio responsabile delle attività di caratterizzazione / bonifica
Verifica competenza tecnica del LAB	Laboratorio ARPAB
Confronto con LAB in caso scostamento significativo tra i risultati e analisi delle cause	Laboratorio ARPAB
Valutazione dei risultati e relazione conclusiva	Ufficio responsabile delle attività di caratterizzazione / bonifica
Azioni a seguire la validazione con esito negativo	Ufficio responsabile delle attività di caratterizzazione / bonifica

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29.03 2017
		Pag. 12 di 14

6. ALLEGATI

- 6.1. Allegato 1: Verbale di incontro preliminare;
- 6.2. Allegato 2: Foglio di confronto dei dati del Laboratorio di ARPAB e del laboratorio diparte;
- 6.3. Allegato 3: Foglio di ricalcolo dati;
- 6.4. Allegato 4: Relazione conclusiva rispetto alle attività di caratterizzazione.



VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI

IO-03

Rev. 0 del
29 03 2017


Pag. 13 di 14

APPENDICE A – Esempio di accorpamento delle prove in sub discipline

Matrice	Disciplina	Subdisciplina	Misurando	Metodo di prova	Gruppi
Fanghi	Chimica organica	GC-MS	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA): Acenafteina, ...	EPA 3545A 2007 + CNR IRSA 25 a Q 64 Vol 3 1998	A
Fanghi	Chimica organica	HRGC-HRMS	Dibenzodioxina (PCDD) e Dibenzofurani (PCDF): ...	EPA 1613B 1994	B
Fanghi e sedimenti	Chimica organica	GC-MS	Composti Aromatici: Benzene, Stirene, ...	EPA 5035 + EPA 8260C	C
Terreni	Chimica organica	GC-MS	Nitrobenzeni (non volatili): 1,2-Dinitrobenzene, ...	EPA 3550B + EPA 3640A + EPA 8270D	C
Terreni	Chimica organica	GC-MS	Clorobenzeni (non volatili): 1,2,3,4-Tetraclorobenzeni, ...	EPA 3550B + EPA 3640A + EPA 8270D	C
Terreni	Chimica organica	GC-MS	Fitofarmaci: Aldrin, Aldrin, ...	EPA 3550B + EPA 3640A + EPA 8270D	C
Terreni	Chimica organica	GC-MS	Policlorobifenili (PCB): PCB-28, PCB-52, ...	EPA 3545A 2007 + EPA 8270C	C
Terreni	Chimica organica	GC-MS	Esteri acido ftalico: Dimetilftalato, Dietilftalato, ...	EPA 3545A 2007 + EPA 8270C	C
Terreni	Chimica organica	HPLC	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA): Acenafteina, ...	EPA 8310 1988 + ISO 13877 1998	D
Terreni	Chimica organica	HPLC	Fenoli: Metilfenolo (o, m, p), Fenolo, ...	CNR IRSA 19 A Q 64 Vol 3 1993	D
Fanghi e sedimenti	Chimica organica	HRGC-HRMS	Policlorobifenili (PCB): PCB-28, PCB-52, ...	EPA 1668A 1999	E
Terreni	Chimica organica	PT GC-MS	Composti alifatici clorurati: Tribromometano, ...	EPA 5035 + EPA 8260C	E
Terreni	Chimica organica	PT GC-MS	Nitrobenzeni (volatili): Nitrobenzene, ...	EPA 5035 + EPA 8260C	E
Terreni	Chimica organica	PT GC-MS	Clorobenzeni (volatili): Monoclorobenzene, ...	EPA 5035 + EPA 8260C	E
Terreni	Chimica organica	PT GC-MS	Idrocarburi C<=12	EPA 5035 + EPA 8260C	E
Fanghi e sedimenti	Chimica inorganica	CI	Fluoruri solubili in acqua	CNR IRSA 14 Q 64 Vol 3 1996 + APAT CNR IRSA 4020 Mar 29 2003	F
Fanghi e sedimenti	Chimica organica	GC-FID	Idrocarburi C>12	ISO 18703:2004(E)	G
Fanghi e sedimenti	Chimica inorganica	ICP-OES	Metalli: Antimonio, Arsenico, Bario, ...	DM 13/9/99 GU n° 248 21/10/99 + EPA 6010C 2007	H

Criteri utilizzati per l'accorpamento delle prove nell'esempio sopra riportato

MATRICE	DISCIPLINE	SUB-DISCIPLINE
acque	chimica inorganica	gravimetria
alimenti	chimica organica	volumetria
aria	microbiologia	spettrofotometria UV VIS
fanghi	biologia ambientale	AA
risulti	...	ICP
compost	...	GC
fanghi e sedimenti	...	GC MS
...	...	PT GC MS
...	...	HRGC HRMS
...	...	crromatografia ionica

	VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI NEL PROCESSO DI VALIDAZIONE DEI DATI PRODOTTI DA LABORATORI TERZI	IO-03
		Rev. 0 del 29 03 2017
		Pag 14 di 14

APPENDICE B – Valutazione delle prestazioni dei laboratori mediante Materiali di Riferimento

Si eseguono n repliche indipendenti (almeno 6, preferibilmente 10) sul materiale di riferimento (MR).

- La precisione è accettabile se viene rispettato il limite di ripetibilità prefissato dal laboratorio
- L'esattezza è accettabile se è rispettato il seguente criterio:

$$\frac{|\bar{x} - x_{MR}|}{\sqrt{\left(\frac{s_r^2}{n}\right) + s_{MR}^2 + s_L^2}} \leq t \quad \text{relazione 1}$$

dove:

\bar{x} = media delle n repliche

x_{MR} = valore di riferimento

s_r = scarto tipo di ripetibilità stretta delle n repliche

s_{MR} = incertezza tipo del valore del MR, espressa come scarto tipo

s_L = scarto tipo interlaboratorio caratteristico del metodo utilizzato

t = variabile di Student per confidenza al 95%

Si distinguono i seguenti casi:

- il metodo di prova utilizzato è un metodo normalizzato validato attraverso studi collaborativi e di cui è nota s_L . Nella relazione (1) si pone $t = 2$. Se s_{MR} non è conosciuto si pone $s_{MR} = 0$
- il MR utilizzato è un Materiale di Riferimento Certificato il cui valore x_{MR} è stato stabilito attraverso studi interlaboratorio di certificazione e il certificato riporta lo scarto tipo interlaboratorio σ_L e l'incertezza del valore (da cui si ricava lo scarto tipo s_{MR}). Nella relazione (1) si pone: $s_L = \sigma_L$ e $t = 2$.
- in tutti gli altri casi nella relazione (1) si pone: $s_{MR} = 0$ se sconosciuto; $s_L = s_{int}$ (scarto tipo di ripetibilità intermedia del laboratorio) e t assume il valore previsto per $v = n - 1$ gradi di libertà.

Riferimenti:

- ISO GUIDE 33:2000 - "Uses of certified reference materials"
- UNICHIM, Manuale 197 - punto 5.3.2 - "Guida alla scelta e all'uso dei materiali di riferimento" (2003)

VERBALE DI INCONTRO PRELIMINARE

Luogo:
Data:
Riferimento normativo:
Laboratorio di parte:

Partecipanti

ARPAB / Laboratorio di parte	Nome	Funzione	Presente	Contattato via mail
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Informazioni generali

Il Laboratorio di parte ha avuto le procedure di campionamento di ARPAB: ☐ SI ☐ NO

Sono necessarie prescrizioni per la conservazione dei campioni: ☐ SI ☐ NO

(specificare quanto concordato)

Sono necessarie prescrizioni per il pretrattamento dei campioni: ☐ SI ☐ NO

(specificare quanto concordato)

Numero di campioni che dovranno essere analizzati:

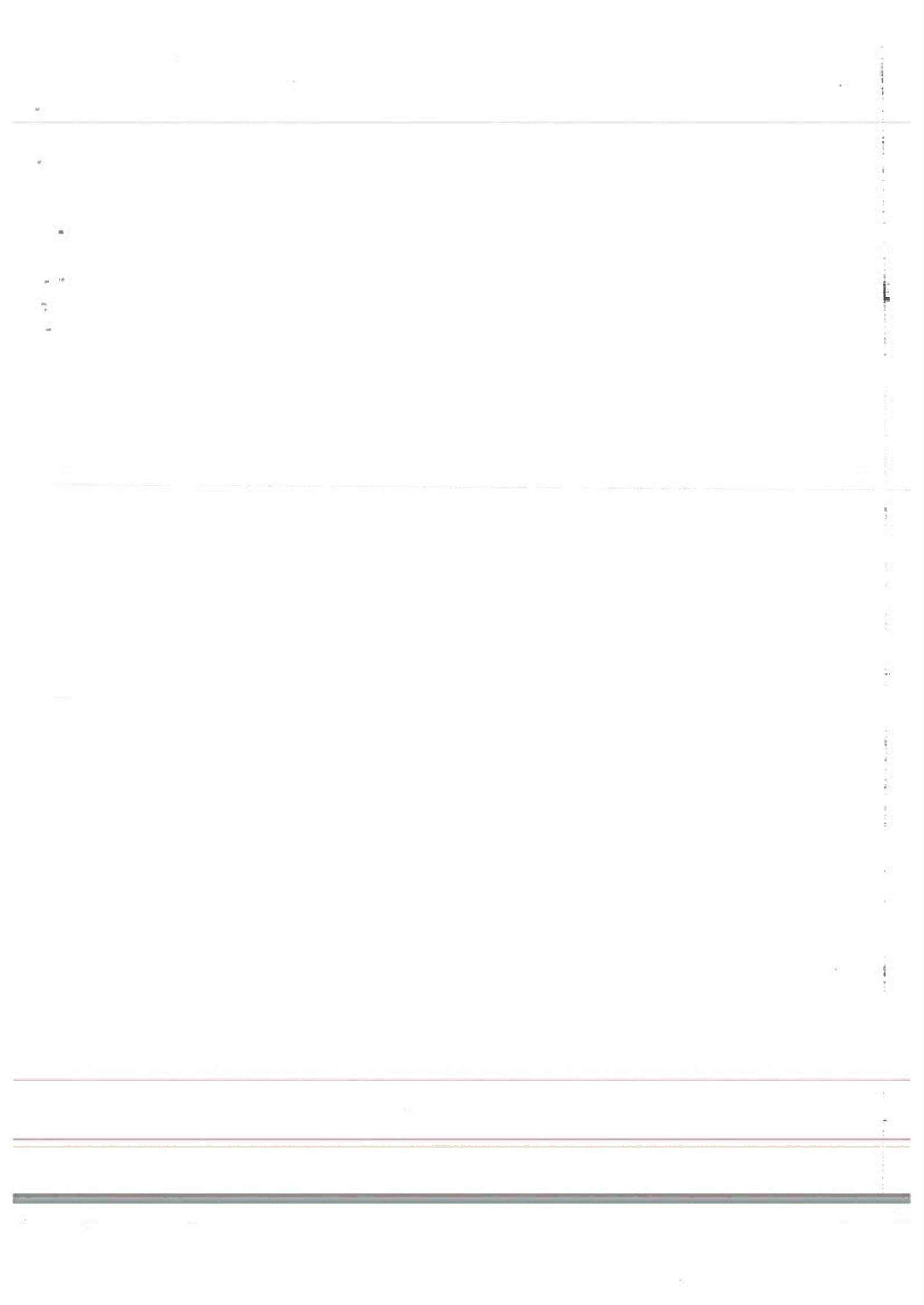
Numero di campioni da sottoporre a confronto:



Allegato 1 – IO-03 rev. 0

[illegible]

Allegato 1 – IO-03 rev. 0



Eventuali note in merito agli esiti dei PT:

In base alle informazioni raccolte il Laboratorio di parte è classificato di livello:

- ☐ Laboratorio accreditato per tutti i parametri critici (significativi) o non accreditato ma con evidenze di partecipazione con esito positivo a PT per detti parametri
- ☐ Laboratorio non accreditato e senza evidenze di partecipazione con esito positivo a PT per i parametri critici (significativi)

Si decide pertanto di ☐ attivare ☐ non attivare la procedura di intercalibrazione preventiva su materiali di riferimento sui seguenti parametri:

Ulteriori Informazioni

Modalità di raccolta e trasmissione dati:

Tempi previsti per la trasmissione dati:

I criteri concordati per l'accettabilità delle differenze riscontrate nell'ambito delle prove in doppio sono quelli espressi nell'Istruzione Operativa IO-03 fornita al Laboratorio. Eventuali note in merito:

Azioni da intraprendere in caso di differenze significative tra i risultati analitici nell'ambito delle prove in doppio:

Allegati:

Nome

Firma

Nome

Firma

Parametro	Alluminio
unità di misura	mg/kg

Inserimento dati				Risultati
ID	campione	Dati corrotti (X)	Dati da correggere (Y)	Dati (Y) ricalcolati
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38				
39				
40				
41				
42				
43				
44				
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				
56				
57				
58				
59				
60				
61				
62				
63				
64				
65				
66				
67				

β_1	=			
β_0	=			
$lc \beta_1$	da		a	
$lc \beta_0$	da		a	
$r(X,Y)$	=			

test ipotesi su β_1 (α)=				
$F(1;N-2)$	=			
p-valore	=			
risultato test	=			

t				
$t(0,95;N-2)$	=			
H_0	=			
p-valore	=			
risultato test	=			



Parametro	Alluminio
unità di misura	mg/kg

ID	campione	a corregge (Y)	riccalcolati
1	a	0,01	-40614,92
2	b		
3	c		
4	...		
5	...		
6	...		
7	...		
8	...		
9	...		
10	...		
11	...		
12	...		
13	...		
14	...		
15	...		
16	...		
17	...		
18	...		
19	...		
20	...		
21	...		
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			
36			

Relazione conclusiva rispetto alle attività di caratterizzazione

Informazioni generali	
Sito di indagine:	
Comune di	
Piano di caratterizzazione presentato da	
Protocollo in ingresso n.	del
approvato dalla conferenza di servizi del giorno	
convocata da	

Campionamento
Le modalità di indagine e campionamento, oggetto di verifiche sul campo da parte di ARPAB nei sopralluoghi effettuati nelle date sono risultate conformi a quanto riportato nelle istruzioni operative fornite
Eventuali scostamenti /criticità riscontrate:

Analisi		
Laboratorio a cui sono state affidate le analisi:		
Numero di campioni di terreno analizzati:	di cui	In doppio con ARPAB
Numero di campioni di acque sotterranee analizzati:	di cui	In doppio con ARPAB
Numero di campioni di:	di cui	In doppio con ARPAB
Numero di campioni di	di cui	In doppio con ARPAB
Valori di concentrazione soglia di contaminazione (CSC) applicati per i campioni di terreno::		
<input type="checkbox"/> Colonna A Tabella 1 dell'Al. 5 del D Lgs 152/2006		
<input type="checkbox"/> Colonna B Tabella 1 dell'Al. 5 del D Lgs 152/2006		
Come concordato nell'incontro preliminare svoltosi in data		
<input type="checkbox"/> non è stata effettuata un'intercalibrazione tra Laboratorio di parte e ARPAB		
<input type="checkbox"/> è stata effettuata un'intercalibrazione tra Laboratorio di parte e ARPAB sui seguenti parametri:		
conclusa con esito <input type="checkbox"/> positivo <input type="checkbox"/> negativo		
Eventuali note sugli esiti dell'intercalibrazione:		

Documentazione fornita dal Laboratorio di parte:

•	redatta in data	acquisita in data
•	redatta in data	acquisita in data
•	redatta in data	acquisita in data
•	redatta in data	acquisita in data

Considerazioni conclusive in merito alla caratterizzazione effettuata

A seguito di quanto sopra esposto, la caratterizzazione viene ritenuta


- ☐ VALIDA
- ☐ NON VALIDA
- ☐ Da sottoporre a valutazione conclusiva in sede di conferenza di servizi

Allegati

- Verbali di acquisizione campioni e accertamento
- Rapporti di prova ARPAB
- Tabelle dati terreni
- Tabelle dati acque sotterranee
-

Nome, funzione e firma di chi emette la relazione



	ISTRUZIONE OPERATIVA	IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni	Rev. 0 del 30.03.17
		Pag. 1 di 17

COPIA CONTROLLATA

NO ☒

SI ☐


COPIA N°.....

DATA ENTRATA IN VIGORE

FIRMA.....

NOMINATIVO DESTINATARIO

0	30.03.17	Prima stesura	Annarita Sabia	Bruno Bove	Bruno Bove
REV	DATA	MOTIVAZIONE	STESURA	VERIFICA	APPROVAZIONE

	ISTRUZIONE OPERATIVA	IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni	Rev. 0 del 30.03.17
		Pag. 2 di 17

INDICE

1. INTRODUZIONE

2. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

3. RIFERIMENTI

4. DEFINIZIONI

5. MODALITÀ

5.1 Considerazioni generali

5.2 Campionamento di acque

5.3 Campionamento di terreni e sedimenti

5.3.1 Campionamento di terreni e sedimenti per la ricerca di composti non volatili

5.3.2 Campionamento di terreni e sedimenti per la ricerca di composti volatili

5.4 Campionamento di rifiuti

6. RESPONSABILITÀ


7. TABELLE

Tabella 1 – Istruzioni per il campionamento di acque

Tabella 2 – Istruzioni per il campionamento di terreni e sedimenti

Tabella 3 – Istruzioni per il campionamento di rifiuti solidi

Tabella 4 – Istruzioni per il campionamento di rifiuti liquidi

	ISTRUZIONE OPERATIVA	IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni	Rev. 0 del 30.03.17
		Pag. 3 di 17

1. INTRODUZIONE

Il campionamento può definirsi come una procedura secondo cui viene prelevata una parte di una sostanza, materiale o prodotto, per fornire un campione per il quale le proprietà misurate rappresentino, entro un limite accettabile noto, le stesse proprietà nella massa di origine. Il fine ultimo del campionamento è quello di consentire la raccolta di porzioni rappresentative della matrice che si vuole sottoporre ad analisi.

Il campionamento costituisce la prima fase di ogni processo analitico che porterà a risultati la cui qualità è strettamente correlata a quella del campione prelevato. Per tale motivo, il campionamento è una fase estremamente complessa e delicata che condiziona i risultati di tutte le operazioni successive e che, di conseguenza, incide in misura non trascurabile sull'incertezza totale del risultato dell'analisi.

I requisiti fondamentali del campione sono la **rappresentatività** e l'**idoneità tecnica**.

2. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Premesso che la definizione delle procedure e dei piani di campionamento compete a chi organizza i campionamenti stessi (uffici ARPAB preposti oppure uffici o enti esterni all'Agenzia), spetta al laboratorio fornire le istruzioni per ottenere campioni tecnicamente idonei, in linea con quanto stabilito dalle procedure tecniche di campionamento descritte o richiamate dai metodi di prova applicati.


La presente istruzione operativa descrive le modalità di campionamento (tipo di contenitori, pretrattamento, stabilizzazione e conservazione) e si applica al campionamento di acque destinate al consumo umano, acque di interesse sanitario, acque superficiali, acque sotterranee, acque reflue, acque di processo, terreni, sedimenti e rifiuti, limitatamente alla determinazione dei parametri chimici.

3. RIFERIMENTI

- APAT CNR IRSA 1030 Man 29 2003;
- EPA SW 846 – Capitoli 3 e 4;
- Guida Tecnica sui metodi di analisi dei suoli contaminati di APAT, 2003;
- Manuale ISPRA 123/15;
- UNI 10802.

4. DEFINIZIONI

- **Campione:** porzione di matrice opportunamente prelevata per stabilirne le caratteristiche chimico-fisiche
- **Aliquota:** porzione rappresentativa del campione prelevato.

	ISTRUZIONE OPERATIVA	IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni	Rev. 0 del 30.03.17
		Pag. 4 di 17

5. MODALITÀ

5.1 Considerazioni generali


Il campionamento deve essere realizzato adottando modalità tecniche tali da consentire e garantire la correttezza delle analisi cui il campione deve essere sottoposto, a tale scopo sarà necessario:

- utilizzare attrezzature e recipienti idonei sia rispetto alla "pulizia" sia rispetto al materiale di cui sono costituiti, in funzione del tipo di analisi cui il campione è destinato;
- predisporre contenitori idonei in funzione delle necessità e delle analisi specifiche da effettuare per ciascun punto di prelievo e le relative etichette per il campionamento
- verificare l'efficienza degli strumenti destinati alle determinazioni in campo effettuando, laddove necessario, la manutenzione e la taratura degli stessi secondo le istruzioni operative specifiche o, in assenza di queste, secondo il manuale del costruttore;
- adottare procedure idonee a garantire l'effettivo recupero delle sostanze da ricercare in rapporto alle loro caratteristiche di volatilità, labilità chimica o termica. Da qui la necessità di utilizzare alcuni reagenti stabilizzanti, non lasciare spazi di testa (volumi vuoti) nel caso di sostanze volatili che tendono ad evaporare accumulandosi nello spazio di testa;

È altrettanto importante adoperare delle procedure di controllo qualità della fase di campionamento, consistenti essenzialmente nell'adozione di sistemi atti a dimostrare l'inalterabilità degli analiti presenti nel campione e l'assenza di contaminazioni esterne. Le principali modalità di controllo qualità del campionamento, descritte nel seguito, sono costituite da:

- aggiunta di surrogati;
- prelievo di bianchi di campo;
- prelievo di bianchi ambientali (indicato per analisi di sostanze volatili);
- prelievo di duplicati di campo.

I surrogati sono composti chimici (generalmente sostanze deuterate, fluorurate o con carbonio marcato) con proprietà chimico-fisiche analoghe a quelle degli analiti da determinare, ma assenti nei campioni oggetto di analisi. Essi possono essere aggiunti al campione nella fase di prelievo, per verificare la correttezza delle fasi successive di trattamento, conservazione e trasporto. I limiti di controllo, se non sono riportati all'interno

	ISTRUZIONE OPERATIVA	IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni	Rev. 0 del 30.03.17
		Pag. 5 di 17

di ciascun metodo di prova, possono essere definiti dal laboratorio mediante prove ripetute (ad es. intervallo di recupero percentuale accettabile del surrogato). Se il recupero di un surrogato è fuori rispetto ai limiti di controllo occorre ripetere il campionamento e l'analisi. I surrogati sono principalmente utilizzati nei metodi per la determinazione di sostanze organiche volatili, al fine di mantenere sotto controllo eventuali perdite o degradazioni.

I bianchi di di campo sono campioni costituiti da una matrice pulita (acqua grado reagente per matrici acquose, sabbia di Ottawa o niente per matrici solide) non contenente gli analiti da ricercare, versata o raccolta con idonei strumenti negli stessi contenitori utilizzati per i campioni e sottoposta agli stessi trattamenti e procedure di stabilizzazione adoperati per i campioni, in funzione dei parametri da ricercare. I bianchi di campo sono usati per valutare l'efficacia delle procedure di decontaminazione dell'equipaggiamento usato per il campionamento (apparecchiature e contenitori) e l'eventuale contaminazione dei reattivi utilizzati per la stabilizzazione di campioni.

Quando un analita è rilevato nel bianco di campo in concentrazioni non trascurabili deve essere applicata una appropriata segnalazione (Flag) a tutti i risultati dei campioni raccolti con l'equipaggiamento o stabilizzati con i reattivi contaminati.


Il bianco ambientale è un campione costituito da una matrice pulita (acqua grado reagente per matrici acquose, sabbia di Ottawa o niente per matrici solide) esente da sostanze organiche, travasata in vial di campionamento per composti organici volatili nel punto di campionamento (nelle vicinanze dei campionamenti associati). Esso è manipolato come un campione ambientale e trasportato al laboratorio per l'analisi. I bianchi ambientali sono utilizzati soltanto per le analisi di composti volatili, al fine di valutare la potenziale introduzione di contaminanti ambientali nei campioni durante le operazioni di campionamento.

Un duplicato di campo è un secondo campione raccolto nello stesso punto di prelievo del campione originale. I duplicati di campo sono prelevati simultaneamente o in sequenza, usando le stesse tecniche di recupero, e trattandoli in maniera identica durante il deposito, il trasporto e l'analisi. Essi dovrebbero rappresentare almeno il 10 % del campionamento totale. Ai contenitori dei campioni sono assegnati numeri d'identificazione in campo, tali che non possono essere identificati come duplicati di campioni dal personale del laboratorio che compie l'analisi (blind duplicate). I risultati dei duplicati di campo sono utilizzati per stimare la precisione totale del metodo analitico (inclusendo la precisione connessa con il campionamento). Le postazioni specifiche per la raccolta dei duplicati di campo sono definite prima dell'inizio del prelievo.

I campionamenti dovrebbero iniziare dai punti "più puliti", procedendo verso quelli sempre più contaminati, per limitare eventuali fenomeni di contaminazione incrociata.

Prima di aprire i contenitori è necessario verificare l'assenza di potenziali sorgenti di contaminazione nell'area. In ogni caso i campioni dovranno essere posti, direttamente in campo, in contenitori specifici con riferimento ai diversi parametri oggetto di analisi.

Al termine delle operazioni di prelievo, tutti i contenitori vanno etichettati al fine di renderli chiaramente identificabili e riconducibili ai documenti di accompagnamento.

	ISTRUZIONE OPERATIVA	IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni	Rev. 0 del 30.03.17
		Pag. 6 di 17

In fase di trasporto i campioni devono essere posti all'interno di opportuni contenitori che ne garantiscano la corretta conservazione e devono essere adottati opportuni accorgimenti per ridurre al minimo le possibili alterazioni, anche in funzione dei parametri da determinare, salvaguardando la rappresentatività dei campioni. Nel caso siano da determinare analiti facilmente degradabili o composti volatili, si dovrà procedere alla conservazione dei campioni stessi in ambiente refrigerato e/o all'aggiunta di sostanze stabilizzanti che non interferiscano con le analisi.

I campioni destinati alle verifiche analitiche di ARPAB, ove sia previsto il diritto alla difesa, devono essere sigillati.

I campioni devono essere consegnati al laboratorio accompagnati da modulo di consegna campioni ed eventualmente da verbale di prelievo, come previsto dalla procedura "PG03 - Gestione Campioni".

5.2 Campionamento di acque

Nel caso di campionamento di acque, prima di procedere alla raccolta dei campioni, ogni contenitore, ad eccezione di quelli destinati alle analisi batteriologiche e di quelli contenenti soluzioni stabilizzanti, deve essere avvinato almeno 2-3 volte con la stessa acqua che si intende prelevare. Se è prevista la filtrazione del campione, va avvinato anche il filtro.


Almeno per tutte le aliquote che sono state pretrattate (es. filtrate) e/o stabilizzate con aggiunta di reattivi, va consegnato al laboratorio un bianco di campo costituito da acqua ultrapura che ha subito lo stesso trattamento e/o stabilizzazione del campione, nelle stesse condizioni.

Per la tipologia dei contenitori, la stabilizzazione o il pretrattamento degli stessi, le condizioni di refrigerazione e le tempistiche di consegna al laboratorio, si veda la Tabella 1 riportata di seguito.

5.3 Campionamento di terreni e sedimenti

Durante le operazioni di campionamento i funzionari ARPAB devono verificare il rispetto delle specifiche tecniche ed operative (modalità di esecuzione dei sondaggi, ubicazione dei punti di campionamento, numero e tipo di campioni, sostanze da ricercare, modalità di identificazione, conservazione e trasporto dei campioni ecc.) previste dai piani di campionamento.

Almeno per tutte le aliquote di campione che sono state stabilizzate con aggiunta di reattivi, va consegnato al laboratorio un bianco costituito da contenitore analogo a quello contenente il campione a cui sia stato aggiunto il solo stabilizzante.

	ISTRUZIONE OPERATIVA	IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni	Rev. 0 del 30.03.17
		Pag. 7 di 17

5.3.1 Campionamento di terreni e sedimenti per la ricerca di composti non volatili

Nel caso di campionamenti per la ricerca di composti non volatili (metalli, idrocarburi pesanti, ecc.), il materiale estratto deve essere preventivamente privato della frazione grossolana maggiore di 2 cm. La formazione del campione deve avvenire su un telo di materiale impermeabile (polietilene) o in una vaschetta in polietilene o altra analoga soluzione, tale da garantire condizioni idonee ad evitare eventuali variazioni delle caratteristiche del materiale prelevato e possibili contaminazioni dello stesso. Le operazioni di formazione del campione devono essere eseguite con strumenti decontaminati e possibilmente non verniciati.

Una volta prelevato il campione, per prima cosa si deve procedere alla omogeneizzazione dello stesso, attraverso l'utilizzo dei metodi di miscelazione e quartatura, per garantire la rappresentatività del campione estratto, sempre e solo nel caso di ricerca di composti non volatili. Quindi si procede alla formazione delle aliquote di terreno previste per sostanze non volatili.

Ogni aliquota deve essere posta in un contenitore pulito e decontaminato avendo cura di distribuire in modo omogeneo e sistematico il terreno in tutti i contenitori. Questi ultimi devono essere completamente riempiti, chiusi ermeticamente, etichettati ed eventualmente sigillati al fine di evitare che possano essere manomessi successivamente alla loro formazione. Si devono impiegare contenitori con tappo a tenuta, in vetro o in polietilene, a seconda della natura degli inquinanti da ricercare in modo da garantire la minore interazione tra gli analiti e le pareti del contenitore.


Nel passaggio tra la formazione di un campione e quello successivo è raccomandata un'approfondita pulizia delle strumentazioni e dell'equipaggiamento utilizzato dagli operatori al fine di evitare un'eventuale contaminazione indotta del campione.

Per la tipologia dei contenitori, la stabilizzazione o il pretrattamento degli stessi, le condizioni di refrigerazione e le tempistiche di consegna al laboratorio, si veda la Tabella 2 riportata di seguito

5.3.2 Campionamento terreni per la ricerca di composti volatili

Nel caso in cui il campionamento sia finalizzato alla determinazione di composti volatili (idrocarburi leggeri $C \leq 12$, idrocarburi aromatici, idrocarburi alifatici clorurati e alogenati ecc.) il prelievo va eseguito in modo puntuale, senza setacciatura né omogeneizzazione o miscelazione, immediatamente dopo l'estrazione del terreno dal carotiere o direttamente dalla benna dell'escavatore. Tale operazione risulta indispensabile per non disperdere il contaminante che renderebbe il campione poco rappresentativo.

La raccolta del campione deve essere effettuata mediante mini carotatore manuale o mediante paletta/spatola in acciaio inox non verniciata opportunamente decontaminata. Le porzioni di materiali solidi, selezionando casualmente alcune aliquote su tutta la lunghezza della colonna da campionare, dovranno essere immediatamente inseriti in contenitori idonei, con tappo a tenuta e sigillati immediatamente, secondo le modalità preventivamente concordate con il laboratorio.

	ISTRUZIONE OPERATIVA	IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni	Rev. 0 del 30.03.17
		Pag. 8 di 17

Va prelevata sempre un'aliquota per la determinazione dell'umidità se è prevista la ricerca di composti volatili (Idrocarburi Leggeri $C \leq 12$, Composti organici clorurati, Composti organici alogenati, Composti organici aromatici, MTBE).

Per la tipologia dei contenitori, la stabilizzazione o il pretrattamento degli stessi, le condizioni di refrigerazione e le tempistiche di consegna al laboratorio, si veda la Tabella 2 riportata di seguito.

5.4 Campionamento di rifiuti

Le apparecchiature utilizzate per tutta la catena di campionamento, così come stabilita dal piano di campionamento, devono essere realizzate in materiali chimicamente inerti nei confronti del rifiuto che deve essere campionato e/o non produrre contaminazioni accidentali dei campioni raccolti.

L'addetto al campionamento dovrà assicurarsi che le apparecchiature per il campionamento siano meccanicamente e chimicamente compatibili con il materiale da campionare, siano pulite ed asciutte prima del loro utilizzo.

I contenitori di vetro sono generalmente più idonei per la conservazione di rifiuti contenenti sostanze organiche, mentre quelli di materiale plastico (preferibilmente polietilene lineare o ad alta densità) sono più indicati per il contenimento di rifiuti fortemente alcalini o contenenti acido fluoridrico o destinati alla determinazione di metalli.

In linea generale è preferibile utilizzare contenitori a bocca larga muniti di tappo a vite con battente di materiale inerte.


I campioni di rifiuti contenenti composti organici volatili devono essere riposti in bottiglie di vetro con tappo a vite e sottotappo in PTFE. Per campioni di rifiuti solidi non volatili ed in assenza di fasi liquide, è preferibile utilizzare bottiglie di materiale plastico a bocca larga con tappo a tenuta.

I campioni destinati all'esecuzione di analisi con valenza legale devono essere opportunamente sigillati ed i relativi contenitori predisposti per tale operazione.

Non è raccomandabile aggiungere ai rifiuti campionati agenti stabilizzanti a meno che questo non sia esplicitamente riportato nel piano di campionamento e sia quindi stato concordato con il laboratorio che eseguirà la determinazione analitica.

I campioni devono essere analizzati subito dopo il campionamento (soprattutto se questi contengono sostanze putrescibili o comunque suscettibili di trasformazioni in tempi brevi. Operazioni atte alla stabilizzazione dei campioni che solitamente non comportano controindicazioni, sono la refrigerazione a 4 °C o la conservazione dei contenitori sigillati sotto ghiaccio (metodi adatti a rallentare l'attività biologica in rifiuti liquidi e solidi per almeno 24 h), oppure il congelamento (in congelatore o con azoto liquido), per limitare le perdite di composti volatili. Perdite accidentali di composti volatili possono in alcuni casi essere limitate conservando i contenitori dei campioni rovesciati.

Se non altrimenti specificato nel piano di campionamento, le bottiglie (pulite ed asciutte) devono essere riempite quasi per intero, lasciando uno spazio di testa minimo per permettere l'eventuale espansione del campione (normalmente il 5% del volume totale).

	ISTRUZIONE OPERATIVA	IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni	Rev. 0 del 30.03.17
		Pag. 9 di 17

Nel caso di rifiuti biologicamente reattivi, suscettibili di sviluppare gas, le bottiglie devono essere riempite solo per 3/4 della loro capacità.

Se i campioni sono fotosensibili o comunque quando non si hanno sufficienti informazioni sulla fotodegradabilità e sulla termodegradabilità del materiale campionato, è buona regola proteggere i campioni dalla luce e dal riscaldamento.

La bottiglia contenente il campione deve essere riposta in un sacchetto di polietilene che viene a sua volta sigillato.

L'insieme delle bottiglie contenenti i campioni destinati ad un unico laboratorio di analisi devono essere opportunamente imballate in maniera da prevenirne la rottura e il conseguente spandimento del materiale in esse contenuto.

Per la tipologia dei contenitori, la stabilizzazione o il pretrattamento degli stessi, le condizioni di refrigerazione e le tempistiche di consegna al laboratorio, si vedano la Tabella 3 e 4 riportate di seguito.

6. RESPONSABILITÀ

Come detto al punto 5.1, chi organizza i campionamenti ha la responsabilità della definizione di procedure e di piani di campionamento.

Il laboratorio è responsabile della definizione delle operazioni di stabilizzazione e conservazione dei campioni, nel rispetto di quanto indicato dalle metodiche analitiche applicate.

Il personale addetto al campionamento ha la responsabilità della corretta esecuzione del campionamento, della stabilizzazione, dell'etichettatura dei contenitori, della conservazione durante il trasporto e della consegna dei campioni al laboratorio ARPAB.


	ISTRUZIONE OPERATIVA		IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni		Rev. 0 del 30.03.17
			Pag. 10 di 17

Tabella 1 – Istruzioni per il campionamento delle ACQUE						
PROVE	Numero di aliquote	Contenitore	Quantità	Indicazioni, trattamento e stabilizzazione	Refrigerazione	TEMPI MASSIMI per la consegna al Laboratorio
Metalli ⁽¹⁾ totali (es. metalli nelle acque potabili e nelle acque reflue)	1 + 1 bianco	Bottiglia o provetta in plastica	50 ml	acidificare fino a pH < 2 con acido nitrico (HNO ₃) concentrato di grado superpuro Il bianco è costituito da acqua ultrapura acidificata come il campione	4 ± 2 °C	1 settimana
Metalli ⁽¹⁾ disciolti (es. metalli nelle acque sotterranee, Fe disciolto negli invasi)	1 + 1 bianco	Bottiglia o provetta in plastica	10 - 50 ml	1) Filtrare su filtro a 0,45 µm 2) acidificare fino a pH < 2 con acido nitrico (HNO ₃) concentrato di grado superpuro Il bianco è costituito da acqua ultrapura filtrata e acidificata come il campione	4 ± 2 °C	1 settimana
Cromo esavalente	1 + 1 bianco	Bottiglia o provetta in plastica	50 ml	1) Filtrare su filtro a 0,45 µm 2) tamponare a pH 9 – 9,5 con tampone (ammoniacale/solfato di ammonio) Il bianco è costituito da acqua ultrapura filtrata e tamponata come il campione	4 ± 2 °C	entro il più breve tempo possibile, non più di 24 ore
Solidi sospesi totali	1	Bottiglia in polietilene o vetro	1 l	Nessun trattamento	4 ± 2 °C	entro il più breve tempo possibile, non più di 24 ore
Richiesta Chimica di Ossigeno (COD)	1	Bottiglia in vetro con collo a smeriglio e tappo in vetro	100 ml	acidificare con acido solforico (H ₂ SO ₄) concentrato fino pH < 2	4 ± 2 °C	48 ore
Fenoli						


	ISTRUZIONE OPERATIVA		IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni		Rev. 0 del 30.03.17
			Pag. 11 di 17

Tabella 1 – Istruzioni per il campionamento delle ACQUE						
PROVE	Numero di aliquote	Contenitore	Quantità	Indicazioni, trattamento e stabilizzazione	Refrigerazione	TEMPI MASSIMI per la consegna al Laboratorio
Richiesta Biochimica di Ossigeno (BOD5)	1	Bottiglia in vetro con collo a smeriglio e tappo in vetro	250 ml	incubare a 20°C immediatamente al rientro dal campionamento	4 ± 2 °C	entro il più breve tempo possibile, non più di 24 ore
Carbonio organico disciolto (DOC)	1	Bottiglia in vetro o polietilene	50 ml	1) filtrare a 0.45 µm 2) acidificare con acido fosforico (H ₃ PO ₄) 0.5 M fino a pH 2		
Anioni (fluoruri, bromuri, cloruri, nitriti, nitrati, solfati, fosfati) Cationi (ammonio, litio, sodio, potassio, calcio, magnesio)	1	Bottiglia in polietilene	1 l	Nessun trattamento	4 ± 2 °C	entro il più breve tempo possibile, non oltre le 24 ore
Durezza						
Alcalinità totale, Bicarbonati						
pH e Conducibilità						
Azoto ammoniacale, Azoto nitroso, Azoto nitrico Azoto totale Fosforo totale (per acque reflue)						
Tensioattivi						


	ISTRUZIONE OPERATIVA		IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni		Rev. 0 del 30.03.17
			Pag. 12 di 17

Tabella 1 – Istruzioni per il campionamento delle ACQUE						
PROVE	Numero di aliquote	Contenitore	Quantità	Indicazioni, trattamento e stabilizzazione	Refrigerazione	TEMPI MASSIMI per la consegna al Laboratorio
Solfuri	1	Bottiglia in polietilene o vetro	non meno di 500 ml	1) aggiungere una soluzione di acetato di zinco 2M (1mL per 500 mL di campione) 2) aggiungere una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) 6M fino a pH>9	4 ± 2 °C	48 ore
Fosforo totale (per acque superficiali, sotterranee, minerali)	1	Bottiglia in polietilene o vetro	non meno di 250 ml	Stabilizzare con H ₂ SO ₄ fino a pH < 2	4 ± 2 °C	1 settimana
Ossigeno disciolto	1	Bottiglia in vetro con collo a smeriglio e tappo in vetro	250 ml	Stabilizzare in campo con l'aggiunta dei reattivi di Winkler	4 ± 2 °C	entro il più breve tempo possibile, non più di 24 ore
Idrocarburi – frazione volatile (C6 – C10)	1	Vial in vetro da 40 ml con sottotappo in PTFE	40 ml	Riempire completamente con il campione la vial in vetro da 40 ml contenente 2 gocce di acido cloridrico (HCl) 6N, assicurandosi che non ci siano bolle di aria	4 ± 2 °C	48 ore
Idrocarburi – frazione estraibile (C10 – C40) Idrocarburi disciolti o emulsionati (per acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile) Idrocarburi totali (per acque reflue)	1	Bottiglia in vetro scuro con chiusura a vite e sottotappo in PTFE	1 l	1) NON riempire fino all'orlo 2) acidificare fino a pH < 2 con acido cloridrico (HCl)	4 ± 2 °C	1 settimana


	ISTRUZIONE OPERATIVA		IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni		Rev. 0 del 30.03.17
			Pag. 13 di 17

Tabella 1 – Istruzioni per il campionamento delle ACQUE						
PROVE	Numero di aliquote	Contenitore	Quantità	Indicazioni, trattamento e stabilizzazione	Refrigerazione	TEMPI MASSIMI per la consegna al Laboratorio
Oli e grassi animali e vegetali	1	Bottiglia in vetro scuro con chiusura a vite e sottotappo in PTFE	1 l	1) NON riempire fino all'orlo 2) acidificare fino a pH < 2 con acido cloridrico (HCl)	4 ± 2 °C	1 settimana
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	1	Bottiglia in vetro scuro con chiusura a vite e sottotappo in PTFE	1 l	Riempire col campione fino all'orlo	4 ± 2 °C	1 settimana
Triometani (THM)	2 ⁽²⁾	Vial in vetro da 40 ml con setto in PTFE	40 ml	Riempire completamente con il campione la vial assicurandosi che non ci siano bolle di aria. Nel caso di acque clorate, prima del campionamento, aggiungere nelle vials una punta di spatola di sodio tiolsolfato.	4 ± 2 °C	48 ore
Composti Organici Volatili Clorurati	1 ⁽³⁾ + 1 bianco	Vial in vetro da 20 ml con setto in PTFE	10 ml	Introdurre 10 ml di campione nella vial contenente 4 g di solfato di sodio Il bianco è costituito dalla vial contenente 4 g di solfato di sodio	4 ± 2 °C	48 ore
Composti Organici Volatili Alogenati	2 ⁽²⁾	Vial in vetro da 40 ml con setto in PTFE	40 ml	Riempire completamente con il campione la vial assicurandosi che non ci siano bolle di aria.	4 ± 2 °C	48 ore
Composti Organici Aromatici (BTEXS), Metilterbutilene (MTBE)	2 ⁽⁴⁾ + 1 bianco	Vial in vetro da 20 ml con setto in PTFE	10 ml	Introdurre 10 ml di campione nella vial contenente 4 g di cloruro di sodio Il bianco è costituito dalla vial contenente 4 g di cloruro di sodio	4 ± 2 °C	48 ore


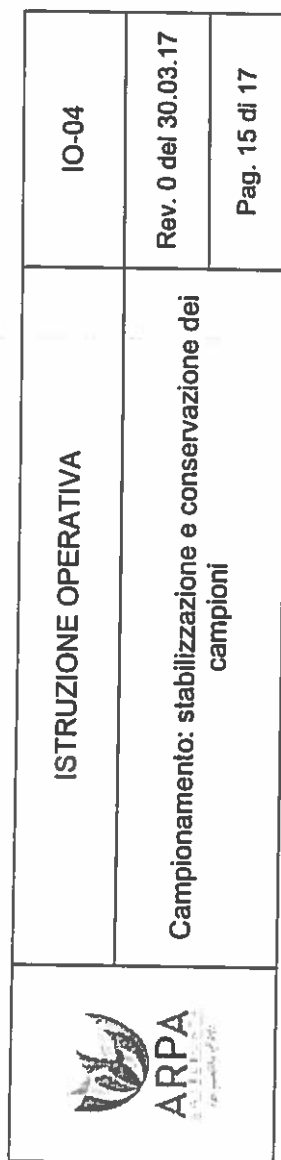
	ISTRUZIONE OPERATIVA		IO-04
			Rev. 0 del 30.03.17
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni		Pag. 14 di 17

Tabella 1 – Istruzioni per il campionamento delle ACQUE						
PROVE	Numero di aliquote	Contenitore	Quantità	Indicazioni, trattamento e stabilizzazione	Refrigerazione	TEMPI MASSIMI per la consegna al Laboratorio
Ammine filanti da inibitori di corrosione	2	Bottiglia in vetro da 500 ml	500 ml	Non riempire fino all'orlo	4 ± 2 °C	48 ore

- 1) Con il termine "metalli" si intende l'insieme dei metalli e metalloidi;
- 2) Se sono richiesti sia i Composti Organici Aromatici, sia i Composti Organici Volatili Clorurati e/o Alogenati, è sufficiente campionare in tutto 2 aliquote in vial da 40 ml.
- 3) L'aliquote in vial da 20 ml in aggiunta a quelle in vials da 40 ml, va campionata a scopo di screening, se si sospettano concentrazioni elevate di analiti oppure se il campione appare sporco o torbido.
- 4) Nel caso in cui sia richiesto il parametro MTBE vanno campionate 2 aliquote in vials da 20 ml contenenti 4 g di cloruro di sodio, se invece sono richiesti i soli Composti Organici Aromatici basta 1 sola aliquote.



10-04

Rev. 0 del 30.03.17

Pag. 15 di 17

Tabella 2 - Istruzioni per il campionamento di TERRENI e SEDIMENTI

Tabella 2 -- Istruzioni per il campionamento di TERRENI e SEDIMENTI						
PROVE	Numero di aliquote	Contenitore	Quantità	Indicazioni, trattamento e stabilizzazione	Refrigerazione	TEMPI MASSIMI per la consegna al Laboratorio
Scheletro (Frazione granulometrica da 2 cm a 2mm)	1	Barattolo in polietilene o vetro scuro (se vanno ricercati IPA e Idrocarburi)	1 kg	Nessun trattamento	4 ± 2 °C	1 settimana
Umidità / Residuo a 105°C						
pH						
Cloruri, Solfati, Magnesio, Calcio						
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)						
Policlorobifenili (PCB)	1	Vial tarata in vetro da 40 ml con sottolappo in PTFE	5 g	aggiungere circa 5 g (2+3 cm) di campione	4 ± 2 °C	48 ore
Metalli ⁽¹⁾						
Idrocarburi pesanti (C > 12)						
Idrocarburi Leggeri (C<12)	1	Vial tarata in vetro da 40 ml con sottolappo in PTFE	5 g	aggiungere circa 5 g (2+3 cm) di campione	4 ± 2 °C	48 ore


	ISTRUZIONE OPERATIVA		IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni		Rev. 0 del 30.03.17
			Pag. 16 di 17

Tabella 2 – Istruzioni per il campionamento di TERRENI e SEDIMENTI

PROVE	Numero di aliquote	Contenitore	Quantità	Indicazioni, trattamento e stabilizzazione	Refrigerazione	TEMPI MASSIMI per la consegna al Laboratorio
Composti Organici Aromatici (BTEXS) Metilterbutilene (MTBE)	2 ⁽²⁾	Vial tarata ⁽³⁾ in vetro da 40 ml con setto in PTFE	5 g (2+3 cm)	Introdurre nella vial non meno di 5 g di e non più di 10 g campione	4 ± 2 °C	48 ore
	2 ⁽⁵⁾ + 1 bianco	Vial tarata ⁽⁴⁾ in vetro da 20 ml con setto in PTFE	3-4 g	Introdurre 3-4 g di campione nella vial contenente 10 ml di modificante di matrice (soluzione di NaCl+H ₃ PO ₄) il bianco è costituito dal solo modificante di matrice (10 ml)	4 ± 2 °C	48 ore
	2 ⁽²⁾	Vial tarata ⁽³⁾ in vetro da 40 ml con setto in PTFE	5 g (2+3 cm)	Introdurre nella vial non meno di 5 g di e non più di 10 g campione	4 ± 2 °C	48 ore
Composti Organici Volatili Clorurati Composti Organici Volatili Alogenati	1 + 1 bianco	Vial tarata ⁽⁴⁾ in vetro da 20 ml con setto in PTFE	3-4 g	Introdurre 3-4 g di campione nella vial contenente 10 ml di modificante di matrice (soluzione di NaCl+H ₃ PO ₄) il bianco è costituito dal solo modificante di matrice (10 ml)	4 ± 2 °C	48 ore
Umidità ⁽⁶⁾	1	Contenitore in vetro da 40 ml circa	10 g	Prelevare almeno 10 g (4+6 cm) di campione	4 ± 2 °C	48 ore

1) Con il termine "metalli" si intende l'insieme dei metalli e metalloid;

2) Se sono richiesti sia i Composti Organici Aromatici, sia i Composti Organici Volatili Clorurati e/o Alogenati, è sufficiente campionare in tutto 2 aliquote in vial tarata in vetro da 40 ml;

3) Per vial tarata si intende una vial di cui sia stato registrato il peso comprensivo di tappo e setto.

4) Per vial tarata si intende una vial di cui sia stato registrato il peso comprensivo di tappo, setto e soluzione di modificante di matrice.

5) Nel caso in cui sia richiesto il parametro MTBE vanno campionate 2 aliquote in vial tarata in vetro da 20 ml + 10 ml di modificante di matrice, se invece sono richiesti i soli Composti Organici Aromatici basta 1 sola aliquota;

6) L'aliquota per l'umidità va consegnata sempre se è prevista la determinazione di composti volatili (Idrocarburi Leggeri Cs12, Composti Organici Aromatici, MTBE, Composti Organici Volatili Clorurati, Composti Organici Volatili Alogenati).


	ISTRUZIONE OPERATIVA		IO-04
	Campionamento: stabilizzazione e conservazione dei campioni		Rev. 0 del 30.03.17
			Pag. 17 di 17

Tabella 3 – Istruzioni per il campionamento di rifiuti solidi ⁽¹⁾						
PROVE	Numero di alliche	Contenitore	Quantità minima	Indicazioni, trattamento e stabilizzazione	Refrigerazione	TEMPI MASSIMI per la consegna al Laboratorio
Metalli	1	Barattolo in vetro scuro con sottolappo in PTFE	1 kg	Nessun trattamento	4 ± 2 °C	48 ore
Idrocarburi						
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) Test di cessione (per la determinazione di pH, Conducibilità, metalli, anioni e cationi, COD, DOC)						

Tabella 4 – Istruzioni per il campionamento di rifiuti liquidi ⁽¹⁾						
PROVE	Numero di alliche	Contenitore	Quantità minima	Indicazioni, trattamento e stabilizzazione	Refrigerazione	TEMPI MASSIMI per la consegna al Laboratorio
Metalli	1	Bottiglia in vetro scuro con sottolappo in PTFE	1 l	Nessun trattamento Lasciare un minimo spazio di testa per permettere l'eventuale espansione del campione. Nel caso di rifiuti biologicamente reattivi, suscettibili di sviluppare gas, riempire le bottiglie solo per 3/4 della loro capacità	4 ± 2 °C	48 ore
pH e Conducibilità						
COD						

(1) In base alla natura del rifiuto, verrà valutata caso per caso la fattibilità delle prove analitiche riportate in tabella.