



3a sessione test nitrati
3a sessione test nitrati
anno 2018

Organizzato da:
ARPAE Emilia-Romagna

*Autorizzato da: Dott.ssa Leonella Rossi
Direttore Laboratorio Multisito Arpae Emilia Romagna*

Indice

Premessa	4
1. Introduzione	6
1. Matrice	6
2. Preparazione della matrice	6
3. Verifica del contenuto di nitrati	6
4. Preparazione dei campioni incrementati	6
5. Conservazione dei campioni	7
6. Consegna dei test al corriere	7
7. Riservatezza dei laboratori	7
8. Dati preliminari	7
9. Ricevimento risultati ed informazioni dai laboratori	7
11. Valore assegnato della concentrazione	10
12. Verifica dell'omogeneità e stabilità	10
13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test	14
14. Risultati e livello di concentrazione	16
15. Statistica	17
16. Riferimenti	21

Tabelle

<i>Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati – Reg. UE 1258/2011</i>	5
<i>Tabella 2: alcuni aspetti del test</i>	5
<i>Tabella 3: laboratori partecipanti</i>	6
<i>Tabella 4: dati preliminari</i>	7
<i>Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori</i>	8
<i>Tabella 6: valore assegnato della concentrazione</i>	10
<i>Tabella 7: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità</i>	10
<i>Tabella 8: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità</i>	10
<i>Tabella 9: verifica stabilità A</i>	11
<i>Tabella 10: verifica stabilità B</i>	11
<i>Tabella 11: Errori grossolani</i>	11
<i>Tabella 12: risultati dai laboratori tal quali</i>	11
<i>Tabella 13: z-score</i>	13
<i>Tabella 14: valutazione complessiva del test</i>	14
<i>Tabella 15: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti</i>	15

Grafici

<i>Grafico 1: tempo, in ore per ricevere il test</i>	9
<i>Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni</i>	9
<i>Grafico 3: nitrati</i>	12
<i>Grafico 4: nitrati</i>	12
<i>Grafico 5: z score</i>	14
<i>Grafico 6: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione</i>	16
<i>Grafico 7: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti</i>	16

Premessa

A fronte di normative che stabiliscono limiti massimi del tenore di nitrati su lattughe ed altri ortaggi a foglia (vedi Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati – Reg. UE 1258/2011), e delle informazioni bibliografiche riguardo la tossicità cronica provocata da metaboliti di queste sostanze nell'organismo umano, e' di particolare interesse valutare il contenuto di nitrati su questi prodotti.

Da anni la sede secondaria di Ferrara del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna si è posta tra gli obiettivi istituzionali, di proporre, a strutture pubbliche e private, proficiency test (PT).

L'obiettivo principale dei PT è quello di fornire ai tecnici uno strumento di valutazione del loro operato, affinché l'attività di laboratorio condotta in routine offra nel tempo garanzia di qualità del dato analitico.

A tal proposito si evidenzia che ARPAE sta attuando il percorso per conseguire l'accreditamento degli organizzatori di circuiti di prove valutative interlaboratorio, nel rispetto della norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010, e nel breve periodo troverà compimento.

Nel rispetto della norma citata, la trattazione statistica dei dati dei partecipanti è stata condotta prevedendo il calcolo del valore assegnato applicando l'Algoritmo A, come descritto nell'ANNEX C della norma 13528:2015, e sono calcolate la media e la deviazione standard relativa robuste.

Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati - Reg. UE 1258/2011
«Sezione 1: Nitrato»

Prodotti alimentari ⁽¹⁾		Tenori massimi (mg NO ₃ /kg)	
1.1	Spinaci freschi (<i>Spinacia oleracea</i>) ⁽²⁾		3 500
1.2	Spinaci in conserva, surgelati o congelati		2 000
1.3	Lattuga fresca (<i>Lactuca sativa</i> L.) (coltivata in ambiente protetto e in campo aperto), esclusa la lattuga di cui al punto 1.4	Raccolta fra il 1° ottobre e il 31 marzo: lattuga in coltura protetta lattuga coltivata in campo aperto	5 000 4 000
		Raccolta fra il 1° aprile e il 30 settembre: lattuga in coltura protetta lattuga coltivata in campo aperto	4 000 3 000
1.4	Lattuga di tipo "Iceberg"	lattuga in coltura protetta lattuga coltivata in campo aperto	2 500 2 000
1.5	Rucola (<i>Eruca sativa</i> , <i>Diplotaxis</i> sp., <i>Brassica tenuifolia</i> , <i>Sisymbrium tenuifolium</i>)	Raccolta fra il 1° ottobre e il 31 marzo: Raccolta fra il 1° aprile e il 30 settembre:	7 000 6 000
1.6	Alimenti a base di cereali e altri alimenti destinati ai lattanti e ai bambini ⁽³⁾ ⁽⁴⁾		200*

Tabella 2: alcuni aspetti del test

Data di preparazione del test	28/08/2018
Data di consegna campioni al corriere	15/10/2018
Corriere utilizzato	Traser
Campioni (incrementati e bianco) confezionati con	ghiaccio secco
Numero campioni preparati	72
Numero campioni bianchi	--
Numero laboratori cui è stato inviato il test	37
Numero laboratori che hanno fornito le analisi	36 (pari a 97.3%)
Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test	Tabella 3: laboratori partecipanti
Matrice utilizzata	lattughe

1. Introduzione

La sede secondaria di Ferrara del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna ha preparato nel mese di agosto il terzo test sui nitrati dell'anno 2018. Il test è stato inviato a 37 laboratori di cui alla Tabella 3: laboratori partecipanti.

Tabella 3: laboratori partecipanti

ADESUD	EPTANORD
AGRIBIOECO	EUROFINS CHEMICAL CONTROL
AGRIPARADIGMA (RA)	EUROLAB
AGRIPARADIGMA (SR)	EUROQUALITYLAB
AGROBIOLAB	FRUTTAGE
AGROLAB ITALIA	GREIT
ALPHAECOLOGIA	LA LINEA VERDE
ARACE LABORATORI	LABCAM
BONASSISA	LABORATORI DR GIUSTO
BONDUELLE	MARINO
BUCCIARELLI LABORATORIO	PH
CADIRLAB	REGIONE SICILIA
CHELAB TV	SAMER
CHEMISERVICE	SIALAB ex CEFIT
CHEMSERVICE	SICURAL
CHIBILAB	SYNLAB
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOF-LAB	VASSANELLI LAB
D'ANIELLO	WATER & LIFE
ECOCONTROLSUD	

Scopo del test è quello di verificare l'applicabilità in routine delle metodiche analitiche adottate dai laboratori nelle loro attività.

1. Matrice

La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: lattughe. Il prodotto, d'origine italiana, è stato acquistato da un fornitore della provincia di Ferrara.

2. Preparazione della matrice

Utilizzando il Mod. 2 dell I40401/PT "Preparazione matrice nitrati" è stata definita la massa di prodotto omogeneizzato necessario per confezionare gli oggetti, pari a 4 kg di purea.

3. Verifica del contenuto di nitrati

Dall'intera quantità di prodotto, di cui al punto precedente, sono stati prelevati alcuni campioni elementari, sui quali è stata verificato il contenuto di nitrati. La concentrazione, in mg/kg di NO_3 , riscontrata all'analisi (media di 20 campioni) è pari a: 610 mg/kg di NO_3 .

4. Preparazione dei campioni incrementati

Le lattughe, disponendo di un contenuto di nitrati sufficiente per il test, non sono state addizionate di una soluzione salina di sodio nitrato.

La matrice, addizionata di borace, quale conservante, in ragione del 5% in peso, agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea, è stata successivamente suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT NITRATI CAMPIONE TAL QUALE, matrice LATTUGHE, codice 3S18

5. Conservazione dei campioni

Prima di effettuare la spedizione i campioni sono stati congelati e conservati in freezer, ad una temperatura di $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$, almeno per una notte. Il controllo della temperatura avviene attraverso un sistema a rete di data logger, tarato e gestito nell'ambito del SGQ di ARPAE, secondo le istruzioni operative I50602/LM "Taratura e utilizzo di strumenti di misura per la temperatura" e I50604/FE "Data logger per i frigoriferi e i congelatori: scarico dei dati".

6. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione del 3° test, è avvenuta in data 15/10/2018. Durante il trasporto, i campioni test sono stati conservati con ghiaccio secco.

7. Riservatezza dei laboratori

I laboratori vengono identificati solo ed esclusivamente tramite un codice numerico.

I codici vengono attribuiti con un criterio casuale e consegnati al partecipante tramite e-mail.

Nel caso in cui i risultati di un partecipante debbano essere comunicati a terzi, ciò avviene solo previa conoscenza e autorizzazione scritta del partecipante stesso.

Detta autorizzazione non è prevista nei casi in cui la richiesta provenga da organismi preposti dalla legge, tuttavia l'organizzatore è tenuto a darne comunicazione scritta al partecipante.

8. Dati preliminari

Nella seguente tabella vengono riportati i dati preliminari del test: l'incremento teorico se effettuato, la concentrazione media rilevata dai laboratori M_{Lab} , il valore minimo rilevato dai laboratori vm_{Lab} , il valore massimo rilevato dai laboratori VM_{Lab} , e la concentrazione media rilevata da ARPAE M_{ARPAE} .

Tabella 4: dati preliminari

Descrizione	i.t.	M_{Lab}	vm_{Lab}	VM_{Lab}	M_{arpae}	Camp. Inviati	Risultati pervenuti	
parametri	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	n	n	%
Nitrati	--	733	630	847	530	37	36	97.3

I dati considerati sono i dati tal quali ricevuti dai laboratori senza eliminazione di eventuali valori anomali grossolani ovvi.

9. Ricevimento risultati ed informazioni dai laboratori

In conformità al punto 4.6.1.2 della norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 è stata individuata una data univoca per la consegna dei risultati. Per il 3S18 Nitrati è stata individuata come dead line il 12/11/2018 ore 14.00.

In data 06/12/2018 è stata inviata ai partecipanti il riassunto dei risultati preliminari così come raccolti in Tabella 12, per valutare il corretto flusso delle informazioni dai partecipanti all'ente organizzatore.

Come stabilito I40441/PT "Schemi Fitofarmaci e Nitrati: Piano statistico prove valutative interlaboratorio", tali dati sono stati inseriti direttamente dai partecipanti utilizzando Fogli di Google appositamente predisposti per ogni partecipante in base al proprio codice identificativo. Al momento della dead line viene tolta la condivisione e la possibilità di modifica. Analogamente, viene inserito direttamente dai partecipanti, lo stato dei campioni all'arrivo. Tale informazione è riassumibile nella Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori.

Nel Grafico 1: tempo, in ore per ricevere il test e nel Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni il dettaglio di quanto indicato in tabella.

Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			TEMPO PER IL TRASPORTO (IN ORE)		
	<i>n°</i>	<i>%</i>	<i>ore</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
Campioni inviati	37				
			< 24	10	27
ottimo	32	87	24	19	52
buono	3	8	48	6	16
scarso	0		72	0	0
Dato non fornito	2	5	> 72	0	0
			Dato non fornito	2	5
Moduli	37	100	Risultati	37	100

Legenda:

- Invio campioni al Laboratorio

- ✓ *n°* = numero di laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato
- ✓ *%* = numero di laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati
- ✓ stato all'arrivo = condizioni di conservazione del campione all'arrivo
ottimo: congelato in presenza di ghiaccio secco
buono: senza ghiaccio secco, ma in buone condizioni
scarso: scongelato

- Tempo per il trasporto

- ✓ *ore* = numero di ore impiegate per consegnare i campioni presso i laboratori.
- ✓ *n°* = numero dei laboratori che hanno ricevuto il test nelle ore indicate
- ✓ *%* = numero dei laboratori che hanno ricevuto il test nelle ore indicate, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati.

Grafico 1: tempo, in ore per ricevere il test

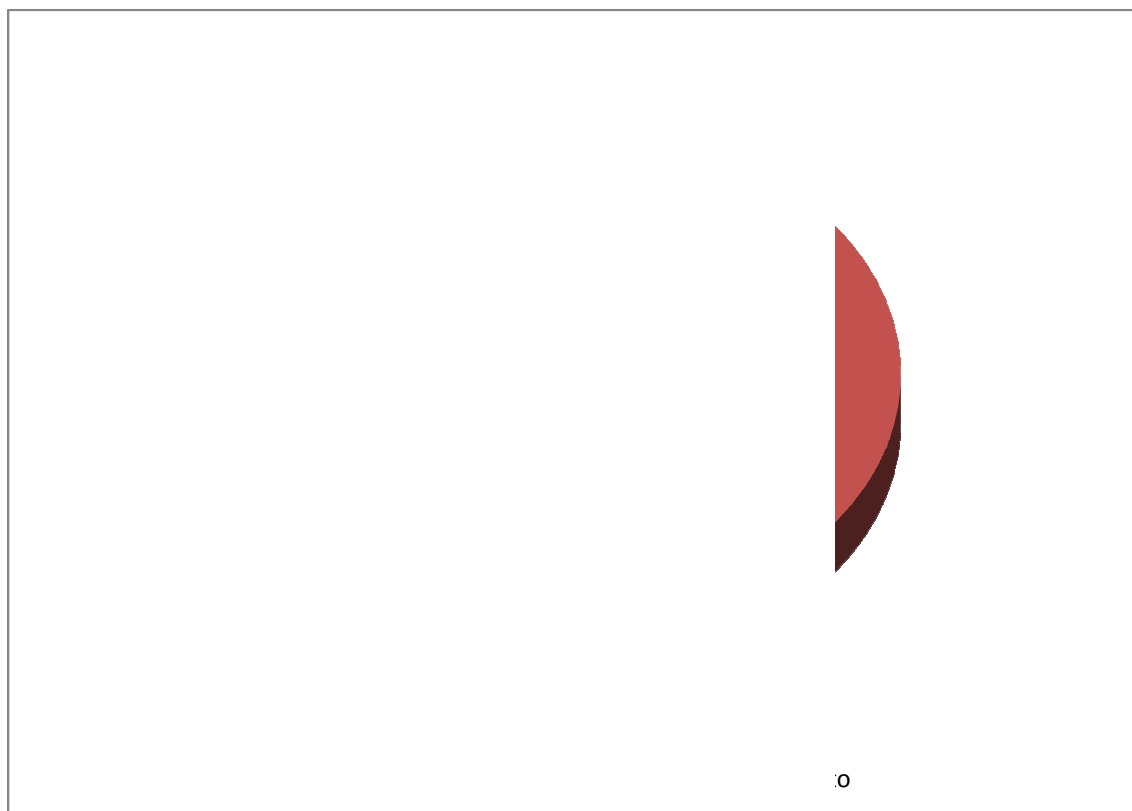
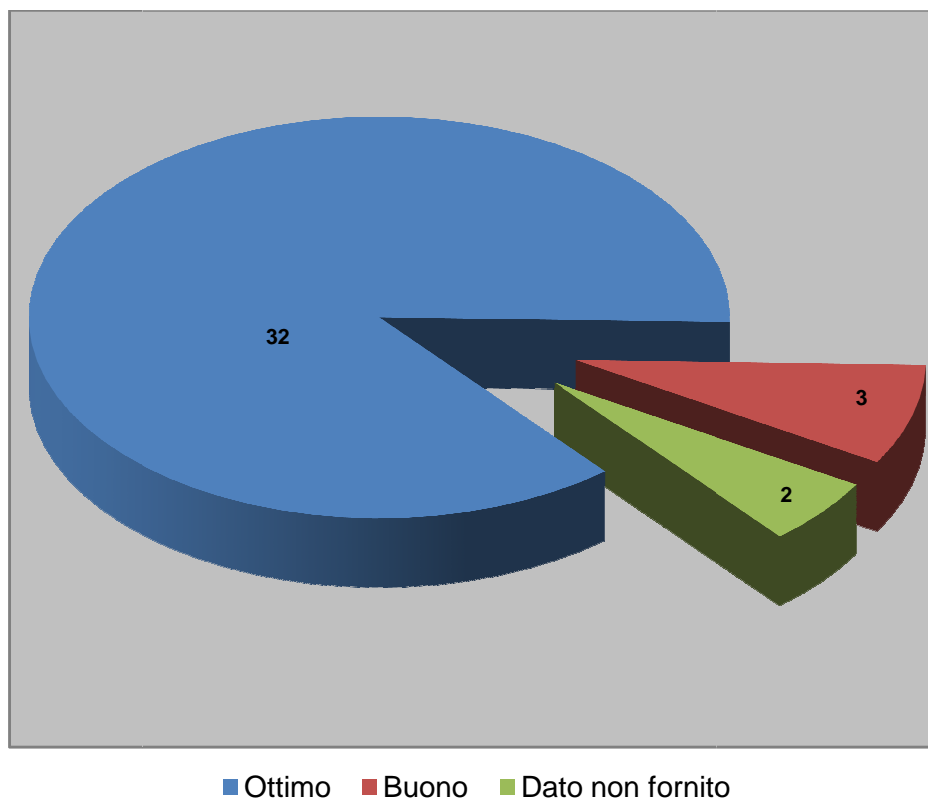


Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni



11. Valore assegnato della concentrazione

La media robusta dei valori inoltrati dai laboratori, con la sola esclusione di quelli ritenuti anomali grossolani costituisce il valore assegnato della concentrazione (vedi Tabella 6: valore assegnato della concentrazione).

Tabella 6: valore assegnato della concentrazione

Parametro	Unità di misura	Valore assegnato
Nitrati	mg/kg NO ₃	733

12. Verifica dell'omogeneità e stabilità

Precedentemente alla spedizione, è stata verificata l'omogeneità dei campioni oggetto del test.

Su 10 oggetti, scelti a caso sulla globalità, e' stata eseguita, in doppio, l'analisi utilizzando metodi e procedure accreditati 17025:2008. Tali dati vengono raccolti nell'elenco dei metodi/procedure di prova che costituisce parte integrante del sistema di qualità del laboratorio.

Ai risultati ottenuti vengono applicati i test statistici previsti dalla Norma ISO 13528:2015, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle seguenti tabelle 7 e 8.

Sono state altresì condotte prove riguardanti la verifica della stabilità dei campioni. I risultati ottenuti applicando i test statistici previsti dalla Norma ISO 13528:2015, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle seguenti tabelle 9 e 10.

I metodi/procedure di prova utilizzati sono raccolti nell'elenco dei metodi/procedure di prova che costituisce parte integrante del sistema di qualità del laboratorio.

Tabella 7: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità

Descrizione parametro	Nitrati mg/kg NO ₃
Media (M _{arpae})	530
Mediana (m _{arpae})	533
num. misure (n)	20
gradi di libertà (gdl)	19
valore minimo (vm _{arpae})	416
valore massimo (VM _{arpae})	567
ds _{arpae}	34.0
dev. std. media (Sm _{arpae})	7.59
Varianza	1153
Precisione (P _{arpae})	33.96
Limite fiduciale L.F. _{arpae}	14.9
M _{arpae} + L.F. _{arpae}	545
M _{arpae} - L.F. _{arpae}	515

Tabella 8: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Nitrati
c	4088
Ss ²	51.5
Ss ² <c	Pass

Tabella 9: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	M2-M1	σ	Giudizio
nitrati	568	522	545	600	422	511	34	183	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 2 = trascorsi 2 giorni di parziale scongelamento dal giorno 1

Tabella 10: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 5	giorno 2 2a analisi campione 6	MEDIA 2	M2-M1	σ	Giudizio
nitrati	568	522	545	489	504	497	49	183	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 2 = trascorsi 10 gg dal ricevimento dell'ultimo risultato

Tabella 11: Errori grossolani

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani

Tabella 12: risultati dai laboratori tal quali

codice Laboratorio	Nitrati mg/kg NO ₃	Statistica		
		Parametri		Valori
51	634	Media Robusta	X* _{Lab}	733
53	760	mediana	m _{Lab}	729
64	760			
76	740	num.misure	n	36
90	744			
93	696			
100	752	gradi libertà (n-1)	gdl	35
125	630			
127	772			
153	709	n° lab. con nr		0
164	722			
201	794	n° lab. con nd		0
205	726			
275	688	Valore minimo	vm	630
277	700			
299	767	Valore massimo	VM	847
306	744			
313	750	Dev. Standard robusta	S*	41.2
395	815			
415	707	Dev. Standard 25%		183.2
420	725			
462	779	Dev. standard	ds	45.6
528	782.1			
531	728	Dev. standard media	Sm	7.6
577	847			
585	700	Varianza	V	2083
587	770			
593	657	Accuratezza (it)	Acc.it	733
603	735.7			
626	765	Precisione	P	45.6
640	705			
658	710			
661	725			
695	730			
758	695			
797	696			

Grafico 3: nitrati

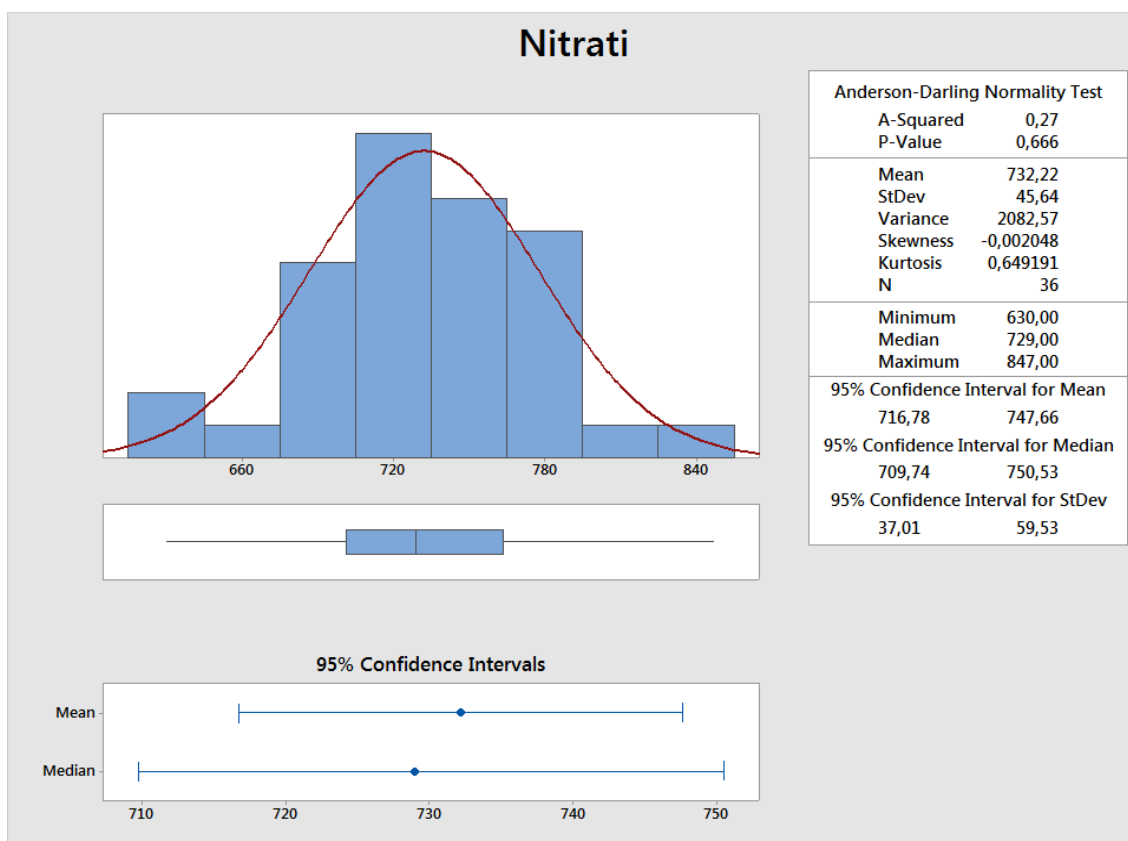


Grafico 4: nitrati

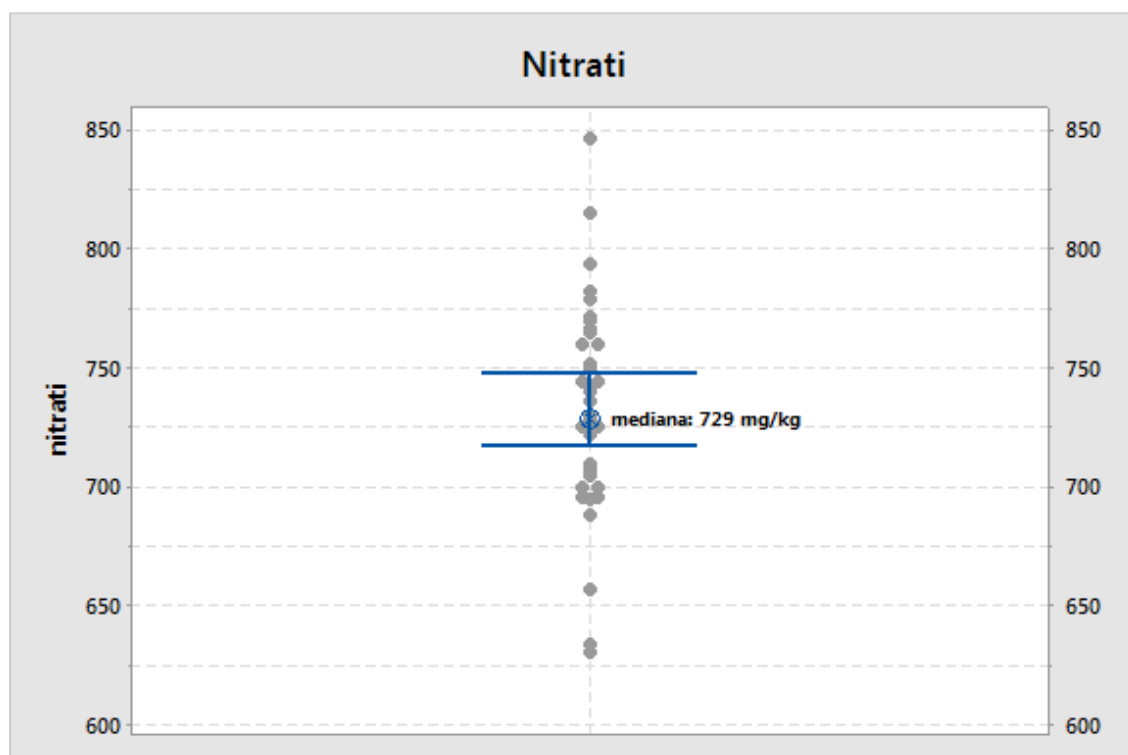


Tabella 13: z-score

laboratorio	tenore in nitrati	z-score	Valutazione
51	634	-0.54	Soddisf
53	760	0.15	Soddisf
64	760	0.15	Soddisf
76	740	0.04	Soddisf
90	744	0.06	Soddisf
93	696	-0.20	Soddisf
100	752	0.11	Soddisf
125	630	-0.56	Soddisf
127	772	0.21	Soddisf
153	709	-0.13	Soddisf
164	722	-0.06	Soddisf
201	794	0.33	Soddisf
205	726	-0.04	Soddisf
275	688	-0.24	Soddisf
277	700	-0.18	Soddisf
299	767	0.19	Soddisf
306	744	0.06	Soddisf
313	750	0.09	Soddisf
395	815	0.45	Soddisf
415	707	-0.14	Soddisf
420	725	-0.04	Soddisf
462	779	0.25	Soddisf
528	782.1	0.27	Soddisf
531	728	-0.03	Soddisf
577	847	0.62	Soddisf
585	700	-0.18	Soddisf
587	770	0.20	Soddisf
593	657	-0.41	Soddisf
603	735.7	0.02	Soddisf
626	765	0.18	Soddisf
640	705	-0.15	Soddisf
658	710	-0.12	Soddisf
661	725	-0.04	Soddisf
695	730	-0.01	Soddisf
758	695	-0.21	Soddisf
797	696	-0.20	Soddisf

Grafico 5: z score

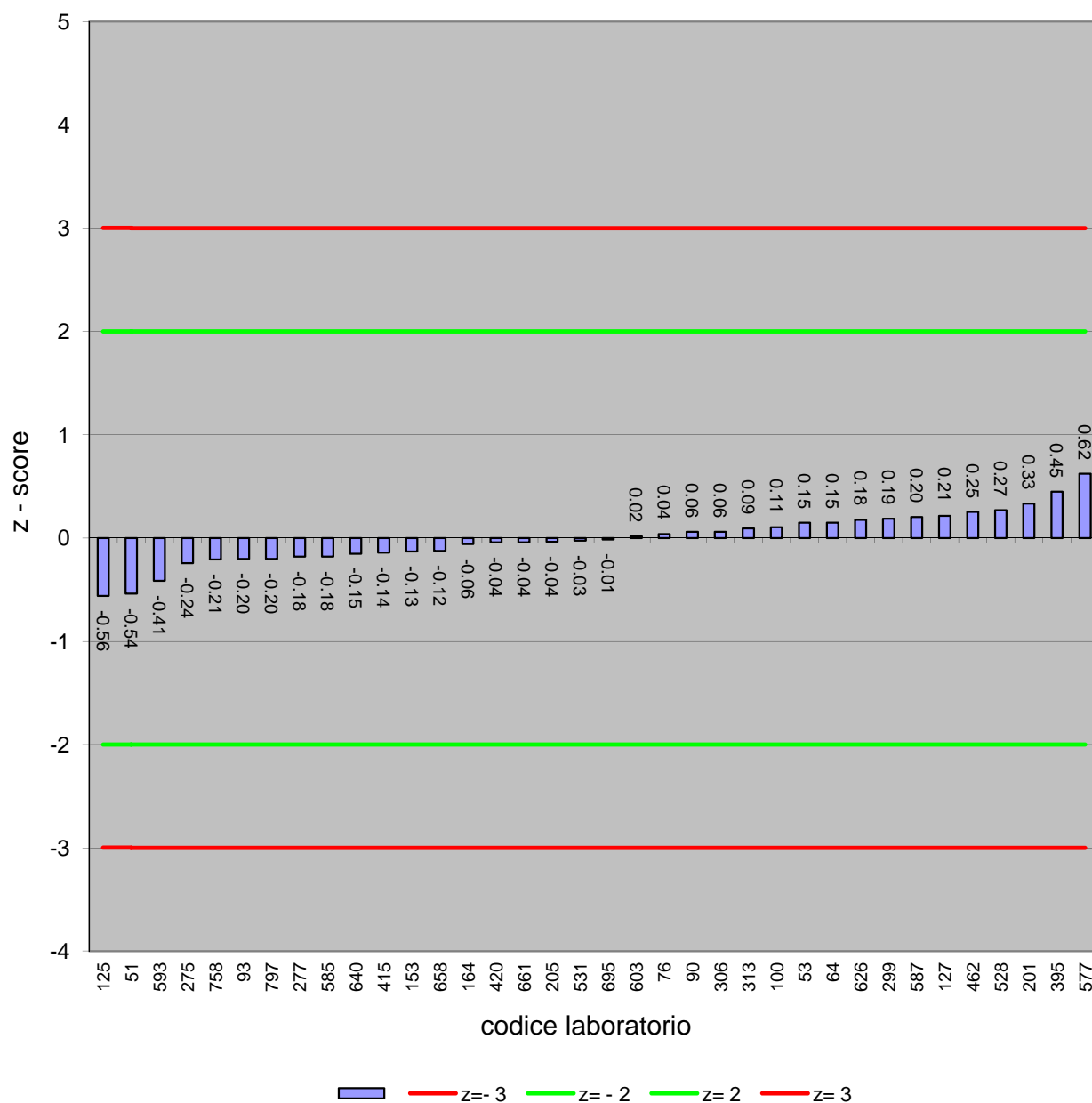


Tabella 14: valutazione complessiva del test

Riassunto dei giudizi	z-score	
	n° Laboratori	% lab
Soddisfacente	36	100
Non soddisfacente	0	0
Totale laboratori	36	100,0

13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test

A partire dal 1997, riportiamo il riassunto dei valori veri assegnati, dei prodotti utilizzati nel test, del numero dei laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti:

Tabella 15: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti

codice	matrice	conc	Lab partecipanti	Lab con z-score sodd.	
Test	tipo	mg/kg NO3	n°	n°	%
set-97		1214	18	12	67
1TNO3-1998	actinidia	2319	22	17	77
2TNO3-1998	pomodoro	1040	25	19	76
3TNO3-1998	pera	944	27	21	78
1TNO3-1999	actinidia	1794	28	23	82
2TNO3-1999	zucchino	471	28	24	86
3TNO3-1999	pera	791	30	23	77
1TNO3-2000	pomodoro	323	33	29	88
2TNO3-2000	fragola	1763	31	28	90
3TNO3-2000	mela	1469	33	27	82
1TNO3-2001	actinidia	2417	38	29	76
2TNO3-2001	fragola	1788	35	25	71
3TNO3-2001	uva	500	33	26	79
1TNO3-2002	mela	1200	48	36	75
2TNO3-2002	fragola	681	40	29	73
3TNO3-2002	albicocca	808	40	32	80
1S – 03	actinidia	1013	46	35	76
2S – 03	pomodoro	705	46	26	62
3S – 03	pera	649	37	23	62
1S – 04	lattuga	827	46	36	86
1S – 05	lattuga	1828	46	24	65
2S – 05	lattuga	354	44	28	64
3S – 05	radicchio	324	45	36	80
1S – 06	rucola	1930	39	28	72
2S – 06	radicchio	375	42	33	79
1S – 07	rucola	3977	42	38	91
2S – 07	lattuga (i)	642	45	45	100
1S – 08	lattuga	929	40	32	80
2S – 08	lattuga	966	40	35	88
1S – 09	rucola	1727	44	30	68
2S - 09	prezzemolo	567	44	39	88.6
1S – 13	lattuga	2562	35	35	100
2S - 13	cavolo cappuccio	879	35	34	97.1
3S - 13	sedano	584	33	31	93.9
1S -14	lattuga	639	40	39	97.5
2S -14	radicchio	835	36	33	92.0
3S -14	lattuga	509	38	33	86.8
1S -15	lattuga	226	38	31	81.6
2S -15	lattuga	751	38	33	86.8
3S -15	lattuga	615	38	34	89.5
1S-16	lattuga	658	39	35	89,7
2S-16	lattuga	853	40	37	92,5
3S-16	lattuga	545	39	35	92,1
1S-17	lattuga	454	35	35	100
2S-17	spinaci	195	34	34	100
3S-17	lattuga	1982	39	36	97.3
1S-18	spinaci	867	35	35	100
2S-18	lattuga	1073	35	34	97.1
3S-18	lattuga	733	36	36	100

(i): con adeguamento dei risultati per effetto della differenza fra il valore riscontrato all'analisi per la verifica dell'omogeneità ed il valore assegnato della concentrazione

14. Risultati e livello di concentrazione

Nel Grafico 6 è riportato l'andamento della percentuale di laboratori con risultati soddisfacenti, in funzione del livello di concentrazione di nitrati espresso come mg/kg di NO_3 . La retta, in rosso, ne indica la tendenza.

Grafico 6: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione

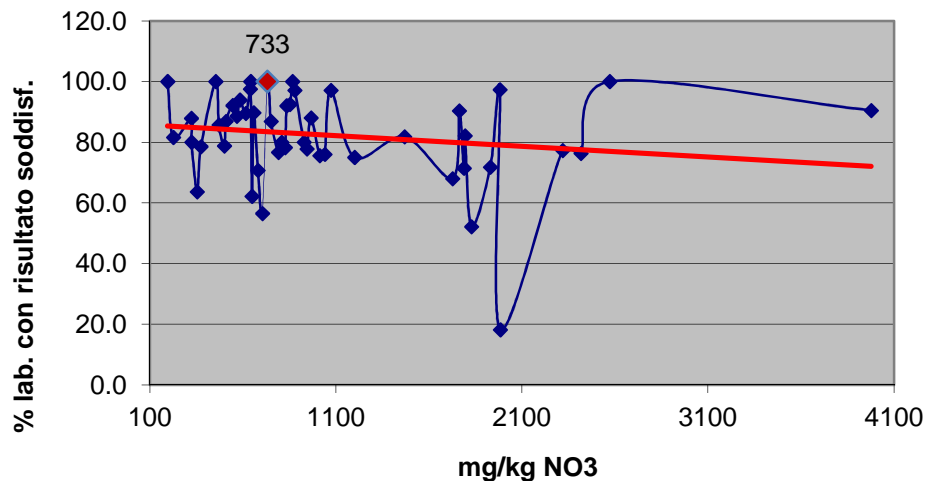
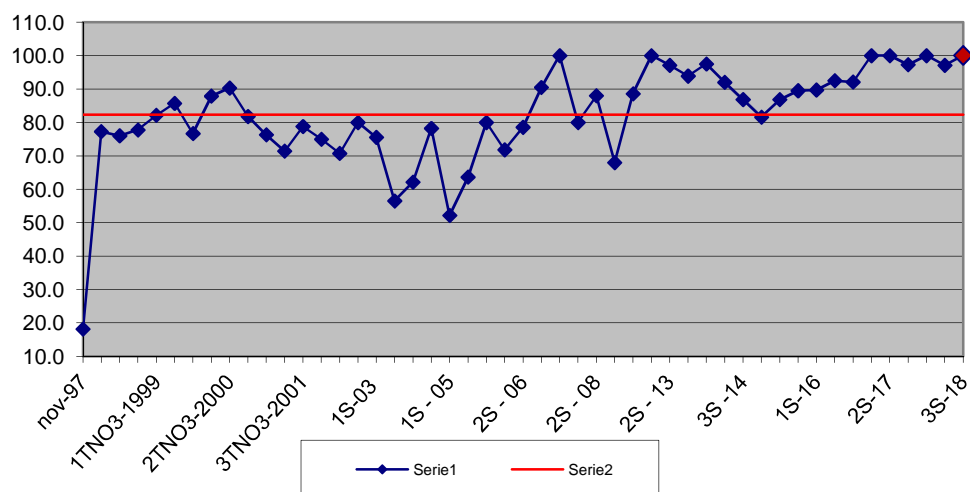


Grafico 7: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti

z-score nel tempo



15. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

Una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata, a cui corrisponde un Limite di Quantificazione del partecipante minore del valore assegnato, viene considerata NR (Non Rilevata) e corrisponde ad uno z-score pari a 5.

Una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata a cui corrisponde un LOQ maggiore del valore assegnato viene considerata ND (Non Determinata) e non corrisponde ad alcun z-score.

Una sostanza attiva presente nel test e non analizzata viene considerata ND e non corrisponde ad alcun z-score.

Una sostanza attiva non presente nel test, ma rilevata, comporta un errore per cui verrà attribuito al laboratorio uno z-score pari a 5.

Verifica omogeneità e stabilità

Il controllo dell'omogeneità e della stabilità dei campioni viene attuato in accordo alle indicazioni delle norme UNI CEI EN ISO 17034:2017 *"Requisiti generali per la competenza dei produttori di materiali di riferimento"*, ISO Guide 35:2017 *"Reference materials -- Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability"* (sostituisce la ISO Guide 35:2006. Reference materials — General and statistical principles for certification (ISO/D Guide 35:2015. Reference materials -- Guidance for the characterization and the assessment of the homogeneity and stability of the material)), e alla norma ISO 13528:2015: *"Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"*.

Omogeneità:

La valutazione statistica è condotta in accordo al documento "Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006, International Armonized Protocol for Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, Prepared for publication by MICHAEL THOMPSON, STEPHEN L. R. ELLISON AND ROGER WOOD".

Il criterio di accettabilità affinché i campioni del PT siano sufficientemente omogenei è che la varianza fra i campioni non sia maggiore della varianza all'interno del singolo campione.

Per cui:

$$Ss^2 < c \quad (1)$$

dove c:

$$c = F_1 \sigma_{all}^2 + F_2 S_{an}^2 \quad (2)$$

con:

Ss= scarto tipo fra i campioni

F_1 = 1,88 per 10 campioni (vedi tabella B.1 Annex B.2.2 ISO 13528:2015).

F_2 = 1,01 per 10 campioni (vedi tabella B.1 Annex B.2.2 ISO 13528:2015).

σ_{all}^2 = 0,3 x FFP-RSD (fit for purpose relative standard deviation) (vedi tabella Annex B.2.2 ISO 13528:2015).

FFP-RSD= 0,25 x valore medio dell'omogeneità di ogni sostanza attiva presente nel PT

S_{an} = scarto tipo ottenuta in fase di analisi.

La verifica della relazione (1) attesta che la varianza fra tutte le aliquote degli oggetti (campioni test) non è più alta della varianza all'interno della singola aliquote dei medesimi. In questo caso la popolazione, costituita dalla totalità degli oggetti, risulta sufficientemente omogenea.

Stabilità:

La valutazione statistica è condotta in accordo al documento ISO 13528:2015, Annex B.

Giorno 1: al momento della spedizione degli oggetti (campioni)

Giorno 2: 48 ore dopo la spedizione degli oggetti e con l'aliquota mantenuta a temperatura refrigerata.

Giorno 3: al momento del ricevimento dell'ultimo report di risultati dai partecipanti; l'aliquota mantenuta congelata.

Una sostanza attiva può essere considerata adeguatamente stabile se:

$$|x_i - y_i| \leq 0,3 \times \sigma$$

dove

x_i = il valore medio del primo test di stabilità.

y_i = il valore medio dell'ultimo test di stabilità.

σ = deviazione standard usata nella valutazione del PT pari al 25% del valore assegnato

0,3: valore ricavato dall'Annex E.2 della ISO 13528:2015.

Valore assegnato

Data la tipologia di oggetti da valutare, è ritenuto adeguato l'approccio statistico dell'Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2015

Alla popolazione di dati dei partecipanti ottenuta per ogni sostanza attiva presente nel PT si applicano le seguenti regole:

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13528:2005, attraverso l'algoritmo A, corrispondente alla media robusta;
- calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrispondente al 25% della media robusta, così come riportato nell'articolo del *"Journal of Agricultural and Food Chemistry"*, 2011, 59(14), 7609-7619.

z-score

Viene calcolato il parametro z-score attraverso la relazione matematica:

$$Z = \frac{x_i - X}{\sigma}$$

dove:

- x_i : costituisce il valore riscontrato dal laboratorio per ciascun sostanza attiva
- X : rappresenta il valore di concentrazione assegnato ossia la migliore stima del valore vero dell'analita
- σ rappresenta la deviazione standard:

Lo z-score viene interpretato come segue:

$ z \leq 2$	soddisfacente
$2 < z < 3$	discutibile
$ z \geq 3$	insoddisfacente

Combinazione z-score

Avviene con AZ^2

$$AZ^2 = \frac{\sum_{i=1}^n Z_i^2}{n}$$

AZ^2 viene interpretato come segue:

$ AZ^2 \leq 2$	soddisfacente
$2 < AZ^2 < 3$	discutibile
$ AZ^2 \geq 3$	insoddisfacente

Definizioni

Media (M): media aritmetica di una serie di n valori (x_i) e viene calcolata sommando tutti i dati ottenuti e dividendo per il numero degli stessi.

$$M = \frac{\sum x_i}{n}$$

Valore minimo (vm): numero più piccolo della serie di valori presentata dai laboratori.

Valore Massimo (VM): numero piu' grande della serie di valori presentata dai laboratori.

Scarto: differenza fra ciascun risultato del laboratorio ed il valore vero assegnato.

Scarto quadratico medio o scarto tipo o deviazione standard (ds): misura della dispersione di una serie di osservazioni. Si calcola dalla seguente relazione:

$$ds = \sqrt{\frac{\sum (xi - M)^2}{n - 1}}$$

Deviazione standard media (S.m.): deviazione standard diviso la radice quadrata delle n misure.

Varianza (V): quadrato dello scarto quadratico medio.

Coefficiente di variazione: rappresentazione percentuale della varianza rispetto alla deviazione standard

Accuratezza (Acc.): grado di concordanza fra il valore medio e il valore vero.

Precisione (P): rappresenta l'accordo di una serie di risultati fra loro; solitamente viene espressa in termini di deviazione dei risultati dalla loro media aritmetica.

Anderson Darling A²: Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione. Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale.

Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

A ²	0.631	0.752	0.873	1.035
p-Value	0.1	0.05	0.025	0.01

Per le distribuzioni normali e logonormali, la statistica di prova A2 viene calcolata da

Definizione operativa della statistica test di Anderson-Darling:

$$A^2 = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(2i-1) \ln[F(x_i, \theta)] + (2n+1-2i) \ln[1-F(x_i, \theta)]]$$

Lunghezza campione → n
 Valore della distribuzione teorica calcolato in corrispondenza dell' i -esimo valore campionario → $F(x_i, \theta)$
 Indice del campione ordinato → i

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

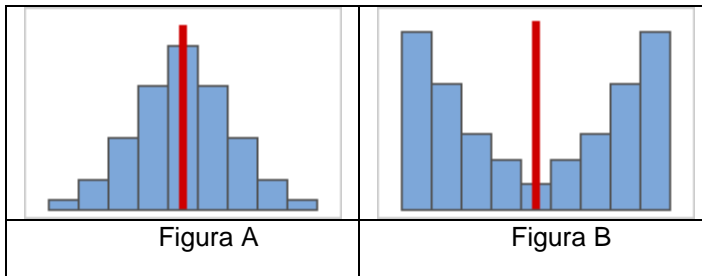
$F(x)$ rappresenta una funzione di ripartizione che restituisce la probabilità cumulativa associata alla funzione.

i rappresenta l' i -esimo campione

<http://www.statisticshowto.com/anderson-darling-test/>

P-Value: il p-value è un parametro in grado di discriminare fra l'ipotesi di distribuzione normale e l'ipotesi di distribuzione non normale. Se il p-value è >0.05 si accetta l'ipotesi di distribuzione normale. Se il p-value è <0.05 si rifiuta l'ipotesi di distribuzione normale, cioè la distribuzione è non normale.

Skewness: L'asimmetria è la misura in cui i dati non sono simmetrici. Se il valore di skewness è 0, positivo o negativo rivela informazioni sulla forma dei dati.



Fonte: MINITAB 17 (016/FE)

Distribuzioni simmetriche

Quando i dati diventano più simmetrici, il loro valore di asimmetria si avvicina a zero. La figura A mostra i dati normalmente distribuiti, che per definizione presentano una relativamente piccola asimmetria. Tracciando una linea al centro di questo istogramma di dati normali è facile vedere che i due lati si rispecchiano l'un l'altro. Ma la mancanza di asimmetria da sola non implica la normalità. La figura B mostra una distribuzione in cui i due lati si rispecchiano ancora l'uno con l'altro, sebbene i dati siano lontani dal solito distribuiti.

Kurtosi: è una misura dell'allontanamento dalla normalità distributiva, rispetto alla quale si può verificare un maggiore appiattimento, distribuzione platycurtica, o un maggiore allungamento, distribuzione leptocurtica. Il valore dell'indice che corrisponde alla distribuzione gaussiana è "0": un valore minore di 0 indica distribuzione platycurtica, mentre un valore maggiore di 0 indica distribuzione leptocurtica. La Kurtosis indica come il picco e le code di una distribuzione differiscono dalla distribuzione normale. La Kurtosis può aiutare a capire inizialmente le caratteristiche generali sulla distribuzione dei dati.

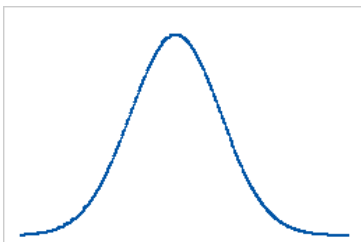


figura A
Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

I dati che seguono una distribuzione normale hanno perfettamente un valore di Kurtosis pari a 0. I dati normalmente distribuiti stabiliscono la linea di base per la Kurtosis. La Kurtosis del campione che devia significativamente da 0 può indicare che i dati non sono distribuiti normalmente.

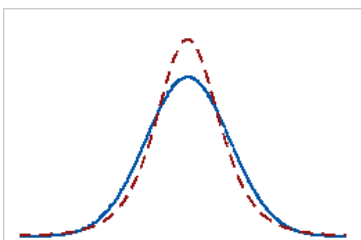


figura B
Kurtosis positiva (figura B)

Una distribuzione con un valore di Kurtosis positiva indica che la distribuzione ha code più pesanti e un picco più acuto rispetto alla distribuzione normale. Ad esempio, i dati che seguono alla distribuzione hanno un valore di Kurtosis positiva. La linea continua mostra la distribuzione normale e la linea tratteggiata mostra una distribuzione con un valore di Kurtosis positiva.

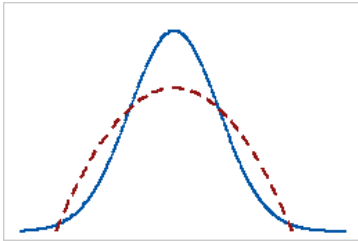


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

Una distribuzione con un valore di Kurtosis negativo indica che la distribuzione ha code più chiare e un picco più piatto rispetto alla distribuzione normale. La linea continua mostra la distribuzione normale e la linea tratteggiata mostra una distribuzione con un valore di kurtosis negativo.

16. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
- I50471/FE Linea guida per l'utilizzo del programma MINITAB 17 per elaborazioni previste nella validazione delle procedure o metodi di prova
- Journal of Agricultural and Food Chemistry", 2011, 59(14), 7609-7619.

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

- per la parte preparativa: A. Carioli (*firmato*); A. Tieghi (*firmato*).
- per la parte analitica: D. Verna (*firmato*); C. Zigola (*firmato*).
- per la parte organizzativa, elaborazione statistica e stesura: M. Morelli (*firmato*); A. Carioli (*firmato*); A. Tieghi (*firmato*).