

---

# COMPARABILITÀ DELLE MISURE IN CAMPO AMBIENTALE: IL RUOLO DEL SISTEMA NAZIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE-SNPA

**Paolo de Zorzi**  
**ISPRA, Area Metrologia**



**Materiali di riferimento. Progetti innovativi e sviluppi  
internazionali al servizio della ricerca e dell'impresa**



*XIII edizione di A&T – AUTOMATION & TESTING - Torino, 15 febbraio 2019*

---

# **FUNZIONE SNPA**

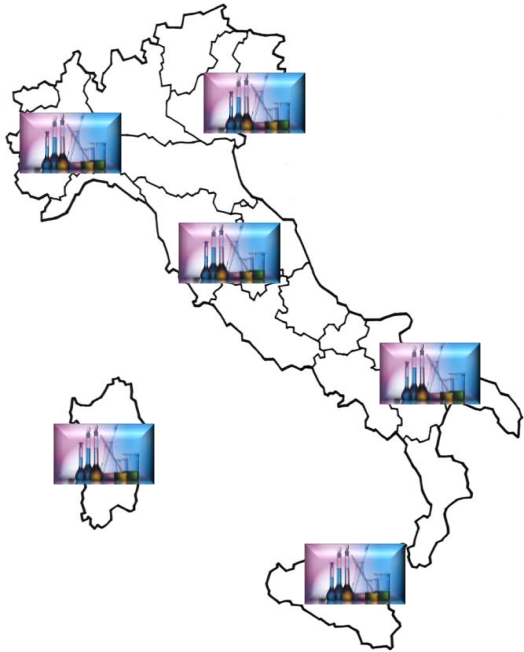
**La conoscenza dello stato dell'ambiente, quindi della qualità delle diverse componenti delle matrici ambientali, si alimenta attraverso le attività di monitoraggio**

**Funzione assegnata al Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) dalla Legge n. 132/2016 (art. 3)**

---

# QUALITA' DEL DATO

**Milioni di misure** i cui risultati devono essere affidabili, comparabili, riproducibili nello spazio e nel tempo, adeguati allo scopo.



- Adottare un sistema di assicurazione e controllo della qualità delle misure (QA/QC).
- **Utilizzare** metodi di misura convalidati e **materiali di riferimento** (certificati)
- Partecipare a confronti interlaboratorio.

# UN COMUNE RIFERIMENTO (1)



- ISPRA produce materiali di riferimento in matrice destinati ai laboratori SNPA (QA/QC, prove valutative, convalida)
- dal 2009 accreditata (RMP n.211) per la produzione di materiali di riferimento ai sensi delle norme vigenti nel tempo (metalli in suolo/sedimenti)

**ma anche**

- Laboratorio nazionale di riferimento per la qualità dell'aria (LAB N.1562)
- Laboratori di taratura SNPA accreditati per la taratura (misure fisiche, chimiche)

# UN COMUNE RIFERIMENTO (2)

- ❑ Produrre materiali di riferimento certificati adeguati alle esigenze dei laboratori SNPA
- ❑ Disseminare la riferibilità all'interno dei laboratori SNPA attraverso i CRM
- ❑ Fornire CRM/RM per il controllo di qualità interno ed esterno

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



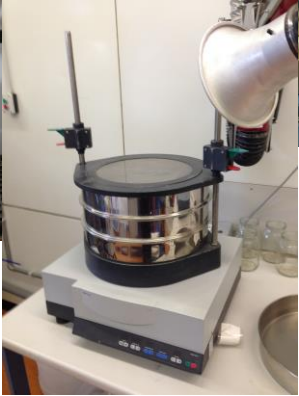
RIFERIBILITA'

CRM  
ISPRA

RIFERIBILITA'



# PRODUZIONE





**CER** **AMENTO**

ACREDITAMENTO N. ACCREDITATION N.  
EMISSO DA ISSUE BY

SE DICHIARA CHE WE DECLARE THAT

**Ambientale (ISPRA)  
Area Metrologia**

Sede Principale/Headquarters:  
Via di Castel Romano, 100 00128 ROMA (RM) - Italia

È CONFORME AI REQUISITI DELLA NORMA UNI CEI EN ISO 17034:2017 - Requiriti generali per la competenza dei produttori di materiali di riferimento  
MEETS THE REQUIREMENTS OF THE STANDARD UNI CEI EN ISO 17034:2017 - General requirements for the competence of reference material producers

QUALITÀ **Produttore di Materiali di Riferimento (RMP)**  
AS **Reference Material Producer (RMP)**

Data di 1 <sup>a</sup> emissione 1 <sup>st</sup> issue date <b>29-01-2009</b>	Data di Modifica Modification date <b>19-07-2018</b>	Data di Scadenza Expiry date <b>28-01-2021</b>
---	--	--

Ing. Rosalba Mugno  
Il Direttore di Dipartimento  
The Department Director

Dott. Filippo Trifiletti  
Il Direttore Generale  
The General Director

Ing. Giuseppino Rossi  
Il Presidente  
The President

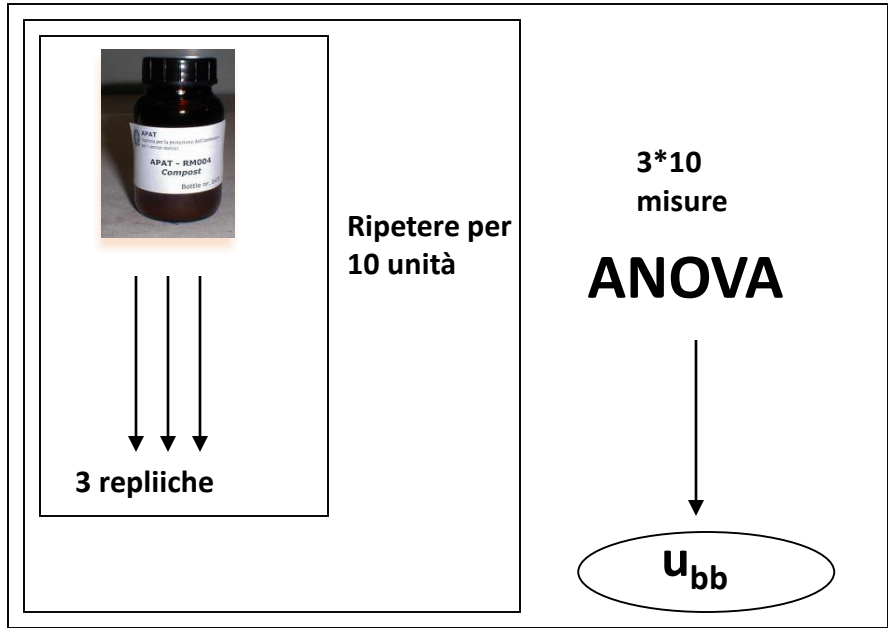
L'accreditamento attesta che il Produttore ha in conformità con questo quale Produttore di Materiali di Riferimento per i materiali di riferimento, la competenza e l'abilità per produrre, copiare e controllare di materiali di riferimento, e che il presente materiale di riferimento è prodotto e distribuito in conformità con le norme di riferimento. Il presente materiale di riferimento è prodotto e distribuito in conformità con le norme di riferimento. Il presente materiale di riferimento è prodotto e distribuito in conformità con le norme di riferimento.

Accreditation attests that the Producer has in conformity with this competence to produce as Reference Material Producer for the materials of reference, the competence, ability and the ability to produce, copy and control of reference materials, and that the present reference material is produced and distributed in conformity with the reference standards, and can be used as reference or as any type of the source of non-reference as approved by ACCREDITED. The present material of reference is produced in conformity with the reference standards, and can be used as reference or as any other source of non-reference. The present material of reference is produced in conformity with the reference standards, and can be used as reference or as any other source of non-reference.

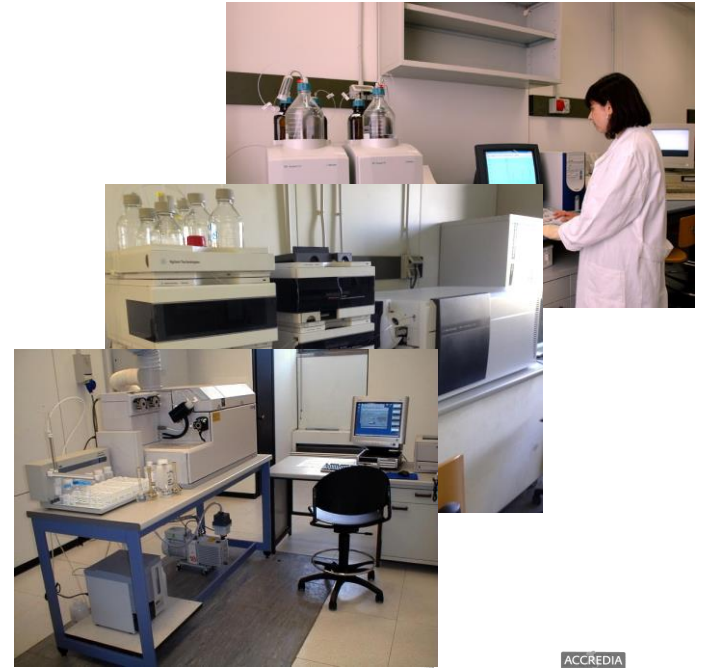
Accredited in accordance with the standard UNI CEI EN ISO 17034:2017. The accreditation is not covered by the EN ISO 17034 and ISO 17034 Mutual Agreement.

**ACREDITAZIONE**  
 Sede principale/Head Office: Carr. 911 01033 Tarquinia - Italia | Tel. +39 0763 138611 | Fax. +39 0763 138630  
 Sede regionale: Via Guglielmo Salicrú, 7191 00163 Roma - Italia | Tel. +39 06 8440991 | Fax. +39 06 8541999  
 info@ispra.it | www.ispra.it | Pagine Gialle: 06/5658000

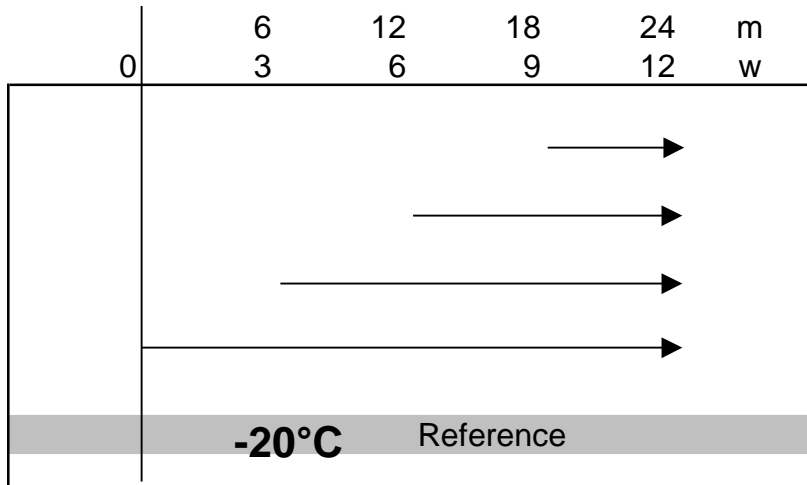
# STUDI DI OMOGENEITA'



Eterogeneità residua (tra unità)



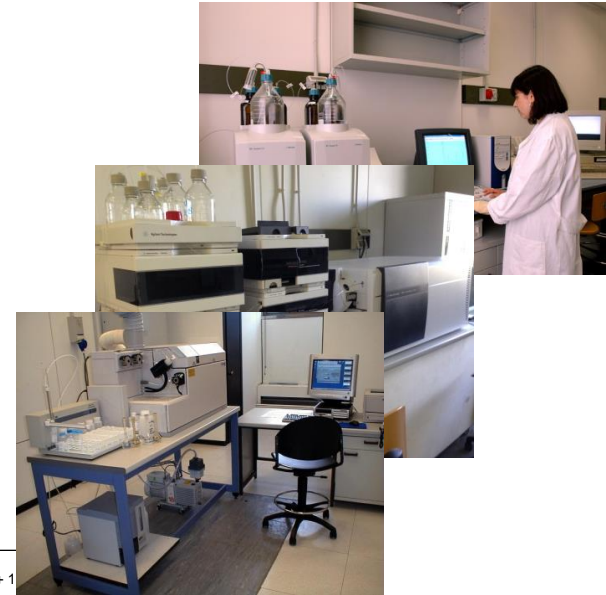
# STUDI DI STABILITA'



+40°C

+20°C

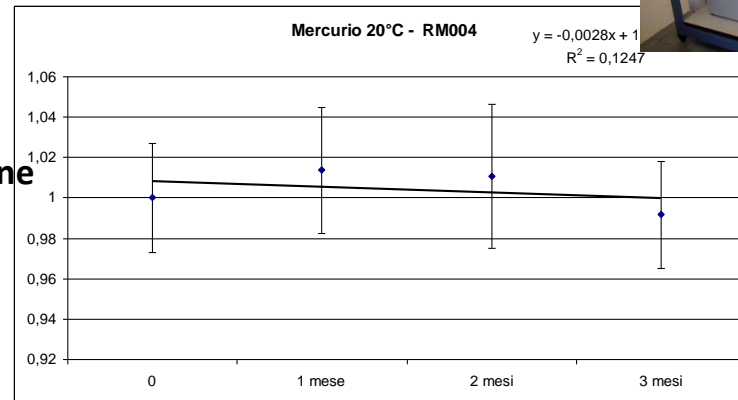
-20°C Reference



*Metodo Isocrono*

$U_{smts}$  = stabilità breve medio termine

Monitoraggio a lungo termine





# CARATTERIZZAZIONE E RIFERIBILITA' (1)

## (METALLI IN SEDIMENTI/SUOLO)

- Rete di laboratori competenti afferenti all'SNPA (UNI CEI EN ISO/IEC 17025)
- Valore assegnato: modelli di statistica robusta - media aritmetica
- Incertezza di caratterizzazione:

$$u_{car} = \frac{1.25 \cdot \sigma_r}{\sqrt{m}}$$



$$u_{(CRM)} = \sqrt{u_{car}^2 + u_{bb}^2 + u_{smts}^2}$$

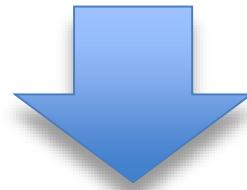


---

# CARATTERIZZAZIONE E RIFERIBILITA' (2)

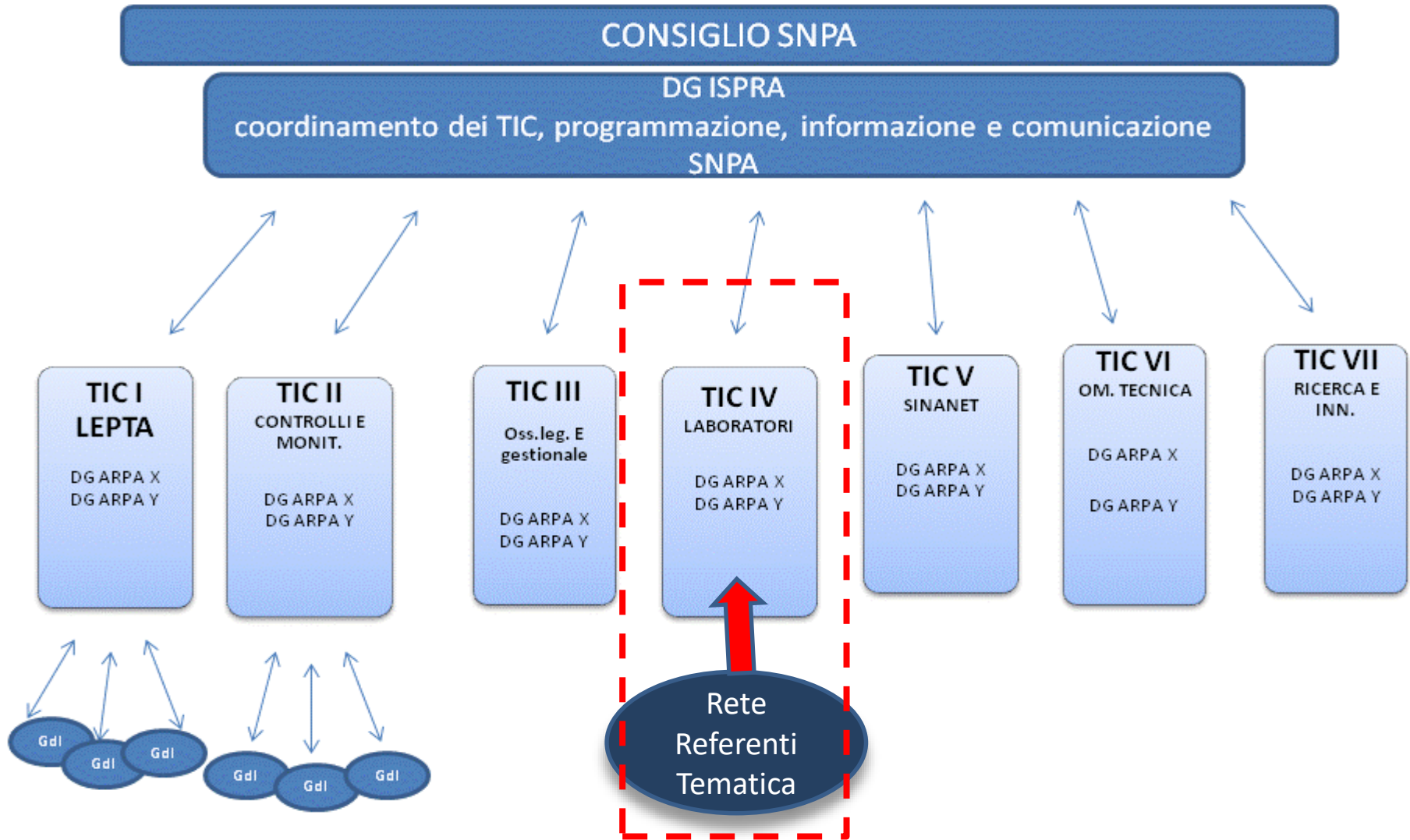
## (METALLI IN SEDIMENTI/SUOLO)

Un CRM è la **realizzazione fisica di un “valore” di una proprietà, ovvero, in termini quantitativi, di una grandezza specifica (il misurando)** riferibile, attraverso una catena della riferibilità, alla corrispondente unità SI.



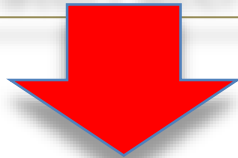
- Misurando: frazione estraibile in aqua regia di elementi in tracce in matrice solida (operativamente definito)
  - Metodi di misura convalidati e rispetto delle prescrizioni relative alla taratura e alla riferibilità delle misure eseguite
  - Esplicitazione dei metodi di misura (estrazione e analisi) utilizzati congruenti con il misurando
  - Distribuzione di un medesimo CRM ai laboratori con valori assegnati alle proprietà metrologicamente riferibili e congruenti con il misurando
-

# Organizzazione nuova governance SNPA



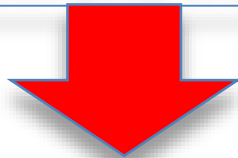
**TIC IV**

Rete laboratori accreditati SNPA



**GdL IV/03**

Qualità e confronti interlaboratorio



**RR TEM IV/04**

Caratterizzazione RM

Laboratori in subappalto  
studi di  
omogeneità/stabilità  
caratterizzazione



---

# CARATTERISTICHE LABORATORI

Nell'ambito delle attività RMP la selezione dei subappaltatori deve rispondere ad almeno una delle seguenti caratteristiche:

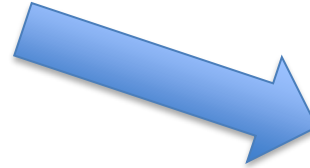
- laboratori appartenenti ad Istituti Metrologici Nazionali;
  
- laboratori accreditati in accordo a UNI CEI EN ISO/IEC 17025 per tutti o per parte delle proprietà di interesse.

Informazioni circa accreditamenti, implementazione di sistemi di qualità al loro interno, risultati ottenuti nella partecipazione a prove valutative, metodi di prova

---

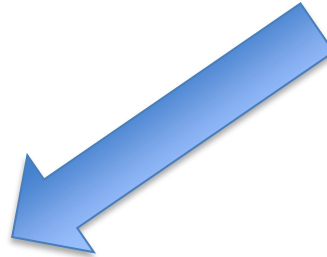
## Laboratori/utilizzatori - RMP

**Numero crescente di  
sostanze di interesse  
(controllo e monitoraggio)**



**Necessità di sviluppare  
nuovi metodi di analisi  
in breve tempo**

**Mancanza di metodi  
normati**



**Mancanza di  
RM/CRM e PTs**

# «WFD» E «WATCH-LIST»

## SOSTANZE PRIORITARIE ED EMERGENTI

- ❑ Assenza di RM/CRM. (Prove di recupero e ripetibilità su matrici fortificate «in house»)
- ❑ Assenza di Confronti Interlaboratorio e studi collaborativi (Utili alla valutazione della riproducibilità)
- ❑ Assenza di Metodi Normati (es. norme ISO) per molte delle sostanze ricercate  
Sviluppo di metodi interni → validazione completa da parte del laboratorio →

## Diversi RM (miscele) per uno studio collaborativo per la «taratura» dei diversi Effect-Based Methods (EBM):

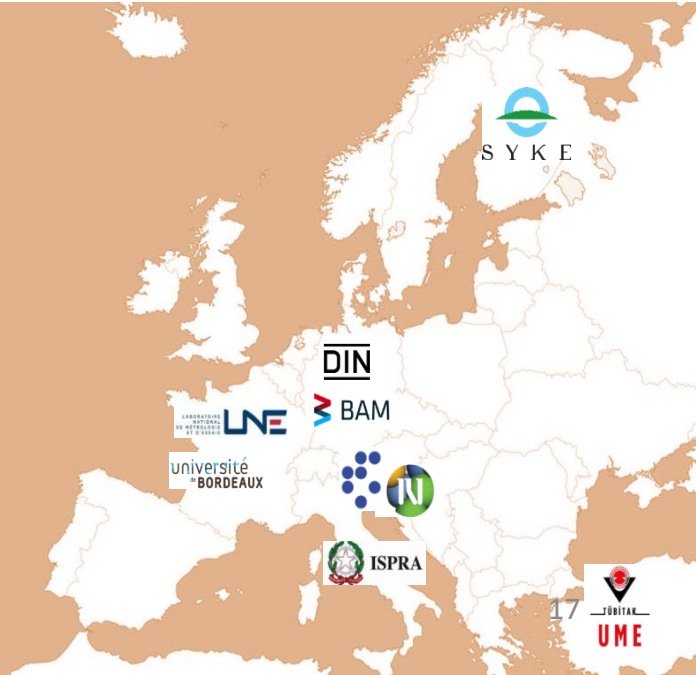
Codice Materiale di Riferimento	Nome del Materiale di Riferimento	Matrice
<b>ISPRA RM076</b>	Mixture 14	Metanolo
<b>ISPRA RM077</b>	Mixture 19	Metanolo
<b>ISPRA RM078</b>	Heavy Metals	Acqua bidistillata acidificata
<b>ISPRA RM081</b>	Mixture 14.PS	Metanolo
<b>ISPRA RM082</b>	Mixture 19.PS and EP	Metanolo
<b>ISPRA RM083</b>	Hormones Mixture	Metanolo
<b>ISPRA RM084</b>	Hormones – Low Concentration	Metanolo



# EDC-WFD: Metrology for monitoring endocrine disrupting compounds under the Water Framework Directive

Definire la riferibilità, l'affidabilità e la standardizzazione dei metodi di misura dei composti chiave degli interferenti endocrini (EDC) in acqua

## Partecipanti



## Portatori di interesse

EUROPEAN COMMISSION JRC CEN  
 ANSES  
 ARPA FVG  
 ASLAE  
 HELCOM  
 AFNOR  
 SIST  
 Umwelt Bundesamt  
 AGENCE FRANÇAISE POUR LA BIODIVERSITÉ  
 AQUAREF  
 AGENCIJA RS ZA OKOLJE  
 HELCOM  
 AFNOR  
 SIST  
 SLOVENSKO DRUŠTVO ZA ZAŠČITO VODA  
 Technische Universität Berlin  
 Ympäristöministeriö  
 Miljöministeriet  
 Ministry of the Environment  
 ARPA LOMBARDIA  
 Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente  
 Centre for Economic Development, Transport and the Environment

- Tempi di fornitura e costi RM/CRM
  - Procedere per lotti di gara: difficoltà o impossibilità
  - Reperimento della idonea combinazione matrice/misurando/concentrazione
  - Prospettive per produzione «in-house»
  - Tempi di scadenza CRM
-

- Certificati di accreditamento (e relative tabelle) differenti nei contenuti (indicazione dei materiali, specificazione delle proprietà, intervalli del campo di misura, incertezze, modalità di caratterizzazione).
  - Può costituire un limite nell'attività di RMP e utilizzatore?
  - E' prevista un'operazione di armonizzazione a livello europeo?
-

Product	Characteristic	Range	Methods
Non-ferrous metals and alloys, e.g. <ul style="list-style-type: none"> <li>Aluminium*</li> <li>Copper*</li> <li>Zinc</li> <li>Lead</li> </ul>	Element contents	0,1 mg/kg – 997 g/kg	FAAS, ET AAS, HG AAS, CV AAS, ICP-OES, ICP-MS, IDMS, GDMS, XRF, spectrophotometry, gravimetry, titration
Ceramics and glass	Element contents	0,05 mg/kg – 800 g/kg	FAAS, ET AAS, ICP-MS, ICP-OES, XRF, gravimetry, coulometry, Comb-IR, TGHE, titration
Soils and sediments	Environmentally relevant element contents	(1 – 1000) mg/kg	CV AAS, CV AFS, ET AAS, FAAS, HG AAS, ICP-MS, ICP-OES
	Total cyanide contents	(1 – 100) mg/kg	DIN ISO 11262
	PAH contents (e.g. 16 PAH according to EPA)	(0,1 – 200) mg/kg	GC-MS, HPLC-DAD/FLD
	Mineral oil contents (sum parameter according to ISO 16703)	(900 – 9000) mg/kg	GC-FID

Reference material production performed at main address only

Matrix / Artefact	Property Value(s) / Identity / Characterisation Range	Characterisation Procedure / Technique	Type* (CRM / RM)
<b>Foodstuffs (cont'd)</b>			
Meats	Species Identification	Measurement in a single laboratory, using a variety of methods of demonstrable accuracy (DNA, Elisa and reputable source)	RM
<b>Petroleum Products</b>			
Diesel and Gasoline	Sulfur (Trace to % Levels)	Measurement by a single, primary, definitive method at LGC (ICP-IDMS)	CRM and RM
<b>Soils, Sludges and Sediments</b>			
Soils, Sludges, Sediments	Organics and inorganics (Trace to % Levels)	Measurement by a single, primary, definitive method at LGC (ICP-IDMS, GC IDMS, HPLC-IDMS) And/or Measurement by a network of qualified laboratories using a variety of methods of demonstrable accuracy	CRM and RM

Versie/Version/Fassung	8
Uitgavedatum / Date d'émission / Issue date / Ausgabedatum:	2017-12-19
Geldigheidsdatum / Date limite de validité / Validity date / Gültigkeitsdatum:	2022-10-27

Code	Type of matrix	certified analytes
<b>Reference materials certified for chemical composition</b>		
1	solid biological material from plant or animal matter	elements
2		organic molecules
3		macromolecules including genetically modified organisms (GMO)
4		method defined properties
5	liquid biological material from plant or animal/human matter	elements
6		organic molecules
7		macromolecules including genetically modified organisms (GMO)
8		method defined properties
9	Solutions of pure substances	Small organic molecules and nucleic acids
10	Soils, sludges and sediments	Elements, organic molecules

Area metrologica		Materiali di riferimento						
Settore		(SRM-01) Materiali di riferimento (RM o CRM) in matrice ambientale						
Composizione del materiale		Proprietà	Campo di misura (mg·kg <sup>-1</sup> )	Incertezza estesa (%)	CRM/RM	Metodo/Procedura	Sede	Note
Matrice	Analita							
Suolo / Sedimento	As	Frazione di massa estraibile in <i>aqua regia</i> di elementi in tracce in matrice solida	da 10,0 a 65,0	12	CRM	<i>UNI CEI EN ISO 17034 §7.12.3 c) caratterizzazione di un misurando definito operativamente, utilizzando una rete di laboratori competenti</i>	Laboratorio	
	Cd		da 0,20 a 30,0	20	CRM			
	Ni		da 10,0 a 300	7	CRM			
	Pb		da 20,0 a 200	14	CRM			
	Cu		da 10,0 a 200	7	CRM			
	Co		da 10,0 a 200	8	CRM			
	Mn		da 10,0 a 450	11	CRM			

Fine della tabella / End of annex

# PROSPETTIVE & ASPETTATIVE

---

- ❑ Estensione dello scopo di accreditamento:
    - ❑ nuove matrici e proprietà di interesse
  - ❑ Produzione di nuovi RM in matrice per composti organici
  - ❑ Ampliamento della numerosità laboratori SNPA a supporto di produzione/caratterizzazione RM/CRM
  - ❑ Miglioramento delle caratteristiche prestazionali dei laboratori SNPA
-

**Grazie per l'attenzione**

**[paolo.dezorzi@isprambiente.it](mailto:paolo.dezorzi@isprambiente.it)**

---