



STABILIMENTO DI TARANTO

Piano di monitoraggio

Febbraio 2007



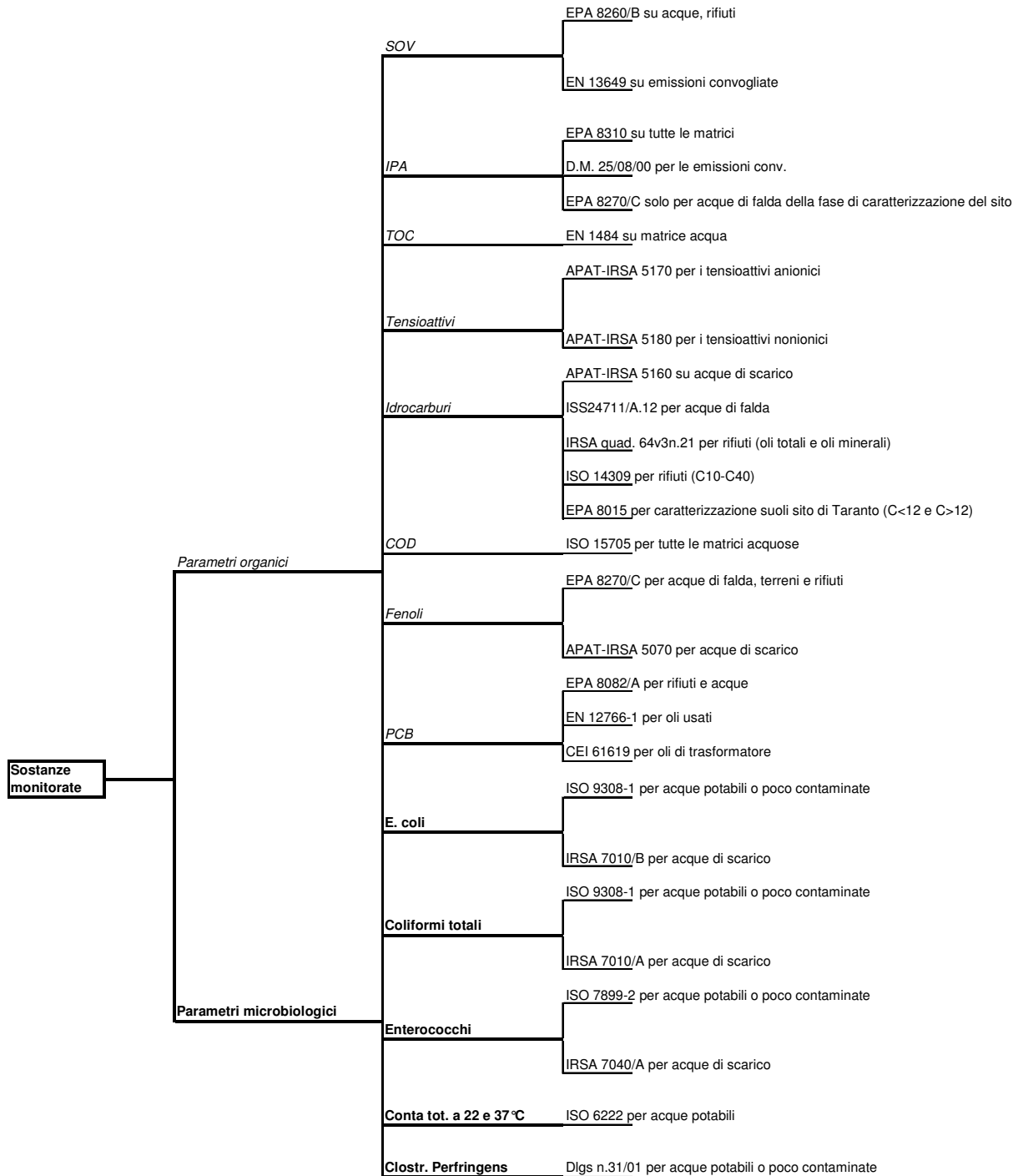


STABILIMENTO DI TARANTO

Introduzione

Febbraio 2007

Sostanze da monitorare e metodi standard di riferimento



Sostanze monitorate	<i>Parametri inorganici</i>	Metalli	EPA 6020 per rifiuti, acque , ambienti di lavoro
			D.M. 25/08/00 per le emissioni conv.
		Cromo VI	EPA 7199 per tutte le matrici
		Cianuri	ASTM D2036 su tutte le matrici
		NOx, SOx, HCl, HF	D.M. 25/08/00
		Fluor. - Clor. - Solf. - Nitrati	ISO 10304
		Fosforo	APAT-IRSA 4110
		Ammoniaca	APAT-IRSA 4030
		pH	APAT-IRSA 2060
		Conducibilità	EN 27888
		Clorito, Bromato	EPA 300,1
		Cloro libero	APAT-IRSA 4080
		Nitrito	APAT-IRSA 4050
		Amianto	Unichim 578/82

PIANO DI MONITORAGGIO

Incertezze per le metodologie impiegate e incertezze complessive risultanti dalle misurazioni.

1.1 Definizione d'incertezza

La definizione del termine incertezza di misura, come indicato nella versione corrente adottata nell' "International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology" è:

“Parametro associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando”.

L'incertezza di misura, in generale, comprende più componenti. Talune di queste possono essere valutate dalla distribuzione statistica dei risultati di serie di misurazioni e possono dunque essere caratterizzate mediante scarti di tipo sperimentale. Le altre componenti, anch'esse caratterizzabili mediante scarti tipo, sono valutate da distribuzioni di probabilità ipotizzate sulla base dell'esperienza o di informazioni di altro tipo. Queste due categorie di componenti vengono rispettivamente definite come stime di categoria A e di categoria B.

Nelle analisi chimiche effettuate durante l'attività di caratterizzazione del sito ILVA Taranto, il misurando, è la concentrazione di un analita.

1.2 Fonti di incertezza

L'incertezza sul risultato può derivare da molte possibili fonti, per esempio, definizione incompleta del misurando, campionamento, effetti di matrice e interferenze, condizioni ambientali, incertezze di masse e di dispositivi volumetrici, valori di riferimento, approssimazioni e assunti incorporati nel metodo e nel procedimento di misurazione, nonché variazioni casuali.

1.3 Componenti dell'incertezza

Per stimare l'incertezza globale, può essere necessario considerare ciascuna fonte d'incertezza e trattarla separatamente per valutarne il contributo. Ciascuno dei singoli contributi all'incertezza è denominato “componente dell'incertezza”. Quando una componente dell'incertezza è espressa come scarto tipo è detta incertezza tipo. Se esiste una correlazione tra due o più componenti se ne deve tener conto determinando la covarianza. Spesso è tuttavia possibile valutare l'effetto combinato di più componenti. In questo modo si può ridurre lo sforzo complessivo necessario e, qualora le componenti, il cui contributo è valutato

complessivamente, siano correlate, potrebbe non essere necessario tener conto anche della correlazione.

Per un risultato di misurazione y , l'incertezza totale, detta incertezza tipo composta e indicata da $u_c(y)$ è uno scarto tipo stimato come la radice quadrata positiva della varianza totale ottenuta combinando tutte le componenti dell'incertezza, in qualsiasi modo stimate, usando la legge di propagazione dell'incertezza.

Per gli scopi della chimica analitica, nella maggior parte dei casi si dovrebbe usare un'incertezza estesa U . Quest'ultima fornisce un intervallo all'interno del quale si può ritenere si trovi il valore del misurando con un più elevato livello di fiducia. U si ottiene moltiplicando $u_c(y)$, l'incertezza tipo composta, per un fattore di copertura k . La scelta del fattore k dipende dal livello di fiducia desiderato. Per un livello di fiducia di circa il 95 %, k è 2.

1.4 Calcolo dell'incertezza di misura. Approccio metrologico (bottom up).

Il metodo consiste nel calcolare l'incertezza combinata data da tutti i contributi all'incertezza ritenuti rilevanti nell'esecuzione della prova. Per calcolare l'incertezza di misura di un dato analitico si deve valutare preliminarmente la sequenza completa delle operazioni che sono necessarie all'esecuzione delle analisi, attribuendo ad ognuna la variabilità associata.

Tali variabili possono essere di tipo A e B.

I contributi di tipo A sono contributi all'incertezza di misura la cui valutazione è basata sull'analisi statistica di una serie di osservazioni. Si ottengono da distribuzioni di frequenza sperimentali, attraverso procedure di analisi statistica dei dati ottenuti da prove ripetute. Essi dipendono dalle variabilità intrinseche del metodo, non sono prevedibili, sono misurabili e contribuiscono al calcolo dell'incertezza valutando la precisione del metodo, espressa in termini di scarto tipo.

I contributi di tipo B sono contributi all'incertezza di misura la cui valutazione è basata su metodi diversi dall'analisi statistica di una serie di osservazioni. Sono tratti da distribuzioni di probabilità note a priori, ipotesi ragionevoli, specifiche del costruttore, certificati di taratura, ecc. Quando è possibile, sono stimati in termini di scarto tipo, valutato da distribuzioni di probabilità ipotizzate sulla base dell'esperienza o da informazioni di altro genere. Esempi di contributi di tipo B sono: l'incertezza dei materiali di riferimento impiegati per le tarature strumentali, l'incertezza dell'attrezzatura tarata (vetreria, ecc.), l'incertezza dovuta alle tarature strumentali, l'incertezza dovuta a condizioni ambientali, l'incertezza dovuta al recupero.

1.5 Quantificazione dei contributi di tipo A e di tipo B

Incertezza di ripetibilità:

si effettuano prove di ripetibilità su almeno 10 aliquote di un campione incrementato con materiali di riferimento a concentrazione nota. Si valuta la distribuzione normale dei dati ($p=95\%$) mediante il test di Shapiro-Wilk e si eliminano gli eventuali dati anomali con il test di Dixon ($p=95\%$). Si calcola l'incertezza di ripetibilità relativa utilizzando la formula:

$$u_{rip}(X) = \sqrt{S_r^2/n} / x_m$$

dove S_r è lo scarto tipo dei dati ottenuti, n è il numero delle ripetizioni e x_m è il valore medio della prova.

Incertezza della pesata:

dal rapporto di taratura della bilancia si ricava l'incertezza estesa in prossimità del peso di interesse, utilizzando la curva di linearità. Si divide l'incertezza estesa per il fattore di copertura dichiarato e per il valor medio della pesata. La formula è la seguente:

$$u_{pesata}(X) = u_{tarbilancia}(X) / \text{fattore di copertura.}$$

Incertezza di taratura della vetreria

Per il calcolo dell'incertezza assoluta di taratura della vetreria si applica la seguente formula:

$$u_{vetr}(X) = a/\sqrt{3}$$

dove a è la tolleranza dichiarata dal produttore e x è il volume nominale della vetreria considerata.

Nel caso in cui venga utilizzata vetreria diversa, ad esempio per effettuare diluizioni successive nella preparazione di un materiale di riferimento si applica la teoria di propagazione dell'errore.

Incertezza del materiale di riferimento

Si considera l'incertezza associata al materiale di riferimento di partenza, dichiarata dal produttore e si calcola l'incertezza relativa:

$$u_{rif}(X) = a/\sqrt{3} / x$$

Nel caso di materiali di riferimento certificati bisogna dividere l'incertezza associata per il fattore di copertura dichiarato nel certificato.

Incertezza della taratura strumentale

Si elabora la curva di taratura con il metodo della regressione lineare, rispettando i criteri di accettabilità definiti nel metodo di prova. Le formule per il calcolo dell'incertezza assoluta di taratura sono:

$$u_{\text{tar}}(x_m) = \sqrt{\sum S_{\text{tar}}^2 / n^2}$$

dove S_{tar} è lo scarto tipo di taratura.

Incertezza del recupero

Si considera solo quando la differenza tra il valore medio trovato ed il valore atteso è significativa con il test statistico t, ad un livello di probabilità del 95 %. Si calcola utilizzando la formula:

$$u_{\text{rec}} = \sqrt{u_{\text{riprec}}^2 + u_{\text{rif}}^2}$$

dove u_{rif} è l'incertezza relativa del materiale di riferimento utilizzato per valutare l'esattezza del metodo e u_{riprec} è l'incertezza di ripetibilità relativa di almeno 10 prove di recupero effettuate in condizioni di ripetibilità.

Esattezza del metodo

Si valuta l'esattezza analitica del metodo, mediante il test statistico t, calcolato usando la seguente equazione:

$$t_{\text{calc}} = [1 - \text{Rec}_m] / u(\text{Rec}_m)$$

che deve essere inferiore al valore di t di Student a 2 code per n-1 gradi di libertà, al 95% di probabilità.

Se tale condizione è soddisfatta, il metodo è considerato esatto e non occorre moltiplicare il risultato per il fattore di recupero. Pertanto nel calcolo dell'incertezza combinata non si deve tener conto dell'incertezza del recupero che è compresa nell'incertezza di ripetibilità del metodo.

Nel caso in cui il test statistico t non sia soddisfatto, occorre aggiungere agli altri contributi di incertezza relativi, il contributo dell'incertezza del recupero.

In questo caso è opportuno che il risultato sia corretto per il fattore di recupero $f = 1 / \text{Rec}_m$ specificando sul rapporto di prova che il risultato è stato corretto per il fattore di recupero. A tal proposito tutti gli esiti analitici presentati nel piano di caratterizzazione sono già stati opportunamente corretti per il fattore di recupero.

Incertezza combinata ed incertezza estesa relative

Per il calcolo dell'incertezza combinata relativa bisogna sommare sotto radice quadrata le incertezze relative di tipo A e B elevate al quadrato.

Per il calcolo dell'incertezza estesa relativa bisogna moltiplicare l'incertezza combinata per un fattore di copertura, generalmente al livello di probabilità del 95% e per un numero di gradi di libertà effettivi calcolati con la formula di Welch-Satterthwaite.

- Calibrazione e manutenzione apparecchiature

L'operazione di calibrazione è effettuata su ogni apparecchiatura coinvolta nelle analisi riguardanti il settore ambientale. Nella tabella sottostante sono elencati gli strumenti di analisi utilizzati con l'indicazione dell'anno di installazione e le applicazioni eseguite.

Strumento di analisi	Anno di installazione	Applicazioni eseguite
Multiparametrico Seven Multti Mettler Toledo	2006	pH – Conducibilità – Potenziale redox
pH-metro Jeanway 3510	2004	pH
Spettrofotometro UV-VIS Cadas 30S Hach-Lange	1999	Fenoli, ammoniaca, fosforo, tensioattivi, nitriti, COD
Cromatografo ionico Dionex DX 500	1999	Cromo VI, Cianuri
Cromatografo ionico Dionex ICS2000	2004	Fluoruri, cloruri, nitrati, solfati, clorito, bromato
ICP/MS Elan 9000 Drc-e	2004	Metalli, zolfo
Assorbimento Atomico con fornace ed effetto Zeeman Aanalyst 600 P.E.	1999	Conferme di metalli
ICP/AES Optima 2100	2006	Conferme di metalli, zolfo e cloro
GC/MS con Purge & Trap Agilent 6890/5973 Inert	2004	SOV
GC/MS Agilent 6890/5973 Inert	2005	IPA, Fenoli, Idrocarburi
GC/FID Agilent 6890	2006	Idrocarburi C10-C40
GC/ECD Agilent 6890	2005	PCB
GC/FID Varian 3900	2004	Idrocarburi C<12 C>12
GC/MS Varian Saturn 2000	1998	IPA e Fenoli
HPLC Agilent 1200	2006	IPA
Spettrofotometro Spectrum One P.E.	2004	Idrocarburi, amianto
MOCF Leitz Dialux 20EB	1997	Amianto

L'operazione di calibrazione viene fatta utilizzando delle soluzioni a concentrazione nota degli analiti di interesse e verificando la relazione che intercorre tra il segnale in uscita dallo strumento e la concentrazione impostata. Nel caso degli analiti da ricercare per le indagini ambientali e considerando il tipo di tecnica utilizzata, la relazione che intercorre tra segnale e concentrazione dell'analita è sempre di tipo lineare di primo ordine.

Il laboratorio preferisce utilizzare, laddove commercialmente reperibili, delle soluzioni standard certificate dal produttore , in maniera tale da ridurre gli errori derivanti dalle operazioni manuali degli operatori.

La calibrazione viene effettuata ogni qual volta viene installato un nuovo strumento, ogni qualvolta viene sostituita una parte dello strumento che influenza il segnale, ogni qualvolta fallisce il controllo della taratura .

Particolare attenzione viene dedicata alla fase di controllo della taratura, la quale viene eseguita a scadenze di tempo regolari e opportunamente registrate dai vari operatori. La verifica della taratura si ritiene aver esito positivo laddove il valore di concentrazione registrato sullo standard di controllo ha una tolleranza del $\pm 20\%$.

Il tipo di calibrazione adottato dipende dal tipo di analita, dalla metodica utilizzata e dal grado di accuratezza che si desidera raggiungere per il dato finale. Per questo motivo i composti come i SOV, IPA, Fenoli, PCB, Metalli su campioni di acqua di falda prevedono una calibrazione con la tecnica dello standard interno. Per analiti dove i limiti di legge sono dell'ordine dei ppm si preferisce utilizzare la calibrazione esterna, utilizzando comunque almeno una serie di almeno tre punti di calibrazione.

La manutenzione strumentale si divide essenzialmente in manutenzione routinaria (eseguita dagli stessi operatori di laboratorio) e manutenzione straordinaria (eseguita dai tecnici di ditte esterne).

Per la manutenzione routinaria ogni singolo operatore compila un apposito registro di macchina, dove annota tutte le operazioni svolte. Le operazioni e la frequenza della manutenzione ordinaria viene stabilita dopo aver letto il manuale dello strumento, aver interpellato il tecnico specialista della ditta fornitrice dello strumento, aver fatto esperienza diretta con lo strumento.

La manutenzione straordinaria viene concordata con i tecnici delle ditte fornitrici e viene realizzata con una cadenza temporale fissata dai protocolli standard in loro possesso.

- Acque destinate allo scarico: parametri monitorati e gestione degli strumenti di misurazione e controllo.

I parametri da controllare per le acque destinate allo scarico sono elencate nel Testo Unico Dlgs n°152/06. Nel dettaglio, la tabella sottostante elenca i singoli parametri con l'indicazione degli strumenti di misura con cui vengono analizzati in laboratorio.

Parametro analizzato	Strumento utilizzato
pH	pH-metro
Conducibilità	Conduttimetro
Fenoli, ammoniaca, COD, nitriti, fosforo, cloro libero, tensioattivi	Spettrofotometro UV-VIS
Solventi Organici Volatili	Gas- massa con Purge & Trap
Idrocarburi Policiclici Aromatici	Cromatografo liquido (HPLC)
Metalli	ICP/MS
Carbonio Organico Totale	Analizzatore di TOC con camera a combustione
PoliCloroBifenili	Gascromatografo con rivelatore ECD
Idrocarburi totali	Spettrofotometro IR
Cianuri	Cromatografo ionico con riv. amperometrico
Cromo esavalente	Cromatografo ionico con riv. spettrofotometrico

La scelta delle tecniche analitiche impiegate è funzione dei metodi di analisi ufficiali utilizzati e dei limiti di rivelabilità richiesti. Il laboratorio chimico ha deciso di utilizzare per la maggior parte delle applicazioni analitiche sulle acque di scarico i metodi contenuti nel testo APAT-IRSA 2004. Altre norme utilizzate, come le ISO, le ASTM o le EPA, sono frutto di scelte dovute alla presenza di determinati strumenti di analisi con alta produttività e minor costo del waste management.

Ogni strumento di analisi viene utilizzato da operatori di laboratorio preventivamente addestrati dagli specialisti o tecnici delle ditte fornitrici. Ogni strumento di analisi è corredato di opportuna scheda di verifica taratura e prevede una scheda macchina recante le indicazioni di tutte le anomalie riscontrate ed i relativi interventi effettuati. Tutti gli strumenti di analisi sono posizionati su banconi di laboratorio antivibranti, all'interno di una struttura termicamente condizionata e mantenuta sempre pulita. Quotidianamente viene effettuata, da parte di una società esterna, una pulizia ad umido di tutti i locali in cui sono collocati gli strumenti di analisi. Particolare cura viene dedicata alla gestione dei due spettrometri ICP/MS per l'analisi dei metalli in tracce. Per questi strumenti la contaminazione ambientale può influire notevolmente sull'esito analitico finale, per cui i due spettrometri sono stati collocati all'interno di un locale climatizzato, con un pavimento gommato arrotondato agli angoli e senza righe per evitare l'accumulo di polvere, separato dagli altri ambienti di lavoro tramite una bussola di ingresso, corredata di sistemi di filtrazione in continuo (filtri assoluti HEPA). I tecnici di laboratorio che lavorano con gli ICP/MS devono indossare calzari Tyvek monouso.

L'ultima novità sulla gestione software degli strumenti di analisi riguarda la creazione di una rete informatica di laboratorio a cui collegare tutti i PC che regolano gli strumenti in maniera tale da poter gestire da remoto i guasti sui PC (e quindi in tempi più rapidi) ed è in programma un possibile contratto di assistenza software con le case fornitrici degli strumenti per poter gestire molto più rapidamente le anomalie software.

Un modo indiretto per valutare l'affidabilità di uno strumento di analisi è quello di partecipare a proficiency testing organizzati da UNICHIM sulle acque di scarico. In tal senso il laboratorio chimico aderisce ai vari cicli del suddetto proficiency testing dall'anno 2004.

La politica del laboratorio in materia di strumenti di analisi ha come obiettivo quello di assicurare la continuità dei risultati anche in caso di fermo macchina. Per questo motivo si cerca di agire su più fronti:

- a) assicurarsi una scorta di materiali di consumo o parti di strumento più soggetti ad usura;
- b) acquistare strumenti versatili, in maniera tale da poter analizzare più parametri;
- c) effettuare una manutenzione ordinaria piuttosto frequente.