



# **APPROCCIO STATISTICO PER LA CARATTERIZZAZIONE DI APAT RM014 "POLLUTED SOIL-A" MATRIX REFERENCE MATERIAL PAH MASS FRACTION**

**Sabrina Barbizzi**

**ISPRA – Istituto Superiore per la  
Protezione e la Ricerca Ambientale  
Servizio di Metrologia Ambientale**



# ARGOMENTI

- Panoramica sui metodi per determinare il valore assegnato del parametro di interesse in un materiale di riferimento
- Valore assegnato: consenso tra laboratori esperti
  - Statistica Robusta
    - Algoritmo A
    - Approccio di Duewer (MM-PDF)
  - Vantaggi e Svantaggi
- Risultati e Conclusioni

# NORME E GUIDE PER IL TRATTAMENTO STATISTICO DEI DATI DERIVANTI DA CIRCUITI DI INTERCONFRONTO (IN ORDINE CRONOLOGICO)

- **ISO/IEC Guide 43-1: 1997**

Proficiency testing by Interlaboratory Comparison - Part 1: Development and Operation of Proficiency testing schemes

- **ISO 13528:2005**

Statistical Methods for use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison

- **IUPAC Technical Report 1/2006**

The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories

- **ILAC –G13:2007**

ILAC Guidelines for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes

- **ISO/IEC CD 17043:2008**

Conformity Assessment – General Requirements for Proficiency Testing



# ISO/IEC GUIDE 43-1:1996

## PROFICIENCY TESTING BY INTERLABORATORY COMPARISON - PART 1: DEVELOPMENT AND OPERATION OF PROFICIENCY TESTING SCHEMES

### ○ Allegato A

- 5 modi per determinare il valore assegnato
  - Per assegnazione
  - Valore di riferimento certificato
  - Valore di riferimento
  - Consenso tra laboratori esperti
  - Consenso tra laboratori partecipanti
- Stima dell'incertezza del valore assegnato in accordo alla GUM, dove applicabile
- Trattamento dei valori estremi
  - Statistica robusta oppure eliminazione degli outlier



# ISO 13528:2005

## STATISTICAL METHODS FOR USE IN PROFICIENCY TESTING BY INTERLABORATORY COMPARISON



- 5 modi per determinare il valore assegnato (come riportato in ISO/IEC Guide 43-1), enfasi alla valutazione dell'incertezza associata
- Valore di consenso: metodo statistico robusto per la stima del valore e scarto tipo associato - Algoritmo A
  - descritto nell'allegato C e nella norma ISO 5725-5: 1998
- altri metodi di calcolo purché abbiano una solida base statistica

# IUPAC TECHNICAL REPORT 1/2006

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



- 5 modi per determinare il valore assegnato
- per la stima del valore di consenso viene indicato l'Algoritmo A, purché la distribuzione dei dati sia unimodale

# ILAC –G13:2007

## ILAC GUIDELINES FOR THE COMPETENCE OF PROVIDERS OF PROFICIENCY TESTING SCHEMES

- Appendice A



- Riferimento alla norma ISO 13528 e al documento IUPAC Intern. Harmonized Protocol

# ISO/IEC CD 17043:2008

## CONFORMITY ASSESSMENT – GENERAL REQUIREMENTS FOR PROFICIENCY TESTING



- Allegato B
  - Stima del valore assegnato
    - come riportato nelle norme ISO 13528 e ISO/IEC Guide 43-1
  - Stima dell'incertezza associata al valore assegnato
    - come riportato nella norma ISO 13528





QUINDI...

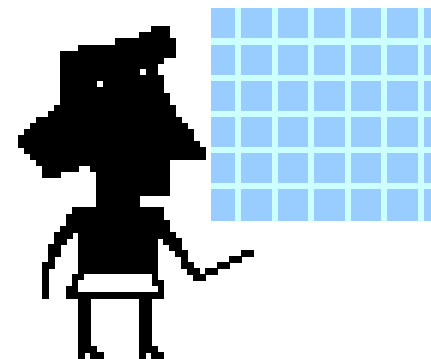
- ✘ Valore noto tramite assegnazione
- ✘ Valore di riferimento certificato
- ✘ Valore di riferimento
- ✘ Valore di consenso tra laboratori esperti
- ✘ Valore di consenso tra laboratori partecipanti

# VALORE DI CONSENSO TRA LABORATORI ESPERTI (ISO 13528, 5.5)



- I campioni del materiale di riferimento vengono distribuiti al gruppo di laboratori esperti
- Il valore di consenso è calcolato come media robusta dei risultati utilizzando l'Algoritmo A – Statistica Robusta

# STATISTICA ROBUSTA



- Algoritmo A

Si pone

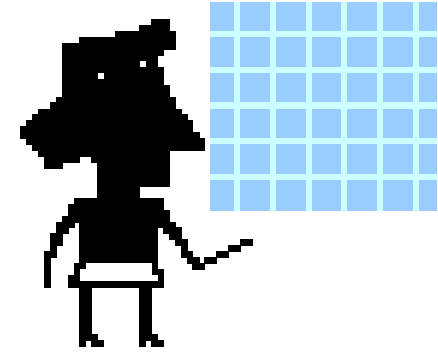
$$\text{media robusta} = x^* = \text{mediana}$$

$$\text{scarto tipo robusto} = s^* = 1.483 \cdot \text{mediana di } |x_i - x^*|$$

Si considera l'intervallo  $x^* - 1.5s^*$  e  $x^* + 1.5s^*$

I valori fuori dall'intervallo vengono sostituiti dai valori stessi dell'intervallo

# STATISTICA ROBUSTA



- Algoritmo A

valore medio 
$$x^* = \frac{\left(\sum x_i\right)}{p}$$

scarto tipo 
$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum \left(x_i^* - x^*\right)^2 / (p - 1)}$$

L'operazione viene ripetuta!!!

Ricalcolare il nuovo valore di  $x^*$  e  $s^*$

Ripetere l'operazione fino a convergenza

# VALORE DI CONSENSO TRA LABORATORI ESPERTI: INCERTEZZA (ISO 13528, 5.5)

- Se il gruppo di laboratori esperti fornisce per ciascun risultato un'incertezza associata attendibile allora....

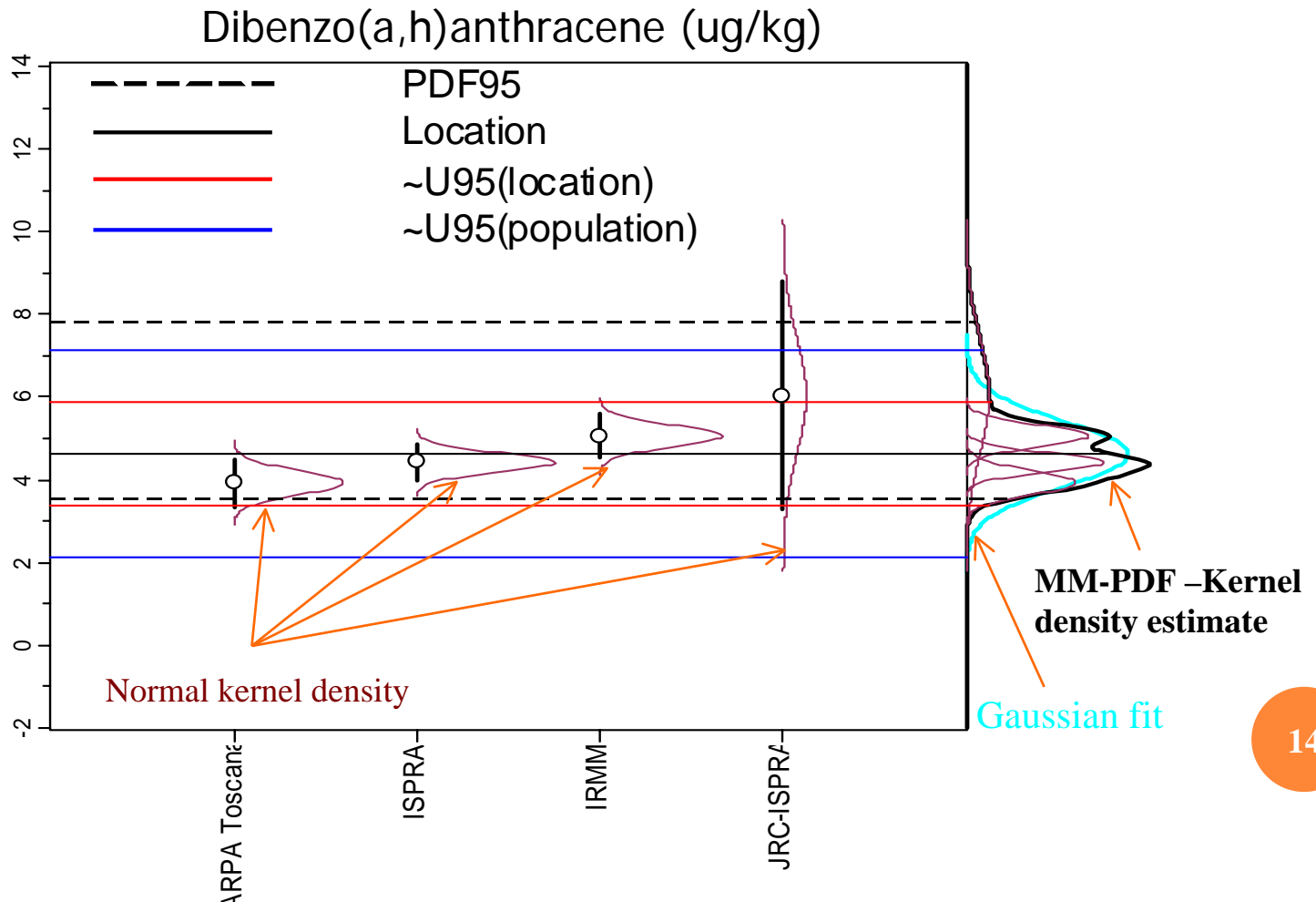
$$u_x = \frac{1.25}{p} \times \sqrt{\sum_{i=1}^p u_i^2}$$

- Altrimenti...

$$u_x = 1.25 \times \frac{s}{\sqrt{p}}$$

# APPROCCIO ROBUSTO PROPOSTO DA DAVID .L. DUEWER

- The Mixture Model Probability Density Function



# MM-PDF LOCATION AND DISPERSION ESTIMATES

## Dibenzo(a,h)anthracene (ug/kg)

### Location

Value	Parameter
4.86	<input type="radio"/> Mean
4.52	<input type="radio"/> WtU
4.55	<input type="radio"/> WtMP
4.74	<input type="radio"/> Median
4.18	<input type="radio"/> Shorth
4.62	<input checked="" type="radio"/> MMmedian
4.54	<input type="radio"/> MMsh/mid
4.49	<input type="radio"/> MMsh/med
4.37	<input type="radio"/> MMmode
4.85	<input type="radio"/> BSmedian
4.83	<input type="radio"/> L1½
na	<input type="radio"/> H15
na	<input type="radio"/> A15

### Dispersion

Value	Parameter
0.91	<input type="radio"/> s & ExU
0.53	<input type="radio"/> sWtU & ExU
0.51	<input type="radio"/> sWtMP & ExU
0.84	<input type="radio"/> MADe & ExU
0.75	<input type="radio"/> sIQR & ExU
0.36	<input type="radio"/> sShorth & ExU
0.78	<input checked="" type="radio"/> sMMiqr
0.77	<input type="radio"/> sMMshorth
1.21	<input type="radio"/> s(BSmedian)
0.69	<input type="radio"/> BSMADe
1.18	<input type="radio"/> sL1½ & ExU
na	<input type="radio"/> sH15 & ExU

# CONSIDERAZIONE



## ○ NOTA BENE

nel calcolo del valore medio robusto e dello scarto tipo robusto della MM-PDF, costruita sulla base delle Normal kernel density functions, si tiene in considerazione l'incertezza associata ai valori medi forniti dai laboratori esperti!!!!

MM-PDF è strettamente dipendente dalla qualità e dall'affidabilità delle incertezze riportate dai laboratori!!!!



# DIFFERENTI METODI DI STIMA DEL VALORE ASSEGNATO



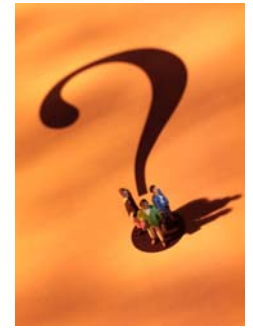
- Se il gruppo di dati è caratterizzato da una distribuzione di tipo normale:
  - Non si osservano differenze significative tra media aritmetica, media robusta e valore medio della funzione MM-PDF
  - La mediana è un parametro che mostra scarsa efficacia
- Se il gruppo di dati è caratterizzato dalla presenza di outliers
  - Può essere necessario applicare un test per l'individuazione degli outliers
  - Utilizzare una statistica robusta è preferibile

# DIFFERENTI METODI DI STIMA DELLO SCARTO TIPO



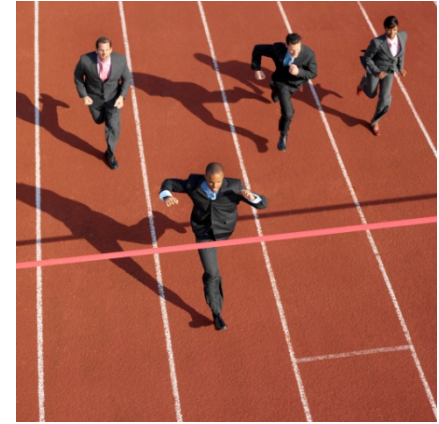
- Se il gruppo di dati è caratterizzato da una distribuzione di tipo normale :
  - Non si osservano differenze significative tra scarto tipo calcolato con statistica classica e statistica robusta
- Se il gruppo di dati è caratterizzato dalla presenza di outliers
  - Può essere necessario applicare un test per l'individuazione degli outliers
  - Utilizzare una statistica robusta è preferibile

# QUANDO APPLICARE LA STATISTICA ROBUSTA



- SI:
  - I dati sono caratterizzati da una distribuzione normale.
  - I dati sono caratterizzati da una distribuzione normale con qualche valore outlier considerato poco significativo.
  
- NO:
  - Qualora i dati siano caratterizzati da distribuzioni non normali (distribuzione binomiale, di Poisson, Chi-quadro etc.).

# ALGORITMO A VS MM-PDF



## ALGORITMO A

- Distribuzione normale o con qualche outlier poco rappresentativo
- Facile da applicare
- Per la stima del valore assegnato (valore medio robusto) e per lo scarto tipo robusto non tiene in considerazione l'incertezza associata al dato dei laboratori esperti
- Lo scarto tipo robusto viene utilizzato per il calcolo dell'incertezza associata al valore medio robusto

## MM-PDF

- Distribuzione normale, anche multimodale
- Facile da applicare
- Sia per la stima del valore assegnato (valore medio robusto) che per la stima dello scarto tipo robusto tiene in considerazione l'incertezza associata al dato dei laboratori esperti e la loro dispersione complessiva

# VALORE DI CONSENSO TRA LABORATORI ESPERTI

## VANTAGGI / SVANTAGGI

### ○ Vantaggi

- Utile quando i laboratori utilizzano procedure di misurazione definite e validate

### ○ Svantaggi

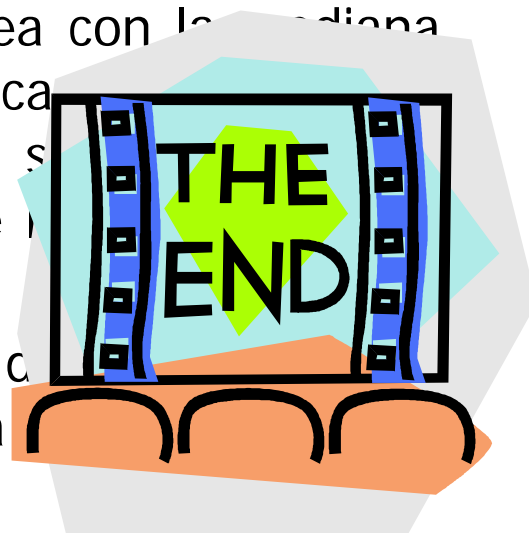
- Qualora i laboratori esperti siano affetti da scostamento sistematico allora lo è anche il valore di consenso
- Potrebbe non esserci consenso tra i laboratori (funzione di distribuzione multimodale)
- Le incertezze riportate dai laboratori esperti potrebbero non essere attendibili
- Problemi potenziali per il PT provider: potrebbero sorgere dubbi tra i partecipanti dell'interconfronto in relazione alla scelta dei laboratori esperti qualora il valore di consenso tra i laboratori esperti differisca in modo sostanziale da quello calcolato sulla base dei dati dei laboratori partecipanti

# RISULTATI APAT-RM014

Parametro	Algoritmo A A15 -sMAD		MM-PDF		Statistica classica	
	valore assegnato	incertezza	valore assegnato	scarto tipo	valore medio	scarto tipo
Dibenzo(a,e)pyrene (ug/kg)	3,46	0,05	3,50	0,42	3,66	0,42
Dibenzo(a,h)anthracene (ug/Kg)	4,85	0,52	4,62	0,78	4,86	0,91
Benzo(ghi)perylene (ug/kg)	12,77	1,37	12,60	2,40	12,77	1,89
Indeno(1,2,3-cd)pyrene (ug/kg)	14,08	1,64	13,80	3,00	14,08	2,63
Perylene (ug/kg)	12,61	1,69	12,30	2,80	13,70	4,96
Benzo(a)pyrene (ug/kg)	13,98	0,54	13,80	2,00	14,61	2,09
Benzo(e)pyrene (ug/Kg)	21,69	2,90	21,70	8,70	24,05	9,61
Benzo(j)fluoranthene (ug/kg)	36,80	3,74	39,00	11,00	36,03	8,21
Benzo(k)fluoranthene (ug/kg)	21,86	1,78	21,40	2,30	22,03	3,40
Benzo(b)fluoranthene (ug/kg)	24,97	2,37	26,30	5,80	24,73	4,81
Crysene (ug/kg)	41,70	4,02	41,70	6,40	43,24	9,69
Benzo(a)anthracene (ug/Kg)	402,61	28,76	397,00	48,00	402,61	39,53
Pyrene (ug/kg)	42,41	2,83	43,00	18,00	35,11	19,28
Fluoranthene (ug/kg)	56,22	6,20	59,00	12,00	55,55	12,83
Anthracene (ug/kg)	53,33	8,90	53,00	14,00	53,33	15,24
Phenantrene (ug/kg)	30,78	1,86	30,60	9,50	32,44	6,27
Fluorene (ug/kg)	3,96	0,71	3,70	1,40	4,21	1,70
Acenaphtene (ug/kg)	4,27	1,67	3,60	3,70	4,79	3,44
Acenaphtylene (ug/kg)	1,40	0,23	1,30	6,30	4,37	5,48

# CONCLUSIONI

- Statistica Robusta: Algoritmo A A15 (sMAD) riporta valori molto robusti rispetto agli outlier
- MM-PDF riporta il valore assegnato in linea con la mediana della statistica classica, mentre il valore di scarto in alcuni casi è più grande dello scarto tipo della statistica classica dovuto al fatto che tiene in considerazione la dispersione (varianza tra valori e varianza entro valore)
- MM-PDF: si sfruttano tutte le informazioni contenute nei dati dei laboratori esperti e non è richiesta la conoscenza della distribuzione
- Caratterizzazione di Benzo[b,j,k]fluoranthene
- Caratterizzazione della somma degli IPA (specificando quali)
- Non considerare nella caratterizzazione i seguenti IPA: Acenaphtylene, Acenaphtene



# RISULTATI APAT-RM014 – LABORATORI PARTECIPANTI

Parametro	Algoritmo A A15 - sMAD		Algoritmo A H15 - H15devst		Algoritmo A A15 –sMAD lab esperti		Algoritmo A H15 - H15devst lab esperti	
	valore assegnato	scarto tipo	valore assegnato	scarto tipo	valore assegnato	incertezza	valore assegnato	incertezza
Dibenzo(a,e)pyrene (ug/kg)	4,38	2,08	5,51	4,44	3,46	0,05	3,66	0,34
Dibenzo(a,h)anthracene (ug/Kg)	10,49	8,10	11,54	10,21	4,85	0,52	4,86	0,64
Benzo(ghi)perylene (ug/kg)	15,36	8,21	16,90	11,15	12,77	1,37	12,77	1,34
Indeno(1,2,3-cd)pyrene (ug/kg)	15,05	4,71	18,40	11,17	14,08	1,64	14,08	1,86
Perylene (ug/kg)	9,83	2,77	9,94	3,30	12,61	1,69	13,69	3,51
Benzo(a)pyrene (ug/kg)	20,78	8,77	21,89	11,06	13,98	0,54	14,61	1,48
Benzo(e)pyrene (ug/Kg)	22,90	8,36	24,57	11,97	21,69	2,90	24,05	6,81
Benzo(j)fluoranthene (ug/kg)	30,03	10,01	30,17	12,34	36,80	3,74	36,03	5,82
Benzo(k)fluoranthene (ug/kg)	32,99	18,99	34,07	21,38	21,86	1,78	22,03	2,41
Benzo(b)fluoranthene (ug/kg)	34,96	18,53	36,56	21,19	24,97	2,37	24,73	3,41
Crysene (ug/kg)	41,79	19,94	42,29	21,79	41,70	4,02	43,24	6,87
Benzo(a)anthracene (ug/Kg)	307,44	113,34	307,44	110,20	402,61	28,76	402,61	28,00
Pyrene (ug/kg)	43,77	13,78	44,34	18,30	42,41	2,83	38,47	8,96
Fluoranthene (ug/kg)	54,50	16,96	57,17	25,58	56,22	6,20	55,55	9,09
Anthracene (ug/kg)	42,58	20,44	43,84	24,01	53,33	8,90	53,33	10,79
Phenantrene (ug/kg)	35,85	22,59	36,50	21,25	30,78	1,86	32,43	4,44
Fluorene (ug/kg)	8,02	4,09	9,79	7,69	3,96	0,71	4,21	1,20
Acenaphtene (ug/kg)	6,06	3,19	7,14	5,30	4,27	1,67	4,79	2,81
Acenaphtylene	7,81	4,69	8,74	6,48	1,40	0,23	4,37	4,49