

**Presentazione del Manuale
UNICHIM 210
«Qualità delle acque – parametri
inorganici:
valutazioni delle prestazioni
analitiche»**

Dott. Bettinelli Claudio

Webinar, 11 dicembre 2024

Agenda

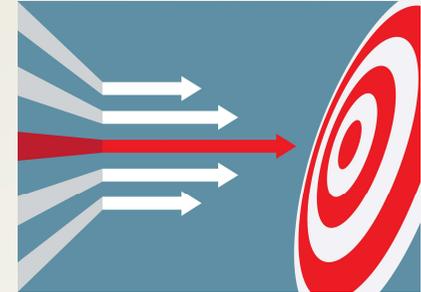
- Obiettivo della linea guida
- Selezione dei dati
- Indici RSZ e SZ2 e come funzionano
- Selezione dei laboratori
- Calcolo delle performances raggiungibili
- Come utilizzare i dati
- Conclusioni

Obiettivo

1. Mettere a frutto i dati Unichim raccolti da 10 anni.
2. Determinare le prestazioni «per parametro»
3. Performances ragionevolmente raggiungibili da “tutti” i laboratori.
4. Confrontare risultati di diverse tecniche e su diverse matrici
5. Fornire ai laboratori un’indicazione chiara dell’
Incertezza target raggiungibile

OBBIETTIVO: Incertezza target raggiungibile

$$U_{target} = S_R * k$$



Incertezza superiore

- Indica possibile margine di miglioramento per il laboratorio
- Necessità di azioni correttive specifiche

Incertezza inferiore

- Richiede riscontri da prove interlaboratorio
- Verifiche su eventuale sottostima dei contributi considerati

Selezionare dei laboratori partecipanti?



- **Selezione del gruppo di laboratori**
 - Costituito dal 70-80% di tutti i partecipanti negli ultimi dieci anni
 - Non necessariamente i migliori in ogni ciclo
- **Risultati complessivi accettabili**
 - Laboratori che hanno fornito risultati accettabili nel tempo
 - Nessuno scostamento sistematico significativo

Indici statistici RSZ e SZ2



Valutazione della prestazione

- Deve svincolarsi dal singolo risultato puntuale dello Zscore
- Riferirsi ad una visione temporale più ampia

Importanza degli indici statistici

- evidenziano necessità di miglioramento anche con Zscore positivi
- Gestione del singolo dato anomalo meno problematica perché accompagnata da una serie di prestazioni accettabili

Indicatori RSZ e SZ2

$$RSZ = \frac{\sum_{i=1}^n z_i}{\sqrt{n}} \quad SZ2 = \frac{\sum_{i=1}^n z_i^2}{n}$$

Indice	Caratteristica Rappresentata	Comportamento	Criterio di Accettabilità	Limitazioni
RSZ	BIAS	centrato sullo zero si allontana, nel verso positivo o negativo, al peggiorare della qualità della prestazione	$-2 \leq RSZ \leq 2$	z score di segno opposto si annullano
SZ2	Entità del BIAS	Valore sempre positivo, che aumenta al peggiorare della qualità della prestazione	$SZ2 \leq 2$	poco sensibile alle piccole variazioni

Come funzionano RSZ e SZ2?

LAB A		LAB B		LAB C		LAB D	
Segnale	z score	Segnale	z score	Segnale	z score	Segnale	z score
A	-3,4		0,01		1,91		-0,21
	-1,41		0,19		0,80		0,80
	-1,22	A	3,58		1,60		-0,90
	0,42		0,24		0,98		0,12
	0,59	W	2,76		1,22		0,50
	0,73		0,76		1,26		-1,10
A	5,73		0,59		0,60	A	3,50
		A	3,48		0,54		1,06
			0,24		1,70		-0,80
		A	3,92				
RSZ	0,54		4,99		3,54		0,99
SZ2	6,98		4,89		1,60		1,89

Selezione dei laboratori per combinazioni

Calcolo dei Valori degli Indicatori :

- Per tutti i laboratori partecipanti

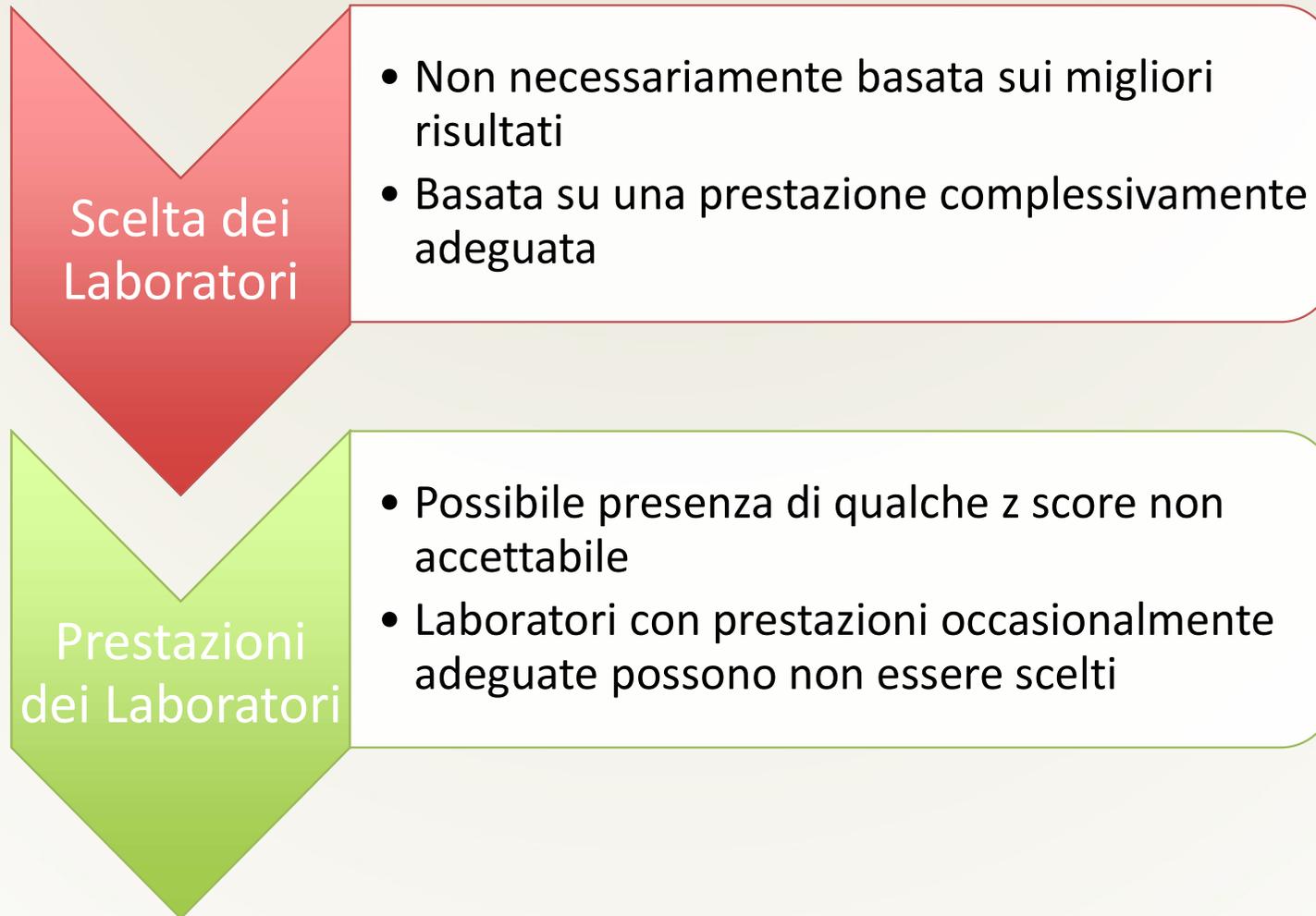
- 34 parametri esplorati

- Distinzione tra Matrici
 - Acqua naturale
 - Acqua di scarico

- Tecnica Analitica
 - Considerate solo le tecniche di prevalente utilizzo

- Utilizzo dei Valori di Z Score
 - Assegnati nei vari cicli della prova
 - Riportati nei rispettivi rapporti di prova

Prestazioni complessivamente adeguate



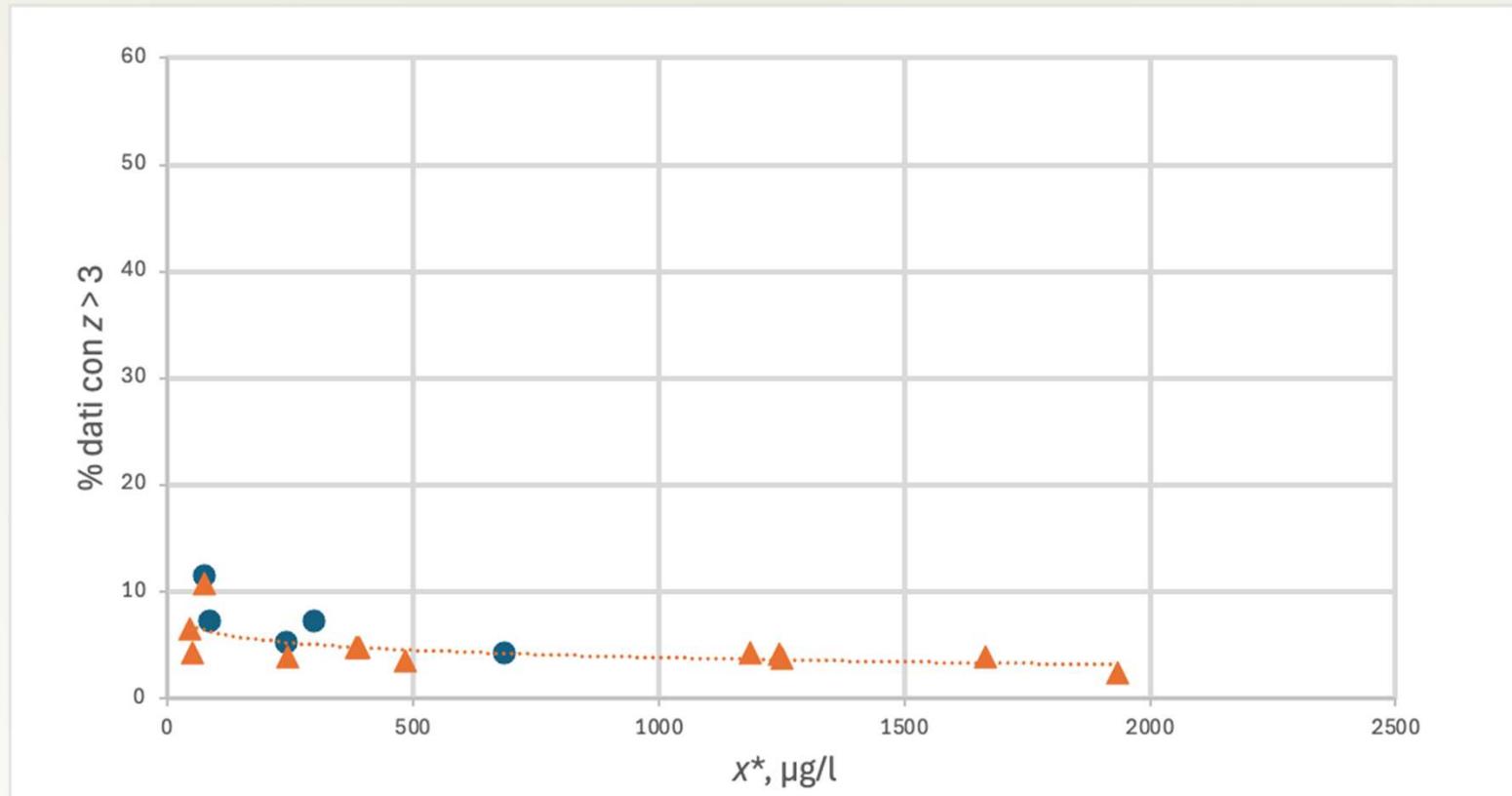
Percentuale di dati con $z > |3|$



% risultati con $z > |3|$

Parametro	Matrice	ICP-MS	I.C.	UV-VIS	Test in cuvetta
Metalli	Acqua naturale	3,3			
	Acqua di scarico	3,3			
Anioni	Acqua naturale		6,4		
	Acqua di scarico		7,6		
Ammonio	Acqua naturale		8,8	8,1	4,0
	Acqua di scarico		9,4	9,9	6,1
Ca, Mg, Na, K	Acqua naturale		4,3		
N (P)-totale	Acqua di scarico			8,0	7,5
COD	Acqua di scarico			7,6	7,5

La % di dati con $z > |3|$, diminuisce con l'aumentare della concentrazione



Esempio per metalli mediante ICP-OES

Numero di Laboratori nella Determinazione di Anioni

		IC	
Matrice	Parametro	Lab totali	Selez.
		n.	%
Acqua Naturale	Bromuro	498	63,3
	Cloruro	693	78,5
	Fluoruro	671	68,1
	Ioduro	72	68,1
	Nitrato	695	70,2
	Solfato	699	76
Acqua di Scarico	Bromuro	487	51,7
	Cloruro	678	73,6
	Fluoruro	653	70,9
	Ioduro	80	67,5
	Nitrato	666	56,9
	Solfato	681	74,2

Numero di Laboratori nella Determinazione di Metalli

Tecnica	Acqua naturale				Acqua di scarico			
	Lab totali	% Selez	Lab totali	% Selez	Lab totali	% Selez	Lab totali	% Selez
	ICP-MS		ICP-OES		ICP-MS		ICP-OES	
Al	364	85,7	460	64,3	307	80,5	510	60,6
As	377	90,7	361	55,4	332	81,9	454	72,0
B	328	81,4	421	71,3	288	70,5	471	74,1
Cd	379	89,4	407	65,1	326	82,8	487	60,6
Cr totale	374	89,6	444	79,5	313	79,9	516	77,1
Cu	368	87,8	460	79,8	316	80,7	512	76,6
Fe	356	83,1	470	67,0	297	81,8	523	78,6
Hg	335	69,3	169	23,7	309	69,6	224	36,2
Mn	372	91,7	455	76,7	306	87,3	517	79,9
Ni	377	88,3	430	63,0	311	85,5	518	78,0
Pb	375	88,8	400	45,0	321	84,4	504	68,8
Sb	364	92,0	306	58,8	330	88,2	363	49,0
Se	372	89,0	331	56,8	335	77,9	380	57,1
U	189	75,7	24	8,3				
V	371	88,4	396	71,2				
Zn	357	74,5	455	70,5	306	67,6	515	73,6
media		85,3		63,2 (*)		79,9		67,3

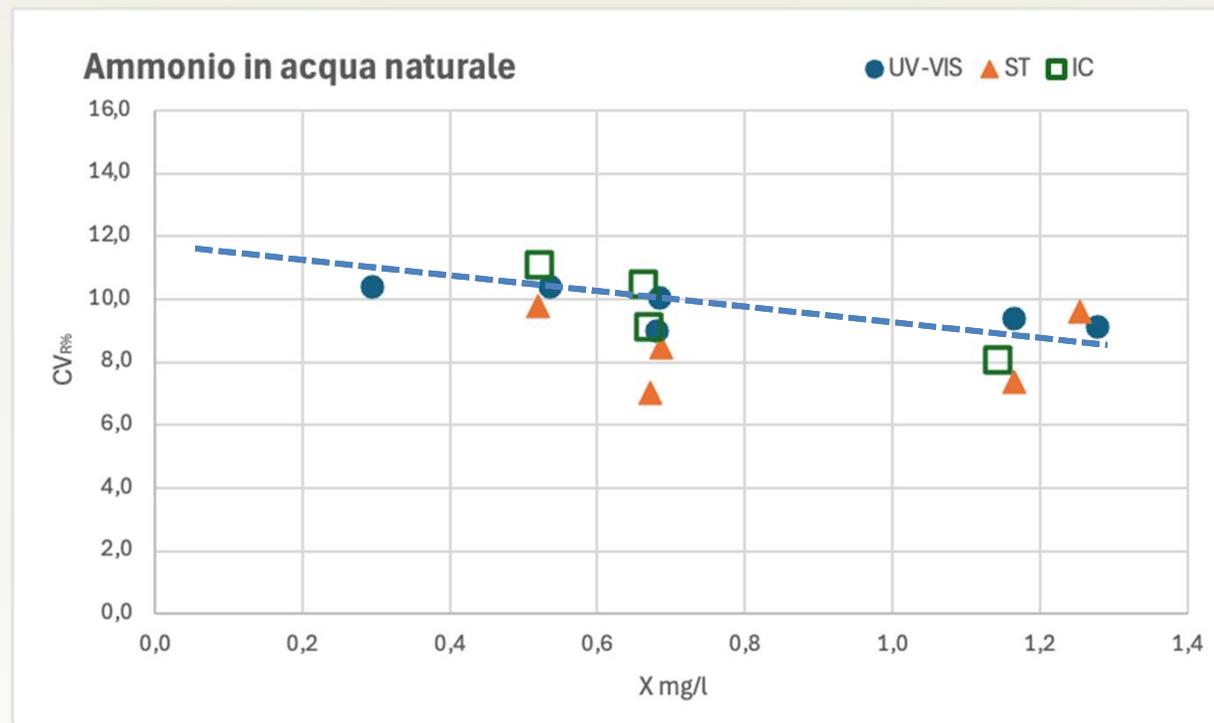
Calcolo performances raggiungibili

- Definizione dei Gruppi di Laboratori
 - Combinazione parametro/ matrice/ tecnica analitica
 - Calcolo degli indici di RSZ e SZ2
- Selezione dei Risultati per Ciclo di Prova
 - Risultati forniti dai laboratori selezionati
- Indicazione del Livello Prestazionale
 - Media
 - Scarto tipo (da cui il CV%)



Dati prestazionali per Ammonio

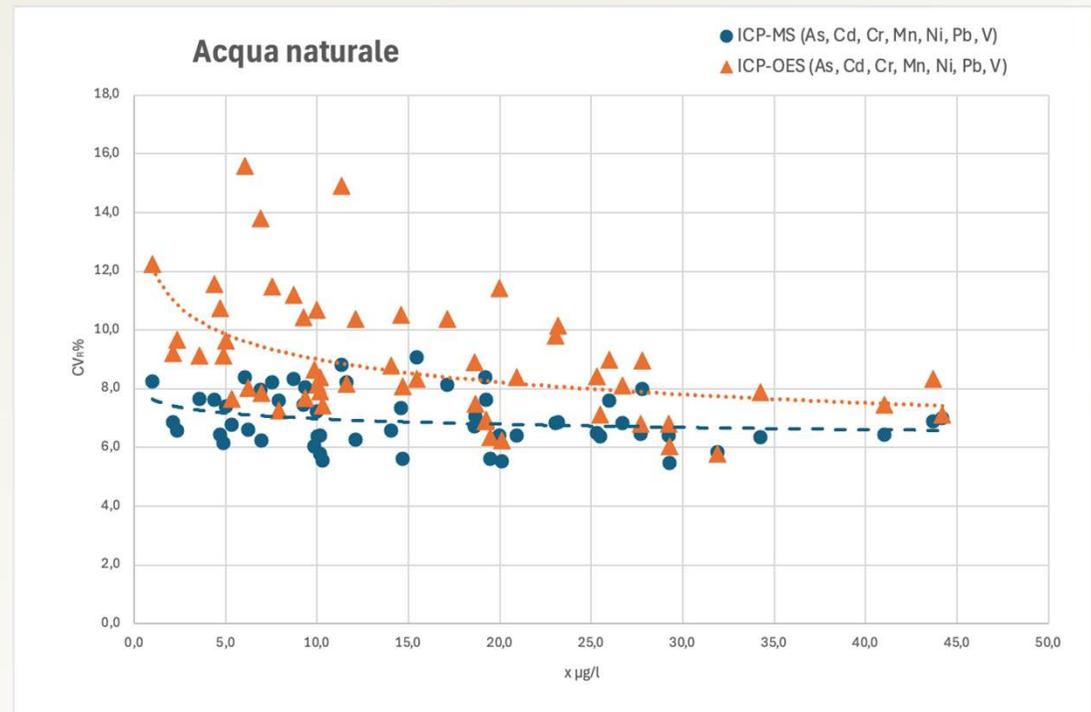
- Diverse tecniche
 - Quando sono presenti più tecniche viene effettuato il confronto delle performances
- E' possibile dimostrare l'equivalenza tra le tecniche



Dati prestazionali con performances diverse per tecnica

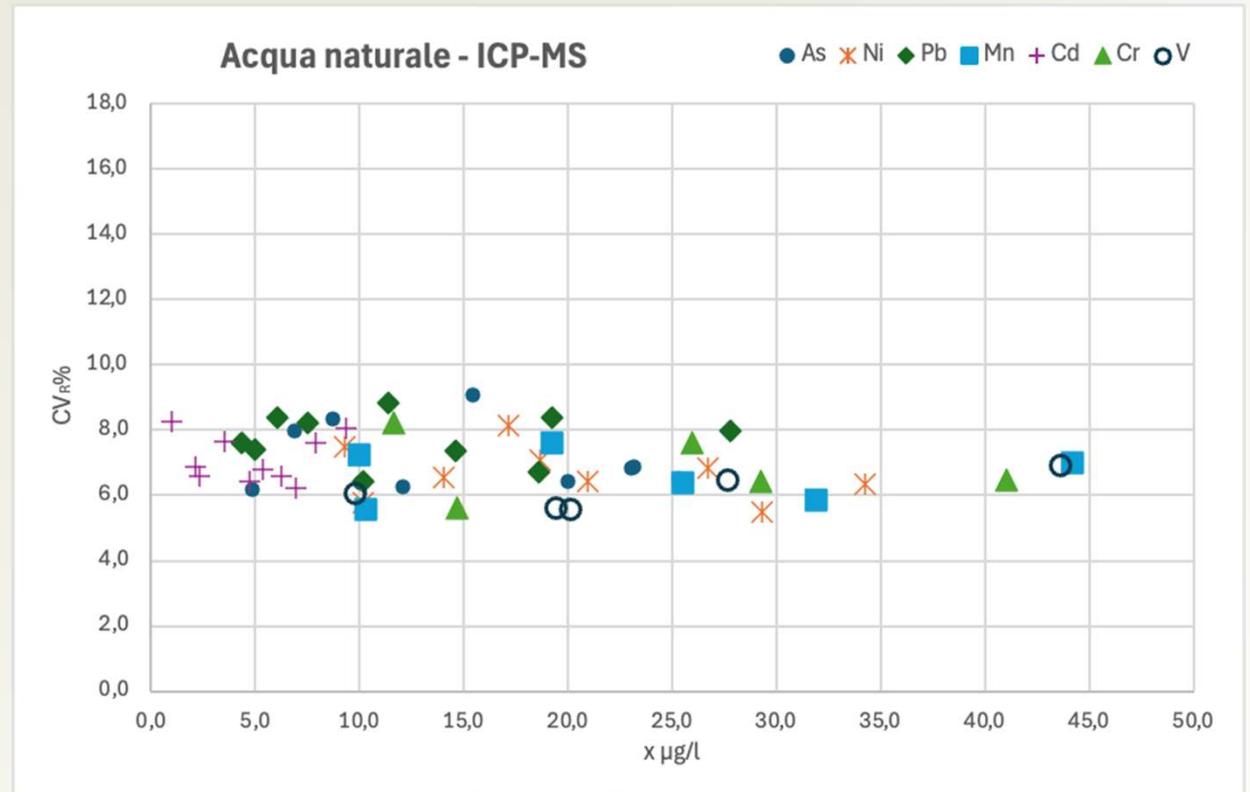
- **Diverse tecniche**
 - Quando sono presenti più tecniche viene effettuato il confronto delle performances
- E' possibile studiare **diversi parametri assieme** perché presentanti lo stesso comportamento in funzione della concentrazione

SEMPRE suddivisi per matrici per una migliore visualizzazione dei grafici



Dati prestazionali

- Gli elementi analizzati:
 - arsenico (As),
 - nichel (Ni),
 - piombo (Pb),
 - manganese (Mn),
 - cadmio (Cd),
 - cromo (Cr) e
 - vanadio (V).



L'andamento evidenzia la precisione analitica (CV%) alle varie concentrazioni, con valori generalmente inferiori al 10%, indicando una buona ripetibilità dei risultati per la maggior parte degli elementi.

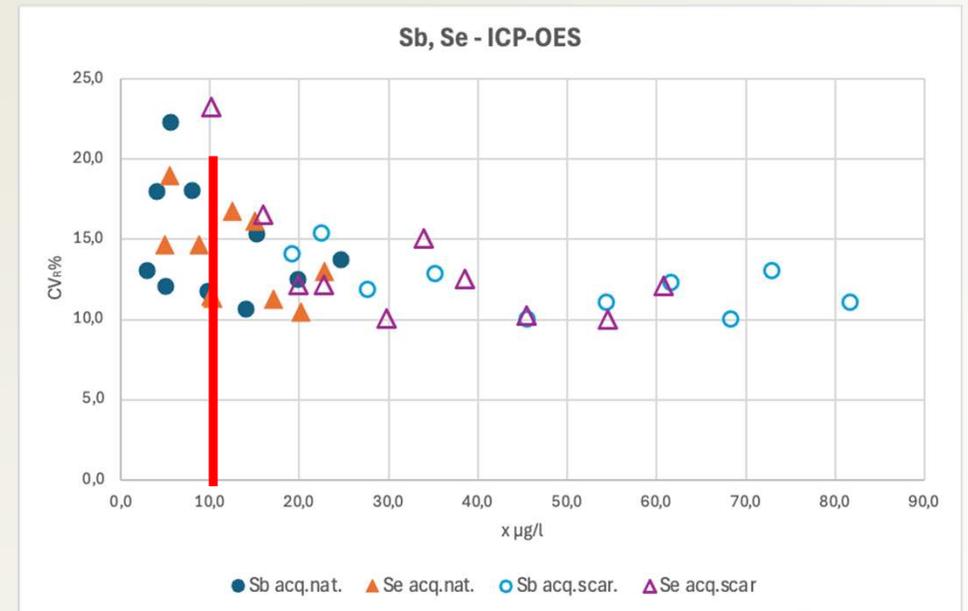
Incertezza Target raggiungibile (es: Sb ICP-OES)

Secondo il **Decreto Legislativo n. 18/2023**, l'incertezza target per i parametri chimici è specificata nella normativa in relazione ai valori limite.

Per l'antimonio (**Sb**):

Livello di parametro di **10 µg/L**,

l'incertezza target relativa è il del **40%** del valore limite.



Prendendo i dati provenienti dal grafico:

Matrice Acqua naturale Sb a 10µg/l si trova un sR=15/20%

$$\begin{aligned}U_{\text{raggiungibile}}\% &= s_R \% * 2 \\ &= 20 * 2 \\ &= 40\%\end{aligned}$$

Confermata!!

Verifica delle proprie performances attraverso il calcolo degli indici

- Partecipazione assidua a circuiti interlaboratorio aumenta la significatività degli indici
- L'importanza di calcolare i propri indici di Thompson
- RSZ $-2 < 0,99 < 2$ OK!
- SZ2 $1,89 < 2$ OK!
- Rispettando gli indici di thomspon puo' assumere l'incertezza massima raggiungibile riportata nella linea guida UNICHIM

LAB D	
Segnale	z score
	-0,21
	0,80
	-0,90
	0,12
	0,50
	-1,10
A	3,50
	1,06
	-0,80
RSZ	0,99
SZ2	1,89

Conclusioni

- Linea guida UNICHIM su storico di 10+ anni di dati analizzati (217K+).
- Indicatori RSZ e SZ2 come strumento di controllo delle performances nel tempo.
- Selezione dei laboratori e calcolo delle prestazioni raggiungibili.
- Importanza per i laboratori della valutazione delle prestazioni mediante circuiti interlaboratori.

- Analisi per i cicli WATER-CIAC per diversi parametri e matrici.
- Estensione ad altre prove UNICHIM !!