



RISULTATI DEL PT «ALIMENTI PER L'INFANZIA»

Angela Sorbo, Anna Chiara Turco

IX Workshop dei Laboratori Nazionali di Riferimento per i metalli e i composti azotati negli alimenti e nei mangimi, per gli additivi nei mangimi, per i contaminanti da processo - Roma, 28-29 novembre 2019



Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria



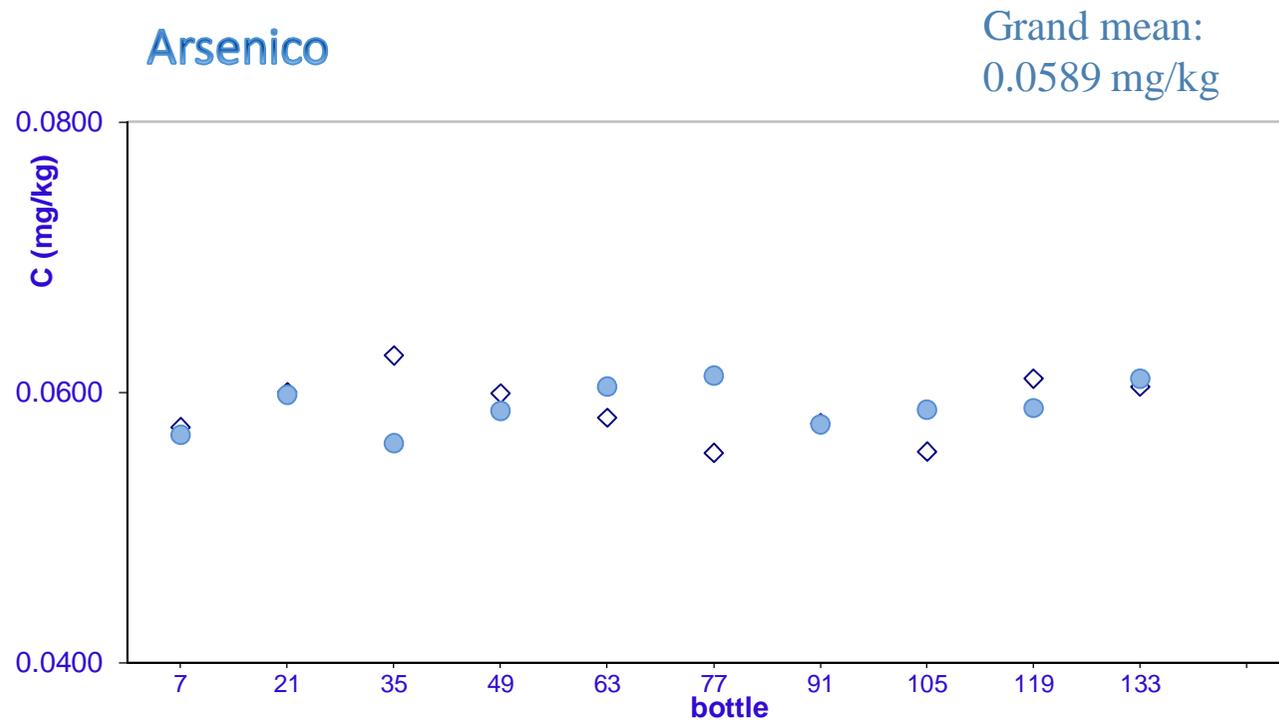
Contenuti della presentazione

- “ Materiale del PT e scopo dell’esercizio
- “ Elaborazione statistica dei dati inviati dai partecipanti
- “ Confronto con il valore assegnato nel network dei LNR
- “ Valutazione delle prestazioni dei partecipanti
- “ Valutazione dei parametri dei metodi utilizzati

Preparazione del materiale: latte in formula liquido a base di proteine animali



Valutazione del materiale: omogeneità e stabilità

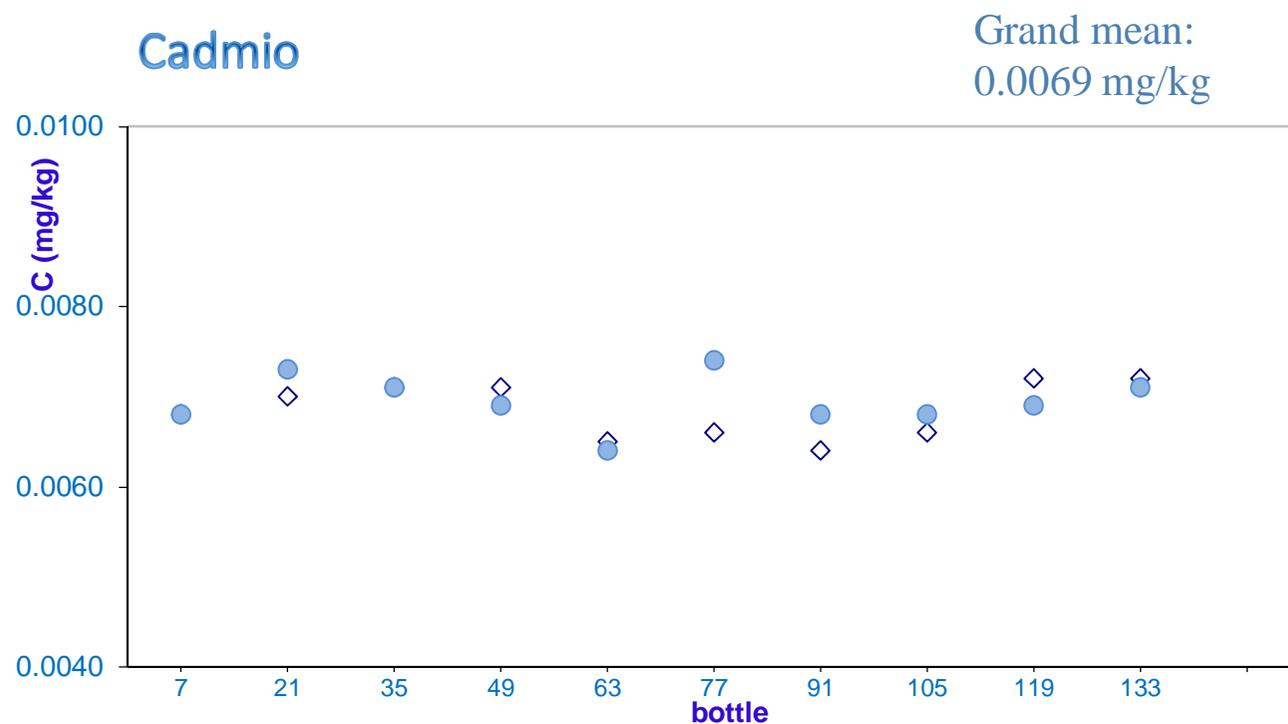


Critério stabilità
(ISO 13528)

$$|C_{t1} - C_{to}| \leq 0.3\sigma_{pt}$$
$$0.00159 \text{ mg/kg} \leq 0.00389 \text{ mg/kg}$$



Valutazione del materiale: omogeneità e stabilità

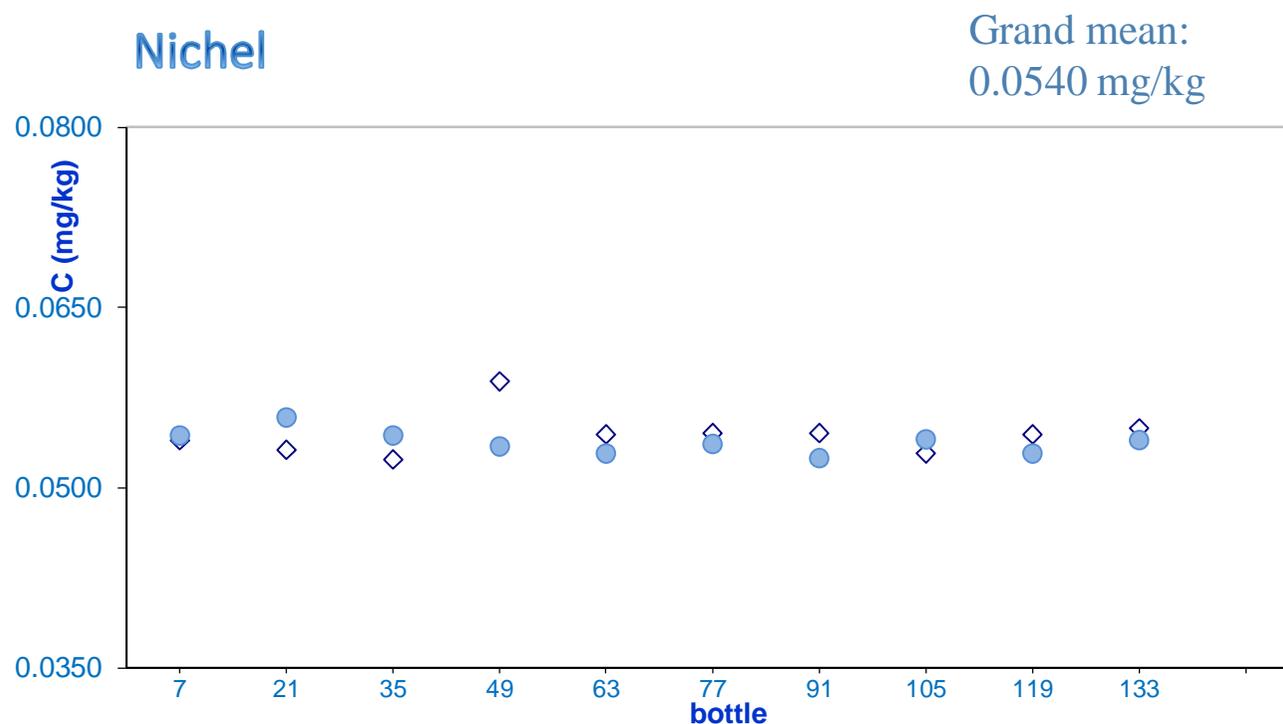


Critério stabilità
(ISO 13528)

$$|C_{t1}-C_{to}| \leq 0.3\sigma_{pt}$$
$$0.00027 \text{ mg/kg} \leq 0.00046 \text{ mg/kg}$$



Valutazione del materiale: omogeneità e stabilità



Critério stabilità
(ISO 13528)

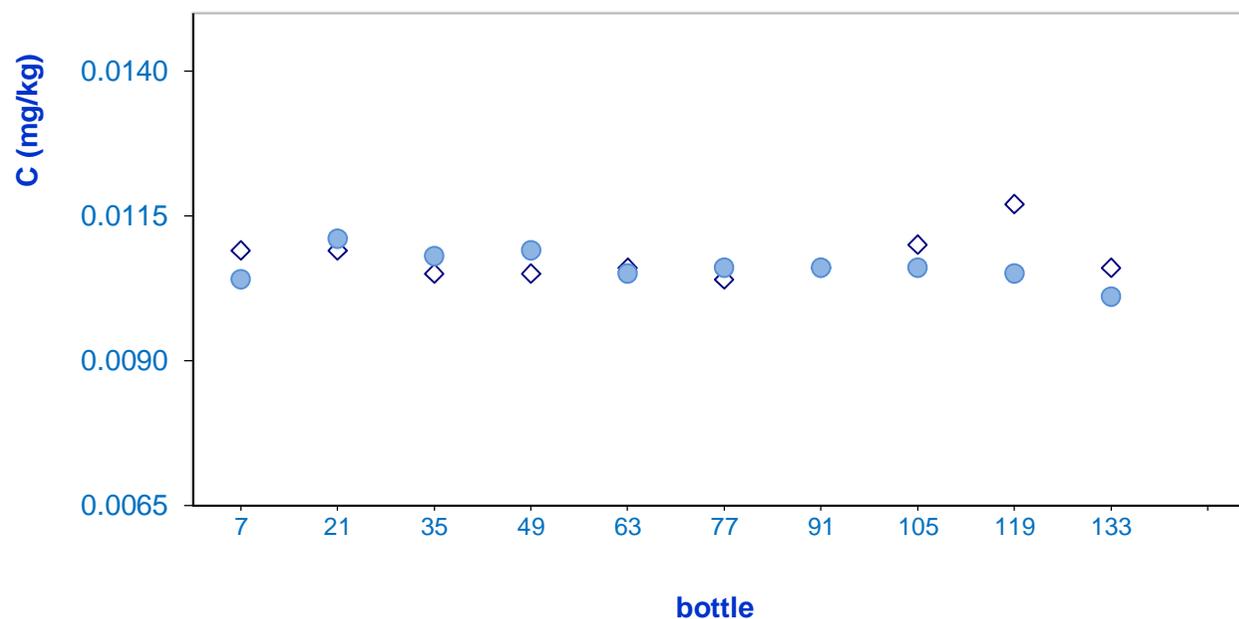
$$|C_{t1} - C_{to}| \leq 0.3\sigma_{pt}$$
$$0.00014 \text{ mg/kg} \leq 0.00357 \text{ mg/kg}$$



Valutazione del materiale: omogeneità e stabilità

Piombo

Grand mean:
0.0107 mg/kg



Critério stabilità
(ISO 13528)

$$|C_{t1} - C_{to}| \leq 0.3\sigma_{pt}$$
$$0.00003 \text{ mg/kg} \leq 0.00071 \text{ mg/kg}$$



Documenti di riferimento

INTERNATIONAL
STANDARD

ISO
13528

Second edition
2015-08-01

**Statistical methods for use
in proficiency testing by
interlaboratory comparison**

*Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par
comparaison interlaboratoires*

Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006.
doi:10.1351/pac200678010145
© 2006 IUPAC

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION*
INTERDIVISIONAL WORKING PARTY FOR HARMONIZATION OF
QUALITY ASSURANCE SCHEMES

**THE INTERNATIONAL HARMONIZED PROTOCOL
FOR THE PROFICIENCY TESTING OF ANALYTICAL
CHEMISTRY LABORATORIES**

(IUPAC Technical Report)

Prepared for publication by
MICHAEL THOMPSON¹, STEPHEN L. R. ELLISON^{2,3}, AND ROGER WOOD³



Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria

IX Workshop dei Laboratori Nazionali di Riferimento per i metalli e i composti azotati negli alimenti e nei mangimi, per gli additivi nei mangimi, per i contaminanti da processo - Roma, 28-29 novembre 2019



Scarto tipo per le prove valutative (σ_{pt})

Calcolato in base alla funzione di Horwitz - Thompson:

$$\sigma_{pt} = 0,22 c \quad \text{se } c < 1,2 \cdot 10^{-7}$$

$$\sigma_{pt} = 0,02 c^{0,8495} \quad \text{se } 1,2 \cdot 10^{-7} \leq c \leq 0,138$$

$$\sigma_{pt} = 0,01 c^{0,5} \quad \text{se } c > 0,138$$

dove c è il valore assegnato espresso in frazione di massa (1 ppm = 10^{-6})

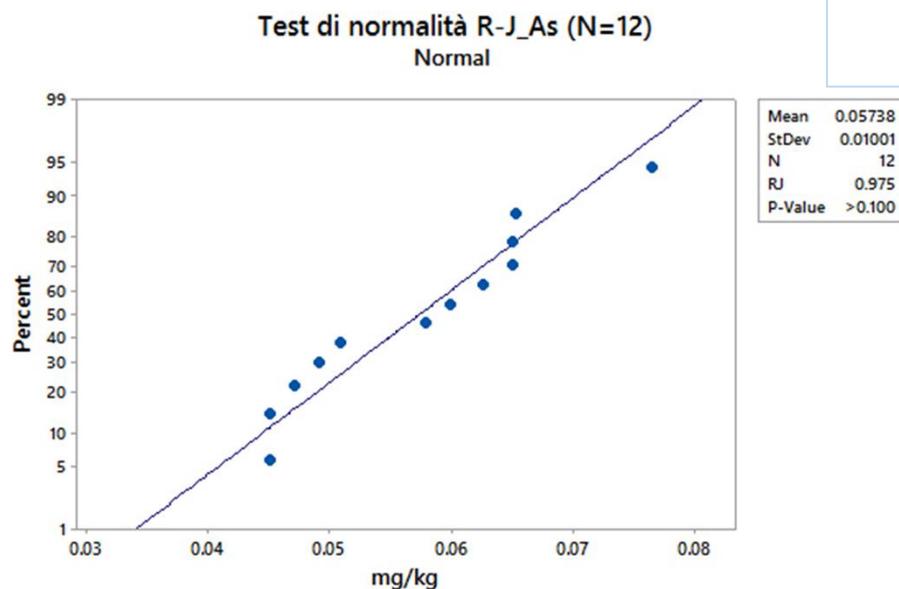
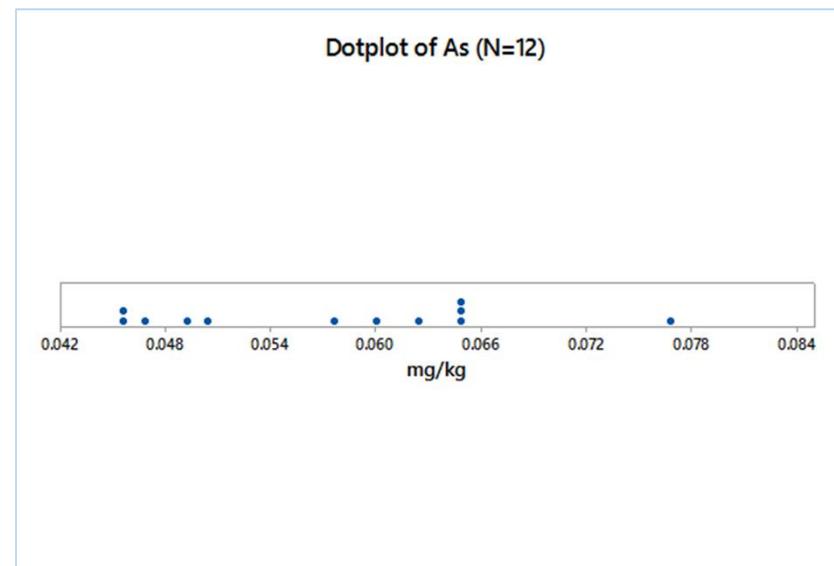
Valore assegnato e scarto tipo del PT

Analita	x_{pt} (mg/kg)	u_x (mg/kg)	σ_{pt} (mg/kg)	N
As	0.0633	0.0016	0.0139	20
Cd	0.0066	0.0001	0.0015	25
Ni	0.0586	0.0023	0.0129	21
Pb	0.0105	0.0003	0.0023	21

Il valore di concentrazione assegnato a ciascun analita (x_{pt}) è stato derivato come valore di consenso dai dati di tutti i LNR del network dell'EURL-CEFAO

Elaborazione statistica PT MPA2019.1: Arsenico

- “ 14 dati disponibili per l’elaborazione
- “ 2 risultati fuori dall’intervallo mediana \pm 50%
- “ 12 dati utili per l’elaborazione statistica



La distribuzione dei dati è stata valutata rispetto alla normalità e risulta normale (p-value>0.100) sia applicando il test Rayan-Joiner che A-D e K-S

Elaborazione statistica PT MPA2019.1: Arsenico

	Mean	pt
	0.05738	0.0126236
radq12=		3.464101615
ux=		0.002890
0.3 pt=		0.003787
ux<0.3 pt		SI

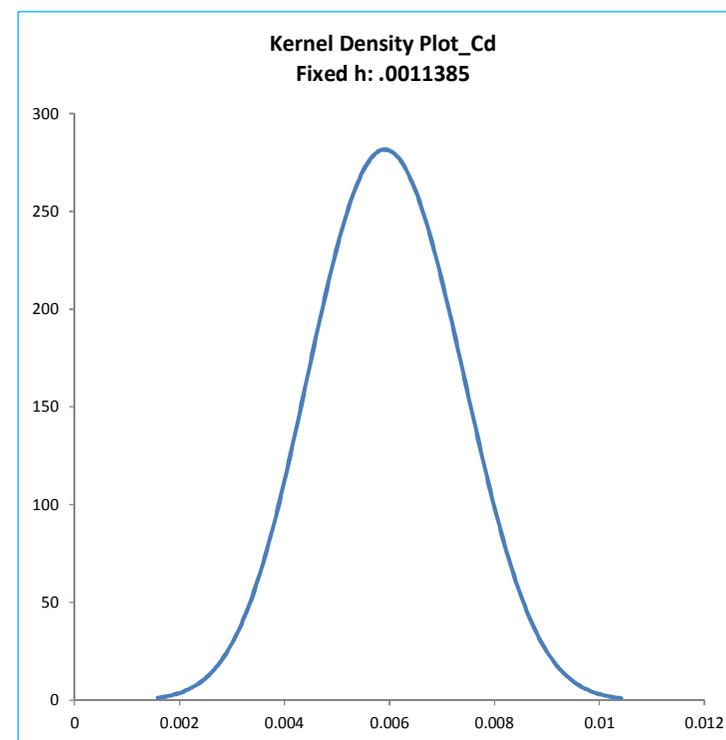
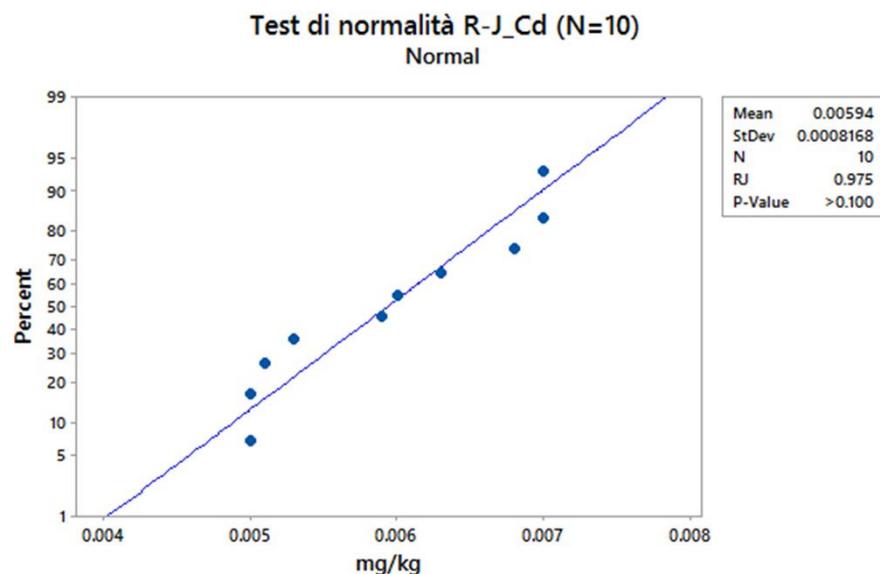
Il confronto tra il valore assegnato nel network dell'EURL è stato statisticamente confrontato col valore che sarebbe stato assegnato nel network del LNR: la differenza è risultata non significativa ($t_{cal}=1.78 < t_{crit}=2.20$)

Analita	x_{pt} (mg/kg)	u_x (mg/kg)	σ_{pt} (mg/kg)	N
AS_{EURL}	0.0633	0.0016	0.0139	20
AS_{LNR}	0.0574	0.0029	0.0126	12

Grand mean ottenuta nella valutazione di omogeneità del materiale: 0.0589 mg/kg

Elaborazione statistica PT MPA2019.1: Cadmio

- “ 15 dati iniziali
- “ 3 laboratori hanno indicato il risultato come inferiore al LoQ dei loro metodi analitici (LoQ dichiarati: 0.01 mg/kg; 0.002 mg/kg; 0.05 mg/kg)
- “ 12 risultati rimanenti
- “ 2 dati fuori dal range mediana \pm 50%
- “ Statistica sui restanti 10 risultati



Elaborazione statistica PT MPA2019.1: Cadmio

Media	StDev	Mediana	sMAD	Q1	Q3	IQR	Range
0.00594	0.000817	0.00595	0.00126	0.005075	0.006850	0.001775	0.002

	Mean	pt
	0.00594	0.0013068
radq10=		3.16227766
ux=		0.000258
0.3 pt=		0.000392
ux<0.3 pt		SI

Grand mean ottenuta nella valutazione di omogeneità del materiale: 0.0069 mg/kg

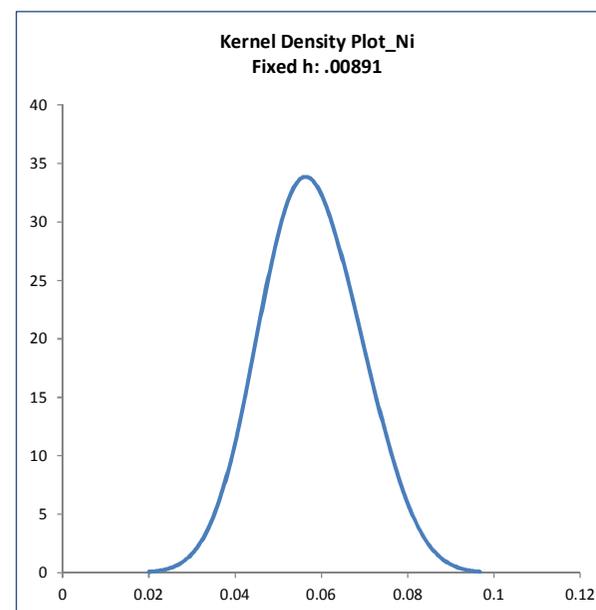
Analita	\bar{x}_{pt} (mg/kg)	u_x (mg/kg)	σ_{pt} (mg/kg)	N
Cd _{EURL}	0.0066	0.0001	0.0015	25
Cd _{LNR}	0.00594	0.0003	0.0013	10

Elaborazione statistica PT MPA2019.1: Nichel

Media	StDev	Mediana	sMAD	Q1	Q3	IQR	Range
0.05766	0.00789	0.05610	0.00630	0.05192	0.06558	0.01365	0.0233

- “ 12 dati iniziali
- “ 4 dati fuori dal range mediana \pm 50%
- “ Statistica sui restanti 8 risultati

	Mean	pt
	0.05766	0.0126852
radq8=		2.828427125
ux=		0.002790
0.3 pt=		0.003806
ux<0.3 pt		SI



Elaborazione statistica PT MPA2019.1: Nichel

Analita	\bar{x}_{pt} (mg/kg)	u_x (mg/kg)	σ_{pt} (mg/kg)	N
Ni _{EURL}	0.0586	0.0023	0.0129	21
Ni _{LNR}	0.0577	0.0028	0.0127	8

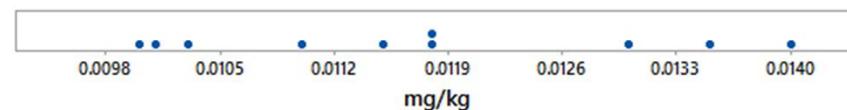
Grand mean ottenuta nella valutazione di omogeneità del materiale: 0.0540 mg/kg

Il confronto tra il valore assegnato nel network dell'EURL è stato statisticamente confrontato col valore che sarebbe stato assegnato nel network del LNR: la differenza è risultata non significativa ($t_{cal}=0.25 < t_{crit}=2.37$)

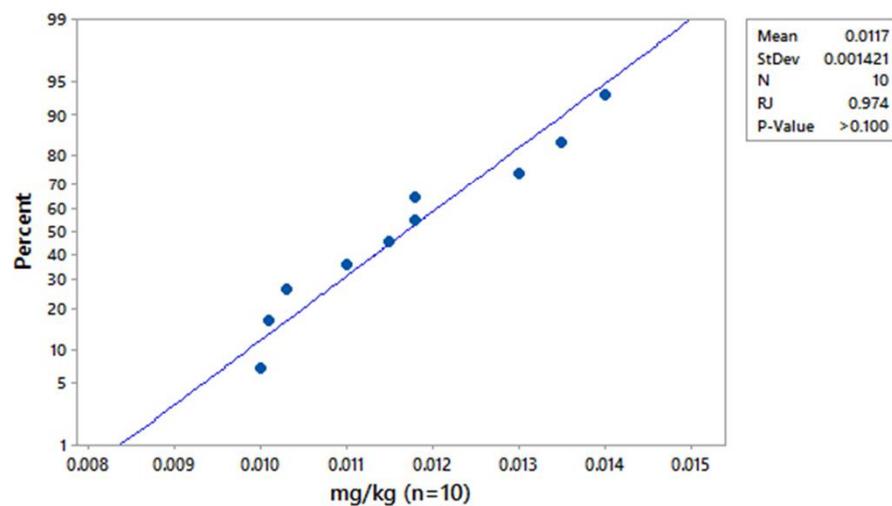
Elaborazione statistica PT MPA2019.1: Piombo

- “ 14 dati disponibili per l'elaborazione
- “ 1 risultato aberrante (10 volte il valore atteso)
- “ 3 risultati fuori dall'intervallo mediana \pm 50%
- “ 10 dati utili per l'elaborazione statistica

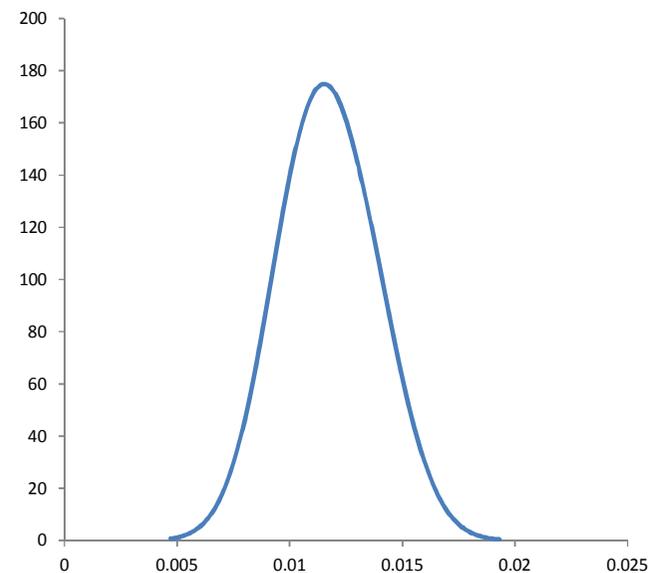
Dotplot of Pb (N=10)



Test di normalità R-J (N=10)
Normal



Kernel Density Plot_Pb
Fixed h: .001766



Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria

IX Workshop dei Laboratori Nazionali di Riferimento per i metalli e i composti azotati negli alimenti e nei mangimi, per gli additivi nei mangimi, per i contaminanti da processo - Roma, 28-29 novembre 2019

Elaborazione statistica PT MPA2019.1: Piombo

Media	StDev	Mediana	sMAD	Q1	Q3	IQR	Range
0.0117	0.001421	0.01165	0.002002	0.01025	0.013125	0.002875	0.004

	Mean	pt
	0.0117	0.002574
radq10=		3.16227766
ux=		0.000449
0.3 pt=		0.000772
ux<0.3 pt	SI	

Grand mean ottenuta nella valutazione di omogeneità del materiale: 0.0107 mg/kg

Confronto valore NRL e valore assegnato:
 $t_{cal}=2.2 < t_{crit}=2.3$

Analita	x_{pt} (mg/kg)	u_x (mg/kg)	σ_{pt} (mg/kg)	N
Pb _{EURL}	0.0105	0.0003	0.0023	21
Pb _{LNR}	0.0117	0.0004	0.0026	10

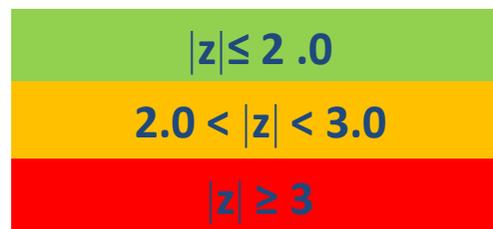
Valutazione delle prestazioni

$$z_i = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}}$$

x_i : risultato ottenuto dal laboratorio

x_{pt} : valore di riferimento

σ_{pt} : scarto tipo della prova valutativa ottenuto in base alla funzione di Horwitz - Thompson



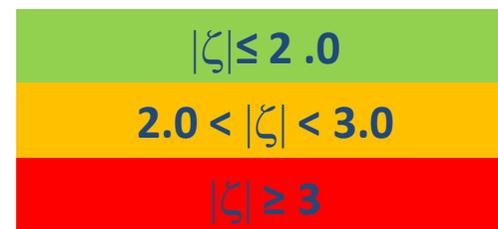
$$\zeta_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{pt})}}$$

x_i : risultato ottenuto dal laboratorio

x_{pt} : valore di riferimento

u_i : incertezza tipo associata al risultato dichiarato dal laboratorio

u_{pt} : incertezza tipo associata al valore di riferimento



Valutazione delle prestazioni

Lab. Code	As		Cd		Ni		Pb	
	z	ζ	z	ζ	z	ζ	z	ζ
209	0.1	0.1			19.5	3.4	71.5	3.6
251	3.0	3.9	3.2	4.3	3.7	4.0	3.3	4.0
283	0.1	0.1	2.9	1.8	-0.6	-0.6	4.9	2.3
319	-0.4	-0.7	-0.4	-1.2	0.1	0.2	0.6	1.1
384	0.1	0.2	0.3	0.6	-0.1	-0.2	0.2	0.3
438	2.2	5.2	-0.9	-2.6			6.7	7.6
443	-0.3	-0.3			-2.9			
509	-1.0	-2.7	0.1	0.4	4.0	4.6	-0.1	-0.2
641	0.9	1.0	-0.2	-0.2	-0.4	-0.4	-0.2	-0.2
691	-1.2	-5.5	-1.0	-2.7	-0.9	-3.9	-0.2	-0.9
723			0.3	0.4			1.1	1.0
759			-1.1	-1.4			0.4	0.4
765	-0.9	-1.1	-0.5	-0.6	-0.3	-0.3	0.6	0.5
816	-0.1	-0.1			0.9	0.8	1.5	1.2
959a	-1.3	-5.4	-1.1	-4.4	0.7	1.8	1.3	2.9
959b	-1.3	-5.4						

Il laboratorio 251 ha comunicato di aver commesso un errore di calcolo.
Sulla base della documentazione inviata gli z-score ricalcolati sono:
0.0 per As; 0.9 per Cd; 0.4 per Ni; 0.9 per Pb

Valutazione delle prestazioni

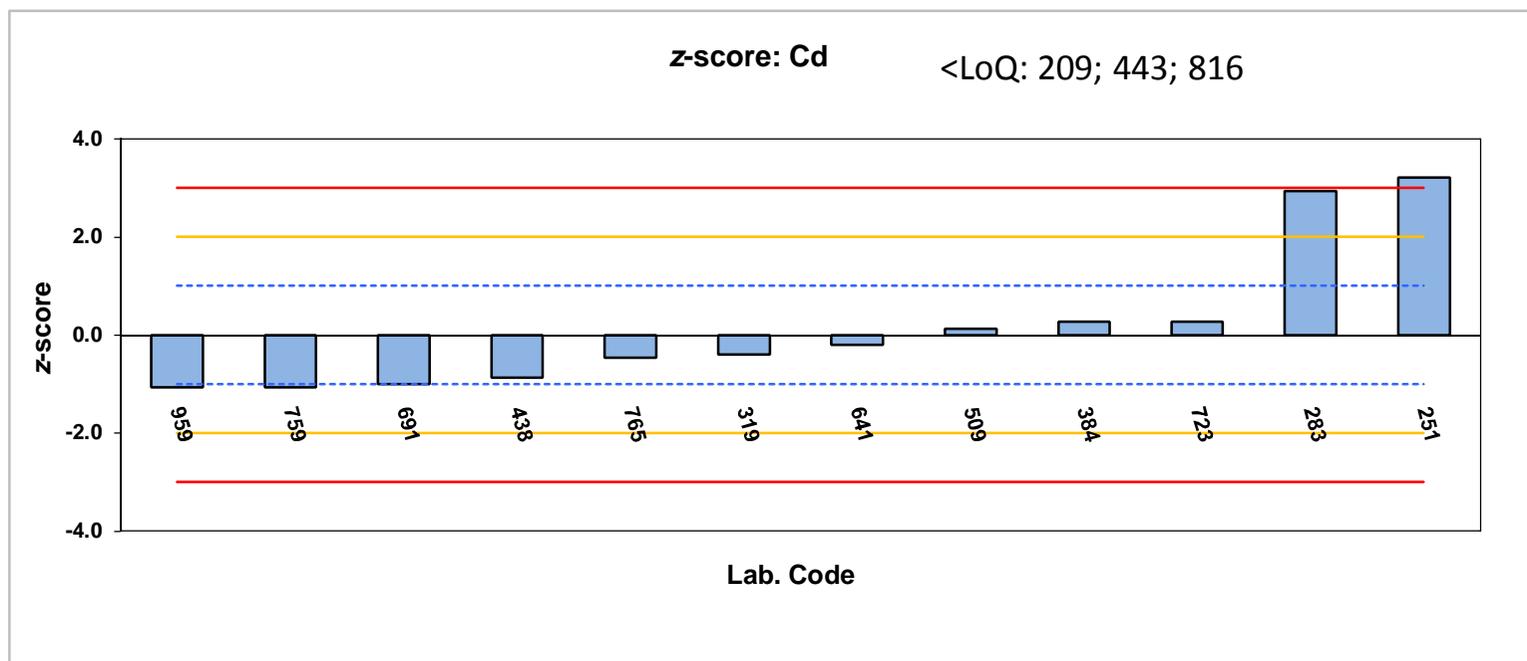


Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria

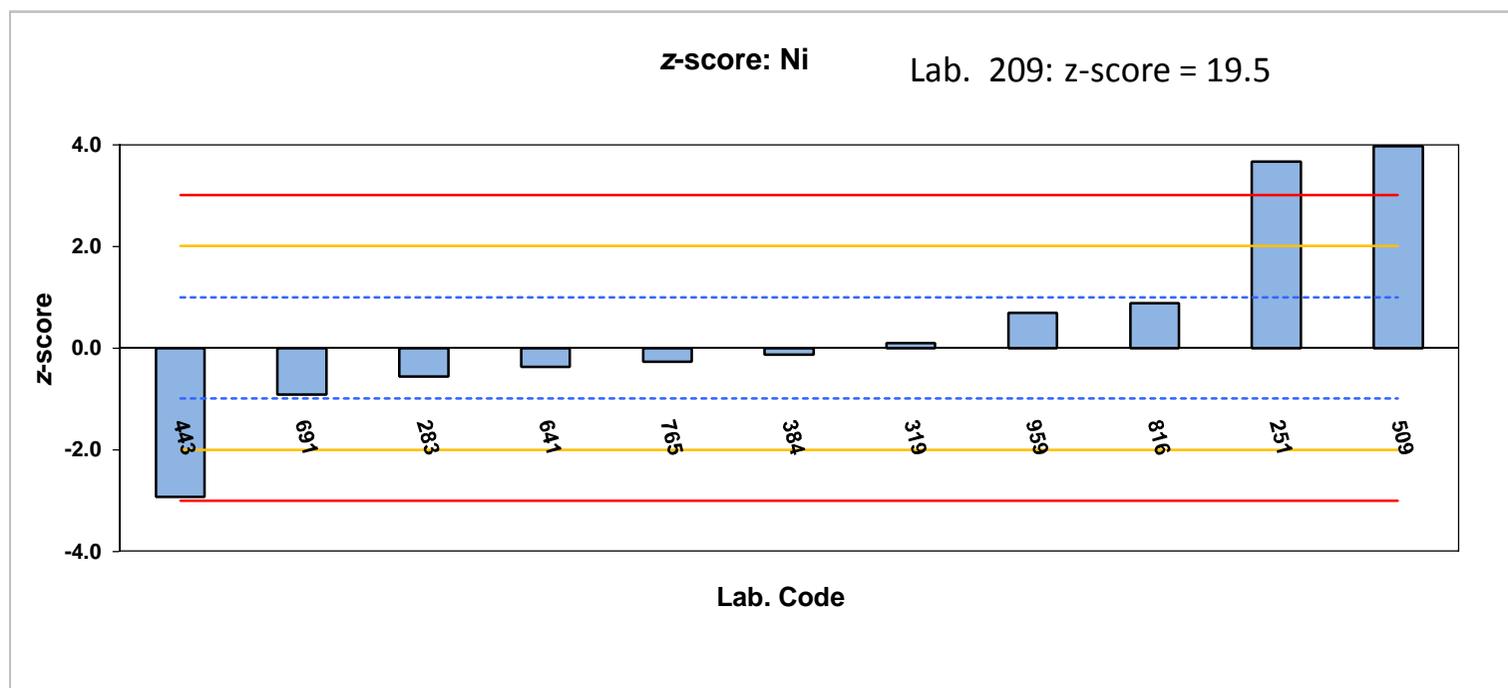
IX Workshop dei Laboratori Nazionali di Riferimento per i metalli e i composti azotati negli alimenti e nei mangimi, per gli additivi nei mangimi, per i contaminanti da processo - Roma, 28-29 novembre 2019



Valutazione delle prestazioni



Valutazione delle prestazioni



Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria

IX Workshop dei Laboratori Nazionali di Riferimento per i metalli e i composti azotati negli alimenti e nei mangimi, per gli additivi nei mangimi, per i contaminanti da processo - Roma, 28-29 novembre 2019



Valutazione delle prestazioni



Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria

IX Workshop dei Laboratori Nazionali di Riferimento per i metalli e i composti azotati negli alimenti e nei mangimi, per gli additivi nei mangimi, per i contaminanti da processo - Roma, 28-29 novembre 2019



Incertezza e valutazione di conformità

Cd: 3 laboratori hanno indicato il risultato come inferiore al LoQ dei loro metodi analitici (LoQ dichiarati: **0.01 mg/kg**; 0.002 mg/kg; **0.05 mg/kg**)

Sulla base di Reg (UE) 488/2014 e Reg(UE) 2016/582 il LoQ massimo è **0.002 mg/kg**

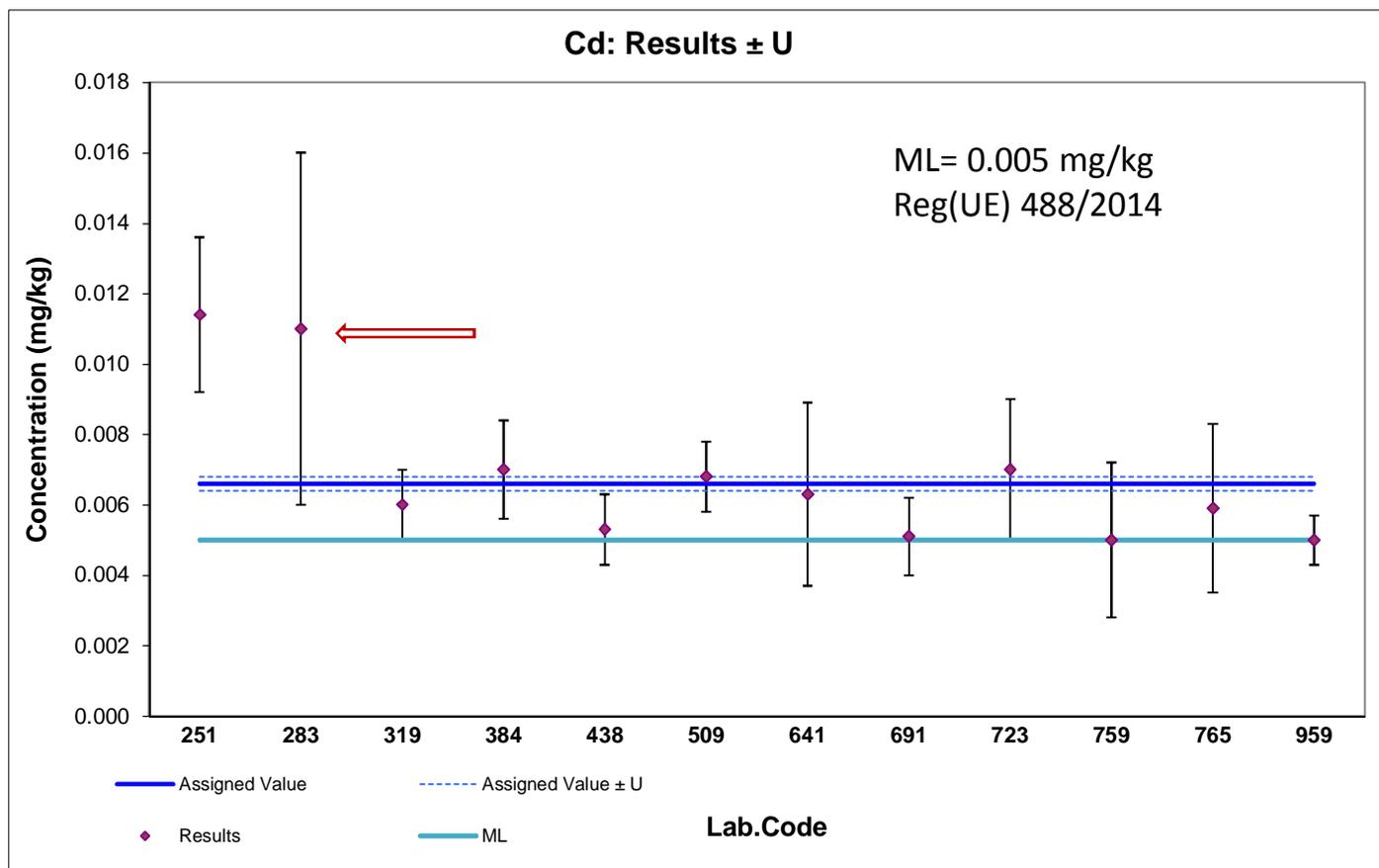
U% del laboratorio vs U% massima consentita Reg (UE) 836/2011:

Per il **Cd** solo un laboratorio ha dichiarato una U% superiore alla U% massima permessa dal Regolamento

Per il **Pb** i partecipanti con una U% superiore alla U% massima ammessa sono risultati 3



Incertezza e valutazione di conformità



Dichiarazioni di conformità corrette sulla base del risultato e dell'incertezza dei laboratori.
Eccezione: lab. 283 ha dichiarato il campione conforme

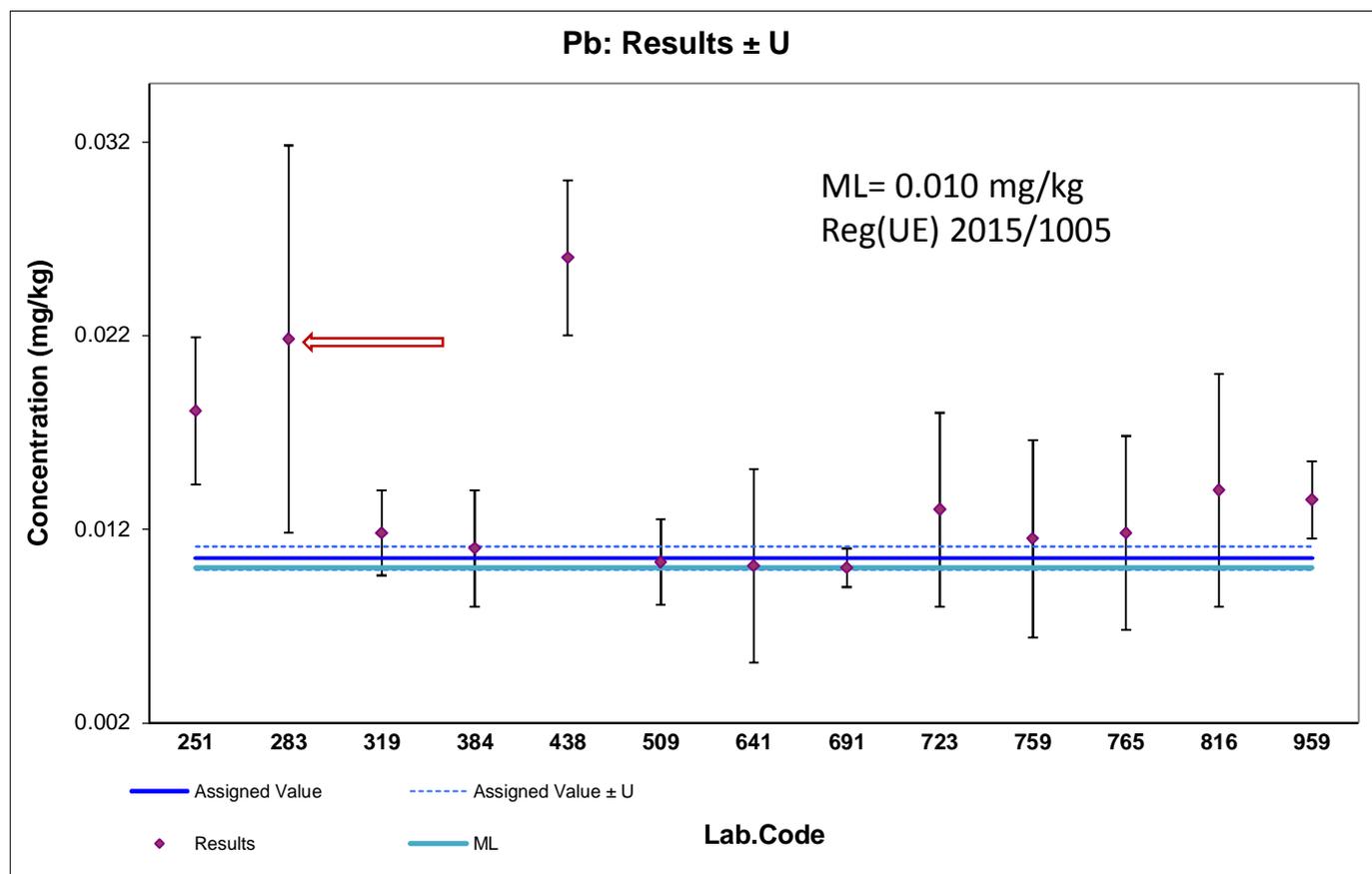


Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria

IX Workshop dei Laboratori Nazionali di Riferimento per i metalli e i composti azotati negli alimenti e nei mangimi, per gli additivi nei mangimi, per i contaminanti da processo - Roma, 28-29 novembre 2019



Incerteza e valutazione di conformità



Dichiarazioni di conformità corrette sulla base del risultato e dell'incerteza dei laboratori.
Eccezione: lab. 283 ha dichiarato il campione conforme



Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria

IX Workshop dei Laboratori Nazionali di Riferimento per i metalli e i composti azotati negli alimenti e nei mangimi, per gli additivi nei mangimi, per i contaminanti da processo - Roma, 28-29 novembre 2019



CONCLUSIONI

- “ Le statistiche applicate sui dati dei laboratori partecipanti hanno dimostrato un buon accordo con gli indicatori di tendenza centrale e di dispersione ottenute dai risultati dei laboratori nazionali di riferimento dell’Unione Europea
- “ I valori di concentrazione media per ciascun analita, calcolati dai dati dei partecipanti dopo applicazione di opportune statistiche, sono risultati in linea con i dati di omogeneità del materiale oggetto del PT
- “ La prestazione del network è risultata soddisfacente a meno di pochi valori di z-score superiori a 3
- “ I laboratori che eseguono controlli ufficiali hanno in generale ottenuto prestazioni soddisfacenti
- “ Si segnala in generale una corretta valutazione della conformità del campione per gli analiti per i quali sono fissati ML (Cd e Pb)

GRAZIE PER L'ATTENZIONE



Contatti

email: Inr.metalli@iss.it

website: <http://old.iss.it/meta/>



Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria

IX Workshop dei Laboratori Nazionali di Riferimento per i metalli e i composti azotati negli alimenti e nei mangimi, per gli additivi nei mangimi, per i contaminanti da processo - Roma, 28-29 novembre 2019

