

774

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

NOTAT

0 - 70/75

SAMMENLIKNING AV ANALYSERESULTATER VED RINGTESTER

20. mars 1976

Saksbehandler: Ingvar Dahl

Instituttetsjef Kjell Baalsrud

SAMMENLIKNING AV ANALYSERESULTATER VED RINGTESTER

1. GENERELT

Med en ringtest eller interkalibrering forstås sammenlikning av de resultater som forskjellige laboratorier oppnår ved analyse av et gitt prøvemateriale.

Ringtester gir et godt grunnlag for bedømmelse av analysemetodikk og arbeidsrutiner. For de deltakende laboratorier dekker ringtestene behovet for kontroll av egne resultater, og gjør det mulig å forbedre kvaliteten av analysevirksomheten uten omfattende arbeidsinnsats. For myndighetene vil ringtester være ett av flere hjelpemidler til å bedømme det analytiske nivå innen en gruppe laboratorier.

2. ANALYSEFEIL

Alle fysisk-kjemiske måleoperasjoner er i større eller mindre grad utsatt for tilfeldige feil. Disse kan skyldes ukontrollerbare variasjoner i de eksperimentelle betingelser, f.eks. som følge av ustabilitet hos instrumenter og forskjeller i mengden av tilsatte reagenser, eller menneskelig svikt (fortynningsfeil, avlesningsfeil, regne- og skrivefeil). Dette medfører at ved gjentatte analyser av samme prøve vil resultatene fordele seg rundt en aritmetisk middelvei. Jo mindre denne spredningen er, dess bedre er presisjonen (reproduserbarheten) ved analysen. Tilfeldige feil følger ofte en normalfordeling (Gaussisk fordeling) og kan karakteriseres ved standardavviket.

Selv om spredningen er liten vil middelveidien vanligvis adskille seg fra den sanne verdi. Denne differansen er et mål for nøyaktigheten ved analysen og avhenger av systematiske feil. I motsetning til tilfeldige feil er systematiske feil konstante både med hensyn på størrelse og fortegn (positive eller negative). Systematiske feil kan f.eks. skyldes unøyaktige kalibreringsløsninger, dårlig instrumentkalibrering, feilaktig arbeidsteknikk eller eventuelt mangler ved selve analysemetoden.

I praksis vil forskjellen mellom et analyseresultat og den sanne verdi skyldes en kombinasjon av tilfeldige og systematiske feil. For å kunne høyne kvaliteten av analysearbeidet er det viktig at analytikeren har et redskap som gjør det mulig å skjelne mellom de to hovedtyper feil.

3. OPPLEGG FOR RINGTESTER

Erfaringer har vist at gjentatte bestemmelser av en analyseparameter i en enkelt prøve - utført av samme analytiker i samme laboratorium på en bestemt dag - gir resultater som stemmer meget godt overens. Derimot kan det være betydelige avvik mellom resultater fra forskjellige laboratorier. Dersom laboratoriene i tillegg anvender ulike analysemetoder, er overensstemmelsen som regel svært dårlig.

Det er altså divergensen mellom laboratoriene som utgjør hovedproblemet ved sammenlikning av analysedata, slik at en rekke parallelt utførte bestemmelser innen laboratoriene er av liten verdi ved en ringtest. Dette betyr at antall analyser kan begrenses, hvilket reduserer arbeidsbyrden på det enkelte laboratorium. På den annen side er det ønskelig med et relativt stort antall deltakere i ringtesten for derved å skaffe tilstrekkelig materiale til å klarlegge variasjoner mellom laboratoriene som følge av systematiske analysefeil.

Av praktiske årsaker, særlig med tanke på høyt deltakerantall, er det nødvendig at både det samlede antall prøver og prøvemengden er forholdsvis begrenset. Datamengde og regnearbeid må likeledes holdes på et rimelig nivå, ikke minst fordi resultatene av ringtestene bør kunne fremlegges raskt. Endelig bør resultatene presenteres på en oversiktlig og lett forståelig måte.

En fremgangsmåte som oppfyller disse krav ble lansert av amerikaneren W.J. Youden i 1959 og er senere blitt benyttet ved ringtester i en rekke land. Her i landet har Youdens metode vært brukt ved det ringtestsamarbeid for vannanalyaselaboratorier som ble etablert av NIVA i 1973, og som hittil har resultert i gjennomføring av fem ringtester.

4. YOUDENS METODE

4.1 Innledende beskrivelse

Youdens metode for sammenlikning av analysedata er basert på to grunnleggende forutsetninger:

1. Størrelsen av de tilfeldige feil innen det enkelte laboratorium - uttrykt ved standardavviket - er i hovedsak den samme for alle laboratorier.
2. Størrelsen av de systematiske feil ved et bestemt laboratorium er tilnærmet konstant under analyse av to prøver med omtrent lik sammenheng.

En ringtest gjennomføres ved at to prøver (A og B) av samme type sendes deltakerne. Konsentrasjonen eller verdien av den parameter som skal bestemmes i prøvene er forskjellig, men av samme størrelsesorden. Hvert laboratorium foretar bare én bestemmelse pr. prøve.

Analyseresultatene fremstilles grafisk i et rettvinklet koordinatsystem, se fig. 1. Ved at verdien for den ene prøven avsettes langs abscissen og den andre langs ordinaten, vil de to resultatene som tilhører et bestemt laboratorium fremkomme i diagrammet i form av et enkelt punkt. Punktet merkes hensiktsmessig med laboratoriets identifikasjonsnummer.

Anvendelse av Youdens metode har en rekke praktiske fordeler:

- Et stort antall laboratorier kan delta i ringtesten uten at arbeidsmengden for deltakere og arrangør blir urimelig stor.
- Bestemmelse av flere parametre i samme prøvepar kan foretas med et begrenset prøvevolum.

- Analyseresultatene kan behandles statistisk uten bruk av avanserte metoder og med et minimum av regnearbeid. Dermed kan resultatene rapporteres for deltakerne i løpet av kort tid.
- Den grafiske presentasjonsform er enkel og lett forståelig. Hvert laboratorium kan raskt finne frem til egne resultater, men er sikret anonymitet utad.
- Metoden gjør det mulig å skjelne mellom systematiske og tilfeldige analysefeil. Dette gjør at analytikeren lettere kan finne frem til årsaken til feilene.
- Presisjonen ved analysen - beregnet med hensyn på alle laboratoriene - kan illustreres grafisk ved hjelp av konsentriske sirkler. Disse sirkelene kan eventuelt benyttes til å klassifisere analyseresultatene på grunnlag av statistiske kriterier.

4.2 Presentasjon og tolking av analyseresultater

Et eksempel på presentasjon av ringtestdata etter Youdens metode er gitt i fig. 1, som viser resultater av bestemmelse av ortofosfat-fosfor i vann.

De beregnede ("sanne") ortofosfatkonsentrasjoner i prøvene er avsatt som rette linjer (A_{sann} , B_{sann}) vinkelrett på de respektive akser. En ny rett linje (d_{sann}) gjennom skjæringspunktet for de to førstnevnte, og i 45° vinkel med aksene, uttrykker konsentrasjonsdifferansen mellom prøvene. Med et tilsvarende sett linjer ($A_{\text{mid.}}$, $B_{\text{mid.}}$, $d_{\text{mid.}}$) er angitt middelverdiene av laboratorienes resultater og den midlere differansen mellom dem (kfr. pkt. 4.3).

De to linjer som representerer de beregnede konsentrasjoner i prøvene, deler diagrammet i fire kvadranter. I et tenkt tilfelle hvor analysen utelukkende påvirkes av tilfeldige feil, vil punktene fordele seg jevnt over de fire kvadrantene. Som det fremgår av fig. 1 har punktene i praksis en tendens til å gruppere seg i nedre venstre eller øvre høyre kvadrant, ofte forholdsvis nær 45° -linjen. Dette betyr at laboratoriene, som følge av systematiske feil, har fått for lave eller for høye resultater på begge prøver.

Avstanden fra linjenes skjæringspunkt til det enkelte punkt i diagrammet er et mål for laboratoriets totale analysefeil. Avstanden langs 45°-linjen gir et uttrykk for størrelsen av de systematiske feil, mens avstanden vinkelrett på denne linjen angir bidraget fra de tilfeldige feil. Laboratoriets plassering i diagrammet gir altså direkte opplysninger om analysefeilens art og størrelse.

4.3 Statistisk behandling av analysedata

Før den endelige bearbeidelse av analyseresultatene, blir sterkt avvikende verdier utelatt etter fastlagte regler. Deretter beregnes middelerdi (\bar{x}) og standardavvik (s) for hver av de to prøver ved vanlige statistiske metoder.

Som nevnt innledningsvis forutsetter Youdens metode bl.a. at systematiske feil innen et bestemt laboratorium er de samme for begge prøver. Ved å betrakte differansen mellom de to verdiene i et resultatpar vil derved bidraget fra systematiske feil til den totale analysefeil bli eliminert. Spredningen av analyseresultatene med hensyn på samtlige laboratorier - forårsaket av tilfeldige feil - er således gitt ved standardavviket, s_d , av differansene.

Dette uttrykket for presisjonen ved analysen er illustrert i fig. 1 ved to konsentriske sirkler med sentrum i skjæringspunktet mellom linjene A_{sann} og B_{sann} . Forutsatt at bare tilfeldige feil er tilstede, vil teoretisk 70% av analyseresultatene (punktene) ligge innenfor den indre sirkelen med radius $1,552 s_d$. Tilsvarende skal den ytre sirkelen med radius $2,448 s_d$ inkludere 95% av resultatene. I virkeligheten vil adskillig færre resultater falle innenfor sirklene, fordi det er de systematiske feil som dominerer ved praktisk analyse.

5. VURDERING AV RESULTATER VED RINGTESTER

Ved bedømmelse av det faglige nivå hos et analyselaboratorium må det legges avgjørende vekt på faktorer som analysemetodikk, instrumentering og utstyr samt kvalifikasjonene til laboratoriets leder og øvrige ansatte. Et annet og mer direkte uttrykk for laboratoriets analytiske standard er de resultater som blir oppnådd ved regelmessig deltakelse i et ringtest-program.

Å avgjøre om et analyseresultat er akseptabelt eller ikke er en komplisert sak. I den sammenheng er det viktig å definere hensikten med analysen i relasjon til hvorledes resultatene er tenkt brukt. Spørsmålet blir da om resultatene er tilstrekkelig nøyaktige og presise til å dekke formålet.

Et analyseresultat kan bedømmes på basis av absolutte krav, dvs. uavhengig av de øvrige resultater som er fremkommet ved en bestemt ringtest. Ved en slik fremgangsmåte blir grensen for akseptable verdier fastlagt ut fra formålet med analysen - f.eks. kontroll av utslippsnivåer - og hva som kan anses å være et rimelig prestasjonsnivå ved bruk av moderne analysemetoder. Videre må prøvetype og konsentrasjonen (størrelsen) av den aktuelle parameter i prøvene tas i betraktning.

Vurdering av analyseresultater kan også skje ved hjelp av statistiske kriterier, og vil gi uttrykk for hva laboratoriene oppnår i praksis under en ringtest. Ved denne metoden benyttes presisjonen ved analysen, uttrykt ved standardavviket s_d (kfr. pkt. 4.3), til å klassifisere resultatene. Dette fremgår av fig. 1, hvor de to sirklene med radius $1,552 s_d$ og $2,448 s_d$ vil dele resultatene i tre grupper. Ulempene ved en slik klasseinndeling er at den er relativ, og at det ikke kan foretas en direkte sammenlikning av antallet akseptable resultater ved forskjellige ringtester. I mange tilfelle vil imidlertid statistiske kriterier være et egnet hjelpemiddel til å bedømme ringtestresultater.

6. HENVISNINGER

EKEDAHL, G. RÖNDELL, B. & WILSON, A.L.: Manual on analysis for water pollution control - Chapter on analytical errors. World Health Organization, Regional Office for Europe. Copenhagen, 1974.

NIVA-rapport XK-01 I/1975: Sammenlikning av hydrokjemiske analyseresultater ved ringtester - Ammonium-nitrogen, nitrat-nitrogen, totalt fosforinnhold, mangan. Norsk institutt for vannforskning, saksbehandler I. Dahl. Blindern, 12/8-1975.

Fig.1 Ringtestresultater for ortofosfat - fosfor i vann

