

Onnistunut vertailumittaus:

*järjestäjän valinta, näytteiden stabiilisuus,
z-arvot ja tutkimustulosten tulkinta*

**Mirja Leivuori, ProfTest SYKE,
Suomen ympäristökeskus,
Laboratoriokeskus**

Evira, Valvira, Finas –
Ajankohtaista laboratoriorintamalla 1.10.2014

Vertailumittaus?

- Laadunvarmistusmenettely, jolla varmennetaan tulosten luotettavuus ja oikeellisuus
 - sisäinen vertailu,
 - kahden tai useamman laboratorion välinen vertailu,
 - vertaus tunnettuun sertifioituun referenssimateriaaliin,
 - ulkoinen laadunvarmistuspalvelu - pätevyyskoe tai vertailumittaus useiden laboratorioden kesken.
- Osoitetaan laboratorion pätevyys tekemiinsä määrittäksi.



Ulkopuolinen laadunvarmistuspalvelu – vertailumittaus/pätevyyskoetyyppejä

- kvantitatiivinen (määrällinen) – kvalitatiivinen (laadullinen)
- yksittäinen koe – toteutetaan kerran
- jatkuva/toistuva ohjelma – vertailumittaukset järjestetään säännöllisesti
- peräkkäinen koe – sama testinäyte toimitetaan seuraavalle osallistujalle tai osallistujat kokoontuvat samaan paikkaan määrittämään saman testinäytteen
- samanaikainen koe – osallistujille lähetetään testaukseen eri osanäytteet (homogeenisuus ja stabiilisuus)
- pre-analyyttinen koe – osallistujalle lähetetään esim. tuote (lelu tmv.), jolle määritellään jatkotoimenpiteet (esim. säädösten vaatimusten mukaan) – arvioidaan esim. esitettyjen jatkomäärittelysten yhtenevyyttä
- mittaus – testataan mittauksen pätevyyttä eri laboratorioissa
- post-analyyttinen koe - osallistujalle lähetetään mittaustulokset (esim. tutkimustulokset lääkärille), jolle täytyy määritellä jatkotoimenpiteet tai arvio – arvioidaan jatkotoimenpiteiden yhtenevyyttä

Osallistunko vertailumittaukseen? (1/3)

Pätevyyskokeen/vertailumittauksen perusteet:

- Onko testiin suunniteltu parametri toiminnalle kriittinen?
- Vastaavatko vertailun parametrit normaaleja näytteitä?
- Vastaako vertailun näytetyyppi määritettäviä näytteitä?
- Onko vertailun pitoisuusalue toimintaa vastaava?
- Käsitteleekö vertailun järjestäjä tulokset menetelmittäin?
- Onko vertailun osallistujamäärä sopiva?
- Järjestetäänkö vertailu riittävän usein?

Pätevyyskokeen/vertailumittauksen toteutus:

- Kuvataanko näytteen stabiilisuus ja homogeenisuus
- Kuvataanko mahdollinen alihankinta (näytteet, näytteiden testaus)?
- Onko mahdollista raportoida mittausepävarmuus?
- Jos on huomioiko järjestäjä sen tulosten tilastotarkastelussa?
- Kuvataanko miten vertailuarvo on asetettu?
- Kuvataanko vertailuarvon metrologinen jäljitettävyys?
- Raportoiko järjestäjä vertailuarvon epävarmuuden?
- Annetaanko tietoa käytetystä tulosten tilastolaskennasta?

Osallistuako vertailumittaukseen? (2/3)

Pätevyyskokeen/vertailumittauksen toteutus:

- Perustuuko pätevyden arviointi luokittelukriteereihin (esim. z-, E_n -arvo)?
- Jos perustuu (z-arvo) kuvataanko miten määritetty sallittu poikkeama vertailuarvosta (tavoitehajonta)?
- Esitetäänkö arvio tavoitehajonnan ja vertailuarvon luotettavuudelle?
- Jos kvalitatiivinen vertailu onko asetettu arviointikriteeri järkevä?

Pätevyyskokeen/vertailumittauksen raportointi ja tuki:

- Onko raportissa riittävästi tietoa tulosten käsittelystä ja tietoa korjaaviin toimenpiteisiin laboratorioille?
- Toimitetaanko raportit osallistujan ymmärtämällä kielellä?
- Saako järjestäjältä asiantuntija-apua esim. heikon menestymisen syyn selvittämiseen?
- Tarjoaako järjestäjä 'lisänäytteitä' mm. korjaavien toimenpiteiden testaukseen?

Osallistuako vertailumittaukseen? (3/3)

Pätevyyskokeen/vertailumittauksen järjestäjän pätevyys:

- Onko järjestäjä akkreditoitu tai kolmannen osapuolen tunnustama?
 - Vuodesta 2010 lähtien vertailumittausten järjestämistä ohjannut standardi SFS-EN ISO/IEC 17043 (aiemmin ISO Guide 43-1) – Akkreditoinnin vaatimus.
 - Jollei akkreditoitu vertailumittausjärjestäjä tulee toimia kansainvälisen standardin mukaisesti – tietyt vaatimukset vertailumittauksen/pätevyyskokeen toteuttamiselle.



© Leivuori/SYKE

Näytteet

- Synteettinen näyte – testataan määrittymenetelmää (usein NIST-jäljitettävä tunnettu pitoisuus).
- Todellinen näyte – testataan määrittymenetelmää todellisella näytematriisilla.
- Synteettistä näytettä käytettäessä näytteen homogeenisuus ja pysyvyys (stabiilisuus) usein tunnettu.
- Todellisen näytteen **homogeenisuus** ja **pysyvyys** arvioitava:
 - Osanäytteitä käytettäessä testattava näytteen **homogeenisuus** testataan **näytteiden välinen ja näytteen sisäinen vaihtelu** – kriteerit, jotka täytettävä.
 - Lyhyen ajan **stabiilisuus** (usein kuljetuksen aikainen).
 - Pitkän **ajan stabiilisuus**, jos testiaika pitkä eikä näytteen pysyvyyttä tunneta.

Esimerkki asiakasraportoinnista kuljetuksen aikainen pysyvyys – PK 7/2013 Talousvesimääritykset

Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability:

$$D < 0,3 \cdot s_p$$

D = |Tulos säilytyslämpötilassa 20 °C – tulos säilytyslämpötilassa 4 °C|
|the result at 20 °C – the result at 4 °C|

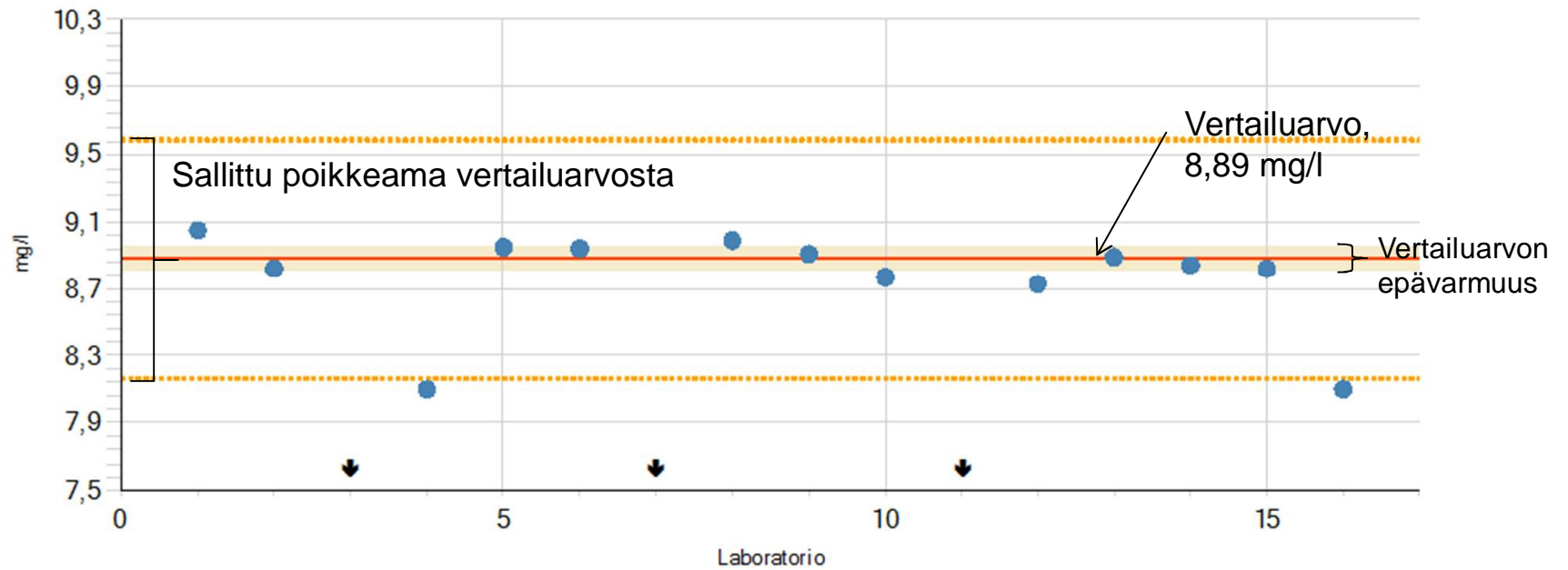
s_p = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta),
(standard deviation for proficiency assessment)

pH

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	1.10.	3.10. (20 °C)	3.10. (4 °C)	Pvm.	1.10.	3.10. (20 °C)	3.10. (4 °C)	Pvm.	1.10.	3.10. (20 °C)	3.10. (4 °C)
A1P	6,582	6,570	6,583	D2PJ	7,896	7,862	7,849	G3PJ	8,286	8,272	8,282
D	0,014			0,014			0,01				
0,3· s_p	0,03			0,03			0,03				
	D < 0,3 · s_p Kyllä/Yes			D < 0,3 · s_p Kyllä/Yes			D < 0,3 · s_p Kyllä/Yes				

Proftest Kenttämittausvertailu – liuenneen hapen kenttämittarimääritys jokivedestä

Analyytti Happi Näyte R2



z-arvo?

- Keino 'yhtenäistää' laboratorioden tuloksia, jolloin keskinäinen vertailu mahdollista.
- Laboratorioiden pätevyyttä arvioidaan vertaamalla laboratorion saaman tuloksen ja vertailun järjestäjän asettaman vertailuarvon eroa järjestäjän asettamaan tulosten hajonnan tavoitearvoon.

- $z = \frac{(x_i - X)}{s_p}$, missä










x_i = yksittäisen laboratorion tulos

X = vertailuarvo näytteen pitoisuudelle

s_p = tulosten arvioinnissa asetetun hajonnan tavoitearvo

Kriteeri	Arviointi
$ z \leq 2$	Hyväksyttävä
$2 < z < 3$	Kyseenalainen
$ z \geq 3$	Ei-hyväksyttävä

Luonnonvesien ravinnemääritysten vertailu (murtovesinäyte)

Laboratory 5												
Analyte	Unit	Sample		z value	Assigned value	2*s _p %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
N-NH ₄	µg/l	B2N		1,322	73,3	15	80,6	73,3	74,1	3,9	5,3	26
N-NO ₂ +NO ₃	µg/l	B2N		0,844	154	10	161	153	153	5,4	3,5	25
N _{tot}	µg/l	B2N		0,590	452	15	472	451	451	25,7	5,7	26
pH		B2H		-0,934	7,97	2,5	7,88	7,99	7,98	0,1	1,1	30
P-PO ₄	µg/l	B2P		-0,500	21,6	10	21,1	21,7	21,5	0,8	3,5	24
P-PO ₄ -diss	µg/l	B2P		0,256	21,1	10	21,4	21,2	21,0	1,1	5,4	21
P _{tot}	µg/l	B2P		-1,602	26,6	10	24,5	26,4	26,6	2,0	7,7	24
P _{tot} -diss	µg/l	B2P		-2,056	25,2	10	22,6	25,0	25,2	1,9	7,6	19

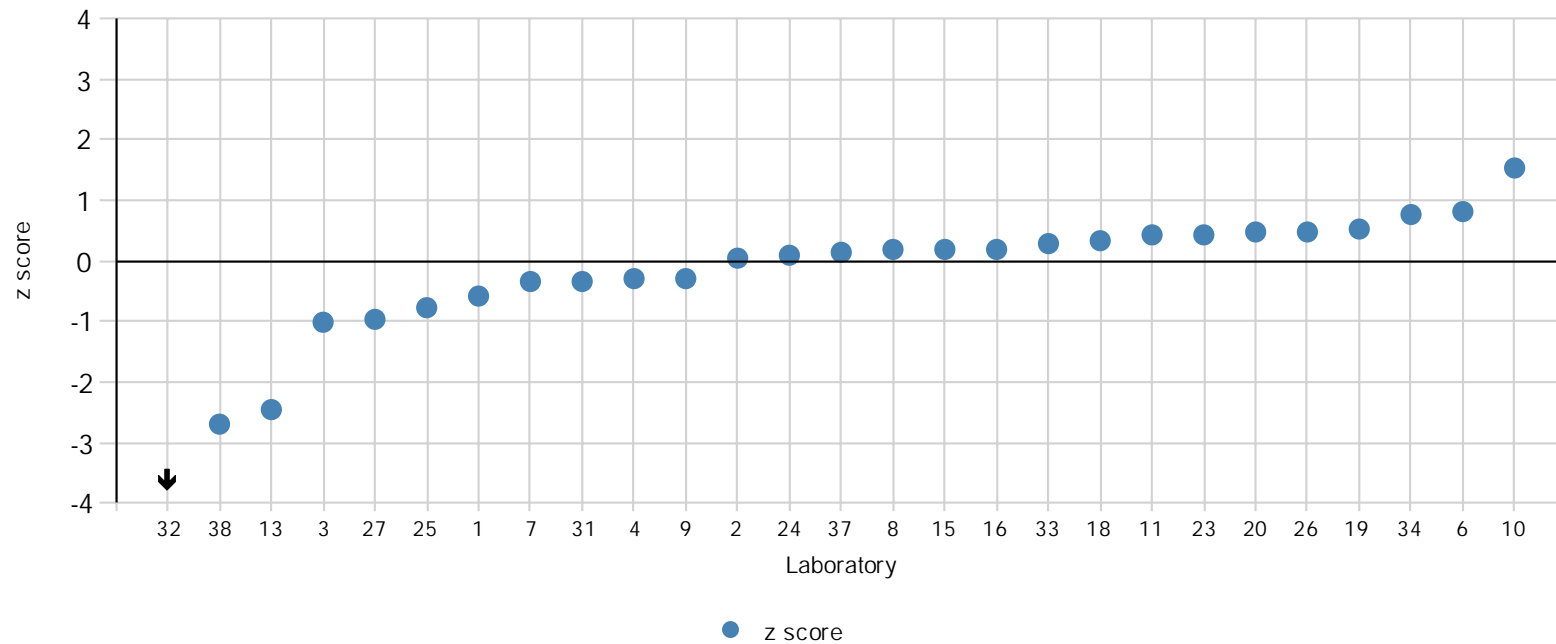
Esimerkki z-arvon laskennasta (arvon voi laskea uudelleen käyttäen omaa sallittua hajontaa tuloksille):

- Yllä olevassa pätevyyskokeessa näytteen B2N N_{tot}-pitoisuuden vertailuarvo oli 452 µg/l (=X) ja arvioinnissa käytetyn kokonaishajonnan tavoitearvoksi 95 %:n luottamustasolla (2*s_p %) asetettiin 15 %, joten s_p = 7,5 % vertailuarvosta.
- Laboratorion 5 tulos (x_i) oli 472 µg/l:
 - $z = (x_i - X)/s_p = (472-452) / (0,075*452) = 0,590$.

Asiakastulosten käsittely ja raportointi

z – arvojen tarkastelu luonnonvesien fosfaattifosforin osalta

Analyytti P-PO4 Näyte N3P

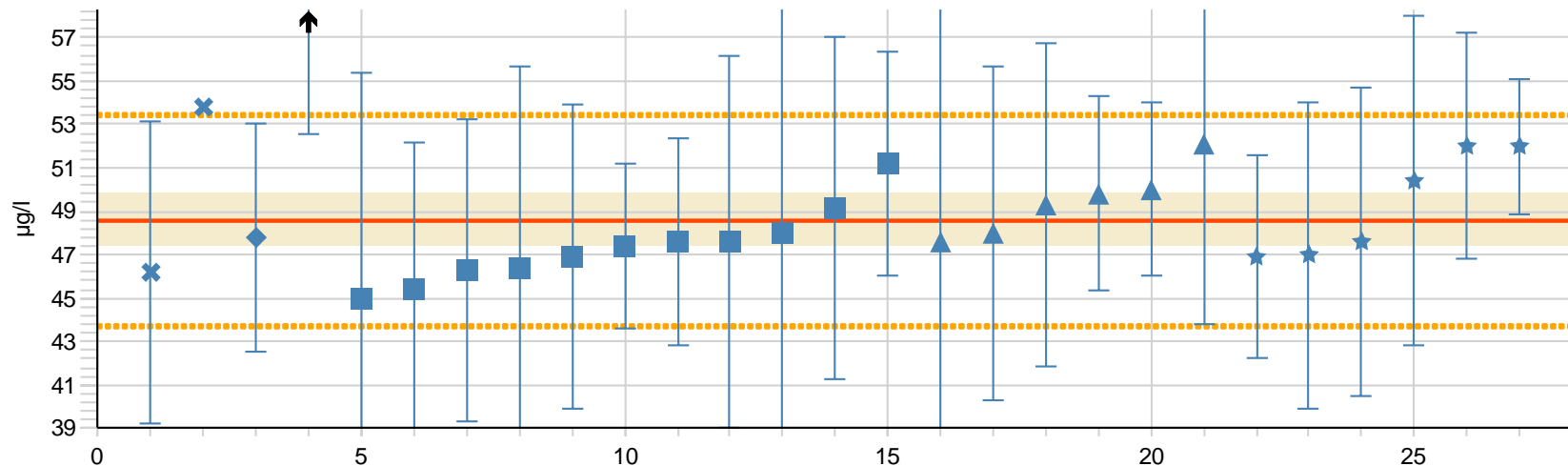


Havaitsee helposti oman laboratorionsa tason muiden suhteen.

Tulosten tarkastelu eri määrittämenetelmien välillä – tilastollinen tarkastelu + graafinen

Luonnonveden totaalifosforin määrittäys

Analyytti P_{tot} Näyte N3P



- ✕ SFS-EN ISO 6878 Manuaalinen ammoniummolybdaattimenetelmä
- ◆ SFS-EN ISO 6878 Manuaalinen ammoniummolybdaattimenetelmä
- Automaattinen (CFA, FIA) ammoniummolybdaattimenetelmä
- ▲ Kumottu SFS 3026, Manuaalinen ammoniummolybdaattimenetelmä
- ★ Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem-sovellus

Oman laboratorion tulosten tulkinta

- Pätevyyskokeiden tulokset antavat laboratoriolle vertailutietoa määrittämenetelmien ja toimintatapojen eroista sekä mahdollista ongelmakohtista.
- Tuloksia voidaan käyttää työkaluna laboratoriotoininnan laadun kehittämisessä ja haettaessa ratkaisuja pulmatilanteisiin.
- Miten menestyimme? Täyttyivätkö järjestäjän asettamat arviointikriteerit? Jos menestyminen hyvä, miten se suhtautuu aiempaan vertailukierrokseen?
- Jos pätevyyskokeesta suoriutumisessa on vaikeuksia, kannattaa tarkistaa:
 - Onko pätevyyskoenäytteessä ollut poikkeamaa sen saapuessa tai sen säilytyksessä ja käsittelyssä laboratoriossa?
 - Onko mittausajankohtana ollut poikkeamaa päivittäisessä laadunvarmistuksessa, näytteen käsittelyssä tai määrittäksessä? - **Dokumentoidaan** käsittely ja sen syyanalyysi.



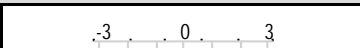


















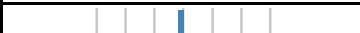

P. Wang, NVA

Oman laboratorion tulosten tulkinta

- Toisinaan voi olla tarvetta asettaa menetelmälle tiukemmat laadunvalvontarajat kuin aiemmin, jotta asetetut tavoitteet saavutetaan.
 - Tällöin parannetaan menetelmän toistettavuutta laboratorion sisällä, jolloin tulosten hajonta pienenee.
- Toisinaan ongelman ratkaisun löytäminen voi johtaa menetelmän uudelleen validointiin.
 - Tällöin paras lähtökohta on virheitä aiheuttavien tekijöiden systemaattinen, yksityiskohtainen tarkastelu.
- Ongelmatilanteissa tulisi saada myös apua pätevyyskokeen järjestäjältä ja sen analytiikan asiantuntijoilta.

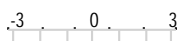


























Esimerkki 1: Proftest SYKE talousvesivertailusta raudan määritys - lyhyen ja pitkän ajan seuranta

Fe												
PK/v/krs	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
DW/07/06	mg/l	F1		0,157	1,27	10	1	1	1	0,1	3,9	34
	mg/l	F2		1,308	0,474	10	1	0	0	0,0	3,9	30
	mg/l	F3		2,041	0,343	10	0	0	0	0,0	4,0	29
DW/08/07	mg/l	A1Fe		0,171	1.17	10	1	1	1	0,0	3,8	42
	mg/l	N2Fe		0,811	0,37	10	0	0	0	0,0	4,2	40
	mg/l	V3Fe		0,145	0,115	12	0	0	0	0,0	8,0	38
DW/09/06	mg/l	A1Fe		-0,571	1.40	10	1	1	1	0,0	3,2	23
	mg/l	N2Fe		-0,812	0.542	10	1	1	1	0,0	4,2	24
	mg/l	V4Fe		-1,009	0.575	10	1	1	1	0,0	2,9	20
DW/10/06	mg/l	A1Fe		0,545	1.1	10	1	1	1	0,0	2,8	22
	mg/l	N3Fe		-0,063	0,64	10	1	1	1	0,0	3,5	20
	mg/l	V4Fe		-0,219	5,47	10	5	6	5	0,2	3,3	13
DW/11/05	mg/l	A1Fe		1,692	1.30	10	1	1	1	0,0	3,3	25
	mg/l	N3Fe		1,333	0.60	10	1	1	1	0,0	3,6	24
	mg/l	V4Fe		0,438	0.73	10	1	1	1	0,0	3,4	20
DW/12/07	mg/l	A1Fe		0,645	1.55	10	2	2	2	0,1	4,2	1
	mg/l	N3Fe		0,774	0,31	10	0	0	0	0,0	4,1	1
	mg/l	V4Fe		0,183	1,09	10	1	1	1	0,1	5,2	1
DW/13/07	µg/l	A1Fe		-0,160	1250	10	1240	1248	1247	52,2	4,2	1
	µg/l	G3Fe		0,125	800	10	805	807	797	35,5	4,5	30

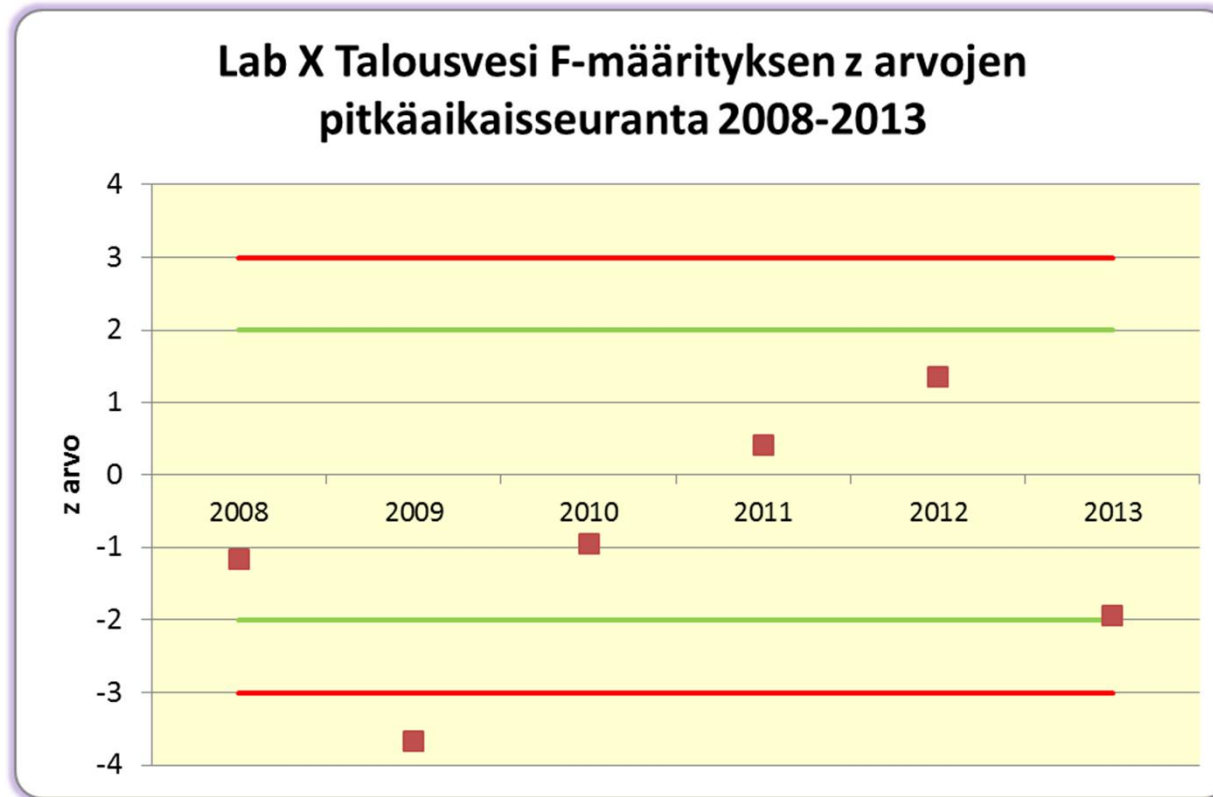
Tulosten tulkinta

Esimerkki 2: Proftest SYKE talousvesivertailusta kovuuden määrittäminen - systemaattisen virheen epäily

Hardness												
PK/v/krs	Unit	Sample		z score	Assigned value	2* σ , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
DW/06/07	mmol/l	K1		-0,464	0,431	10	0	0	0	0,0	3,6	37
	mmol/l	K2		-0,597	0,134	10	0	0	0	0,0	6,2	35
	mmol/l	K3		-0,164	0,731	10	1	1	1	0,0	3,8	37
DW/07/06	mmol/l	A1K		-0,482	0,456	10	0	0	0	0,0	3,9	34
	mmol/l	N2K		-1,524	0,07	15	0	0	0	0,0	13,0	29
	mmol/l	T3K		0,000	1,21	10	1	1	1	0,0	3,1	34
DW/08/07	mmol/l	A1K		-0,452	0,398	10	0	0	0	0,0	3,2	36
	mmol/l	D3K		-0,088	1,14	10	1	1	1	0,0	2,3	37
	mmol/l	N2K		-0,591	0,237	10	0	0	0	0,0	4,7	38
DW/09/06	mmol/l	A1K		-0,614	0,456	10	0	0	0	0,0	3,1	36
	mmol/l	D2K		-0,331	0,604	10	1	1	1	0,0	3,2	33
	mmol/l	N3K		-0,995	0,221	10	0	0	0	0,0	4,5	33
DW/10/06	mmol/l	A1K		-0,818	0,391	10	0	0	0	0,0	5,2	27
	mmol/l	D2K		-0,407	0,885	10	1	1	1	0,0	4,0	24
	mmol/l	N3K		-0,822	0,438	10	0	0	0	0,0	5,4	26
DW/11/05	mmol/l	A1K		-1,268	0,41	10	0	0	0	0,0	4,9	33
	mmol/l	D2K		-0,807	0,57	10	1	1	1	0,0	3,9	31
	mmol/l	N3K		-1,781	0,073	20	0	0	0	0,0	14,2	27
DW/12/07	mmol/l	A1K		-0,338	0,296	10	0	0	0	0,0	5,4	1
	mmol/l	D2K		-0,881	1,18	10	1	1	1	0,0	2,9	1
	mmol/l	N3K		-0,287	0,093	15	0	0	0	0,0	10,5	30
DW/13/07	mmol/l	A1K		-0,068	0,292	10	0	0	0	0,0	4,3	1
	mmol/l	D2K		0,313	0,512	10	1	1	1	0,0	3,4	1
	mmol/l	G3K		-0,020	0,987	10	1	1	1	0,0	3,3	1

Oman laboratorion tulosten tulkinta

Esimerkki menestymisen ajallisesta seurannasta



- Määriteltävä pelisäännöt miten reagoidaan, jos jatkuvasti ollaan positiivisella tai negatiivisella puolella (määrällinen raja-arvo)?
- Miten toimitaan, jos ollaan kyseenalaisen ja ei-hyväksyttävän tuloksen rajamaastossa?
- Miten toimitaan, jos saadaan ei-hyväksyttävä tulos?

Kiitokset mielenkiinnosta ja
onnistuneita vertailumittauksia!



Lisää ProfTest SYKE: www.syke.fi/proftest