

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Nasjonalt referanselaboratorium for vannanalyser

0 - 8101501

LABORATORIEINTERN KVALITETSKONTROLL
Kontrolldiagrammer som hjelpemiddel
i kontrollen av kjemiske analysedata

8. oktober 1981

Saksbehandler: Håvard Hovind

Leder for
referanseaktivitetene:

Ingvar Dahl

For administrasjonen:

J.E. Samdal

Lars N. Overrein

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: O-81015 - 01
Undernummer:
Løpenummer: 1317
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: LABORATORIEINTERN KVALITETSKONTROLL Kontrolldiagrammer som hjelpemiddel i kontrollen av kjemiske analysedata	Dato: 8. oktober 1981
	Prosjektnummer: O-8101501
Forfatter(e): Hovind, Håvard	Faggruppe: SEKKOI
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 29

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt:

Laboratorieintern kvalitetskontroll er et program for løpende egeninspeksjon, kontrollanalyser og oppfølgingstiltak. Rapporten beskriver bruk av kontrolldiagrammer i den daglige kontroll av kjemiske vannanalysedata. Hensikten er å oppdage og eliminere visse typer analysefeil på et tidlig stadium. Både "åpen" og "lukket" kontroll kan gjennomføres.

4 emneord, norske:
1. Analysefeil
2. Kontrolldiagram
3. Kvalitetskontroll
4. Kvalitetssikring

4 emneord, engelske:
1. Analytical error
2. Control chart
3. Quality control
4. Quality assurance

Prosjektleder:

Håvard Hovind

Seksjonsleder:

P.O. Ames

For administrasjonen:

J.E. Samset

Karin Oerregaard

ISBN 82-577-0416-4

INNHOOLD

	Side
FORORD	3
1. INNLEDNING	4
2. FEILTYPEN	4
2.1 Tilfeldige feil	5
2.2 Systematiske feil	7
3. RUTINEMESSIG KVALITETSKONTROLL	8
3.1 Prinsippet for kontrolldiagrammer	9
3.2 Kontrolltype I - analyse av egen kontrolløsning	10
3.3 Kontrolltype II - dobbeltanalyse	11
3.4 Kontrolltype III - gjenvinningstest	12
3.5 Kontrolltype IV - blindprøvetest	13
3.6 Vurdering og behandling av kontrollresultatene	13
3.7 Kontroll av tilfeldighet i punktfordelingen	15
4. DISKUSJON	16
4.1 Hvilke kontrolltyper bør benyttes ?	16
4.2 Presisjonen innen og mellom analyseserier	17
4.3 "Åpen" og "lukket" kontroll	18
4.4 Andre kontrollmetoder	18
LITTERATUR	19
TILLEGG	21
EKSEMPEL PÅ BRUK AV KONTROLLDIAGRAMMER VED NIVAs KJEMI- LABORATORIUM: Bestemmelse av ortofosfat i konsentra- sjonsområdet 0-50 $\mu\text{g P/l}$	

FIGURER

1. Normalfordelingen	6
2. Kontrolldiagram for ortofosfat	9

F O R O R D

Erfaring har vist at bruk av standardiserte metoder og deltagelse i ringtester ikke gir noen garanti for at analyser blir utført på en faglig forsvarlig måte. Det er behov for langt mer omfattende virkemidler for å oppnå pålitelige resultater og sikre at data fra forskjellige laboratorier er sammenlignbare.

All analysevirksomhet må drives etter en plan og ta hensyn til kvalitetsmessige forhold. Kvalitetssikring og kvalitetskontroll er her to viktige begreper:

- Kvalitetssikring er et overordnet system med formål å sikre at en gruppe laboratorier er i stand til å gi korrekt informasjon, dvs. levere analyseresultater med tilstrekkelig nøyaktighet og presisjon.
- Kvalitetskontroll er et løpende, internt program for egeninspeksjon, kontrollanalyser og oppfølgingstiltak på det enkelte laboratorium. Kvalitetskontrollen er bare ett element i et fullstendig sikrings-system.

Det synes nødvendig å arbeide mot et fremtidig, nasjonalt kvalitetssikringssystem for vannanalyser. Referanselaboratoriet vil stå sentralt i dette arbeidet.

Denne rapporten skisserer et praktisk opplegg for en daglig, laboratorieintern kvalitetskontroll av kjemiske analysedata. Opplegget er basert på anvendelse av kontrolldiagrammer, som gjør det mulig å oppdage og eliminere visse typer analysefeil på et tidlig stadium.

Brekke, oktober 1981


Ingvar Dahl

1. INNLEDNING

Enhver kjemisk analyse vil være påvirket av større eller mindre feil, slik at analyseresultatet alltid avviker mer eller mindre fra den sanne verdi. Gjennom interkalibreringer har det vist seg at feilene ofte kan være store, og at de varierer ganske mye mellom de enkelte laboratorier. Dette er forhold som blant annet vanskeliggjør en direkte sammenligning av analyseresultater fra forskjellige laboratorier. Det er derfor av vesentlig betydning at feilene karakteriseres og kvantifiseres, slik at det blir mulig å vurdere hvilken virkning feilene kan ha på gyldigheten av de konklusjoner som trekkes på grunnlag av analyseresultatene. Kontroll av analysedata må derfor være en vesentlig oppgave i forbindelse med rutineanalyser.

I den første delen av denne rapporten blir forskjellige feiltyper og feilkilder gjennomgått. Deretter beskrives et system for intern kvalitetskontroll basert på bruk av kontrollagrammer. Dette kontrollsystemet er i prinsippet det samme som kan anvendes ved produksjonskontroll (1), og er inngående beskrevet av Wilson (2-7) for kontroll av kjemiske analyser. Et tilsvarende kontrollprogram er blant annet forsøkt gjennomført ved laboratorier som utfører vannanalyser i Danmark (8-9). I tillegg er det vist et praktisk eksempel på hvordan dette systemet kan gjennomføres ved bestemmelse av ortofosfat.

Det må understrekes at de feil som introduseres ved prøvetaking, konservering og lagring av prøver ikke blir registrert ved den daglige rutinekontroll. I tillegg til kontroll av feil ved selve analysene må derfor oppmerksomheten også rettes mot andre feilkilder når analyseresultatene skal vurderes.

2. FEILTYPEN

Feilene som gjør seg gjeldende ved kjemiske analyser kan deles inn i to hovedtyper: de tilfeldige feil som påvirker presisjonen ved analysen, og de systematiske feil som påvirker analyseresultatets nøyaktighet. De tilfeldige feil vil bli omtalt først, fordi de systematiske feil bare kan bestemmes hvis de tilfeldige feil er tilstrekkelig små.

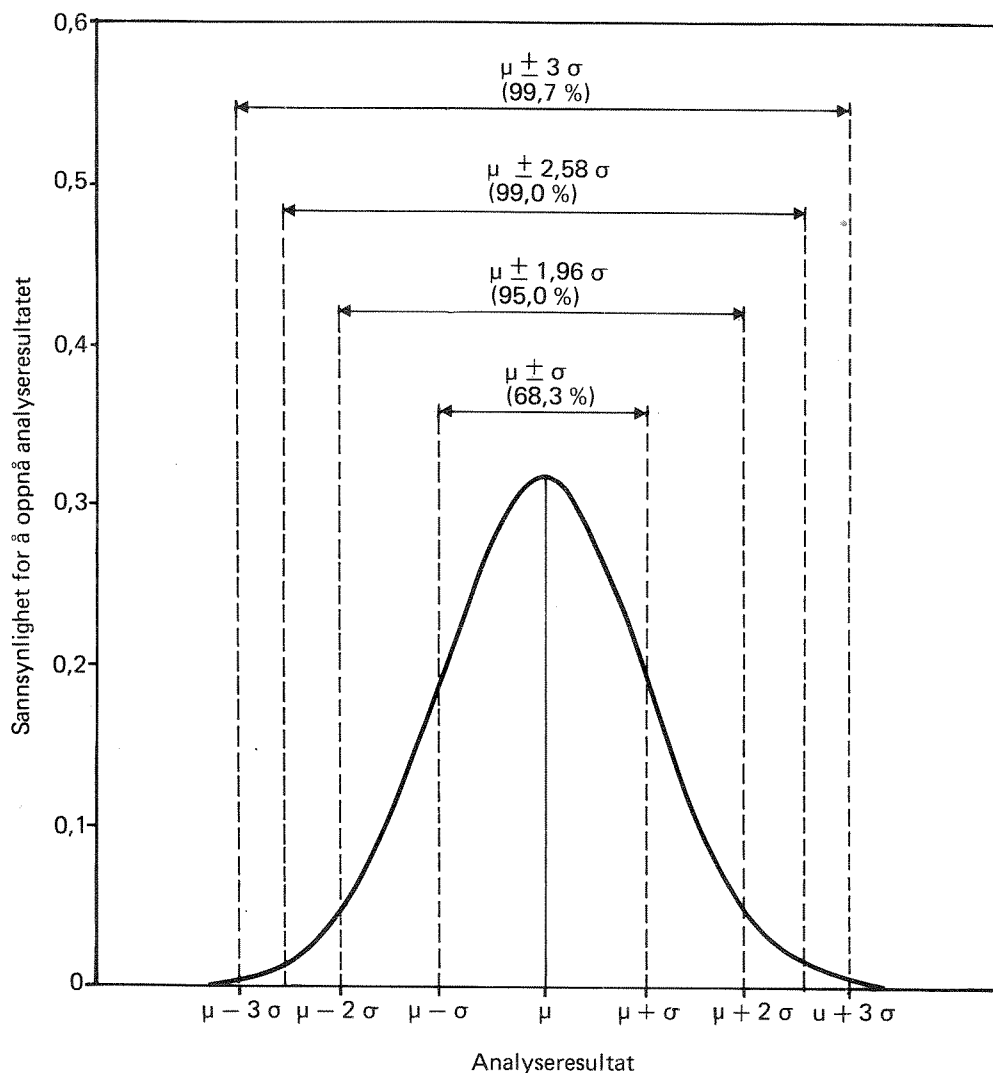
2.1 Tilfeldige feil

Analyserer man en homogen prøve gjentatte ganger, vil man ikke få en serie med identiske resultater, men resultatene vil være litt forskjellige og vil ligge mer eller mindre spredt omkring en viss verdi. Denne spredningen skyldes det vi kaller tilfeldige feil, ettersom retningen og størrelsen av feilen varierer helt tilfeldig og ikke kan forutsis. Hvert enkelt analyseresultat er altså beheftet med en viss usikkerhet, og må derfor bare betraktes som et tilnærmet uttrykk for den sanne verdi.

De tilfeldige feil skyldes ukontrollerte og ukontrollerbare tilfeldige variasjoner i de mange faktorer som påvirker analyseresultatet, f.eks. små variasjoner i volumet av tilsatte reagenser, variasjoner i reaksjonstiden, kontaminering fra laboratorieutstyr, variasjoner i avlesning på måleskala, og ustabilitet i måleinstrumenter. For å få et bilde av størrelsen til denne feilen må statistiske metoder tas i bruk.

Det er vanlig å anta at de tilfeldige variasjoner i analyseresultatene kan beskrives ved Gauss' normalfordelingsfunksjon (10). Dette er en plausibel antagelse da den totale, tilfeldige feil egentlig består av en kombinasjon av et stort antall små, uavhengige feil som introduseres ved de forskjellige trinn i analysen. En slik kombinasjon har en tendens til å være normalfordelt, uansett hvilken fordeling de enkelte komponenter har.

Gauss' normalfordelingsfunksjon (11) har sitt maksimum ved middelveiden (μ) av et uendelig antall observasjoner, mens bredden bare er bestemt av standardavviket (σ) til observasjonene. Dette er illustrert i figur 1. Ut fra denne funksjonen kan man beregne egenskapene til fordelingen, f.eks. finner man at 95 % av alle observasjonene ligger innenfor området $\mu \pm 1.96 \cdot \sigma$, eller at 99 % av alle observasjonene ligger innenfor området $\mu \pm 2.58 \cdot \sigma$. Eller sagt på en annen måte: hvis man kjenner standardavviket σ , kan man for et gitt analyseresultat R si at den sanne verdi ligger i området $R \pm 1.96 \cdot \sigma$ med 95 % sannsynlighet (konfidens), forutsatt at analysemetoden ikke er påvirket av systematiske feil.



Figur 1. Normalfordelingen. Tallene i parentes angir andelen av analyseresultatene som faller innenfor de gitte grenser. μ er middelverdien og σ er standardavviket.

Det er således mulig å kvantifisere den tilfeldige feil til et analyseresultat hvis man kjenner standardavviket, σ . Men ettersom det er et endelig antall resultater man benytter ved de statistiske beregninger, er det egentlig tilnærmet middelvei og standardavvik man opererer med i praksis. For n uavhengige analyser av en prøve er det tilnærmede standardavviket (s) gitt ved ligningen

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x-\bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

der x er de enkelte analyseresultater

\bar{x} er den aritmetiske middelværdi av de n analyseresultatene

Det tilnærmede standardavviket (s) gir et objektivt bilde av usikkerheten som er knyttet til analyseresultatet. Det er derfor av vesentlig betydning at man ved rutineanalyser jevnlig kontrollerer at størrelsen til de tilfeldige feil ikke endrer seg med tiden. Dette kan gjennomføres relativt enkelt ved intern kvalitetskontroll.

2.2 Systematiske feil

Ettersom analyseresultatene alltid er påvirket av tilfeldige feil, bør man ha en nøyaktig definisjon av begrepet systematiske feil (2):

"Det aritmetiske middel av n analyseresultater for samme prøve nærmer seg en bestemt verdi μ når antall resultater øker mot uendelig. Hvis μ avviker fra den sanne verdi T , sies resultatene å være påvirket av en systematisk feil av størrelsesorden $\mu-T$." (Det finnes også andre definisjoner av begrepet systematiske feil).

Denne type feil fører til at resultatene har en tendens til å bli større eller mindre enn den sanne verdi. Da det ikke er praktisk mulig å gjennomføre et uendelig antall analyser på en enkelt prøve, er middelværdien (μ) egentlig ukjent, og man benytter i stedet den tilnærmede middelværdi (\bar{x}). Den praktisk oppnåelige middelværdi er således påvirket av tilfeldige feil slik at den tilnærmede systematiske feil også vil være beheftet med en viss usikkerhet.

De systematiske feil skyldes mangler som er knyttet til selve analysemetoden, og kan deles inn i konstante (absolutte) og proporsjonale (relative) feil.

Konstante feil er uavhengige av konsentrasjonen til den komponenten man ønsker å bestemme, og uttrykkes helst i konsentrasjonsheter. De viktigste årsakene til denne type feil er

- at metoden ikke er tilstrekkelig selektiv, slik at andre komponenter også medbestemmes og dermed gir feilaktig høye resultater
- interferenseffekter ved nærvær av andre komponenter som ikke selv fører til målbare signaler, men som reduserer eller forsterker signalet til den komponenten man ønsker å bestemme
- feil ved blindprøvekorreksjonen

Proporsjonale feil er avhengig av konsentrasjonen til den komponenten man ønsker å bestemme, og uttrykkes helst i relative enheter, f.eks. prosent. Slike feil oppstår særlig ved kalibreringen, f.eks. ved at kalibreringskurven antas å være lineær i konsentrasjonsområder hvor dette ikke er tilfelle; eller ved at helningen til kalibreringskurvene for prøver og standardløsninger er forskjellige.

Det vil vanligvis være umulig for et rutinelaboratorium å utføre alle de eksperimentelle tester som er nødvendig for å kontrollere de faktorer som kan føre til systematiske feil. Ved valg av analysemetode bør derfor laboratoriet holde seg til slike metoder hvor det foreligger adekvate data om metodens anvendbarhet. Mangler dette, må egnede eksperimentelle tester utføres, eller andre metoder vurderes. Forøvrig kan nærvær av visse systematiske feil relativt enkelt kontrolleres gjennom ringtester.

Det finnes også feiltyper som ikke uten videre kan klassifiseres som tilfeldige eller systematiske. Et eksempel på dette har man ved kontinuerlige analyser der det kan forekomme kontaminering fra foregående prøve ("memory effect"). Ettersom feilen er avhengig av parameter og analysemetode, kan den betraktes som en systematisk feil. Men på den annen side er den ikke konstant eller relativ da den er avhengig av konsentrasjonen i den foregående prøve. Ved analyse av en stor serie prøver i en tilfeldig rekkefølge, kan denne feilen betraktes som en del av de tilfeldige feil.

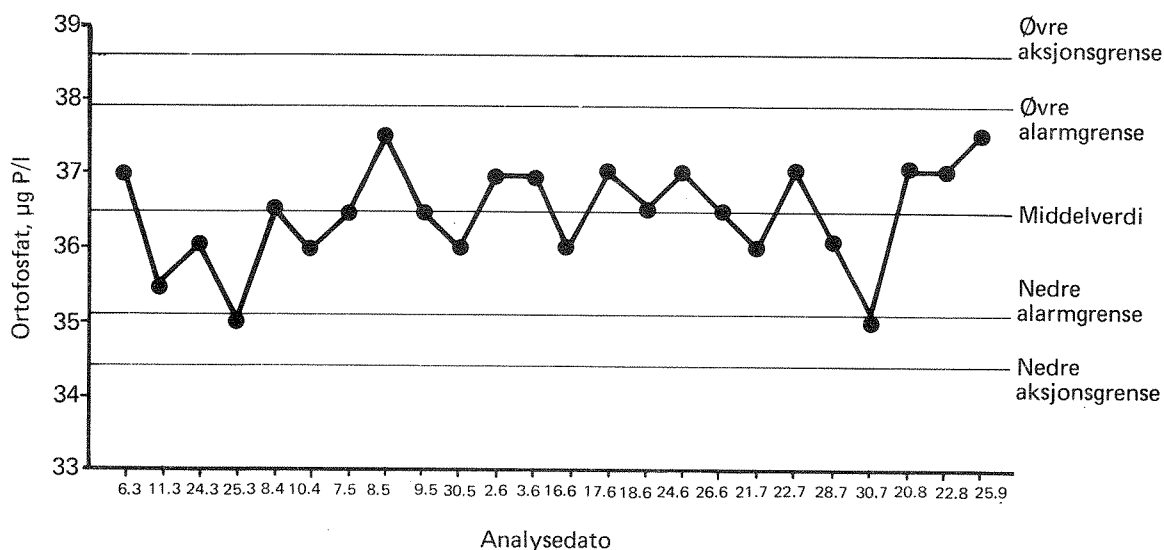
3. RUTINEMESSIG KVALITETSKONTROLL

Ved rutineanalyser er det nødvendig kontinuerlig å kontrollere at feilene ved selve analysen forblir tilstrekkelig små. En mye anbefalt metode

er å utføre nærmere angitte kontrolltester hver gang en serie prøver skal analyseres, og straks plote resultatet av disse testene i et kontroll-
diagram.

3.1 Prinsippet for kontrollerdiagrammer

Anta at en løsning med kjent konsentrasjon analyseres sammen med prøvene hver gang den aktuelle parameteren skal bestemmes. Analyseresultatet for denne løsningen plottes fortløpende i et diagram slik som illustrert i figur 2. Da vil bare 0.3 % av alle resultatene falle utenfor grensene $\bar{x} \pm 3 \cdot s$, der \bar{x} er den tilnærmede middelværdi og s er det tilnærmede standardavvik, forutsatt at analyseresultatene er normalfordelt. Det betyr at enkeltresultater skulle ventes å falle utenfor disse grensene så sjelden at et slikt tilfelle berettiger den antagelse at en reell forandring i analysemetodens presisjon har funnet sted. Kontrollerdiagrammet må derfor inneholde følgende tre linjer: én for middelværdien (\bar{x}) som ventes for resultatene (eller den sanne verdi), og to for grensene $\bar{x} \pm 3 \cdot s$ som angir objektive, statistiske kriterier for tolkning av diagrammet. De to sistnevnte linjene kan man kalle aksjonsgrensene.



Figur 2. Kontrollerdiagram for ortofosfat

Det kan også være nyttig å tegne inn ytterligere to linjer ved $\bar{x} \pm 2 \cdot s$. Tilnærmet 5 % av alle resultatene vil falle utenfor disse to linjene som man kan kalle alarmgrensene. Ett enkeltresultat som faller utenfor disse grensene medfører ingen handling. Hvis derimot resultatene faller utenfor alarmgrensene for ofte, kan dette bety

- en systematisk tendens til at resultatene er for høye eller for lave (forutsatt at bare øvre eller nedre grense er overskredet)
- de tilfeldige feil har blitt større (forutsatt at begge alarmgrensene er overskredet)

For å kunne tegne inn riktige kontrollgrenser i diagrammet må man egentlig kjenne standardavviket, mens det i realiteten er et tilnærmet standardavvik som er tilgjengelig. Man kan beregne foreløpige grenser når det foreligger 10-15 kontrollresultater, men disse grensene bør justeres så snart antall resultater blir større, f.eks. 25, 50 og 100.

3.2 Kontrolltype I - analyse av egen kontrolløsning

En kontrolløsning med kjent konsentrasjon (vanligvis fremstilt ved å løse en nøyaktig innveid stoffmengde i en bestemt mengde destillert vann) analyseres regelmessig, f.eks. én gang i hver prøveserie, og resultatet plottes i et diagram med kontrolløsningens sanne verdi som midtlinje. Spredningen av de enkelte analyseresultater gir et bilde av presisjonen ved bestemmelsen, og middelveiden gir en indikasjon på om analysemetoden er påvirket av systematiske feil. Hvis de innledende forsøk viser at presisjonen ved analyse av egne kontrolløsninger og naturlige prøver er sammenlignbare, gir dette kontrolldiagrammet et bilde av presisjonen ved rutineanalysene. Denne kontrolltesten er den mest benyttede, og anbefales brukt ved bestemmelse av de fleste parametre.

Man bør helst benytte to kontrolløsninger med forskjellige konsentrasjoner, én lav og én høy. Forandringer i kalibreringskurvens helning registreres lettest med en løsning der konsentrasjonen ligger nær øvre grense for kurven. Høy konsentrasjon i kontrolløsningen bør prioriteres foran lav konsentrasjon. Hvis prøvene stort sett ligger innenfor et relativt snevert konsentrasjonsområde, anbefales å benytte en kontrolløsning med konsentrasjon som tilsvarer prøvene.

3.3 Kontrolltype II - dobbeltanalyse

Et mer representativt bilde av presisjonen ved analyse av naturlige vannprøver kan man få ved å analysere to porsjoner av en og samme prøve (dobbeltanalyser), og plotte differansen mellom de to resultatene i et kontrolldiagram med null som ventet verdi. Her er det helt avgjørende at det andre analyseresultatet konsekvent subtraheres fra det første, og at man tar hensyn til fortegnet når differansen plottes.

Tilnærmet standardavvik for differansen mellom analyseresultatene kan beregnes ved hjelp av ligningen

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_1-x_2)^2 - (\sum(x_1-x_2))^2/n}{n-1}} \quad (2)$$

der x_1 og x_2 er henholdsvis resultat nr. 1 og 2 ved dobbeltanalysene, og n er antall dobbeltanalyser som er utført. Dette tilnærmede standardavviket benyttes til beregning av alarm- og aksjonsgrenser i kontroll-diagrammet.

Ved denne kontrolltesten kan man i prinsippet velge hvilken som helst prøve til dobbeltanalyse, men i praksis anbefales det å velge prøver med noenlunde samme konsentrasjon. Dette henger sammen med det faktum at presisjonen ofte er avhengig av konsentrasjonen, slik at man ikke kan estimere et standardavvik som er representativt for alle prøvene hvis konsentrasjonen varierer alt for mye. Man kan omgå problemet ved å benytte flere kontrolldiagrammer for en rekke begrensede konsentrasjonsområder, og resultatene fra kontrolltestene plottes i det diagrammet som passer best.

Hvis det relative standardavviket i hovedsak er konstant over et større konsentrasjonsområde, kan det ovennevnte problem unngås ved at man heller plotter den relative differansen

$$r = \frac{200 \cdot (x_1-x_2)}{x_1 + x_2} \quad (3)$$

i kontrolldiagrammet istedenfor selve differansen. Den ventede verdi er da 0 % (midtlinjen). For å forenkle utregningene kan man benytte de til-

nærmede uttrykkene $\pm 2 \cdot \sqrt{2} \cdot r$ og $\pm 3 \cdot \sqrt{2} \cdot r$ ved beregning av henholdsvis alarm- og aksjonsgrenser.

3.4 Kontrolltype III - gjenvinningstest

De to forannevnte kontrolltypene gir ingen direkte informasjon om systematiske feil som skyldes andre komponenter i prøven. Dette er en relativt liten feilkilde hvis den valgte analysemetoden tar hensyn til interferenseffekter. Da sammensetningen av ulike typer vannprøver er tildels meget forskjellig, kan det allikevel være nødvendig å føre en viss kontroll med eventuell interferens. Dette gjennomføres enklest ved regelmessige tester på gjenvinningsgraden, med naturlige prøver tilsatt en bestemt mengde av den aktuelle komponent. Den observerte gjenvinningsgrad plottes i et kontrolldiagram med 100 % som ventet verdi. Testen kan gi brukbare indikasjoner på nærvær av enkelte interferenseffekter, selv om ikke alle slike kan avsløres ved denne metoden.

For å oppnå mest mulig entydige resultater ved testen, bør det tilsettes en mengde av den aktuelle komponent som tilsvarer det naturlige innhold i prøven. Hvis tilsatt mengde er for liten i forhold til det opprinnelige konsentrasjonsnivå, blir den relative usikkerheten så stor at det kan bli vanskelig å oppdage eventuelle systematiske feil. Er derimot den tilsatte mengde altfor stor, kan det hende at resultatene ved testen ikke gjenspeiler de reelle feilene for prøver med et naturlig konsentrasjonsnivå. Da presisjonen ofte er avhengig av konsentrasjonen, kan det være nødvendig å velge ut prøver innenfor et relativt snevert konsentrasjonsområde også til denne kontrolltesten.

Gjenvinningsgraden (a) beregnes ut fra formelen

$$a = 100 \cdot (x_t - x_n) / \delta \quad (4)$$

der x_n er analyseresultatet for den naturlige prøven

x_t er analyseresultatet for prøven tilsatt en bestemt mengde av den aktuelle komponent

δ er den tilsatte mengde av den aktuelle komponent

Den ventede verdi for gjenvinningsgraden er 100 %. Til beregning av alarm- og aksjonsgrenser trenger man standardavviket til gjenvinningsgraden, og den tilnærmede verdi av dette beregnes ut fra ligningen

$$s = \sqrt{\frac{\sum a^2 - (\sum a)^2/n}{n-1}} \quad (5)$$

3.5 Kontrolltype IV - blindprøvetest

Det kan også være nyttig å plote verdien fra blindprøvebestemmelsen i et kontrolldiagram for lettere å avsløre eventuelle unormale verdier eller systematiske endringer over tid. Det er ikke nødvendig å ha alarm- eller aksjonsgrenser i dette diagrammet da variasjoner i blindprøveverdien fra én analyseserie til en annen ikke nødvendigvis behøver å ha noen virkning på feilen ved rutineanalysene. Denne testen er nødvendig hvis man ønsker å beregne deteksjonsgrensen for rutineanalyser. Dessuten kan eventuelle feil ved reagensene avsløres.

3.6 Vurdering og behandling av kontrollresultatene

Ved den rutinemessige, åpne laboratoriekontroll er det helt essensielt at kontrolldiagrammene anvendes hver eneste gang det utføres analyser, og at resultatene av kontrollanalysene plottes i diagrammet straks de foreligger. Analysen anses for å være ute av kontroll i følgende tilfeller:

- hvis et punkt faller utenfor aksjonsgrensene
- hvis det forekommer to eller tre etter hverandre følgende punkter utenfor en av alarmgrensene
- hvis det forekommer syv etter hverandre følgende punkter på samme side av middelverdien

I slike tilfeller må det ikke utføres flere analyser før feilen er identifisert og årsaken til denne er eliminert. Problemet og løsningen av dette bør dokumenteres, og alle analyser som er utført siden siste akseptable kontrollpunkt må utføres om igjen.

Foruten den daglige kontroll som foretas samtidig med at kontrollresultatene plottes i diagrammet, må det foretas en statistisk behandling av disse resultatene med visse mellomrom, f.eks. hver gang det foreligger 20 nye kontrolldata. Det tilnærmede standardavviket beregnes for de siste kontrollresultatene og sammenlignes med tidligere beregnede verdier, slik at man kan kontrollere om det skjer en endring i presisjonen med tiden. Nettopp dette er en av formålene med den interne kvalitetskontroll. Resultater som faller utenfor aksjonsgrensene utelukkes før de statistiske beregninger foretas.

På grunnlag av standardavvikene s_1 og s_2 fra to uavhengige serier av analyseresultater beregnes en faktor

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad (6)$$

der $s_1 > s_2$ (NB!). Ved å sammenligne denne verdien med grenseverdiene gitt i en tabell (f.eks. tabell 4 i tillegget), kan man finne om det er signifikant forskjæll mellom standardavvikene for de to seriene ved et gitt konfidensnivå (i dette tilfelle 95 %). Hvis den beregnede faktor er større enn grenseverdien, er presisjonen signifikant forskjellig for de to resultatseriene. Dette kan f.eks. være tilfelle når forskjellige personer har utført analysene i de to resultatseriene (eller når resultatene er fremskaffet ved forskjellige metoder, eller ved forskjellige laboratorier).

Etter hvert som antall kontrollresultater øker, kan man kombinere de tilnærmede standardavvik for alle resultatseriene, for å få et mer representativt mål for spredningen i analyseresultatene over en lengre tidsperiode. Man benytter da ligningen

$$s_k = \sqrt{\frac{\sum(k_i \cdot s_i^2)}{\sum k_i}} \quad (7)$$

der k_i er antall frihetsgrader (lik $n-1$ når det er foretatt n målinger) i den i -te resultatserien

s_i er det tilnærmede standardavviket for den i -te resultatserien

Det kombinerte standardavviket vil da ha $\sum k_i$ frihetsgrader. Den kombinerte middelvei for disse resultatseriene er gitt ved ligningen

$$\bar{x}_k = \frac{\sum(\bar{x}_i \cdot n_i)}{\sum n_i} \quad (8)$$

der \bar{x}_i er middelverdien for den i-te resultatserien

n_i er antall analyseresultater i den i-te serien

For å avgjøre om det foreligger signifikante systematiske feil ved analysemetoden, kan man for kontrolltypene I og III beregne det aritmetiske middel av kontrollresultatene. Ved bruk av t-test kan så graden av overensstemmelse med de sanne verdier vurderes. For at denne testen skal være relevant, må f-testen vise at standardavvikene ikke er signifikant forskjellige. Man beregner da en t-faktor ut fra ligningen

$$t_x = \frac{|\bar{x} - E|}{s} \cdot \sqrt{n} \quad (9)$$

der \bar{x} er middelverdien av kontrollresultatene

E er den ventede (sanne) verdi

s er det tilnærmede standardavviket

n er antall kontrollresultater

t_x sammenlignes med grenseverdien som kan finnes i en t-tabell (tabell 3 i tillegget) for det aktuelle antall frihetsgrader (n-1) ved et gitt konfidensnivå. Hvis den beregnede t_x er større enn grenseverdien, indikerer dette - for det aktuelle konfidensnivå - at analysemetoden er påvirket av en signifikant systematisk feil av størrelsesorden $\bar{x}-E$.

3.7 Kontroll av tilfeldighet i punktfordelingen

De statistiske prinsipper som er lagt til grunn for behandling av kontrollresultatene, kan bare benyttes hvis variasjonen i tallmaterialet er tilfeldig. Dette kan relativt enkelt kontrolleres ved å studere visse egenskaper hos punktene i kontrolldiagrammet, f.eks.

- punktenes plassering i forhold til midtlinjen i diagrammet
- punktenes plassering i forhold til foregående punkt

Et eksempel på hvordan dette kan gjennomføres i praksis er skissert i tillegget (side 25).

4. DISKUSJON

4.1 Hvilke kontrolltyper bør benyttes ?

Det er ikke mulig å kontrollere alle feilkilder ved bare én av de skisserte kontrolltyper. Hvis man f.eks. tar med en egen kontrolløsning i hver analyseserie (kontrolltype I), vil man få informasjon om presisjonen og visse typer systematiske feil ved bestemmelsen, men dette gir ingen direkte informasjon om nøyaktigheten ved analyse av naturlige prøver. Et bilde av presisjonen ved analyse av naturlige prøver får man ved å ta med to (eventuelt flere) porsjoner av samme prøve i hver analyseserie (kontrolltype II), men dette gir ingen informasjon om systematiske feil. Gjenvinningstester basert på naturlige prøver kan være nyttige når det gjelder å fremskaffe informasjon om visse (ikke alle !) kilder til systematiske feil, men er ikke egnet til bestemmelse av analysemetodens presisjon.

For å oppnå best mulig kontroll burde alle de skisserte kontrolltyper og eventuelle andre relevante former for kontroll anvendes rutinemessig. Men i praksis blir det gjerne nødvendig å foreta en avveining mellom hva man ønsker av informasjon og hvor mye arbeid man skal legge i gjennomføringen av kontrollprogrammet. Hver enkelt parameter bør derfor vurderes spesielt, slik at man kan legge opp til et egnet kontrollprogram for denne. Resultatene fra eventuelle innledende forsøk kan være nyttige når man skal vurdere hvilke kontrolltester som skal brukes rutinemessig. Som et minimum av kontroll bør man vanligvis analysere en egen kontrolløsning (kontrolltype I). Hvis de innledende forsøk har vist at presisjonen ved analyse av egne kontrolløsninger og naturlige prøver er av samme størrelsesorden, gir denne kontrollen et brukbart bilde av presisjonen også ved rutinebestemmelsene.

Et relevant spørsmål ved valg av kontrolløsninger er i hvilken grad presisjonen er avhengig av parameterens konsentrasjon. Hvis standardavviket øker vesentlig med konsentrasjonen, bør det benyttes (minst) to forskjellige kontrolløsninger med konsentrasjoner i nærheten av henholdsvis øvre og nedre grense for kalibreringskurven. Ønsker man å bruke bare én kontrolløsning, bør den med høyest konsentrasjon benyttes. I tillegg til dette kan f.eks. kontrolltype II omfatte naturlige prøver med konsentrasjoner nær midten av kalibreringskurven.

4.2 Presisjonen innen og mellom analyseserier

Generelt vil presisjonen bli dårligere når variasjonen i de eksperimentelle betingelser som angår analysen øker. Derfor er presisjonen man oppnår innen en analyseserie som regel bedre enn den man oppnår mellom flere serier over lengre tid. Ved rutineanalyser må derfor presisjonen estimeres på grunnlag av analyseresultater fra forskjellige serier spredt over et passende tidsrom. Ved et egnet opplegg for kontrolltestene vil det da være mulig å dele opp den tilfeldige feil i slike som skyldes variasjoner innen og mellom forskjellige serier. Denne informasjonen er verdifull som indikasjon på kilden til og størrelsen av dominerende tilfeldige feil.

Det totale, tilnærmede standardavvik (s_t) kan således deles opp i to ledd

$$s_t^2 = s_w^2 + s_b^2 \quad (10)$$

der s_w og s_b er det tilnærmede standardavvik henholdsvis innen og mellom forskjellige analyseserier. Her kan f.eks. en stor s_b indikere at helningen til kalibreringskurven endrer seg merkbart fra én analyseserie til en annen. Hvis s_w er mye større enn s_b , kan dette tyde på at kontaminering og målefeil er dominerende feilkilder. Er dessuten s_w uavhengig av konsentrasjonen av den aktuelle parameter, vil kontaminering være den mest sannsynlige feilkilde. Hvis derimot s_w er proporsjonal med konsentrasjonen, er feil i forbindelse med de kjemiske reaksjoner ved bestemmelsen eller selve måleoperasjonen dominerende.

Her bør det påpekes at man må være meget omhyggelig med valg av antall gjentatte analyser innen en serie (n) og antall serier (m), når det eksperimentelle opplegget for bestemmelse av s_w og s_b skal fastlegges. Vanligvis benyttes $n = 2$ og $m = 10$. Dette gir tilnærmet samme antall frihetsgrader for standardavvikene henholdsvis innen og mellom forskjellige analyseserier. Men hvis det er sannsynlig at de tilfeldige feil innen en analyseserie vil være dominerende, kan man heller benytte f.eks. $n = 5$ og $m = 4$. Generelt bør produktet $m \cdot n$ ikke være mindre enn 10, helst 20 eller større.

4.3 "Åpen" og "lukket" kontroll

Anvendelse av kontrolldiagrammer ved den daglige analysevirksomhet, er det man kan karakterisere som et "åpent" kontrollsystem, da den enkelte som utfører selve analysen til enhver tid vet hvilke prøver som er kontrollprøver. Et usikkerhetsmoment ved åpne kontrollsystemer er at man kunne tenkes å bli fristet til å være mer omhyggelig med kontrollanalyserne enn hva tilfelle er ved rutineanalysene, men så lenge den enkelte analytiker er seg bevisst hensikten med kontrollprogrammet, burde egentlig ikke dette representere noe problem.

Den form for kontrolldiagrammer som er beskrevet her og som skal anvendes konsekvent ved den daglige analysevirksomhet, vil gi et uttrykk for usikkerheten ved selve analysen. Derimot sier dette kontrollsystemet ingen ting om de feil som introduseres ved konservering, forbehandling og lagring, og som kommer i tillegg til selve analyseusikkerheten. Det er derfor ønskelig å supplere den daglige, åpne kontroll av selve analysen med et separat kontrollsystem som omfatter feilkilder på alle trinn i behandlingen av prøvene fra det tidspunkt de kommer inn på laboratoriet. Ideelt sett burde kontrollen fungere fra det tidspunkt prøvene blir tatt i felten, men dette vil i mange tilfeller kunne by på store praktiske vanskeligheter.

Til et slikt kontrollsystem kan man benytte de samme kontrolltypene (I-IV) som er beskrevet foran. I prinsippet kan også denne kontrollen gjennomføres "åpent", men det er mange ting som taler for at det her kan være fordelaktig å benytte et "lukket" system. Det innebærer at én person ved laboratoriet må ha som oppgave å sørge for at de nødvendige kontrollprøver blir plassert sammen med de øvrige prøvene til rutinemessig behandling og analyse. Ved samordning av den "åpne" og "lukkede" kontrollen kan den totale feilen sammenlignes med selve analysefeilen, og dette vil kunne gi en indikasjon på hvilke feilkilder som er dominerende for de enkelte parametre.

4.4 Andre kontrollmetoder

Det finnes også andre muligheter for å kontrollere analyseresultatene, og disse kommer da i tillegg til de metodene som er beskrevet foran. Dette gjelder f.eks. vannprøver der alle hovedkomponentene analyseres.

For disse prøvene kan ionebalansen beregnes, og man kontrollerer om antall ekvivalenter positive og negative ioner er tilnærmet like. Bruken av slike kontrollmetoder kan enklest gjennomføres hvis alle analysedata blir registrert ved EDB, og bør vurderes nærmere ved eventuell gjennomføring av en slik registreringsmåte.

I denne rapporten blir det anbefalt å plote resultatene fra kontrolltestene i såkalte Shewhart-diagrammer, se figur 2. I de senere år har andre typer diagrammer blitt tatt i bruk, blant annet ved kliniske analyser (12), og hevdes å være fordelaktige ved at endringer i analysenøyaktigheten skal kunne oppdages lettere. Bruken av slike diagrammer er noe mer arbeidskrevende enn de Shewhart-diagrammene som er beskrevet her, og med de usikkerheter som er knyttet til disse er det sannsynligvis lite å vinne ved å benytte andre kontrollsystemer.

LITTERATUR

1. A.J. Duncan: Quality Control and Industrial Statistics. Illinois 1974.
2. Water Research Centre: Manual on Analytical Quality-Control for the Water Industry (TR 66), by R.V. Cheeseman & A.L. Wilson, Medmenham, 1978.
3. A.L. Wilson: The Performance-Characteristics of Analytical Methods-I, Talanta 1970, 17, 21-29.
4. A.L. Wilson: The Performance-Characteristics of Analytical Methods-II, Talanta 1970, 17, 31-44.
5. A.L. Wilson: The Performance-Characteristics of Analytical Methods-III, Talanta, 1973, 20, 725-32.
6. A.L. Wilson: Performance-Characteristics of Analytical Methods-IV, Talanta 1974, 21, 1109-21.

7. A.L. Wilson: Approach for Achieving Comparable Analytical Results from a Number of Laboratories, *Analyst* 1979, 104, 273-89.
8. Vandkvalitetsinstituttet: Intern Kvalitetskontrol. Anvendelse af Kontrolkort, af J.M. Petersen og V.B. Jensen, Hørsholm, 1979. (Notat fra laboratoriedag i Dansk Ingeniørforening den 12. juni 1979).
9. Vandkvalitetsinstituttet: Kvalitetskontroll-ortofosfat i drikkevand, råvand og recipientvand (fersk), Hørsholm, 28. juni 1979.
10. M. Thompson, R.J. Howarth: The Frequency Distribution of Analytical Error, *Analyst* 1980, 105, 1188-95.
11. G.W. Snedecor, W.G. Cochran: Statistical Methods, 6th ed., Iowa, 1978.
12. J. Büttner, R. Borth, J.H. Boutvell, P.M.G. Broughton: *Clin.Chim. Acta* 1975, 63, F25.

T I L L E G G

EKSEMPEL PÅ BRUK AV KONTROLLDIAGRAMMER
VED NIVA'S KJEMILABORATORIUM

TABELLER

BESTEMMELSE AV ORTOFOSFAT I KONSENTRASJONSOMRADET 0-50 $\mu\text{g P/l}$

Ved bestemmelse av ortofosfat i resipientvann med autoanalysator blir instrumentets forsterkning av signalet justert slik at fullt utslag på skriveren tilsvarer 50 $\mu\text{g P/l}$. Ved bruk av kontrolltype I har man valgt å benytte en kontrolløsning med konsentrasjon ca. 37.5 $\mu\text{g P/l}$. (Denne løsningen kan selvfølgelig også benyttes til kontroll ved manuelle analyser).

1. Fremstilling av kontrollprøve

Stamløsning: Løs 0.6585 g KH_2PO_4 (tørket ved 110 $^{\circ}\text{C}$ i 2 timer) i destillert og ionebyttet vann, tilsett 10 ml svovelsyre (4 mol/l) og fortynn til 1000 ml. Denne løsningen inneholder 150 mg P/l.

Løsning I: Pipettér 10 ml stamløsning i en 100 ml målekolbe og fortynn til merket med destillert, ionebyttet vann (15 mg P/l). Av dette tas ut 5 ml som fortynnes til 100 ml i målekolbe. Denne løsningen inneholder 750 $\mu\text{g P/l}$.

Kontrolløsning: Av løsning I pipettéres 10 ml som fortynnes til 200 ml i målekolbe. Ortofosfatkonsentrasjonen tilsvarer da 37.5 $\mu\text{g P/l}$.

Stamløsningen er holdbar minst ett år, mens de øvrige løsninger lages hver gang de skal brukes.

Anmerkning: Det anbefales å redusere antall fortynninger da hver enkelt fortynning bidrar til å øke den tilfeldige feil. Det beste vil være å benytte samme kontrolløsning over et lengre tidsrom.

2. Kontrollresultater

I løpet av en periode på et halvt år ble det utført kontrollanalyser på 24 forskjellige dager, og resultatet av disse analysene er gjengitt i tabellen nedenfor, samt i figur 2 (side 9).

Tabell 1. Kontrollresultater for ortofosfat bestemt med autoanalysator ved NIVA's kjemilaboratorium

Analysedato	µg P/l	Analysedato	µg P/l
6/3	37.0	16/6	36.0
11/3	35.5	17/6	37.0
24/3	36.0	18/6	36.5
25/3	35.0	24/6	37.0
8/4	36.5	26/6	36.5
10/4	36.0	21/7	36.0
7/5	36.5	22/7	37.0
8/5	37.5	28/7	36.0
9/5	36.5	30/7	35.0
30/5	36.0	20/8	37.0
2/6	37.0	22/8	37.0
3/6	37.0	25/9	37.5

Stamløsningen ble i dette tilfelle laget ved å løse 0.6463 g KH_2PO_4 i 1000 ml ionebyttet, destillert og fortynnet vann som angitt ovenfor. Sann verdi for kontrollprøven ble således 36.73 µg P/l. Middelverdien for de 24 kontrollresultatene er 36.46 µg P/l. Dette datasettet har $24-1 = 23$ frihetsgrader, og i tabell 3 finner man at den kritiske t-verdi ved 95 % konfidensnivå er 2.069. Ved hjelp av ligning 9 (side 15) beregnes faktoren $t = 1.917$. Da denne er mindre enn den kritiske verdi, er ikke avviket mellom middelverdien og sann verdi signifikant ved dette konfidensnivået.

Ved hjelp av ligning (1) beregnes standardavviket $s = 0.69$. (Det relative standardavviket blir da 1.9 %). Alarmgrensene er gitt ved $36.46 \pm 2 \cdot 0.69$ (35.1 og 37.9), og aksjonsgrensene ved $36.46 \pm 3 \cdot 0.96$ (34.4 og 38.6). Disse grensene er gjengitt i figur 2, og blir brukt ved de kommende kontrollanalyser. Som det fremgår av figuren ligger alle resultatene innenfor aksjonsgrensene. At 2 resultater faller utenfor nedre alarmgrense tas kun til etterretning.

Her må det understrekes at kontrollresultatene ikke bare gjenspeiler de tilfeldige feil ved selve analysen, men omfatter også feilene som introduseres gjennom de tre fortyningene ved tillaging av kontrollprøven. Den tilfeldige feil ved selve analysen er således mindre enn standardavviket gir uttrykk for. Det beste ville være å lage en større mengde av kontrolløsningen og benytte denne over en lengre periode. Men da en slik løsning ved dette konsentrasjonsnivået ikke er tilstrekkelig stabil, kan ikke dette gjennomføres foreløpig. Det er mulig at grundig kondisjonering av beholderen kontrollprøven lagres i, egnet konservering og lagring i kjøleskap kan løse problemet. (Dette vil bli undersøkt).

3. Sammenligning og kombinasjon av kontrolldatasett

I løpet av en periode på ca. 5 måneder ble det utført ytterligere 12 kontrollanalyser (tabell 2).

Tabell 2. Kontrollresultater for ortofosfat (ny stamløsning)

Analysedato	µg P/l	Analysedato	µg P/l
3/10	37.0	13/11	37.0
16/10	36.5	7/1	38.0
20/10	37.5	9/1	37.5
29/10	37.0	3/2	36.5
30/10	37.0	4/2	36.5
12/11	37.5	26/2	37.0

Stamløsningen ble laget ved å løse 0.6563 g KH_2PO_4 i 1000 ml vann. Dette ga en sann verdi på 37.30 µg P/l i kontrollprøven. Middelveien for de 12 kontrollresultatene er 37.08 µg P/l. I tabell 1 finner man at den kritiske t-verdi ved 11 frihetsgrader og 95 % konfidensnivå er 2.201, mens den beregnede t-faktor er 1.621. Det er således ingen signifikant forskjell mellom middelvei og sann verdi ved dette konfidensnivået.

Den kombinerte middelvei beregnes ved ligning (8):

$$\bar{x}_k = \frac{36.46 \cdot 24 + 37.08 \cdot 12}{24 + 12} = 36.67 \quad (8)$$

Det tilnærmede standardavviket for disse kontrollresultatene er 0.47 (det relative standardavviket blir da 1.3 %). For å sammenligne dette med standardavviket fra det foregående datasettet beregnes en t-faktor etter ligning (6), $f = (0.69)^2 / (0.47)^2 = 2.16$. I tabell 4 finner man at grenseverdien ved 95 % konfidensnivå er 2.54 (tilnærmet). Da den beregnede verdi er mindre enn grenseverdien, er det ingen signifikant forskjell mellom de to standardavvikene ved dette konfidensnivået.

Hvis denne testen skal ha noen relevans må den brukes med omtanke. De faktorer som påvirker presisjonen må således ikke endres vesentlig fra ett kontrolldatasett til et annet. F.eks. kan utskifting av den personen som utfører selve bestemmelsen føre til at standardavviket endres signifikant, særlig hvis standardavviket ved analysen vanligvis er meget lite. Hvis det er flere personer som skifter på å utføre en analyse rutinemessig, må dette inkorporeres i gjennomføringen av kontrolltestene. Ved beregning av standardavviket må det benyttes kontrollresultater fremskaffet av samtlige personer som utfører analysen.

Ved kombinasjon av standardavvikene for de to kontrolldatasettene benyttes ligning (7):

$$s_k = \sqrt{\frac{23 \cdot (0.69)^2 + 11 \cdot (0.47)^2}{23 + 11}} = 0.63$$

Det kombinerte standardavviket har 34 frihetsgrader (som må brukes når 0.63 senere skal kombineres med standardavviket for neste kontrolldatasett). På grunnlag av det kombinerte standardavviket beregnes nye alarm- ($\pm 1.26 \mu\text{g P/l}$) og aksjonsgrenser ($\pm 1.89 \mu\text{g P/l}$) som brukes i diagrammet ved de kommende kontrollanalyser.

4. Eksempel på kontroll av tilfeldighet i punktfordeling

4.1 Punktene plassering i forhold til midtlinjen i kontrolldiagrammet

Ved denne metoden teller man antall punkter som ligger over, og antall punkter som ligger under midtlinjen. Benytter man figur 2 (side 9) som eksempel, finner man at det er 15 punkter over og 9 punkter under midtlinjen, dvs. $r = 9$ og $s = 15$ (man definerer to størrelser, r og s , slik at r alltid er det minste av de to størrelsene). Av tabell 5 i tillegget

finner man (for $r = 9$ og $s = 15$) at nedre grense for antall punktrekker er 8. Med punktrekker forstår man enkeltpunkter eller serier av etterhverandre følgende punkter med samme definerte egenskap, i dette tilfelle om punktrekken ligger over eller under midtlinjen. I figur 2 finner man at 7 punktrekker ($6/3, 8/4, 7/5-9/5, 2/6-3/6, 17/6-26/6, 22/7, 20/8-25/9$) ligger over midtlinjen, mens 6 punktrekker ($11/3-25/3, 10/4, 30/5, 16/6, 21/7, 28/7-30/7$) ligger under. Tilsammen blir dette ialt 13 punktrekker, som er større enn den nedre grense på 8 man fant i tabell 5. Dette tyder på at det ikke er systematikk i punktfordelingen i figur 2.

Av tabell 6 kan man finne øvre grense for lengden av en punktrekke, og for det eksemplet som er vist i figur 2 finner man grenseverdien 7 (for antall punkter $n = 24$) ved et konfidensnivå på 95 %. Da den lengste punktrekken i figur 2 ikke er på mer enn 4 etterhverandre følgende punkter på samme side av midtlinjen, tyder også dette på at fordelingen av punktene i figur 2 er tilfeldig.

4.2 De enkelte punkters plassering i forhold til foregående punkt

Ved denne metoden teller man antall stigninger og antall fall mellom de enkelte punktene, og av tabell 5 kan man igjen finne en nedre grense for antall punktrekker. I figur 2 ser man at det er 11 fall og 12 stigninger (eller ingen endring) i analyseverdien, dvs. $r = 11$ og $s = 12$, og av tabell 5 finner man at nedre grense for det totale antall punktrekker er 8. I figur 2 finner man 8 punktrekker med fall ($6/3-11/3, 24/3-25/3, 8/4-10/4, 8/5-30/5, 3/6-16/6, 17/6-18/6, 24/6-21/7, 22/7-30/7$) og 8 punktrekker med stigning (eller ingen endring) i analyseverdi ($11/3-24/3, 25/3-8/4, 10/4-8/5, 30/5-3/6, 16/6-17/6, 18/6-24/6, 21/7-22/7, 30/7-25/9$). Tilsammen blir dette 16 punktrekker, og dette er større enn den nedre grense man fant i tabell 5.

Lengste punktrekke i figur 2 er 4 etterhverandre følgende punkter, mens tabell 6 angir 7 som øvre grense. For et konfidensnivå på 95 % har man altså påvist at det ikke finnes systematikk i punktfordelingen i figur 2.

Tabell 3. t-fordelingen (etter Snedecor og Cochran (11))

Konfidensnivå

Antall frihetsgrader	50 %	60 %	80 %	90 %	95 %	97.5 %	99 %	99.5 %	99.9 %
1	1.000	1.376	3.078	6.314	12.706	25.452	63.657		
2	0.816	1.061	1.886	2.920	4.303	6.205	9.925	14.089	31.598
3	.765	0.978	1.638	2.353	3.182	4.176	5.841	7.453	12.941
4	.741	.941	1.533	2.132	2.776	3.495	4.604	5.598	8.610
5	.727	.920	1.476	2.015	2.571	3.163	4.032	4.773	6.859
6	.718	.906	1.440	1.943	2.447	2.969	3.707	4.317	5.959
7	.711	.896	1.415	1.895	2.365	2.841	3.499	4.029	5.405
8	.706	.889	1.397	1.860	2.306	2.752	3.355	3.832	5.041
9	.703	.883	1.383	1.833	2.262	2.685	3.250	3.690	4.781
10	.700	.879	1.372	1.812	2.228	2.634	3.169	3.581	4.587
11	.697	.876	1.363	1.796	2.201	2.593	3.106	3.497	4.437
12	.695	.873	1.356	1.782	2.179	2.560	3.055	3.428	4.318
13	.694	.870	1.350	1.771	2.160	2.533	3.012	3.372	4.221
14	.692	.868	1.345	1.761	2.145	2.510	2.977	3.326	4.140
15	.691	.866	1.341	1.753	2.131	2.490	2.947	3.286	4.073
16	.690	.865	1.337	1.746	2.120	2.473	2.921	3.252	4.015
17	.689	.863	1.333	1.740	2.110	2.458	2.898	3.222	3.965
18	.688	.862	1.330	1.734	2.101	2.445	2.878	3.197	3.922
19	.688	.861	1.328	1.729	2.093	2.433	2.861	3.174	3.883
20	.687	.860	1.325	1.725	2.086	2.423	2.845	3.153	3.850
21	.686	.859	1.323	1.721	2.080	2.414	2.831	3.135	3.819
22	.686	.858	1.321	1.717	2.074	2.406	2.819	3.119	3.792
23	.685	.858	1.319	1.714	2.069	2.398	2.807	3.104	3.767
24	.685	.857	1.318	1.711	2.064	2.391	2.797	3.090	3.745
25	.684	.856	1.316	1.708	2.060	2.385	2.787	3.078	3.725
26	.684	.856	1.315	1.706	2.056	2.379	2.779	3.067	3.707
27	.684	.855	1.314	1.703	2.052	2.373	2.771	3.056	3.690
28	.683	.855	1.313	1.701	2.048	2.368	2.763	3.047	3.674
29	.683	.854	1.311	1.699	2.045	2.364	2.756	3.038	3.659
30	.683	.854	1.310	1.697	2.042	2.360	2.750	3.030	3.646
35	.682	.852	1.306	1.690	2.030	2.342	2.724	2.996	3.591
40	.681	.851	1.303	1.684	2.021	2.329	2.704	2.971	3.551
45	.680	.850	1.301	1.680	2.014	2.319	2.690	2.952	3.520
50	.680	.849	1.299	1.676	2.008	2.310	2.678	2.937	3.496
55	.679	.849	1.297	1.673	2.004	2.304	2.669	2.925	3.476
60	.679	.848	1.296	1.671	2.000	2.299	2.660	2.915	3.460
70	.678	.847	1.294	1.667	1.994	2.290	2.648	2.899	3.435
80	.678	.847	1.293	1.665	1.989	2.284	2.638	2.887	3.416
90	.678	.846	1.291	1.662	1.986	2.279	2.631	2.878	3.402
100	.677	.846	1.290	1.661	1.982	2.276	2.625	2.871	3.390
120	.677	.845	1.289	1.658	1.980	2.270	2.617	2.860	3.373
∞	.6745	.8416	1.2816	1.6448	1.9600	2.2414	2.5758	2.8070	3.2905

Tabell 4. Kritiske F-verdier ved 95 % konfidensnivå

Antall frihetsgrader (nevner)	Antall frihetsgrader (teller)						
	3	4	5	6	12	20	∞
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.74	8.64	8.53
4	6.59	6.39	6.26	6.16	5.91	5.80	5.63
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.68	4.56	4.36
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.00	3.87	3.67
12	3.49	3.26	3.11	3.00	2.69	2.54	2.30
20	3.10	2.87	2.71	2.60	2.28	2.12	1.84
∞	2.60	2.37	2.21	2.10	1.75	1.57	1.00

Tabell 5. Testing av tilfeldighet hos en rekke punkter (ved konfidensnivået 95 %). s er antall tilfeller på den ene siden av gjennomsnittet, r er antall tilfeller på den andre siden av gjennomsnittet, r skal alltid være det minste av de to tallene r og s (etter Duncan (11))

$s \backslash r$	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
6	3														
7	4	4													
8	4	4	5												
9	4	5	5	6											
10	5	5	6	6	6										
11	5	5	6	6	7	7									
12	5	6	6	7	7	8	8								
13	5	6	6	7	8	8	9	9							
14	5	6	7	7	8	8	9	9	10						
15	6	6	7	8	8	9	9	10	10	11					
16	6	6	7	8	8	9	10	10	11	11	11				
17	6	7	7	8	9	9	10	10	11	11	12	12			
18	6	7	8	8	9	10	10	11	11	12	12	13	13		
19	6	7	8	8	9	10	10	11	12	12	13	13	14	14	
20	6	7	8	9	9	10	11	11	12	12	13	13	14	14	15

Tabell 6. Grenseverdier for lengden av punktrekker på den ene eller den andre siden av medianen av n tilfeller. Er lengden av punktrekkene større enn de angitte grenseverdier, tyder dette på en viss systematikk i fordelingen av punktene (etter Duncan (1))

n	0.05	0.01	0.001
10	5	-	-
20	7	8	9
30	8	9	-
40	9	10	12
50	10	11	-