

# Ryzyko związane z małą liczbą uczestników badania biegłości

Krzysztof Nyrek\*

Teoretycznie laboratorium, które prawidłowo przeprowadziło walidację procedury badawczej powinno uzyskiwać wiarygodne wyniki prowadzonych badań. Jednak norma PN-EN ISO/IEC 17011:2006 zobowiązuje jednostki akredytujące, aby te wymagały od akredytowanych laboratoriów uczestnictwa w porównaniach międzylaboratoryjnych. W założeniu takie postępowanie ma za zadanie potwierdzić, że wyniki podawane klientom przez laboratorium są nieobciążone. Poza tym filozofia jaka kryje się za akredytacją jest taka, że po pierwsze klient ma mieć zaufanie do wyniku podanego przez akredytowane laboratorium, a po drugie wyniki podane przez różne laboratoria mają być zbieżne i różnić się tylko w granicach niepewności charakteryzującej te wyniki. Tak jest w teorii, ale jaki model statystyczny wybrać w badaniach biegłości, w których uczestniczy mała liczba uczestników i jakie zagrożenia niesie ze sobą niestosowanie się do zaleceń normy ISO 13528 i raportu technicznego IUPAC mówiącego o postępowaniu w trakcie projektowania i realizowania badań biegłości? Wartość przypisaną badanej własności można usta-

lić na kilka sposobów, przy czym najtańszym i najpopularniejszym sposobem jest wyznaczanie jej w oparciu o wyniki podane przez laboratoria uczestniczące. Problem jednak polega na tym, że organizatorzy badań biegłości czasem zapominają o wymaganiach zawartych w przewodnikach, które trzeba spełnić, żeby móc w ten sposób wyznaczyć wartość odniesienia. Pierwszy warunek dotyczy wyznaczania wartości odniesienia, jako średniej z wyników podanych przez laboratoria uczestniczące. Warunek ten opisany jest następującym wzorem:

$$u_x \leq 0,3 \hat{\sigma}$$

Niespełnienie tego warunku może skutkować tym, że niektóre laboratoria otrzymają sygnał ostrzegawczy, który nie będzie konsekwencją błędnego wyniku podanego przez to laboratorium. Innym skutkiem niespełnienia tego wymagania jest uzyskanie fałszywie zadowolających wyników w porównaniu międzylaboratoryjnym. Na podstawie powyższego wzoru łatwo obliczyć ile laboratoriów powinno uczestniczyć w porównaniu międzylaboratoryjnym, aby ten warunek spełnić.

Jeżeli:

$$u_x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Wtedy:

$$\frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} \leq 0,3 \hat{\sigma} // : \hat{\sigma}$$

$$\frac{1}{\sqrt{n}} \leq 0,3 // * \sqrt{n}$$

$$1 \leq 0,3\sqrt{n} // : 0,3$$

$$3,3 \leq \sqrt{n}$$

$$11,1 \leq n$$

Gdzie:

$u_x$  – niepewność wartości przypisanej

$\hat{\sigma}$  – odchylenie standardowe badania biegłości

$n$  – liczba uczestników badania biegłości

Z tego prostego wyprowadzenia wynika, że jeżeli organizator badania biegłości chce przypisać wartość odniesienia na podstawie średniej wyciągniętej z wyników uzyskanych przez laboratoria uczestniczące, tych laboratoriów musi być więcej niż jedenaście.

Drugi warunek dotyczy wykorzystania algorytmu A opisanego w normie ISO 13528, jako analizy odpornościowej służącej do wyznaczania wartości odniesienia i odpornościowego odchylenia standardowego badania biegłości. Wykorzystanie tego algorytmu jest rekomendowane, jako metoda statystyczna odporna na wyniki odstające. Niepew-

ność wartości odniesienia wyznaczonej na podstawie tego algorytmu opisana jest wzorem:

$$u_x = 1,25 * \frac{s^*}{\sqrt{n}}$$

Gdzie:  $s^*$  – standardowe odpornościowe odchylenie wyznaczone zgodnie z algorytmem A opisanym w normie ISO 13258.

Wtedy:

$$1,25 * \frac{s^*}{\sqrt{n}} \leq 0,3s^* // : s^*$$

$$\frac{1,25}{\sqrt{n}} \leq 0,3$$

$$\frac{1,25}{0,3} \leq \sqrt{n}$$

$$17,36 \leq n$$

Na podstawie tego prostego wyprowadzenia otrzymujemy warunek, który wymusza uczestnictwo minimum 18 laboratoriów, jeżeli organizator badań biegłości chce korzystać z algorytmu A przy wyznaczaniu wartości przypisanej.

Tyle teoria, teraz pozwolę sobie przeprowadzić obliczenia na hipotetycznych wynikach, aby móc następnie przedstawić jakie mogą być w praktyce konsekwencje nie przestrzegania tych zaleceń.

Założmy, że w porównaniach międzylaboratoryjnych uczestniczy 20 laboratoriów.

Tabela 1. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych (wartość odniesienia na podstawie średniej z wyników)

$x =$	16,40
$\sigma =$	0,50
$u_x =$	0,11
$u_x \leq 0,3 \hat{\sigma}$	TAK
wartość kryt. Testu Grubbs'a	2,56

Symbol laboratorium	WYNIK	test Grubbs'a	z	z'
A	15,23	2,35	-2,35	-2,29
B	15,56	1,69	-1,69	-1,65
C	16,24	0,32	-0,32	-0,31
D	16,29	0,22	-0,22	-0,22
E	16,31	0,18	-0,18	-0,18
F	16,33	-0,14	-0,14	-0,14
G	16,36	-0,08	-0,08	-0,08
H	16,37	-0,06	-0,06	-0,06
I	16,37	-0,06	-0,06	-0,06
J	16,38	-0,04	-0,04	-0,04
K	16,39	-0,02	-0,02	-0,02
L	16,40	0,00	0,00	0,00
M	16,41	0,02	0,02	0,02
N	16,42	0,04	0,04	0,04
O	16,43	0,06	0,06	0,06
P	16,48	0,16	0,16	0,16
R	16,49	0,18	0,18	0,18
S	16,49	0,18	0,18	0,18
T	17,50	2,21	2,21	2,16
U	17,56	2,33	2,33	2,27

Wyniki jakie uzyskały w trakcie tych porównań zamieszczone są w tabeli 1. Wartość przypisana została wyznaczona jako średnia z wyników wszystkich laboratoriów. Po sprawdzeniu wyników pod kątem ewentualnego błędu odstającego za pomocą testu Grubbsa oraz spełnienia kryterium przystąpiono do wyznaczenia wskaźników  $z$  i  $z'$ . Żadne laboratorium nie uzyskało wyników niezadowolających. Z kolei laboratoria A, T i U uzyskały wyniki wątpliwe.

Nieco surowiej przedstawia się sytuacja kiedy wykorzystamy do wyznaczenia war-

tości przypisanej i odchylenia standardowego badania biegłości algorytm A opisany w normie ISO 13528. Wtedy wyniki będą prezentowały się jak w tabeli 2. W tym wypadku laboratorium A, T i U uzyskały już wynik niezadowolający, a do tego grona dołączyło także laboratorium B, którego wynik w poprzednim modelu statystycznym nie budził wątpliwości.

Warto jednak zastanowić się nad tym, co by było gdyby laboratoria A, B, T i U zorganizowały badania biegłości, poprzez porównanie się między sobą na tym samym



## Pomiary w laboratorium

Rozwiązania METTLER TOLEDO do laboratorium obejmują automatyczne pomiary analityczne, wydajne opracowywanie procesów chemicznych oraz automatyzację pomiarów laboratoryjnych i procesów produkcyjnych. Dodatkowe usługi gwarantują zgodność z oficjalnymi normami oraz spójne i dokładne dane pomiarowe.

### Produkty i rozwiązania

- Automatyzacja badań chemicznych
- Wagi, ważenie laboratoryjne
- Instrumenty analityczne
- Pipety i końcówki
- Kontrola procesów przemysłowych



[www.mt.com](http://www.mt.com)

**METTLER TOLEDO**

Tabela 2. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych (wartość odniesienia wyznaczona zgodnie z algorytmem A)

$x^* =$	16,39
$s^* =$	0,11
$u_x =$	0,03

Symbol laboratorium	WYNIK	z	z'
A	15,23	-10,55	-10,16
B	15,56	-7,55	-7,27
C	16,24	-1,36	-1,31
D	16,29	-0,91	-0,88
E	16,31	-0,73	-0,70
F	16,33	-0,55	-0,53
G	16,36	-0,27	-0,26
H	16,37	-0,18	-0,18
I	16,37	-0,18	-0,18
J	16,38	-0,09	-0,09
K	16,39	0,00	0,00
L	16,40	0,09	0,09
M	16,41	0,18	0,18
N	16,42	0,27	0,26
O	16,43	0,36	0,35
P	16,48	0,82	0,79
R	16,49	0,91	0,88
S	16,49	0,91	0,88
T	17,50	10,09	9,72
U	17,56	10,64	10,24

Tabela 3. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych (wartość odniesienia na podstawie średniej z wyników czterech laboratoriów uczestniczących)

$x =$	16,46
$\sigma =$	1,24
$u_x =$	0,62
$u_x \leq 0,3 \hat{\sigma}$	NIE

Symbol laboratorium	WYNIK	z	z'
A	15,23	-0,99	-0,89
B	15,56	-0,73	-0,65
C	17,50	0,84	0,75
D	17,56	0,88	0,79

badanym obiekcie. Wyniki takiego porównania zestawiam w tabeli 3. Wartość przy-

pisana na podstawie średniej z wyników uzyskanych przez laboratorium niewiele różni się

od wartości przypisanych na podstawie wyników z dwudziestu laboratoriów. Jednak wyniki tego porównania są zadowalające dla każdego z laboratoriów.

Oczywiście głębsza analiza wyników może wzbudzić wątpliwości, ponieważ wyniki przyjmują rozkład U, a nie rozkład normalny. Poza tym nie spełniony jest warunek co także powinno skłonić do zastanowienia się nad wykorzystanym modelem statystycznym w tych porównaniach.

Oczywiście przedstawione tu wyniki porównań międzylaboratoryjnych są wymyślone na potrzeby tego artykułu i zdają sobie sprawę z tego, że nie koniecznie muszą odzwierciedlać rzeczywistych wyników uzyskiwanych przez laboratoria, ale chciałem tym artykułem zwrócić uwagę na pewne zagrożenia, jakie niesie ze sobą mała liczba uczestników badania biegłości.

Zdają sobie także sprawę z tego, że w niektórych, mniej popularnych, dziedzinach badań nie ma wystarczającej ilości laboratoriów w Polsce, czy nawet na świecie, żeby spełnić wymagane przez przewodniki i normy zalecenia. Wtedy jednak dużo lepszym rozwiązaniem jest przypisanie wartości odniesienia na podstawie wyników uzyskanych przez laboratorium odniesienia, lub wyników zawartych w świadectwie certyfikowanego materiału odniesienia, gdzie wskaźnikiem

wykorzystanym w porównaniu może być liczba  $E_n$  lub wskaźnik zeta.

Jeżeli jednak laboratoria uczestniczące w porównaniu międzylaboratoryjnym nie oszacowały swojego budżetu niepewności i nie są w stanie podać niepewności uzyskanego wyniku, wtedy można wykorzystać wskaźnik  $z$  lub  $z'$ , z tym jednak zastrzeżeniem, że nie wykorzystujemy do obliczeń odchylenia standardowego badania biegłości wyznaczonego na podstawie wyników uzyskanych przez laboratoria, ale wyznaczamy to odchylenie z warunku lub jeśli laboratoria stosują metody znormalizowane, to można wykorzystać informacje z normy, jeśli definiuje ona maksymalne dopuszczalne odchylenie standardowe wyników uzyskiwanych przez różne laboratoria.

## Bibliografia

- [1] M. Thompson, S.L.R. Ellison, R. Wood "The International harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories" Pure Appl. Chem. Vol. 78, No. 1, pp. 145-196, 2006.
- [2] Norma ISO 13528:2005 "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".
- [3] Norma PN-EN ISO/IEC 17043:2011 "Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości".

\* Krzysztof Nyrek, chemik metrolog, krzysztof.nyrek@gmail.com.