



ASSOCIAZIONE
ITALIANA
DEI
LABORATORI
PUBBLICI
AGROCHIMICI



S.I.L.P.A.

VARIABILITA' DEI RISULTATI ANALITICI: IL RING TEST SILPA DAL 1995 AL 2010

Paolo Giandon



arpav

Servizio Suoli

Segreteria SILPA dal 1990 al 2000

Convegno "Analisi del suolo" - Bologna, 31 marzo 2011

AFFIDABILITÀ DEI METODI

Il livello di affidabilità dei metodi di analisi è descritto dall'accuratezza dei risultati ottenibili dalla sua applicazione

accuratezza = trueness + precision

trueness = scostamento dal valore vero

precision = scostamento fra risultati di analisi ottenuti indipendentemente sullo stesso campione nelle medesime condizioni operative (ISO 5725)



PRECISIONE DEI RISULTATI

RIPETIBILITÀ

descrive la minima variabilità fra i risultati: stesso campione, stesse condizioni ambientali, strumentali, di taratura e tempo, stesso operatore

RIPRODUCIBILITÀ

descrive invece la massima variabilità dovuta al variare dei fattori tempo, strumento, ambiente, taratura ed operatore (ISO 5725/1).



arpav

Servizio Suoli

PERCHÈ UN RING TEST?

Per la stima della riproducibilità di un metodo, qualora tutti i partecipanti utilizzino lo stesso metodo

Per la valutazione dell'accuratezza dei risultati prodotti dal laboratorio tramite confronto con i valori di riferimento (media o mediana di tutti i risultati)



REQUISITI DI UN RING TEST (VAM)

- I campioni sono distribuiti regolarmente ad un certo numero di laboratori partecipanti, che restituiscono i risultati al coordinatore entro un tempo prestabilito.
- I campioni distribuiti sono omogenei per garantire che le differenze fra i risultati dovute al campione sono minime.
- I livelli degli analiti misurati nei campioni sono realistici e rappresentano quelli normalmente misurati dai laboratori.

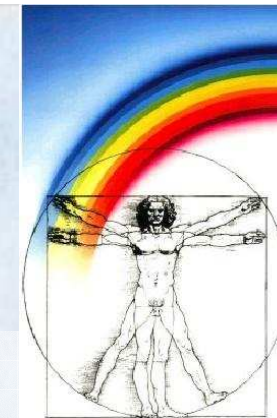


REQUISITI DI UN RING TEST (2)

- I campioni sono di matrice simile a quella routinariamente analizzata dalla maggior parte dei partecipanti
- I risultati di tutti i partecipanti sono elaborati statisticamente dal coordinatore, secondo criteri prestabiliti, e l'esito pubblicato in un report.
- I laboratori sono identificati solo da un codice numerico e il coordinatore non comunica a terzi informazioni riservate.



S.I.L.P.A. RING TEST TERRENI



- Inizio: 1994
- Campioni: suoli prelevati in diverse regioni
- Preparazione: laboratorio ARPA Faenza con attrezzatura per campioni omogenei
- Partecipanti: 12-15 laboratori pubblici e circa 10 privati, prevalentemente nord e centro Italia, dal 2008 Università-CNR
- Frequenza: 4 campioni ogni 4 mesi
- Periodo 1995-2010: 136 campioni



arpav

Servizio Suoli

SILPA-RING TEST TERRENI I PARAMETRI

- ph, calcare totale e attivo
- tessitura come % di argilla, limo e sabbia
- carbonio organico
- fosforo assimilabile
- potassio, magnesio e calcio scambiabile
- capacità di scambio cationico
- microelementi assimilabili
- metalli pesanti



RING TEST TERRENI

PH

Classe	N. casi	CV medio %
<7	25	5,75
7-7,5	15	4,09
7,5-8	64	3,15
>8	32	3,21
<i>C.V. minimo</i>		<i>1,24</i>
<i>C.V. massimo</i>		<i>12,12</i>
<i>Totale e media</i>	<i>136</i>	<i>3,74</i>



RING TEST TERRENI ARGILLA

Classe Argilla	N. casi	CV medio %
<100 g/kg	26	58,48
100-200	52	30,41
200-300	37	21,09
>300	21	20,06
<i>C.V. minimo</i>		<i>8,77</i>
<i>C.V. massimo</i>		<i>110,30</i>
<i>Totale e media</i>	<i>136</i>	<i>31,65</i>



RING TEST TERRENI CARBONATI TOTALI

Classe	N. casi	CV medio %
<50 g/kg	57	70,21
50-100	12	41,24
100-200	30	20,00
200-500	33	18,47
>500	4	26,73
<i>C.V. minimo</i>		<i>3,86</i>
<i>C.V. massimo</i>		<i>250,31</i>
<i>Totale e media</i>	<i>136</i>	<i>63,23</i>



RING TEST TERRENI CARBONIO ORGANICO

Classe	N. casi	CV medio %
<5 g/kg	9	59,29
5-10	42	27,77
10-15	52	22,98
15-20	17	19,72
>20	16	24,71
<i>C.V. minimo</i>		<i>4,89</i>
<i>C.V. massimo</i>		<i>113,98</i>
<i>Totale e media</i>	<i>136</i>	<i>26,66</i>



RING TEST TERRENI FOSFORO ASSIMILABILE

Classe	N. casi	CV medio %
<10 mg/kg	22	52,96
10-20	37	37,63
20-30	29	26,73
30-50	18	26,58
>50	30	28,40
<i>C.V. minimo</i>		<i>13,32</i>
<i>C.V. massimo</i>		<i>96,77</i>
<i>Totale e media</i>	<i>136</i>	<i>34,29</i>



RING TEST TERRENI POTASSIO SCAMBIABILE

Classe	N. casi	CV medio %
<100 mg/kg	20	37,66
100-200	53	25,56
200-300	34	26,70
300-400	13	23,77
>400	16	25,34
<i>C.V. minimo</i>		<i>10,90</i>
<i>C.V. massimo</i>		<i>59,01</i>
<i>Totale e media</i>	<i>136</i>	<i>27,43</i>



RING TEST TERRENI

CAPACITÀ DI SCAMBIO CATIONICO

Classe	N. casi	CV medio %
<10 cmol/kg	17	39,41
10-15	38	25,56
15-20	51	22,47
20-25	17	21,48
>25	13	20,61
<i>C.V. minimo</i>		<i>7,04</i>
<i>C.V. massimo</i>		<i>69,53</i>
<i>Totale e media</i>	<i>136</i>	<i>25,15</i>



RING TEST TERRENI

I RISULTATI 1994-2010

Parametro	Unità di misura	Media	<i>D.S.</i>	C.V. %
pH		7,51	<i>0,27</i>	3,74
Sabbia	g/kg	397	<i>82,1</i>	28,10
Limo	g/kg	391	<i>80,4</i>	21,82
Argilla	g/kg	193	<i>49,8</i>	31,65
Calcare totale	g/kg	126	<i>29,2</i>	63,23
Calcare attivo	g/kg	30,9	<i>10,1</i>	66,01



RING TEST TERRENI

I RISULTATI 1994-2010

Parametro	Unità di misura	Media	<i>D.S.</i>	C.V. %
Carbonio organico	g/kg	13,47	3,30	26,66
Azoto totale	g/kg	1,39	0,27	22,13
Fosforo assimilabile	mg/kg	37,4	11,6	34,29
Potassio scambiabile	mg/kg	238,9	61,4	27,43
Magnesio scambiabile	mg/kg	249,4	58,3	26,33
Calcio scambiabile	mg/kg	2932	694,3	24,57
C.S.C.	mg/kg	16,86	3,94	25,15



arpav

Servizio Suoli

RING TEST TERRENI

I RISULTATI 1994-2010

microelementi assimilabili

Parametro	Unità di misura	Media	<i>D.S.</i>	C.V. %
Ferro assimilabile	g/kg	47,99	<i>13,67</i>	31,35
Manganese assimilabile	g/kg	22,71	<i>7,37</i>	34,34
Rame assimilabile	mg/kg	15,49	<i>3,63</i>	26,75
Zinco assimilabile	mg/kg	4,54	<i>1,33</i>	36,88
Boro assimilabile	mg/kg	0,56	<i>0,28</i>	52,55



RING TEST TERRENI

I RISULTATI 1994-2010

metalli pesanti

Parametro	Unità di misura	Media	<i>D.S.</i>	C.V. %
Cadmio totale	g/kg	0,39	<i>0,28</i>	73,51
Cromo totale	g/kg	63,2	<i>24,48</i>	38,93
Mercurio totale	mg/kg	0,13	<i>0,08</i>	64,69
Nichel totale	mg/kg	52,5	<i>15,36</i>	33,01
Piombo totale	mg/kg	49,6	<i>18,66</i>	36,97
Rame totale	mg/kg	63,0	<i>13,68</i>	24,18
Zinco totale	mg/kg	86,9	<i>20,82</i>	23,79



CONCLUSIONI

- **pH:** minima variabilità (CV 3,7%)
- **Limo e azoto totale:** CV di poco >20%
- **Sabbia, Carbonio basi e CSC:** CV tra 25 e 30%
- **P assimilabile e argilla:** CV fra 30 e 35%
- **Calcare totale e attivo:** CV >60 %
- **Microelementi assimilabili:** CV tra 26 e 36%
- **Boro assimilabile:** CV=52%
- **Metalli in aqua regia:** CV tra 23 e 38%
- **Cadmio e mercurio in aqua regia:** CV tra 64 e 74%



arpav

Servizio Suoli

CONCLUSIONI (2)

- Ciascun laboratorio mantiene modifiche ai metodi ufficiali che amplificano le differenze
- Differenze di risultato indicano metodi poco dettagliati o di difficile applicazione
- Necessità di estendere la partecipazione ai ring-test ad un maggior numero di laboratori
- Opportunità di estendere il confronto a parametri ambientali (es.: metalli)

