



Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto per lo Studio degli Ecosistemi
Verbania Pallanza

R E P O R T

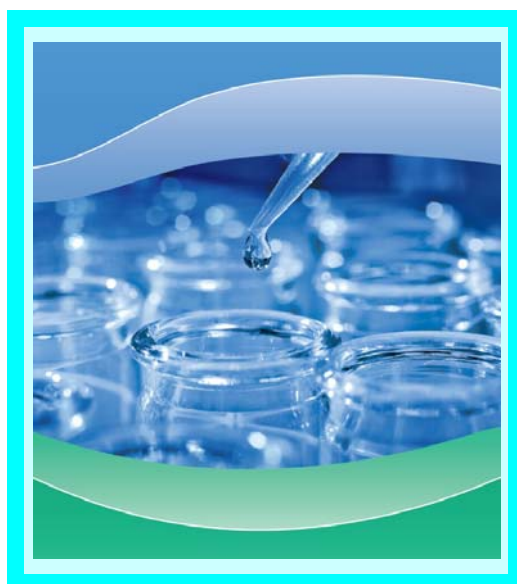
CNR-ISE, 07.10

Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica

Quality Control IC Proficiency Test

QC-IC 2010-2

**A. Marchetto, G. A. Tartari, P. Giacomotti
E. Zabiello & F. Abballe**



2010



 Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto per lo Studio degli Ecosistemi
Verbania Pallanza



Dionex S.p.A. – Milano

Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica
Quality Control IC Proficiency Test

QC-IC 2010-2

Aldo Marchetto, Gabriele A. Tartari, Paola Giacomotti

C.N.R. Istituto per lo Studio degli Ecosistemi
Largo Tonolli 50, 28922 Verbania Pallanza, Italy
e-mail autori: a.marchetto@ise.cnr.it
pagina web: <http://www.idrolab.ise.cnr.it>

Eugenio Zabiello, Franco Abballe

Dionex S.p.A.
via XXV Aprile, 6, 20097 San Donato Milanese (Milano)
pagina web: <http://www.dionex.com>

24 novembre 2010

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. Scopo dell'esercizio	1
1.2. Descrizione dell'esercizio	1
1.3. Laboratori partecipanti all'esercizio	2
2. CRITERI DI VALUTAZIONE DELLA PROFICIENCY	3
2.1. Valori assegnati	3
2.2. Sito web QCIC proficiency test per l'introduzione dei risultati	4
3. CARATTERISTICHE DEI CAMPIONI	8
3.1. Preparazione e distribuzione dei campioni	8
3.2. Omogeneità	9
3.3. Stabilità	12
3.4. Valori attesi e caratteristiche dei campioni	15
4. ELABORAZIONE E PRESENTAZIONE DEI RISULTATI	17
4.1. Elaborazione ed interpretazione dei risultati	17
4.2. Modalità di presentazione dei risultati	19
4.3. Presentazione dei risultati	20
5. DISCUSSIONE DEI RISULTATI	35
5.1. Cloruri, nitrati e solfati	37
5.2. Sodio, potassio, magnesio e calcio	37
6. CONCLUSIONI	38
7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	39

1. INTRODUZIONE

1.1. Scopo dell'esercizio

Il programma di Controllo Qualità Interlaboratorio è organizzato dalla Dionex S.p.A. con il supporto del C.N.R. Istituto per lo Studio degli Ecosistemi di Verbania Pallanza.

Lo scopo degli esercizi di intercalibrazione è fornire ai partecipanti uno strumento per la valutazione esterna al laboratorio della qualità dei risultati analitici prodotti, finalizzata al miglioramento delle prestazioni del laboratorio.

Il programma è conforme alle linee guida internazionali dei proficiency test ISO e ILAC in tutte le sue fasi di preparazione dei campioni forniti, memorizzazione ed elaborazione dei dati statistici, refertazione.

La valutazione di proficiency per ciascun laboratorio viene eseguita con lo z-score calcolato per ciascun analita dalla deviazione standard assegnata (SD_a) ottenuta dai coefficienti di variazione percentuale indicati nelle metodiche analitiche ufficiali o da precedenti esperienze di intercalibrazione.

1.2. Descrizione dell'esercizio

Le impostazioni organizzative rispettano le linee guida internazionali relative all'organizzazione e alla gestione dei *proficiency test* (PT) descritte nelle norme ISO/IEC 43-1:1997 e 43-2:1997, ILAC G13:2007 e ISO/IEC 17043:2010.

Il coordinamento dell'esercizio QC-IC Proficiency Test è stato effettuato dal seguente gruppo di esperti:

- | | | |
|--------------------|----------------------|--------------|
| • Aldo Marchetto | CNR-ISE Verbania | Responsabile |
| • Gabriele Tartari | CNR-ISE Verbania | |
| • Paola Giacomotti | CNR-ISE Verbania | |
| • Eugenio Zabiello | Dionex S.p.A. Milano | |
| • Franco Abballe | Dionex S.p.A. Milano | |

L'adesione dei partecipanti è avvenuta mediante iscrizione alla Dionex S.p.A. di Milano, ad ogni laboratorio è stato fornito un codice identificativo ed una password di accesso al sito web per l'introduzione dei risultati.

Il codice identificativo del laboratorio permette di assicurarne l'anonimato, è l'unico riferimento identificativo dei dati ed è noto soltanto al laboratorio ed al gruppo di coordinamento dell'esercizio di intercalibrazione.

In questo rapporto i risultati sono riportati con una numerazione progressiva, ogni laboratorio può riconoscersi solo attraverso i propri risultati analitici.

Nella tabella seguente sono riassunte le principali caratteristiche dell'esercizio.

Sigla dell'esercizio:	QC-IC 2010-2
Numero di campioni:	due denominati Campione 1 e Campione 2 distribuiti unitamente al protocollo dettagliato dell'esercizio di valutazione esterna di qualità.
Matrice dei campioni:	acqua naturale.
Volume distribuito:	280 mL in due bottiglie di polietilene ad alta densità.
Spedizione:	tramite corriere SDA sul territorio nazionale.
Determinazioni analitiche:	cloruri, nitrati, solfati, sodio, potassio, magnesio e calcio.
Metodi considerati:	quelli utilizzati in ciascun laboratorio partecipante, comprensivi quindi anche di tecniche diverse dalla cromatografia ionica.
Repliche:	nessuna replica; per ciascun analita è stato richiesto un solo risultato espresso in mg/L con due cifre decimali per tutti gli analiti ad eccezione dei nitrati con tre cifre decimali.
Valori assegnati:	valori attesi ottenuti dalla media robusta (x^*) del consenso dei partecipanti secondo ISO 13528:2005 paragrafo 5.6; deviazione standard (SD_a) assegnata ottenuta dalle norme APAT IRSA ed ISO 10304-1 per la cromatografia ionica o da precedenti circuiti di intercalibrazione.
Criterio di valutazione:	z-score calcolato dalla media robusta e dalla deviazione standard assegnata.
Normative di riferimento:	UNI ISO 5725-5 paragrafo 6.2 algoritmo tipo A e ISO 13528.

Il calendario di svolgimento dell'esercizio è stato il seguente:

Apertura iscrizioni	giugno 2010
Chiusura iscrizioni	27/09/2010
Spedizione campioni	1/10/10
Termine per il ricevimento campioni	6/10/10
Termine per l'invio dei risultati	8/11/10
Distribuzione del rapporto	24/11/10
Riunione dei partecipanti	2/12/2010

1.3. Laboratori partecipanti all'esercizio

Questo esercizio a differenza del primo, svoltosi a gennaio febbraio 2010, ha avuto un carattere di internazionalità con la partecipazione di vari utilizzatori di strumentazione Dionex individuati dalla rappresentanza Dionex del Benelux con sede ad Amsterdam.

I campioni sono stati inviati a 37 laboratori italiani e a 24 laboratori stranieri così suddivisi: 15 dei Paesi Bassi, 2 del Belgio ed 1 di Australia, Malaysia, Nigeria, Qatar, Russia, Svizzera ed Emirati Arabi.

Al termine dell'esercizio i risultati sono stati inviati da 33 laboratori italiani e da 17 laboratori stranieri per un totale di 50 laboratori.

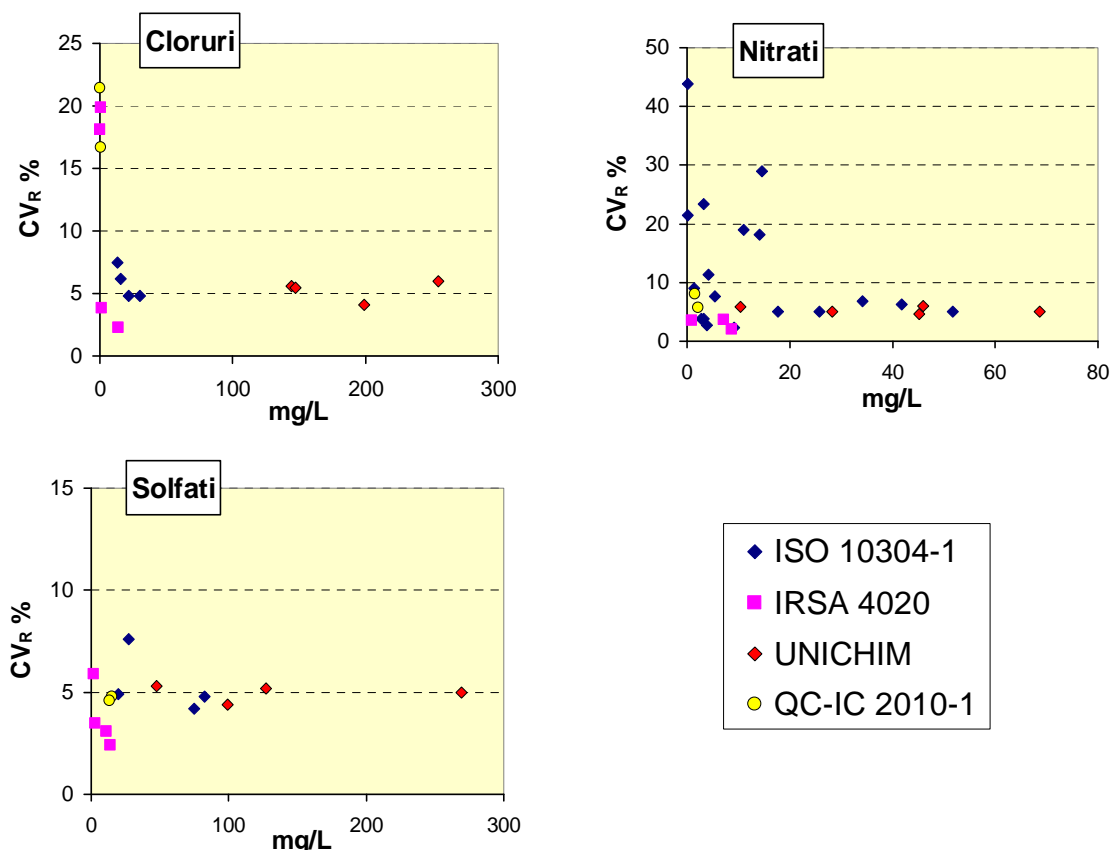
2. CRITERI DI VALUTAZIONE DELLA PROFICIENCY

2.1. Valori assegnati

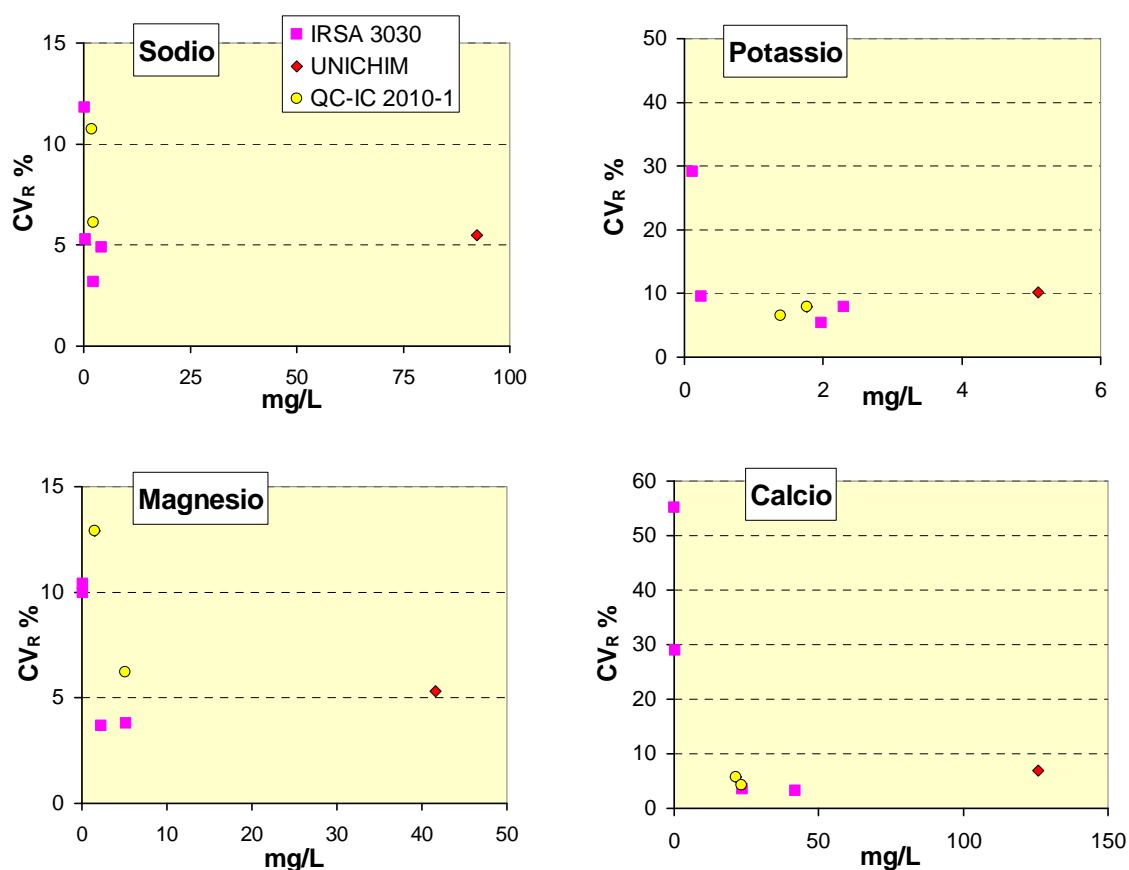
La valutazione di *proficiency* per ciascun laboratorio è stata eseguita sulla base delle medie robuste e delle deviazioni standard assegnate (scarti tipo assegnati). Lo *z-score* che si ottiene per ciascun analita di ogni laboratorio, è l'indice della *proficiency* ed è calcolato dalla deviazione standard assegnata (SD_a).

La scelta della deviazione standard assegnata per ciascun analita è avvenuta sulla base dei coefficienti di variazione percentuale di riproducibilità tra laboratori, indicati nelle metodiche analitiche ufficiali APAT IRSA-CNR 4020 e ISO 10304-1 (2007) per la determinazione degli anioni ed APAT IRSA-CNR 3030 per i cationi in cromatografia ionica. Un'altra fonte per queste informazioni sono state le precedenti esperienze d'intercalibrazione, quali i circuiti di intercalibrazione UNICHIM per le acque ad uso potabile e le acque di scarico ed il precedente esercizio QC-IC 2010-1; i dati UNICHIM sono stati reperiti nei rapporti degli anni dal 2005 al 2009 riportati in bibliografia.

Nelle figure sottostanti sono riportati i valori dei coefficienti di variazione percentuale di riproducibilità riportati in alcune metodiche ufficiali o in precedenti intercalibrazioni (UNICHIM e QC-IC).



Coefficienti di variazione percentuale di riproducibilità (CV_R %) per gli anioni indicati in alcune metodiche analitiche ufficiali e da precedenti esercizi (UNICHIM 2005-2009 e QC-IC 2010-1).



Coefficienti di variazione percentuale di riproducibilità (CV_R %) per i cationi indicati in alcune metodiche analitiche ufficiali e da precedenti esercizi (UNICHIM 2005-2009 e QC-IC 2010-1).

Sulla base di queste informazioni e dalle concentrazioni ottenute dall'analisi eseguita dal CNR-ISE prima della distribuzione dei campioni, sono stati assegnati per questo esercizio i seguenti coefficienti di variazione percentuale di riproducibilità attesa (CV_a %):

Anioni	Atteso mg/L	CV_a % assegnato	Cationi	Atteso mg/L	CV_a % assegnato
Cloruri	~ 1,8 – 2,2	15	Sodio	~ 3 – 4	8
Nitrati	~ 3 – 4	10	Potassio	~ 1,5 – 2,5	10
Solfati	~ 50 - 65	8	Magnesio	~ 7 - 12	8
			Calcio	~ 40 - 50	8

2.2. Sito web QCIC proficiency test per l'introduzione dei risultati

Particolarità di questo esercizio è l'inserimento dei risultati analitici tramite un sito web che ha permesso il confronto in tempo reale dei risultati ottenuti da ciascun laboratorio con l'elaborazione statistica preliminare, che ha considerato i dati progressivamente inseriti dagli altri laboratori. Il confronto per ciascun laboratorio, accessibile solo quando i risultati del laboratorio sono stati confermati e resi quindi non più editabili, è stato possibile solo al raggiungimento di un minimo di dieci risultati introdotti per ciascun analita. L'elaborazione statistica e i grafici sono stati in continuo aggiornati fino al termine dell'esercizio.

Dal 15 di ottobre, a due settimane circa dalla spedizione dei campioni, è stato superato il numero minimo di dieci risultati per gli anioni, permettendo così ai laboratori che avevano confermato i risultati di confrontare immediatamente on-line i propri valori con quelli progressivamente inseriti dagli altri laboratori (statistiche, grafici di distribuzione dei valori analitici e di Youden).

Le elaborazioni statistiche e grafiche presentate nel sito web sono tuttavia preliminari e del tutto indicative. I dati definitivi sono disponibili solo dopo la chiusura dell'esercizio e dopo opportuna validazione; è il presente rapporto che ufficializza e conferma i risultati.

Le informazioni preliminari dal sito web possono facilitare il laboratorio ad attuare immediatamente azioni correttive per migliorare le metodiche analitiche anche prima del termine dell'esercizio e del ricevimento del presente rapporto con l'elaborazione finale. In questo esercizio, a due settimane dalla distribuzione dei campioni e prima del termine per l'invio dei risultati, oltre dieci laboratori avevano già introdotto e confermato i propri risultati, conseguentemente i laboratori che confermavano i propri risultati hanno potuto eseguire una istantanea prima valutazione di *proficiency* rispetto agli altri risultati introdotti.

Per facilitare l'utilizzo del sito web e l'introduzione dei dati, è stato preparato e distribuito a tutti i partecipanti un manuale descrittivo di tutte le operazioni eseguibili nel sito web QCIC *Proficiency* test.

Si segnala tuttavia che tre laboratori non hanno potuto procedere all'introduzione completa nel sito web dei propri risultati, causa la conferma anticipata dei primi valori introdotti; altri cinque laboratori hanno invece inviato i risultati al gruppo di coordinamento. Tutti i risultati analitici inviati al gruppo di coordinamento sono stati poi inseriti nel sito web e considerati nel presente rapporto finale; pertanto i valori del sito web coincidono con i valori riportati nel presente rapporto.

Nelle figure seguenti sono riportati grafici e statistiche di esempio per l'analita solfati, tratti dal sito web di introduzione dei risultati. Nell'esempio il risultato del laboratorio è quello del CNR ISE di Verbania evidenziato in rosso in ciascun grafico.

Dati del test QC-IC 2010-2 per il laboratorio CNRVER.

I risultati provengono da 46 laboratori.

Il periodo di introduzione è tra il 04/ott/10 ed il 08/nov/10. Risultati visualizzabili dopo il 04/ott/10.

Analita:

Le statistiche ed i grafici sono preliminari e non ancora validati.

Unità: **mg/L**

I risultati validati saranno disponibili dopo la chiusura dell'esercizio.

Statistiche	Distribuzione 1	Distribuzione 2	Grafico di Youden
Risultati campione 1		Risultati campione 2	
Risultati inseriti da questo laboratorio			

Risultato: 62.93

Risultato: 51.27

Delta: -0.465

Delta: -0.160

Z-score: 0.023

Z-score: 0.058

Statistiche

Campioni: 42

Campioni: 39

Media*: 62.81

Media*: 51.03

Mediana: 63.40

Mediana: 51.43

SD*: 2.86

SD*: 2.28

SDa: 5.03

SDa: 4.08

CV*%: 4.5

CV*%: 4.5

CVa%: 8.0

CVa%: 8.0

Descrizione dei risultati statistici

Nota: i valori robusti della media*, SD* e CV*% sono calcolati in accordo con le ISO 5725-5:1998, ISO 1528:2005, ISO/IEC DIS 17043:2008.

Pagina web riguardante i risultati del laboratorio e le informazioni statistiche dei due campioni

Dati del test QC-IC 2010-2 per il laboratorio CNRVER

I risultati provengono da 46 laboratori.

Il periodo di introduzione è tra il 04/ott/10 ed il 08/nov/10. Risultati visualizzabili dopo il 04/ott/10.

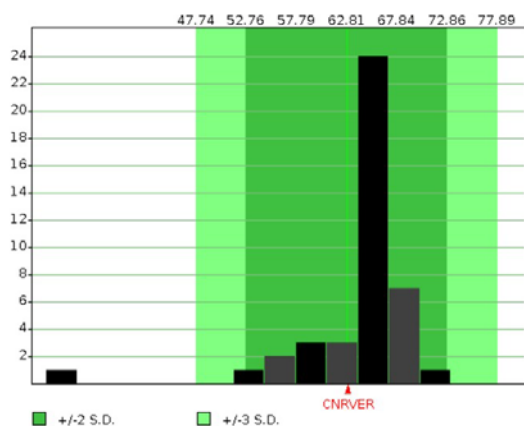
Analita:

Le statistiche ed i grafici sono preliminari e non ancora validati.

Unità: **mg/L**

I risultati validati saranno disponibili dopo la chiusura dell'esercizio.

Statistiche	Distribuzione 1	Distribuzione 2	Grafico di Youden
-------------	-----------------	-----------------	-------------------



Dati del test QC-IC 2010-2 per il laboratorio CNRVER

I risultati provengono da 46 laboratori.

Il periodo di introduzione è tra il 04/ott/10 ed il 08/nov/10. Risultati visualizzabili dopo il 04/ott/10.

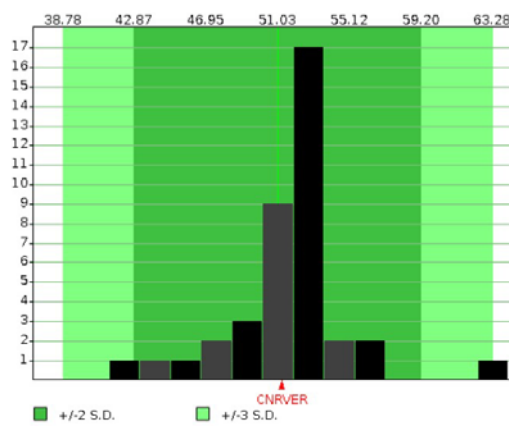
Analita:

Le statistiche ed i grafici sono preliminari e non ancora validati.

Unità: **mg/L**

I risultati validati saranno disponibili dopo la chiusura dell'esercizio.

Statistiche	Distribuzione 1	Distribuzione 2	Grafico di Youden
-------------	-----------------	-----------------	-------------------



Pagine web con i grafici di distribuzione dei due campioni

Dati del test **QC-IC 2010-2** per il laboratorio **CNRVER**.

I risultati provengono da 46 laboratori.

Il periodo di introduzione è tra il 04/ott/10 ed il 08/nov/10. Risultati visualizzabili dopo il 04/ott/10.

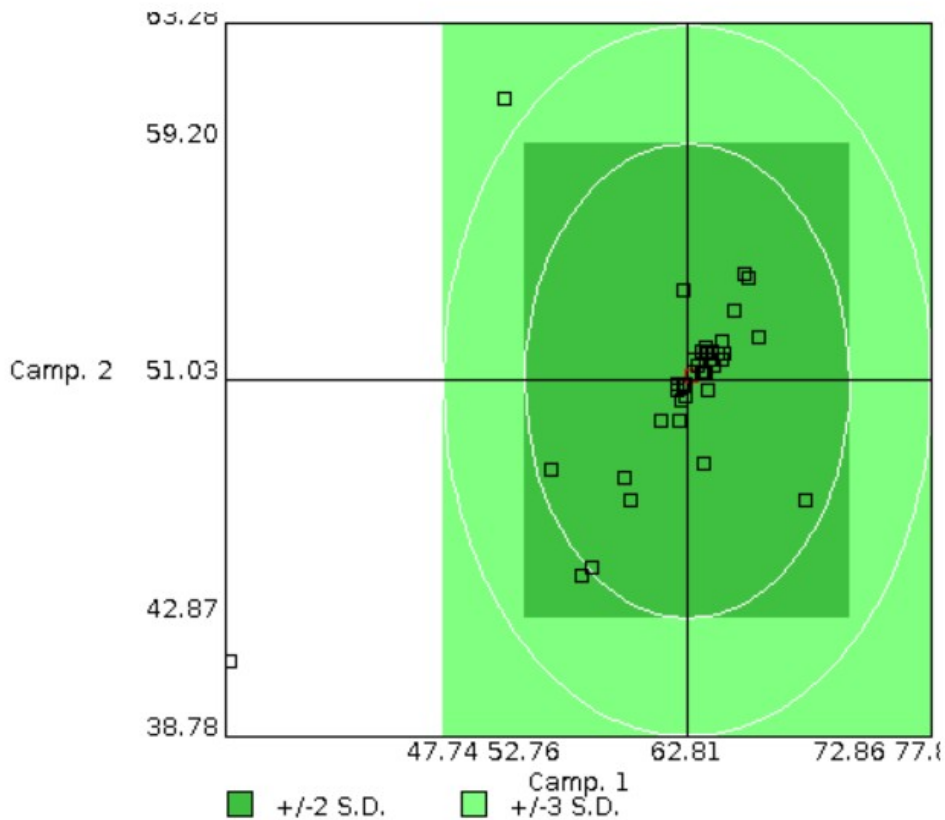
Analita:

Le statistiche ed i grafici sono preliminari e non ancora validati.

Unità: **mg/L**

I risultati validati saranno disponibili dopo la chiusura dell'esercizio.

Statistiche	Distribuzione 1	Distribuzione 2	Grafico di Youden
-------------	-----------------	-----------------	-------------------



Pagina web con il grafico di Youden

3. CARATTERISTICHE DEI CAMPIONI

3.1. Preparazione e distribuzione dei campioni

I campioni sono stati preparati miscelando diverse acque naturali per uso potabile; la preparazione è stata eseguita in recipienti da 100 litri due settimane prima dell'imbottigliamento al fine dell'omogeneizzazione.



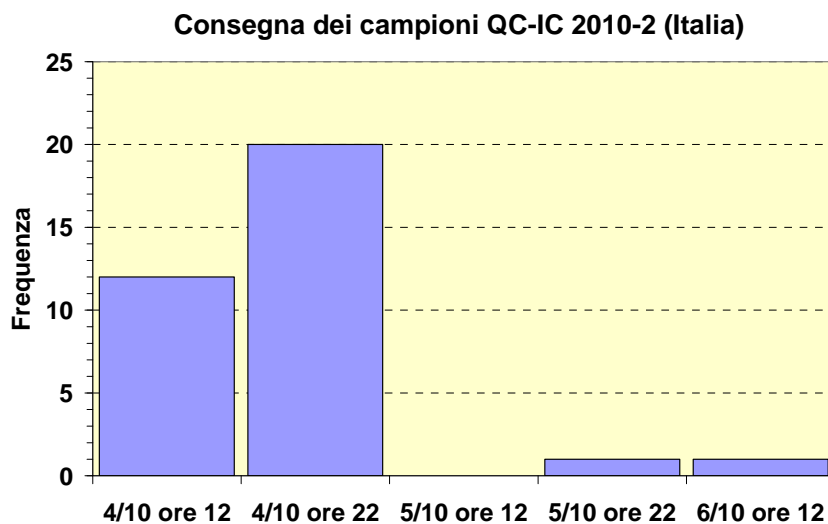
Il confezionamento è avvenuto in bottiglie di polietilene ad alta densità da 250 ml (280 mL piena) adatte alla spedizione.

Le bottiglie nuove sono state preventivamente lavate e condizionate con sola acqua deionizzata per una giornata, durante l'imbottigliamento sono state avvindate con due aliquote di campione di acqua naturale alle diverse concentrazioni.

I campioni non sono stati stabilizzati con conservanti e sono stati spediti non refrigerati.

Tutte le analisi sono state eseguite entro sei settimane dalla data di spedizione, per una dettagliata descrizione dell'omogeneità e della stabilità dei campioni si vedano i paragrafi seguenti.

La spedizione dei campioni ai laboratori partecipanti è stata eseguita il 1 ottobre, entro il 4 ottobre sono stati recapitati trentadue campioni ai laboratori italiani, mentre i rimanenti quattro laboratori italiani hanno ricevuto i campioni entro il 7 ottobre. I campioni spediti anticipatamente ai laboratori stranieri il 28 settembre sono stati recapitati con maggiore lentezza entro il 20 ottobre. I tempi di consegna ai laboratori italiani sono riportati nel grafico sottostante.



Frequenza di distribuzione delle consegne dei campioni

3.2. Omogeneità

L'omogeneità dei campioni è stata valutata secondo le linee guida internazionali dei *proficiency test* ISO e ILAC, ed in particolare secondo Thompson *et al.* (2006) e ILAC *Discussion paper on homogeneity and stability testing* (Tholen *et al.* 2007).

Le prove di omogeneità sono state eseguite nei laboratori del CNR-ISE di Verbania. Per ciascun campione sono state analizzate dodici bottiglie in due repliche (a-b), le analisi sono state eseguite in un'unica sequenza analitica in ordine casuale.

Nell'elaborazione è stata valutata la presenza di eventuali *outliers* tra le repliche tramite il test di Cochran, il cui valore critico al livello fiduciale del 95 % per dodici campioni è 0,54.

Dalla successiva analisi della varianza è stata scomposta la varianza analitica da quella tra i campioni. Secondo le indicazioni di Thompson *et al.* (2006), il valore limite per questo test di omogeneità è stato posto al 30 % del coefficiente di variazione assegnato (CV_a %) per ogni analita.

Nella tabella sottostante sono riportati i risultati della verifica di omogeneità per entrambi i campioni (C1 e C2). Nei risultati del test di Cochran sulla presenza di *outliers* nelle repliche (<0,54 al 95 % di livello fiduciale), solo per il calcio C 2 è stato evidenziato un *outliers* nel settimo campione. Sono in seguito riportati i valori di CV % complessivi sulle concentrazioni misurate su tutti i campioni, ed i valori scomposti dall'analisi della varianza del CV % analitico e di quello tra i campioni confrontato con il valore limite percentuale.

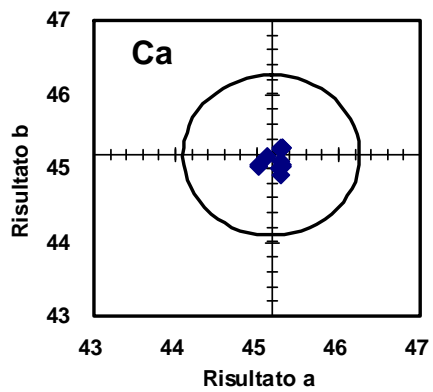
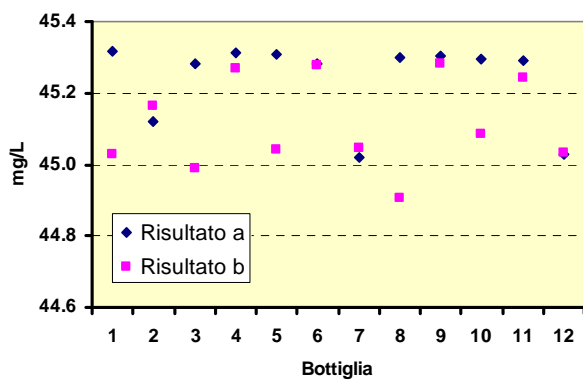
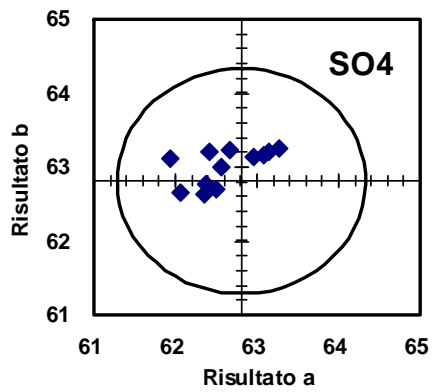
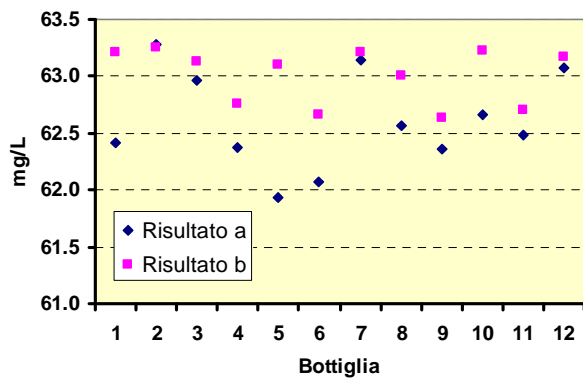
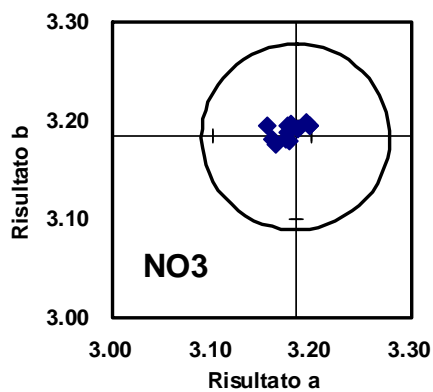
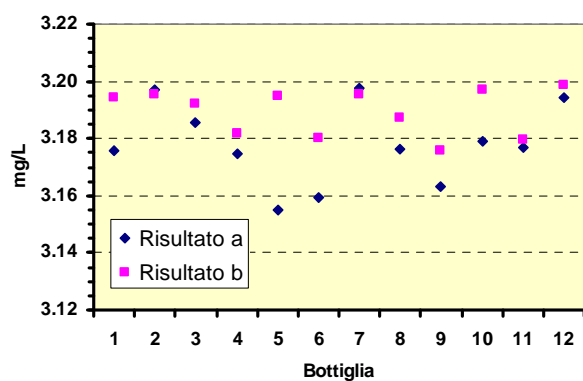
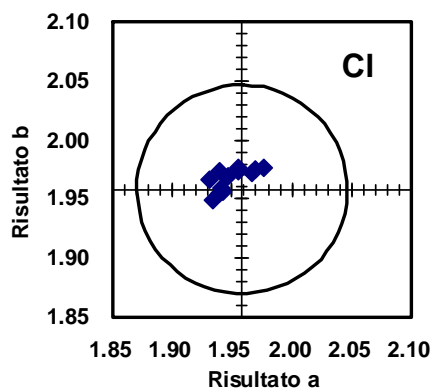
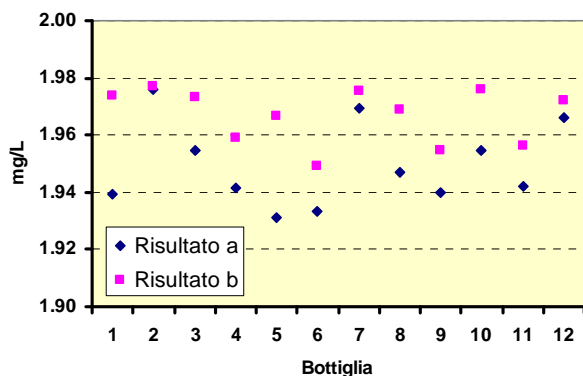
Variabile	Campione	Test di Cochran outliers	CV % concentrazioni misurate	CV % analitico	CV % tra campioni	Valore limite %
Cloruri	C 1	0,26	0,76	0,71	0,26	4,5
	C 2	0,30	0,31	0,25	0,19	4,5
Nitrati	C 1	0,51	0,40	0,36	0,18	3,0
	C 2	0,50	0,15	0,07	0,14	3,0
Solfati	C 1	0,43	0,63	0,58	0,25	2,4
	C 2	0,46	0,26	0,15	0,21	2,4
Sodio	C 1	0,19	0,19	0,19	*	2,4
	C 2	0,44	0,19	0,08	0,18	2,4
Potassio	C 1	0,39	0,22	0,21	0,09	3,0
	C 2	0,23	0,26	0,15	0,22	3,0
Magnesio	C 1	0,35	0,22	0,23	*	2,4
	C 2	0,28	0,10	0,03	0,10	2,4
Calcio	C 1	0,34	0,30	0,30	*	2,4
	C 2	0,65	0,09	0,04	0,09	2,4

* indica che la varianza analitica è più elevata della varianza tra i campioni.

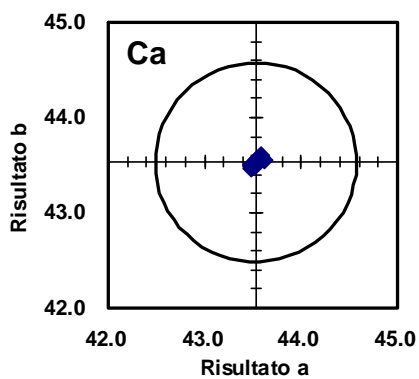
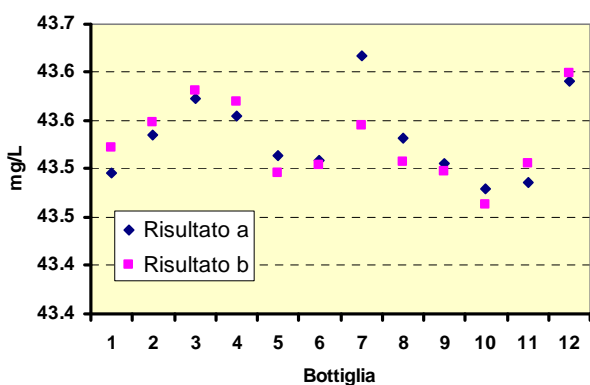
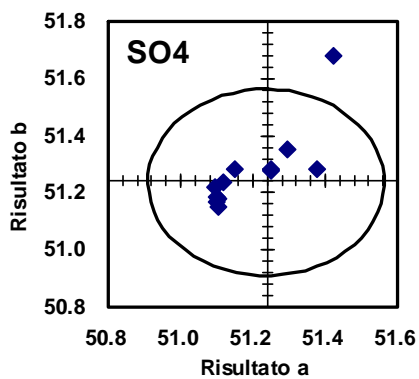
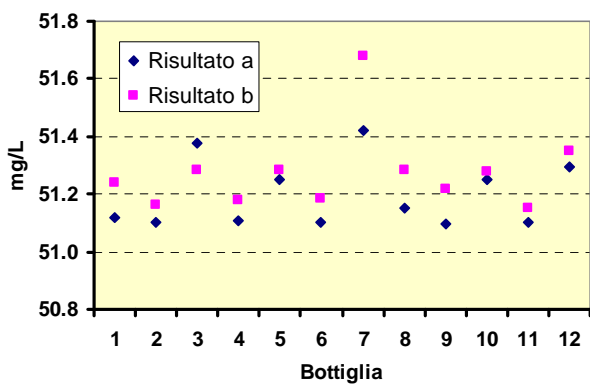
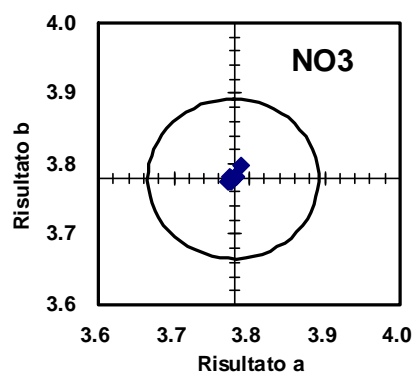
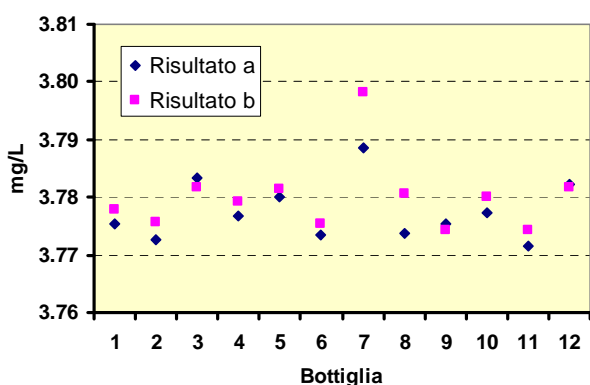
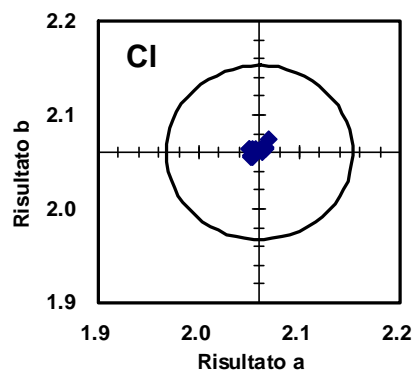
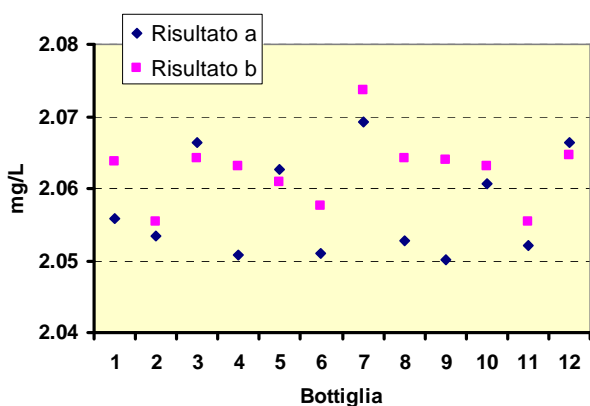
Nelle figure seguenti sono riportati gli esempi solo per alcuni analiti (cloruri, nitrati, solfati e calcio); dai grafici si vede la distribuzione delle repliche (a-b) per ciascuna bottiglia considerata (1-12). Nel grafico di Youden si evidenzia la disposizione delle repliche rispetto il valore limite fissato (anello).

In conclusione queste prove hanno confermato che l'omogeneità dei campioni distribuiti ai laboratori partecipanti è ampiamente all'interno dei valori limite prefissati.

OMOGENEITÀ CAMPIONE 1



OMOGENEITÀ CAMPIONE 2



3.3. Stabilità

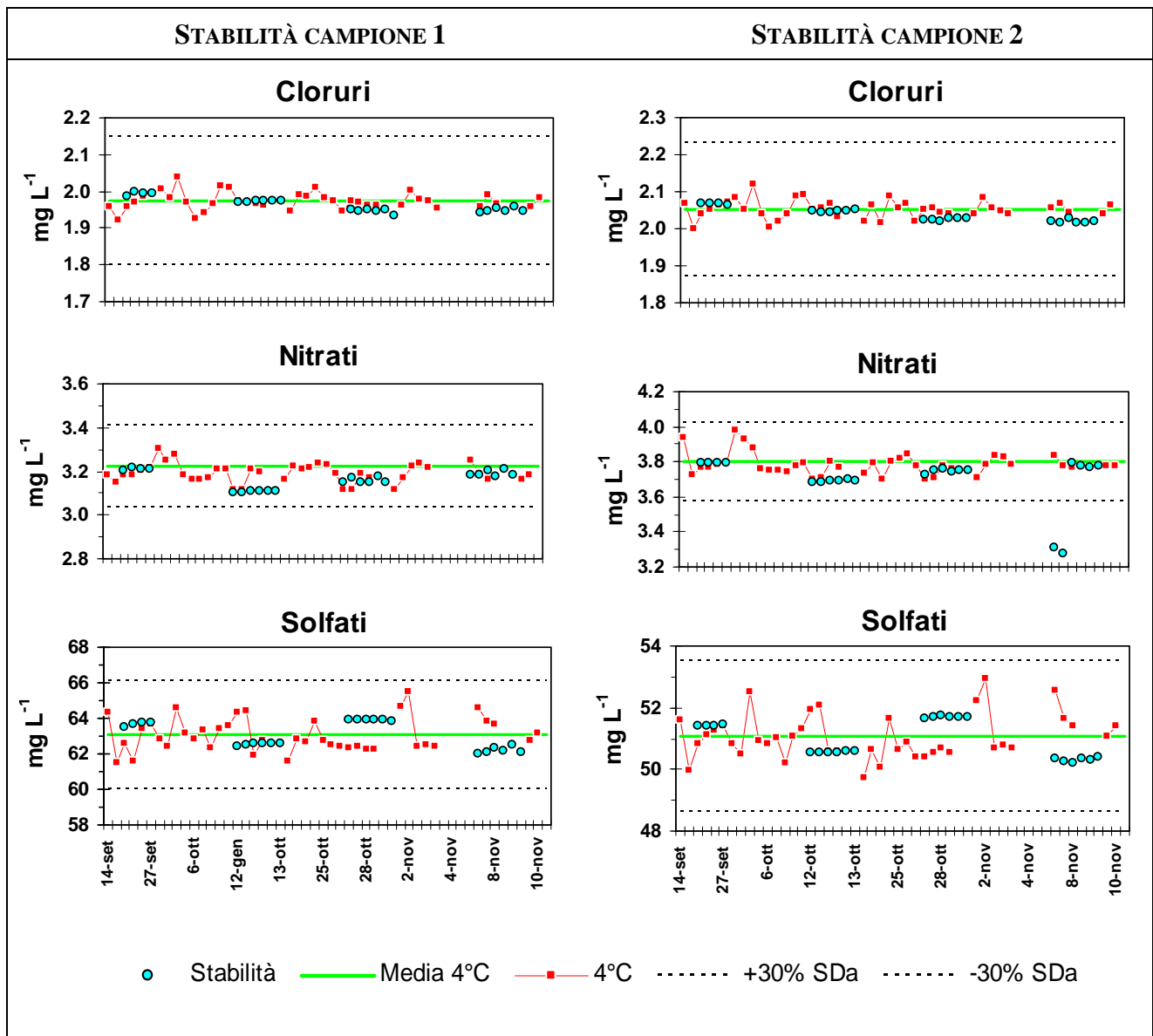
La stabilità dei campioni distribuiti nel periodo compreso dalla data della preparazione e distribuzione alla data di chiusura dell'esercizio, è stata valutata confrontando l'analisi dello stesso campione (C1 e C2) stabilizzato per conservazione a 4 °C al buio e analizzato regolarmente come carta di controllo, con l'analisi di due bottiglie per ciascun campione (C1 e C2) conservate a temperatura ambiente ed aperte ed analizzate in date diverse: 27 settembre in due repliche, 12, 28 ottobre e 9 novembre in tre repliche. Come per la verifica dell'omogeneità il valore limite per questo test di stabilità è stato posto al 30 % del coefficiente di variazione assegnato (CV_a %).

Nella tabella sottostante sono riportati i valori di CV % ottenuti dalle repliche sul singolo campione conservato a 4 °C al buio, confrontati con i valori di CV % ottenuti sui campioni aperti ed analizzati nelle quattro diverse date; questi valori sono sempre inferiori al valore limite a conferma della buona stabilità dei campioni.

Solo nel caso dei nitrati del campione 2 si evidenzia un valore di CV % dei campioni di poco superiore al valore limite. La causa è la diminuzione del nitrato avvenuta in una sola delle 3 bottiglie analizzate per la stabilità in data 8 novembre, ultima data utile per l'invio dei risultati. Questo valore evidenzia la possibile instabilità a lungo termine dell'analita nitrato, a causa di possibili processi microbiologici che si possono attivare causando la diminuzione del nitrato.

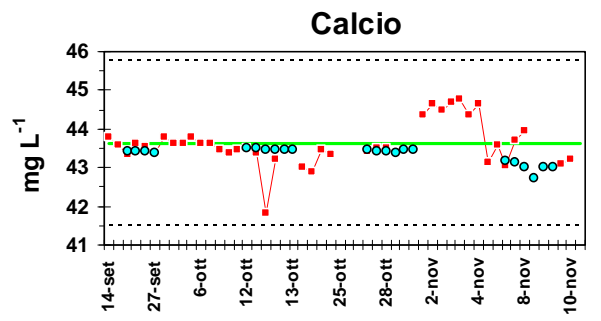
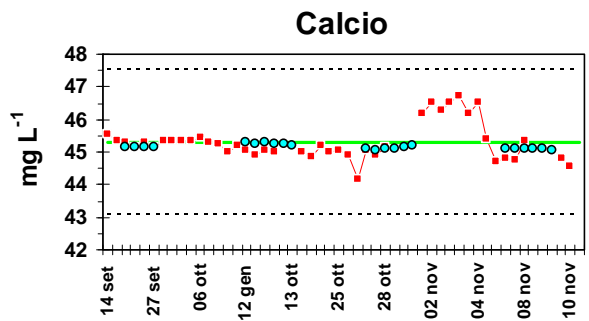
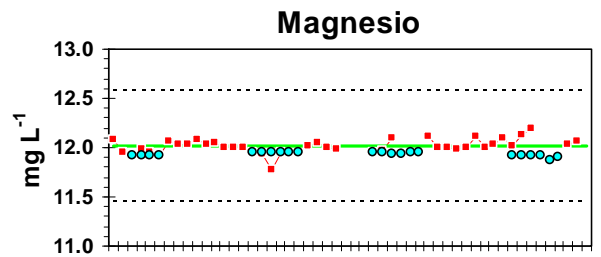
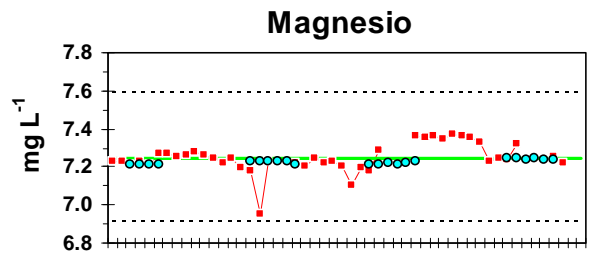
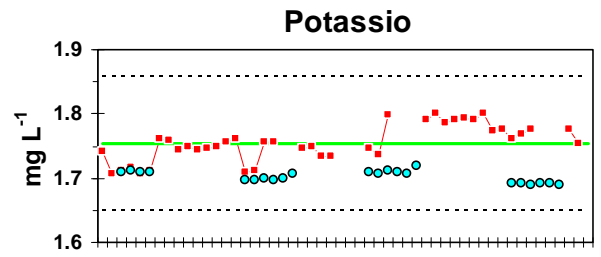
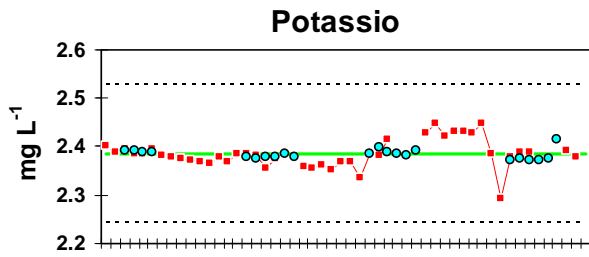
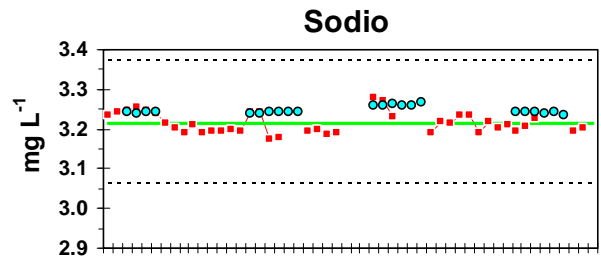
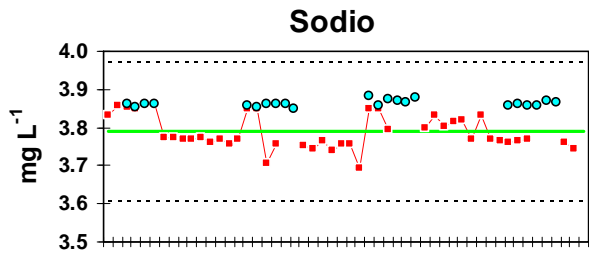
Variabile	Campione	CV % campione 4 °C	CV % campioni	Valore limite %
Cloruri	C 1	1,2	1,0	4,5
	C 2	1,2	0,9	4,5
Nitrati	C 1	1,4	1,3	3,0
	C 2	1,7	3,7	3,0
Solfati	C 1	1,5	1,2	2,4
	C 2	1,4	1,2	2,4
Sodio	C 1	1,2	0,2	2,4
	C 2	0,8	0,3	2,4
Potassio	C 1	1,2	0,4	3,0
	C 2	1,6	0,5	3,0
Magnesio	C 1	1,0	0,2	2,4
	C 2	0,6	0,2	2,4
Calcio	C 1	1,3	0,2	2,4
	C 2	1,3	0,5	2,4

Nelle figure è riportato il confronto fra tutti i risultati di stabilità ottenuti per anioni e cationi sui campioni 1 e 2, rispetto il valore limite imposto del 30 % del coefficiente di variazione assegnato ($CV_a \%$). Notare la deviazione del valore dei nitrati sul campione 2 alla data del 8 novembre.



STABILITÀ CAMPIONE 1

STABILITÀ CAMPIONE 2



○ Stabilità — Media 4°C ■ 4°C - - - - +30% SDa - - - - -30% SDa

3.4. Valori attesi e caratteristiche dei campioni

Il valori attesi per ciascun analita sono stati ottenuti dal consenso dei laboratori partecipanti dopo analisi robusta dei dati per il calcolo di media e deviazione standard robusti.

Le elaborazioni statistiche come tutta la conduzione dell'esercizio, sono state svolte nel rispetto delle linee guida internazionali dei *proficiency test* (PT), descritte nelle norme ISO/IEC 43-1:1997, UNI ISO 5725:1998, ISO 13528:2005, ISO/IEC 17025:2005, ISO/IEC 17043:2010.

Nelle seguenti tabelle sono riportati i risultati dell'elaborazione per i due campioni, confrontati con i valori assegnati in questo esercizio.

Tabella riassuntiva del campione 1, concentrazioni in mg/L

<u>CAMPIONE 1</u>	N° Lab.	Media	SD	SD_a	CV %	CV_a %
Analita	partecipanti	robusta	robusta	assegnata	robusto	assegnato
Cloruro	48	1.95	0.20	0.29	10.2	15
Nitrato	45	3.142	0.244	0.314	7.8	10
Solfato	48	62.87	3.13	5.03	5.0	8
Sodio	37	3.79	0.27	0.30	7.1	8
Potassio	38	2.38	0.19	0.24	8.0	10
Magnesio	37	7.09	0.29	0.57	4.1	8
Calcio	38	45.86	3.20	3.67	7.0	8

Tabella riassuntiva del campione 2, concentrazioni in mg/L

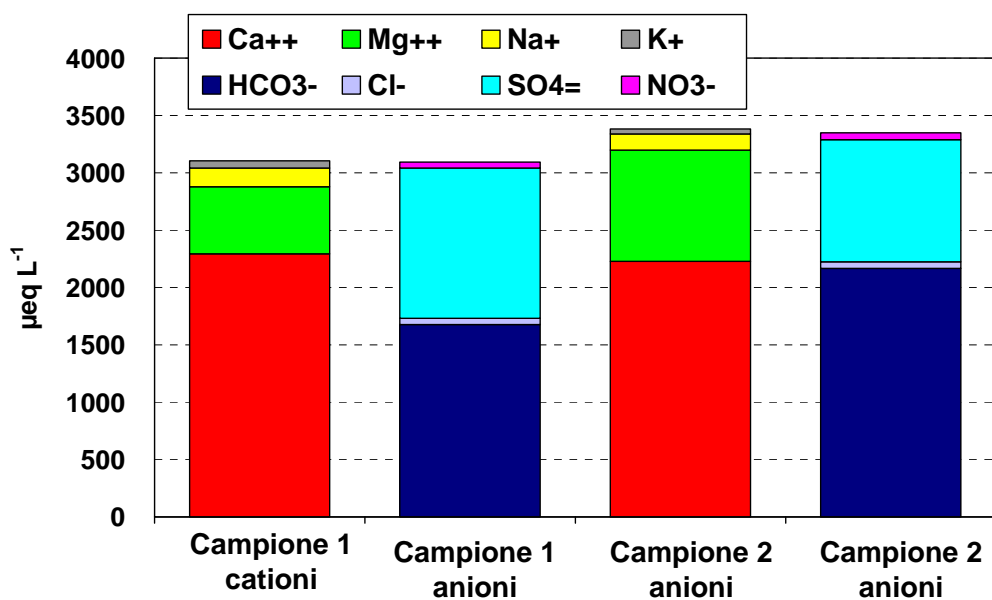
<u>CAMPIONE 2</u>	N° Lab.	Media	SD	SD_a	CV %	CV_a %
Analita	partecipanti	robusta	robusta	assegnata	robusto	assegnato
Cloruro	46	2.00	0.19	0.30	9.7	15
Nitrato	42	3.728	0.239	0.373	6.4	10
Solfato	46	51.11	2.40	4.09	4.7	8
Sodio	36	3.24	0.26	0.26	7.9	8
Potassio	37	1.73	0.15	0.17	8.4	10
Magnesio	36	11.78	0.46	0.94	3.9	8
Calcio	37	44.25	2.61	3.54	5.9	8

Al fine di caratterizzare la tipologia dei campioni distribuiti, sono qui riportati i risultati analitici ottenuti dal CNR-ISE di Verbania sui parametri pH, conducibilità elettrica, alcalinità totale, fluoruri, fosfati, carbonio organico totale (TOC), silice, fosforo e azoto totale assieme agli analiti considerati nell'esercizio. I parametri analizzati sono quelli caratteristici delle acque ad uso potabile e delle acque superficiali. L'ammonio, unico possibile interferente con sodio e potassio nell'analisi dei cationi in cromatografia ionica, è stato analizzato con la tecnica spettrofotometrica all'indofenolo metodo APAT IRSA 4030 A1, ed è risultato inferiore a 0,020 mg N /L).

Sulla base di queste analisi, nella figura viene inoltre riportato il bilancio ionico dei campioni 1 e 2.

Tabella dei principali parametri per la caratterizzazione dei campioni.

	Unità	Campione			Unità	Campione	
		C 1	C 2			C 1	C 2
pH		8,1	8,2	Calcio	mg L ⁻¹	45,86	44,25
Conducibilità	μS cm ⁻¹	270	286	Magnesio	mg L ⁻¹	7,09	11,78
Alcalinità totale	meq L ⁻¹	1,68	2,17	Sodio	mg L ⁻¹	3,79	3,24
Fluoruri	mg L ⁻¹	0,14	0,08	Potassio	mg L ⁻¹	2,38	1,73
Cloruri	mg L ⁻¹	1,95	2,00	Silice	mg L ⁻¹	3,2	3,0
Nitrati	mg L ⁻¹	3,142	3,728	Azoto totale	mg N L ⁻¹	0,72	0,85
Solfati	mg L ⁻¹	62,87	51,11	TOC	mg C L ⁻¹	0,1	0,1
Fosfati	μg P L ⁻¹	2	2	Fosforo totale	μg P L ⁻¹	3	4



Bilancio ionico dei campioni distribuiti

4. ELABORAZIONE E PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

4.1. Elaborazione ed interpretazione dei risultati

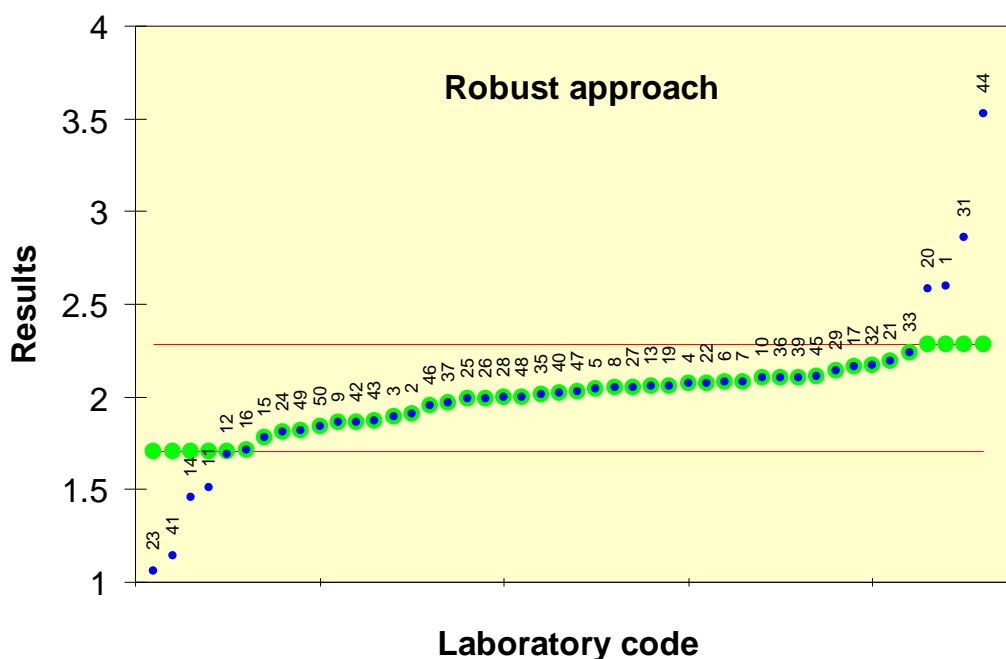
Il valori attesi per ciascun analita sono stati ottenuti dal consenso dei laboratori partecipanti dopo analisi robusta dei dati per il calcolo di media e deviazione standard robusti in accordo con le UNI ISO 5725-5:1998, ISO 13528:2005 e ISO/IEC 17043:2010.

Statistica robusta: per ottenere un valore “atteso” dall’insieme dei risultati dei laboratori partecipanti all’esercizio, secondo la normativa ISO è opportuno utilizzare una statistica robusta, che dia un valore centrale della distribuzione dei dati non influenzato dai valori estremi (*outliers*).

La media e la deviazione standard, secondo la normativa, sono calcolate secondo la procedura iterativa che segue:

1. una prima stima della media robusta viene fornita dalla mediana dei risultati analitici;
2. la deviazione standard robusta viene stimata pari a 1,483 volte la mediana dei valori assoluti degli scarti tra i risultati analitici e la loro mediana;
3. tutti i valori che si trovano al di fuori dell’intervallo di $\pm 1,5$ deviazioni standard robuste dalla media robusta vengono sostituiti da tali valori;
4. la media e la deviazione standard robusta sono ottenute dalla media e dalla deviazione standard dei dati così modificati, quest’ultima moltiplicata per 1,134;
5. i punti 3 e 4 vengono ripetuti finché i valori di media e deviazione standard robusta convergono ad un valore costante.

Nella figura è riportato l’esempio per i cloruri del campione 1 dove i valori dei laboratori agli estremi (23, 41, 14, 11, 12, 20, 1, 31 e 44) vengono riallineati al valore della linea rossa (punti verdi). L’esempio è tratto dall’elaborazione eseguita con il *software* Tool4PT Pro Cortez & Mermayde versione 1.06.10 2009.



La valutazione di *proficiency* per ciascun laboratorio avviene con lo *z-score* (z_i) calcolato per ciascun analita dalla differenza tra il risultato del laboratorio (x_i) e la media robusta divisi per la deviazione standard assegnata (SD_a) ottenuta dai coefficienti di variazione percentuale indicati nelle metodiche analitiche ufficiali o da precedenti esperienze di esercizi di intercalibrazione.

z-score ottenuto da
$$z_i = \frac{x_i - \text{media}^*}{SD_a}$$

dove x_i è il risultato del laboratorio, media^* è la media robusta e SD_a è la deviazione standard assegnata riferita alle metodiche analitiche ufficiali.

Per l'interpretazione dello *z-score* relativo al laboratorio si può utilizzare questo schema:

$0 < z < 2$	entro la variabilità assegnata
$2 < z < 3$	livello di attenzione
$ z > 3$	richiede un intervento correttivo

che viene così commentato:

- il valore $z = 0$ indica che il valore è perfetto.
- Approssimativamente il 95 % degli *z-score* devono ricadere entro -2 e +2. Il segno (- o +) indica i valori negativi o positivi corrispondenti rispettivamente ad errori di sottostima o sovrastima. I valori che ricadono nell'intervallo di $0 < |z| < 2$ sono ritenuti "accettabili" o "soddisfacenti".
- Valori di $|z| > 3$ sono anomali ed indicano che la determinazione richiede attenzione ed un intervento per la ricerca e la spiegazione delle cause che hanno generato il valore anomalo. I valori di *z-score* $|z| > 3$ sono ritenuti "inaccettabili" o "insoddisfacenti".
- Valori nell'intervallo da -2 a -3 e da 2 a 3 possono essere possibili solo 1 volta su 20, quindi per un singolo valore isolato non è richiesto l'intervento. I valori di z in questo intervallo sono ritenuti "discutibili".

Il coefficiente di variazione percentuale robusto (CV^* %) è calcolato da media robusta (media^*) e dalla deviazione standard robusta (SD^*) secondo la formula:

$$CV^* \% = \frac{SD^*}{\text{media}^*} 100$$

La correttezza dell'elaborazione dei risultati presentati in questo rapporto e nel sito web QCIC, è stata verificata anche con il *software* Tool4PT Pro Cortez & Mermayde versione 1.06.10 2009 espressamente prodotto per l'elaborazione dei dati degli esercizi d'intercalibrazione secondo le norme ISO.

4.2. Modalità di presentazione dei risultati

Si è scelto di riportare i risultati dell'esercizio con tabelle per valutare i valori dei singoli laboratori e con grafici per una valutazione più ampia dell'insieme dei dati.

Per ogni analita si ha una scheda con la tabella dei parametri statistici dell'elaborazione: numero di laboratori partecipanti e che hanno fornito i risultati per quell'analita, concentrazione media robusta e mediana, deviazione standard robusta ed assegnata, coefficiente di variazione % robusto ed assegnato. Segue poi l'elenco dei risultati forniti da ciascun laboratorio, con il valore di z-score per la valutazione della *proficiency*.

Nella parte grafica sono riportati i grafici di distribuzione dei risultati per i due campioni al fine di evidenziare l'andamento dei dati in classi ed eventuali andamenti non normali o bimodali.

Si è scelto poi di utilizzare la rappresentazione proposta da Youden (1959; Youden & Steiner 1975), utile per individuare i tipi di errore. Essa utilizza contemporaneamente i risultati conseguiti sui due campioni a diversa concentrazione fornendo utili indicazioni riguardanti la natura degli errori.

Per ciascun laboratorio il risultato del campione 1 è messo in grafico contro il risultato del campione 2. Due linee nel diagramma rappresentano i valori attesi, nel nostro caso le medie robuste, dividendolo così in quattro quadranti (A, B, C, D). In un caso ipotetico, quando le analisi sono affette solo da errori casuali, i risultati saranno statisticamente distribuiti nei quattro quadranti. Nella pratica, essi sono spesso localizzati nei quadranti in basso a sinistra (A) ed in alto a destra (B) specifici degli errori sistematici, costituendo una caratteristica distribuzione ellissoidale attorno ai valori attesi ed allungata nei quadranti A e B.

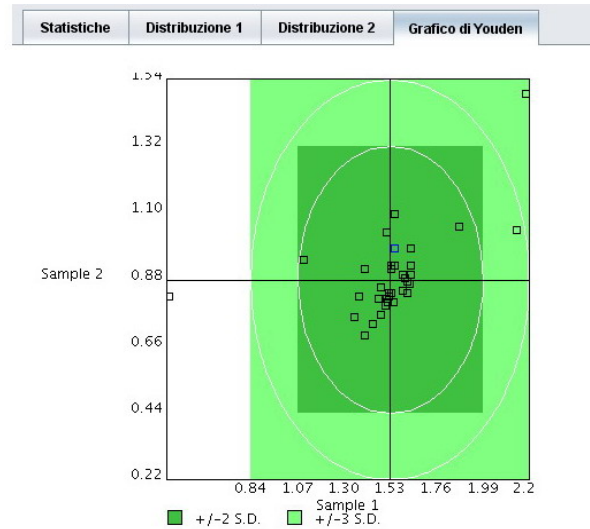
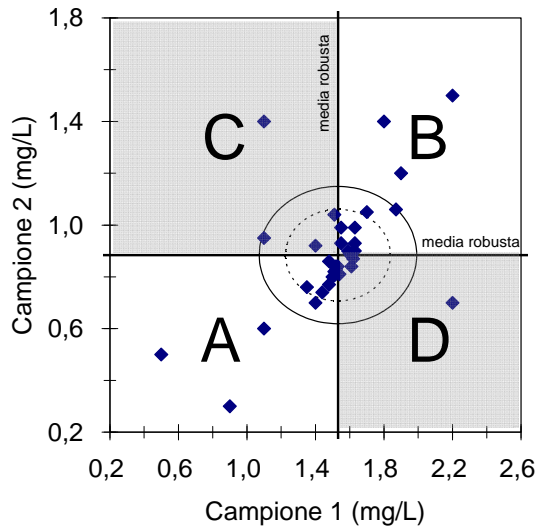
Questo andamento riflette il fatto che molti laboratori, a causa di errori sistematici, hanno ottenuto valori troppo bassi o troppo alti per entrambi i campioni, diversamente dai laboratori con valori che si posizionano nei quadranti C e D specifici di errori casuali

Nel grafico originale di Youden, il limite dei risultati accettabili è rappresentato da un cerchio centrato sui valori attesi, all'intersezione delle due rette che dividono il diagramma. Tale area può assumere la forma di un quadrato quando si assegnano valori o percentuali massimi allo scostamento ammesso dal valore atteso.

Nei grafici qui riportati il cerchio più interno tratteggiato è stato posto a due volte la deviazione assegnata, mentre quello più esterno è stato posto a tre volte la deviazione standard assegnata ad indicare rispettivamente i livelli di attenzione ($|z| = 2$) e di intervento ($|z| = 3$).

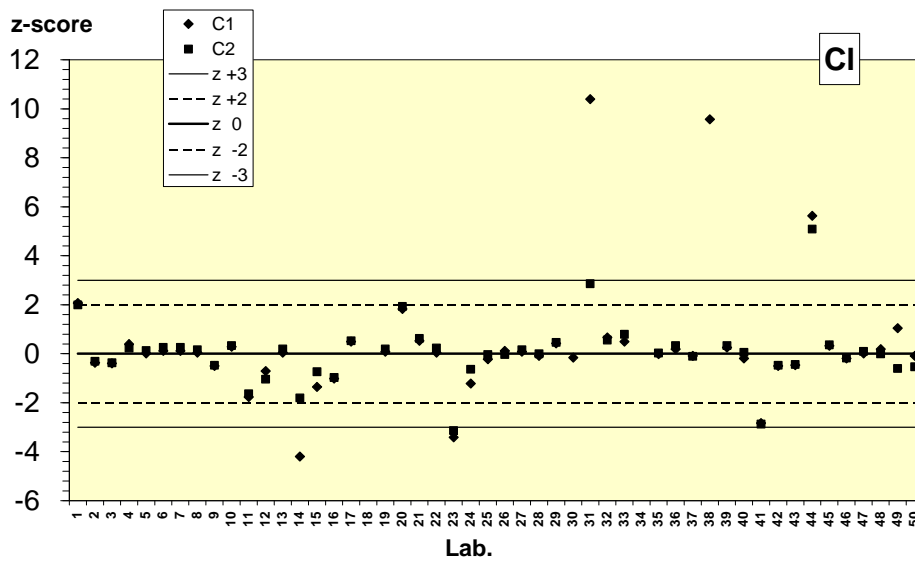
La distanza fra il centro del cerchio ed il punto rappresentante un laboratorio è una misura dell'errore totale del risultato. La localizzazione del laboratorio nei diversi quadranti del grafico fornisce un'importante informazione sull'entità e sul tipo di errore analitico (sistematico o casuale), rendendo così più facile risalire alle possibili cause d'errore.

Nelle figure di esempio è riportato il grafico di Youden utilizzato in questo rapporto con evidenziati i quadranti degli errori sistematici (A e B) e degli errori casuali (C e D), e quello utilizzato nel sito web QCIC per l'introduzione dei dati.



Per una visione d'insieme della *proficiency* viene poi riportato per ciascun analita il grafico degli z-score ottenuti da ciascun laboratorio per i due campioni, confrontati con i livelli di attenzione ($|z| = 2$) e di intervento ($|z| = 3$) riportati come per i grafici di Youden rispettivamente con la linea tratteggiata e continua.

Nella figura sottostante è riportato l'esempio per l'analita cloruri.



Distribuzione dei valori di z-score

4.3. Presentazione dei risultati

Sono qui riportate le schede per ogni analita con i parametri statistici dell'elaborazione, l'elenco dei risultati forniti da ciascun laboratorio, ed i grafici con la distribuzione dei dati, lo Youden ed i valori di z-score per la valutazione della *proficiency*.

I risultati sono riportati con una numerazione progressiva, ogni laboratorio può riconoscersi solo attraverso i propri risultati analitici.

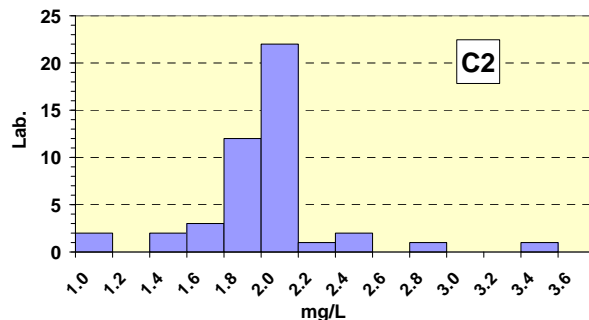
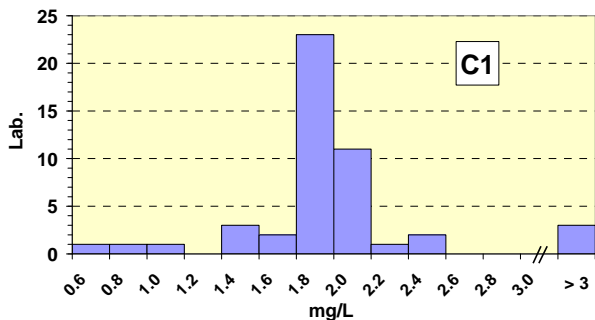
Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica
Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2010-2

Analita: CLORURI	Unità di misura: mg/L	
Numero di laboratori iscritti:	61	
	C 1	C 2
Numero di laboratori partecipanti	48	46
Concentrazione media robusta (x*) mg/L	1.95	2.00
Concentrazione mediana mg/L	1.96	2.03
Deviazione standard robusta (SD*) mg/L	0.21	0.19
Deviazione standard assegnata (SD_a) mg/L	0.29	0.30
Coefficiente di variazione % robusto (CV* %)	11	10
Coefficiente di variazione % assegnato (CV_a %)	15	15

Lab.	C 1		C 2		Lab.	C 1		C 2	
	R.1	z-score	R.2	z-score		R.1	z-score	R.2	z-score
1	2.55	2.1	2.60	2.0	26	1.98	0.1	1.99	-0.0
2	1.84	-0.4	1.91	-0.3	27	1.97	0.1	2.05	0.2
3	1.83	-0.4	1.89	-0.4	28	1.92	-0.1	2.00	-0.0
4	2.06	0.4	2.07	0.2	29	2.07	0.4	2.14	0.5
5	1.95	0.0	2.04	0.1	30	1.90	-0.2		
6	1.98	0.1	2.08	0.3	31	4.98	10.4	2.86	2.9
7	1.98	0.1	2.08	0.3	32	2.14	0.7	2.17	0.6
8	1.96	0.0	2.05	0.2	33	2.09	0.5	2.24	0.8
9	1.80	-0.5	1.86	-0.5	34				
10	2.03	0.3	2.10	0.3	35	1.94	-0.0	2.01	0.0
11	1.43	-1.8	1.51	-1.6	36	2.00	0.2	2.10	0.3
12	1.74	-0.7	1.69	-1.0	37	1.92	-0.1	1.97	-0.1
13	1.96	0.0	2.06	0.2	38	4.74	9.6		
14	0.72	-4.2	1.46	-1.8	39	2.02	0.3	2.10	0.3
15	1.55	-1.4	1.78	-0.7	40	1.89	-0.2	2.02	0.1
16	1.65	-1.0	1.71	-1.0	41	1.12	-2.8	1.14	-2.9
17	2.09	0.5	2.16	0.5	42	1.80	-0.5	1.86	-0.5
18					43	1.81	-0.5	1.87	-0.4
19	1.97	0.1	2.06	0.2	44	3.59	5.6	3.53	5.1
20	2.48	1.8	2.58	1.9	45	2.04	0.3	2.11	0.4
21	2.10	0.5	2.19	0.6	46	1.89	-0.2	1.95	-0.2
22	1.96	0.0	2.07	0.2	47	1.95	0.0	2.03	0.1
23	0.95	-3.4	1.06	-3.1	48	2.00	0.2	2.00	-0.0
24	1.59	-1.2	1.81	-0.6	49	2.25	1.0	1.82	-0.6
25	1.88	-0.2	1.99	-0.0	50	1.92	-0.1	1.84	-0.5

Analita: CLORURI

Unità di misura: mg/L



Grafici della distribuzione di frequenza

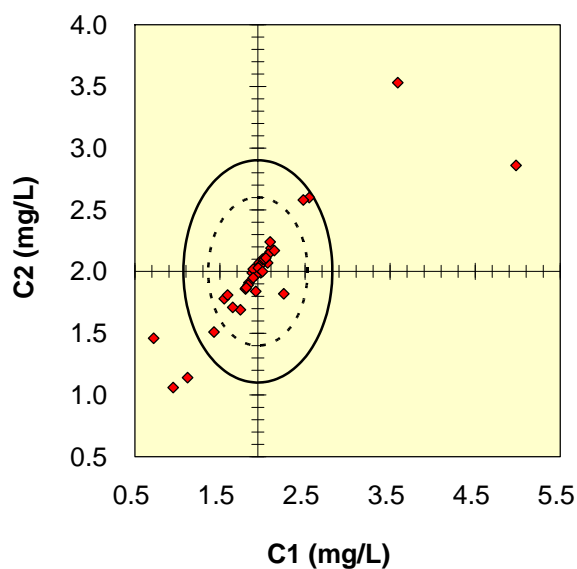
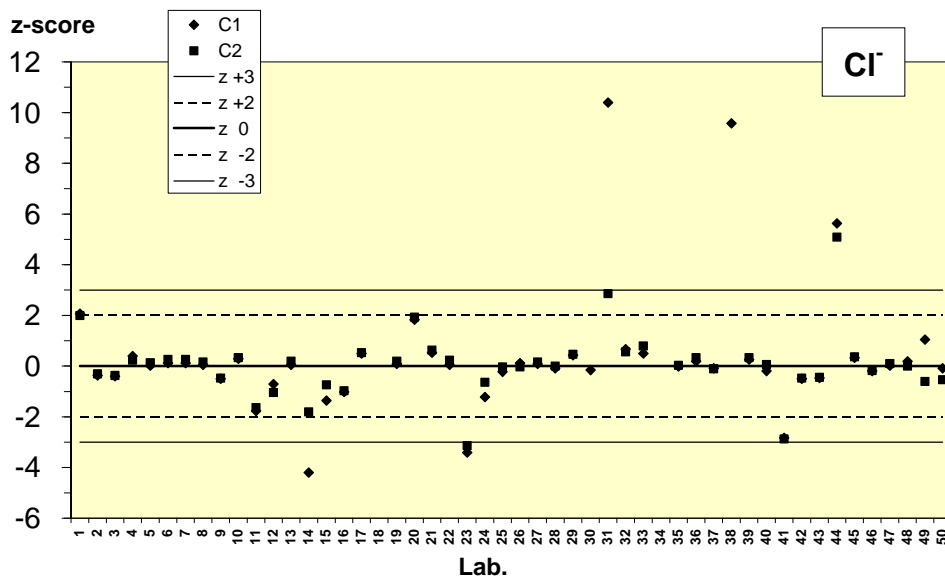


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di z-score

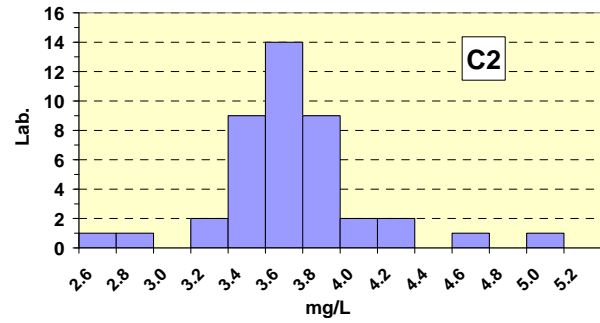
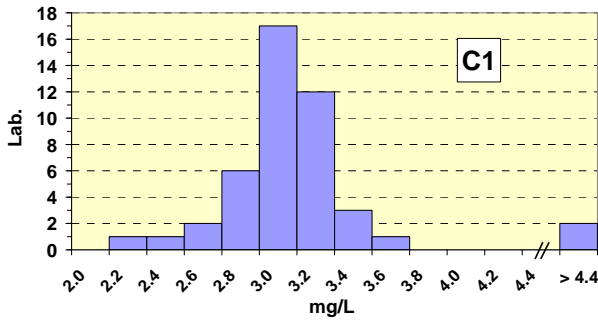
CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano
Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica
Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2010-2

Analita: NITRATI	Unità di misura: mg/L	
Numero di laboratori iscritti:	51	
	C 1	C 2
Numero di laboratori partecipanti	45	42
Concentrazione media robusta (x*) mg/L	3.142	3.728
Concentrazione mediana mg/L	3.146	3.767
Deviazione standard robusta (SD*) mg/L	0.244	0.239
Deviazione standard assegnata (SD_a) mg/L	0.314	0.373
Coefficiente di variazione % robusto (CV* %)	8	6
Coefficiente di variazione % assegnato (CV_a %)	10	10

Lab.	C 1		C 2		Lab.	C 1		C 2	
	R.1	z-score	R.2	z-score		R.1	z-score	R.2	z-score
1					26	3.585	1.4	4.706	2.6
2	3.339	0.6	3.953	0.6	27	3.443	1.0	4.008	0.8
3	3.289	0.5	3.785	0.2	28	3.088	-0.2	3.653	-0.2
4	3.090	-0.2	3.596	-0.4	29	3.058	-0.3	3.565	-0.4
5	2.923	-0.7	3.454	-0.7	30	2.916	-0.7		
6	3.055	-0.3	3.676	-0.1	31	3.154	0.0	3.826	0.3
7	3.200	0.2	3.764	0.1	32	3.284	0.5	3.842	0.3
8	3.270	0.4	3.785	0.2	33				
9	3.217	0.2	3.848	0.3	34	3.400	0.8	4.000	0.7
10	3.146	0.0	3.690	-0.1	35	3.221	0.3	3.780	0.1
11	3.090	-0.2	3.660	-0.2	36	3.270	0.4	3.850	0.3
12	2.245	-2.9	2.701	-2.8	37	2.995	-0.5	3.770	0.1
13	3.187	0.1	3.781	0.1	38	2.812	-1.1		
14	3.002	-0.4	3.653	-0.2	39	3.261	0.4	3.829	0.3
15	2.490	-2.1	3.340	-1.0	40	3.116	-0.1	3.841	0.3
16	2.840	-1.0	3.280	-1.2	41				
17	3.230	0.3	3.800	0.2	42	3.076	-0.2	3.495	-0.6
18					43	3.022	-0.4	3.538	-0.5
19	6.378	10.3	5.173	3.9	44	3.014	-0.4	3.658	-0.2
20	3.660	1.6	4.270	1.5	45	3.260	0.4	3.860	0.4
21	3.180	0.1	3.667	-0.2	46	3.336	0.6	4.003	0.7
22	2.680	-1.5	2.910	-2.2	47	3.050	-0.3	3.600	-0.3
23	3.600	1.5	4.300	1.5	48				
24	2.791	-1.1	3.487	-0.6	49	4.795	5.3		
25	3.009	-0.4	3.494	-0.6	50	2.870	-0.9	3.550	-0.5

Analita: NITRATI

Unità di misura: mg/L



Grafici della distribuzione di frequenza

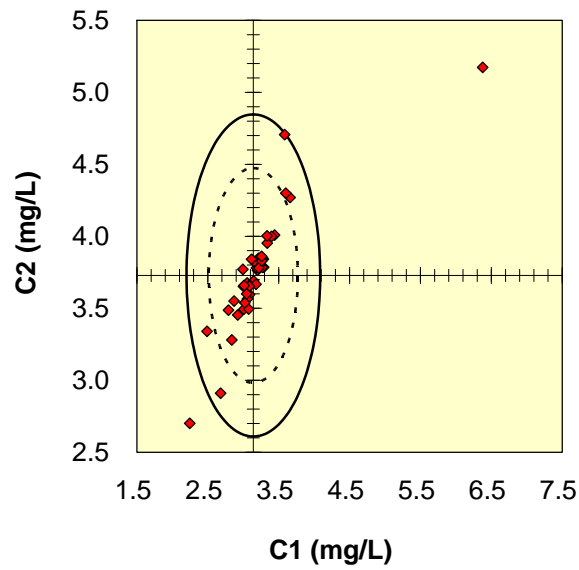
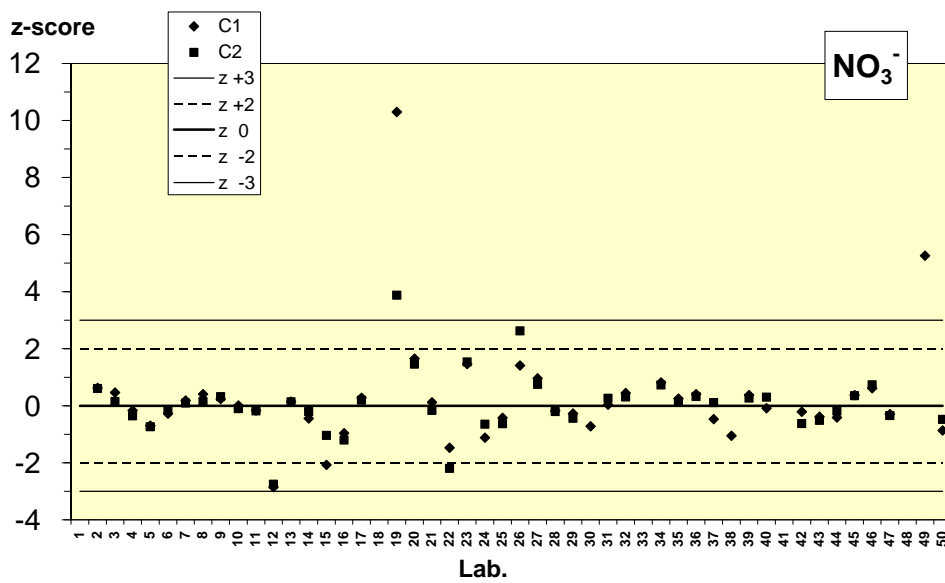


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di z-score

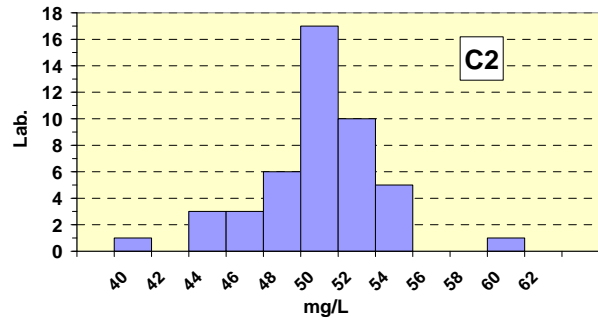
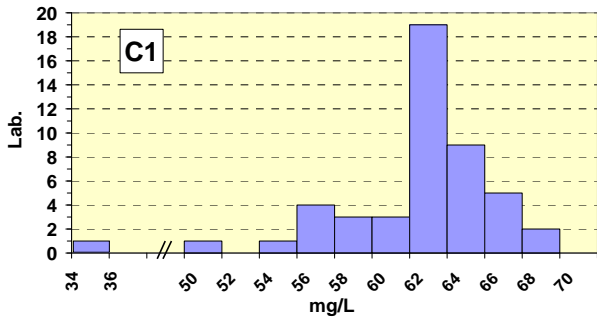
CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano
Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica
Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2010-2

Analita: SOLFATI	Unità di misura: mg/L	
Numero di laboratori iscritti:	61	
	C 1	C 2
Numero di laboratori partecipanti	48	46
Concentrazione media robusta (x*) mg/L	62.87	51.11
Concentrazione mediana mg/L	63.40	51.44
Deviazione standard robusta (SD*) mg/L	3.13	2.40
Deviazione standard assegnata (SD_a) mg/L	5.03	4.09
Coefficiente di variazione % robusto (CV* %)	5	5
Coefficiente di variazione % assegnato (CV_a %)	8	8

Lab.	C 1		C 2		Lab.	C 1		C 2	
	R.1	z-score	R.2	z-score		R.1	z-score	R.2	z-score
1	66.15	0.7	54.76	0.9	26	62.05	-0.2	50.80	-0.1
2	67.97	1.0	55.08	1.0	27	63.62	0.1	51.34	0.1
3	59.16	-0.7	46.98	-1.0	28	63.98	0.2	52.05	0.2
4	64.81	0.4	51.87	0.2	29	63.49	0.1	51.43	0.1
5	62.50	-0.1	51.00	-0.0	30	56.95	-1.2		
6	63.00	0.0	51.82	0.2	31	62.40	-0.1	54.20	0.8
7	63.30	0.1	51.65	0.1	32	64.16	0.3	52.12	0.2
8	66.42	0.7	52.50	0.3	33	62.15	-0.1	49.74	-0.3
9	63.50	0.1	52.10	0.2	34	65.50	0.5	53.50	0.6
10	64.53	0.3	52.08	0.2	35	64.32	0.3	51.60	0.1
11	61.99	-0.2	51.00	-0.0	36	66.45	0.7	54.68	0.9
12	63.72	0.2	48.27	-0.7	37	62.31	-0.1	50.43	-0.2
13	62.93	0.0	51.27	0.0	38	60.11	-0.5		
14	64.83	0.4	52.45	0.3	39	64.11	0.2	51.82	0.2
15	54.21	-1.7	48.05	-0.7	40	63.74	0.2	51.44	0.1
16	67.07	0.8	52.61	0.4	41	51.34	-2.3	60.84	2.4
17	61.04	-0.4	49.73	-0.3	42	56.32	-1.3	44.47	-1.6
18					43	56.11	-1.3	44.37	-1.6
19	34.34	-5.7	41.46	-2.4	44	62.35	-0.1	50.91	-0.0
20	64.96	0.4	52.02	0.2	45	63.96	0.2	50.78	-0.1
21	62.51	-0.1	50.60	-0.1	46	64.89	0.4	51.72	0.1
22	56.80	-1.2	44.70	-1.6	47	62.33	-0.1	49.72	-0.3
23	70.00	1.4	47.00	-1.0	48				
24	58.70	-0.8	47.80	-0.8	49	69.30	1.3	55.43	1.1
25	63.82	0.2	52.26	0.3	50	59.76	-0.6	49.89	-0.3

Analita: SOLFATI

Unità di misura: mg/L



Grafici della distribuzione di frequenza

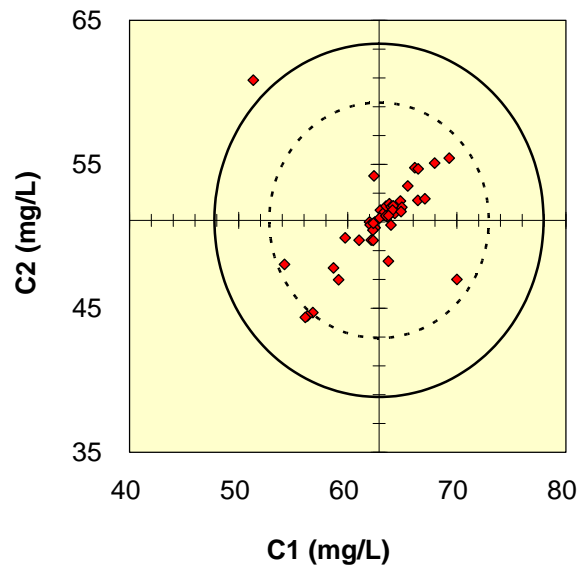
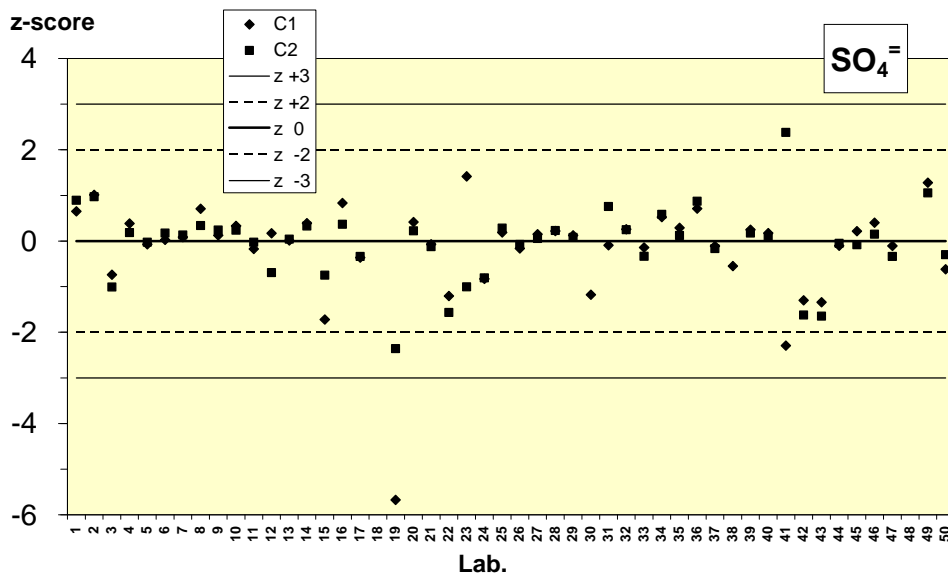


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di z-score

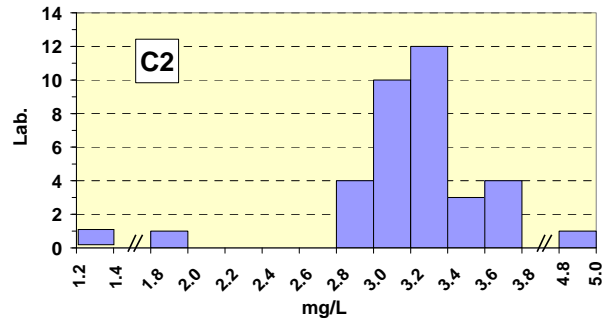
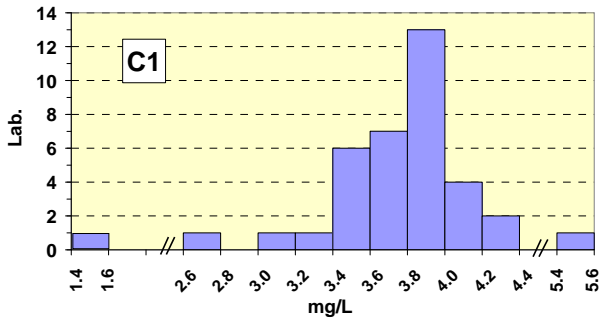
CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano
Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica
Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2010-2

Analita: SODIO	Unità di misura: mg/L	
Numero di laboratori iscritti:	61	
	C 1	C 2
Numero di laboratori partecipanti	37	36
Concentrazione media robusta (x*) mg/L	3.79	3.24
Concentrazione mediana mg/L	3.82	3.23
Deviazione standard robusta (SD*) mg/L	0.27	0.26
Deviazione standard assegnata (SD_a) mg/L	0.30	0.26
Coefficiente di variazione % robusto (CV* %)	7	8
Coefficiente di variazione % assegnato (CV_a %)	8	8

Lab.	C 1		C 2		Lab.	C 1		C 2	
	R.1	z-score	R.2	z-score		R.1	z-score	R.2	z-score
1					26				
2	3.82	0.1	3.23	-0.0	27	3.85	0.2	3.20	-0.1
3	4.05	0.9	3.45	0.8	28	3.67	-0.4	3.06	-0.7
4					29	4.03	0.8	3.45	0.8
5	3.85	0.2	3.27	0.1	30				
6	3.73	-0.2	3.17	-0.3	31	3.95	0.5	3.30	0.2
7	3.59	-0.6	3.05	-0.7	32	3.58	-0.7	3.02	-0.8
8	3.88	0.3	3.26	0.1	33				
9	4.12	1.1	3.47	0.9	34	3.90	0.4	3.20	-0.1
10	3.09	-2.3	3.67	1.7	35	3.67	-0.4	3.09	-0.6
11	3.55	-0.8	2.95	-1.1	36	3.81	0.1	3.80	2.2
12	3.98	0.6	3.79	2.1	37	3.91	0.4	3.34	0.4
13	3.85	0.2	3.24	0.0	38	3.50	-0.9		
14	3.83	0.1	3.19	-0.2	39				
15	3.74	-0.2	3.18	-0.2	40				
16	3.27	-1.7	2.87	-1.4	41	3.50	-0.9	2.92	-1.2
17	3.68	-0.3	3.10	-0.5	42	4.33	1.8	3.71	1.8
18	1.53	-7.4	1.23	-7.8	43	3.89	0.3	3.23	-0.0
19					44	3.78	-0.0	3.22	-0.1
20	2.62	-3.8	1.83	-5.4	45				
21	4.30	1.7	3.37	0.5	46				
22	3.51	-0.9	2.99	-1.0	47	3.80	0.0	3.22	-0.1
23					48	3.89	0.3	3.31	0.3
24					49				
25	5.50	5.7	5.00	6.8	50	4.07	0.9	3.38	0.6

Analita: SODIO

Unità di misura: mg/L



Grafici della distribuzione di frequenza

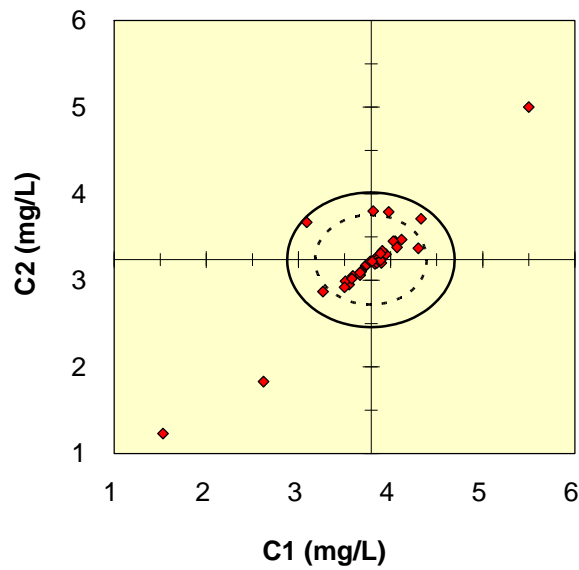
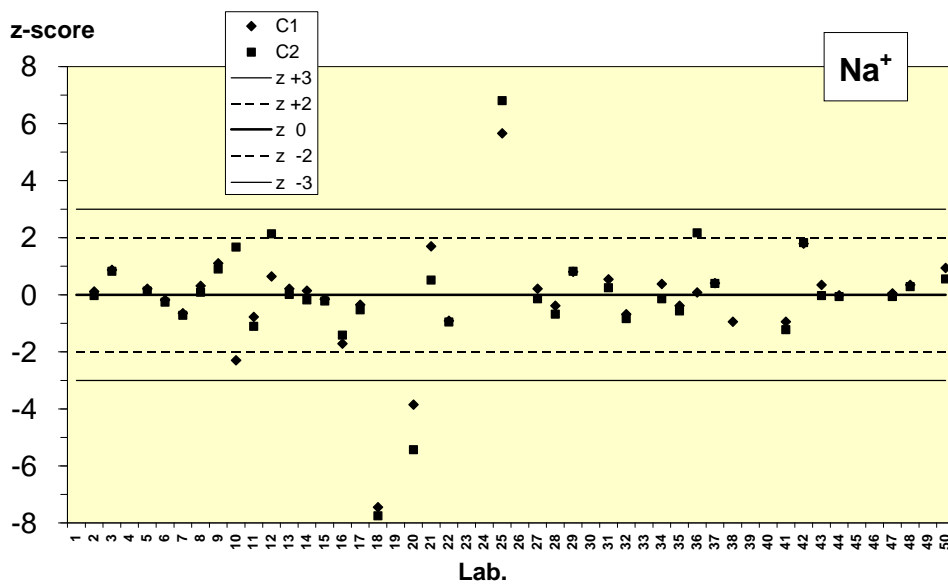


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di z-score

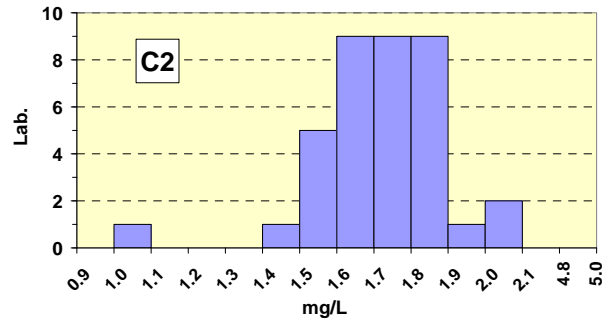
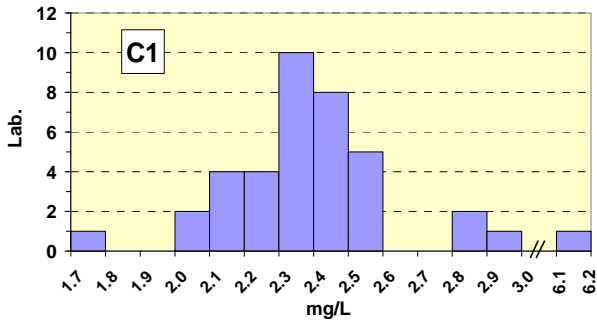
CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano
Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica
Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2010-2

Analita: POTASSIO	Unità di misura: mg/L	
Numero di laboratori iscritti:	61	
	C 1	C 2
Numero di laboratori partecipanti	38	37
Concentrazione media robusta (x*) mg/L	2.38	1.73
Concentrazione mediana mg/L	2.39	1.74
Deviazione standard robusta (SD*) mg/L	0.19	0.15
Deviazione standard assegnata (SD_a) mg/L	0.24	0.17
Coefficiente di variazione % robusto (CV* %)	8	8
Coefficiente di variazione % assegnato (CV_a %)	10	10

Lab.	C 1		C 2		Lab.	C 1		C 2	
	R.1	z-score	R.2	z-score		R.1	z-score	R.2	z-score
1	2.25	-0.6	1.62	-0.6	26				
2	2.46	0.3	1.81	0.5	27	2.18	-0.9	1.54	-1.1
3	2.52	0.6	1.85	0.7	28	2.35	-0.1	1.71	-0.1
4					29	2.47	0.4	1.85	0.7
5	2.43	0.2	1.85	0.7	30				
6	2.25	-0.6	1.61	-0.7	31	2.57	0.8	1.86	0.8
7	2.42	0.1	1.77	0.2	32	2.10	-1.2	1.57	-0.9
8	2.34	-0.2	1.62	-0.6	33				
9	2.50	0.5	1.80	0.4	34	2.50	0.5	1.80	0.4
10	2.17	-0.9	1.51	-1.3	35	2.33	-0.2	1.69	-0.2
11	2.34	-0.2	1.75	0.1	36	2.36	-0.1	1.69	-0.2
12	2.22	-0.7	1.50	-1.3	37	2.53	0.6	1.89	0.9
13	2.39	0.0	1.71	-0.1	38	1.77	-2.6		
14	2.49	0.4	1.75	0.1	39				
15	2.38	-0.0	1.74	0.1	40				
16	6.14	15.8	1.89	0.9	41	2.18	-0.9	1.58	-0.9
17	2.08	-1.3	2.08	2.0	42	2.41	0.1	1.70	-0.2
18	2.55	0.7	1.86	0.8	43	2.39	0.0	1.74	0.1
19					44	2.33	-0.2	1.63	-0.6
20	2.57	0.8	1.82	0.5	45				
21	2.28	-0.4	1.66	-0.4	46				
22	2.84	1.9	2.04	1.8	47	2.34	-0.2	1.70	-0.2
23					48	2.13	-1.1	1.05	-3.9
24					49				
25	2.96	2.4	1.92	1.1	50	2.89	2.1	1.58	-0.9

Analita: POTASSIO

Unità di misura: mg/L



Grafici della distribuzione di frequenza

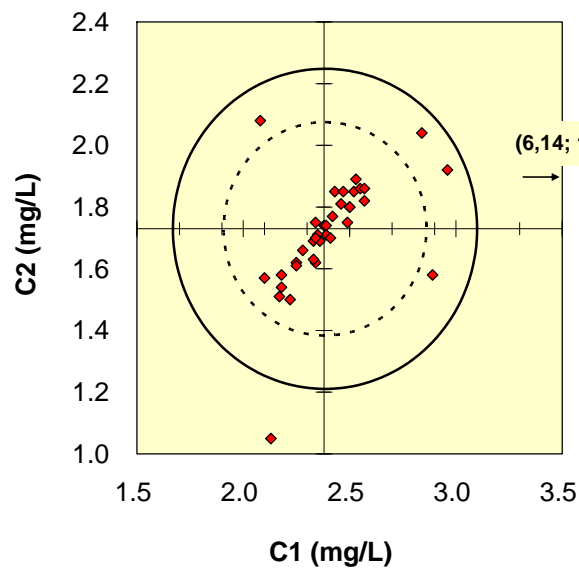
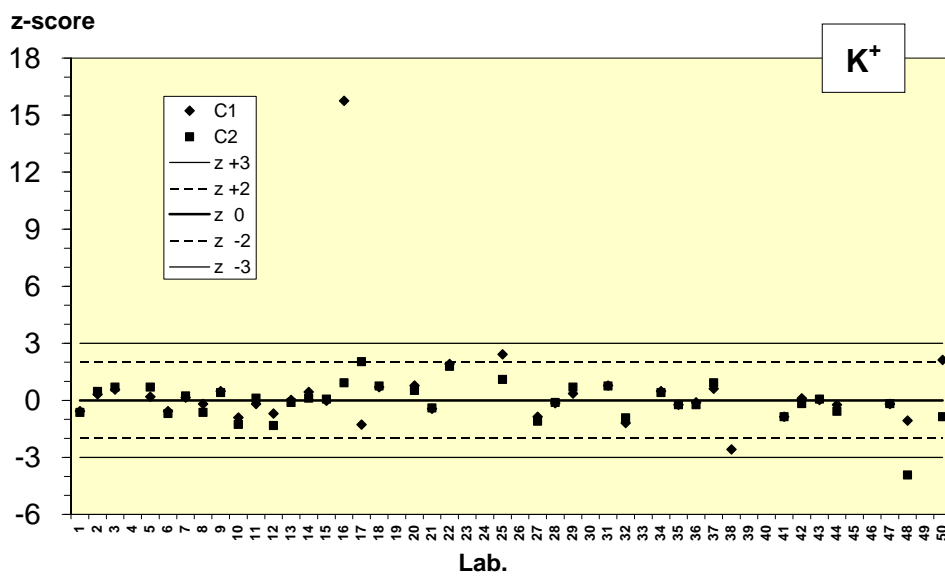


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di z-score

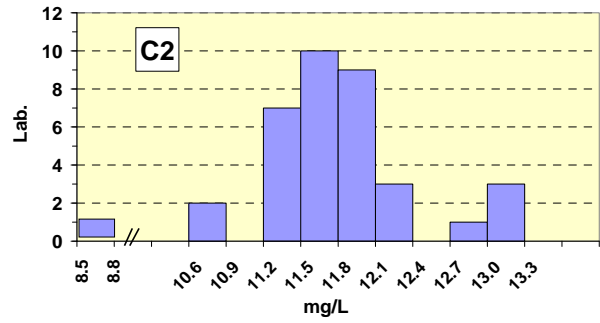
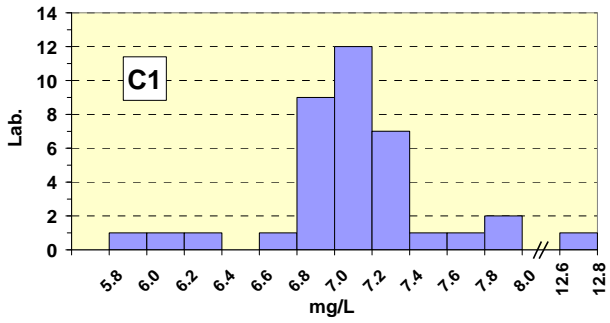
CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano
Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica
Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2010-2

Analita: MAGNESIO	Unità di misura: mg/L	
Numero di laboratori iscritti:	61	
	C 1	C 2
Numero di laboratori partecipanti	37	36
Concentrazione media robusta (x*) mg/L	7.09	11.78
Concentrazione mediana mg/L	7.08	11.74
Deviazione standard robusta (SD*) mg/L	0.29	0.46
Deviazione standard assegnata (SD_a) mg/L	0.57	0.94
Coefficiente di variazione % robusto (CV* %)	4	4
Coefficiente di variazione % assegnato (CV_a %)	8	8

Lab.	C 1		C 2		Lab.	C 1		C 2	
	R.1	z-score	R.2	z-score		R.1	z-score	R.2	z-score
1	7.09	0.0	11.85	0.1	26				
2	7.04	-0.1	11.63	-0.2	27	7.11	0.0	11.92	0.2
3	7.86	1.4	11.96	0.2	28	7.07	-0.0	11.74	-0.0
4					29	7.12	0.1	11.74	-0.0
5	6.40	-1.2	10.85	-1.0	30				
6	6.94	-0.3	11.53	-0.3	31	7.28	0.3	12.06	0.3
7	6.92	-0.3	11.50	-0.3	32	7.08	-0.0	12.03	0.3
8	6.82	-0.5	11.40	-0.4	33				
9	7.74	1.1	12.86	1.2	34	7.10	0.0	11.80	0.0
10	6.96	-0.2	11.52	-0.3	35	7.19	0.2	12.03	0.3
11	6.90	-0.3	11.43	-0.4	36	7.02	-0.1	12.14	0.4
12	5.96	-2.0	8.77	-3.2	37	6.81	-0.5	11.57	-0.2
13	7.21	0.2	11.95	0.2	38	12.69	9.9		
14	7.38	0.5	12.29	0.5	39				
15	7.10	0.0	11.60	-0.2	40				
16	7.47	0.7	13.18	1.5	41	7.97	1.6	13.03	1.3
17					42	7.06	-0.1	11.65	-0.1
18	6.68	-0.7	10.78	-1.1	43	7.06	-0.1	11.43	-0.4
19					44	6.87	-0.4	11.60	-0.2
20	7.23	0.2	13.30	1.6	45				
21	7.30	0.4	12.37	0.6	46				
22	7.30	0.4	12.05	0.3	47	6.90	-0.3	11.36	-0.4
23					48	7.37	0.5	11.96	0.2
24					49				
25	6.87	-0.4	11.45	-0.3	50	6.19	-1.6	11.23	-0.6

Analita: MAGNESIO

Unità di misura: mg/L



Grafici della distribuzione di frequenza

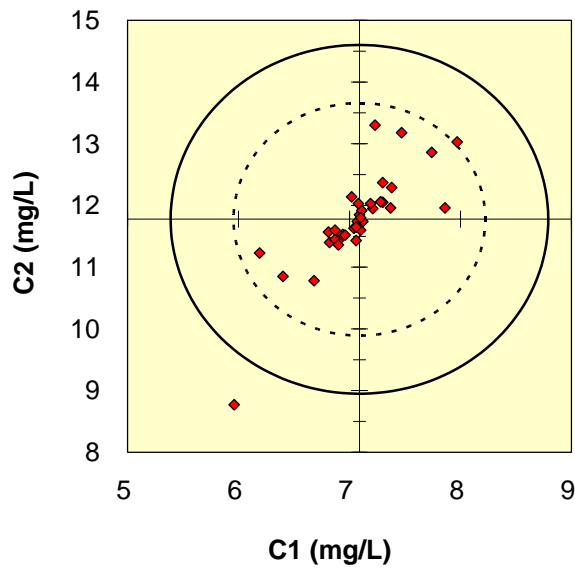
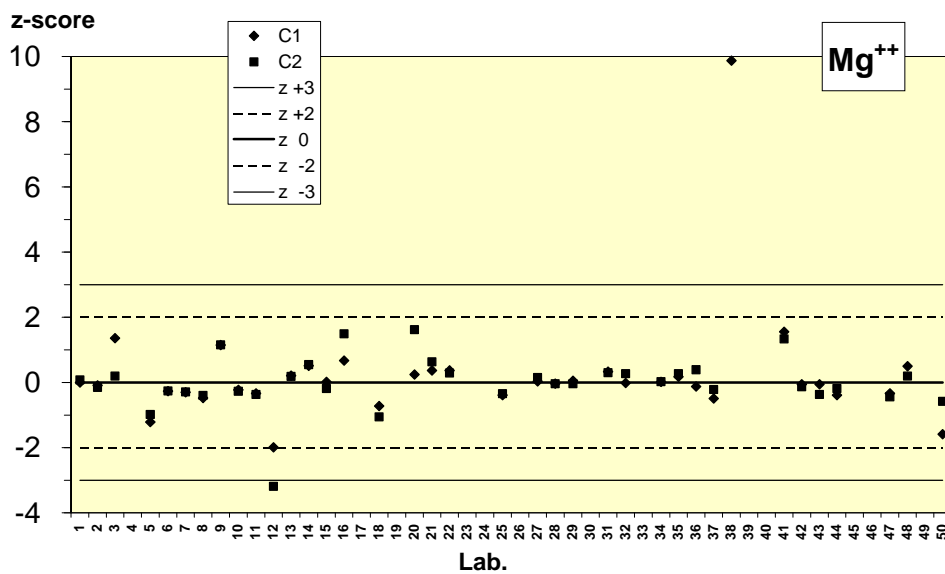


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di z-score

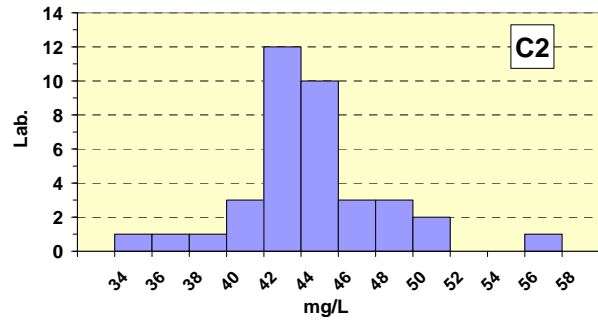
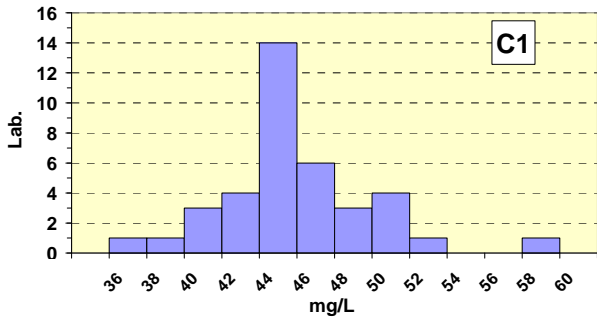
CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano
Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica
Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2010-2

Analita: CALCIO	Unità di misura: mg/L	
Numero di laboratori iscritti:	61	
	C 1	C 2
Numero di laboratori partecipanti	38	37
Concentrazione media robusta (x*) mg/L	45.86	44.25
Concentrazione mediana mg/L	45.75	44.03
Deviazione standard robusta (SD*) mg/L	3.20	2.61
Deviazione standard assegnata (SD_a) mg/L	3.67	3.54
Coefficiente di variazione % robusto (CV* %)	7	6
Coefficiente di variazione % assegnato (CV_a %)	8	8

Lab.	C 1		C 2		Lab.	C 1		C 2	
	R.1	z-score	R.2	z-score		R.1	z-score	R.2	z-score
1	45.92	0.0	44.12	-0.0	26				
2	45.06	-0.2	43.37	-0.2	27	43.83	-0.6	43.25	-0.3
3	46.84	0.3	46.11	0.5	28	45.72	-0.0	44.07	-0.1
4					29	43.10	-0.8	41.99	-0.6
5	41.40	-1.2	42.30	-0.6	30				
6	46.64	0.2	45.55	0.4	31	48.07	0.6	46.02	0.5
7	45.31	-0.2	43.62	-0.2	32	51.30	1.5	50.00	1.6
8	44.28	-0.4	43.20	-0.3	33				
9	50.93	1.4	49.08	1.4	34	47.20	0.4	45.40	0.3
10	45.81	-0.0	44.03	-0.1	35	46.05	0.1	44.24	-0.0
11	45.98	0.0	44.25	-0.0	36	48.07	0.6	46.85	0.7
12	49.01	0.9	50.10	1.7	37	45.36	-0.1	43.86	-0.1
13	45.17	-0.2	43.51	-0.2	38	51.00	1.4		
14	46.34	0.1	44.68	0.1	39				
15	44.50	-0.4	42.80	-0.4	40				
16	50.10	1.2	50.73	1.8	41	52.20	1.7	50.00	1.6
17	43.99	-0.5	42.13	-0.6	42	44.65	-0.3	42.87	-0.4
18	38.52	-2.0	37.00	-2.0	43	47.06	0.3	44.39	0.0
19					44	45.78	-0.0	44.53	0.1
20	58.60	3.5	58.00	3.9	45				
21	36.93	-2.4	39.82	-1.3	46				
22	44.94	-0.3	43.27	-0.3	47	45.33	-0.1	43.75	-0.1
23					48	40.10	-1.6	35.12	-2.6
24					49				
25	41.77	-1.1	41.31	-0.8	50	42.85	-0.8	41.94	-0.7

Analita: CALCIO

Unità di misura: mg/L



Grafici della distribuzione di frequenza

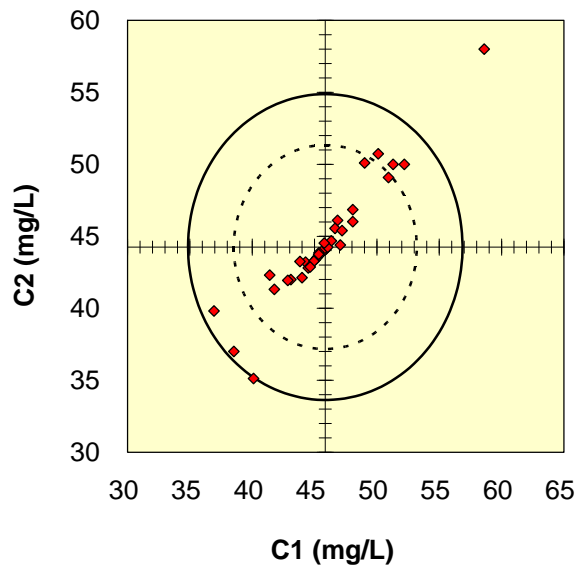
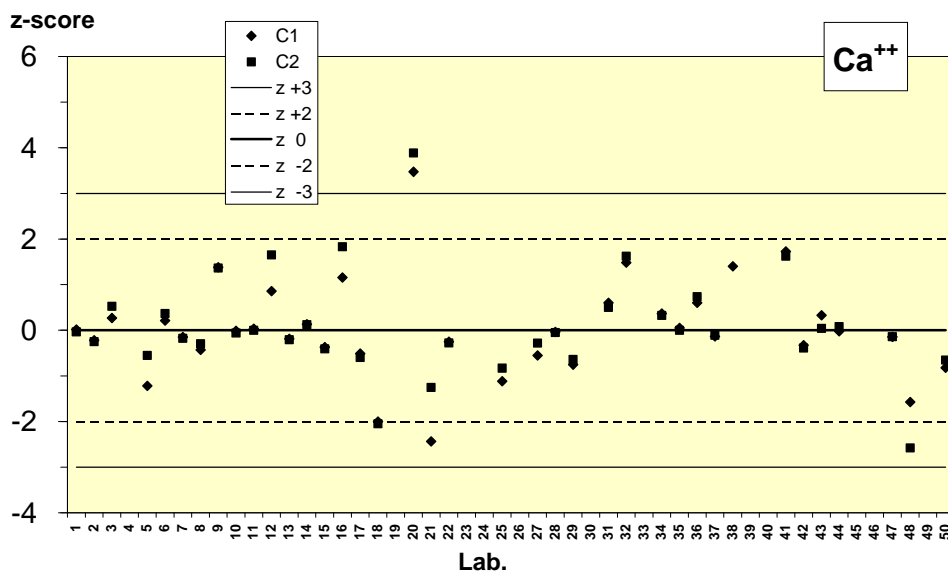


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di z-score

5. DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI

I laboratori che hanno fornito i risultati sono stati 50 su 61 laboratori a cui sono stati inviati i campioni dell'esercizio di valutazione esterna di qualità. Per gli anioni (cloruri, nitrati e solfati) il numero di risultati forniti è compreso tra 48 e 42, mentre per i cationi (sodio, potassio, magnesio e calcio) è compreso tra 36 e 38.

La cromatografia ionica è la tecnica analitica maggiormente utilizzata per gli anioni, tecniche alternative sono state utilizzate per i cloruri (titolazione), per i nitrati (spettrofotometria) ed in due laboratori altre tecniche non specificate. Per i cationi circa il 70% dei laboratori hanno utilizzato la cromatografia ionica e la restante parte la spettrofotometria in emissione atomica al plasma (ICP-OES) e l'assorbimento atomico (AAS).

Le metodiche più utilizzate sono state oltre a quelle ufficiali italiane (APAT IRSA e Istituto Superiore Sanità), le norme ISO e quelle statunitensi (EPA e *Standard Methods*). Per molti laboratori non è stato possibile considerare il metodo utilizzato, perché il laboratorio non lo ha specificato durante l'inserimento (informazione generica "altro").

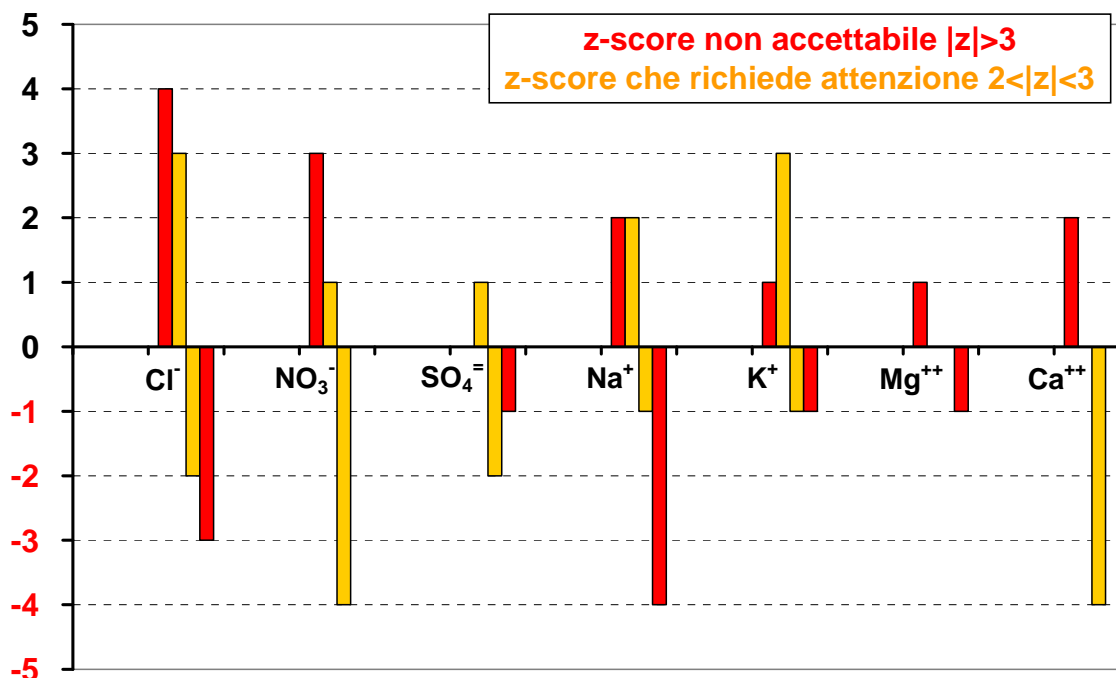
Poiché la cromatografia ionica è stata la tecnica predominante, e siccome il numero di laboratori partecipanti con altre tecniche e metodi è troppo basso per un confronto statistico significativo, non sono state eseguite elaborazioni finalizzate alla discussione delle prestazioni delle diverse tecniche utilizzate.

Nelle tabelle sottostanti sono riassunti per anioni e cationi le tecniche ed i metodi utilizzati in questo esercizio.

Tecnica	Metodo	Cloruri	Nitrati	Solfati
Cromatografia ionica	APAT IRSA 4020	11	13	13
Cromatografia ionica	EPA 300.1 A	3	3	3
Cromatografia ionica	ISO 10304-1	8	7	8
Cromatografia ionica	ISS CBB 037	7	7	7
Cromatografia ionica	A.P.H.A. St. Methods. 2005 4110 B	3	3	3
Cromatografia ionica	Non specificato	13	11	13
Titolazione	APAT IRSA 4090 A1	1		
Titolazione	ASTM D 512-04	1		
Spettrofotometria	Non specificato		1	
Non specificato	Non specificato	2		1

Tecnica	Metodo	Sodio	Potassio	Calcio	Magnesio
Cromatografia ionica	APAT IRSA 3030	10	10	10	10
Cromatografia ionica	ISO 14911	6	6	6	6
Cromatografia ionica	ISS CBB 038	3	3	3	3
Cromatografia ionica	Non specificato	9	9	10	9
ICP OES	APAT IRSA 3020	1	1	1	1
ICP OES	ISO 11885	2	2	2	2
ICP OES	St. Meth. 2005 3120 B	1	1	1	1
ICP OES	Non specificato	1	2	2	2
AAS Fiamma	APAT IRSA 3270	1			
AAS Fiamma	APAT IRSA 3240		1		
AAS Fiamma	APAT IRSA 3180				1
AAS Fiamma	APAT IRSA 3130			1	
AAS Fiamma	Non specificato	2	2	1	1

Nel grafico sottostante sono riportati per ciascun analita la somma del numero di risultati per i campioni C1 e C2 con z-score oltre il livello accettabile ($|z| > 3$ in colore rosso) e quelli compresi nei livelli di attenzione ($2 < |z| < 3$ in colore giallo).



5.1. Cloruri, nitrati e solfati

Le concentrazioni di questi analiti nei campioni distribuiti sono rappresentative di molte acque ad uso potabile, i valori non particolarmente bassi sono ampiamente all'interno delle prestazioni analitiche delle tecniche utilizzate.

I risultati analitici di questo esercizio ottenuti per gli anioni, dove la cromatografia ionica è stata la tecnica più utilizzata, sono nel complesso buoni ma mostrano una notevole variabilità per i cloruri dove si sono avuti sette valori di z-score oltre il limite massimo accettabile ($|z| > 3$), risultati forniti da cinque laboratori. Per nitrati e solfati i valori di z-score oltre i limiti sono stati rispettivamente tre ed uno. Tutti questi valori se riportati in percentuale sono comunque contenuti entro il 2-4 %.

I valori dei cloruri sono abbastanza dispersi nonostante le concentrazioni non particolarmente basse, gli errori riscontrabili possono essere in buona parte di tipo sistematico ma anche di tipo casuale (inquinamenti) e riconducibili alla preparazione degli *standard* e alle modalità di calibrazione, quali la scelta e la distribuzione delle concentrazioni degli *standard* ed il tipo di calibrazione (lineare o quadratica con o senza intercetta); altra possibile causa può essere un inquinamento nella fase di preparazione degli *standard* o del campione (*vials* o filtrazione).

Per i nitrati i risultati sono buoni, in maggioranza contenuti entro dei limiti $|z| = 2$ e con tre valori di z-score superiori a 3.

I risultati dei solfati, mostrano un'ottima qualità analitica con solo un valore oltre il limite $|z| > 3$, tre valori tra il limiti $|z| = 3$ e $|z| = 2$ ed il resto dei dati compresi nel limite di attenzione ($|z| = 2$).

Nel complesso dai grafici di Youden si vede che per tutti gli anioni i risultati si dispongono nei quadranti A e B a sottolineare la sistematicità degli errori riconducibili alla preparazione delle soluzioni calibranti o all'ottimizzazione delle modalità di calibrazione.

5.2. Sodio, potassio, magnesio e calcio

Le concentrazioni dei cationi come per gli anioni non erano particolarmente basse e comunque rappresentative di molte acque dolci. I cationi sono stati analizzati con diverse tecniche, la cromatografia ionica è stata comunque quella più utilizzata seguita dalla spettrofotometria in emissione ed in assorbimento atomico.

Sodio e potassio mostrano una variabilità accentuata con alcuni valori abbastanza dispersi; per il sodio ci sono sei risultati con valore di z-score oltre il limite massimo accettabile ($|z| > 3$), mentre per il potassio sono due i valori per $|z| > 3$ di cui uno molto lontano dal valore atteso per via di un probabile inquinamento. Questi due analiti soffrono di facili contaminazioni indotti dalla preparazione del campione e dalla pulizia dei recipienti o dal possibile rilascio dal vetro dei *vials* utilizzati nell'autocampionatore; per il potassio è possibile anche l'inquinamento con l'eluente potassio idrossido utilizzato nella determinazione degli anioni in IC per generazione automatica.

Calcio e magnesio hanno una discreta dispersione dei dati, per entrambi due valori oltre il limite massimo accettabile, di cui un valore del magnesio oltre il limite per un probabile inquinamento. La presenza di errori casuali nel magnesio non si spiega con le stesse motivazioni di sodio e potassio, poiché questo catione non è così facilmente inquinabile; le differenze in concentrazione del magnesio nei due campioni C1 e C2 possono invece aver indotto errori nella scelta dei calibranti o nell'utilizzo di regressioni non ottimali.

6. CONCLUSIONI

Nel complesso la qualità dei risultati dell'esercizio di valutazione esterna della qualità è abbastanza soddisfacente: il numero di dati al di fuori dell'intervallo assegnato non è molto elevato e le deviazioni standard robuste dei risultati sono inferiori o allineate ai valori di riproducibilità indicati nelle metodiche analitiche ufficiali.

In particolare per solfati e magnesio sono stati ottenuti valori di deviazione standard robusta entro il 4-5 % che sono risultati circa dimezzati rispetto ai valori assegnati ($CV_a \% = 8$) in questo esercizio. Analogamente sembrerebbe che i valori di CV_R % riportati per i nitrati nella metodica ISO 10304-1 (2007) per concentrazioni inferiori a 20 mg L^{-1} , siano relativamente elevati rispetto a quelli riportati in altre metodiche o ottenuti in questi esercizi.

Come si può vedere dai grafici di Youden, per la maggior parte degli analiti la variabilità tra laboratori è sistematica, indicando la necessità di migliorare la qualità degli *standard* e delle calibrazioni, a fronte di una buona risposta della strumentazione.

Per gli interventi sugli errori sistematici si consiglia un attenta verifica della qualità degli *standard* di calibrazione, a questo scopo si consiglia l'analisi regolare di soluzioni certificate e l'uso continuo delle carte di controllo. Si raccomanda inoltre di verificare la qualità della regressione di calibrazione (lineare o quadratica) ed il valore dell'intercetta che deve essere prossima allo zero al fine di migliorare i risultati alle basse concentrazioni.

E' inoltre importante porre più attenzione alla manualità nella preparazione dei campioni ed alla pulizia di *vials* e recipienti per il prelievo, al fine di minimizzare gli errori casuali di inquinamento dei campioni, ma anche degli *standard* utilizzati per le calibrazioni motivo poi di errori sistematici.

L'introduzione dei risultati nel sito web con la successiva visualizzazione dei risultati del laboratorio rispetto agli altri partecipanti, ha dato la possibilità ai laboratori di attuare immediati interventi migliorativi sulle metodiche analitiche. Quest'aspetto accresce ulteriormente l'utilità della partecipazione a questi esercizi per la valutazione della qualità esterna al laboratorio (*Proficiency test*), fornendo un importante strumento finalizzato al miglioramento delle prestazioni analitiche del laboratorio.

7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. 2005. Standard Methods for the examination of water and wastewater. Method 4110 B. Determination of anions by ion chromatography. Am. Publ. Health Ass., Washington.
- APAT IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 3030. Determinazione di cationi (sodio, ammonio, potassio, magnesio, calcio) mediante cromatografia ionica. Vol. 1. 1153 pp.
- APAT IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 3020. Determinazione di elementi chimici mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES). Vol. 1. 1153 pp.
- APAT IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 3180. Magnesio (F-AAS). Vol. 1. 1153 pp.
- APAT IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 3130. Calcio (F-AAS). Vol. 1. 1153 pp.
- APAT IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 3270. Sodio (F-AAS). Vol. 1. 1153 pp.
- APAT IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 3240. Potassio (F-AAS). Vol. 1. 1153 pp.
- APAT IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 4020. Anioni (fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato e solfato) in cromatografia ionica. Vol. 2. 1153 pp.
- APAT IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 4030. Azoto ammoniacale. Metodo A1. Determinazione spettrofotometrica all'indofenolo. Vol. 2. 1153 pp.
- EPA 300.1 1997. Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. USEPA Office of Water.
- ILAC-G13:08/2007. Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes.
- ISO/IEC 43-1:1997. Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.
- ISO 14911:1998. Water quality. Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography. Method for water and waste water.
- ISO 13528:2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- ISO 10304-1: 2007. Water quality. Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions. Part. 1. Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, phosphate and sulphate.
- ISO/IEC 17043:2010. Conformity assessment. General requirements for proficiency testing.
- ISS CBB 037. Istituto Superiore di Sanità. Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del DL.vo 31/2001. Metodi chimici. Bromuro, clorito, cloruro, fluoruro, fosfato, ioduro, nitrato, nitrito, solfato: metodo per cromatografia ionica. Rapporti ISTISAN 07/31.
- ISS CBB 038. Istituto Superiore di Sanità. Metodi analitici di riferimento per le acque destinate al consumo umano ai sensi del DL.vo 31/2001. Metodi chimici. Calcio, litio, magnesio, potassio, sodio: metodo per cromatografia ionica. Rapporto ISTISAN 07/31.
- Thompson M., S. L. R. Ellison and R. Wood. 2006. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., 78: 1, 145-196.
- Tholen D., N. Boley, J. Gun-Monro, J. Gust, W. Korth, M. Noble, P. Petions and D. Wruck. 2007. ILAC discussion paper on homogeneity and stability testing. ILAC Proficiency testing consultative group, task force on H&S testing.

- Tool4PT Pro *software* for interlaboratory comparison tests. Proficiency testing (PT) schemes. Cortez & Mermayde version 1.06.10 2009.
- UNI ISO 5725:1998. Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati e dei metodi di misurazione. Parte 5: Metodi alternativi per la determinazione della precisione di un metodo di misurazione normalizzato.
- UNICHIM 2005. Prova interlaboratorio UNICHIM – Fondazione AMGA “Acque di scarico” 15° ciclo. Rapporto.
- UNICHIM 2006. Prova interlaboratorio UNICHIM – Fondazione AMGA “Acque consumo umano” 19° ciclo. Rapporto.
- UNICHIM 2007. Prova interlaboratorio UNICHIM – Fondazione AMGA “Acque consumo umano” 23° ciclo. Rapporto.
- UNICHIM 2008. Prova interlaboratorio UNICHIM – Fondazione AMGA “Acque consumo umano” 24° ciclo. Rapporto.
- UNICHIM 2009. Prova interlaboratorio UNICHIM – Fondazione AMGA “Acque consumo umano” 27° ciclo. Rapporto.
- Youden, W.J. 1959. Graphical diagnosis of interlaboratory test results. *Industrial Quality Control*, 15-24.
- Youden, W.J. and E.H. Steiner. 1975. Statistical manual of the Association of Official Analytical Chemists. Statistical Techniques for Collaborative Tests. Arlington.