



2a sessione test prodotti fitosanitari anno 2018

Organizzato da:
ARPAE Emilia Romagna

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

Indice

Premessa	5
1. Riservatezza dei laboratori.....	7
2. Matrice	7
3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari	7
4. Preparazione della matrice	7
5. Preparazione del bianco e relativo codice	8
6. Preparazione degli standard	8
7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato	8
8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice.....	8
9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati	8
10. Consegna dei test al corriere	8
11. Elenco delle sostanze attive e valore assegnato della concentrazione	9
12. Ricevimento dei risultati	9
13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità	10
14. Valori errori grossolani	13
15. Errori Quali-Quantitativi	36
16. Confronto con altri test	36
17. Statistica	39
18. Riferimenti	44

Tabelle

Tabella 1: aspetti generali	6
Tabella 2: elenco dei laboratori	7
Tabella 3: valore assegnato della concentrazione	9
Tabella 4: verifica omogeneità	10
Tabella 5: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	10
Tabella 6: verifica stabilità A.....	11
Tabella 7: verifica stabilità B.....	11
Tabella 8: risultati dai laboratori.....	12
Tabella 9: valori errori grossolani.....	13
Tabella 10: statistica risultati ricevuti dai laboratori.....	13
Tabella 11: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani	14
Tabella 12: risultati ametocradin	15
Tabella 13: risultati clomazone.....	18
Tabella 14: risultati diniconazolo.....	21
Tabella 15: risultati fluquinconazolo	24
Tabella 16: risultati tetraconazolo.....	27
Tabella 17: risultati tolclofos metile	30
Tabella 18: rappresentazione risultati attraverso z-score	33
Tabella 19: riassunto giudizi.....	33
Tabella 20: AZ^2	34
Tabella 21: confronto parametri comuni.....	36
Tabella 22: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati	36
Tabella 23: dettaglio risultati SSZ e AZ^2	37

Grafici

Grafico 1: confronto medie e incremento teorico	9
Grafico 2: ametocradin	16
Grafico 3: ametocradin	16
Grafico 4: ametocradin - z-score	17
Grafico 5: clomazone	19
Grafico 6: clomazone	19
Grafico 7: clomazone - z-score	20
Grafico 8: diniconazolo	22
Grafico 9: diniconazolo	22
Grafico 10: diniconazolo – z-score	23
Grafico 11: fluquinconazolo	25
Grafico 12: fluquinconazolo	25
Grafico 13: fluquinconazolo - z-score	26
Grafico 14: tetraconazolo	28
Grafico 15: tetraconazolo	28
Grafico 16: tetraconazolo - z-score	29
Grafico 17: tolclofos metile	31
Grafico 18: tolclofos metile	31
Grafico 19: tolclofos metile - z-score	32
Grafico 20: AZ2	35
Grafico 21: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	38

Premessa

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.

In relazione alle richieste della Comunità Europea di realizzare piani di controllo coordinati, nel rispetto delle norme in vigore e delle definizioni legali di residuo, viene periodicamente aggiornata la lista delle sostanze attive di interesse.

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, che 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.

In base a tale trattamento viene espressa la valutazione complessiva sull'esito del test attraverso AZ^2 , la media dei quadrati degli z-scores. Viene altresì demandata ad ogni laboratorio l'analisi delle cause che hanno portato ad ogni singolo z-score, quale strumento di verifica oggettiva del lavoro svolto.

Tabella 1: aspetti generali

<i>Data di preparazione del test</i>	29/03/2018
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	25/06/2018
<i>Corriere utilizzato.</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	80
<i>Numero campioni bianchi</i>	80
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	46
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	45 (97.8%)
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	zucche
<i>Numero dei sostanze attive nel test</i>	6
<i>Descrizione sostanze attive</i>	ametocradin, clomazone, diniconazolo, fluquinconazolo, tetraconazolo, tolclofos metile
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di Marzo 2018 è stato preparato il secondo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2018. Il test è stato inviato a 46 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD	EUROFINS
AGRIBIOECO	EUROLAB
AGRIPARADIGMA RA	EUROQUALITY LAB
AGRIPARADIGMA SR	FLORAMO
AGROBIOLAB	FRUTTAGEL
ALPHA ECOLOGIA	GE.PRO.TER.
ANALISIS	GREIT
ARACE	LA LINEA VERDE
BONASSISA	LABCAM di SV
BONDUELLE FRESCO ITALIA	LABORATORIO BUCCIARELLI
CADIR LAB	LABORATORIO GIUSTO
CAMPOVERDE	LEOCHIMICA
CENTRO ANALISI DR G. VECCHIO	MARINO
CHELAB PO	MOFLAB GLOBAL QUALITY
CHELAB TV	NEOTES
CHEMISERVICE	NUCLEO CHIMICO MEDITERRANEO
CHEMSERVICE	PH
CHI.BI.LAB (ECOSCREENING)	R&C SCIENTIFICA
CONSERVE ITALIA	SIALAB
CRSFA BASILECARAMIA	SICURAL
D'ANIELLO	SYNLAB
ECOCONTROL SUD	VASSANELLILAB
EPTANORD	WATER & LIFE

1. 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.

2. Matrice

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

3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari

Dall'intera quantità della matrice, è stato ricavato un campione rappresentativo, sul quale si è ricercata l'eventuale presenza di residui, con particolare attenzione alle sostanze attive di cui all'elenco della Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

4. Preparazione della matrice

Sono stati omogeneizzati finemente circa 20 kg di matrice. Quantità uguali sono state destinate per la preparazione dei campioni incrementati e del campione bianco.

5. Preparazione del bianco e relativo codice

Ad un'aliquota di matrice destinata alla preparazione del bianco (senza alcuna presenza delle molecole interessate al test) è stato addizionato un 20% di acqua esente da residui di prodotti fitosanitari. La miscela ottenuta è stata agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea.

Quindi è stata suddivisa in contenitori, su ognuno dei quali è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE BIANCO, matrice ZUCCHE, codice 2S18.

6. Preparazione degli standard

A partire dagli standards puri, nel rispetto dell'istruzione operativa I50618/FE del SGQ di Arpae, sono state preparate le soluzioni primarie. Il solvente utilizzato è acetone.

Le pesate sono state effettuate con bilancia analitica Mettler AE240 campo di pesata da 0 a 40 g $U_e < 0.0002$ g; tarate secondo quanto riportato nella I50603/LM "Taratura e controllo delle bilance".

La vetreria impiegata è esclusivamente di classe A.

I dati grezzi prodotti nella preparazione delle soluzioni (schede di pesata, schede soluzioni, ecc.) vengono conservati in laboratorio.

7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato

L'individuazione e la scelta delle sostanze attive da utilizzarsi, nella preparazione del test, è avvenuta sulla base dell'elenco costituito all'inizio di ogni anno di attività di cui all'Allegato 4 dell'P40901/PT. E' stata poi preparata una soluzione secondaria, contenente, in miscela, tutte le sostanze attive scelte per il test, in modo da poter effettuare una sola aggiunta all'omogenato, utilizzando esclusivamente vetreria tarata di classe "A", per avere la concentrazione prefissata, in mg/kg, sulla matrice.

8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice

La matrice, addizionata di un volume V di miscela degli standard, di cui al punto precedente, è stata dapprima agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea, come confermato dai test riportati nella Tabella 4: verifica omogeneità, Tabella 5: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità, successivamente, suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice ZUCCHE, codice test 2S18.

9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati

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".

10. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 25/06/2018. Ad ogni laboratorio sono stati consegnati un bianco ed un campione incrementato.

Durante il trasporto, i campioni test ed i bianchi sono stati conservati con ghiaccio secco.

11. Elenco delle sostanze attive e valore assegnato della concentrazione

La seguente tabella riassume l'elenco dei parametri oggetto del test ed il valore vero assegnato ottenuto dalla media robusta, calcolata con l'AlgoritmoA, dei risultati dei laboratori, con l'esclusione dei soli valori anomali grossolani.

Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i>
ametocradin	0.106
clomazone	0.0802
diniconazolo	0,0833
fluquinconazolo	0,0867
tetraconazolo	0,0413
tolclofos metile	0,0434

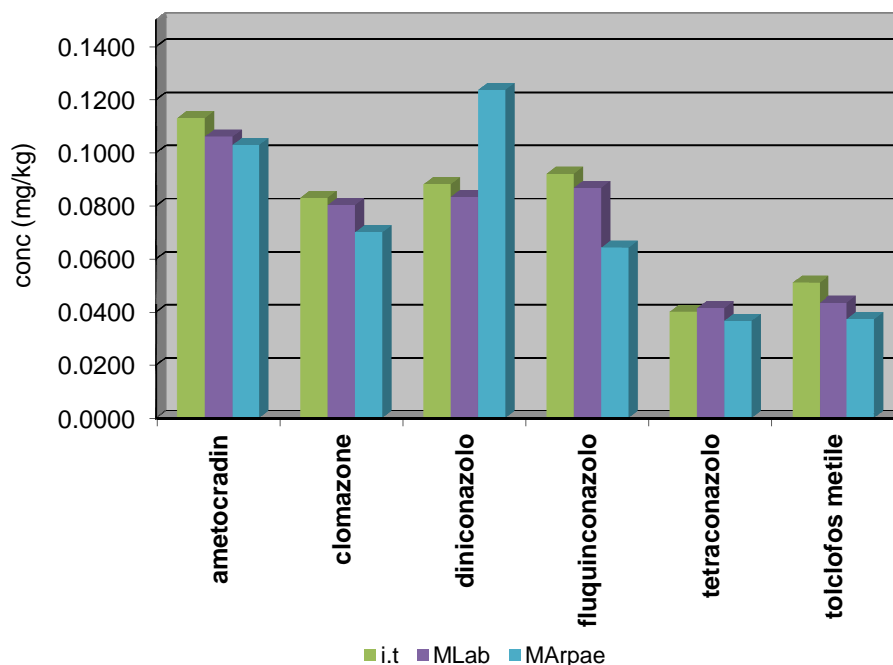
12. Ricevimento dei risultati

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.

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.

Il corriere individuato alla spedizione comunica all'organizzatore l'avvenuta consegna di tutti gli oggetti; verificato che il tempo trascorso rientri nelle 24 ore, e che nessun partecipante comunichi anomalie sull'integrità degli oggetti, si ritiene che lo stato alla consegna sia adeguato per il corretto svolgimento del proficiency test.

Grafico 1: confronto medie e incremento teorico



13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità

Prima della spedizione ai laboratori, ARPAE ha verificato l'omogeneità dei campioni. Su 10 campioni, scelti a caso sulla globalità, sono state eseguite, in doppio, le analisi delle sostanze attive oggetto del test.

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.

Sono state altresì condotte prove riguardanti la verifica della stabilità dei campioni.

I risultati ottenuti applicando i test statistici previsti, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle tabelle seguenti.

Tabella 4: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	ametocradin	clomazone	diniconazolo	fluquinconazolo	tetraconazolo	tolclofos metile
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.113	0.083	0.088	0.092	0.040	0.051
Media ARPAE (M_{arpa})	0.103	0.0699	0.124	0.0641	0.0366	0.0372
Mediana (m_{arpa})	0.103	0.0702	0.124	0.0636	0.0361	0.0373
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpa})	0.095	0.067	0.1070	0.0584	0.0339	0.033
valore massimo (VM_{arpa})	0.111	0.072	0.1398	0.0732	0.0415	0.043
ds_{arpa}	0.00435	0.00146	0.00717	0.00342	0.00189	0.00229
dev. std. media (Sm_{arpa})	0.000972	0.000327	0.001602	0.000765	0.000423	0.000512
Varianza	1.89E-05	2.14E-06	5.13E-05	1.17E-05	3.58E-06	5.23E-06
Accuratezza (Acc_{arpa})	-0.0102	-0.0131	0.0356	-0.0279	-0.0034	-0.0138
Precisione (P_{arpa})	0.00435	0.00146	0.00717	0.00342	0.00189	0.00229
$L.F_{arpa}$	0.00190	0.00064	0.00314	0.00150	0.00083	0.00100
err. Ass. it	-0.0102	-0.0131	0.0356	-0.0279	-0.0034	-0.0138
err. % it	-9.0	-15.8	40.5	-30.3	-8.6	-27.1

Tabella 5: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	ametocradin	clomazone	diniconazolo	fluquinconazolo	tetraconazolo	tolclofos metile
C	1.17E-04	5.35E-05	1.99E-04	5.58E-05	1.63E-05	1.79E-05
Ss^2	1.44E-05	3.41E-07	1.48E-05	0.00E+00	1.49E-06	2.12E-06
$Ss^2 < C$	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass

Tabella 6: 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
ametocradin	0,0947	0,0932	0,0940	0,1055	0,0920	0,0988	0,0048	0,0266	Pass
clomazone	0,0692	0,0687	0,0690	0,0729	0,0701	0,0715	0,0026	0,0201	Pass
diniconazolo	0,1064	0,0963	0,1014	0,1160	0,0990	0,1075	0,0062	0,0208	Pass
fluquinconazolo	0,0665	0,0638	0,0652	0,0673	0,0589	0,0631	0,0021	0,0217	Pass
tetraconazolo	0,0328	0,0319	0,0324	0,0303	0,0332	0,0318	0,0006	0,0103	Pass
tolclofos metile	0,0324	0,0323	0,0324	0,0389	0,0321	0,0355	0,0031	0,0109	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 7: 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
ametocradin	0,0947	0,0932	0,0940	0,0919	0,0914	0,0917	0,0023	0,0266	Pass
clomazone	0,0692	0,0687	0,0690	0,0673	0,0682	0,0678	0,0012	0,0201	Pass
diniconazolo	0,1064	0,0963	0,1014	0,1016	0,1042	0,1029	0,0016	0,0208	Pass
fluquinconazolo	0,0665	0,0638	0,0652	0,0621	0,0553	0,0587	0,0065	0,0217	Pass
tetraconazolo	0,0328	0,0319	0,0324	0,0305	0,0291	0,0298	0,0026	0,0103	Pass
tolclofos metile	0,0324	0,0323	0,0324	0,0316	0,0327	0,0322	0,0002	0,0109	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 8: risultati dai laboratori

Descrizione p.a. <i>incremento teorico (mg/kg)</i>	ametocradin <i>0.113</i>	clomazone <i>0.083</i>	diniconazolo <i>0.088</i>	fluquinconazolo <i>0.092</i>	tetraconazolo <i>0.040</i>	tolclofos met. <i>0.051</i>
51	0,1026	0,0894	0,0862	0,0805	0,0404	0,0449
53	0,102	0,072	0,089	0,093	0,039	0,043
64	0,103	0,0781	0,0803	0,0851	0,0468	0,0388
76	ND	0,069	0,068	0,078	0,032	0,035
90	0,109	0,084	0,083	0,089	0,042	0,052
93	0,115	0,082	0,095	0,09	0,043	0,047
98	0,1	0,09	0,087	0,087	0,045	0,04
100	ND	0,091	0,087	0,096	0,04	0,044
125	ND	NR	ND	ND	0,0756	0,0417
127	0,099	0,081	0,08	0,087	0,036	0,044
151	0,108	ND	0,079	ND	0,036	0,044
153	0,105	0,085	0,09	0,1	0,04	0,042
162	ND	0,064	0,09	0,089	0,046	0,05
164	0,106	0,080	0,073	0,105	0,045	0,052
201	0,1	0,075	0,078	0,082	0,037	0,044
227	ND	ND	ND	ND	0,034	0,036
275	0,102	0,082	0,088	0,087	0,044	0,043
277	ND	ND	0,083	0,088	0,038	0,045
299	0,121	0,09	ND	ND	0,048	0,049
306	0,117	0,09	0,097	0,098	0,048	0,05
313	0,105	0,068	0,083	0,095	0,034	0,04
395	ND	ND	0,048	0,08	0,04	0,038
415	0,110	0,089	0,078	0,081	0,046	0,043
420	122	83,2	85,1	79,8	39,4	39,6
455	0,092	ND	0,09	ND	0,04	0,04
462	0,148	0,0765	0,0823	0,0709	0,0395	0,0414
513	0,102	0,072	0,087	0,078	0,040	0,042
528	0,094	0,077	0,088	0,091	0,04	0,042
531	0,11	0,074	0,081	0,086	0,04	0,039
576	0,187	ND	ND	ND	0,038	0,048
577	ND	ND	0,106	ND	0,063	ND
585	0,103	0,084	0,086	0,088	0,042	0,045
587	ND	0,085	0,11	0,1	0,047	0,051
593	0,121	0,191	ND	ND	0,088	0,059
603	0,0916	0,0830	0,0776	0,0859	0,0385	0,0410
626	0,098	0,079	0,085	0,087	0,043	0,042
640	0,12	0,078	0,076	0,078	0,041	0,041
654	0,106	0,070	0,071	0,117	0,050	0,050
658	ND	ND	0,0894	0,0732	0,0409	0,0425
661	0,100	0,073	0,080	0,075	0,040	0,040
685	0,110	0,080	0,085	0,075	0,040	0,040
695	0,114	0,073	0,075	0,084	0,040	0,036
721	ND	ND	ND	ND	ND	ND
758	0,103	0,086	0,085	0,090	0,042	0,045
796	ND	ND	0,07	0,085	0,035	0,042
797	0,109	0,08	0,081	0,085	0,04	0,046

14. Valori errori grossolani

Tabella 9: valori errori grossolani

<i>parametri</i>	<i>concentrazione (mg/kg)</i>	<i>codice lab</i>
ametocradin	122	420
clomazone	83,2	420
diniconazolo	85,1	420
fluquinconazolo	79,8	420
tetraconazolo	39,4	420
tolclofos metile	39,6	420

Tabella 10: statistica risultati ricevuti dai laboratori

<i>Statistica</i>	<i>ametocradin</i>	<i>clomazone</i>	<i>diniconazolo</i>	<i>fluquinconazolo</i>	<i>tetraconazolo</i>	<i>tolclofos met</i>
<i>i.t. (mg/kg)</i>	<i>0.113</i>	<i>0.083</i>	<i>0.088</i>	<i>0.092</i>	<i>0.040</i>	<i>0.051</i>
Media Robusta	0,106	0,0802	0,0833	0,0867	0,0413	0,0434
Mediana (m_{Lab})	0,106	0,0800	0,0840	0,0870	0,0400	0,0430
num. misure (n)	34	35	40	37	45	44
gradi di libertà (gdl)	33	34	39	36	44	43
n° lab. con nr	0	1	0	0	0	0
n° lab. con nd	12	10	6	9	1	2
valore minimo (vm_{Lab})	0,092	0,064	0,048	0,071	0,032	0,035
valore massimo (VM_{Lab})	122,0	83,2	85,1	79,8	39,4	39,6
ds robusta	0,00850	0,00820	0,00750	0,00850	0,00440	0,00450
std dev 25%	0,0266	0,0201	0,0208	0,0217	0,0103	0,0109
ds $_{Lab}$	20,90	14,05	13,44	13,10	5,87	5,96
dev. std. media (Sm_{Lab})	3,59	2,37	2,13	2,15	0,875	0,899
Varianza	437,0	197,4	180,7	171,7	34,42	35,56
Accuratezza (Acc_{Lab})	-6,60E-03	-2,80E-03	-4,70E-03	-5,30E-03	1,30E-03	-7,60E-03
Precisione (P_{Lab})	20,90	14,05	13,44	13,10	5,87	5,96
err. ass. (M_{Lab-it})	-6,60E-03	-2,80E-03	-4,70E-03	-5,30E-03	1,30E-03	-7,60E-03
err. % it	-5,8	-3,4	-5,3	-5,8	3,3	-14,9

Tabella 11: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani

<i>Statistica</i>	ametocradin	clomazone	diniconazolo	fluquinconazolo	tetraconazolo	tolclofos met
<i>i.t. (mg/kg)</i>	0.113	0.083	0.088	0.092	0.040	0.051
Media Robusta	0,106	0,0802	0,0833	0,0867	0,0413	0,0434
Mediana (m_{Lab})	0,105	0,0800	0,0830	0,0870	0,0400	0,0430
num. misure (n)	33	34	39	36	44	43
gradi di libertà (gdl)	32	33	38	35	43	42
n° lab. con nr	0	1	0	0	0	0
n° lab. con nd	12	10	6	9	1	2
valore minimo (vm_{Lab})	0,092	0,064	0,048	0,071	0,032	0,035
valore massimo (VM_{Lab})	0,187	0,191	0,110	0,117	0,088	0,059
ds robusta	0,00850	0,00820	0,00750	0,00850	0,00440	0,00450
std dev 25%	0,0266	0,0201	0,0208	0,0217	0,0103	0,0109
ds _{Lab}	0,0175	0,0204	0,0103	0,00935	0,0100	0,00487
dev. std. media (Sm_{Lab})	3,04E-03	3,49E-03	1,65E-03	1,56E-03	1,51E-03	7,43E-04
Varianza	3,05E-04	4,15E-04	1,07E-04	8,75E-05	1,01E-04	2,37E-05
Accuratezza (Acc_{Lab})	-6,60E-03	-2,80E-03	-4,70E-03	-5,30E-03	1,30E-03	-7,60E-03
Precisione (P_{Lab})	0,0175	0,0204	0,0103	0,00935	0,0100	0,00487
err. ass. (M_{Lab-it})	-6,60E-03	-2,80E-03	-4,70E-03	-5,30E-03	1,30E-03	-7,60E-03
err. % it	-5,8	-3,4	-5,3	-5,8	3,3	-14,9

Analisi statistica dei dati per parametro
Tabella 12: risultati ametocradin

codice laboratorio	Ametocradin
51	0,1026
53	0,102
64	0,103
76	ND
90	0,109
93	0,115
98	0,1
100	ND
125	ND
127	0,099
151	0,108
153	0,105
162	ND
164	0,106
201	0,1
227	ND
275	0,102
277	ND
299	0,121
306	0,117
313	0,105
395	ND
415	0,110
420	122
455	0,092
462	0,148
513	0,102
528	0,094
531	0,11
576	0,187
577	ND
585	0,103
587	ND
593	0,121
603	0,0916
626	0,098
640	0,12
654	0,106
658	ND
661	0,100
685	0,110
695	0,114
721	ND
758	0,103
796	ND
797	0,109

Grafico 2: ametocradin

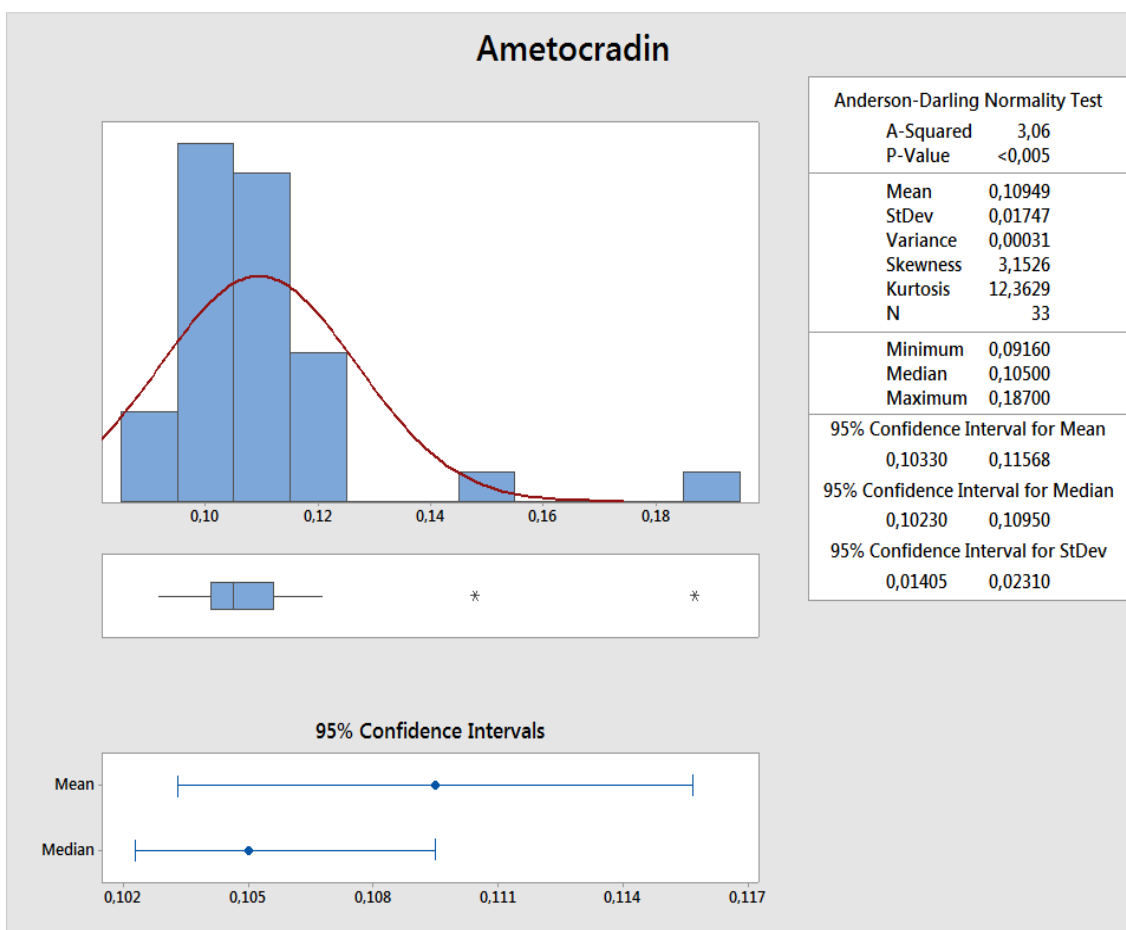


Grafico 3: ametocradin

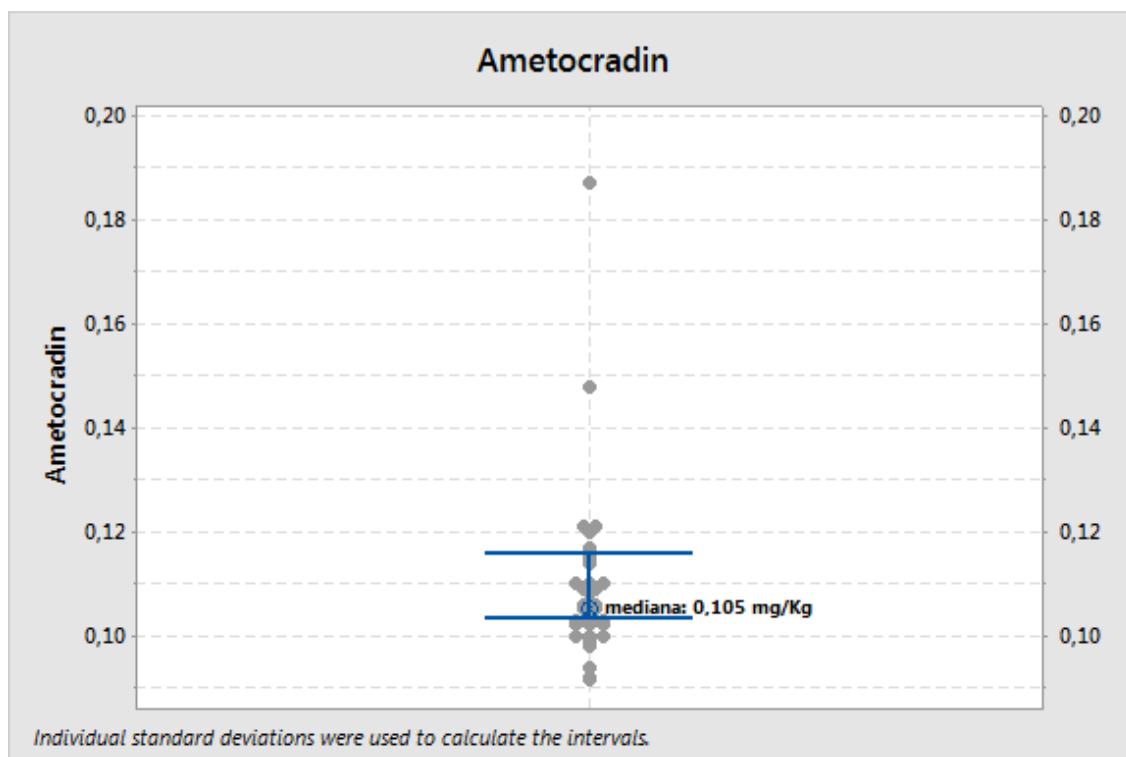


Grafico 4: ametocradin - z-score

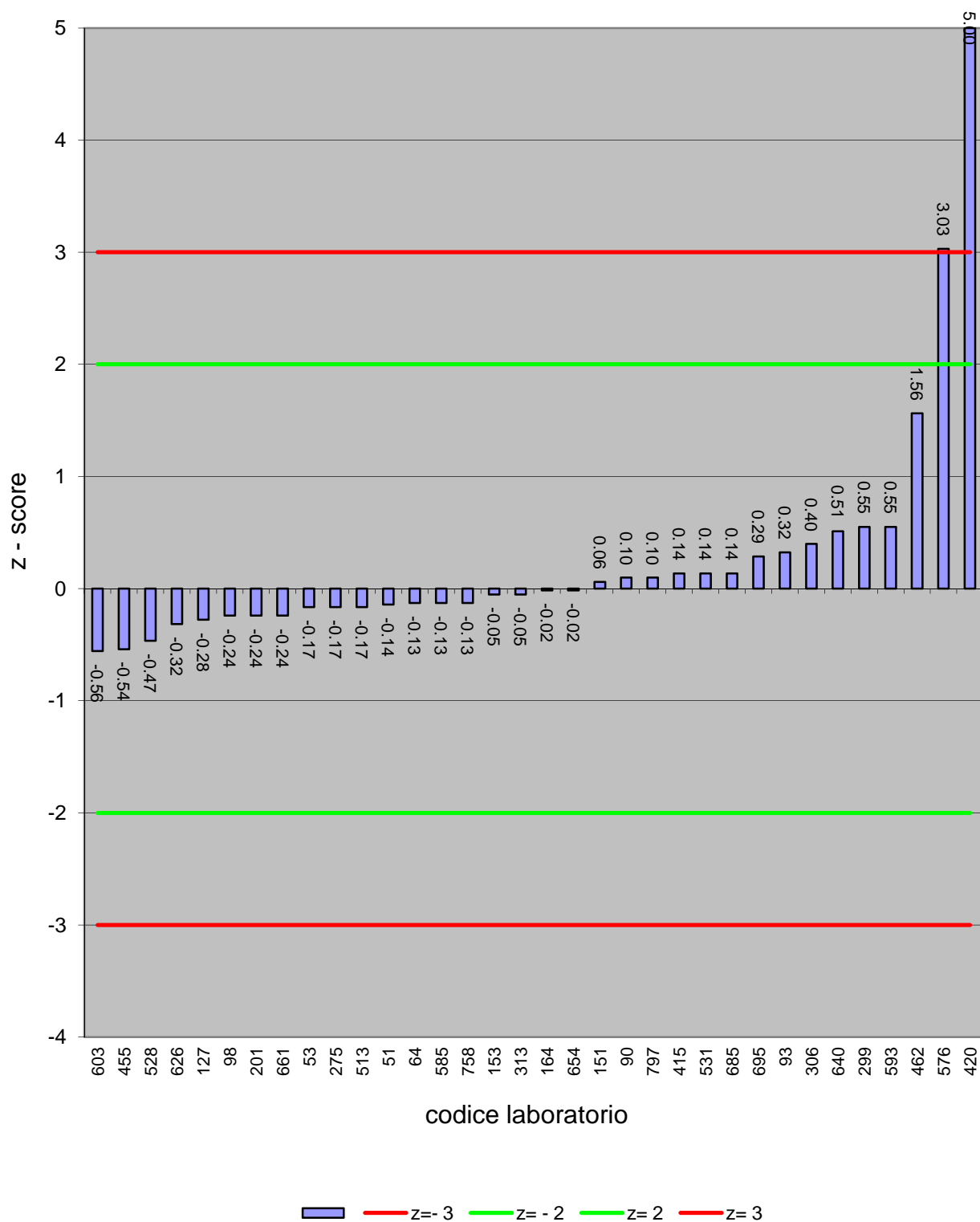


Tabella 13: risultati clomazone

codice laboratorio	Clomazone
51	0,0894
53	0,072
64	0,0781
76	0,069
90	0,084
93	0,082
98	0,09
100	0,091
125	NR
127	0,081
151	ND
153	0,085
162	0,064
164	0,080
201	0,075
227	ND
275	0,082
277	ND
299	0,09
306	0,09
313	0,068
395	ND
415	0,089
420	83,2
455	ND
462	0,0765
513	0,072
528	0,077
531	0,074
576	ND
577	ND
585	0,084
587	0,085
593	0,191
603	0,0830
626	0,079
640	0,078
654	0,070
658	ND
661	0,073
685	0,080
695	0,073
721	ND
758	0,086
796	ND
797	0,08

Grafico 5: clomazone

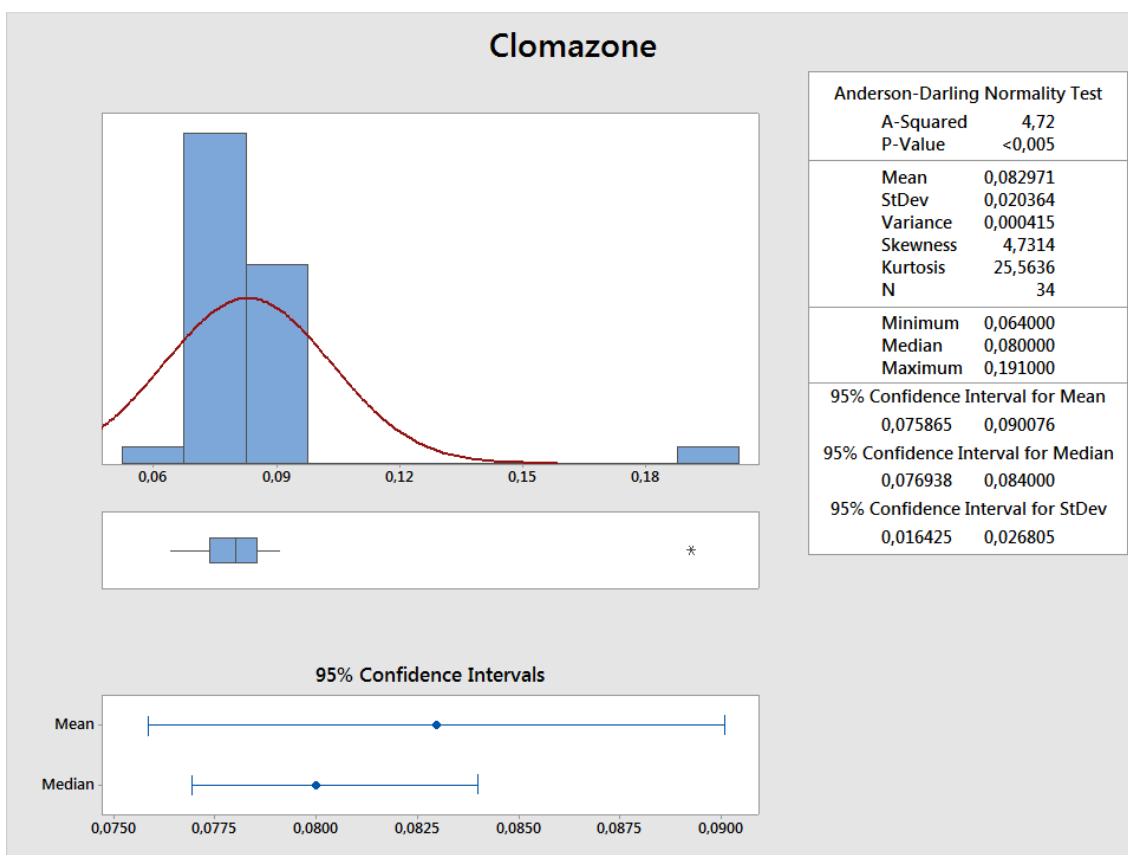


Grafico 6: clomazone

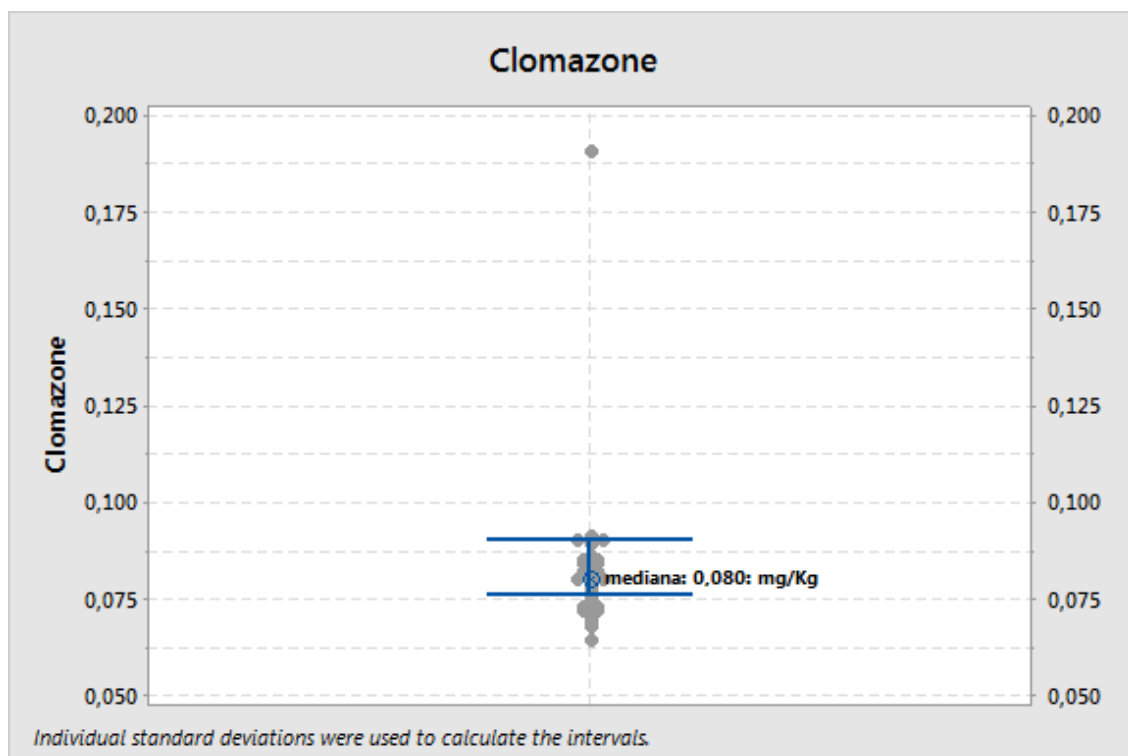


Grafico 7: clomazone - z-score

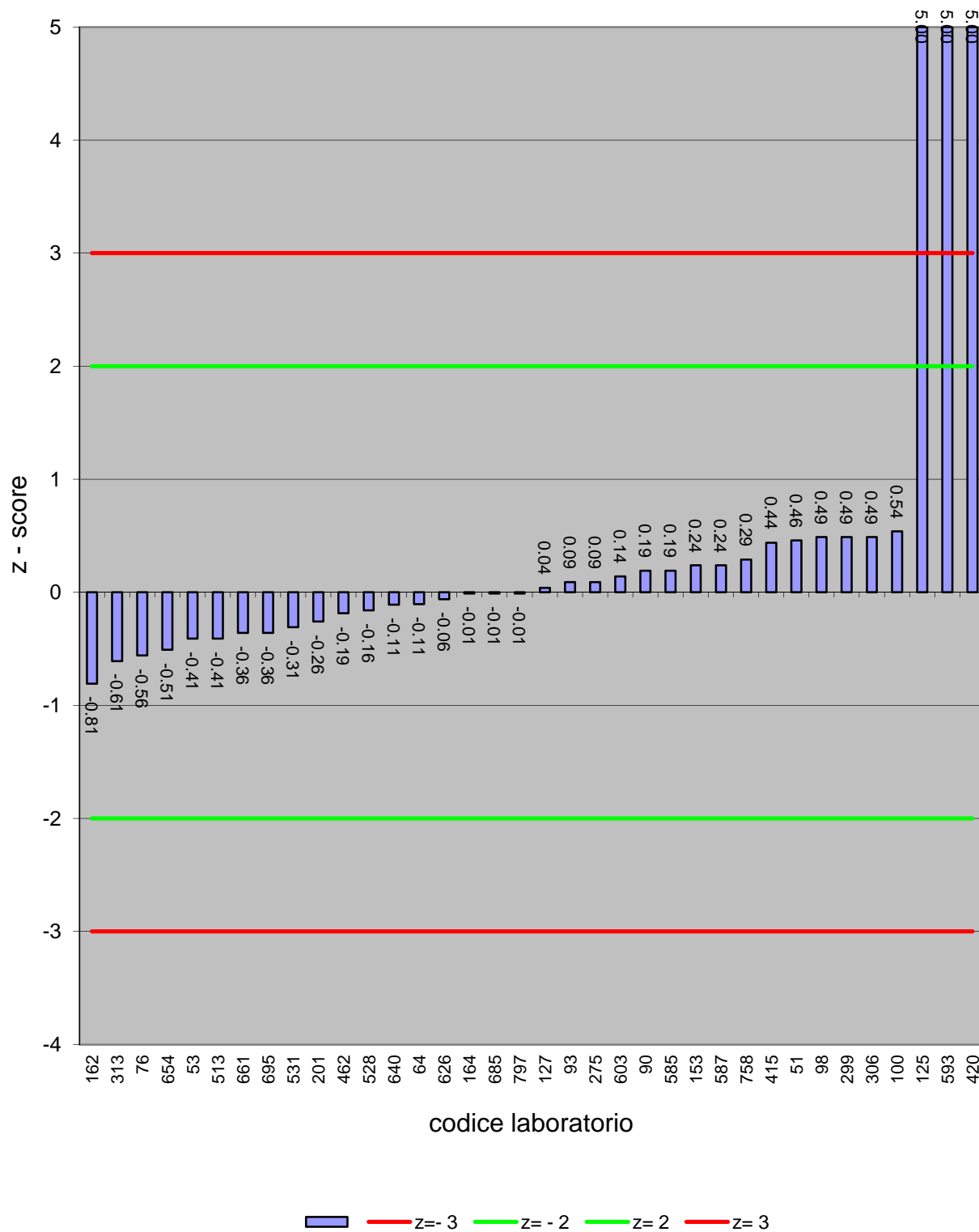


Tabella 14: risultati diniconazolo

codice laboratorio	Diniconazolo
51	0,0862
53	0,089
64	0,0803
76	0,068
90	0,083
93	0,095
98	0,087
100	0,087
125	ND
127	0,08
151	0,079
153	0,09
162	0,09
164	0,073
201	0,078
227	ND
275	0,088
277	0,083
299	ND
306	0,097
313	0,083
395	0,048
415	0,078
420	85,1
455	0,09
462	0,0823
513	0,087
528	0,088
531	0,081
576	ND
577	0,106
585	0,086
587	0,11
593	ND
603	0,0776
626	0,085
640	0,076
654	0,071
658	0,0894
661	0,080
685	0,085
695	0,075
721	ND
758	0,085
796	0,07
797	0,081

Grafico 8: diniconazolo

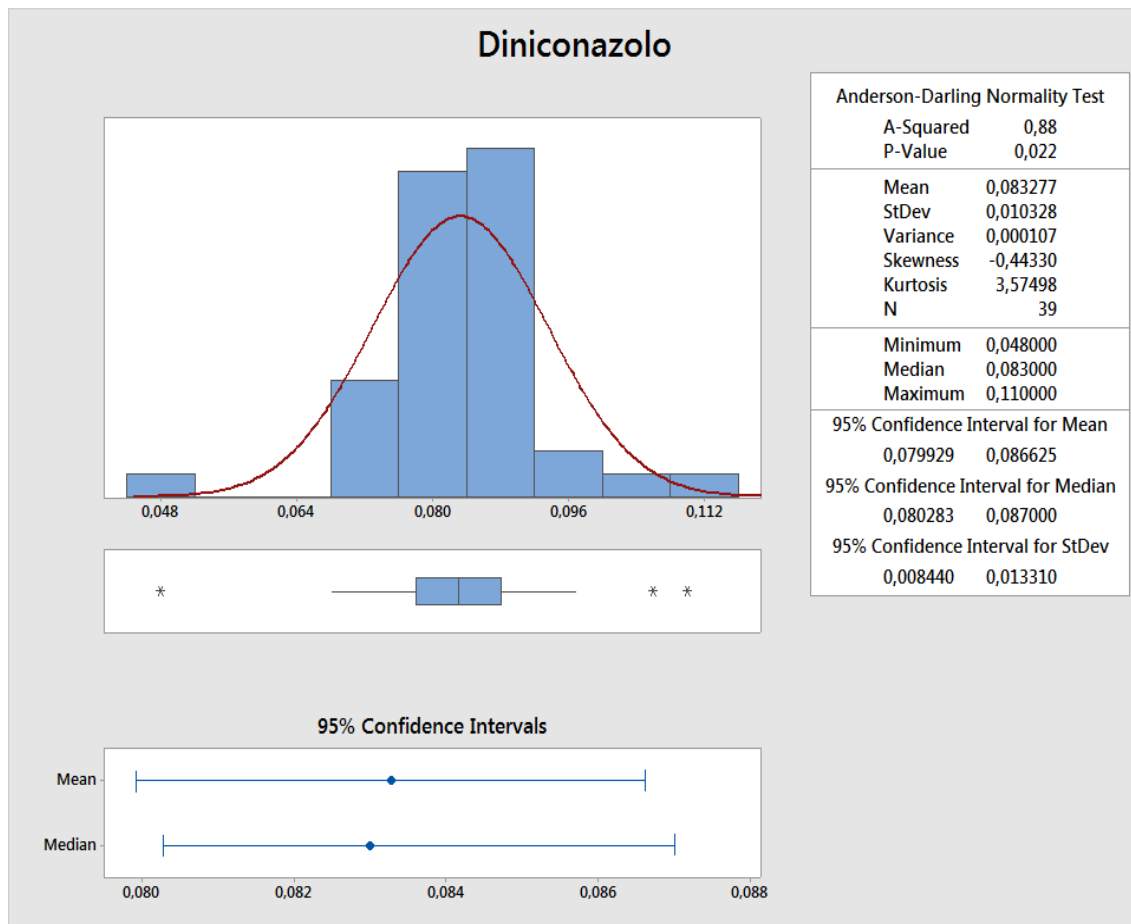


Grafico 9: diniconazolo

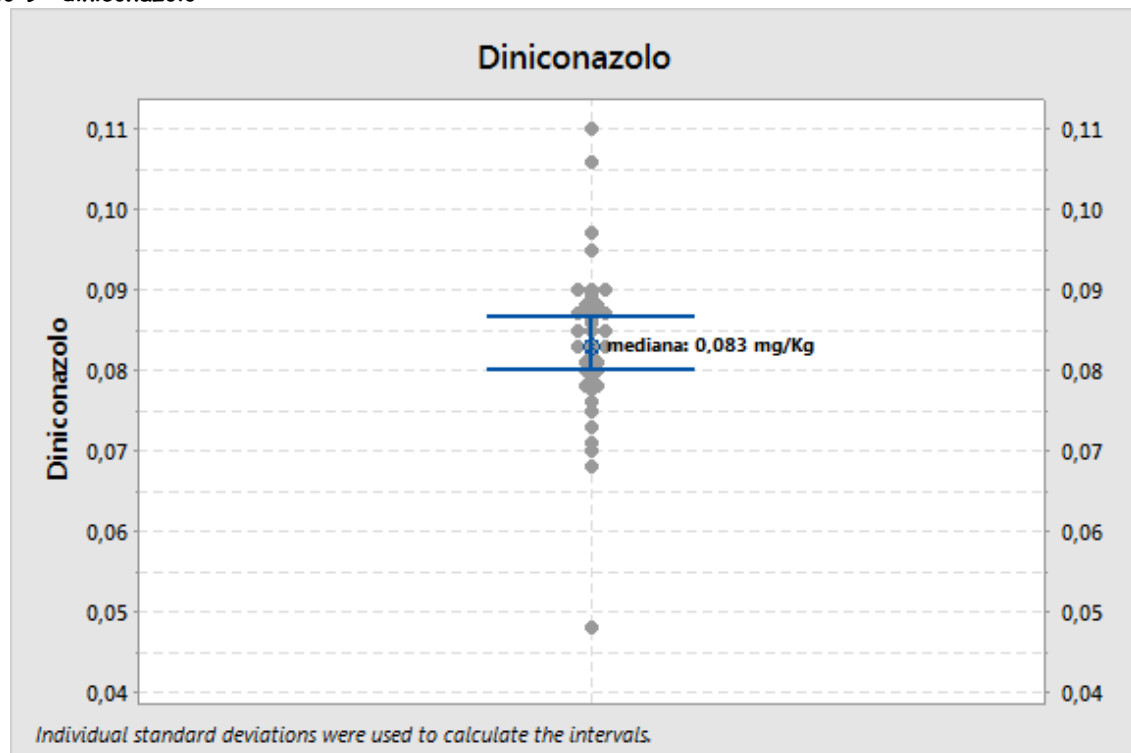


Grafico 10: diniconazolo - z-score

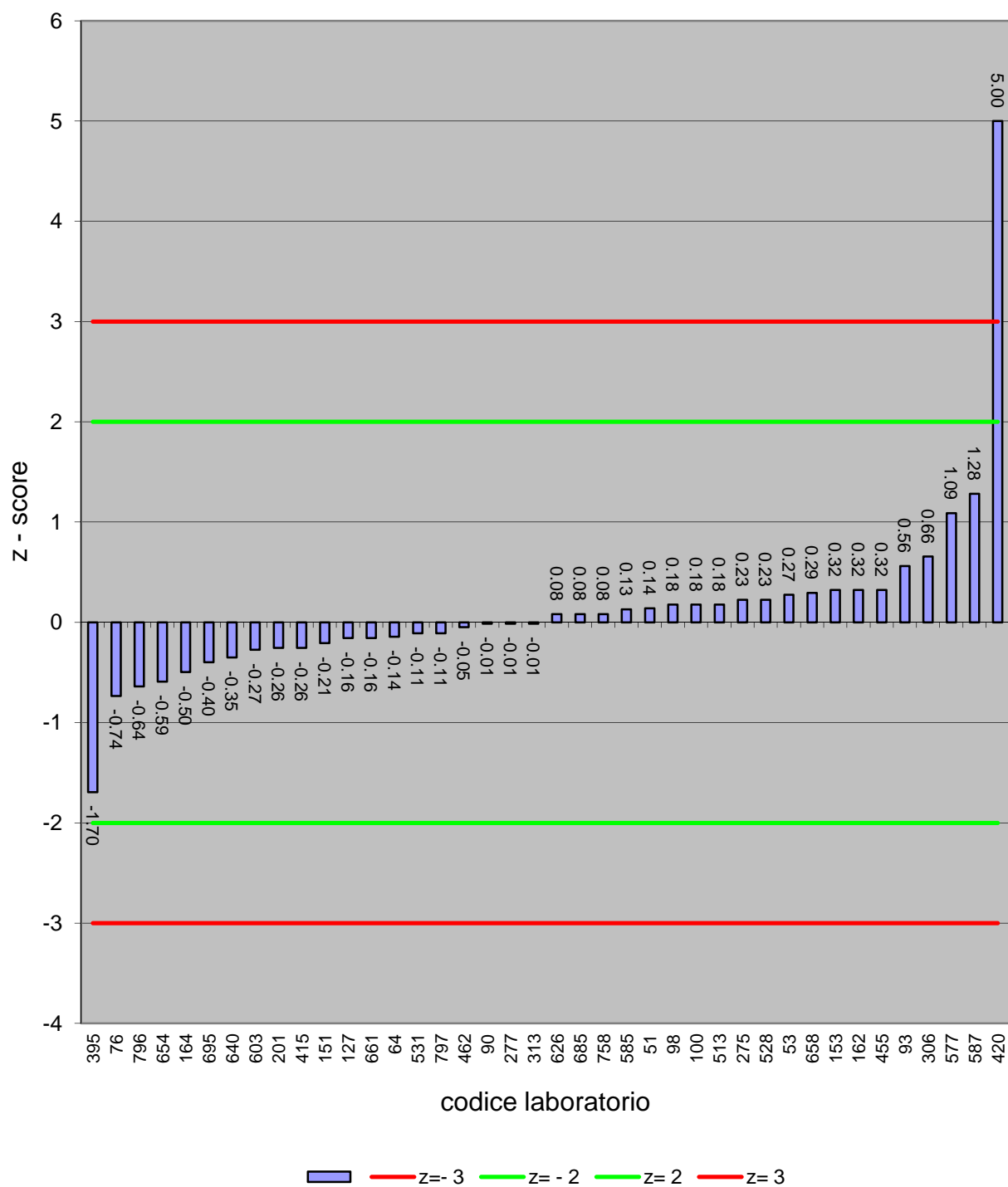


Tabella 15: risultati fluquinconazolo

codice laboratorio	Fluquinconazolo
51	0,0805
53	0,093
64	0,0851
76	0,078
90	0,089
93	0,09
98	0,087
100	0,096
125	ND
127	0,087
151	ND
153	0,1
162	0,089
164	0,105
201	0,082
227	ND
275	0,087
277	0,088
299	ND
306	0,098
313	0,095
395	0,08
415	0,081
420	79,8
455	ND
462	0,0709
513	0,078
528	0,091
531	0,086
576	ND
577	ND
585	0,088
587	0,1
593	ND
603	0,0859
626	0,087
640	0,078
654	0,117
658	0,0732
661	0,075
685	0,075
695	0,084
721	ND
758	0,090
796	0,085
797	0,085

Grafico 11: fluquinconazolo

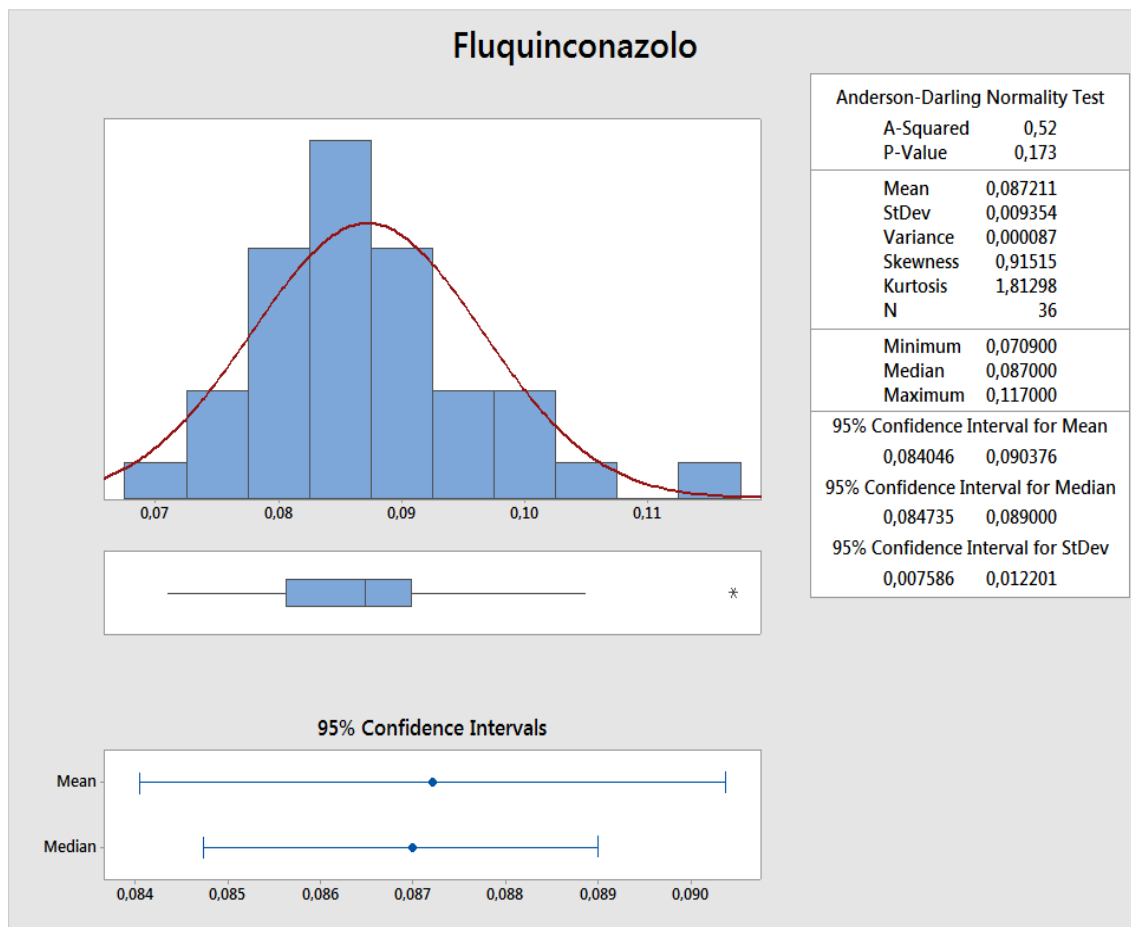


Grafico 12: fluquinconazolo

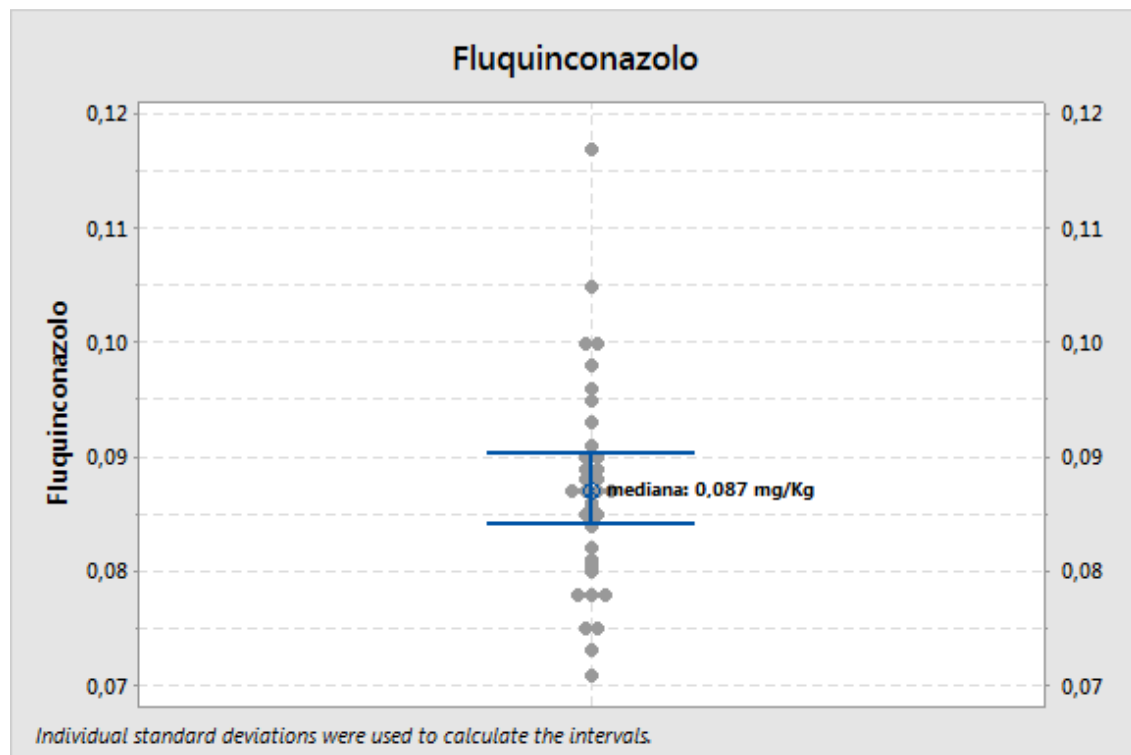


Grafico 13: fluquinconazolo - z-score

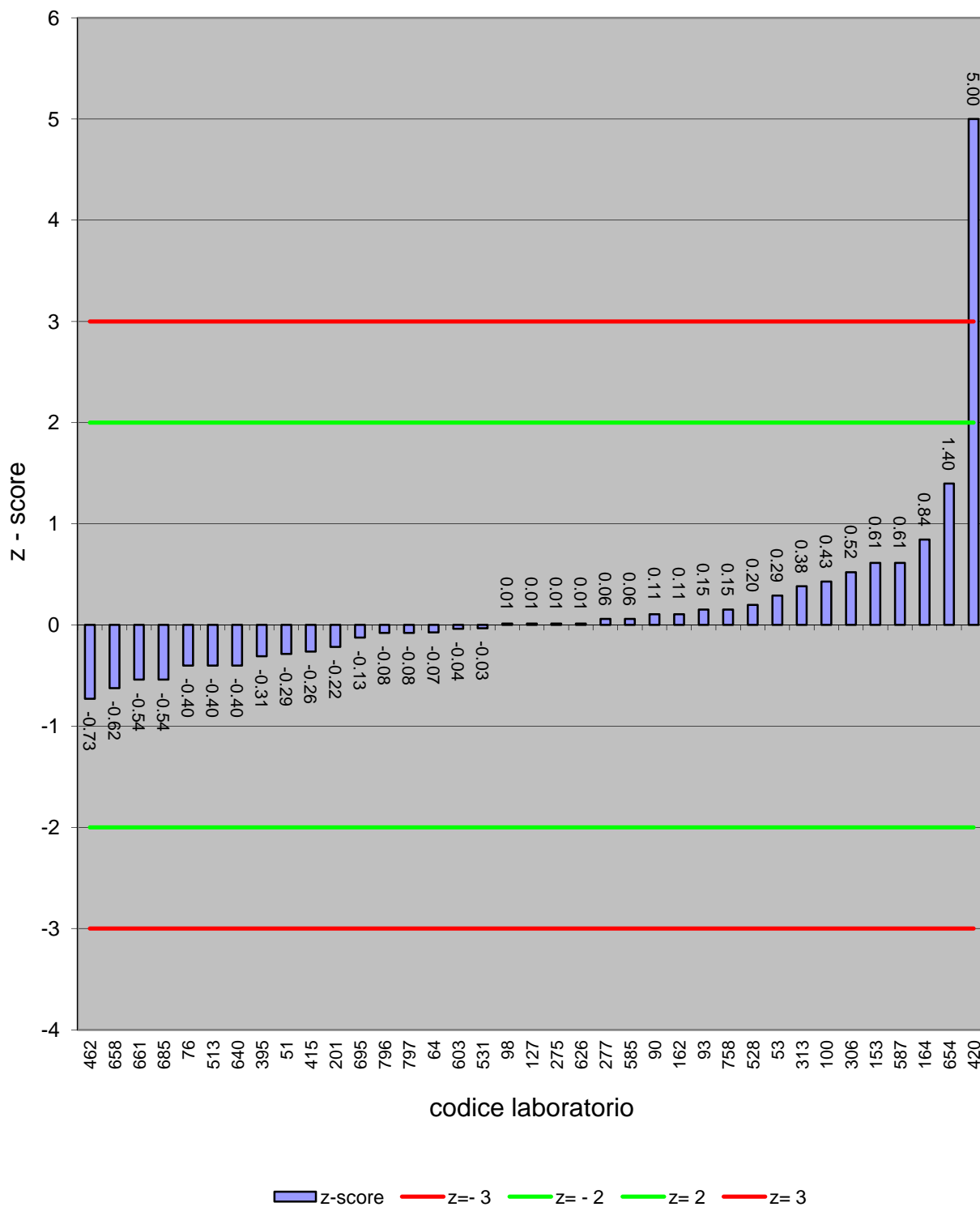


Tabella 16: risultati tetraconazolo

codice laboratorio	Tetraconazolo
51	0,0404
53	0,039
64	0,0468
76	0,032
90	0,042
93	0,043
98	0,045
100	0,04
125	0,0756
127	0,036
151	0,036
153	0,04
162	0,046
164	0,045
201	0,037
227	0,034
275	0,044
277	0,038
299	0,048
306	0,048
313	0,034
395	0,04
415	0,046
420	39,4
455	0,04
462	0,0395
513	0,040
528	0,04
531	0,04
576	0,038
577	0,063
585	0,042
587	0,047
593	0,088
603	0,0385
626	0,043
640	0,041
654	0,050
658	0,0409
661	0,040
685	0,040
695	0,040
721	ND
758	0,042
796	0,035
797	0,04

Grafico 14: tetraconazolo

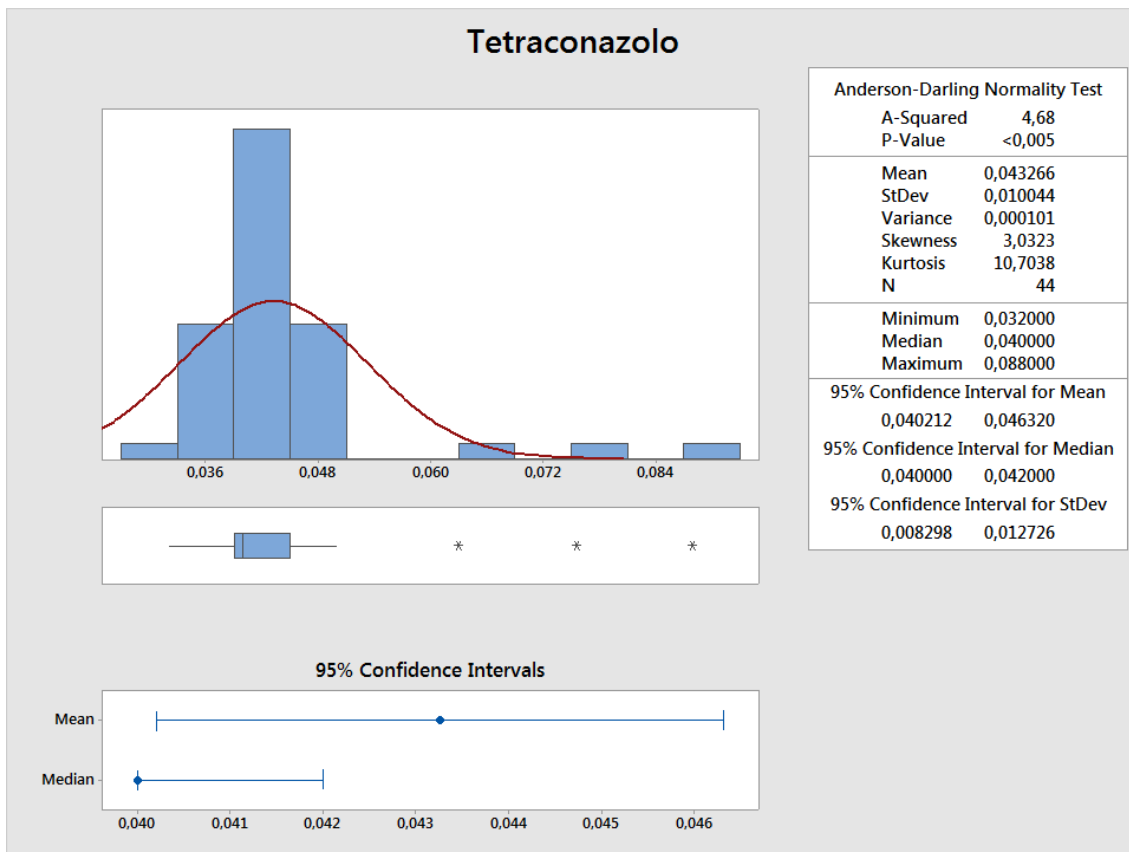


Grafico 15: tetraconazolo

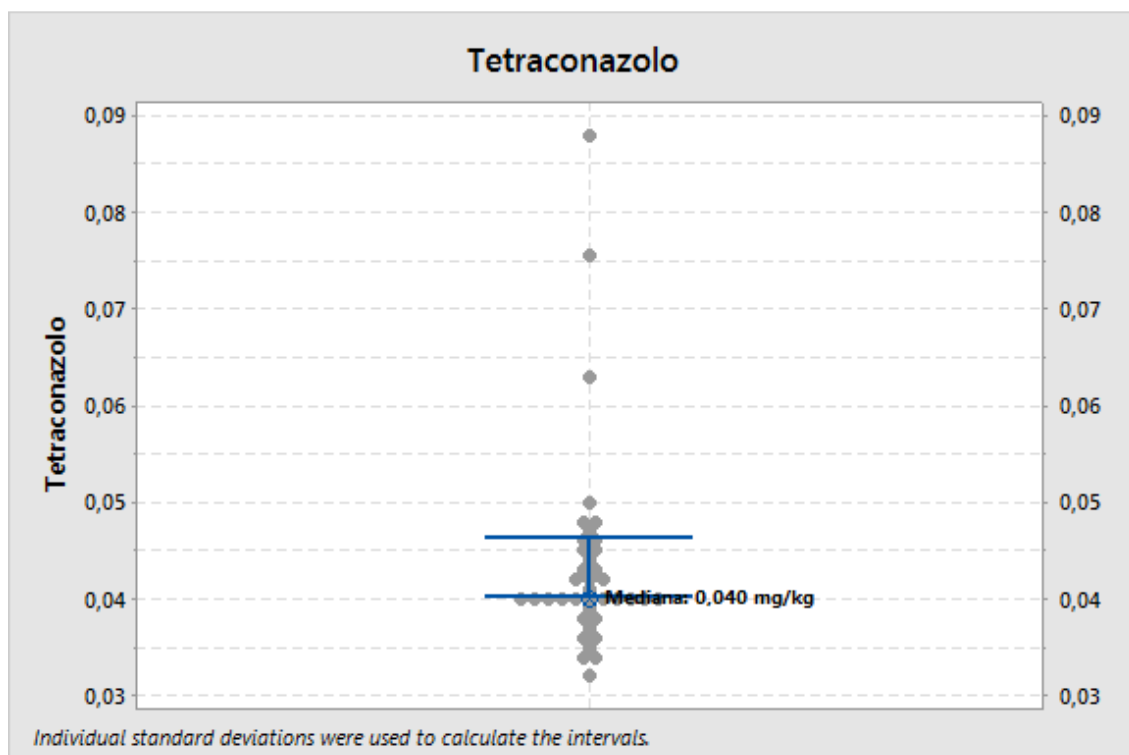


Grafico 16: tetraconazolo - z-score

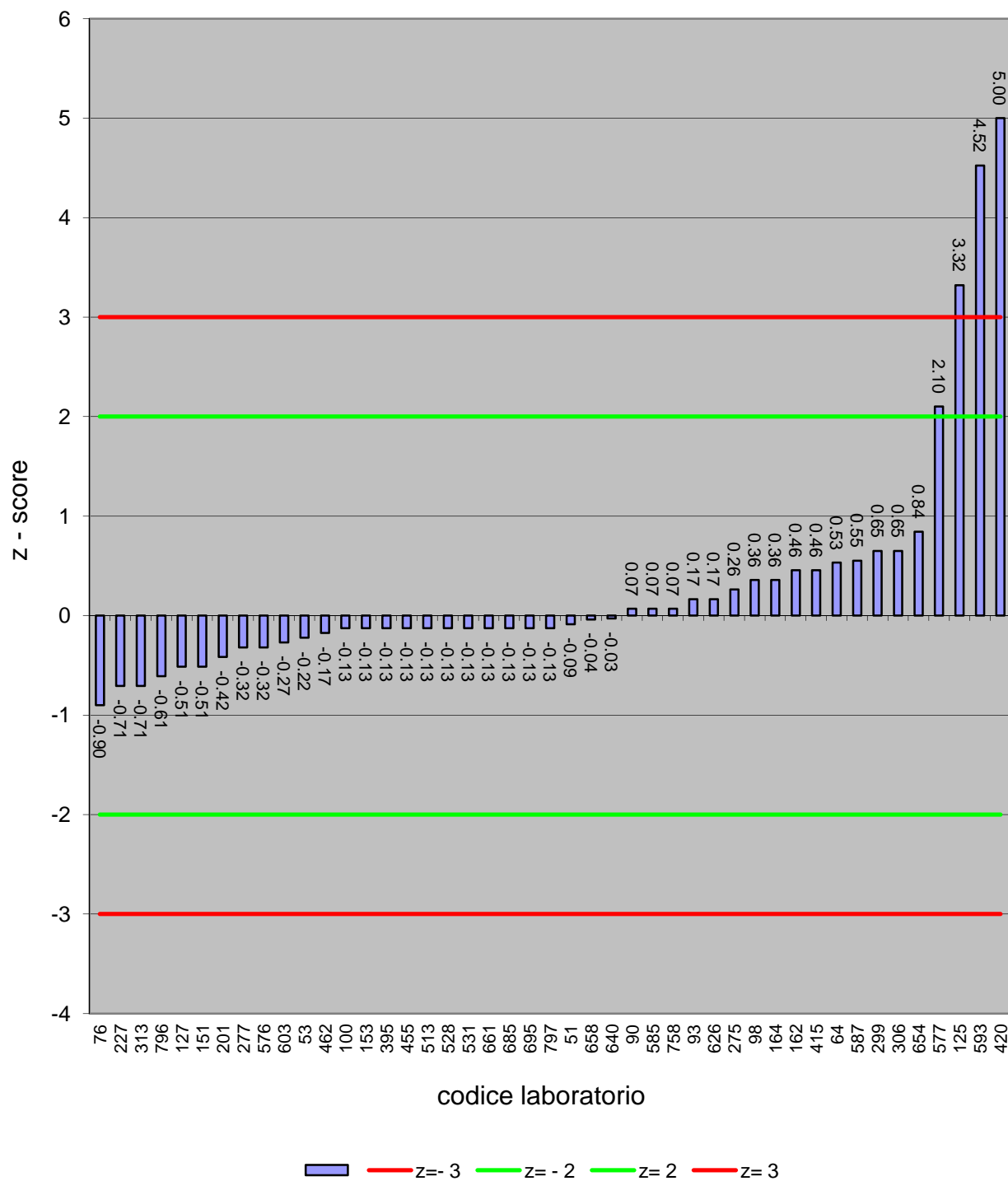


Tabella 17: risultati tolclofos metile

codice laboratorio	Tolclofos Metile
51	0,0449
53	0,043
64	0,0388
76	0,035
90	0,052
93	0,047
98	0,04
100	0,044
125	0,0417
127	0,044
151	0,044
153	0,042
162	0,05
164	0,052
201	0,044
227	0,036
275	0,043
277	0,045
299	0,049
306	0,05
313	0,04
395	0,038
415	0,043
420	39,6
455	0,04
462	0,0414
513	0,042
528	0,042
531	0,039
576	0,048
577	ND
585	0,045
587	0,051
593	0,059
603	0,0410
626	0,042
640	0,041
654	0,050
658	0,0425
661	0,040
685	0,040
695	0,036
721	ND
758	0,045
796	0,042
797	0,046

Grafico 17: tolclofos metile

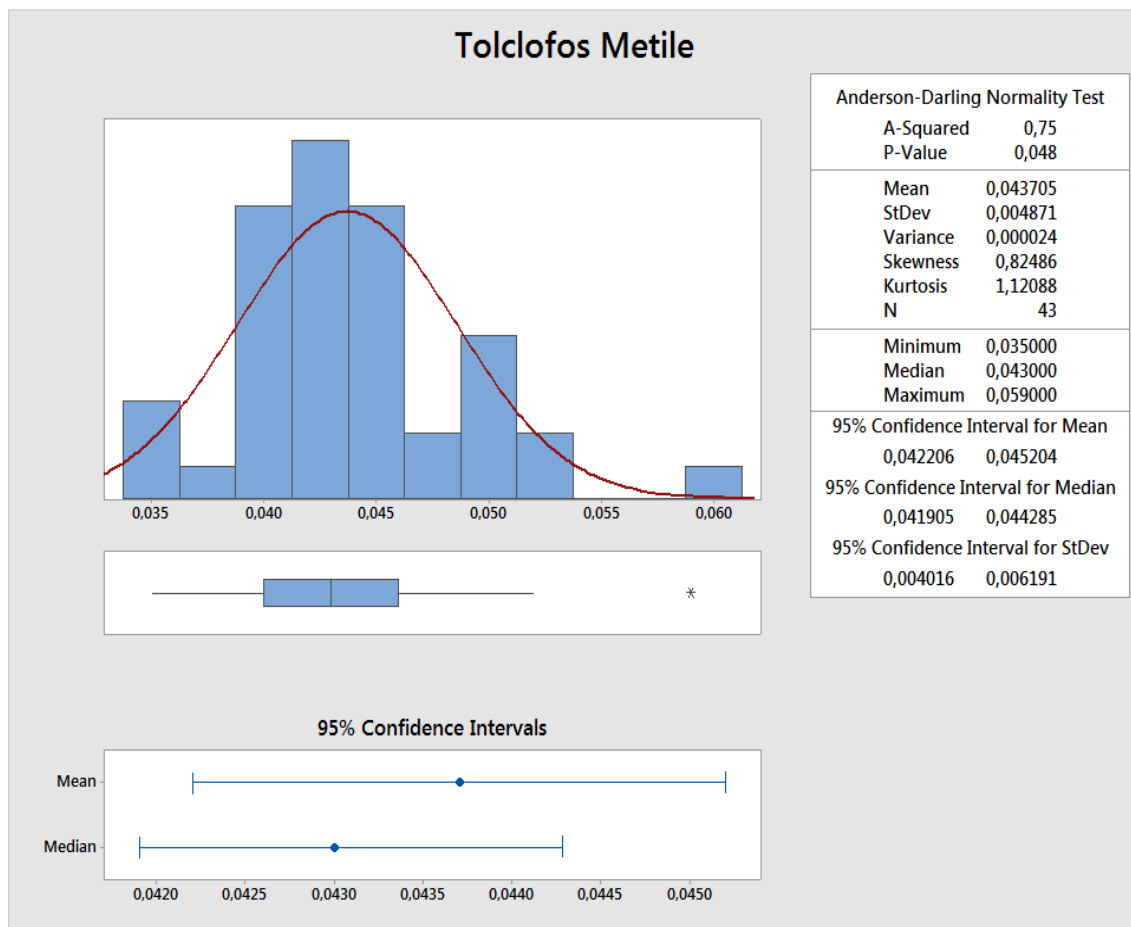


Grafico 18: tolclofos metile

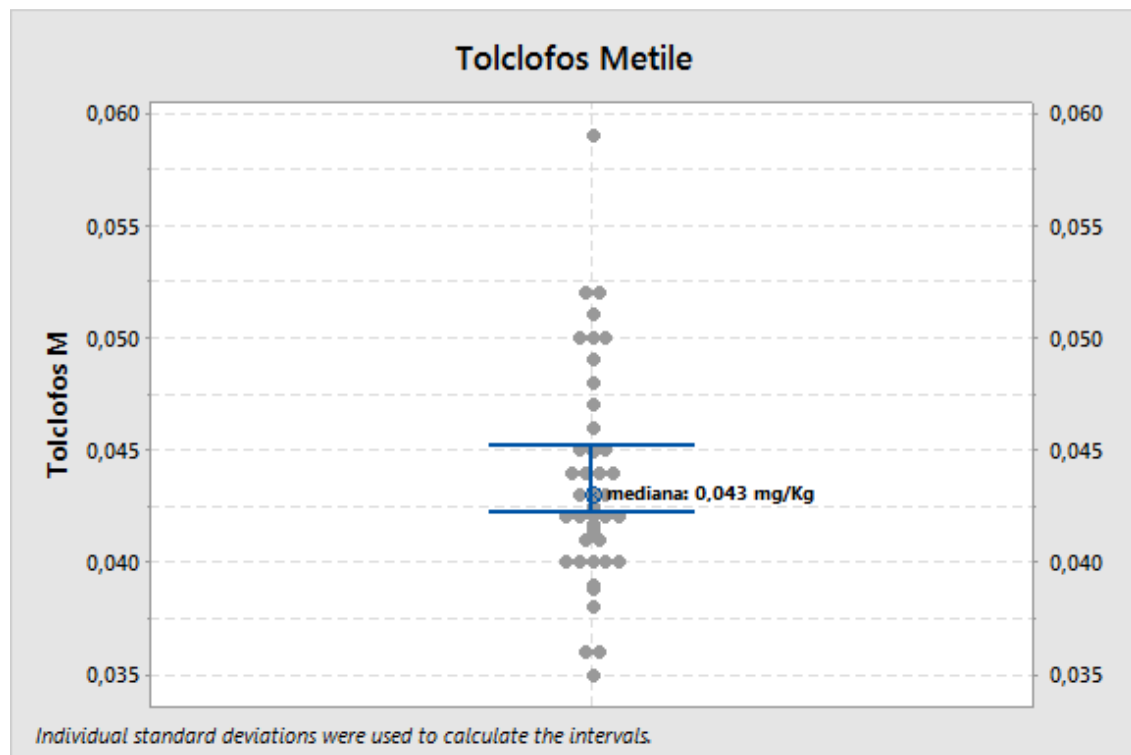
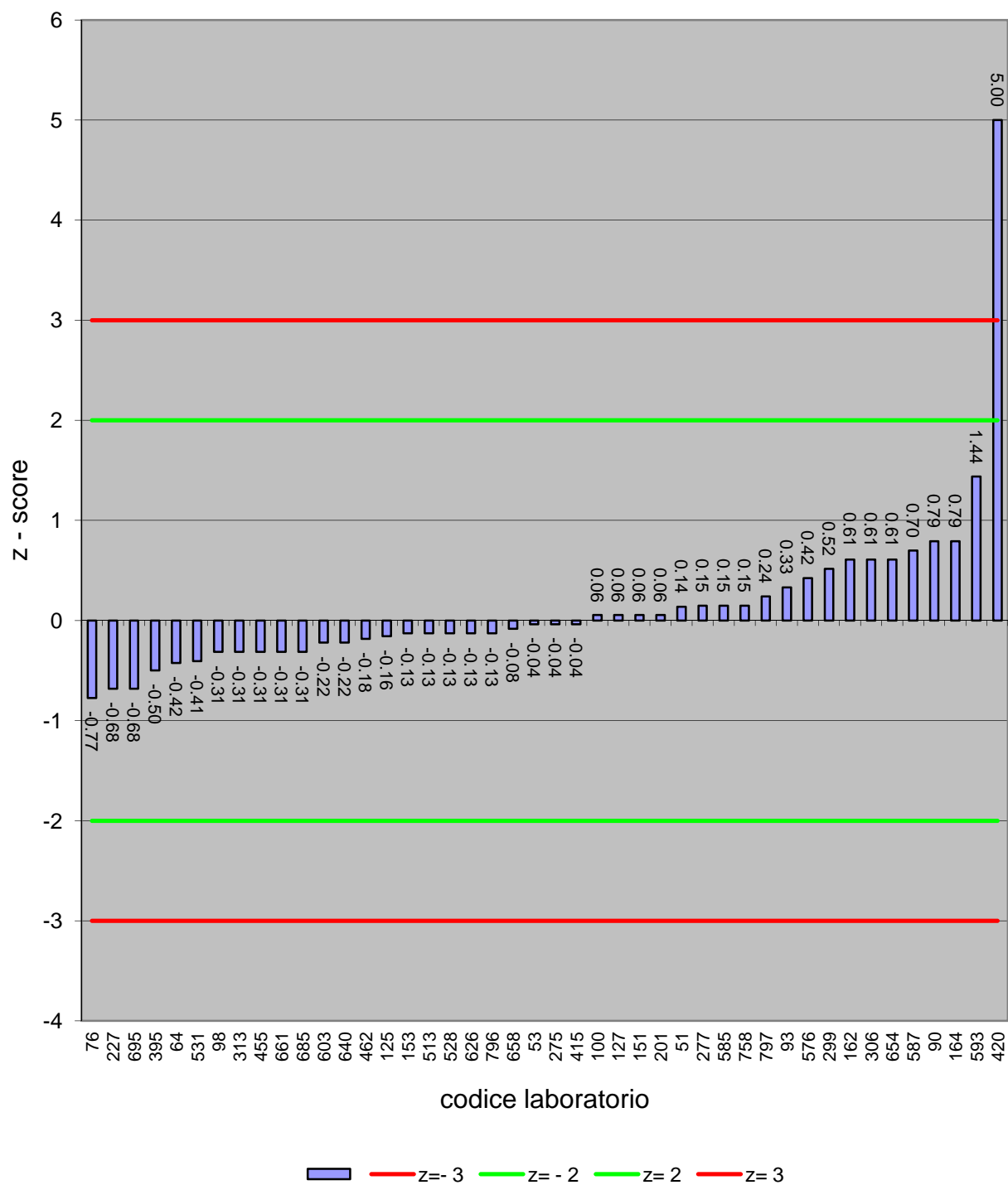


Grafico 19: tolclofos metile - z-score



Di seguito sono riportate le tabelle: Tabella 18: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 20: AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate, Tabella 19: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test.

Tabella 18: rappresentazione risultati attraverso z-score

Sostanze attive	Tot	Soddisfacente		Discutibile		Non Soddisfacente	
	s.a.	$ z \leq 2$		$2 < z \leq 3$		$ z > 3$	
	analizzati	n°	%	n°	%	n°	%
ametocradin	34	32	94	0	0	2	6
clomazone	36	33	92	0	0	3	8
diniconazolo	40	39	98	0	0	1	3
fluquinconazolo	37	36	97	0	0	1	3
tetraconazolo	45	41	91	1	2	3	7
tolclofos metile	44	43	98	0	0	1	2

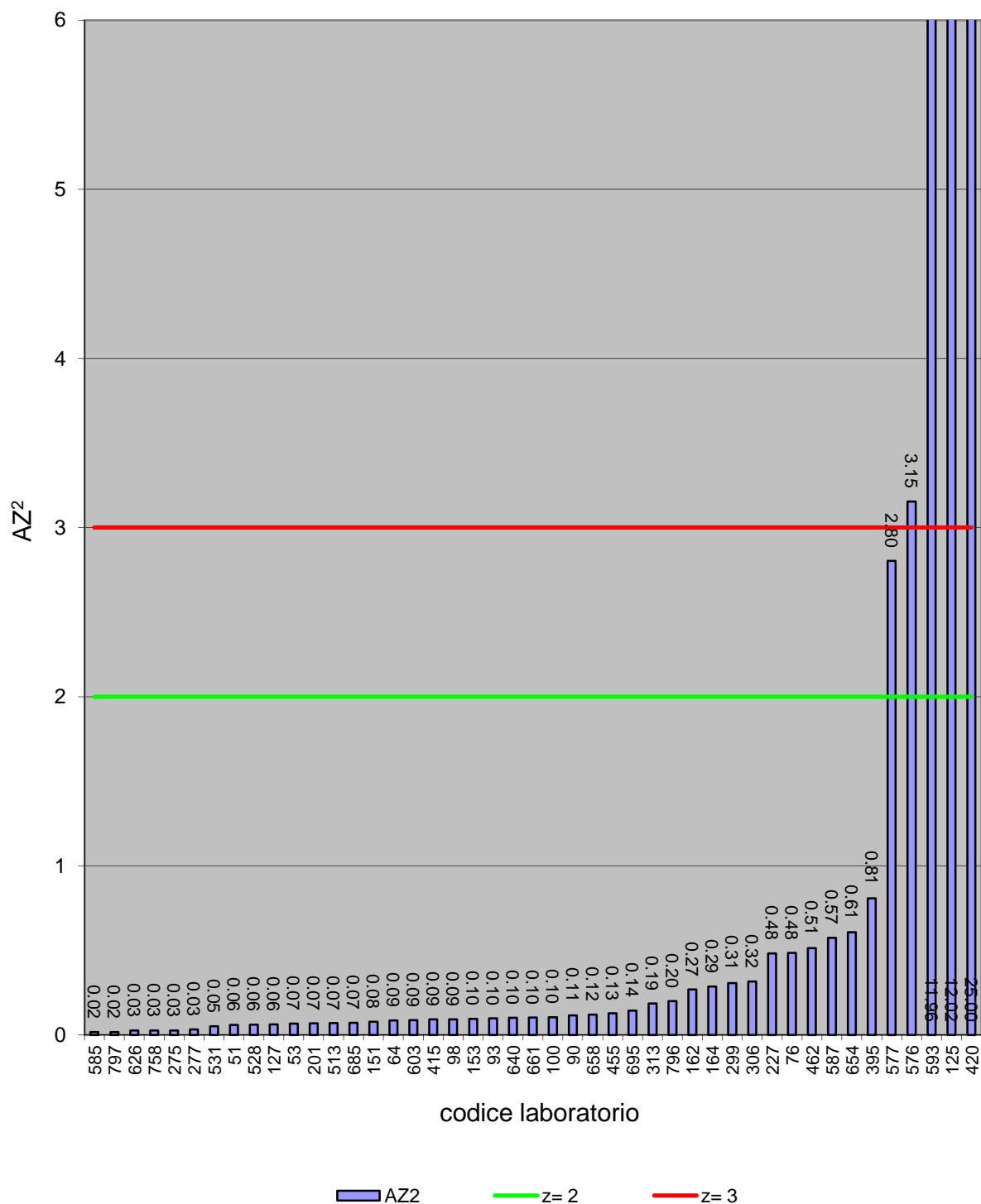
Tabella 19: riassunto giudizi

Riassunto dei giudizi	AZ²	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	40	88,89
Discutibile	1	2,22
Non soddisfacente	4	8,89
<i>Totale laboratori</i>	<i>45</i>	<i>100,0</i>

Tabella 20: AZ²

Laboratorio	m	ametocradin	clomazone	diniconazolo	fluquinconazolo	tetraconazolo	tolclofos metile	AZ ²	Valutazione
51	6	-0,14	0,46	0,14	-0,29	-0,09	0,14	0,06	Soddisf
53	6	-0,17	-0,41	0,27	0,29	-0,22	-0,04	0,07	Soddisf
64	6	-0,13	-0,10	-0,14	-0,07	0,53	-0,42	0,09	Soddisf
76	5		-0,56	-0,73	-0,40	-0,90	-0,77	0,48	Soddisf
90	6	0,10	0,19	-0,01	0,11	0,07	0,79	0,11	Soddisf
93	6	0,32	0,09	0,56	0,15	0,16	0,33	0,10	Soddisf
98	6	-0,24	0,49	0,18	0,01	0,36	-0,31	0,09	Soddisf
100	5		0,54	0,18	0,43	-0,13	0,06	0,10	Soddisf
125	3		5,00			3,32	-0,16	12,02	Non Soddisf
127	6	-0,28	0,04	-0,16	0,01	-0,51	0,06	0,06	Soddisf
151	4	0,06		-0,21		-0,51	0,06	0,08	Soddisf
153	6	-0,05	0,24	0,32	0,61	-0,13	-0,13	0,10	Soddisf
162	5		-0,81	0,32	0,11	0,46	0,61	0,27	Soddisf
164	6	-0,02	-0,01	-0,49	0,84	0,36	0,79	0,29	Soddisf
201	6	-0,24	-0,26	-0,25	-0,22	-0,42	0,06	0,07	Soddisf
227	2					-0,71	-0,68	0,48	Soddisf
275	6	-0,17	0,09	0,23	0,01	0,26	-0,04	0,03	Soddisf
277	4			-0,01	0,06	-0,32	0,15	0,03	Soddisf
299	4	0,55	0,49			0,65	0,52	0,31	Soddisf
306	6	0,40	0,49	0,66	0,52	0,65	0,61	0,32	Soddisf
313	6	-0,05	-0,61	-0,01	0,38	-0,71	-0,31	0,19	Soddisf
395	4			-1,70	-0,31	-0,13	-0,50	0,81	Soddisf
415	6	0,14	0,44	-0,25	-0,26	0,46	-0,04	0,09	Soddisf
420	6	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	25,00	Non Soddisf
455	4	-0,54		0,32		-0,13	-0,31	0,13	Soddisf
462	6	1,56	-0,18	-0,05	-0,73	-0,17	-0,18	0,51	Soddisf
513	6	-0,17	-0,41	0,18	-0,40	-0,13	-0,13	0,07	Soddisf
528	6	-0,47	-0,16	0,23	0,20	-0,13	-0,13	0,06	Soddisf
531	6	0,14	-0,31	-0,11	-0,03	-0,13	-0,41	0,05	Soddisf
576	3	3,03				-0,32	0,42	3,15	Non Soddisf
577	2			1,09		2,10		2,80	Discut
585	6	-0,13	0,19	0,13	0,06	0,07	0,15	0,02	Soddisf
587	5		0,24	1,28	0,61	0,55	0,70	0,57	Soddisf
593	4	0,55	5,00			4,52	1,44	11,96	Non Soddisf
603	6	-0,56	0,14	-0,27	-0,04	-0,27	-0,22	0,09	Soddisf
626	6	-0,32	-0,06	0,08	0,01	0,16	-0,13	0,03	Soddisf
640	6	0,51	-0,11	-0,35	-0,40	-0,03	-0,22	0,10	Soddisf
654	6	-0,02	-0,51	-0,59	1,40	0,84	0,61	0,61	Soddisf
658	4			0,29	-0,62	-0,04	-0,08	0,12	Soddisf
661	6	-0,24	-0,36	-0,16	-0,54	-0,13	-0,31	0,10	Soddisf
685	6	0,14	-0,01	0,08	-0,54	-0,13	-0,31	0,07	Soddisf
695	6	0,29	-0,36	-0,40	-0,12	-0,13	-0,68	0,14	Soddisf
721	0								
758	6	-0,13	0,29	0,08	0,15	0,07	0,15	0,03	Soddisf
796	4			-0,64	-0,08	-0,61	-0,13	0,20	Soddisf
797	6	0,10	-0,01	-0,11	-0,08	-0,13	0,24	0,02	Soddisf

Grafico 20: AZ2



15. Errori Quali-Quantitativi

Nessun laboratorio ha riscontrato sostanze attive non addizionate al campione test.

16. Confronto con altri test

La matrice "zucche" non è stata impiegata in altri precedenti test.

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella seconda sessione del 2018 nei seguenti test:

Tabella 21: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri					
2TF-1999	zucchine					tetraconazolo	tolclofos m.
2S05	fragole						tolclofos m.
2S06	pesche						tolclofos m.
2S12	pesche					tetraconazolo	
3S15	pomodori						tolclofos m.
2S18	zucche	ametocradin	clomazone	diniconazolo	fluquinconazolo	tetraconazolo	tolclofos m.

Di seguito i confronti fra risultati conseguiti nel passato, relativamente ai parametri oggetto del test e già utilizzati nella stessa matrice o in matrici differenti:

Tabella 22: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Parametri	2TF-1999	2S12	1S18		
tetraconazolo	88	94			
	2TF-1999	2S05	2S06	3S15	1S18
tolclofos metile	100	85	91	98	

Tabella 23: dettaglio risultati SSZ e AZ²

codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
	tipo	n°	n°	%
1TF-1997	mela	15	13	87
2TF-1997	fragola	21	18	86
3TF-1997	pesca	21	18	86
4TF-1997	arancia	22	19	86
1TF-1998	actinidia	28	21	75
2TF-1998	pomodoro	32	17	53
3TF-1998	pere	30	21	70
1TF-1999	actinidia	31	16	52
2TF-1999	zucchini	28	22	79
3TF-1999	pere	36	17	47
1TF-2000	pomodoro	42	33	79
2TF-2000	fragola	41	22	54
3TF-2000	mela	41	31	76
1TF-2001	actinidia	48	35	73
2TF-2001	fragola	47	31	66
3TF-2001	uva	51	35	69
1TF-2002	mela	59	36	61
2TF-2002	fragola	56	39	70
3TF-2002	albicocca (*)	56	41	73
1S03	actinidia	57	39	68
2S03 tipo 1	pomodoro (**)	19	7	47
2S03 tipo 2	pomodoro	21	11	69
2S03 tipo 3	pomodoro	19	11	69
3S03	pere	45	36	90
1S04	mela (***)	53	37	70
2S04	pere (i)	51	34	71
1S05	actinidia	49	33	72
2S05	fragola(ii)	56	40	73
3S05	albicocca(iii)	57	39	70
1S06	pere (iv)	52	33	63
2S06	pesca (v)	54	44	90
1S07	actinidia (vi)	54	37	71
2S07	pesca(vii)	59	41	73
1S08	pere	53	43	81
2S08	pomodoro (viii)	55	39	74
1S09	actinidia	53	44	86
2S09	prugne (ix)	53	43	83
1S10	actinidia (x)	53	36	77
2S10	pesche	53	45	87
1S11	pere	51	37	76
2S11	pesche	51	37	76
1S12	actinidia	52	45	87
2S12	pesche	54	45	85
1S13	actinidia	48	45	94
2S13	mele	50	45	96
3S13	pesche (xi)	49	43	90
1S14	cocomeri	48	43	92
2S14	actinidia	48	45	94
3S14	prugne	50	44	88
1S15	actinidia (xii)	51	46	92
2S15	actinidia	47	44	98
3S15	pomodoro	53	46	87
1S16	zucchini (xiii)	49	37	90
2S16	carote(xiv)	49	46	94
3S16	pere(xv)	47	42	93
1S17	mele	46	41	89
2S17	mele	41	38	93
3S17	cocomeri	50	45	90
1S18	spinaci	45	42	96
2S18	zucche	46	40	90

(*) : con l'esclusione dei parametri deltametrina e dimetomorf

(**) : con l'esclusione del parametro indoxacarb

(***) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fluazinam

(i) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. propargite e fenpropidin

(ii) : con l'esclusione degli z-score superiori a 2 per le s.a. bromopropilato e fenazaquin

(iii) : con l'esclusione del parametro folpet e dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. teflutrin ed exitiazox

(iv) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. azoxistrobin e famoxadone

(v) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. clortaloni, fenazaquin, prifenox, triadimenol, triflumuron

(vi) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. tolilfluazide

(vii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. buprofezin

(viii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. etofenprox

(ix) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. diazinone

(x) : con l'esclusione del parametro cipermetrina

(xi) : con l'esclusione del parametro clometazina

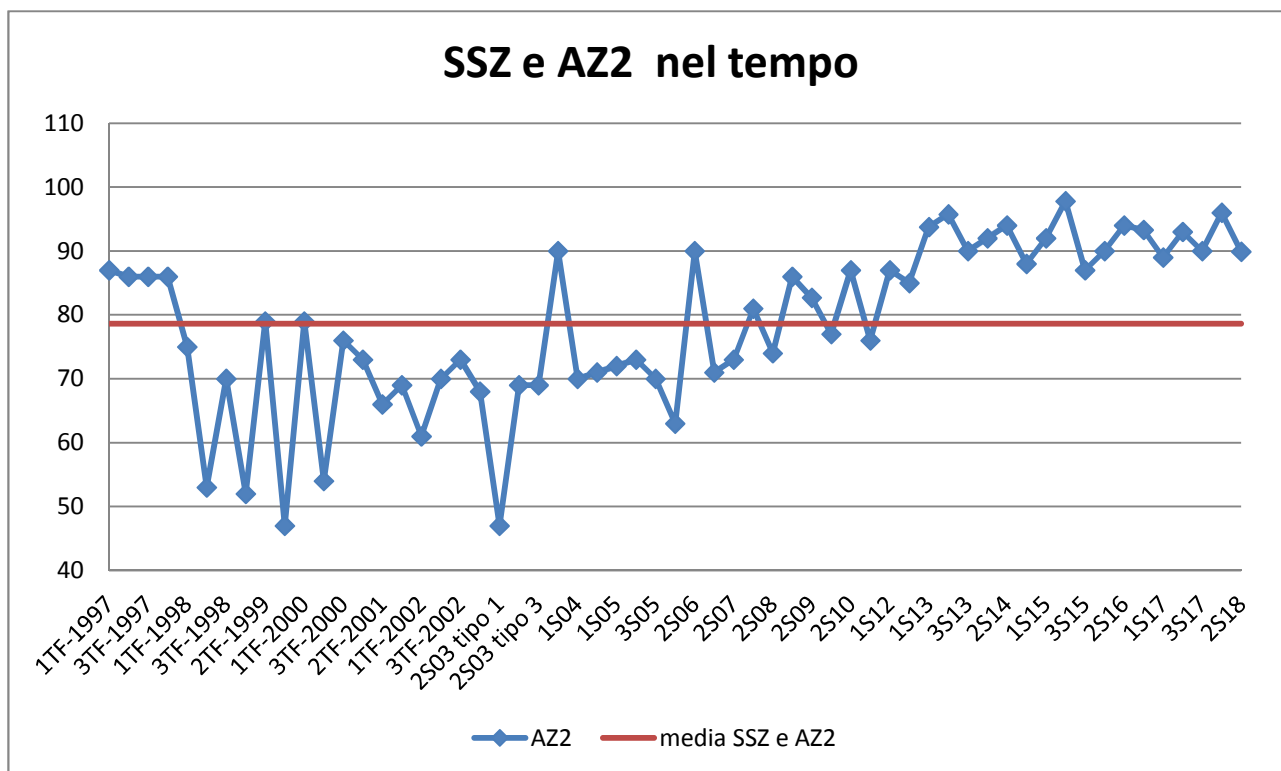
(xii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitrothion

(xiii) : con l'esclusione dei parametri fenamifos e tolilfluazide

(xiv) : con l'esclusione del parametro pimetrozina

(xv) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. carbaril

Grafico 21: risultati nel tempo SSZ e AZ²



Il grafico mostra l'andamento nel tempo dei risultati complessivamente soddisfacenti per sessione. Fino al 2016 tale andamento e' riassunto in termini di SSZ:

$$SSZ = \sum z^2$$

dove:

$\sum z^2$ = è la somma dei quadrati degli z -score

Dal 2017 l'andamento e' riportato in termini di AZ².

17. 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 delle singole 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 ISO13528:2015, 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 ciascuna sostanza attiva
- X : rappresenta il valore di concentrazione assegnato ossia la migliore stima del valore vero dell'analisi
- 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 più 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
Indice del campione ordinato
Valore della distribuzione teorica calcolato in corrispondenza dell' i-esimo valore campionario

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

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

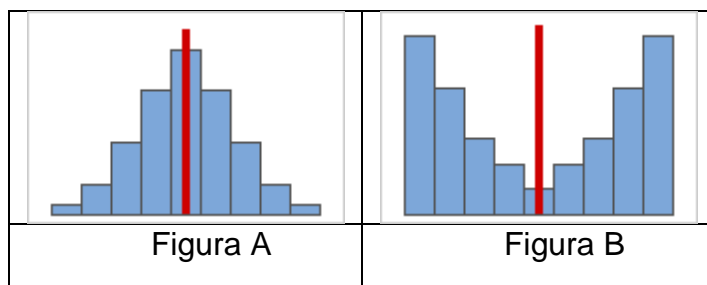
i rappresenta l'iesimo campione

<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 dall'essere normalmente distribuiti.

Kurtosi: è una misura dell'allontanamento dalla normalità distributiva, rispetto alla quale si può verificare un maggiore appiattimento, distribuzione platicurtica, o un maggiore allungamento, distribuzione leptocurtica.

Il valore dell'indice che corrisponde alla distribuzione gaussiana è "0": un valore minore di 0 indica distribuzione platicurtica, 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.

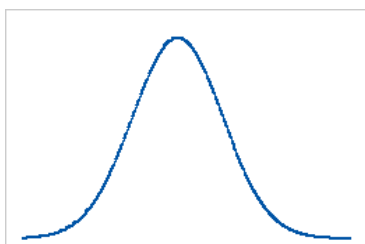


figura A

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.

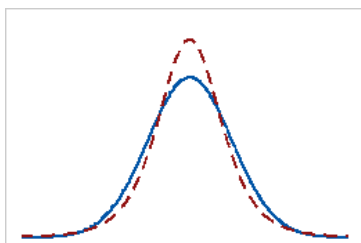


figura B

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.

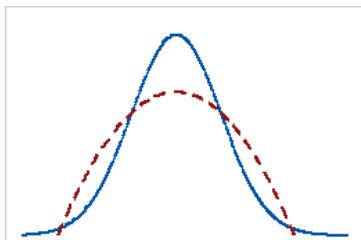


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

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.

18. 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.
- MINITAB17

Allegato 4 – P40901/PT

Le sostanze attive di nuova introduzione nell'elenco sono riportate in grassetto rosso.

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
Acefate	<input type="checkbox"/>		
Acetamiprid	<input type="checkbox"/>		
Acrinatrina	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb solfossido	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb solfone	<input type="checkbox"/>		
Ametocradin	<input type="checkbox"/>		
Azoxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Benalaxil (somma di isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Bifentrin	<input type="checkbox"/>		
Bitertanolo	<input type="checkbox"/>		
Boscalid	<input type="checkbox"/>		
Bromopropilato	<input type="checkbox"/>		
Bromuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Bupirimate	<input type="checkbox"/>		
Buprofezin	<input type="checkbox"/>		
Cadusafos	<input type="checkbox"/>		
Carbaril	<input type="checkbox"/>		
Carbendazim e benomil (somma di benomil e carbendazim espressa in carbendazim)	<input type="checkbox"/>		
Ciflutrin (somma degli isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Cimoxanil	<input type="checkbox"/>		
Cipermetrina (somma degli isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Ciproconazolo	<input type="checkbox"/>		
Ciprodinil	<input type="checkbox"/>		
Clofentezine	<input type="checkbox"/>		
Clomazone	<input type="checkbox"/>		
Clorantraniliprole	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos E	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos M	<input type="checkbox"/>		
Clortalonil	<input type="checkbox"/>		
Clotianidin	<input type="checkbox"/>		
Clozolate	<input type="checkbox"/>		
Deltametrina	<input type="checkbox"/>		
Diazinone	<input type="checkbox"/>		
Diclobutrazolo	<input type="checkbox"/>		
Diclofluanide	<input type="checkbox"/>		
Diclorvos	<input type="checkbox"/>		

Difenoconazolo	<input type="checkbox"/>		
Diflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Dimetoato	<input type="checkbox"/>		
Dimetomorf	<input type="checkbox"/>		
Diniconazolo	<input type="checkbox"/>		
Disulfoton	<input type="checkbox"/>		
DMST	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan alfa	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan beta	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan solfato	<input type="checkbox"/>		
EPN	<input type="checkbox"/>		
Epossiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Eptenofos	<input type="checkbox"/>		
Esaconazolo	<input type="checkbox"/>		
Esaflumuron	<input type="checkbox"/>		
Etiofencarb	<input type="checkbox"/>		
Etofenprox	<input type="checkbox"/>		
Etoprofos	<input type="checkbox"/>		
Etoxazolo	<input type="checkbox"/>		
Famoxadone	<input type="checkbox"/>		
Fenamidone	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos solfone	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos solfossido	<input type="checkbox"/>		
Fenarimol	<input type="checkbox"/>		
Fenazaquin	<input type="checkbox"/>		
Fenbuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Fenexamide	<input type="checkbox"/>		
Fenitrothion	<input type="checkbox"/>		
Fenoxicarb	<input type="checkbox"/>		
Fenpiroximate	<input type="checkbox"/>		
Fenpropidin	<input type="checkbox"/>		
Fention	<input type="checkbox"/>		
Fention oxone	<input type="checkbox"/>		
Fention oxosulfone	<input type="checkbox"/>		
Fention oxosulfoxide	<input type="checkbox"/>		
Fention solfone	<input type="checkbox"/>		
Fenthion sulfoxide	<input type="checkbox"/>		
Fenvalerate e esfenvalerate (somma degli isomeri RS, SR, RR e SS)	<input type="checkbox"/>		
Fipronil	<input type="checkbox"/>		
Fipronil solfone (MB46136)	<input type="checkbox"/>		
Flonicamid	<input type="checkbox"/>		
TNFG	<input type="checkbox"/>		
TNFA	<input type="checkbox"/>		
Fluazinam	<input type="checkbox"/>		
Fludioxonil	<input type="checkbox"/>		
Flufenoxuron	<input type="checkbox"/>		
Fluquinconazolo	<input type="checkbox"/>		

Flusilazolo	<input type="checkbox"/>		
Flutolanil	<input type="checkbox"/>		
Fluvalinate	<input type="checkbox"/>		
Formetanato	<input type="checkbox"/>		
Fosalone	<input type="checkbox"/>		
Fosfamidone	<input type="checkbox"/>		
Fosmet	<input type="checkbox"/>		
Fosmet oxone	<input type="checkbox"/>		
Fostiazato	<input type="checkbox"/>		
Hexythiazox	<input type="checkbox"/>		
Imazalil	<input type="checkbox"/>		
Imidacloprid	<input type="checkbox"/>		
Indoxacarb	<input type="checkbox"/>		
Iprodione	<input type="checkbox"/>		
Iprovalicarb	<input type="checkbox"/>		
Isofenfos	<input type="checkbox"/>		
Isoprotiolano	<input type="checkbox"/>		
Kresoxim metile	<input type="checkbox"/>		
Lambdacialotrina	<input type="checkbox"/>		
Lufenuron	<input type="checkbox"/>		
Malation	<input type="checkbox"/>		
Malaoxon	<input type="checkbox"/>		
Mandipropamide	<input type="checkbox"/>		
Mepanipirim	<input type="checkbox"/>		
Metaflumizone (somma degli isomeri E e Z)	<input type="checkbox"/>		
Metalaxyl e metalaxyl-M	<input type="checkbox"/>		
Metamidofos	<input type="checkbox"/>		
Metidation	<input type="checkbox"/>		
Metolachlor e metolachlor-S	<input type="checkbox"/>		
Metomil	<input type="checkbox"/>		
Metossifenozone	<input type="checkbox"/>		
Miclobutanil	<input type="checkbox"/>		
Nuarimol	<input type="checkbox"/>		
Ometoato	<input type="checkbox"/>		
Oxadixil	<input type="checkbox"/>		
Oxamil	<input type="checkbox"/>		
Paration E	<input type="checkbox"/>		
Paration metile	<input type="checkbox"/>		
Paraoxon metile	<input type="checkbox"/>		
Penconazolo	<input type="checkbox"/>		
Permetrina	<input type="checkbox"/>		
Pimetrozine	<input type="checkbox"/>		
Piraclostrobin	<input type="checkbox"/>		
Pirazofos	<input type="checkbox"/>		
Piridaben	<input type="checkbox"/>		
Piridafention	<input type="checkbox"/>		
Pirimetanil	<input type="checkbox"/>		
Pirimicarb	<input type="checkbox"/>		

Pirimicarb desmetil	<input type="checkbox"/>		
Pirimifos E	<input type="checkbox"/>		
Pirimifos M	<input type="checkbox"/>		
Piriproxifen	<input type="checkbox"/>		
Procimidone	<input type="checkbox"/>		
Procloraz (solo Procloraz tal quale)	<input type="checkbox"/>		
Propargite	<input type="checkbox"/>		
Propiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Propoxur	<input type="checkbox"/>		
Prosulfocarb	<input type="checkbox"/>		
Protioconazolo (Protioconazolo destio(somma di isomeri))	<input type="checkbox"/>		
Quinoxifen	<input type="checkbox"/>		
Rotenone	<input type="checkbox"/>		
Spinosad (somma di spinosyn A e spinosyn D, espressa in spinosad)	<input type="checkbox"/>		
Spirodiclofen	<input type="checkbox"/>		
Tebuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tebufenozide	<input type="checkbox"/>		
Tebufenpirad	<input type="checkbox"/>		
Teflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Teflutrin	<input type="checkbox"/>		
Tetraconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tetradifon	<input type="checkbox"/>		
Tetrametrina	<input type="checkbox"/>		
Tiabendazolo	<input type="checkbox"/>		
Tiacloprid	<input type="checkbox"/>		
Tiametoxam	<input type="checkbox"/>		
Tiodicarb	<input type="checkbox"/>		
Tolclofos M	<input type="checkbox"/>		
Tolilfluanide	<input type="checkbox"/>		
Triadimefon	<input type="checkbox"/>		
Triadimenol	<input type="checkbox"/>		
Trifloxistobin	<input type="checkbox"/>		
Triflumuron	<input type="checkbox"/>		
Vinclozolin	<input type="checkbox"/>		

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
Nitrati (NO ₃)	<input type="checkbox"/>		

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

- ✓ per la parte preparativa: A. Carioli (*firmato*), A. Tieghi (*firmato*).
- ✓ per la parte analitica: A. Carioli (*firmato*).
- ✓ per la parte organizzativa, elaborazione statistica e stesura: M. Morelli (*firmato*), A. Carioli (*firmato*), A. Tieghi (*firmato*).