



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

---

# R E P O R T

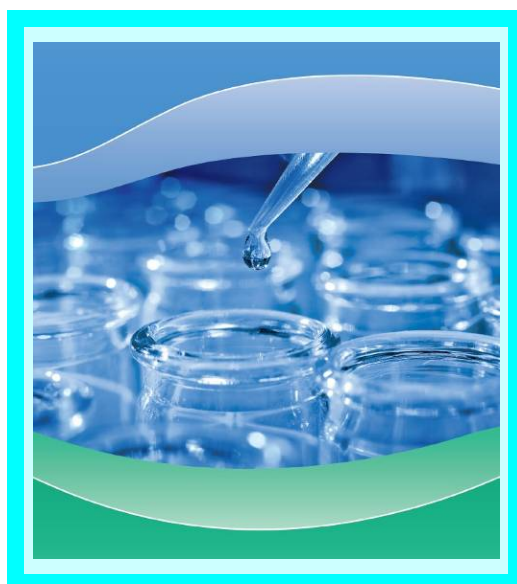
CNR-ISE, 08.11

**Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica**

*Quality Control IC Proficiency Test*

**QC-IC 2011-2**

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



2011





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

**DIONEX**  
A part of: **ThermoFisher**  
SCIENTIFIC

***Dionex S.p.A. – Milano***

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

**QC-IC 2011-2**

**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>

15 dicembre 2011



# INDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUZIONE</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. Scopo dell'esercizio  | 1         |
| 1.2. Descrizione dell'esercizio                                      | 1         |
| 1.3. Laboratori partecipanti all'esercizio                           | 2         |
| <b>2. CRITERI DI VALUTAZIONE DELLA PROFICIENCY</b>                   | <b>3</b>  |
| 2.1. Valori assegnati  | 3         |
| 2.2. Sito web QCIC proficiency test per l'introduzione dei risultati | 4         |
| <b>3. CARATTERISTICHE DEI CAMPIONI</b>                               | <b>7</b>  |
| 3.1. Preparazione e distribuzione dei campioni                       | 7         |
| 3.2. Omogeneità  | 8         |
| 3.3. Stabilità   | 11        |
| 3.4. Valori attesi e caratteristiche dei campioni                    | 14        |
| <b>4. ELABORAZIONE E PRESENTAZIONE DEI RISULTATI</b>                 | <b>16</b> |
| 4.1. Elaborazione ed interpretazione dei risultati                   | 16        |
| 4.2. Modalità di presentazione dei risultati                         | 18        |
| 4.3. Presentazione dei risultati:                                    | 19        |
| cloruri, nitrati, solfati  | 20        |
| sodio, potassio, magnesio e calcio                                   | 27        |
| <b>5. DISCUSSIONE DEI RISULTATI</b>                                  | <b>34</b> |
| 5.1. Cloruri, nitrati e solfati                                      | 36        |
| 5.2. Sodio, potassio, magnesio e calcio                              | 36        |
| <b>6. CONCLUSIONI</b>  | <b>37</b> |
| <b>7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b>                                  | <b>38</b> |



## 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. Il presente esercizio è il quarto organizzato dal 2010 (Marchetto *et al.* 2010a, 2010b e 2011).

Lo scopo degli esercizi d'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.

### 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 eseguito 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.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Sigla dell'esercizio:</b>      | <b>QC-IC 2011-2</b>   |
| <b>Numero di campioni:</b>        | due denominati Campione 1 e Campione 2 distribuiti unitamente al protocollo dettagliato dell'esercizio di valutazione esterna di qualità.   |
| <b>Matrice dei campioni:</b>      | acqua naturale.   |
| <b>Volume distribuito:</b>        | 280 mL in due bottiglie di polietilene ad alta densità.   |
| <b>Spedizione:</b>                | tramite corriere SDA sul territorio nazionale.  |
| <b>Determinazioni analitiche:</b> | cloruri, nitrati, solfati, sodio, potassio, magnesio e calcio.  |
| <b>Metodi considerati:</b>        | quelli utilizzati in ciascun laboratorio partecipante, comprensivi quindi anche di tecniche diverse dalla cromatografia ionica.   |
| <b>Repliche:</b>                  | nessuna replica; per ciascun analita è stato richiesto un solo risultato espresso in mg L <sup>-1</sup> con tre cifre decimali per i nitrati e con due cifre decimali per tutti gli analiti.  |
| <b>Valori assegnati:</b>          | valori attesi ottenuti dalla media robusta ( $x^*$ ) del consenso dei partecipanti secondo ISO 13528:2005 paragrafo 5.6;<br>deviazione standard ( $SD_a$ ) assegnata ottenuta dalle norme APAT IRSA ed ISO 10304-1 per la cromatografia ionica o da precedenti circuiti di intercalibrazione. |
| <b>Criterio di valutazione:</b>   | <i>z-score</i> calcolato dalla media robusta e dalla deviazione standard assegnata.   |
| <b>Normative di riferimento:</b>  | 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 2011  |
| Chiusura iscrizioni                 | 11/10/11     |
| Spedizione campioni                 | 14/10/11     |
| Termine per il ricevimento campioni | 18/10/11     |
| Termine per l'invio dei risultati   | 21/11/11     |
| Distribuzione del rapporto          | 15/12/11     |
| Riunione dei partecipanti           | Gennaio 2012 |

### **1.3. Laboratori partecipanti all'esercizio**

I campioni sono stati inviati a 35 laboratori italiani ed 1 laboratorio dei Paesi Bassi.

Al termine dell'esercizio i risultati sono stati inviati da ventinove laboratori, 28 dei quali in Italia.



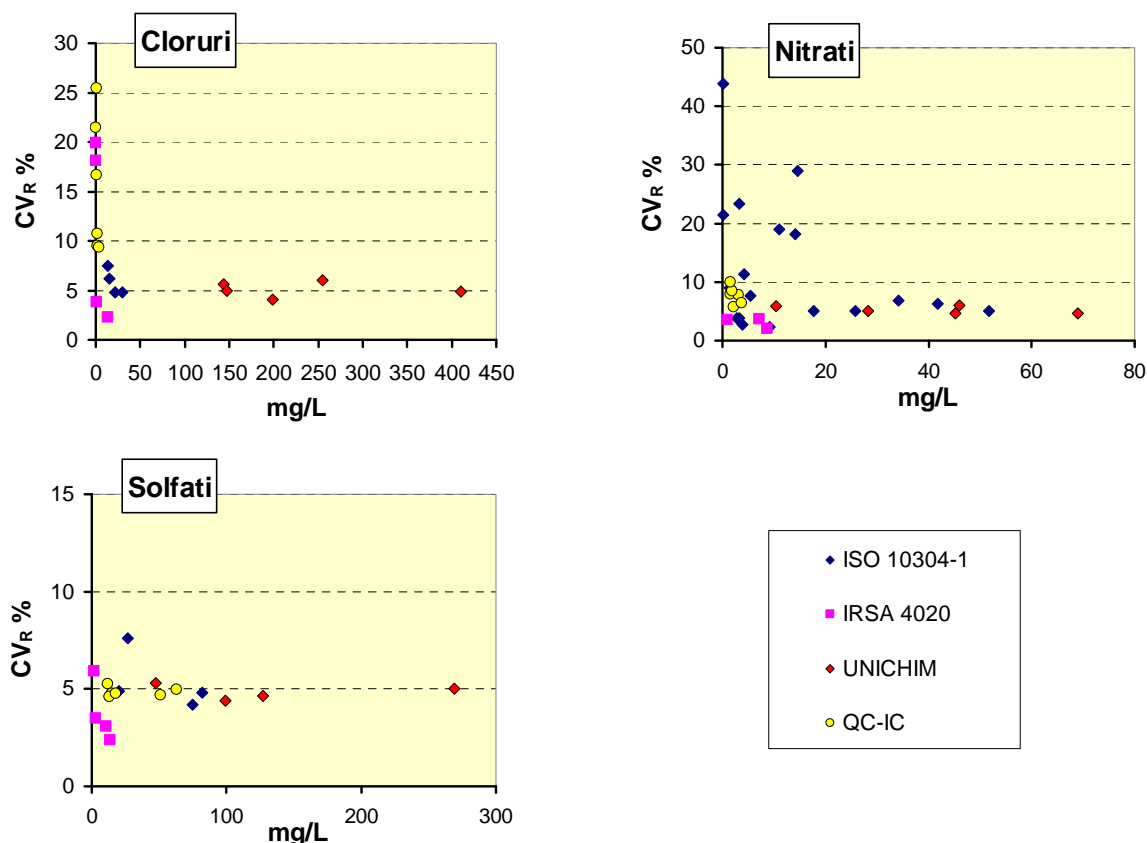
## 2. CRITERI DI VALUTAZIONE DELLA PROFICIENCY

### 2.1. Valori assegnati

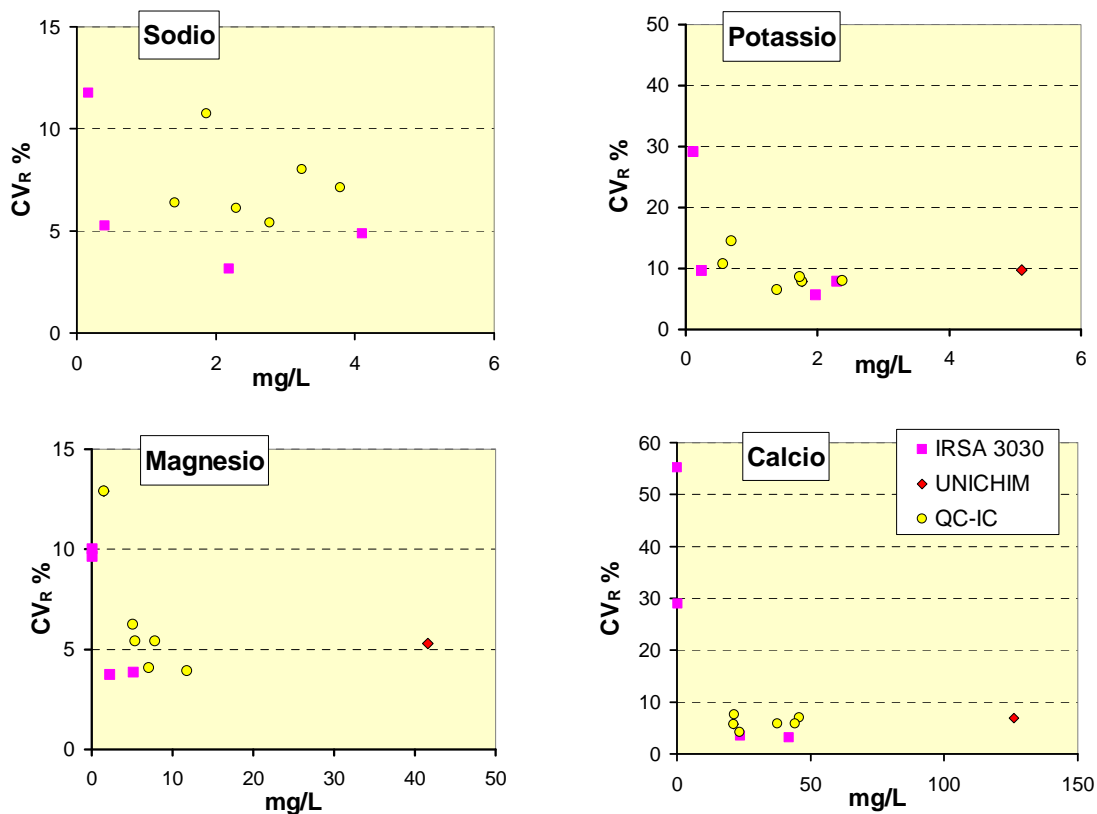
La scelta della deviazione standard assegnata per ciascun analita è avvenuta con il criterio “*fitness for purpose*” sulla base dei coefficienti di variazione percentuale di riproducibilità tra laboratori, indicati per ciascun analita nelle metodiche ufficiali APAT IRSA-CNR 4020 e ISO 10304-1 (2007) 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 i precedenti due esercizi QC-IC 2010-1 e 2010-2; i dati UNICHIM sono stati reperiti nei rapporti degli anni dal 2005 al 2010 riportati in bibliografia.

La successiva valutazione di *proficiency* per ciascun laboratorio descritta nel paragrafo 4.1 elaborazione ed interpretazione dei risultati, 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.

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 (Marchetto *et al.* 2010a, 2010b e 2011).



Coefficienti di variazione percentuale di riproducibilità (CV<sub>R</sub> %) per gli anioni indicati in alcune metodiche analitiche ufficiali e da precedenti esercizi (UNICHIM 2005-2011 e QC-IC 2010-1, 2010-2 e 2011-1).



Coefficienti di variazione percentuale di riproducibilità (CV<sub>R</sub> %) per i cationi indicati in alcune metodiche analitiche ufficiali e da precedenti esercizi (UNICHIM 2005-2009, QC-IC 2010-1, 2010-2 e 2011-1).

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<sub>a</sub> %):

| Anioni  | Atteso<br>mg L <sup>-1</sup> | CV <sub>a</sub> %<br>assegnato | Cationi  | Atteso<br>mg L <sup>-1</sup> | CV <sub>a</sub> %<br>assegnato |
|---------|------------------------------|--------------------------------|----------|------------------------------|--------------------------------|
| Cloruri | ~ 4 - 5                      | <b>8</b>                       | Sodio    | ~ 4 - 5                      | <b>8</b>                       |
| Nitrati | ~ 8 - 9                      | <b>8</b>                       | Potassio | ~ 2 - 3                      | <b>8</b>                       |
| Solfati | ~ 50 - 60                    | <b>6</b>                       | Magnesio | ~ 11 - 14                    | <b>6</b>                       |
|         |                              |                                | Calcio   | ~ 40                         | <b>7</b>                       |

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

Particolarità di questi esercizi QC-IC è l'inserimento dei risultati analitici tramite un sito web che permette il confronto in tempo reale dei risultati ottenuti da ciascun laboratorio con l'elaborazione statistica preliminare, calcolata sulla base dei 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 modificabili, è possibile solo al raggiungimento di un minimo di dieci risultati introdotti per ciascun analita. L'elaborazione statistica e i grafici sono aggiornati in continuo fino al termine dell'esercizio.

Dal 15 di novembre è stato superato il numero minimo di dieci risultati per gli anioni, permettendo così ai laboratori che confermavano 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), ed effettuare una prima valutazione di *proficiency* rispetto agli altri risultati introdotti.

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

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. Per motivi tecnici, due laboratori non hanno potuto procedere all'introduzione nel sito web dei propri risultati, ed hanno inviato i risultati al gruppo di coordinamento, che ha provveduto all'inserimento dei dati che sono stati quindi compresi nel presente rapporto finale. I valori tuttora disponibili sul sito coincidono quindi con i valori riportati nel presente rapporto.

Nelle figure seguenti sono riportati grafici e statistiche di esempio per l'analita nitrati, 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 2011-2 per il laboratorio CNRVER.

I risultati provengono da 29 laboratori.

Il periodo di introduzione è tra il 18/ott/11 ed il 22/nov/11. Risultati visualizzabili dopo il 20/ott/11.

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:                               | 8.473           | Risultato:           | 8.342             |
| Delta:                                   | 0.05700         | Delta:               | -0.01800          |
| Z-score:                                 | 0.12            | Z-score:             | -0.025            |
| Statistiche                              |                 |                      |                   |
| Campioni:                                | 29              | Campioni:            | 28                |
| Media*:                                  | 8.394           | Media*:              | 8.359             |
| Mediana:                                 | 8.416           | Mediana:             | 8.360             |
| SD*:                                     | 0.4410          | SD*:                 | 0.4341            |
| SDa:                                     | 0.6715          | SDa:                 | 0.6687            |
| CV*%:                                    | 5.3             | CV*%:                | 5.2               |
| 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.



Pagine web con i grafici di distribuzione dei due campioni



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.



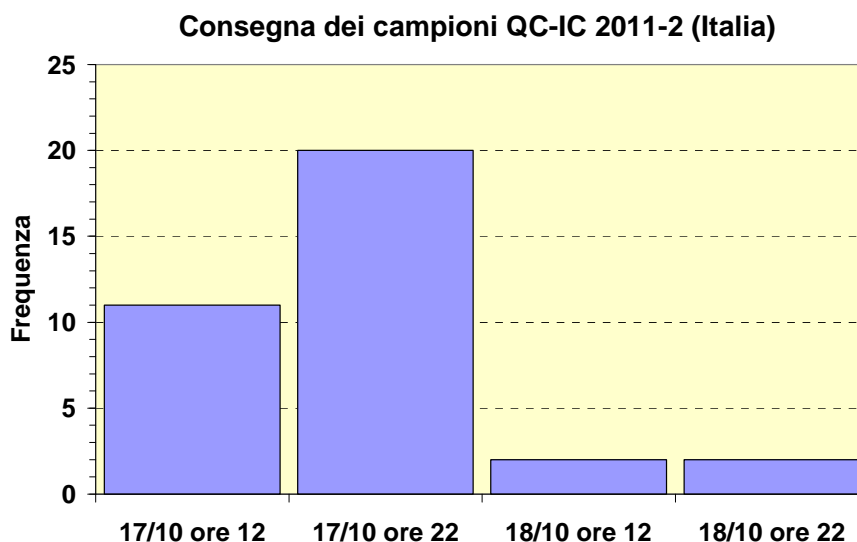
Il confezionamento è avvenuto in bottiglie di polietilene ad alta densità da 250 ml (280 mL piena) adatte alla spedizione.

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 venerdì 14 ottobre, entro il 18 ottobre tutti i campioni sono stati recapitati ai laboratori italiani. Il campione spedito anticipatamente il 12 ottobre al laboratorio olandese è stato recapitato entro il 22 ottobre. I tempi di consegna ai laboratori italiani sono riportati nel grafico sottostante.



Distribuzione di frequenza delle consegne dei campioni sul territorio nazionale

### 3.2. Omogeneità

L'omogeneità dei campioni è stata valutata secondo le linee guida 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.

La presenza di eventuali *outliers* tra le repliche è stata verificata tramite il test di Cochran, il cui valore critico al livello fiduciale del 95 % per dodici campioni è 0,54. Dopo aver scartato gli *outliers*, la varianza, è stata scomposta in una componente analitica e una tra campioni. Secondo le indicazioni di Thompson *et al.* (2006), il valore limite per la varianza tra campioni 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. Nei risultati del test di Cochran, sono evidenziati in grassetto i valori significativi; sono poi riportati i valori di CV% complessivi sulle concentrazioni misurate su tutte le repliche. Dopo l'eliminazione degli *outliers* tra repliche, sono stati calcolati i valori scomposti dall'analisi della varianza del CV% analitico e di quello tra i campioni, confrontato con il valore limite percentuale. Nel caso del potassio, una coppia di valori è risultata notevolmente differente da tutte le altre, probabilmente a causa di un inquinamento del campione in laboratorio. Anche questa coppia di valori è stata scartata prima della ripartizione della varianza.

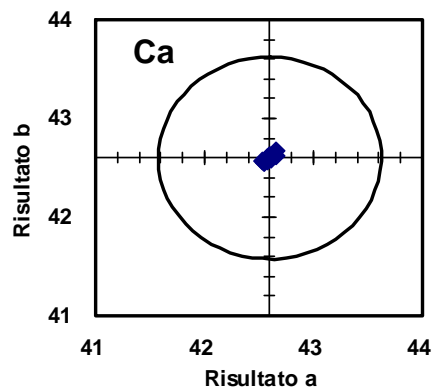
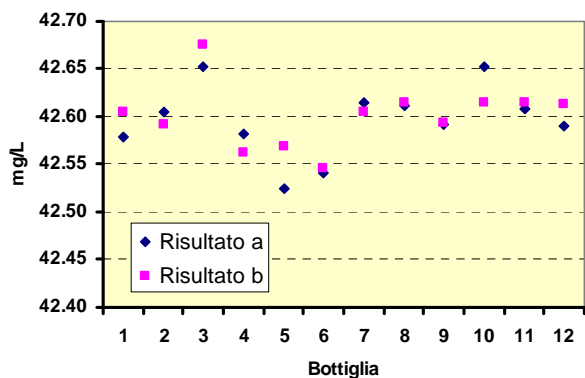
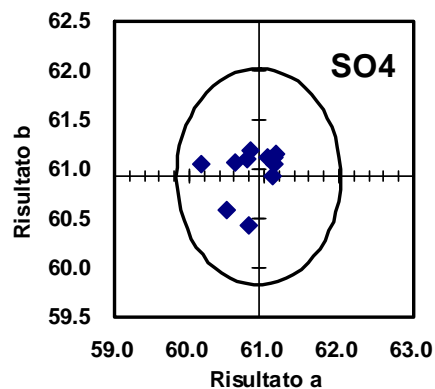
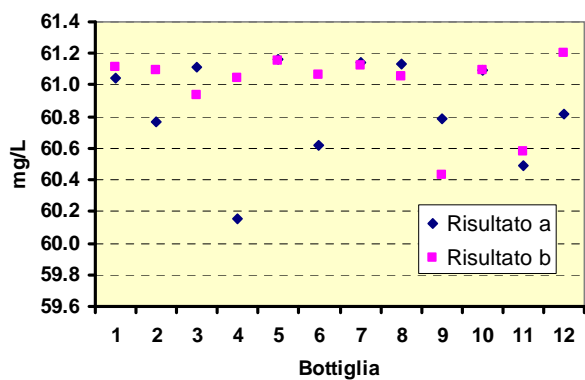
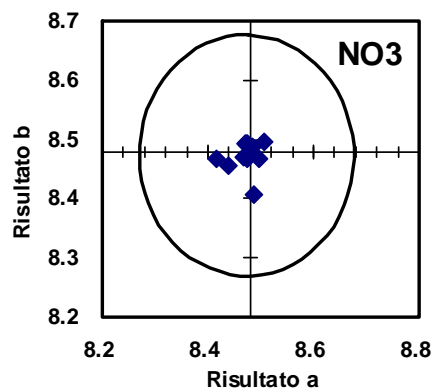
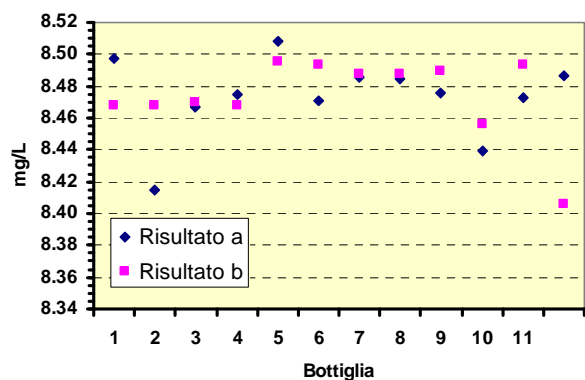
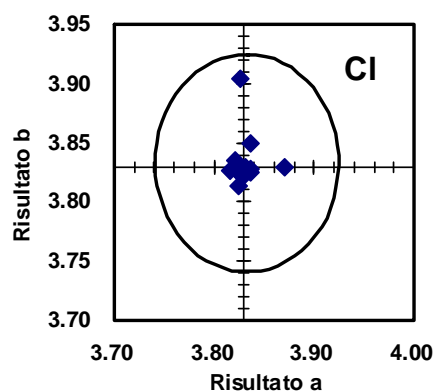
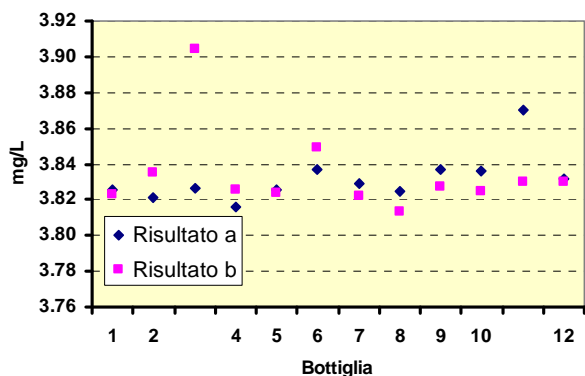
| Variabile | Campione | Test di Cochran | CV%                     | CV%                     | CV%       | CV%          | Valore limite |
|-----------|----------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-----------|--------------|---------------|
|           |          | <i>outliers</i> | concentrazioni misurate | concentrazioni misurate | analitico | tra campioni |               |
| Cloruri   | C 1      | <b>0,71</b>     | 0,49                    | 0,21                    | 0,17      | 0,13         | 2,4           |
|           | C 2      | 0,45            | 0,35                    | 0,35                    | 0,32      | 0,16         | 2,4           |
| Nitrati   | C 1      | <b>0,56</b>     | 0,29                    | 0,24                    | 0,18      | 0,16         | 2,4           |
|           | C 2      | 0,29            | 0,46                    | 0,46                    | 0,47      | *            | 2,4           |
| Solfati   | C 1      | <b>0,56</b>     | 0,46                    | 0,46                    | 0,40      | 0,24         | 1,8           |
|           | C 2      | <b>0,61</b>     | 0,42                    | 0,26                    | 0,29      | *            | 1,8           |
| Sodio     | C 1      | 0,37            | 0,10                    | 0,10                    | 0,07      | 0,08         | 3,0           |
|           | C 2      | 0,31            | 0,09                    | 0,09                    | 0,09      | 0,02         | 3,0           |
| Potassio  | C 1      | 0,46            | 0,11                    | 0,11                    | 0,06      | 0,10         | 3,0           |
|           | C 2      | 0,43            | 0,06                    | 0,06                    | 0,06      | 0,03         | 3,0           |
| Magnesio  | C 1      | 0,34            | 0,05                    | 0,05                    | 0,03      | 0,04         | 2,1           |
|           | C 2      | 0,23            | 0,07                    | 0,07                    | 0,06      | 0,04         | 2,1           |
| Calcio    | C 1      | 0,33            | 0,08                    | 0,08                    | 0,04      | 0,08         | 2,4           |
|           | C 2      | 0,22            | 0,11                    | 0,11                    | 0,08      | 0,08         | 2,4           |

\* indica che la varianza analitica è maggiore della varianza totale.

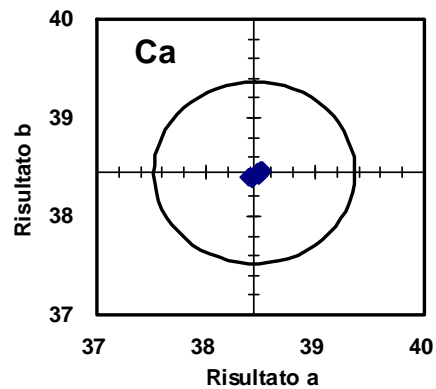
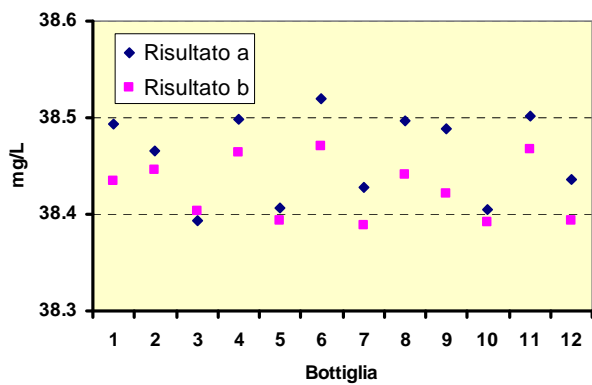
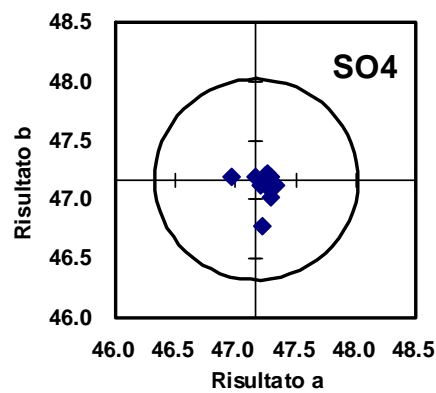
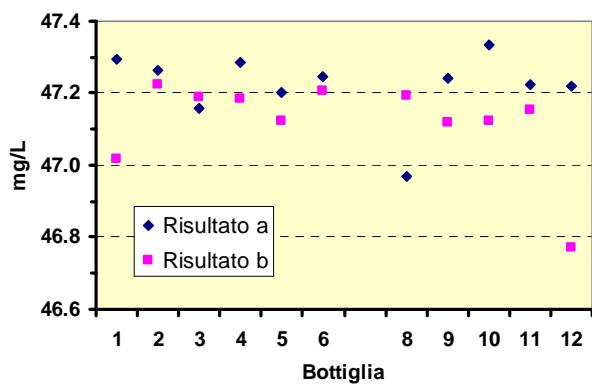
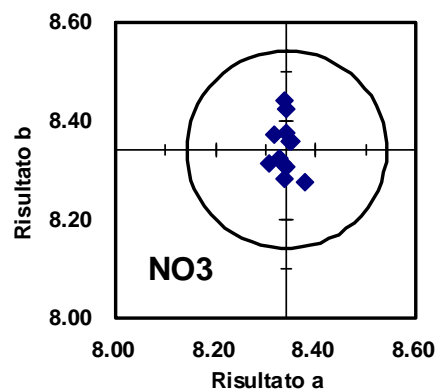
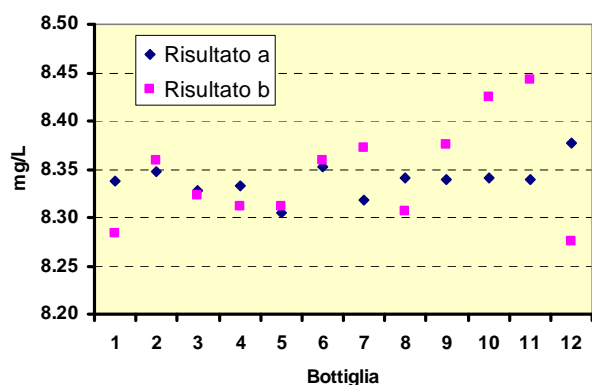
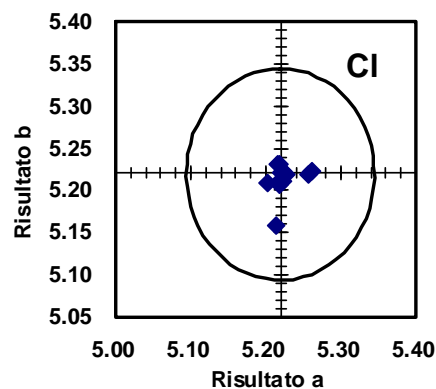
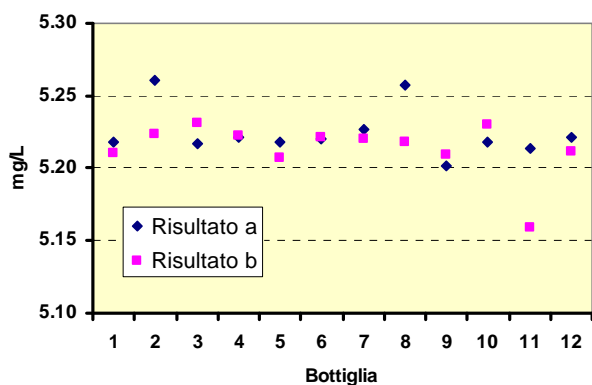
Nelle figure seguenti sono riportati gli esempi solo per alcuni analiti (cloruri, nitrati, solfati e calcio); dai grafici si vede la distribuzione delle repliche (a-b) per ciascuna bottiglia considerata (1-12). Nel grafico di Youden si evidenzia la disposizione delle repliche rispetto il valore limite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

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 alla data di chiusura dell'esercizio, è stata valutata con le analisi eseguite nel laboratorio del CNR-ISE di Verbania. Allo scopo sono state confrontate le analisi di una coppia di bottiglie per i due campioni (C1 e C2) conservate a 4 °C e al buio e analizzate regolarmente come carta di controllo, con le analisi di tre coppie di bottiglie per ciascun campione (C1 e C2) conservate a temperatura ambiente ed aperte ed analizzate in tre repliche nelle date: 18 ottobre, 9 e 23 novembre. 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 tre diverse date.

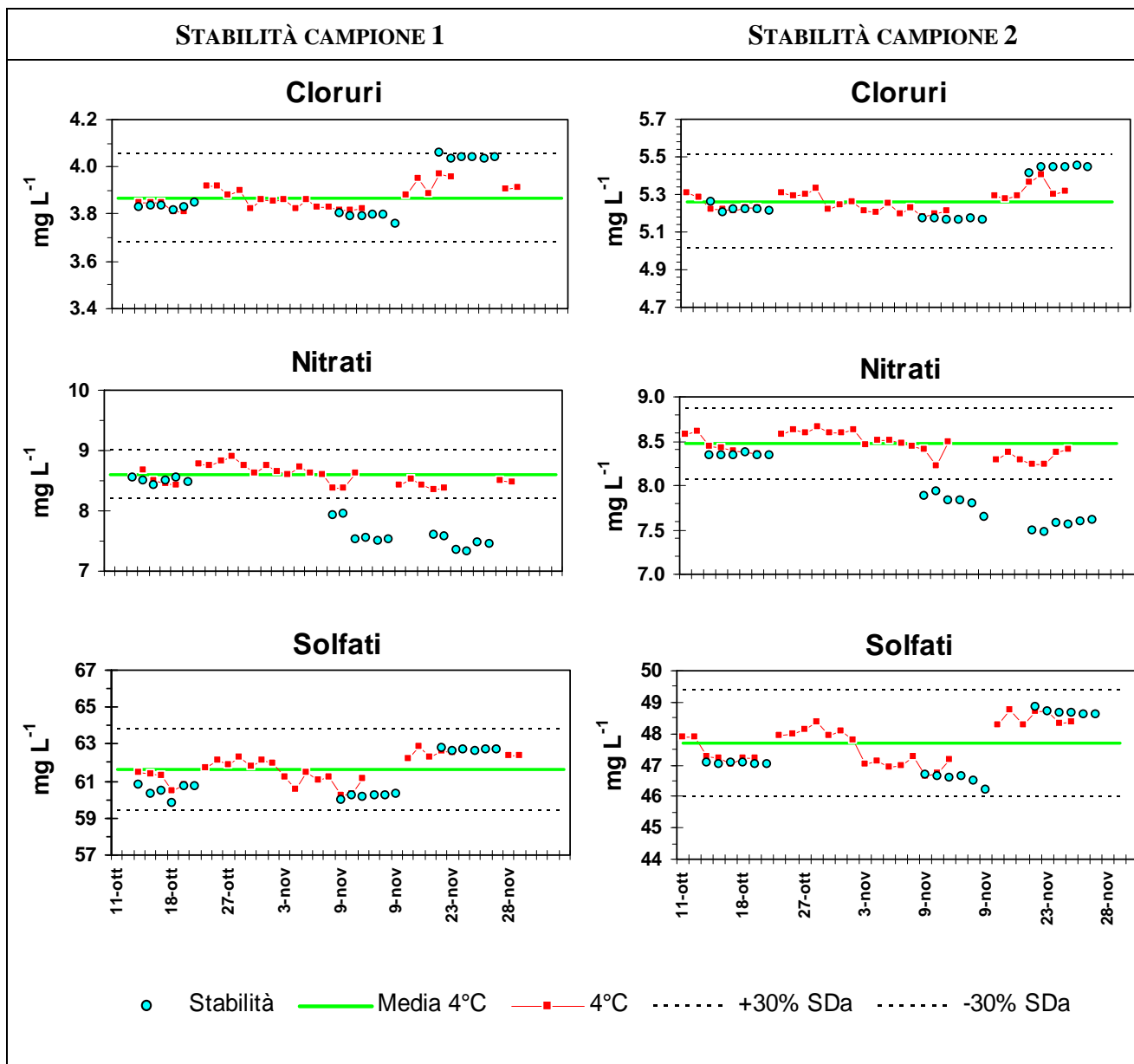
Per i cationi non si è evidenziata nessuna anomalia con valori, sempre inferiori al valore limite prefissato, a conferma della buona stabilità, mentre per gli anioni sono da segnalare alcune eccezioni. I cloruri ed i solfati del campione 1 hanno avuto una variabilità di poco superiore al valore limite (rispettivamente 0,4 e 0,1%) mentre per i nitrati entrambi i campioni 1 e 2 hanno avuto una leggera diminuzione nel tempo della concentrazione ed un valore di CV% dei campioni più elevato del valore limite prefissato.

Per quanto riguarda cloruri e solfati la causa della variabilità, può essere dovuta a imprecisione o inquinamento del campione in fase di analisi, mentre per la diminuzione del nitrato avvenuta nelle bottiglie conservate a temperatura ambiente ed analizzate dal 9 novembre in poi, si può ipotizzare che si tratti di instabilità. Questo evidenzia che a lungo termine il nitrato può essere instabile a causa di possibili processi microbiologici che si possono attivare causando il consumo di nitrato.

Tuttavia i campioni conservati a 4°C non hanno mostrato questa diminuzione della concentrazione e quindi i campioni distribuiti ai laboratori per il test, se conservati in frigorifero, non dovrebbero avere avuto variazioni significative di concentrazione. Infatti, i risultati analitici per questa variabile sono risultati molto buoni, e l'unico valore anomalo riscontrato non può essere associato ai problemi d'instabilità.

| <b>Variabile</b> | <b>Campione</b> | <b>CV%<br/>campione 4 °C</b> | <b>CV%<br/>campioni</b> | <b>Valore limite<br/>%</b> |
|------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Cloruri          | C 1             | 1,2                          | <b>2,9</b>              | 2,4                        |
|                  | C 2             | 1,0                          | 2,3                     | 2,4                        |
| Nitrati          | C 1             | 1,8                          | <b>6,1</b>              | 2,4                        |
|                  | C 2             | 1,5                          | <b>4,3</b>              | 2,4                        |
| Solfati          | C 1             | 1,2                          | <b>1,9</b>              | 1,8                        |
|                  | C 2             | 1,3                          | 1,3                     | 1,8                        |
| Sodio            | C 1             | 0,4                          | 0,5                     | 3,0                        |
|                  | C 2             | 0,5                          | 0,6                     | 3,0                        |
| Potassio         | C 1             | 0,7                          | 0,5                     | 3,0                        |
|                  | C 2             | 0,5                          | 0,5                     | 3,0                        |
| Magnesio         | C 1             | 0,5                          | 0,7                     | 2,1                        |
|                  | C 2             | 0,5                          | 0,2                     | 2,1                        |
| Calcio           | C 1             | 0,9                          | 1,0                     | 2,4                        |
|                  | C 2             | 1,1                          | 1,3                     | 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 al valore limite imposto (30% del coefficiente di variazione assegnato).

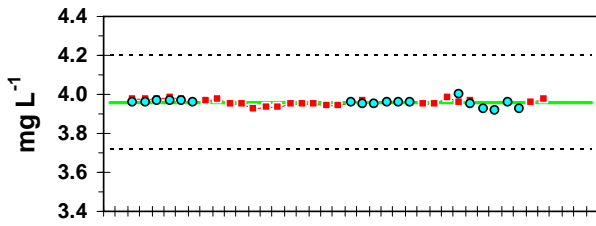


Questa instabilità del nitrato è comunque da tener presente per i prossimi esercizi, ed eventualmente valutare la possibilità di aggiungere un conservante come ad esempio il cloroformio o richiedere espressamente nel protocollo di analisi la conservazione in frigorifero.

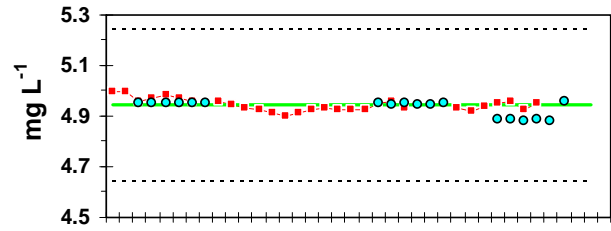
**STABILITÀ CAMPIONE 1**

**STABILITÀ CAMPIONE 2**

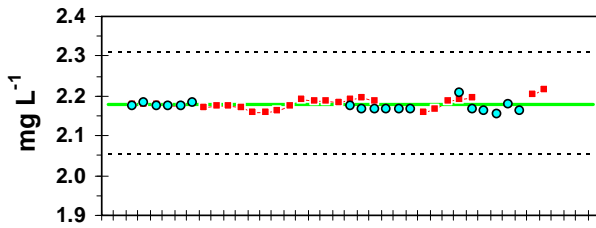
**Sodio**



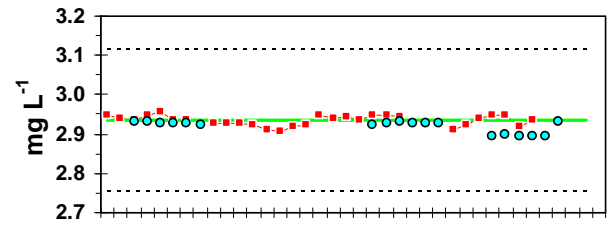
**Sodio**



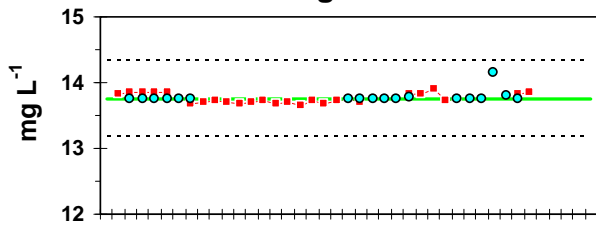
**Potassio**



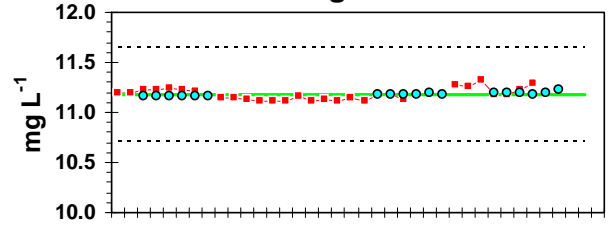
**Potassio**



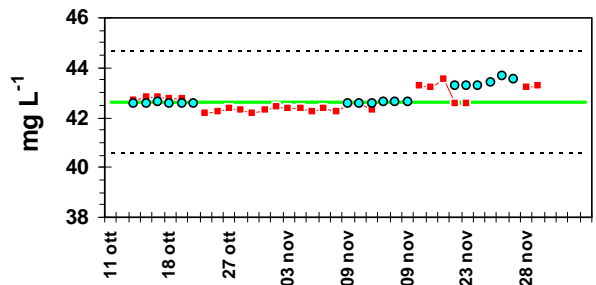
**Magnesio**



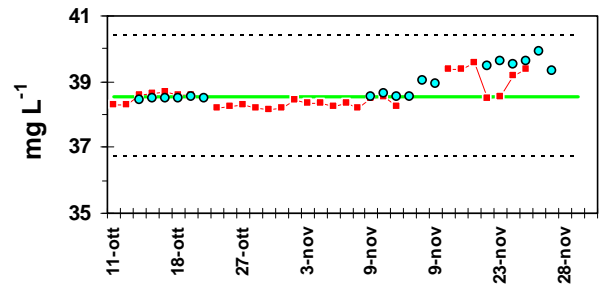
**Magnesio**



**Calcio**



**Calcio**



● 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, sia intermini di deviazione standard (SD) che di coefficiente di variazione percentuale (CV%).

Tabella riassuntiva del campione 1, concentrazioni e deviazioni standard (SD) in mg L<sup>-1</sup>

| <b>CAMPIONE 1</b> | <b>N° Lab.</b>      | <b>Media</b>   | <b>SD</b>      | <b>SD<sub>a</sub></b> | <b>CV%</b>     | <b>CV<sub>a</sub>%</b> |
|-------------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------------|----------------|------------------------|
| <b>Analita</b>    | <b>partecipanti</b> | <b>robusta</b> | <b>robusta</b> | <b>assegnata</b>      | <b>robusto</b> | <b>assegnato</b>       |
| Cloruro           | 28                  | 3,92           | 0,34           | 0,31                  | 8,6            | 8                      |
| Nitrato           | 29                  | 8,394          | 0,440          | 0,672                 | 5,2            | 8                      |
| Solfato           | 28                  | 63,11          | 2,25           | 3,79                  | 3,6            | 6                      |
| Sodio             | 24                  | 4,04           | 0,30           | 0,32                  | 7,5            | 8                      |
| Potassio          | 23                  | 2,27           | 0,15           | 0,18                  | 6,5            | 8                      |
| Magnesio          | 23                  | 14,09          | 0,82           | 0,85                  | 5,8            | 6                      |
| Calcio            | 24                  | 43,56          | 2,57           | 3,05                  | 5,9            | 7                      |

Tabella riassuntiva del campione 2, concentrazioni e deviazioni standard (SD) in mg L<sup>-1</sup>

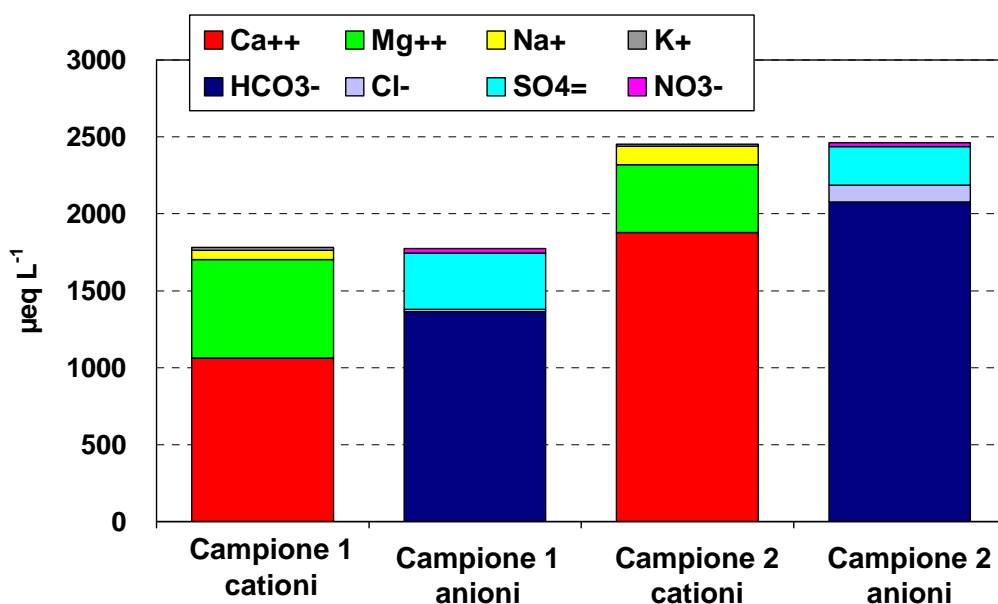
| <b>CAMPIONE 2</b> | <b>N° Lab.</b>      | <b>Media</b>   | <b>SD</b>      | <b>SD<sub>a</sub></b> | <b>CV%</b>     | <b>CV<sub>a</sub>%</b> |
|-------------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------------|----------------|------------------------|
| <b>Analita</b>    | <b>partecipanti</b> | <b>robusta</b> | <b>robusta</b> | <b>assegnata</b>      | <b>robusto</b> | <b>assegnato</b>       |
| Cloruro           | 27                  | 5,28           | 0,39           | 0,42                  | 7,4            | 8                      |
| Nitrato           | 28                  | 8,359          | 0,420          | 0,669                 | 5,0            | 8                      |
| Solfato           | 27                  | 48,66          | 1,67           | 2,92                  | 3,4            | 6                      |
| Sodio             | 24                  | 5,03           | 0,27           | 0,40                  | 5,4            | 8                      |
| Potassio          | 23                  | 3,03           | 0,25           | 0,24                  | 8,2            | 8                      |
| Magnesio          | 23                  | 11,44          | 0,73           | 0,69                  | 6,3            | 6                      |
| Calcio            | 24                  | 39,48          | 2,01           | 2,76                  | 5,1            | 7                      |

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 0,010 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                |                      | 7,8      | 7,9   | Sodio          | mg L <sup>-1</sup>   | 4,04     | 5,03  |
| Conducibilità     | μS cm <sup>-1</sup>  | 315      | 283   | Potassio       | mg L <sup>-1</sup>   | 2,27     | 3,03  |
| Alcalinità totale | meq L <sup>-1</sup>  | 2,00     | 1,89  | Magnesio       | mg L <sup>-1</sup>   | 14,09    | 11,44 |
| Fluoruri          | mg L <sup>-1</sup>   | 0,13     | 0,10  | Calcio         | mg L <sup>-1</sup>   | 43,56    | 39,48 |
| Cloruri           | mg L <sup>-1</sup>   | 3,92     | 5,28  | Silice         | mg L <sup>-1</sup>   | 7,0      | 5,7   |
| Nitrati           | mg L <sup>-1</sup>   | 8,394    | 8,359 | Azoto totale   | mg N L <sup>-1</sup> | 2,07     | 2,04  |
| Solfati           | mg L <sup>-1</sup>   | 63,11    | 48,66 | TOC            | mg C L <sup>-1</sup> | 0,3      | 0,3   |
| Fosfati           | μg P L <sup>-1</sup> | 13       | 11    | Fosforo totale | μg P L <sup>-1</sup> | 17       | 12    |



Bilancio ionico dei campioni distribuiti

## 4. ELABORAZIONE E PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

### 4.1. Elaborazione ed interpretazione dei risultati

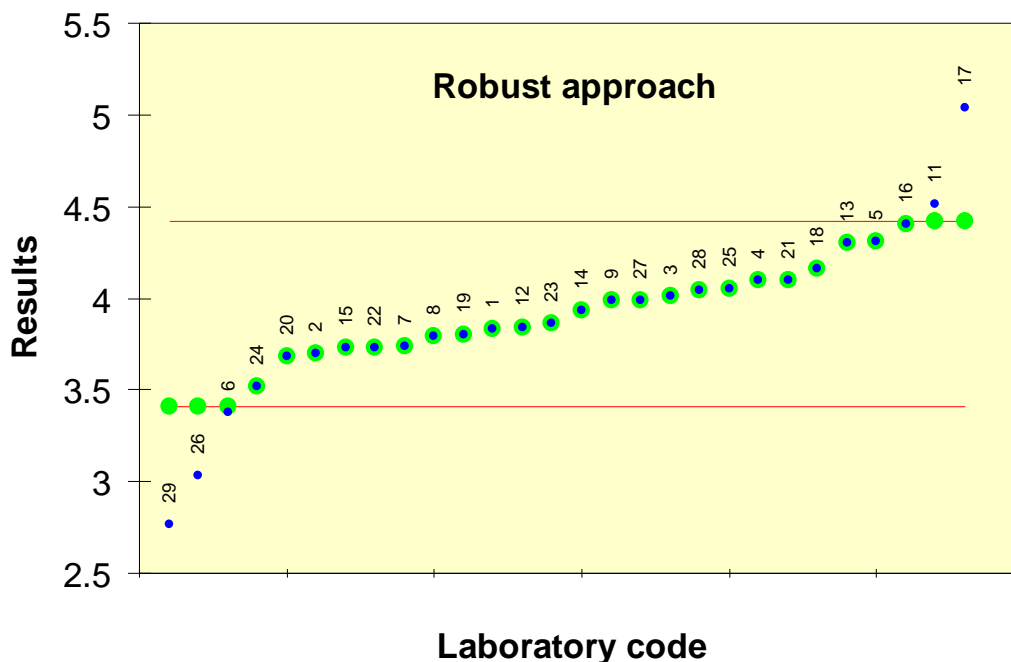
Il valori attesi per ciascun analita sono stati ottenuti dal consenso dei laboratori partecipanti dopo analisi robusta dei dati per il calcolo di media e deviazione standard robusti in accordo con le UNI ISO 5725-5:1998, ISO 13528:2005 e ISO/IEC 17043:2010.

Per ottenere il 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 (29, 26, 6 e 11, 17) 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 ogni 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.

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

dove  $x_i$  è il risultato del laboratorio,  $\text{media}^*$  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* ricadono 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 improbabili 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 dovuti a variazioni casuali 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 ( $\text{media}^*$ ) 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*, dove i valori di *z-score* al di fuori dell'intervallo tra -2 e 2 sono riportati in rosso.

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

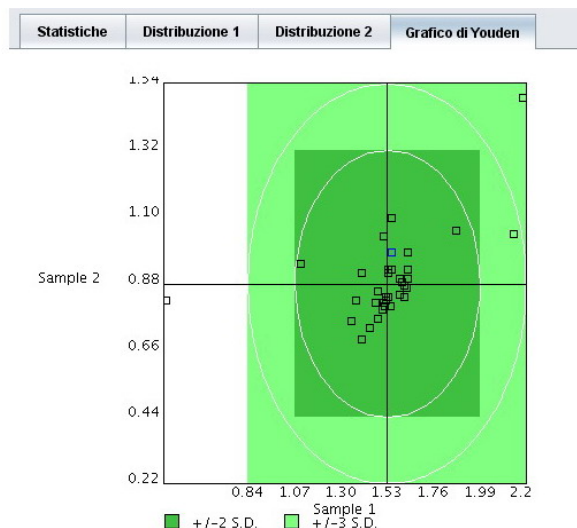
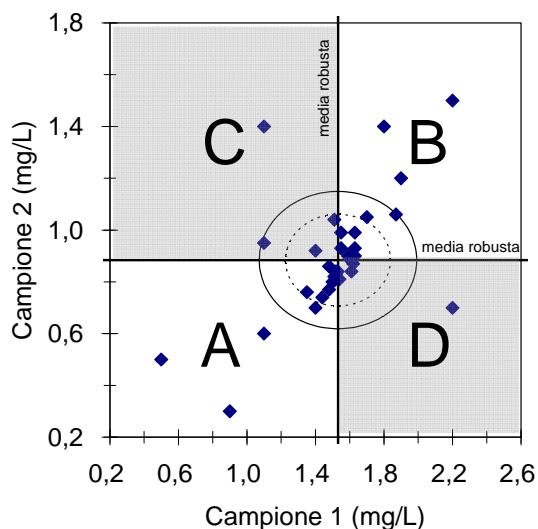
Nel grafico originale di Youden, il limite dei risultati accettabili è rappresentato da un cerchio centrato sui valori attesi, all'intersezione delle due rette che dividono il diagramma. Tale area può assumere la forma di un quadrato quando si assegnano valori o percentuali massimi allo scostamento ammesso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

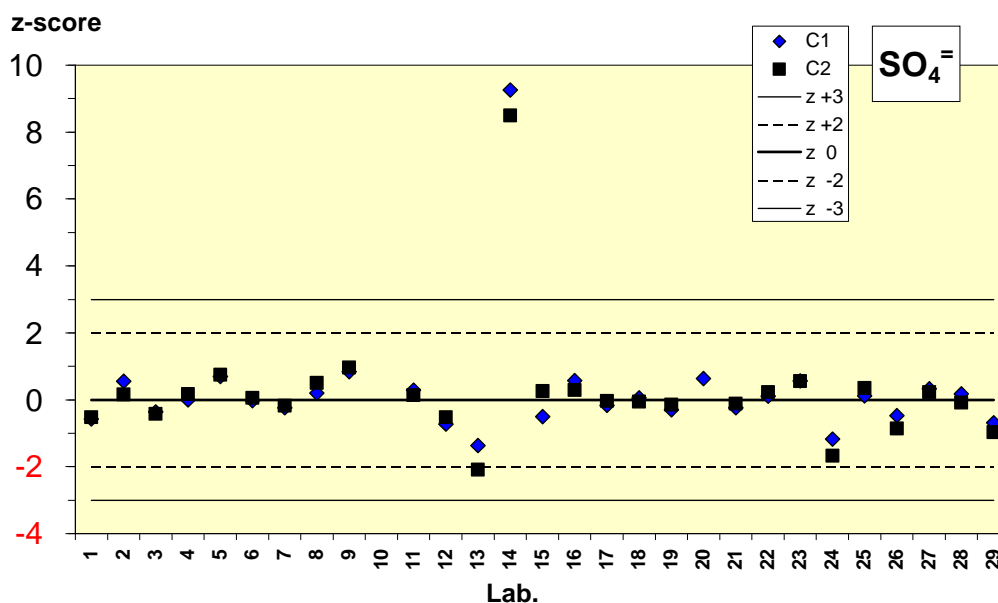
Nelle figure di esempio è riportato il grafico di Youden utilizzato in questo rapporto con evidenziati i quadranti degli errori sistematici (A e B) e degli errori casuali (C e D), e quello utilizzato nel sito web QCIC per l'introduzione dei dati.





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 solfati.



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.

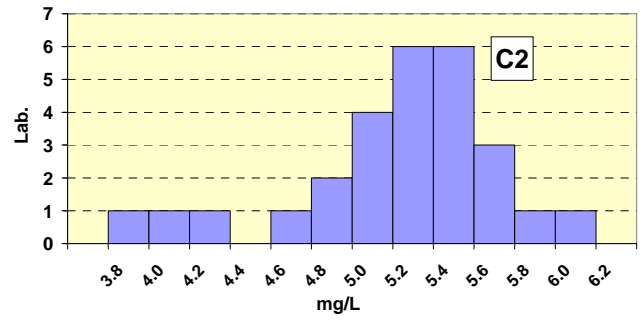
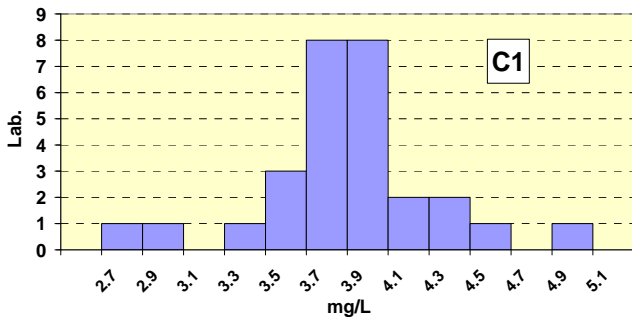
**Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica**  
**Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2011-2**

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>Analita: CLORURI</b>   | <b>Unità di misura: mg L<sup>-1</sup></b> |            |
| <b>Numero di laboratori iscritti:</b>                                   | <b>36</b>                                 |            |
|   | <b>C 1</b>                                | <b>C 2</b> |
| <b>Numero di laboratori partecipanti</b>                                | 28  | 27         |
| <b>Concentrazione media robusta (x*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 3,916                                     | 5,276      |
| <b>Concentrazione mediana mg L<sup>-1</sup></b>                         | 3,896                                     | 5,250      |
| <b>Deviazione standard robusta (SD*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 0,336                                     | 0,388      |
| <b>Deviazione standard assegnata (SD<sub>a</sub>) mg L<sup>-1</sup></b> | 0,313                                     | 0,422      |
| <b>Coefficiente di variazione % robusto (CV*%)</b>                      | 8,6                                       | 7,4        |
| <b>Coefficiente di variazione % assegnato (CV<sub>a</sub>%)</b>         | 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    | 3,83 | -0,3    | 5,22 | -0,1    | 26   | 3,03 | -2,8    | 4,22 | -2,5    |
| 2    | 3,70 | -0,7    | 4,94 | -0,8    | 27   | 3,99 | 0,2     | 5,51 | 0,6     |
| 3    | 4,01 | 0,3     | 5,40 | 0,3     | 28   | 4,04 | 0,4     | 5,41 | 0,3     |
| 4    | 4,10 | 0,6     | 5,47 | 0,5     | 29   | 2,77 | -3,7    | 3,89 | -3,3    |
| 5    | 4,31 | 1,3     | 5,84 | 1,3     |      |      |         |      |         |
| 6    | 3,38 | -1,7    | 4,86 | -1,0    |      |      |         |      |         |
| 7    | 3,74 | -0,6    | 5,16 | -0,3    |      |      |         |      |         |
| 8    | 3,79 | -0,4    | 5,25 | -0,1    |      |      |         |      |         |
| 9    | 3,99 | 0,2     | 5,73 | 1,1     |      |      |         |      |         |
| 10   |      |         |      |         |      |      |         |      |         |
| 11   | 4,51 | 1,9     | 5,66 | 0,9     |      |      |         |      |         |
| 12   | 3,84 | -0,2    | 5,37 | 0,2     |      |      |         |      |         |
| 13   | 4,30 | 1,2     | 5,49 | 0,5     |      |      |         |      |         |
| 14   | 3,93 | 0,0     | 5,15 | -0,3    |      |      |         |      |         |
| 15   | 3,73 | -0,6    | 5,05 | -0,5    |      |      |         |      |         |
| 16   | 4,40 | 1,5     | 4,20 | -2,6    |      |      |         |      |         |
| 17   | 5,04 | 3,6     | 6,10 | 2,0     |      |      |         |      |         |
| 18   | 4,16 | 0,8     | 5,48 | 0,5     |      |      |         |      |         |
| 19   | 3,80 | -0,4    | 5,22 | -0,1    |      |      |         |      |         |
| 20   | 3,68 | -0,8    |      |         |      |      |         |      |         |
| 21   | 4,10 | 0,6     | 5,62 | 0,8     |      |      |         |      |         |
| 22   | 3,73 | -0,6    | 5,15 | -0,3    |      |      |         |      |         |
| 23   | 3,86 | -0,2    | 5,25 | -0,1    |      |      |         |      |         |
| 24   | 3,52 | -1,3    | 4,77 | -1,2    |      |      |         |      |         |
| 25   | 4,05 | 0,4     | 5,58 | 0,7     |      |      |         |      |         |

**Analita: CLORURI**

**Unità di misura: mg/L**



Grafici della distribuzione di frequenza

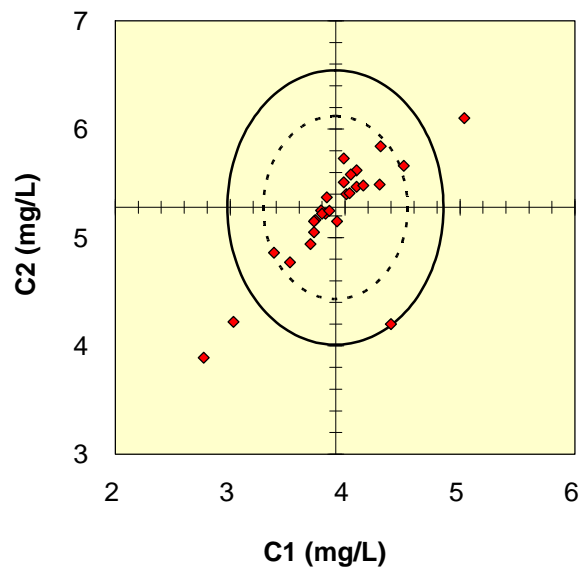
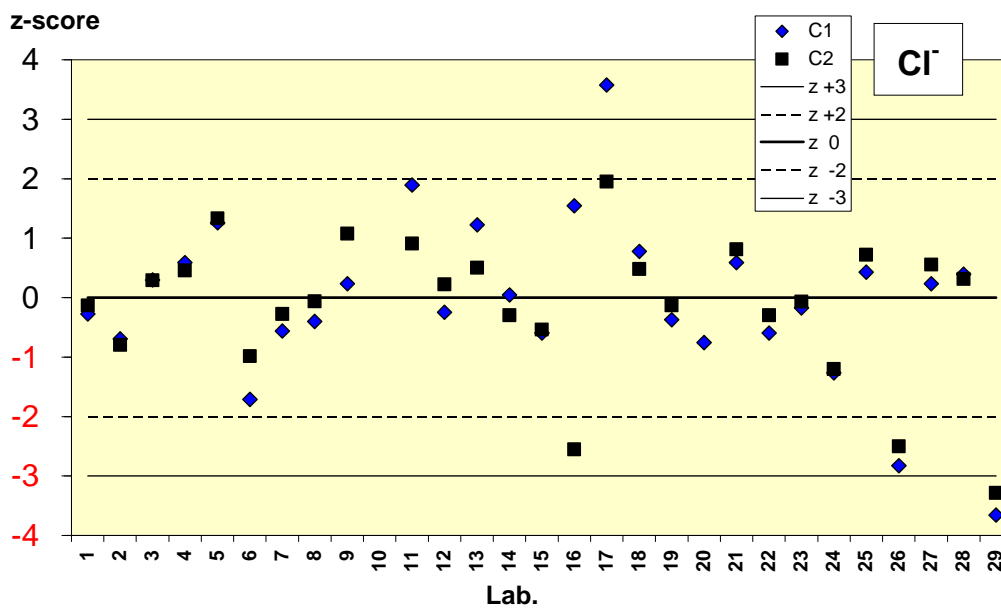


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di  $z$ -score

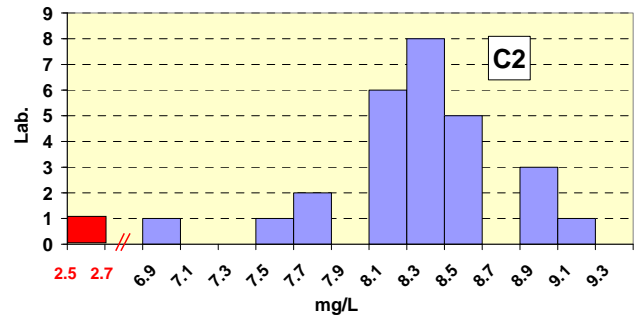
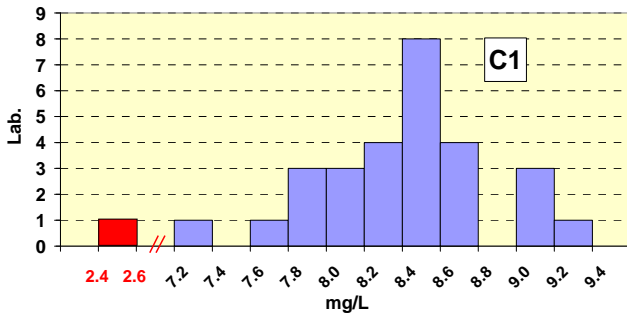
**CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano**  
**Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica**  
**Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2011-2**

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>Analita: NITRATI</b>   | <b>Unità di misura: mg L<sup>-1</sup></b> |            |
| <b>Numero di laboratori iscritti:</b>                                   | <b>36</b>                                 |            |
|   | <b>C 1</b>                                | <b>C 2</b> |
| <b>Numero di laboratori partecipanti</b>                                | 29  | 28         |
| <b>Concentrazione media robusta (x*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 8,394                                     | 8,359      |
| <b>Concentrazione mediana mg L<sup>-1</sup></b>                         | 8,416                                     | 8,360      |
| <b>Deviazione standard robusta (SD*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 0,440                                     | 0,420      |
| <b>Deviazione standard assegnata (SD<sub>a</sub>) mg L<sup>-1</sup></b> | 0,672                                     | 0,669      |
| <b>Coefficiente di variazione % robusto (CV*%)</b>                      | 5,2                                       | 5,0        |
| <b>Coefficiente di variazione % assegnato (CV<sub>a</sub>%)</b>         | 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    | 8,473 | 0,1     | 8,342 | -0,0    | 26   | 2,549 | -8,7    | 2,586 | -8,6    |
| 2    | 8,150 | -0,4    | 7,846 | -0,8    | 27   | 9,077 | 1,0     | 9,023 | 1,0     |
| 3    | 8,662 | 0,4     | 8,532 | 0,3     | 28   | 8,135 | -0,4    | 8,224 | -0,2    |
| 4    | 8,565 | 0,3     | 8,374 | 0,0     | 29   | 8,326 | -0,1    | 8,229 | -0,2    |
| 5    | 9,152 | 1,1     | 9,070 | 1,1     |      |       |         |       |         |
| 6    | 7,768 | -0,9    | 7,763 | -0,9    |      |       |         |       |         |
| 7    | 8,336 | -0,1    | 8,215 | -0,2    |      |       |         |       |         |
| 8    | 8,416 | 0,0     | 8,346 | -0,0    |      |       |         |       |         |
| 9    | 9,372 | 1,5     | 9,433 | 1,6     |      |       |         |       |         |
| 10   | 7,965 | -0,6    | 8,110 | -0,4    |      |       |         |       |         |
| 11   | 8,640 | 0,4     | 8,588 | 0,3     |      |       |         |       |         |
| 12   | 8,411 | 0,0     | 8,430 | 0,1     |      |       |         |       |         |
| 13   | 7,310 | -1,6    | 7,050 | -2,0    |      |       |         |       |         |
| 14   | 7,918 | -0,7    | 8,342 | -0,0    |      |       |         |       |         |
| 15   | 8,548 | 0,2     | 8,488 | 0,2     |      |       |         |       |         |
| 16   | 8,300 | -0,1    | 8,200 | -0,2    |      |       |         |       |         |
| 17   | 8,582 | 0,3     | 8,548 | 0,3     |      |       |         |       |         |
| 18   | 9,025 | 0,9     | 8,957 | 0,9     |      |       |         |       |         |
| 19   | 8,560 | 0,2     | 8,462 | 0,2     |      |       |         |       |         |
| 20   | 8,236 | -0,2    |       |         |      |       |         |       |         |
| 21   | 8,437 | 0,1     | 8,500 | 0,2     |      |       |         |       |         |
| 22   | 8,123 | -0,4    | 8,177 | -0,3    |      |       |         |       |         |
| 23   | 8,656 | 0,4     | 8,627 | 0,4     |      |       |         |       |         |
| 24   | 7,913 | -0,7    | 7,556 | -1,2    |      |       |         |       |         |
| 25   | 8,658 | 0,4     | 8,596 | 0,4     |      |       |         |       |         |

**Analita: NITRATI**

**Unità di misura: mg L<sup>-1</sup>**



Grafici della distribuzione di frequenza

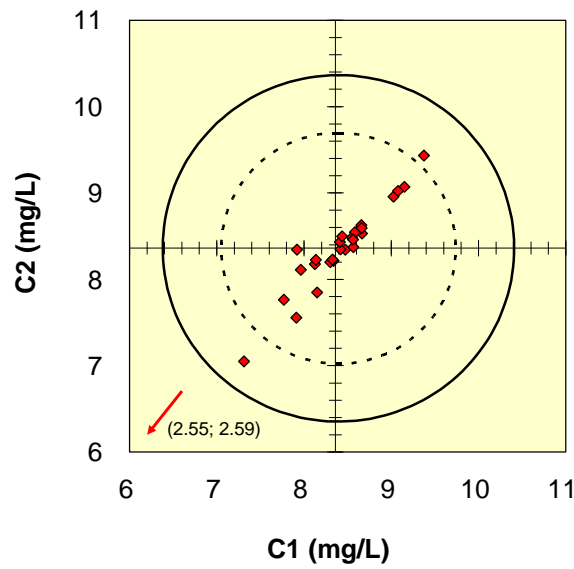
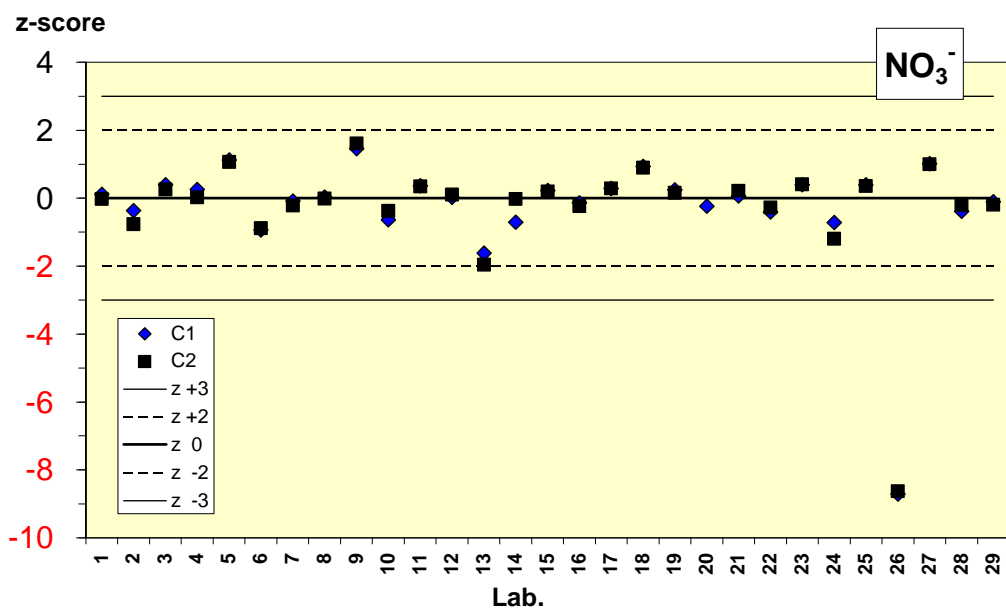


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di *z-score*

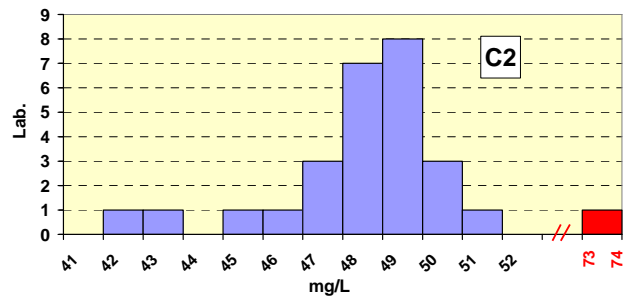
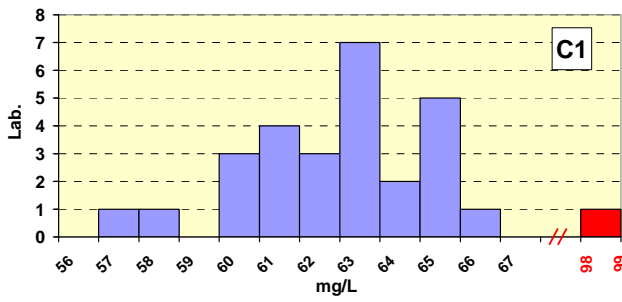
**CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano**  
**Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica**  
**Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2011-2**

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>Analita: SOLFATI</b>   | <b>Unità di misura: mg L<sup>-1</sup></b> |            |
| <b>Numero di laboratori iscritti:</b>                                   | <b>36</b>                                 |            |
|   | <b>C 1</b>                                | <b>C 2</b> |
| <b>Numero di laboratori partecipanti</b>                                | 28  | 27         |
| <b>Concentrazione media robusta (x*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 63,11                                     | 48,66      |
| <b>Concentrazione mediana mg L<sup>-1</sup></b>                         | 63,22                                     | 48,83      |
| <b>Deviazione standard robusta (SD*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 2,25                                      | 1,67       |
| <b>Deviazione standard assegnata (SD<sub>a</sub>) mg L<sup>-1</sup></b> | 3,79                                      | 2,92       |
| <b>Coefficiente di variazione % robusto (CV*%)</b>                      | 3,6                                       | 3,4        |
| <b>Coefficiente di variazione % assegnato (CV<sub>a</sub>%)</b>         | 6   | 6          |

| 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    | 60,93 | -0,6    | 47,14 | -0,5    | 26   | 61,32 | -0,5    | 46,15 | -0,9    |
| 2    | 65,22 | 0,6     | 49,11 | 0,2     | 27   | 64,36 | 0,3     | 49,33 | 0,2     |
| 3    | 61,74 | -0,4    | 47,43 | -0,4    | 28   | 63,79 | 0,2     | 48,41 | -0,1    |
| 4    | 63,11 | 0,0     | 49,14 | 0,2     | 29   | 60,50 | -0,7    | 45,83 | -1,0    |
| 5    | 65,76 | 0,7     | 50,85 | 0,8     |      |       |         |       |         |
| 6    | 63,03 | -0,0    | 48,83 | 0,1     |      |       |         |       |         |
| 7    | 62,19 | -0,2    | 48,13 | -0,2    |      |       |         |       |         |
| 8    | 63,88 | 0,2     | 50,12 | 0,5     |      |       |         |       |         |
| 9    | 66,27 | 0,8     | 51,45 | 1,0     |      |       |         |       |         |
| 10   |       |         |       |         |      |       |         |       |         |
| 11   | 64,22 | 0,3     | 49,05 | 0,1     |      |       |         |       |         |
| 12   | 60,37 | -0,7    | 47,12 | -0,5    |      |       |         |       |         |
| 13   | 57,92 | -1,4    | 42,56 | -2,1    |      |       |         |       |         |
| 14   | 98,16 | 9,3     | 73,45 | 8,5     |      |       |         |       |         |
| 15   | 61,22 | -0,5    | 49,43 | 0,3     |      |       |         |       |         |
| 16   | 65,30 | 0,6     | 49,50 | 0,3     |      |       |         |       |         |
| 17   | 62,48 | -0,2    | 48,57 | -0,0    |      |       |         |       |         |
| 18   | 63,33 | 0,1     | 48,51 | -0,1    |      |       |         |       |         |
| 19   | 61,99 | -0,3    | 48,23 | -0,1    |      |       |         |       |         |
| 20   | 65,51 | 0,6     |       |         |      |       |         |       |         |
| 21   | 62,21 | -0,2    | 48,31 | -0,1    |      |       |         |       |         |
| 22   | 63,53 | 0,1     | 49,32 | 0,2     |      |       |         |       |         |
| 23   | 65,26 | 0,6     | 50,28 | 0,6     |      |       |         |       |         |
| 24   | 58,65 | -1,2    | 43,79 | -1,7    |      |       |         |       |         |
| 25   | 63,57 | 0,1     | 49,69 | 0,4     |      |       |         |       |         |

**Analita: SOLFATI**

**Unità di misura: mg L<sup>-1</sup>**



Grafici della distribuzione di frequenza

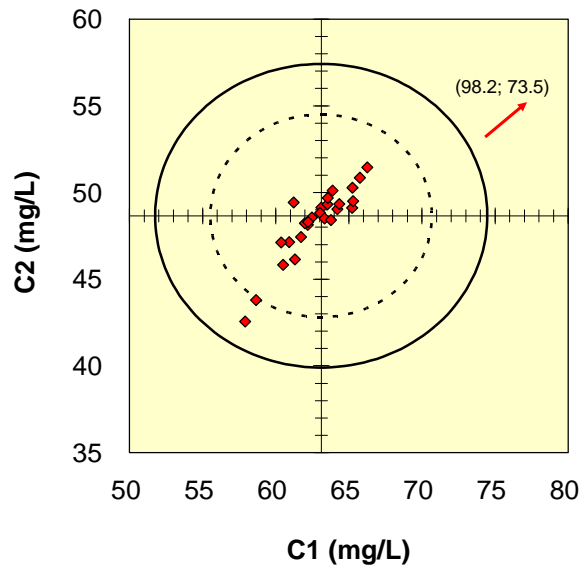
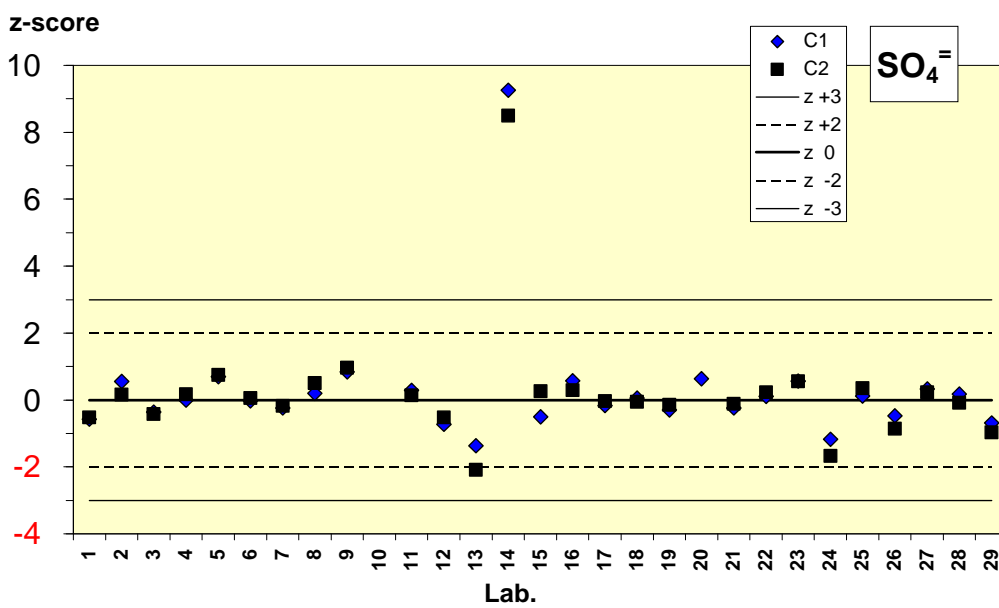


Grafico di Youden



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 2011-2**

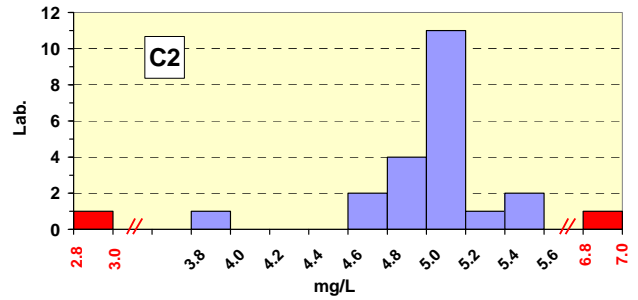
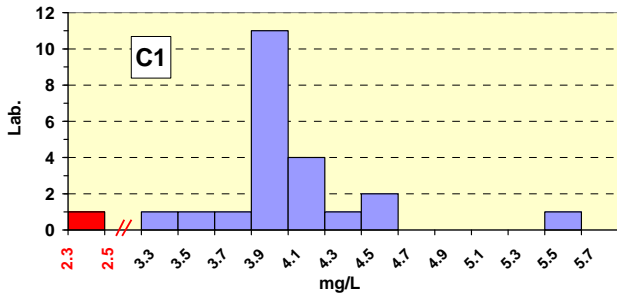
|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>Analita: SODIO</b>   | <b>Unità di misura: mg L<sup>-1</sup></b> |            |
| <b>Numero di laboratori iscritti:</b>                                   | <b>36</b>                                 |            |
|   | <b>C 1</b>                                | <b>C 2</b> |
| <b>Numero di laboratori partecipanti</b>                                | 24  | 24         |
| <b>Concentrazione media robusta (x*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 4,04                                      | 5,03       |
| <b>Concentrazione mediana mg L<sup>-1</sup></b>                         | 4,05                                      | 5,05       |
| <b>Deviazione standard robusta (SD*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 0,30                                      | 0,27       |
| <b>Deviazione standard assegnata (SD<sub>a</sub>) mg L<sup>-1</sup></b> | 0,32                                      | 0,40       |
| <b>Coefficiente di variazione % robusto (CV*%)</b>                      | 7,5                                       | 5,4        |
| <b>Coefficiente di variazione % assegnato (CV<sub>a</sub>%)</b>         | 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    | 3,96 | -0,2    | 4,95 | -0,2    |  | 26   | 4,13 | 0,3     | 5,12 | 0,2     |
| 2    | 4,26 | 0,7     | 4,89 | -0,3    |  | 27   | 4,56 | 1,6     | 5,51 | 1,2     |
| 3    | 4,01 | -0,1    | 5,03 | 0,0     |  | 28   | 3,95 | -0,3    | 4,97 | -0,1    |
| 4    | 4,65 | 1,9     | 5,59 | 1,4     |  | 29   | 3,00 | -3,2    | 3,90 | -2,8    |
| 5    | 4,15 | 0,3     | 5,15 | 0,3     |  |      |      |         |      |         |
| 6    | 3,95 | -0,3    | 5,01 | -0,0    |  |      |      |         |      |         |
| 7    | 4,05 | 0,0     | 5,05 | 0,1     |  |      |      |         |      |         |
| 8    | 4,08 | 0,1     | 5,08 | 0,1     |  |      |      |         |      |         |
| 9    | 4,11 | 0,2     | 2,84 | -5,4    |  |      |      |         |      |         |
| 10   | 4,49 | 1,4     | 5,04 | 0,0     |  |      |      |         |      |         |
| 11   | 4,05 | 0,0     | 5,15 | 0,3     |  |      |      |         |      |         |
| 12   | 4,05 | 0,0     | 5,13 | 0,3     |  |      |      |         |      |         |
| 13   | 3,70 | -1,1    | 5,27 | 0,6     |  |      |      |         |      |         |
| 14   | 2,47 | -4,9    | 3,45 | -3,9    |  |      |      |         |      |         |
| 15   | 4,10 | 0,2     | 5,14 | 0,3     |  |      |      |         |      |         |
| 16   | 3,71 | -1,0    | 4,73 | -0,7    |  |      |      |         |      |         |
| 17   |      |         |      |         |  |      |      |         |      |         |
| 18   | 5,56 | 4,7     | 6,85 | 4,5     |  |      |      |         |      |         |
| 19   | 3,97 | -0,2    | 4,99 | -0,1    |  |      |      |         |      |         |
| 20   |      |         |      |         |  |      |      |         |      |         |
| 21   | 3,37 | -2,1    | 4,68 | -0,9    |  |      |      |         |      |         |
| 22   | 4,03 | -0,0    | 5,08 | 0,1     |  |      |      |         |      |         |
| 23   |      |         |      |         |  |      |      |         |      |         |
| 24   |      |         |      |         |  |      |      |         |      |         |
| 25   |      |         |      |         |  |      |      |         |      |         |



**Analita: SODIO**

**Unità di misura: mg L<sup>-1</sup>**



Grafici della distribuzione di frequenza

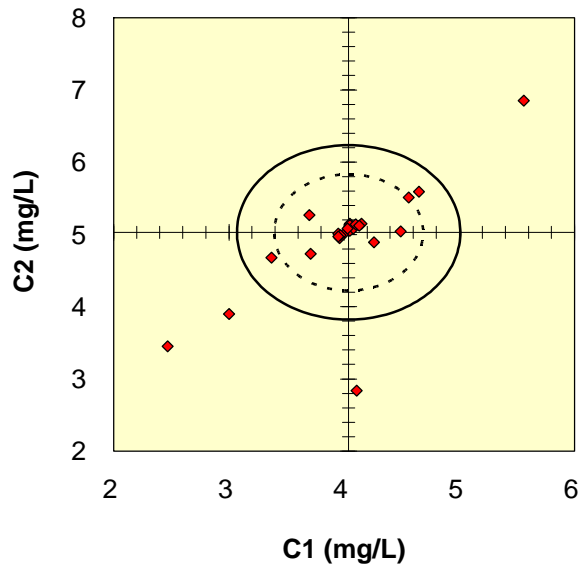
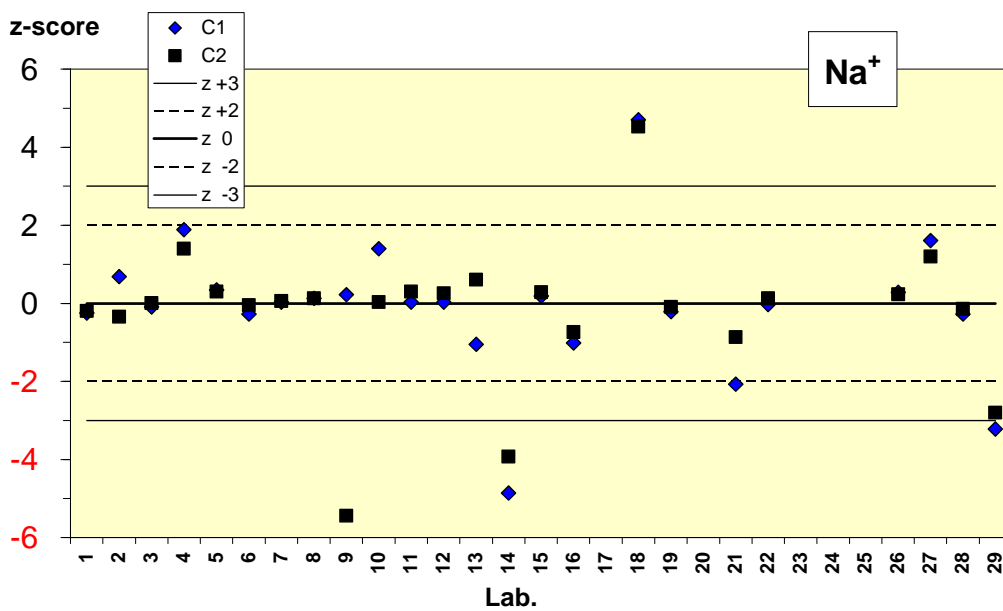


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di z-score

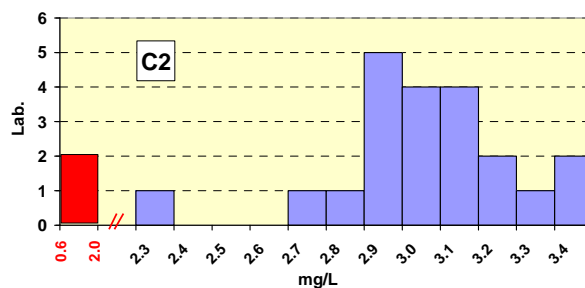
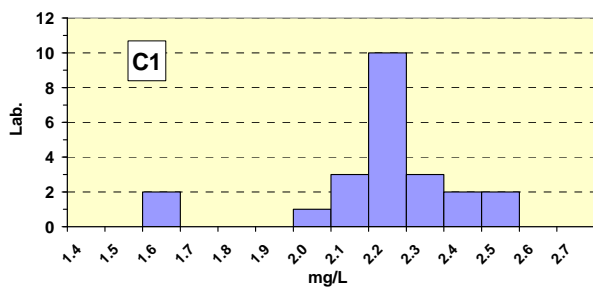
**CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano**  
**Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica**  
**Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2011-2**

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>Analita: POTASSIO</b>  | <b>Unità di misura: mg L<sup>-1</sup></b> |            |
| <b>Numero di laboratori iscritti:</b>                                   | <b>36</b>                                 |            |
|   | <b>C 1</b>                                | <b>C 2</b> |
| <b>Numero di laboratori partecipanti</b>                                | 23  | 23         |
| <b>Concentrazione media robusta (x*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 2,27                                      | 3,03       |
| <b>Concentrazione mediana mg L<sup>-1</sup></b>                         | 2,27                                      | 3,03       |
| <b>Deviazione standard robusta (SD*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 0,15                                      | 0,25       |
| <b>Deviazione standard assegnata (SD<sub>a</sub>) mg L<sup>-1</sup></b> | 0,18                                      | 0,24       |
| <b>Coefficiente di variazione % robusto (CV*%)</b>                      | 6,5                                       | 8,2        |
| <b>Coefficiente di variazione % assegnato (CV<sub>a</sub>%)</b>         | 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    | 2,18 | -0,5    | 2,93 | -0,4    | 26   |      |         |      |         |
| 2    | 2,34 | 0,4     | 2,95 | -0,3    | 27   | 2,43 | 0,9     | 3,18 | 0,6     |
| 3    | 2,26 | -0,0    | 3,03 | -0,0    | 28   | 2,21 | -0,3    | 2,95 | -0,3    |
| 4    | 2,60 | 1,8     | 3,41 | 1,6     | 29   | 1,70 | -3,1    | 2,40 | -2,6    |
| 5    | 2,27 | 0,0     | 3,03 | -0,0    |      |      |         |      |         |
| 6    | 2,21 | -0,3    | 2,99 | -0,2    |      |      |         |      |         |
| 7    | 2,25 | -0,1    | 3,05 | 0,1     |      |      |         |      |         |
| 8    | 2,24 | -0,2    | 3,12 | 0,4     |      |      |         |      |         |
| 9    | 2,34 | 0,4     | 0,59 | -10,1   |      |      |         |      |         |
| 10   | 2,54 | 1,5     | 3,32 | 1,2     |      |      |         |      |         |
| 11   | 2,05 | -1,2    | 2,83 | -0,8    |      |      |         |      |         |
| 12   | 2,28 | 0,1     | 3,08 | 0,2     |      |      |         |      |         |
| 13   | 2,27 | 0,0     | 3,27 | 1,0     |      |      |         |      |         |
| 14   | 1,62 | -3,6    | 1,97 | -4,4    |      |      |         |      |         |
| 15   | 2,48 | 1,2     | 3,25 | 0,9     |      |      |         |      |         |
| 16   | 2,30 | 0,2     | 3,12 | 0,4     |      |      |         |      |         |
| 17   |      |         |      |         |      |      |         |      |         |
| 18   | 2,13 | -0,8    | 2,75 | -1,2    |      |      |         |      |         |
| 19   | 2,19 | -0,4    | 2,97 | -0,2    |      |      |         |      |         |
| 20   |      |         |      |         |      |      |         |      |         |
| 21   | 2,38 | 0,6     | 3,44 | 1,7     |      |      |         |      |         |
| 22   | 2,30 | 0,2     | 3,11 | 0,3     |      |      |         |      |         |
| 23   |      |         |      |         |      |      |         |      |         |
| 24   |      |         |      |         |      |      |         |      |         |
| 25   |      |         |      |         |      |      |         |      |         |

**Analita: POTASSIO**

**Unità di misura: mg L<sup>-1</sup>**



Grafici della distribuzione di frequenza

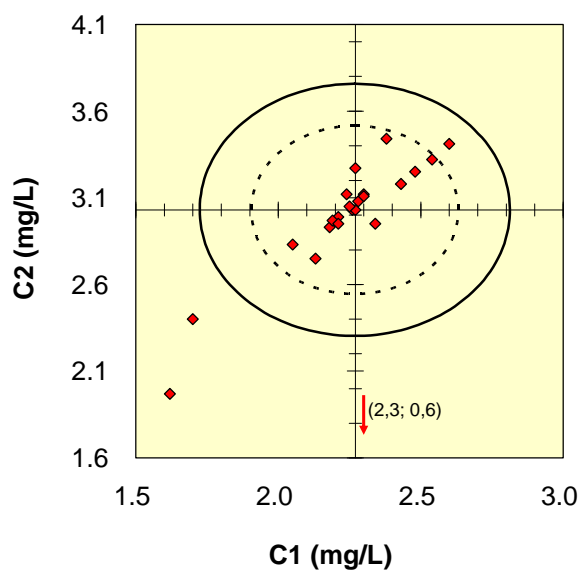
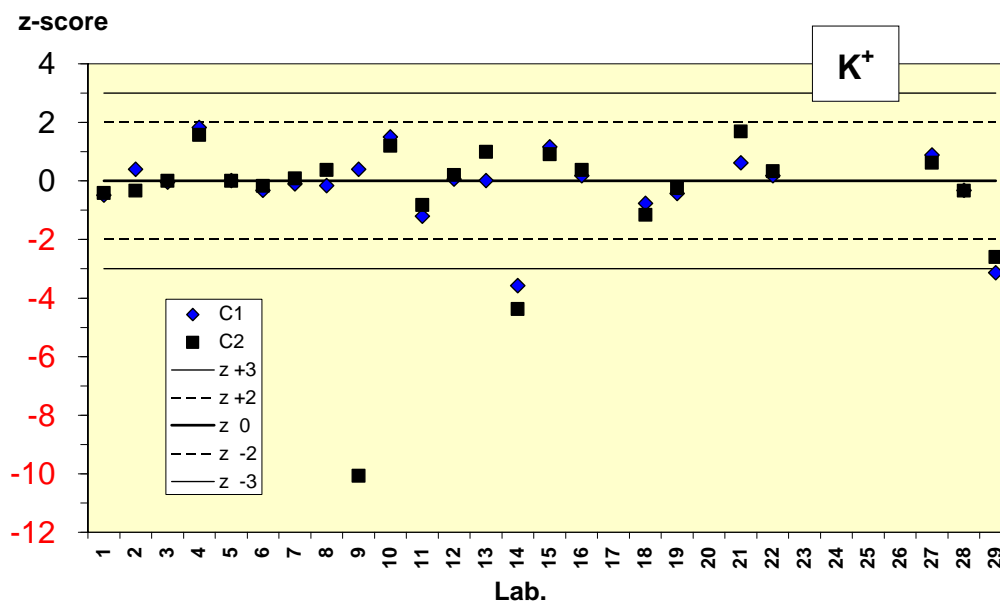


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di *z-score*

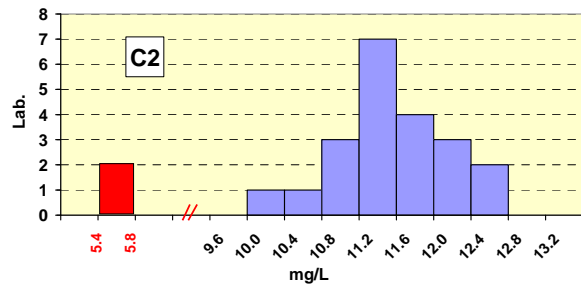
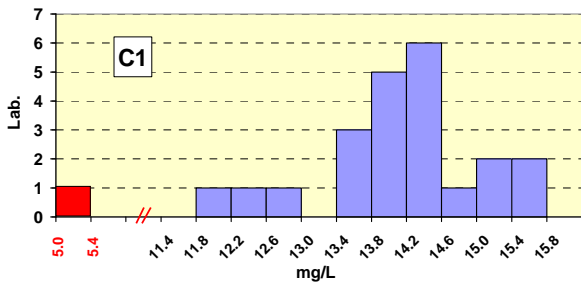
**CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano**  
**Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica**  
**Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2011-2**

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>Analita: MAGNESIO</b>  | <b>Unità di misura: mg L<sup>-1</sup></b> |            |
| <b>Numero di laboratori iscritti:</b>                                   | <b>36</b>                                 |            |
|   | <b>C 1</b>                                | <b>C 2</b> |
| <b>Numero di laboratori partecipanti</b>                                | 23  | 23         |
| <b>Concentrazione media robusta (x*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 14,09                                     | 11,44      |
| <b>Concentrazione mediana mg L<sup>-1</sup></b>                         | 14,11                                     | 11,40      |
| <b>Deviazione standard robusta (SD*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 0,82                                      | 0,73       |
| <b>Deviazione standard assegnata (SD<sub>a</sub>) mg L<sup>-1</sup></b> | 0,85                                      | 0,69       |
| <b>Coefficiente di variazione % robusto (CV*%)</b>                      | 5,8                                       | 6,3        |
| <b>Coefficiente di variazione % assegnato (CV<sub>a</sub>%)</b>         | 6   | 6          |

| 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    | 13,76 | -0,4    | 11,15 | -0,4    | 26   | 13,95 | -0,2    | 11,32 | -0,2    |
| 2    | 14,29 | 0,2     | 11,35 | -0,1    | 27   | 15,58 | 1,8     | 12,50 | 1,5     |
| 3    | 14,23 | 0,2     | 11,54 | 0,2     | 28   | 13,61 | -0,6    | 11,14 | -0,4    |
| 4    | 15,09 | 1,2     | 12,31 | 1,3     | 29   | 13,90 | -0,2    | 11,30 | -0,2    |
| 5    | 14,11 | 0,0     | 11,25 | -0,3    | 30   |       |         |       |         |
| 6    | 14,34 | 0,3     | 11,66 | 0,3     | 31   |       |         |       |         |
| 7    | 14,40 | 0,4     | 11,61 | 0,3     | 32   |       |         |       |         |
| 8    | 15,51 | 1,7     | 12,69 | 1,8     | 33   |       |         |       |         |
| 9    | 15,02 | 1,1     | 5,45  | -8,7    | 34   |       |         |       |         |
| 10   | 12,87 | -1,4    | 10,42 | -1,5    | 35   |       |         |       |         |
| 11   | 12,15 | -2,3    | 12,39 | 1,4     | 36   |       |         |       |         |
| 12   | 13,97 | -0,1    | 11,48 | 0,1     | 37   |       |         |       |         |
| 13   |       |         |       |         | 38   |       |         |       |         |
| 14   | 5,30  | -10,4   | 5,87  | -8,1    | 39   |       |         |       |         |
| 15   | 14,70 | 0,7     | 11,91 | 0,7     | 40   |       |         |       |         |
| 16   | 12,54 | -1,8    | 10,39 | -1,5    | 41   |       |         |       |         |
| 17   |       |         |       |         | 42   |       |         |       |         |
| 18   | 14,25 | 0,2     | 12,15 | 1,0     | 43   |       |         |       |         |
| 19   | 14,08 | -0,0    | 11,40 | -0,1    | 44   |       |         |       |         |
| 20   |       |         |       |         | 45   |       |         |       |         |
| 21   | 14,57 | 0,6     | 11,68 | 0,4     | 46   |       |         |       |         |
| 22   | 13,77 | -0,4    | 11,00 | -0,6    | 47   |       |         |       |         |
| 23   |       |         |       |         | 48   |       |         |       |         |
| 24   |       |         |       |         | 49   |       |         |       |         |
| 25   |       |         |       |         | 50   |       |         |       |         |

**Analita: MAGNESIO**

**Unità di misura: mg L<sup>-1</sup>**



Grafici della distribuzione di frequenza

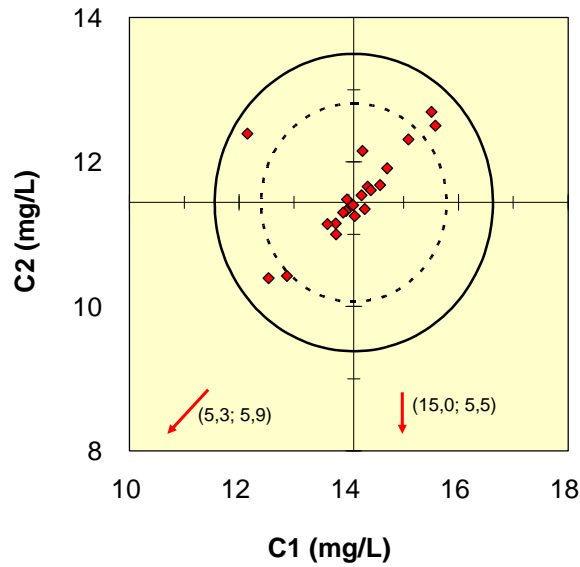
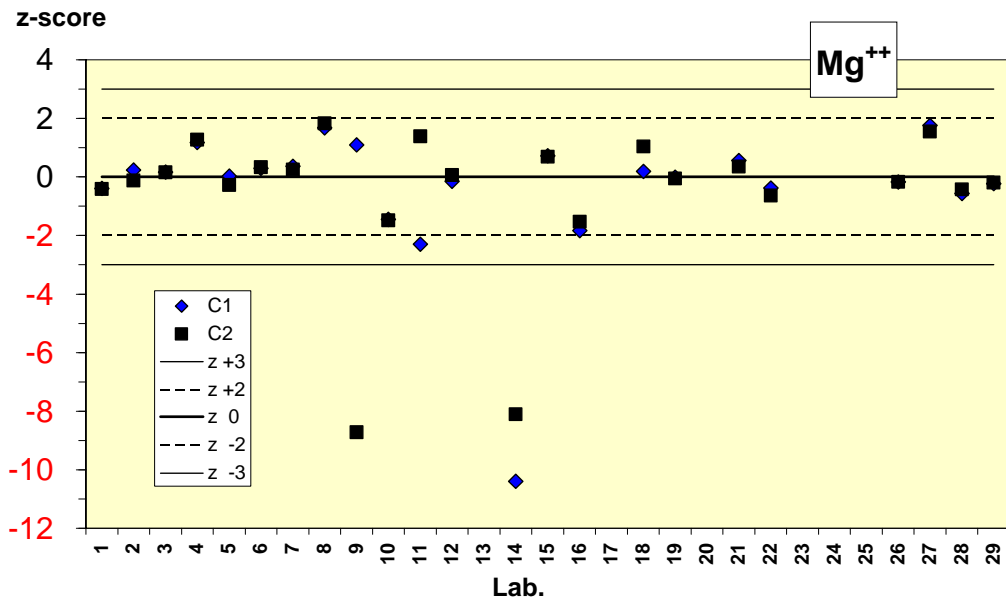


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di *z-score*

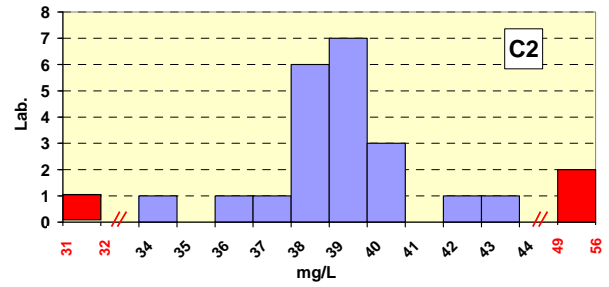
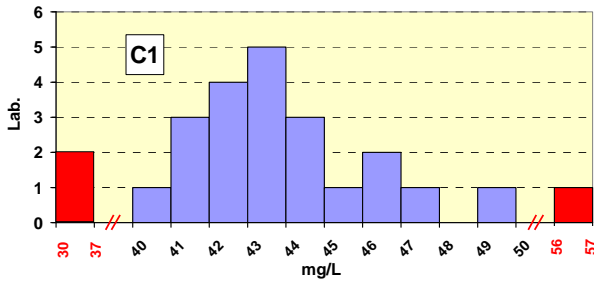
**CNR-ISE Verbania – Dionex S.p.A. Milano**  
**Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica**  
**Quality Control IC Proficiency Test - QC-IC 2011-2**

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>Analita: CALCIO</b>  | <b>Unità di misura: mg L<sup>-1</sup></b> |            |
| <b>Numero di laboratori iscritti:</b>                                   | <b>36</b>                                 |            |
|   | <b>C 1</b>                                | <b>C 2</b> |
| <b>Numero di laboratori partecipanti</b>                                | 24  | 24         |
| <b>Concentrazione media robusta (x*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 43,56                                     | 39,48      |
| <b>Concentrazione mediana mg L<sup>-1</sup></b>                         | 43,28                                     | 39,34      |
| <b>Deviazione standard robusta (SD*) mg L<sup>-1</sup></b>              | 2,57                                      | 2,01       |
| <b>Deviazione standard assegnata (SD<sub>a</sub>) mg L<sup>-1</sup></b> | 3,05                                      | 2,76       |
| <b>Coefficiente di variazione % robusto (CV*%)</b>                      | 5,9                                       | 5,1        |
| <b>Coefficiente di variazione % assegnato (CV<sub>a</sub>%)</b>         | 7   | 7          |

| 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    | 42,60 | -0,3    | 38,44 | -0,4    | 26   | 43,76 | 0,1     | 39,67 | 0,1     |
| 2    | 44,53 | 0,3     | 39,37 | -0,0    | 27   | 45,99 | 0,8     | 40,93 | 0,5     |
| 3    | 42,77 | -0,3    | 38,71 | -0,3    | 28   | 43,43 | -0,0    | 39,30 | -0,1    |
| 4    | 41,24 | -0,8    | 38,11 | -0,5    | 29   | 43,00 | -0,2    | 39,00 | -0,2    |
| 5    | 44,10 | 0,2     | 39,30 | -0,1    |      |       |         |       |         |
| 6    | 44,11 | 0,2     | 40,15 | 0,2     |      |       |         |       |         |
| 7    | 43,27 | -0,1    | 38,88 | -0,2    |      |       |         |       |         |
| 8    | 49,94 | 2,1     | 43,03 | 1,3     |      |       |         |       |         |
| 9    | 46,08 | 0,8     | 40,42 | 0,3     |      |       |         |       |         |
| 10   | 40,08 | -1,1    | 36,53 | -1,1    |      |       |         |       |         |
| 11   | 47,20 | 1,2     | 39,60 | 0,0     |      |       |         |       |         |
| 12   | 43,28 | -0,1    | 39,99 | 0,2     |      |       |         |       |         |
| 13   | 41,78 | -0,6    | 42,92 | 1,2     |      |       |         |       |         |
| 14   | 30,12 | -4,4    | 31,78 | -2,8    |      |       |         |       |         |
| 15   | 42,58 | -0,3    | 38,72 | -0,3    |      |       |         |       |         |
| 16   | 37,01 | -2,1    | 34,38 | -1,8    |      |       |         |       |         |
| 17   |       |         |       |         |      |       |         |       |         |
| 18   | 56,08 | 4,1     | 56,05 | 6,0     |      |       |         |       |         |
| 19   | 43,26 | -0,1    | 39,43 | -0,0    |      |       |         |       |         |
| 20   |       |         |       |         |      |       |         |       |         |
| 21   | 46,56 | 1,0     | 49,17 | 3,5     |      |       |         |       |         |
| 22   |       |         |       |         |      |       |         |       |         |
| 23   |       |         |       |         |      |       |         |       |         |
| 24   |       |         |       |         |      |       |         |       |         |
| 25   |       |         |       |         |      |       |         |       |         |

**Analita: CALCIO**

**Unità di misura: mg L<sup>-1</sup>**



Grafici della distribuzione di frequenza

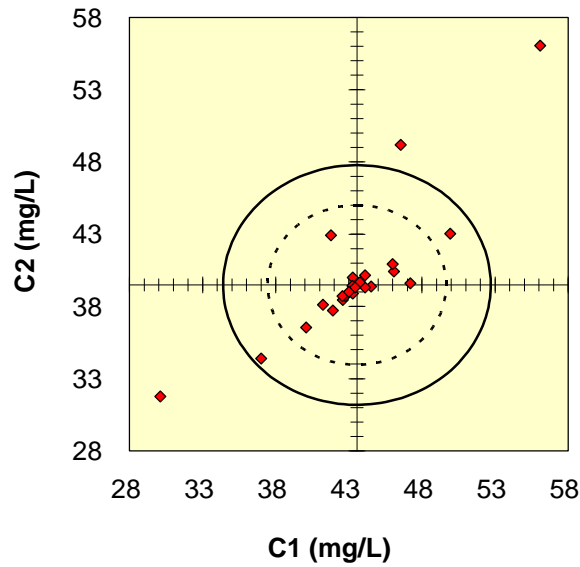
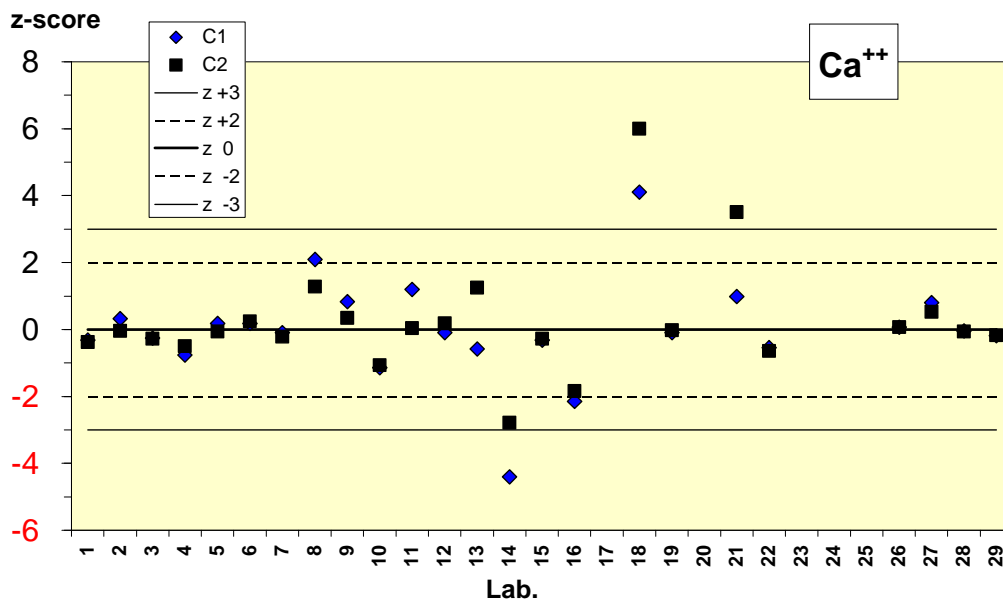


Grafico di Youden



Distribuzione dei valori di *z-score*

## 5. DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I laboratori che hanno fornito i risultati sono stati 29 su 36 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 inviati varia tra 27 e 28, mentre per i cationi (sodio, potassio, magnesio e calcio) tra 23 e 24 laboratori.

La cromatografia ionica è l'unica tecnica analitica utilizzata per gli anioni, ad eccezione di un laboratorio che per determinare i nitrati ha utilizzato la tecnica spettrofotometrica al salicilato di sodio. Per i cationi, circa il 80% dei laboratori hanno utilizzato la cromatografia ionica, la restante parte la spettrofotometria in emissione atomica al plasma (ICP-OES e ICP-MS) e l'assorbimento atomico (AAS).

Le metodiche più utilizzate sono state quelle ufficiali italiane (APAT IRSA e Istituto Superiore Sanità), mentre pochi laboratori hanno utilizzato norme ISO o statunitensi (EPA e *Standard Methods*). Per alcuni laboratori non è stato possibile considerare il metodo utilizzato, perché il laboratorio non l'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.

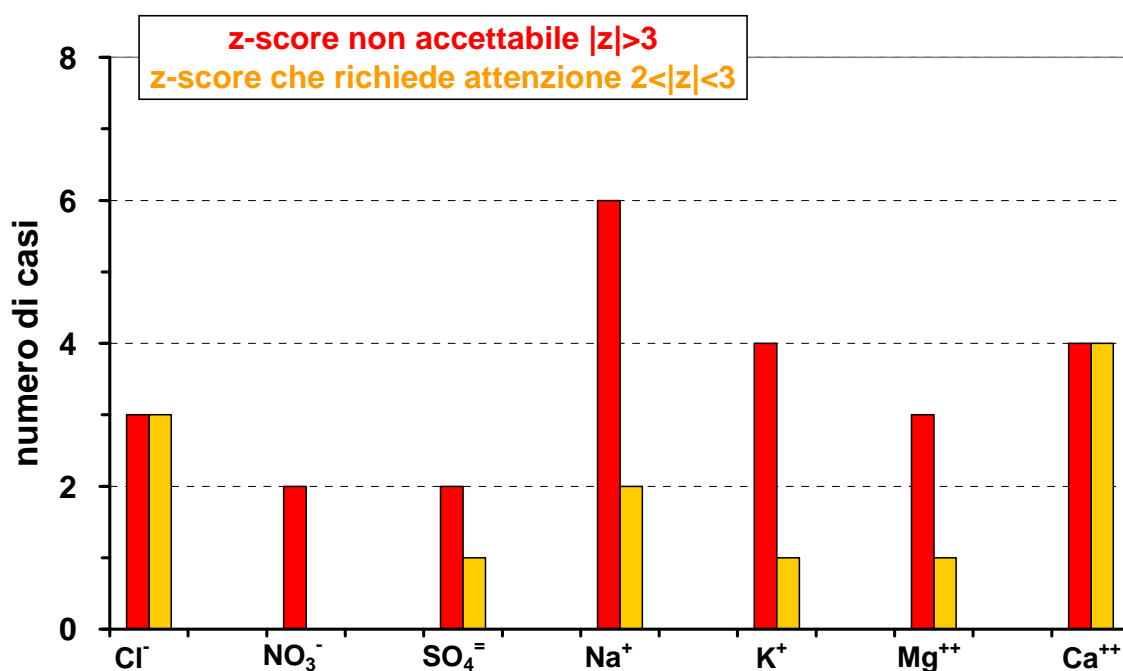
Nelle tabelle sottostanti sono riassunti per anioni e cationi le tecniche ed i metodi utilizzati in questo esercizio.

| <b>Tecnica</b>       | <b>Metodo</b>                    | <b>Cloruri</b> | <b>Nitrati</b> | <b>Solfati</b> |
|----------------------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Cromatografia ionica | APAT IRSA 4020                   | 10             | 10             | 10             |
| Cromatografia ionica | ISS CBB 037                      | 6              | 6              | 6              |
| Cromatografia ionica | ISS. 00/14                       | 1              | 1              | 1              |
| Cromatografia ionica | ISO 10304-1                      | 3              | 3              | 3              |
| Cromatografia ionica | EPA 300.1 A                      | 1              | 1              | 1              |
| Cromatografia ionica | A.P.H.A. St. Methods 2005 4110 B | 1              | 1              | 1              |
| Cromatografia ionica | Non specificato                  | 6              | 6              | 6              |
| Spettrofotometria    | APAT IRSA 4040 A1                |                | 1              |                |



| Tecnica              | Metodo          | Sodio | Potassio | Calcio | Magnesio |
|----------------------|-----------------|-------|----------|--------|----------|
| Cromatografia ionica | APAT IRSA 3030  | 10    | 9        | 10     | 9        |
| Cromatografia ionica | ISS CBB 038     | 2     | 2        | 2      | 2        |
| Cromatografia ionica | ISS. 00/14      | 1     | 1        | 1      | 1        |
| Cromatografia ionica | ISO 14911       | 2     | 2        | 2      | 2        |
| Cromatografia ionica | Non specificato | 4     | 4        | 4      | 4        |
| ICP OES              | APAT IRSA 3020  | 1     | 1        | 1      | 1        |
| ICP OES              | EPA 6010 C      | 1     | 1        | 1      | 1        |
| ICP MS               | Non specificato | 2     | 2        | 1      | 1        |
| AAS Fiamma           | APAT IRSA 3270  | 1     |          |        |          |
| AAS Fiamma           | APAT IRSA 3240  |       | 1        |        |          |
| Non specificato      | Non specificato |       |          | 2      | 2        |

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 prevalentemente utilizzata, sono buoni per tutti gli anioni considerati.

I cloruri hanno una variabilità prossima al valore assegnato con tre valori di *z-score* oltre il limite massimo accettabile ( $|z| > 3$ ) e altrettanti nel limite di attenzione ( $2 < |z| < 3$ ). Malgrado i valori siano distribuiti in un intervallo abbastanza ampio, non si riscontrano valori particolarmente anomali.

La variabilità di nitrati è sempre inferiore ai valori assegnati, con solo due valori di  $|z| > 3$  ed un valore prossimo al limite  $2 < |z| < 3$ . Un laboratorio ha fornito un valore anomalo, non giustificabile neppure con un eventuale errore di unità di misura (azoto nitrico anziché nitrato).

Il solfato è l'anione con la variabilità più bassa, sempre molto inferiore al valore assegnato, con solo due valori di  $|z| > 3$ . Come per i nitrati un laboratorio ha fornito un valore molto anomalo.

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, in buona parte riconducibili alla preparazione delle soluzioni calibranti o all'ottimizzazione delle modalità di calibrazione.

## 5.2. Sodio, potassio, magnesio e calcio

Le concentrazioni dei cationi, rappresentative di molte acque dolci, non erano particolarmente basse facilitando così le determinazioni. Questi cationi sono stati analizzati con diverse tecniche, la cromatografia ionica è quella maggiormente utilizzata, pochi laboratori hanno fornito risultati con le tecniche in spettrofotometria in emissione e in assorbimento atomico.

Un laboratorio ha comunicato ai coordinatori dell'esercizio di aver analizzato i cationi del campione C2 di un esercizio QC-IC precedente; l'errore è stato rilevato dopo l'inserimento e la conferma dei risultati dal confronto con gli altri laboratori tramite il sito web. I valori anomali sono stati ugualmente considerati nell'elaborazione, infatti, gli errori di scambio dei campioni, come quelli di trascrizione, sono un'eventualità che può avvenire in laboratorio e che rientra nelle tipologie da considerare per un miglioramento della qualità analitica complessiva.

Il sodio e potassio hanno una variabilità contenuta nei valori assegnati quindi entro il limite di attenzione ( $|z| < 2$ ) con pochi valori decisamente fuori dal limite massimo accettabile ( $|z| > 3$ ). Malgrado questi elementi soffrano di facili contaminazioni indotte dalla preparazione del campione e dalla pulizia dei recipienti, i risultati sono generalmente soddisfacenti.

Magnesio e calcio mostrano anch'essi valori con variabilità contenuta o di poco superiore ai valori assegnati e che in gran parte ricadono nel limite di accettazione ( $|z| < 2$ ). Pochi sono i valori al limite massimo accettabile, anche se alcuni di questi sono particolarmente anomali.

## 6. CONCLUSIONI

Le concentrazioni dei campioni distribuiti erano nei *range* ottimali per le metodiche utilizzate e non si sono evidenziati particolari problemi legati alle basse concentrazioni di alcuni analiti, come era invece accaduto in esercizi precedenti.

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

Nitrati e solfati hanno avuto la migliore prestazione con i più bassi valori di coefficiente di variazione percentuale robusta, inferiori di almeno 2 punti percentuali rispetto al valore assegnato in questo esercizio. Nel caso dei nitrati il coefficiente di variazione robusto è risultato pari a 5,0-5,2%, contro un valore assegnato dell'8%, mentre per i solfati il CV\*% era di appena 3,4-3,6% contro un valore assegnato del 6%.

Come già visto nei precedenti esercizi QC-IC, i nitrati hanno una dispersione molto inferiore rispetto ai CV<sub>R</sub> % riportati nella metodica ISO 10304-1 (2007) per concentrazioni inferiori a 20 mg L<sup>-1</sup>.

I risultati per i cationi sono anch'essi soddisfacenti: la loro dispersione è stata in questo caso prossima ai valori assegnati e nessun analita ha evidenziato dispersioni molto minori di quelle riportate dalle metodiche ufficiali.

I grafici di Youden mostrano che 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 sempre un'attenta verifica della qualità degli *standard* di calibrazione, e a questo scopo si consigliano le analisi di soluzioni certificate e l'uso continuo delle carte di controllo. Si raccomanda inoltre di verificare la qualità della curva di calibrazione (lineare o quadratica) e il valore dell'intercetta che deve essere prossima allo zero in particolar modo nell'analisi alle basse concentrazioni.

E' inoltre importante porre attenzione alla manualità nella preparazione dei campioni e 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, che possono poi generare errori sistematici.

L'introduzione dei risultati nel sito web con la visualizzazione dei risultati del laboratorio rispetto agli altri partecipanti, ha dato la possibilità ai laboratori di evidenziare immediatamente i valori fortemente anomali e di attuare immediati interventi migliorativi sulle metodiche analitiche. Quest'aspetto accresce ulteriormente l'utilità della partecipazione a questi esercizi per la valutazione esterna della qualità (*Proficiency test*), fornendo un'importante strumento per il 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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  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.
- Marchetto A., G. A. Tartari, P. Giacomotti, E. Zabiello e F. Abballe. 2010a. Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica. *Quality Control IC Proficiency Test QC-IC 2010-1*. Report CNR ISE 01.10. 37 pp.
- Marchetto A., G. A. Tartari, P. Giacomotti, E. Zabiello e F. Abballe. 2010b. Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica. *Quality Control IC Proficiency Test QC-IC 2010-2*. Report CNR ISE 07.10. 40 pp.

- Marchetto A., G. A. Tartari, P. Giacomotti, E. Zabiello e F. Abballe. 2011. Valutazione esterna di qualità in cromatografia ionica. *Quality Control IC Proficiency Test QC-IC 2011-1*. Report CNR ISE 05.11. 39 pp.
- 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. 2006. ILAC discussion paper on homogeneity and stability testing. Presented at the ILAC Proficiency Testing Consultative Group Meeting, Madrid, Spain, May 12 & 13.
- 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.
- UNICHIM 2010. Prova interlaboratorio UNICHIM – Fondazione AMGA “Acque consumo umano” 29° 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.