

Unichim Plenaria Laboratori 27/11/2023

Dott. Claudio Bettinelli



1

1

Introduzione

Dati di circuiti con alta numerosità di dati *20 circuiti di WATER-CIAC*

Possibilità di determinare Medie e RSD% *Ottenere le variabilità di RSD% in funzione della concentrazione*

Stratificare in funzione dei valori di Zscore *Ottenere le variabilità di RSD% in funzione della concentrazione suddivise per Zscore*

Possibilità di utilizzo dei valori di RSD% per il calcolo dell'incertezza di misura *Fornire ai laboratori un approccio ulteriore per il calcolo dell'incertezza di misura*



2

2

Due tipi di selezioni dei dati:

Selezione **Classica**:

- Un **numero minimo di partecipazioni**
- Senza **mai** aver avuto un ACTION
- Limite sullo **Z score**

Es: Quanti sono i laboratori che hanno partecipato a più di 9 circuiti con 0 Action e che hanno ottenuto uno Zscore compreso tra -1 e 1

Selezione **RSZ SSZ SZ2** :



- **Nessun numero minimo di partecipazioni**
- **Puo aver avuto Warning e Action**
- **Limite sugli indici RSZ e SSZ**

Es: gli esempi seguiranno



3

3

amc technical brief

Editor M Thompson Analytical Methods Committee AMCTB No 16 Revised April 2007

Proficiency testing: assessing z-scores in the longer term

Mentre un singolo z-score fornisce una preziosa indicazione delle prestazioni di un laboratorio, un insieme o una sequenza di z-score fornisce **una visione più approfondita**.

Sia i metodi **grafici** che quelli **numerici** possono essere appropriati per **valutare una sequenza di z-score**.

Tuttavia, è necessaria la dovuta cautela con i metodi numerici per evitare conclusioni errate. L'uso di un punteggio sintetico derivato da z-score relativi a un certo numero di analiti diversi non è raccomandato: ha una gamma molto limitata di applicazioni valide e tende a nascondere problemi sporadici o persistenti con i singoli analiti.



4

4

amc technical brief

Editor: M. Thompson Analytical Methods Committee AMCTB No 16 Revised April 2007
Proficiency testing: assessing z-scores in the longer term

RSZ (media geometrica degli z-score)

SSZ (somma degli z-score al quadrato)

$$RSZ = \frac{\sum z_i}{\sqrt{n}} \quad \checkmark$$

$$SSZ = \sum z_i^2 \quad ?$$

Quest'ultimo indice, essendo una somma, è poco adatto a comparare le performances di laboratori con un **numero diverso di partecipazioni a proficiency test**, inoltre essendo un **fattore additivo**, risulta inadatto ad avere un valore fisso di riferimento prestazionale, in quanto dipende dal numero di partecipazioni a cui ci si riferisce.

UICIM

5

5

Introduzione del parametro SZ2

1. Medina-Pastor, P., Mezcua, M., Rodríguez-Torreblanca, C. et al. Laboratory assessment by combined z score values in proficiency tests: experience gained through the European Union proficiency tests for pesticide residues in fruits and vegetables. *Anal Bioanal Chem* 397, 3061–3070 (2010).

più adatto per una **valutazione nel tempo** delle prestazioni di un laboratorio in quanto si ottiene "**pesando**" questo indice sulla base del numero (n) di partecipazioni effettive con la formula seguente

$$SSZ = \sum z_i^2 \quad \longrightarrow \quad SZ2 = \frac{\sum z_i^2}{n} \quad \checkmark$$

Un laboratorio che ha poche partecipazioni ma che è bravo...

UICIM

6

6

Esempi applicativi

- 1 Nel caso di un solo z-score = -1 gli indici RSZ e SZ2 sono quelli mostrati di seguito

Z-score	RSZ	SZ2
-1	-1,00	1,00

$$RSZ = \frac{\sum z_i}{\sqrt{1}} \quad SZ2 = \frac{\sum z_i^2}{1}$$

- 2 Quando il laboratorio ha due z-score

Z-score	RSZ	SZ2
-1	-1,00	1,00
0,5	-0,35	0,63

$$RSZ = \frac{-1+0,5}{\sqrt{2}} = -0,3536$$

$$SZ2 = \frac{-1^2+0,5^2}{2} = 0,6250$$

UNICHIM

7

7

- 3 Quando un laboratorio che presenta poche partecipazioni ai PT (n=3) acquisisce uno z-score *warning* cioè superiore a 2 (es. +2,1) RSZ e SZ2 sono ancora all'interno dei criteri di accettabilità

Z-score	RSZ	SZ2
-1	-1,00	1,00
0,5	-0,35	0,63
2,1	0,92	1,89

- 4 Quando presenta un *action*, cioè superiore a 3 (es. 3,1) si può notare che l'indice SZ2 segnala un valore "fuori dal criterio di accettabilità".

Z-score	RSZ	SZ2
-1	-1,00	1,00
0,5	-0,35	0,63
3,1	1,50	3,62

UNICHIM

8

8

5

Quando un laboratorio ha preso uno z-score **Action** ma ha partecipato a **vari circuiti**

Z-score	RSZ	SZZ
-1	-1,00	1,00
0,5	-0,35	0,63
-0,9	-0,81	0,69
0,02	-0,69	0,52
-0,5	-0,84	0,46
1,2	-0,28	0,63
-1	-0,63	0,68
3,1	0,50	1,80



gli indici sarebbero rimasti all'interno del criterio di accettabilità, in quanto avrebbero mitigato il risultato negativo mantenendo **memoria** dell'insieme dei risultati positivi precedentemente acquisiti



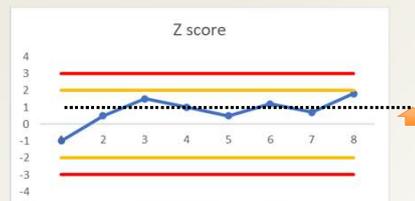
9

9

6

presenza quindi di un **BIAS leggero** ma sempre positivo

Z-score	RSZ	SZZ
-1	-1,00	1,00
0,5	-0,35	0,63
1,5	0,58	1,17
1	1,00	1,13
0,5	1,12	0,95
1,2	1,51	1,03
0,7	1,66	0,95
1,8	2,19	1,24



RSZ rappresenta il **BIAS**, è centrato sullo zero e si sposta in positivo o in negativo



10

10

7 Comportamento nel tempo:

Z-score	RSZ	SZ2
-1	-1,00	1,00
0,5	-0,35	0,63
3,1	1,50	3,62
0,02	1,31	2,72
-0,5	0,95	2,22
0,5	1,07	1,89
-1	0,61	1,77
0,5	0,75	1,58

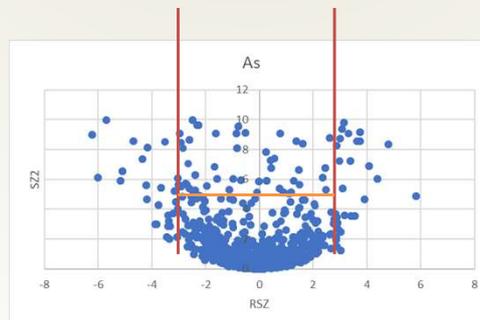


SZ2 rappresenta la VARIANZA, può essere solo positivo

Quale valore utilizzare per questi due indici?

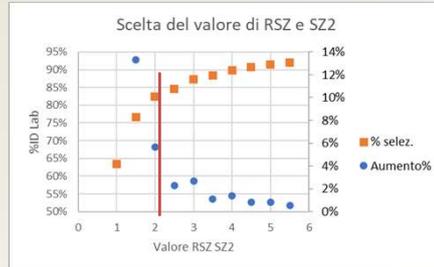
$$-2 \leq RSZ \leq 2$$

$$SZ2 \leq 2.$$

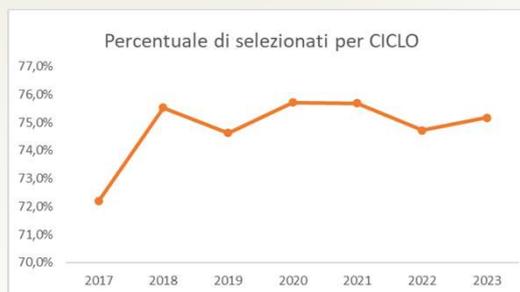


Perché il valore di 2?

Parametro Arsenico			
	N Laboratori	% selez.	Aumento%
Totale	707		
5,5	651	92%	1%
5	647	92%	1%
4,5	641	91%	1%
4	635	90%	1%
3,5	625	88%	1%
3	617	87%	3%
2,5	598	85%	2%
2	582	82%	6%
1,5	542	77%	13%
1	448	63%	#N/A



% medie annue dei laboratori selezionati

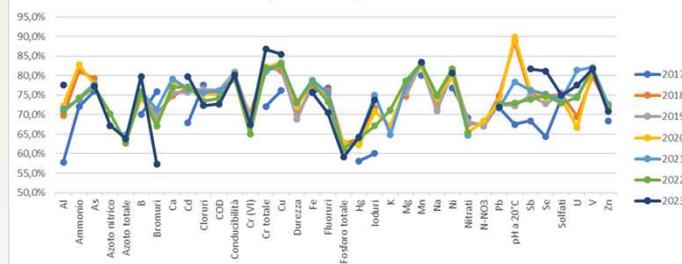


UNICIM

13

13

Evoluzione temporale della percentuale dei selezionati



Si può notare che per tutti i parametri i valori sono tra il 60% e il 90% con una media del 75%.

UNICIM

14

14

Raggruppamenti

per laboratorio *Per rappresentare le performances del Laboratorio*

per CICLO *sono diverse concentrazioni*

per parametro *Thompson sconsigliava di fare indagini multiparametriche*

per matrice *L'analisi è più complicata per alcune matrici (interferenze, effetto matrice, etc..)*



15

15

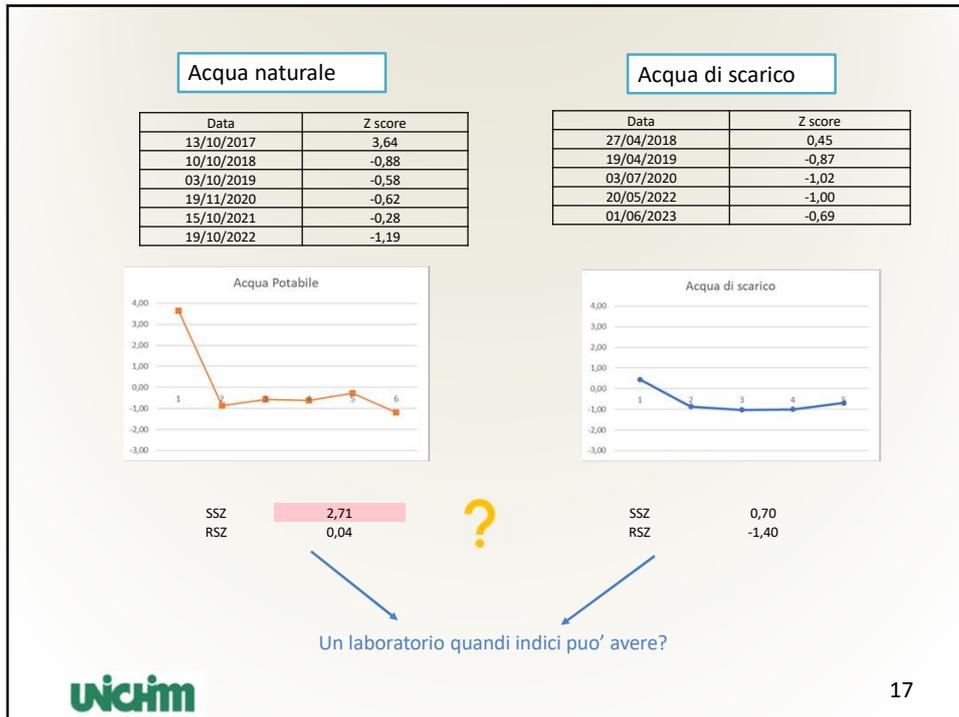
Esempio di raggruppamento per matrice

Data	Z score	Matrice
13/10/2017	3,64	Acqua Potabile
27/04/2018	0,45	Acqua di scarico
10/10/2018	-0,88	Acqua Potabile
19/04/2019	-0,87	Acqua di scarico
03/10/2019	-0,58	Acqua Potabile
03/07/2020	-1,02	Acqua di scarico
19/11/2020	-0,62	Acqua Potabile
15/10/2021	-0,28	Acqua Potabile
20/05/2022	-1,00	Acqua di scarico
19/10/2022	-1,19	Acqua Potabile
01/06/2023	-0,69	Acqua di scarico



16

16



17

Esempio di raggruppamento per Tecnica

Data	Z score	Matrice	Tecnica
01/06/2023	-0,88	Acqua naturale	ICP-MS
13/07/2020	-0,19	Acqua naturale	ICP-MS
11/10/2019	0,84	Acqua di scarico	ICP-MS
19/05/2021	0,59	Acqua naturale	ICP-MS
26/11/2020	0,73	Acqua di scarico	ICP-OES
22/10/2021	-0,01	Acqua di scarico	ICP-OES
18/10/2022	-1,44	Acqua di scarico	ICP-OES
20/05/2022	2,81	Acqua naturale	ICP-OES
17/10/2017	-0,63	Acqua di scarico	ICP-OES
26/04/2019	-0,80	Acqua naturale	ICP-OES
27/04/2018	-0,30	Acqua naturale	ICP-OES

	RSZ	SSZ
Acqua di scarico	-0,22	0,74
Acqua naturale	0,50	1,63

Il raggruppamento per matrice segnala l'anomalia solo sulla naturale ma il valore è ancora accettabile.

18

18

Esempio di raggruppamento per Tecnica

Data	Z score	Matrice	Tecnica
01/06/2023	-0,88	Acqua naturale	ICP-MS
13/07/2020	-0,19	Acqua naturale	ICP-MS
11/10/2019	0,84	Acqua di scarico	ICP-MS
19/05/2021	0,59	Acqua naturale	ICP-MS
26/11/2020	0,73	Acqua di scarico	ICP-OES
22/10/2021	-0,01	Acqua di scarico	ICP-OES
18/10/2022	-1,44	Acqua di scarico	ICP-OES
20/05/2022	2,81	Acqua naturale	ICP-OES
17/10/2017	-0,63	Acqua di scarico	ICP-OES
26/04/2019	-0,80	Acqua di scarico	ICP-OES
27/04/2018	-0,30	Acqua naturale	ICP-OES

	RSZ	SZZ
Acqua di scarico	-0,22	0,74
Acqua naturale	0,50	1,63

	RSZ	SZZ
Acqua di scarico		
ICP-MS	0,84	0,71
ICP-OES	-0,67	0,75
Acqua naturale		
ICP-MS	-0,27	0,38
ICP-OES	0,98	2,87

Separando le tecniche si affina l'indagine e si fa emergere il vero comportamento anomalo.



19

19

Presentazione dei dati

Anioni Bromuri, Cloruri, Fluoruri, Ioduri, Nitrati, Solfati

Cationi Ca, Na, Mg, K

Metalli Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, U, V

pH Cr(VI) Durezza COD Conducibilità

Ammonio, Azoto nitrico, Azoto totale



20

20

Anioni: Descrizione dei dati

1 sola tecnica

6 Parametri

Bromuri
Cloruri
Fluoruri
Ioduri
Nitrati
Solfati

44568 dati in cromatografia

Anno	Ciclo	NDati
2017	WATER-CIAC-8	4112
2018	WATER-CIAC-10	4374
	WATER-CIAC-9	3464
2019	WATER-CIAC-11	3686
	WATER-CIAC-12	4530
2020	WATER-CIAC-13	3524
	WATER-CIAC-14	4336
2021	WATER-CIAC-16	4546
2022	WATER-CIAC-17	3762
	WATER-CIAC-18	4618
2023	WATER-CIAC-19	3616
Grand Total		44568

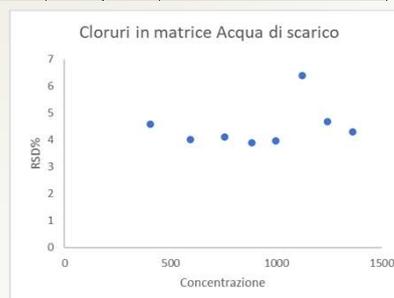
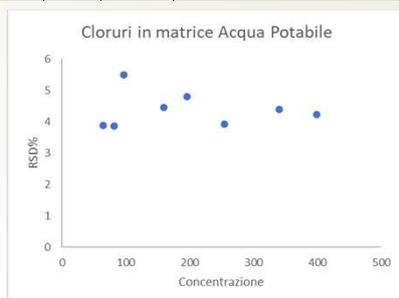


21

21

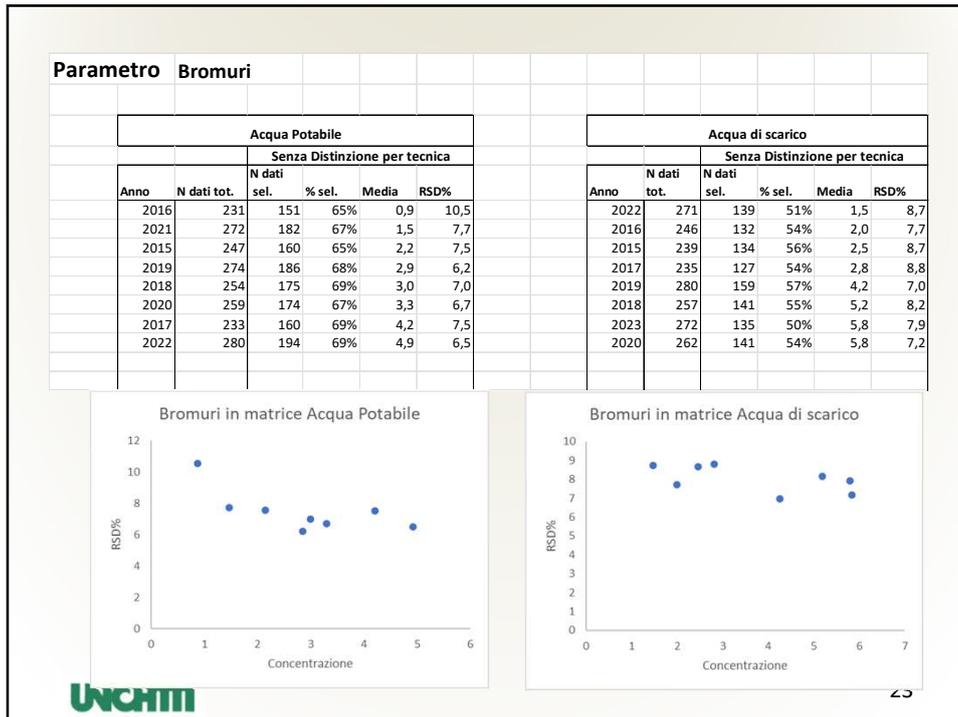
Parametro Cloruri

Acqua Potabile						Acqua di scarico					
Senza Distinzione per tecnica						Senza Distinzione per tecnica					
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%
2022	518	382	74%	64,5	3,9	2016	488	363	74%	404,2	4,6
2019	501	377	75%	82,0	3,9	2019	540	392	73%	595,4	4,0
2015	457	351	77%	96,5	5,5	2018	506	368	73%	757,0	4,1
2021	505	381	75%	159,3	4,5	2017	450	335	74%	886,0	3,9
2017	465	358	77%	195,5	4,8	2022	549	386	70%	997,8	4,0
2020	482	364	76%	254,7	3,9	2015	470	348	74%	1122,4	6,4
2016	471	361	77%	340,4	4,4	2020	511	372	73%	1241,8	4,7
2018	492	370	75%	398,7	4,2	2023	527	372	71%	1361,8	4,3

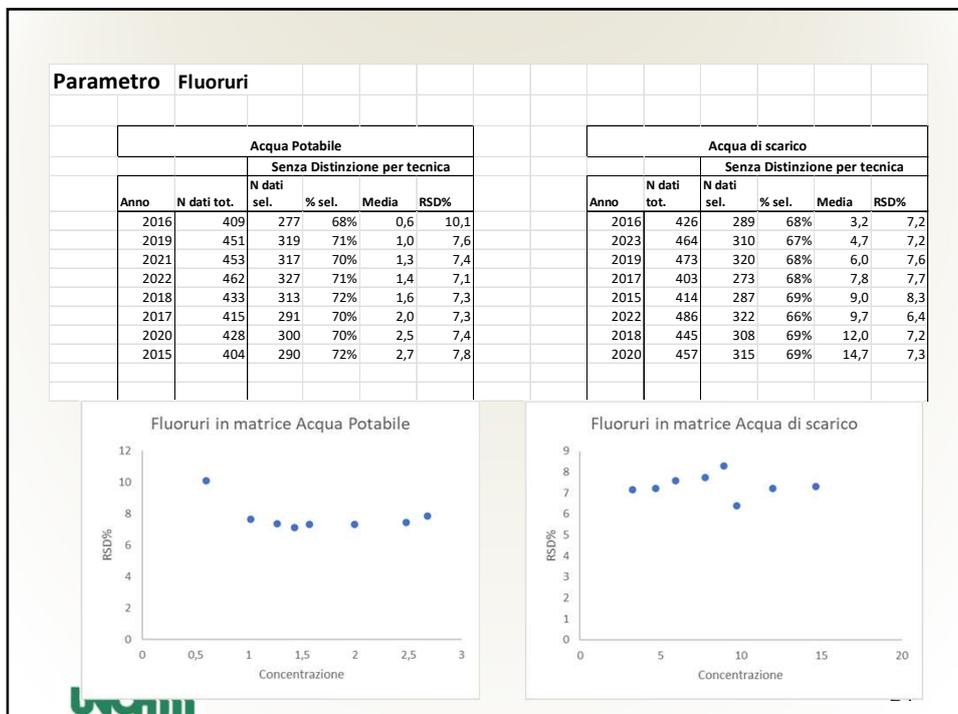


22

22



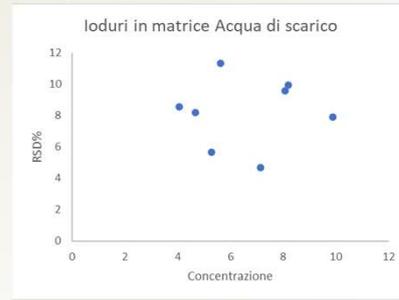
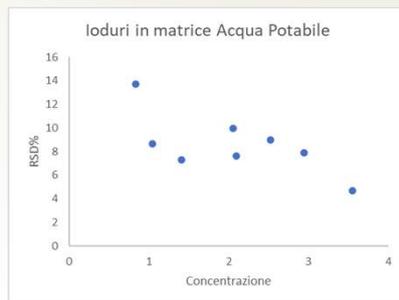
23



24

Parametro		Ioduri				
Acqua Potabile						
Senza Distinzione per tecnica						
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	
2022	30	17	57%	0,8	13,7	
2016	27	15	56%	1,0	8,6	
2020	32	20	63%	1,4	7,3	
2019	35	25	71%	2,1	10,0	
2015	31	18	58%	2,1	7,6	
2018	37	24	65%	2,5	9,0	
2021	32	23	72%	2,9	7,9	
2017	25	13	52%	3,6	4,7	

Acqua di scarico						
Senza Distinzione per tecnica						
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	
2017	30	22	73%	4,1	8,6	
2015	31	20	65%	4,7	8,2	
2016	30	22	73%	5,3	5,7	
2018	34	25	74%	5,6	11,3	
2022	40	29	73%	7,1	4,7	
2020	33	25	76%	8,1	9,6	
2023	38	27	71%	8,2	9,9	
2019	32	24	75%	9,9	7,9	

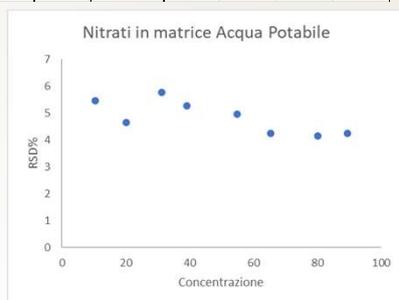


UNICHIM

25

25

Parametro		Nitrati				
Acqua Potabile						
Senza Distinzione per tecnica						
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	
2021	516	320	62%	10,4	5,5	
2019	514	330	64%	20,1	4,7	
2015	454	303	67%	31,2	5,8	
2017	470	306	65%	39,1	5,3	
2016	472	311	66%	55,0	5,0	
2018	494	317	64%	65,4	4,2	
2020	498	306	61%	80,1	4,1	
2022	523	323	62%	89,4	4,2	

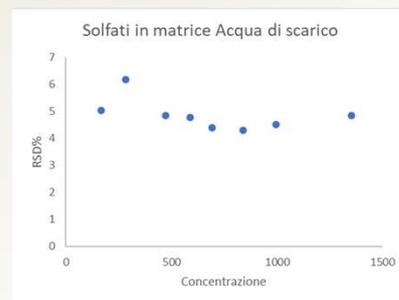
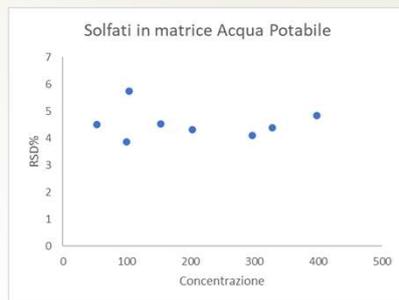


UNICHIM

26

26

Parametro		Solfati											
Acqua Potabile						Acqua di scarico							
Senza Distinzione per tecnica						Senza Distinzione per tecnica							
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%		
2018	477	341	71%	53,1	4,5	2016	478	325	68%	165,7	5,0		
2021	495	360	73%	99,2	3,9	2015	459	323	70%	282,4	6,2		
2015	445	329	74%	104,0	5,7	2020	499	355	71%	471,4	4,9		
2019	490	363	74%	152,7	4,5	2017	445	306	69%	589,4	4,8		
2020	469	341	73%	202,9	4,3	2022	535	371	69%	691,4	4,4		
2022	496	352	71%	296,8	4,1	2019	518	366	71%	838,7	4,3		
2016	451	331	73%	328,3	4,4	2018	490	343	70%	994,3	4,5		
2017	448	329	73%	397,1	4,8	2023	507	363	72%	1353,5	4,9		



UNICHIM

27

27

Selezioni

Utilizzando gli indici di Thompson con la soglia a 2:

In media il 72,5% dei laboratori sono selezionati

Row Labels	Numerosità dei dati		% dei lab selezionati	
	NON sel.	sel.	% NON Sel	% Sel
Bromuri	925	1989	31,7%	68,3%
Cloruri	1384	4212	24,7%	75,3%
Fluoruri	1267	3700	25,5%	74,5%
Ioduri	107	261	29,1%	70,9%
Nitrati	1003	2012	33,3%	66,7%
Solfati	1387	4037	25,6%	74,4%



UNICHIM

28

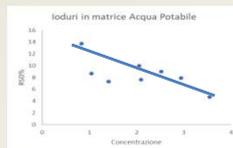
28

Incertezza di misura

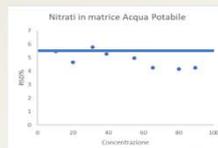
Attenzione!
La componente del BIAS é considerata trascurabile

$$U_{ISO11352} = k * u_c * y$$

$$U_{ISO11352} = k * s_R * y$$



Regressione?



Costante?

Richiesta Dlgs18 2023

Nome	Valore Parametro	Incertezza %	Incertezza ISO 11352 %
Bromuri			15
Cloruri	250	15	10 ✓
Fluoruri	1,5	20	15 ✓
Ioduri			20
Nitrati	50	15	10 ✓
Solfati	250	15	10 ✓



Conclusioni Anioni

E' stata realizzata l'analisi dello storico dati dei circuiti UNICHIM



La selezione con gli indici di Thompson con la soglia a 2 ha permesso di selezionare il 75% dei laboratori



E stato determinato un'andamento dell'RSD% in funzione della Concentrazione che permette di stimare l'incertezza di misura



La tecnica utilizzata é una sola



Cationi

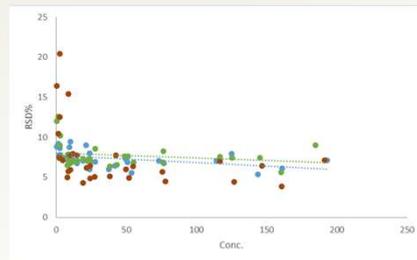
Row Labels	Cromatografia ionica	ICP-MS	ICP-OES
Ca	933	595	1613
K	441	213	492
Mg	932	616	1620
Na	934	598	1561

I laboratori quali tecniche utilizzano?

Row Labels	Cromatografia ionica	ICP-MS	ICP-OES
Ca	30%	19%	51%
K	38%	19%	43%
Mg	29%	19%	51%
Na	30%	19%	50%

Concentrazioni più basse e problemi con gli EIE

Andamento globale dei CV% vs Conc.



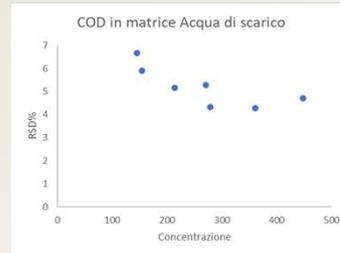
31

31

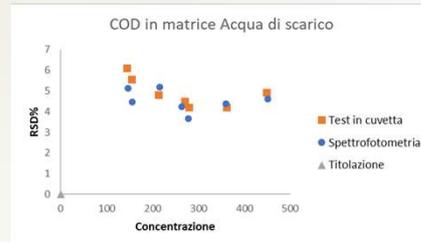
COD

2851 dati

Acqua di scarico					
Senza Distinzione per tecnica					
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%
2020	482	357	74%	145,0	6,7
2023	491	352	72%	154,5	5,9
2017	428	326	76%	214,5	5,2
2018	469	348	74%	271,0	5,3
2022	503	366	73%	279,2	4,3
2019	509	383	75%	361,3	4,3
2021	502	374	75%	448,3	4,7



Anno	N dati tot.	Test in cuvetta				Spettrofotometria			
		N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%
2020	482	266	55%	144,6	6,1	25	5%	146,3	5,1
2023	491	255	52%	154,7	5,6	40	8%	156,4	4,5
2017	428	221	52%	213,9	4,8	19	4%	215,8	5,2
2018	469	241	51%	270,7	4,5	18	4%	263,4	4,2
2022	503	263	52%	279,8	4,2	58	12%	278,2	3,7
2019	509	278	55%	362,0	4,2	27	5%	360,0	4,4
2021	502	292	58%	448,6	4,9	19	4%	451,4	4,6

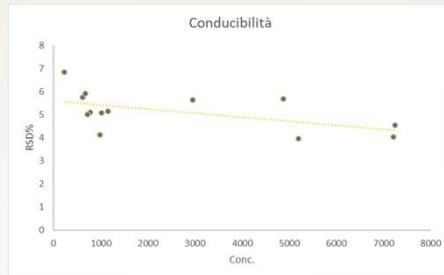


32

32

Conducibilità

Acqua Potabile						Acqua di scarico					
Senza Distinzione per tecnica						Senza Distinzione per tecnica					
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%
2021	529	421	80%	722,2	5,0	2018	510	403	79%	611,1	5,8
2022	535	428	80%	987,2	4,1	2020	494	397	80%	772,5	5,1
2017	489	395	81%	1015,3	5,1	2020	521	410	79%	4870,2	5,7
2019	545	441	81%	1155,5	5,1	2022	536	424	79%	5196,6	4,0
						2023	534	428	80%	7213,5	4,0
						2021	517	407	79%	7240,4	4,6



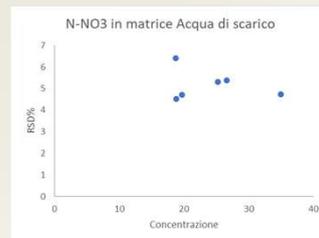
UNICHIM

33

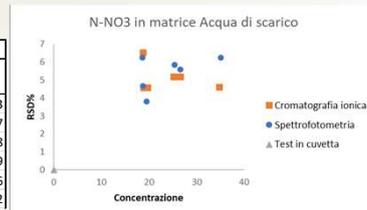
33

N-NO3

Acqua di scarico					
Senza Distinzione per tecnica					
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%
2015	467	302	65%	18,8	6,4
2016	488	291	60%	18,8	4,5
2019	540	318	59%	19,7	4,7
2017	457	270	59%	25,2	5,3
2020	508	311	61%	26,6	5,4
2018	501	295	59%	34,9	4,7



Anno	N dati tot.	Cromatografia ionica				Spettrofotometria			
		N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%
2015	467	269	58%	18,8	6,5	27	6%	18,7	6,3
2016	488	264	54%	18,9	4,6	26	5%	18,7	4,7
2019	540	285	53%	19,8	4,6	19	4%	19,6	3,8
2017	457	247	54%	25,2	5,2	15	3%	25,5	5,9
2020	508	280	55%	26,6	5,2	17	3%	26,6	5,6
2018	501	272	54%	34,9	4,6	19	4%	35,1	6,2



UNICHIM

34

34

Metalli: Descrizione dei dati

19 Parametri 4/5 tecniche di cui 2 principali

Nome Parametro	Tecnica1	Tecnica2	Tecnica3
Al	ICP-MS	ICP-OES	
As	ICP-MS	ICP-OES	GF-AAS
B	ICP-MS	ICP-OES	
Ca	Cromatografia ionica	ICP-MS	ICP-OES
Cd	ICP-MS	ICP-OES	GF-AAS
Cr totale	ICP-MS	ICP-OES	GF-AAS
Cu	ICP-MS	ICP-OES	F-AAS
Fe	ICP-MS	ICP-OES	GF-AAS
Fosforo totale	Spettrofotometria	Test in cuvetta	ICP-MS
Hg	ICP-MS	ICP-OES	AMA (analizzatore automatico)
K	Cromatografia ionica	ICP-MS	ICP-OES
V	ICP-MS	ICP-OES	GF-AAS
Mn	ICP-MS	ICP-OES	
Na	Cromatografia ionica	ICP-MS	ICP-OES
Ni	ICP-MS	ICP-OES	
Pb	ICP-MS	ICP-OES	
Sb	ICP-MS	ICP-OES	
Se	ICP-MS	ICP-OES	
U	ICP-MS	ICP-OES	



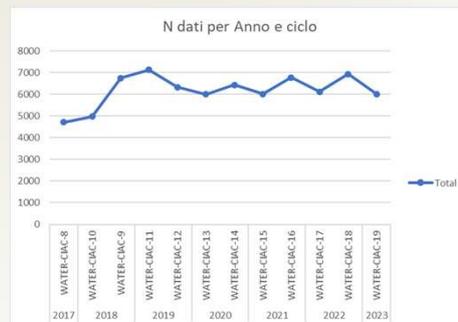
35

35

Metalli: Descrizione dei dati

74177 Dati!!

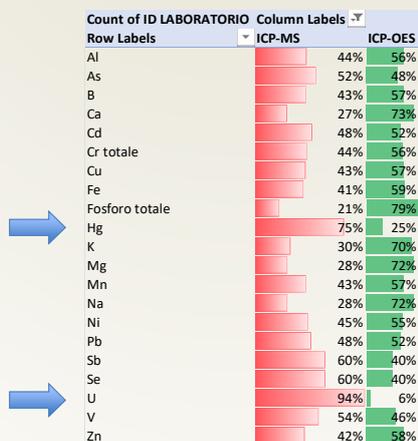
Anno	Ciclo	NDati
2017	WATER-CIAC-8	4715
2018	WATER-CIAC-10	4968
	WATER-CIAC-9	6748
2019	WATER-CIAC-11	7134
	WATER-CIAC-12	6332
2020	WATER-CIAC-13	6001
	WATER-CIAC-14	6426
2021	WATER-CIAC-15	6018
	WATER-CIAC-16	6772
2022	WATER-CIAC-17	6122
	WATER-CIAC-18	6925
2023	WATER-CIAC-19	6016
Grand Total		74177



36

36

Metalli: scelte dei laboratori

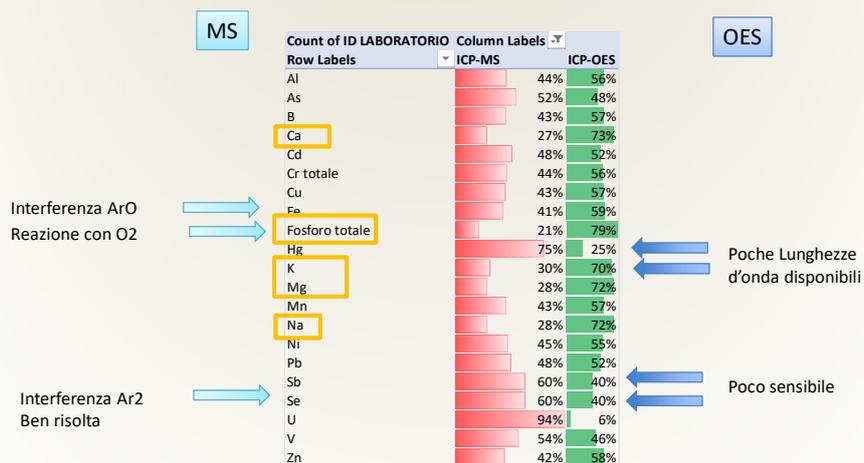


UNICHIM

37

37

Metalli: scelte dei laboratori



UNICHIM

38

38

Metalli: Selezioni

	NON selez.	Selez.
% Laboratori	24,11%	75,89%

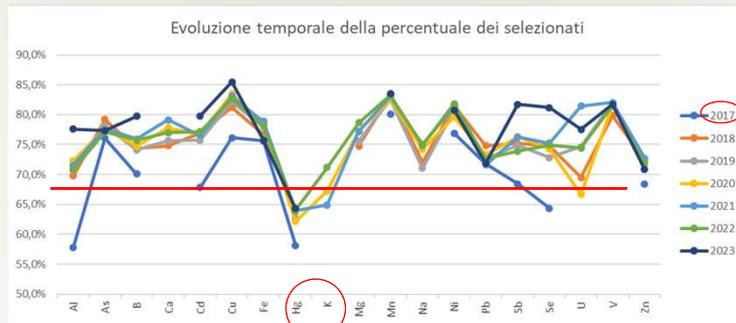
Row Labels	Column Labels			
	N_LabSel_NoTec_Th2		N_LabSel_NoTec_Th2_2	
	0	1	0	1
Al	1536	3698	29,3%	70,7%
As	1060	3701	22,3%	77,7%
B	1133	3407	25,0%	75,0%
Ca	560	1847	23,3%	76,7%
Cd	1228	3934	23,8%	76,2%
Cu	957	4456	17,7%	82,3%
Fe	1228	4265	22,4%	77,6%
Hg	1162	1986	36,9%	63,1%
K	379	798	32,2%	67,8%
Mg	566	1848	23,4%	76,6%
Mn	924	4435	17,2%	82,8%
Na	617	1678	26,9%	73,1%
Ni	1024	4281	19,3%	80,7%
Pb	1399	3744	27,2%	72,8%
Sb	987	3013	24,7%	75,3%
Se	1066	3076	25,7%	74,3%
U	124	366	25,3%	74,7%
V	457	2008	18,5%	81,5%
Zn	1475	3754	28,2%	71,8%



39

39

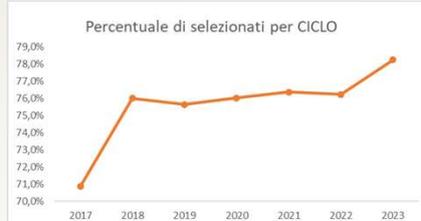
Evoluzione temporale della percentuale dei selezionati



Evoluzione temporale della percentuale dei selezionati

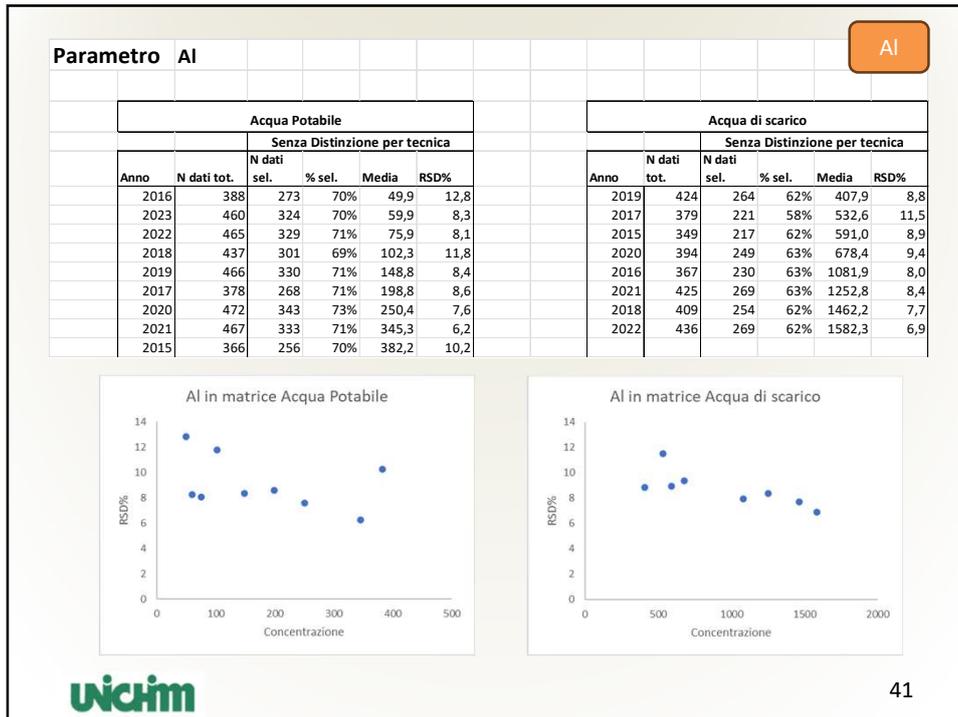


Percentuale di selezionati per CICLO

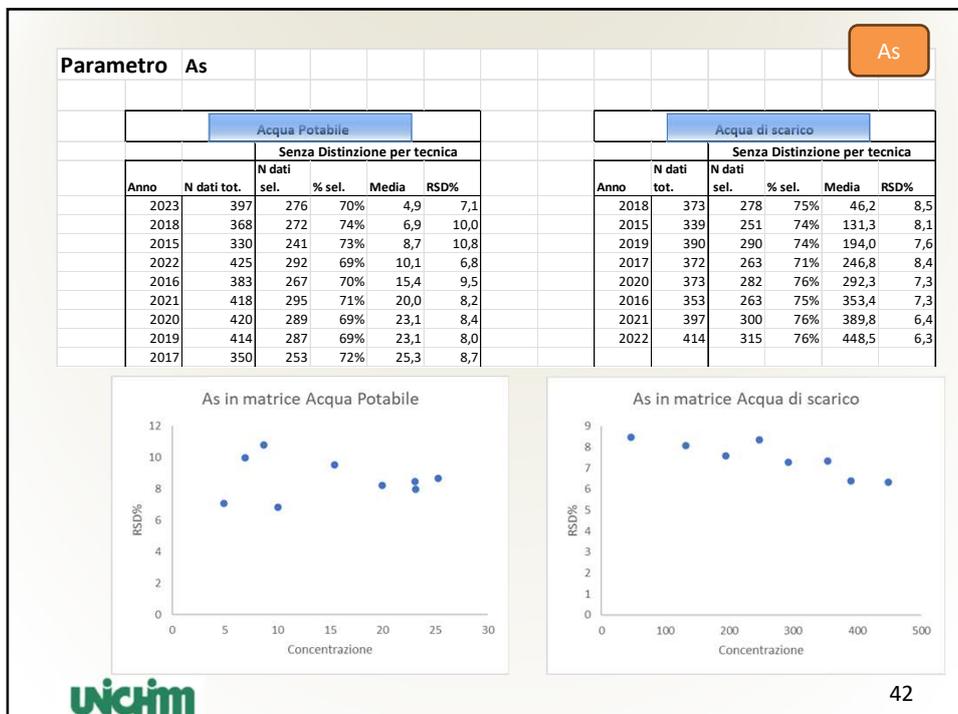


40

40



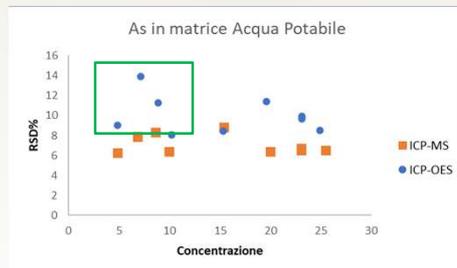
41



42

Confronto RSD% fra tecniche

Parametro	As	Acqua Potabile											
		ICP-MS				ICP-OES				GF-AAS			
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%
2023	397	242	61%	4,9	6,3	46	12%	4,9	9,1	6	2%	4,7	9,6
2018	368	190	52%	6,9	7,8	58	16%	7,1	13,9	19	5%	7,0	7,7
2015	330	136	41%	8,7	8,3	60	18%	8,8	11,3	26	8%	8,8	8,6
2022	425	235	55%	10,0	6,4	59	14%	10,2	8,1	14	3%	10,1	7,6
2016	383	157	41%	15,4	8,8	72	19%	15,3	8,5	23	6%	15,6	11,3
2021	418	216	52%	20,0	6,3	78	19%	19,6	11,4	16	4%	19,8	8,5
2020	420	206	49%	23,1	6,7	79	19%	23,1	9,6	10	2%	22,7	7,4
2019	414	203	49%	23,1	6,5	71	17%	23,1	9,9	15	4%	23,3	11,1
2017	350	162	46%	25,5	6,5	71	20%	24,9	8,5	17	5%	24,2	9,5

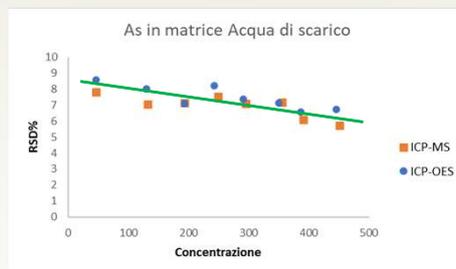


UNICHIM

43

43

Parametro	As	Acqua di scarico											
		ICP-MS				ICP-OES				GF-AAS			
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%
2018	373	127	34%	46,6	7,8	134	36%	46,2	8,6	12	3%	44,8	6,4
2015	339	93	27%	132,5	7,0	138	41%	130,0	8,0	10	3%	128,8	7,6
2019	390	131	34%	194,2	7,1	155	40%	193,5	7,1	7	2%	200,1	8,7
2017	372	111	30%	249,8	7,5	133	36%	242,3	8,2	14	4%	244,1	8,0
2020	373	127	34%	295,2	7,1	159	43%	290,9	7,4	5	1%	299,2	4,9
2016	353	106	30%	356,3	7,1	139	39%	350,1	7,1	13	4%	362,3	8,8
2021	397	137	35%	391,2	6,1	166	42%	387,0	6,6	7	2%	397,6	4,0
2022	414	157	38%	451,3	5,7	168	41%	445,5	6,7	8	2%	458,1	3,7



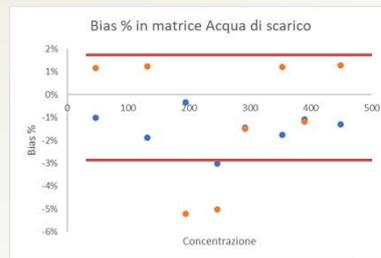
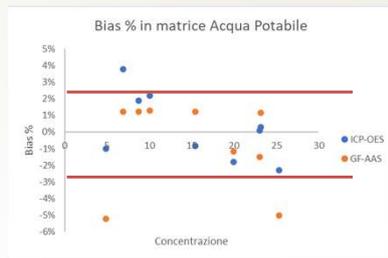
UNICHIM

44

44

Confronto BIAS fra tecniche

Acqua Potabile				Acqua di scarico			
		BIAS % (rif: ICP-MS)				BIAS % (rif: ICP-MS)	
Anno	Media	ICP-OES	GF-AAS	Anno	Media	ICP-OES	GF-AAS
2023	4,9	-1,0%	-5,2%	2018	46,2	-1,0%	-3,9%
2018	6,9	3,8%	1,2%	2015	131,3	-1,9%	-2,8%
2015	8,7	1,9%	1,2%	2019	194,0	-0,3%	3,1%
2022	10,1	2,2%	1,3%	2017	246,8	-3,0%	-2,3%
2016	15,4	-0,8%	1,2%	2020	292,3	-1,5%	1,3%
2021	20,0	-1,8%	-1,2%	2016	353,4	-1,8%	1,7%
2020	23,1	0,1%	-1,5%	2021	389,8	-1,1%	1,6%
2019	23,1	0,3%	1,2%	2022	448,5	-1,3%	1,5%
2017	25,3	-2,3%	-5,0%				



UNICHIM

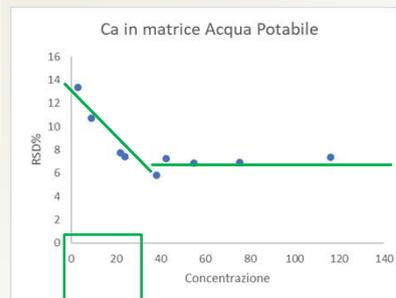
45

45

Esempio con multiple tecniche

Ca

Parametro	Ca				
	Acqua Potabile				
	Senza Distinzione per tecnica				
Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%
2019	356	241	68%	2,8	13,4
2015	334	220	66%	8,9	10,7
2016	360	240	67%	21,9	7,7
2022	417	294	71%	24,0	7,4
2019	408	284	70%	38,2	5,8
2018	389	259	67%	42,6	7,2
2021	427	307	72%	55,0	6,9
2017	335	221	66%	75,3	6,9
2020	410	293	71%	116,1	7,4

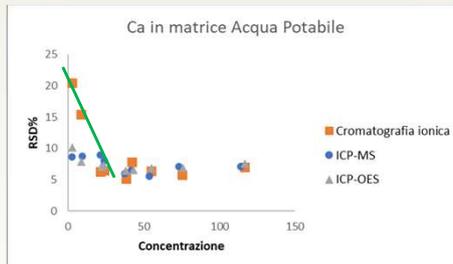


UNICHIM

46

46

Parametro	Ca	Acqua Potabile												
		Cromatografia ionica				ICP-MS				ICP-OES				
		Anno	N dati tot.	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	N dati sel.	% sel.	Media	RSD%	N dati sel.	% sel.	Media
	2019	356	30	8%	2,7	20,4	57	16%	2,8	8,7	154	43%	2,9	10,2
	2015	334	40	12%	8,7	15,4	40	12%	9,4	8,8	122	37%	8,9	7,9
	2016	360	46	13%	21,6	6,2	47	13%	21,4	9,0	130	36%	22,0	7,1
	2022	417	121	29%	24,2	6,5	59	14%	23,9	8,0	117	28%	23,8	7,3
	2019	408	116	28%	38,4	5,1	42	10%	37,4	6,0	120	29%	38,2	6,4
	2018	389	51	13%	42,5	7,8	53	14%	41,7	6,5	151	39%	43,2	6,5
	2021	427	121	28%	55,0	6,4	53	12%	53,7	5,6	129	30%	55,4	6,8
	2017	335	40	12%	75,8	5,7	47	14%	73,2	7,1	129	39%	76,0	6,9
	2020	410	108	26%	116,7	7,0	51	12%	114,1	7,1	130	32%	117,0	7,6



UNICHIM

47

47

I grandi esclusi...

NomeParametro	Matrice	Ciclo	Tecnica	Materiale	NDati	NDati_SITec_Th2	Media_SITec_Th2	RSD%_SITec_Th2
Al	Acqua di scarico	WATER-CIAC-10		CIAC-10/A	1			
Al	Acqua di scarico	WATER-CIAC-10	Altra Tecnica	CIAC-10/A	10	4	1412,50	2,31
Al	Acqua di scarico	WATER-CIAC-10	F-AA5	CIAC-10/A	1	1	1490,00	0,00
Al	Acqua di scarico	WATER-CIAC-10	GF-AA5	CIAC-10/A	8	4	1435,00	4,08
Al	Acqua di scarico	WATER-CIAC-10	ICP-MS	CIAC-10/A	134	107	1465,23	7,82
Al	Acqua di scarico	WATER-CIAC-10	ICP-OES	CIAC-10/A	255	141	1463,48	7,56

Che però così esclusi non sono.

Nel calcolo delle performance **senza distinzione di tecnica** in effetti vengono contabilizzati anche questi dati.

Ovviamente essendo la loro numerosità molto bassa subiscono un **effetto di diluizione** da parte delle tecniche maggioritarie.

UNICHIM

48

48

Metalli: confronto multiplo

Per le seguenti ragioni é stato scelto di raggruppare la presentazione dei dati:

- Produzione di linee guida dettagliate con **schede per parametro**
- Alcuni metalli possono avere gli **stessi andamenti**
- Effetto di **sensibilità** a basse concentrazioni
- Due matrici
- Due tecniche principali

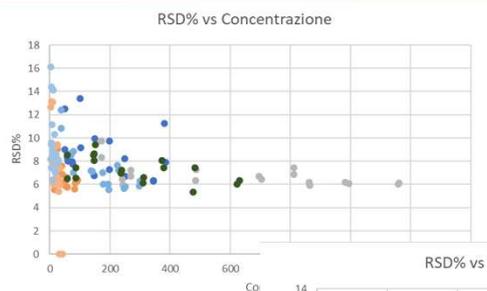
UNICHIM

49

49

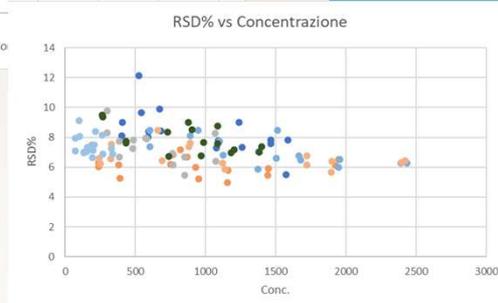
Differenza di comportamento in funzione della conc.

Acqua naturale



Per le tecniche ICP-MS e ICP-OES
Al, Cr tot, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn

Acqua di scarico



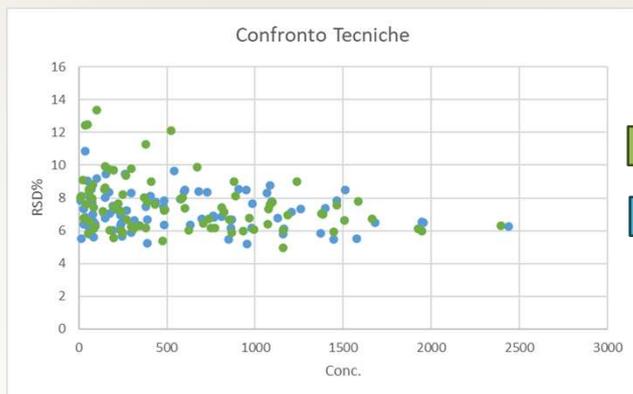
UNICHIM

50

50

Differenza di comportamento in funzione della tecnica.

Al, Cr tot, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn



UNICHIM

51

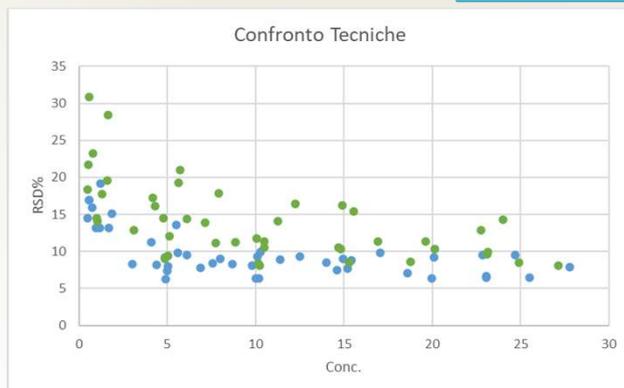
51

A basse concentrazioni.

Qualche elemento con problemi di sensibilità a basse concentrazioni

As, Hg, Pb, Sb, Se

Acqua naturale



UNICHIM

52

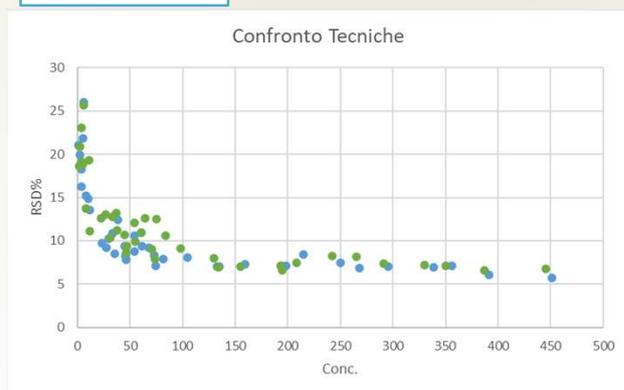
52

Per la matrice « Acqua di scarico » le concentrazioni sono più alte.
As, Hg, Pb, Sb, Se

ICP-OES

ICP-MS

Acqua Scarico



UNICHIM

53

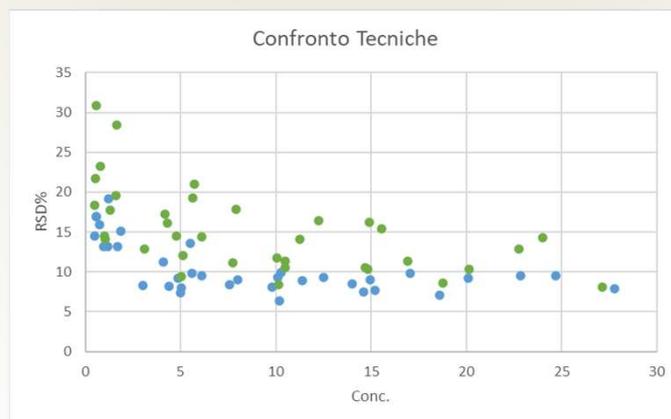
53

Dettaglio su As, Hg, Pb, Sb, Se

ICP-OES

ICP-MS

In questo caso acqua naturale = basse concentrazioni

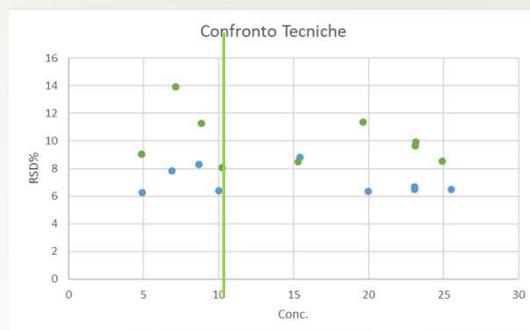


UNICHIM

54

54

Calcolo dell'incertezza esempio dell'As



Approssimazione:
La componente del BIAS é
considerata trascurabile

$$U = k * RSD\%_{circ}$$

$$U_{ICP-OES} = 2 * 8\% = 16\%$$

$$U_{ICP-} = 2 * 6\% = 12\%$$

Valore di Parametro 10µg/l,
U richiesta Dlgs18 = 30%



UNICHIM

55

55

Sviluppo SW

E' stato sviluppato uno **strumento per la gestione dei dati dei circuiti** interlaboratorio di UNICHIM al fine di:

In un primo tempo:

- **Aggiornare rapidamente** i dati con i nuovi ingressi
- Determinare le **performance per circuito** di un gruppo di laboratori con determinate caratteristiche
- Poter adattare per parametro e/o tecnica i criteri di selezione dei gruppi
- Poter avere una visione rapida della variazione delle **RSD% in funzione delle concentrazioni**.



In un secondo tempo:

- Eventualmente poter fornire **report storico delle performance** per un laboratorio in funzione del parametro
- Preparare un **documento riassuntivo** delle evidenze raccolte che possa essere messo a disposizione dei laboratori



UNICHIM

56

56

Conclusioni

E' stata iniziata l'analisi dello storico dati dei circuiti UNICHIM



La selezione con gli indici di Thompson si e rivelata essere adeguata per rappresentazione delle performance dei laboratori



E stato possibile, dove più tecniche sono presenti, effettuare delle **analisi comparative**



E stato determinato un'andamento dell'RSD% in funzione della Concentrazione che permetterà ai laboratori di stimare **l'incertezza di misura**



Lo strumento é già stato testato anche per **altri circuiti**



Saranno implementate ove possibili eventuali correlazioni con valori di performances di **metodi normati**



Grazie per l'attenzione