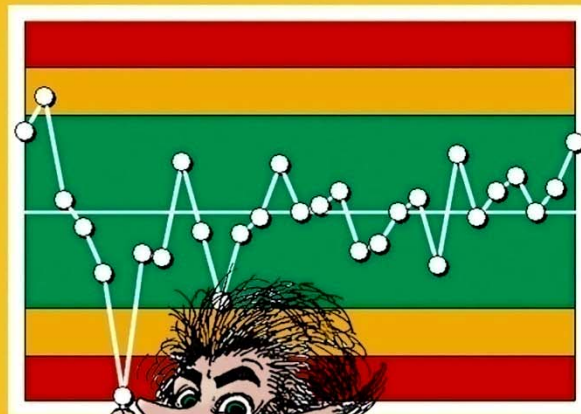




norden

Nordic Innovation Centre

ΑΝΑΦΟΡΑ NORDTEST TR 569



ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΣ
ΕΛΕΓΧΟΣ
ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟ ΓΙΑ ΧΗΜΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ

Εσωτερικός Έλεγχος Ποιότητας- Εγχειρίδιο χημικών εργαστηρίων

Περίληψη:

Σύμφωνα με το ISO/IEC 17025 (3): Το εργαστήριο πρέπει να διαθέτει διαδικασίες ελέγχου ποιότητας για τον έλεγχο της εγκυρότητας των δοκιμασιών που υποβάλλονται από αυτό. Το σύνολο των πληροφοριών που λαμβάνονται πρέπει να καταγράφεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι τάσεις να είναι ανιχνεύσιμες και όπου αυτές έχουν πρακτική εφαρμογή, να εφαρμόζονται στατιστικές τεχνικές για την ανασκόπηση των αποτελεσμάτων. Ο έλεγχος/ εποπτεία πρέπει να περιλαμβάνει την τακτική χρήση του εσωτερικού ελέγχου ποιότητας. Οι πληροφορίες ελέγχου ποιότητας πρέπει να αναλύονται και όπου παρατηρείται απόκλιση από προκαθορισμένα κριτήρια, πρέπει να εφαρμόζονται σχεδιασμένες ενέργειες για τη διόρθωση του προβλήματος, με σκοπό την αποφυγή καταγραφής εσφαλμένων αποτελεσμάτων.

Ο εσωτερικός έλεγχος ποιότητας σε ένα αναλυτικό εργαστήριο, βρίσκεται κάτω από μία συνεχόμενη, κριτική αξιολόγηση των αναλυτικών μεθόδων του ίδιου του εργαστηρίου και των αναλύσεων ρουτίνας. Ο έλεγχος περιλαμβάνει την αναλυτική πορεία/διαδικασία ξεκινώντας από την είσοδο του δείγματος στο εργαστήριο και καταλήγει στην έκθεση αναφοράς. Το πιο σημαντικό εργαλείο σε αυτό τον έλεγχο ποιότητας είναι η χρήση των διαγραμμάτων ελέγχου (control charts). Το βασικό λοιπόν είναι, το εργαστήριο να 'τρέχει' δείγματα ελέγχου μαζί με τα υπό ανάλυση δείγματα που αναλύονται καθημερινά.

Τα αποτελέσματα της χρήσης του προγράμματος ελέγχου μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ποικίλους τρόπους. Έτσι τελικά, ο αναλυτής θα διαθέτει ένα σημαντικό εργαλείο ποιότητας στην καθημερινή του εργασία, ο πελάτης θα μπορεί να σχηματίσει μία εικόνα για την ποιότητα του εργαστηρίου και το εργαστήριο θα μπορεί να χρησιμοποιήσει τα αποτελέσματα για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων.

Το QC πρέπει να αποτελεί κομμάτι του ποιοτικού συστήματος και πρέπει επίσημα να αναθεωρείται και να ανασκοπείται σε τακτική βάση. Ο σκοπός αυτού του εγχειριδίου είναι να περιγράψει το σκοπό για τον οποίο προορίζεται (*a fit for purpose*) ένα σύστημα που απαιτεί τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας των αναλυτικών εργαστηρίων τα οποία εκτελούν χημικές αναλύσεις. Η προσέγγιση είναι γενικότερη, αλλά τα παραδείγματα προέρχονται κυρίως από περιβαλλοντικές αναλύσεις.

Πρόλογος

Ο σκοπός του βιβλίου είναι να παρασχεθούν καλές και πρακτικές οδηγίες για τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας. Έχει γραφτεί για **εσάς** που εργάζεστε με προσδιορισμούς ρουτίνας στο αναλυτικό εργαστήριο.

Η πρώτη έκδοση του *‘Έλεγχος Εσωτερικής Ποιότητας’ (1) Εγχειρίδιο Ελέγχου Εσωτερικής Ποιότητας σε Εργαστήρια Υδάτων* (σκανδιναβική συνεργασία) προετοιμάστηκε το 1984 και μια αναθεωρημένη έκδοση τυπώθηκε το 1986 στη Νορβηγία, που είναι γνωστή καλύτερα με το όνομα *Trollboken* (2). Αργότερα μεταφράστηκε σε διάφορες άλλες γλώσσες, και χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως εργαλείο στη χημική εργαστηριακή ρουτίνα, ειδικά στα περιβαλλοντικά εργαστήρια. Αυτή η νέα έκδοση του εγχειριδίου είναι μια βελτιωμένη και εκτεταμένη έκδοση, και ο στόχος αυτής είναι, όπως ήταν πάντα, να αποτελεί πρακτικό εργαλείο για τους αναλυτές στην καθημερινή εργασία τους με τις αναλυτικές μεθόδους.

Κατά τη διάρκεια των ετών από τότε που εκδόθηκε η πρώτη έκδοση, έχουν υπάρξει πολλές εξελίξεις στον τομέα της αναλυτικής ποιότητας. Καταρχήν οι απαιτήσεις για την πιστοποίηση των αναλυτικών εργαστηρίων έχουν ασκήσει μια πίεση στα εργαστήρια να τεκμηριώνουν την αναλυτική τους ποιότητα, με αποτέλεσμα ο εσωτερικός έλεγχος ποιότητας να είναι ένα σημαντικό μέρος αυτής της τεκμηρίωσης. Όταν εισήχθηκε η πρώτη έκδοση των προτύπων πιστοποίησης, ISO/IEC 17025 (3), υπήρξε αυξημένη εστίαση στην έννοια της αβεβαιότητας και της ιχνηλασιμότητας μίας μέτρησης σε ένα πρότυπο αναφοράς τόσο στις χημικές όσο και στις μικροβιολογικές μεθόδους. Όταν τα εργαστήρια υπολογίζουν το μέτρο της αβεβαιότητας τα αποτελέσματα από τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας είναι ουσιαστικά. Όλες αυτές οι νέες απαιτήσεις έχουν οδηγήσει σε μια ανάγκη για μια αναθεώρηση του απόκαλούμενου *troll βιβλίου*.

Τη διάταξη του βιβλίου έχει αλλάξει ως ένα ορισμένο βαθμό, και επιπλέον τα κεφάλαια έχουν αναθεωρηθεί και αναβαθμιστεί. Διάφορα νέα πρακτικά παραδείγματα έχουν δουλευτεί για να καταδείξουν τη δυνατότητα εφαρμογής στους διαφορετικούς τομείς των χημικών αναλύσεων.

Η περιγραφή του τρόπου προετοιμασίας της βαθμονόμησης και της παρασκευής των QC διαλυμάτων για την ανάλυση ύδατος έχουν αφαιρεθεί από τη νέα έκδοση του βιβλίου troll, εφόσον η όλες αυτές οι διαδικασίες περιγράφονται στα νέα πρότυπα του ISO και CEN.

Ο στόχος της συλλογής και της έκδοσης αυτού του βιβλίου έχει πραγματοποιηθεί με την οικονομική ενίσχυση από το σκανδιναβικά κέντρο νεωτερισμών/Nordtest μέσω του προγράμματος 04038, και επίσης από τη Σουηδική Αντιπροσωπεία προστασίας του περιβάλλοντος. Η εργασία επίσης θα ήταν αδύνατη να εκτελεστεί χωρίς την προσπάθεια της σκανδιναβικής ομάδας εργασίας που αποτελείται από τους:

Håvard Hovind, NIVA, Νορβηγία

Bertil Magnusson, SP, Σουηδία

Mikael Krysell and Ulla Lund, Eurofins A/S, Δανία

Irma Mäkinen, SYKE, Φινλανδία

Τη μετάφραση του κειμένου στην Ελληνική επιμελήθηκαν οι: Ε. Μπακέας, Λέκτορας Αναλυτικής Χημείας, Κ. Ευσταθίου, Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, Κ. Ζόρπας, Μεταπτυχιακός Φοιτητής Χημείας και Κ. Μπούρος, Μεταπτυχιακός Φοιτητής Χημείας

Για τα χρήσιμα σχόλια στα περιεχόμενα ευχαριστούμε τους Håkan Marklund, του Σουηδικού Φορέα Προστασίας Περιβάλλοντος, την Annika Norling, SWEDAC, τον Roger Wellum, IRMM, την Elisabeth Prichard, LGC, Ηνωμένο Βασίλειο, την Marina Patriarca και τον Antonio Menditto, ISS, Ιταλία για τα εκτενή σχόλιά τους. Η ομάδα εργασίας ευχαριστεί επίσης τον Petter Wang, Νορβηγία, που σχεδίασε τις εικόνες του βιβλίου και τον Timo Vänni, Φινλανδία, που ετοίμασε τις νέες παρουσιάσεις.

Το εγχειρίδιο αυτό (έκδοση 3 του νέου Trollbook περί εσωτερικού ελέγχου ποιότητας, 2007) μπορεί να βρεθεί στην ιστοσελίδα www.nordicinnovation.net τεχνική αναφορά TR569.

Πληροφορίες στους αναγνώστες μας

Το Trollbook αρχίζει, μετά από μια εισαγωγή, με δύο κεφάλαια (κεφάλαια 2 και 3) σχετικά με γενικά ζητήματα αναλυτικής ποιότητας, που περιγράφονται με τη συγκεκριμένες αναφορές στον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας. Ακολουθούνται από μια εισαγωγή στον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας(κεφάλαιο 4).

Τα εργαλεία της χαρτογράφησης ελέγχου περιγράφονται στα ακόλουθα κεφάλαια: διαγράμματα ελέγχου (κεφάλαιο 5), δείγματα ελέγχου (κεφάλαιο 6) και όρια ελέγχου (κεφάλαιο 7). Το κεφάλαιο 8 συνοψίζει τα εργαλεία με μία περιγραφή για το πώς να αρχίσει ένα πρόγραμμα ελέγχου ποιότητας.

Το πώς τα στοιχεία του εσωτερικού ελέγχου ποιότητας χρησιμοποιούνται, περιγράφονται στα ακόλουθα δύο κεφάλαια. Το κεφάλαιο 9 ερμηνεύει τα δεδομένα του ελέγχου ποιότητας που εκτελούνται μετά από το κάθε αναλυτικό τρέξιμο, ενώ το κεφάλαιο 10 εξηγεί πώς το πρόγραμμα ελέγχου ποιότητας πρέπει να αναθεωρείται περιοδικά για να ερευνηθεί εάν το πρόγραμμα είναι ακόμα βέλτιστο για να ελέγχει την ποιότητα των αναλύσεων.

Τα στοιχεία του ελέγχου ποιότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορους σκοπούς εκτός από τον επακριβή έλεγχο της ποιότητας σε κάθε τρέξιμο. Το κεφάλαιο 10 εξηγεί πώς πληροφορίες για την ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα, το συστηματικό σφάλμα και την επαναληψιμότητα μπορούν να υπολογιστούν από τα στοιχεία του ελέγχου ποιότητας και το κεφάλαιο 11 δίνει παραδείγματα άλλων χρήσεων των πληροφοριών που παρέχει ο έλεγχος ποιότητας και οι αρχές της χαρτογράφησης ελέγχου.

Τα κεφάλαια 12 και 13 δίνουν ορισμούς, χρήσιμες εξισώσεις και στατιστικούς πίνακες για τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας και χρήση των στοιχείων από τα διαγράμματα ελέγχου.

Το κεφάλαιο 14 περιέχει εννέα παραδείγματα που επεξηγούν πώς τα διαγράμματα ελέγχου μπορούν να αρχίσουν, καθώς επίσης και την πρακτική εφαρμογή των κανόνων ελέγχου και την ετήσια αναθεώρηση που περιγράφεται στα κεφάλαια 9 και 10. Στο παράδειγμα 8 παρουσιάζουμε μια λεπτομερή αναθεώρηση των προκαταρκτικών ορίων ελέγχου και του καθορισμού νέων ορίων ελέγχου βασισμένα σε περισσότερα στοιχεία.

Το κεφάλαιο 15 περιλαμβάνει τις πηγές και την προτεινόμενη συμπληρωματική βιβλιογραφία.

Μερικά κοινά σύμβολα και συντμήσεις που χρησιμοποιούνται σε αυτό το εγχειρίδιο βρίσκονται παρακάτω.

Η πλήρης επεξήγηση δίνεται στο κεφάλαιο 12.

s	Τυπική απόκλιση
\bar{x}	Μέση τιμή
R _w	Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα
CRM	Πιστοποιημένο υλικό αναφοράς
AL	Όριο δράσης
WL	Όριο προειδοποίησης
CL	Κεντρική γραμμή
Qc	Έλεγχος ποιότητας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

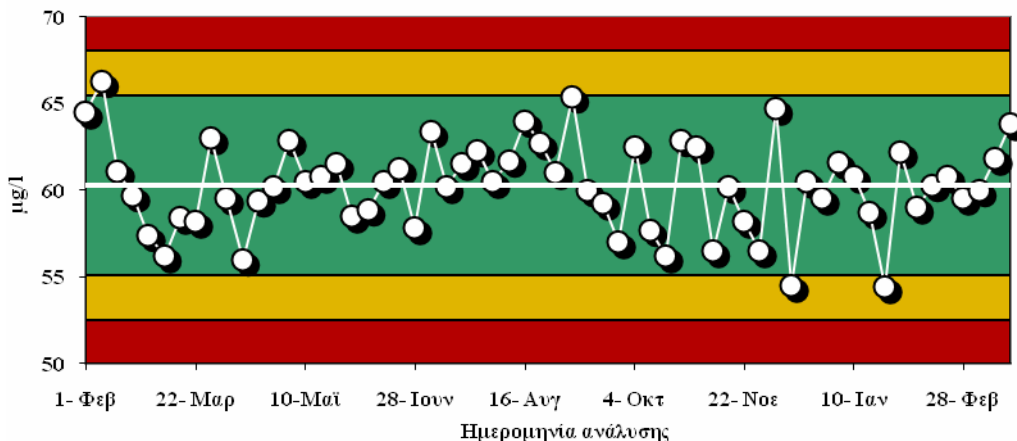
1. Εισαγωγή.....	1
2. Αβεβαιότητα της μέτρησης και ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα.....	3
3. Απαιτήσεις για την αναλυτική ποιότητα.....	9
4. Αρχές των διαγραμμάτων ελέγχου ποιότητας.....	11
5. Διάφορα είδη διαγραμμάτων ελέγχου.....	13
6. Διαφορετικά δείγματα ελέγχου.....	15
7. Θέτοντας τα όρια ελέγχου.....	18
8. Οργάνωση ενός προγράμματος ποιοτικού ελέγχου.....	22
9. Καθημερινή ερμηνεία του ελέγχου ποιότητας.....	25
10. Μακροπρόθεσμη αξιολόγηση δεδομένων ελέγχου ποιότητας.....	27
11. Άλλες χρήσεις δεδομένων ελέγχου ποιότητας και διαγραμμάτων ελέγχου.....	29
12. Ορολογία και εξισώσεις.....	31
13. Πίνακες.....	35
14. Παραδείγματα.....	37
15. Βιβλιογραφία.....	48

1. Εισαγωγή

Σύμφωνα με το ISO/IEC 17025:-5.9.1 [3]: Το εργαστήριο πρέπει να διαθέτει διαδικασίες ελέγχου ποιότητας για τον έλεγχο της εγκυρότητας των δοκιμασιών που εκτελούνται. Το σύνολο των δεδομένων που λαμβάνονται πρέπει να καταγράφονται με τέτοιο τρόπο ώστε οι τυχόν τάσεις να είναι ανιχνεύσιμες και όπου είναι εφικτό, να εφαρμόζονται στατιστικές τεχνικές για την ανασκόπηση των αποτελεσμάτων. Ο έλεγχος/εποπτεία πρέπει να περιλαμβάνει εκτός των άλλων, την τακτική χρήση του εσωτερικού ελέγχου ποιότητας. Τα δεδομένα ελέγχου ποιότητας πρέπει να αναλύονται και όπου παρατηρείται απόκλιση από προκαθορισμένα κριτήρια, πρέπει να εφαρμόζονται σχεδιασμένες ενέργειες για τη διόρθωση του προβλήματος, με σκοπό την αποφυγή δήλωσης εσφαλμένων αποτελεσμάτων.

Ο εσωτερικός έλεγχος ποιότητας σε ένα χημικό αναλυτικό εργαστήριο, περιλαμβάνει μία συνεχόμενη, κριτική αξιολόγηση των αναλυτικών μεθόδων του ίδιου του εργαστηρίου και των αναλύσεων ρουτίνας. Ο έλεγχος περιλαμβάνει την αναλυτική πορεία/διαδικασία που ξεκινά από την είσοδο του δείγματος στο εργαστήριο και καταλήγει στην έκθεση αναφοράς. Το πιο σημαντικό εργαλείο στον έλεγχο της ποιότητας είναι η χρήση των διαγραμμάτων ελέγχου. Είναι πολύ βασικό λοιπόν, το εργαστήριο να αναλύει δείγματα ελέγχου μαζί με τα πραγματικά δείγματα ρουτίνας. Τα αποτελέσματα των δειγμάτων ελέγχου πρέπει να παριστάνονται σε ένα διάγραμμα ελέγχου. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να αποδειχθεί αν η διαδικασία της ανάλυσης εκτελείται εντός καθορισμένων ορίων. Αν η τιμή ελέγχου βρίσκεται εκτός αυτών των ορίων, τότε δεν πρέπει να αναφέρονται τα πειραματικά αποτελέσματα αλλά να λαμβάνονται διορθωτικά μέτρα για να αναγνωριστούν οι πηγές του σφάλματος και να εξαλειφθούν. Το Σχήμα 1, παρουσιάζει την πιο συνηθισμένη μορφή διαγράμματος ελέγχου, το διάγραμμα-X.

Διάγραμμα - X: Zn



Σχήμα 1. Παράδειγμα ενός X διαγράμματος ελέγχου για τον άμεσο προσδιορισμό Zn σε νερό. Όλες οι τιμές ελέγχου που βρίσκονται στην πράσινη περιοχή (εντός των ορίων προειδοποίησης) δείχνουν ότι ο προσδιορισμός του Zn εκτελείται εντός καθορισμένων ορίων και τα αποτελέσματα των δειγμάτων καταγράφονται. Οι τιμές ελέγχου στην κόκκινη περιοχή (εκτός των ορίων δράσης) δείχνουν εμφανέστατα ότι κάτι πηγαίνει στραβά κι έτσι δεν καταγράφονται τα αποτελέσματα των δειγμάτων ρουτίνας. Η εμφάνιση κάποιας τιμής αναφοράς στην κίτρινη περιοχή εκτιμάται σύμφωνα με κάποιους κανόνες.

Όταν το πρόγραμμα ελέγχου ποιότητας (QC) καθορισθεί, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη οι **απαιτήσεις** των αναλυτικών αποτελεσμάτων και οι λόγοι για τους οποίους παράγονται αυτά τα αποτελέσματα. Έτσι γίνεται αναφορά στην έννοια του σκοπού για τον οποίο προορίζεται μία μέθοδος (*fit for purpose*). Από την **απαίτηση** των αναλυτικών αποτελεσμάτων ο αναλυτής συνθέτει από την αρχή το πρόγραμμα ελέγχου:

- Τύπος του QC δείγματος
- Τύπος του QC διαγράμματος
- Όρια ελέγχου- όρια δράσης και προειδοποίησης (warning and action limits)
- Συχνότητα ελέγχου

Όταν το πρόγραμμα ελέγχου περιλαμβάνει ολόκληρη την αναλυτική πορεία από τη στιγμή της εισόδου του δείγματος στο εργαστήριο, μέχρι την αναλυτική έκθεση των αποτελεσμάτων, τότε τα αποτελέσματα ελέγχου αναπαριστούν την ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα (*within-laboratory reproducibility*). Αν λοιπόν κάθε φορά αναλύεται το ίδιο δείγμα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, τότε η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα περιγράφει τη διακύμανση των αναλυτικών αποτελεσμάτων.

Τα αποτελέσματα της χρήσης του προγράμματος ελέγχου μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ποικίλους τρόπους. Έτσι, ο αναλυτής θα διαθέτει ένα σημαντικό εργαλείο ποιότητας στην καθημερινή του εργασία και ταυτόχρονα ο πελάτης θα μπορεί να σχηματίσει μία εικόνα για την ποιότητα του εργαστηρίου. Έτσι, το εργαστήριο θα μπορεί να χρησιμοποιήσει τα αποτελέσματα για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων.

Ο έλεγχος ποιότητας (QC) πρέπει να αποτελεί κομμάτι του συστήματος ποιότητας και πρέπει επίσημα να ανασκοπείται σε τακτική βάση. Άλλα σημαντικά στοιχεία του συστήματος ποιότητας αποτελούν, η συμμετοχή σε διεργαστηριακές δοκιμές (proficiency tests), η χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς και η επικύρωση μεθόδων.

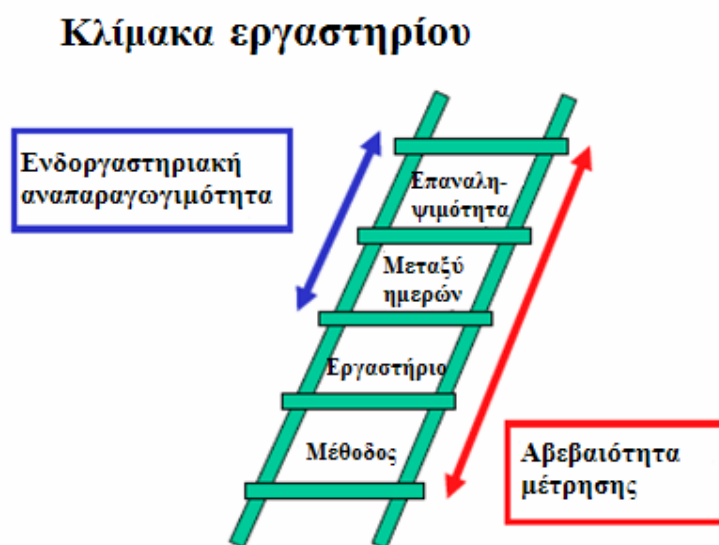
Σε πρακτικό επίπεδο, είναι απαραίτητο ο έλεγχος ποιότητας να είναι ο ελάχιστος δυνατός ώστε να εκπληρώνονται οι απαιτήσεις των αναλυτικών αποτελεσμάτων. Η καλή ισορροπία μεταξύ του ελέγχου ποιότητας και της ανάλυσης των πραγματικών δειγμάτων είναι απαραίτητος. Ο σκοπός αυτού του εγχειριδίου είναι να περιγράψει το σκοπό για τον οποίο προορίζεται ένα σύστημα (*fit for purpose system*) που απαιτεί τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας στα αναλυτικά εργαστήρια που εκτελούν χημικές αναλύσεις. Η προσέγγιση είναι γενικότερη, αλλά τα παραδείγματα προέρχονται κυρίως από περιβαλλοντικές αναλύσεις.

2. Αβεβαιότητα της μέτρησης και ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα

Αυτό το κεφάλαιο εισάγει την ορολογία που χρησιμοποιείται στην ποιότητα των αναλύσεων και το στατιστικό υπόβαθρο του ελέγχου ποιότητας.

Οι αναλυτικοί χημικοί γνωρίζουν ότι ένα εργαστήριο χρειάζεται την επίδειξη της ποιότητας των αναλυτικών αποτελεσμάτων. Ανάλογα με τις απαιτήσεις του πελάτη, μεταβάλλεται και η παράμετρος ποιότητας που θεωρείται πιο σημαντική. Έτσι, άλλοτε σημαντικότερο ρόλο παίζει η *αβεβαιότητα του αποτελέσματος* και άλλοτε η εκτίμηση της επαναληψιμότητας ή αναπαραγωγιμότητας των αποτελεσμάτων. Ο εσωτερικός έλεγχος ποιότητας συνήθως δίνει μία ένδειξη της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας, R_w . Η *ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα*, δίνει πληροφορίες στον πελάτη, όσον αφορά στην πιθανή διακύμανση των αναλυτικών αποτελεσμάτων, όταν το ίδιο δείγμα δοθεί στο εργαστήριο για ανάλυση π.χ. τον Ιανουάριο, τον Ιούλιο ή τον Δεκέμβριο. Η *αβεβαιότητα του αποτελέσματος* από την άλλη πλευρά, δίνει πληροφορίες στον πελάτη όσον αφορά στη μέγιστη πιθανή απόκλιση ενός μεμονωμένου αποτελέσματος¹ από μία τιμή αναφοράς ή από τη μέση τιμή άλλων εργαστηρίων που αναλύουν το ίδιο δείγμα.

Από την πλευρά του εργαστηρίου, η πιθανή απόκλιση από μία τιμή αναφοράς για ένα αναλυτικό αποτέλεσμα μπορεί να περιγραφεί από την 'κλίμακα του εργαστηρίου' [4], όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.



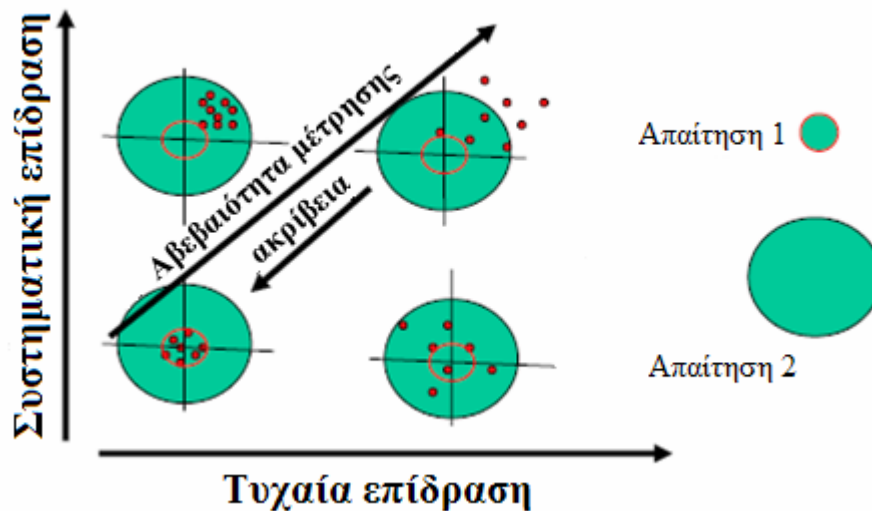
Σχήμα 2. Η κλίμακα για μία διαδικασία μέτρησης που χρησιμοποιείται σε ένα εργαστήριο.

- Βήμα 1 Το συστηματικό σφάλμα της μεθόδου- μία συστηματική επίδραση που ενυπάρχει στη χρησιμοποιούμενη μέθοδο.
- Βήμα 2 Το σφάλμα του εργαστηρίου-μία συστηματική επίδραση (για ένα μεμονωμένο εργαστήριο).
- Βήμα 3 Η από μέρα σε μέρα διακύμανση-ένας συνδυασμός τυχαίων και συστηματικών επιδράσεων που οφείλονται μεταξύ άλλων στις επιδράσεις του χρόνου.
- Βήμα 4 Η επαναληψιμότητα-μια τυχαία επίδραση που παρατηρείται μεταξύ πολλαπλών προσδιορισμών που εκτελούνται σε ένα δείγμα, σε ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Η ανομοιογένεια του δείγματος αποτελεί μέρος της επαναληψιμότητας.

¹ ή πιο σωστά, το εύρος των πιθανών τιμών με μία καθορισμένη πιθανότητα που συνδέονται με ένα μοναδικό αποτέλεσμα

Για ένα μεμονωμένο προσδιορισμό ενός δείγματος σε μια συγκεκριμένη μήτρα, τα τέσσερα βήματα στην κλίμακα περιλαμβάνουν τα εξής: 1) την ίδια τη μέθοδο ως έχει, 2) τη μέθοδο όπως χρησιμοποιείται στο εργαστήριο, 3) την από μέρα-σε-μέρα διακύμανση του εργαστηρίου, 4) την επαναληψιμότητα του δείγματος. Καθένα από αυτά τα βήματα, συνεισφέρει τη δική του αβεβαιότητα. Η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα, R_w , συνιστάται από τα βήματα 3 και 4, δηλ. την από μέρα-σε-μέρα διακύμανση και την επαναληψιμότητα. Οι επαναλαμβανόμενες διεργαστηριακές συγκρίσεις είναι εκείνες που θα φανερώσουν το σφάλμα του εργαστηρίου, δηλαδή το βήμα 2 και στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται διαφορετικές μέθοδοι, τότε θα περιληφθεί και το σφάλμα της μεθόδου, δηλαδή το βήμα 1. Η αβεβαιότητα ενός αποτελέσματος συνήθως περιλαμβάνει και τα τέσσερα βήματα.

Η αβεβαιότητα του αποτελέσματος, όπως και η ακρίβεια, περιλαμβάνουν λοιπόν ένα συνδυασμό τυχαίων και συστηματικών επιδράσεων. Αυτό παριστάνεται στο Σχήμα 3, όπου δείχνονται με μικρούς και μεγάλους πράσινους κύκλους οι διαφορετικές απαιτήσεις στην αβεβαιότητα του αποτελέσματος. Για περισσότερες πληροφορίες που αφορούν την αβεβαιότητα ενός αποτελέσματος, προτείνονται οι οδηγίες της Nordtest [5] και της Eurachem [6].



Σχήμα 3. Οι τυχαίες και συστηματικές επιδράσεις στα αναλυτικά αποτελέσματα και η αβεβαιότητα του αποτελέσματος μπορούν να αναπαρασταθούν από την επίδοση κάποιου στην προσπάθεια να πετύχει σημεία στο κέντρο ενός στόχου, δηλ στην τιμή αναφοράς ή στην αληθή τιμή. Κάθε σημείο αναπαριστά ένα καταγεγραμμένο αναλυτικό αποτέλεσμα. Οι δύο κύκλοι αναπαριστούν διαφορετικές απαιτήσεις στον έλεγχο ποιότητας. Στον κάτω αριστερά στόχο, η απαίτηση 1 είναι εκπληρωμένη, ενώ η απαίτηση 2 εκπληρώνεται σε όλες τις περιπτώσεις, με εξαίρεση το άνω δεξιά σημείο. Ο άνω αριστερά στόχος αναπαριστά μια τυπική περίπτωση για τα περισσότερα εργαστήρια.

Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα

Ο όρος της επαναληψιμότητας χρησιμοποιείται όταν ένα δείγμα (ή πανομοιότυπα δείγματα) αναλύεται αρκετές φορές μέσα σε ένα σύντομο χρονικό διάστημα (εντός της ημέρας), από ένα άτομο, σε ένα εργαστήριο και με το ίδιο όργανο. Η διασπορά των αποτελεσμάτων κάτω από αυτές τις συνθήκες παριστάνει την μικρότερη διασπορά που μπορεί να εξασφαλίσει ένας αναλυτής.

Ο όρος της αναπαραγωγιμότητας χρησιμοποιείται όταν ένα δείγμα αναλύεται κάτω από διαφορετικές συνθήκες, για παράδειγμα όταν οι αναλύσεις πραγματοποιούνται σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, από πολλά άτομα, με διαφορετικά όργανα και σε διαφορετικά εργαστήρια και ίσως με διαφορετικές αναλυτικές πορείες.

Η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα (ενδιάμεση πιστότητα) βρίσκεται κάπου ανάμεσα σε αυτές τις δύο ακραίες περιπτώσεις.

Σφάλμα (Bias)

Συστηματικό σφάλμα υφίσταται κάθε φορά που τα αποτελέσματα έχουν την τάση να είναι μονόδρομα μεγαλύτερα ή μικρότερα από την τιμή αναφοράς. Διακυμάνσεις στο σφάλμα μπορεί να προκύψουν για μία περίοδο εξαιτίας της μεταβολής των οργανολογικών και εργαστηριακών συνθηκών. Για μικρές αλλαγές είναι συνήθως δύσκολο να αποφανθεί κανείς για το αν οι επιδράσεις αυτές είναι τυχαίες ή συστηματικές.

Μερικές συνήθεις πηγές συστηματικών σφαλμάτων περιλαμβάνουν [10]:

- Την αστάθεια των δειγμάτων τη στιγμή της συλλογής του δείγματος και κατά τη μέτρηση αυτού
- Την αδυναμία προσδιορισμού όλων των σχετικών μορφών του αναλύτη
- Τις παρεμποδίσεις, όπως η απόκριση μίας άλλης ένωσης που βρίσκεται στη μήτρα του δείγματος και η οποία μπορεί να προκαλέσει σφάλμα αυτού του είδους. Επίσης αν η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης είναι διαφορετική για τη βαθμονόμηση των διαλυμάτων και των πραγματικών δειγμάτων εμφανίζεται συστηματικό σφάλμα.
- Την εσφαλμένη βαθμονόμηση, η οποία υφίσταται στην περίπτωση που τα δείγματα και τα πρότυπα βαθμονόμησης κατεργάζονται με διαφορετικό τρόπο ή αν η μήτρα είναι διαφορετική. Αυτό μπορεί να αποτελέσει εν δυνάμει σοβαρή πηγή σφάλματος. Οι ακαθαρσίες που βρίσκονται στο υλικό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των προτύπων βαθμονόμησης, είναι επίσης μια εν δυνάμει σημαντική πηγή συστηματικού σφάλματος. Επίσης αν υποθεθεί ότι η καμπύλη βαθμονόμησης είναι γραμμική σε μια περιοχή συγκεντρώσεων όπου παύει να ισχύει η γραμμικότητα.
- Τη διόρθωση του λευκού σε περίπτωση που αυτή είναι πολύ μεγάλη ή πολύ μικρή. Η περίπτωση αυτή συμβαίνει όταν το λευκό δείγμα και πρότυπο δείγμα διαφέρουν μεταξύ τους και δεν κατεργαστούν με τον ίδιο τρόπο.

Τυχαία διακύμανση και κανονική κατανομή

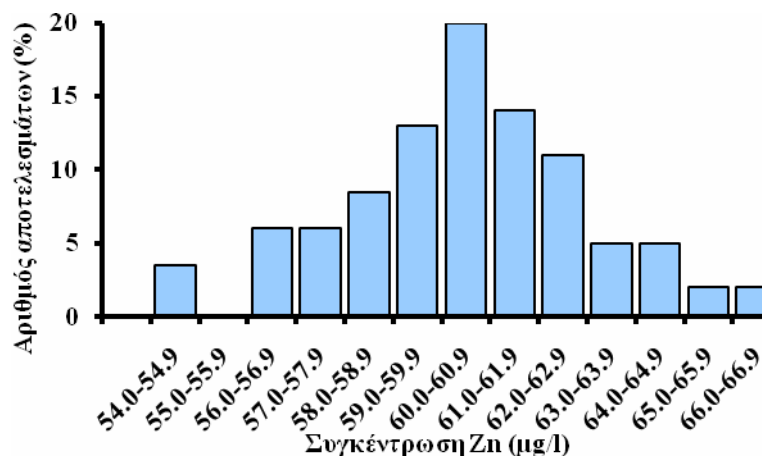
Αν οι πραγματικά τυχαίες διακυμάνσεις που προέρχονται από πολλαπλές πηγές συγχωρευθούν, τότε μπορούν να περιγραφούν συνολικά από μία κανονική κατανομή. Οι ακανόνιστες και μη ελεγχόμενες διακυμάνσεις των παραγόντων που επηρεάζουν το αναλυτικό αποτέλεσμα μπορεί να είναι: μικρές διαφορές στους όγκους των αντιδραστηρίων που προστίθενται, διαφορετικοί χρόνοι αντίδρασης, ποικίλες μολύνσεις από τον εξοπλισμό του εργαστηρίου και τον περιβάλλοντα χώρο, αστάθεια του οργάνου, αβεβαιότητα στην ανάγνωση των ψηφίων, μεταβολές της θερμοκρασίας, χρήση διαφορετικών διαλυμάτων βαθμονόμησης, κ.λπ.

Πίνακας 1. Παράδειγμα εσωτερικού ελέγχου ποιότητας των τιμών αναφοράς, σε ένα εργαστήριο, για ένα διάλυμα που περιέχει 60,0 µg/L Zn.

64,5	66,3	61,1	59,7	57,4	56,2	58,4	58,2	63,0	59,5
56,0	59,4	60,2	62,9	60,5	60,8	61,5	58,5	58,9	60,5
61,2	57,8	63,4	60,2	61,5	62,3	60,5	61,7	64,0	62,7
61,0	65,4	60,0	59,2	57,0	62,5	57,7	56,2	62,9	62,5
56,5	60,2	58,2	56,5	64,7	54,5	60,5	59,5	61,6	60,8
58,7	54,4	62,2	59,0	60,3	60,8	59,5	60,0	61,8	63,8

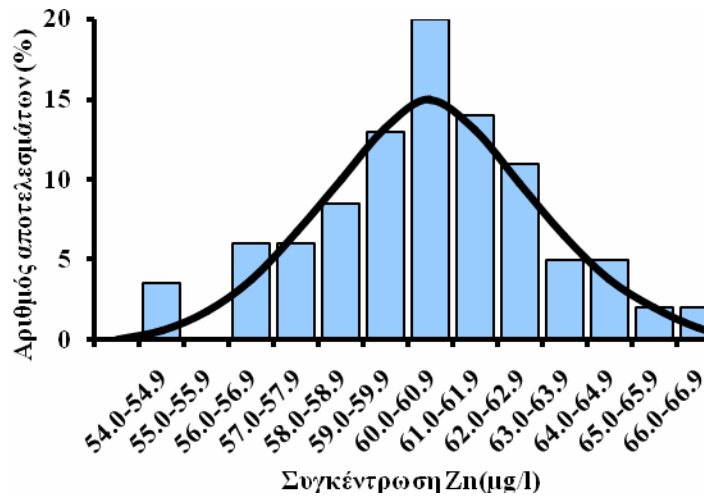
Αν αναλυθεί ένα δείγμα αρκετές φορές, τότε θα ληφθεί μία σειρά αποτελεσμάτων που το καθένα θα διαφέρει από κάθε άλλο αποτέλεσμα. Οι τιμές είναι άλλες περισσότερο και άλλες λιγότερο διασκορπισμένες εντός κάποιων συγκεκριμένων ορίων. Τα αποτελέσματα διαφέρουν μεταξύ τους κατά τυχαίο τρόπο και δεν υπάρχει τρόπος να προβλεφθεί η κατεύθυνση προς την οποία οδεύουν αλλά ούτε και κατά πόσο. Πώς είναι δυνατόν να περιγραφεί η κατανομή αυτών των αποτελεσμάτων, και να επιτευχθεί μία μέτρηση από την τυχαία διακύμανση; Εκτιμώντας οπτικά τις τιμές των δειγμάτων αναφοράς από τον Πίνακα 1, είναι δύσκολο να εξαχθεί μια ξεκάθαρη εικόνα για την αναλυτική διακύμανση.

Μία γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων δίνει μια καλύτερη άποψη για τη διασπορά των τιμών. Το Σχήμα 4 είναι ένα ιστόγραμμα όπου οι τιμές αναφοράς έχουν συλλεχθεί και ταξινομηθεί σε ομάδες σύμφωνα με τη συγκέντρωση. Κάθε μία ομάδα αναπαριστάται από μια στήλη, το ύψος της οποίας αποτελεί το μέτρο του αριθμού των αποτελεσμάτων που περιλαμβάνει η ομάδα.



Σχήμα 4. Ένα ιστόγραμμα παριστά την κατανομή των τιμών αναφοράς από τον πίνακα που δίνεται από πάνω. Τα αποτελέσματα έχουν ταξινομηθεί σε ομάδες που ορίζονται από το εύρος της συγκέντρωσης. Κάθε ομάδα αναπαριστάται από μία στήλη της οποίας το ύψος δείχνει τον αριθμό των αποτελεσμάτων που περιέχονται στην ομάδα, εκφρασμένο σε ποσοστό % του συνολικού αριθμού των αποτελεσμάτων.

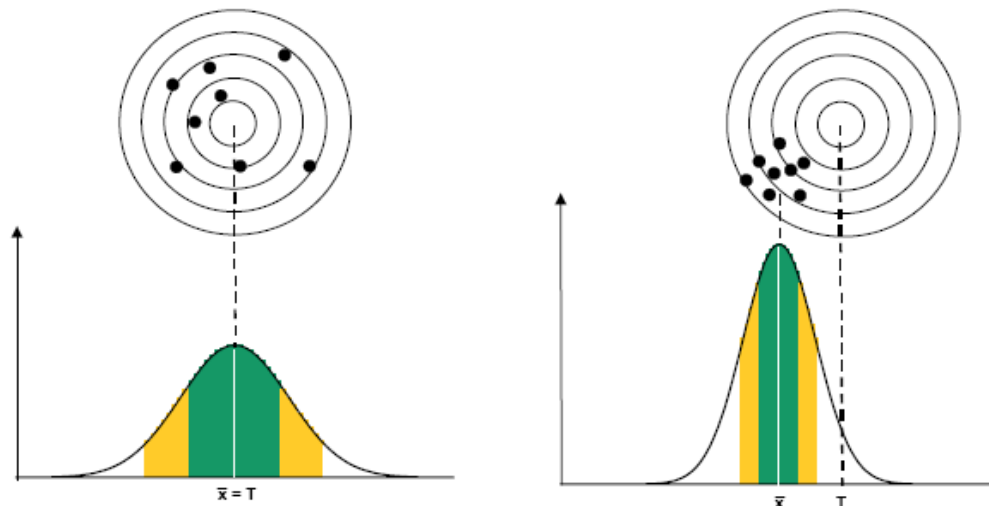
Αν αυξηθεί ο αριθμός των μετρήσεων και συλλεχθούν οι τιμές σε ομάδες με όλο και πιο στενές στήλες, θα προσεγγίζεται η ομαλή καμπύλη του Σχήματος 5. Αυτό αποτελεί ένα παράδειγμα ενός διαγράμματος συχνότητας, η αποκαλούμενη καμπύλη κανονικής κατανομής και η οποία αποτελεί τη βάση των διαγραμμάτων αναφοράς που χρησιμοποιούνται στον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας.



Σχήμα 5. Η σχέση μεταξύ της καμπύλης κανονικής κατανομής και του ιστογράμματος. Η καμπύλη κατανομής είναι βασισμένη στα ίδια δεδομένα που αναπαριστούνται στο ιστόγραμμα.

Η κανονική καμπύλη κατανομής αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή των στατιστικών μεθόδων και για την επεξεργασία των δεδομένων αναφοράς. Παρόλα αυτά, μετά την παρέλευση μεγάλης χρονικής περιόδου, υπάρχει περίπτωση το σφάλμα να έχει μεταβληθεί, με αποτέλεσμα αυτό να επηρεάσει όλες τις τιμές αναφοράς είτε θετικά είτε αρνητικά σε σχέση με τη μέση τιμή. Αυτά τα αποτελέσματα βρίσκονται εκτός στατιστικού ελέγχου, αλλά υπάρχει περίπτωση να είναι ακόμη αποδεκτά, αν αυτά βρίσκονται εντός των ορίων προειδοποίησης.

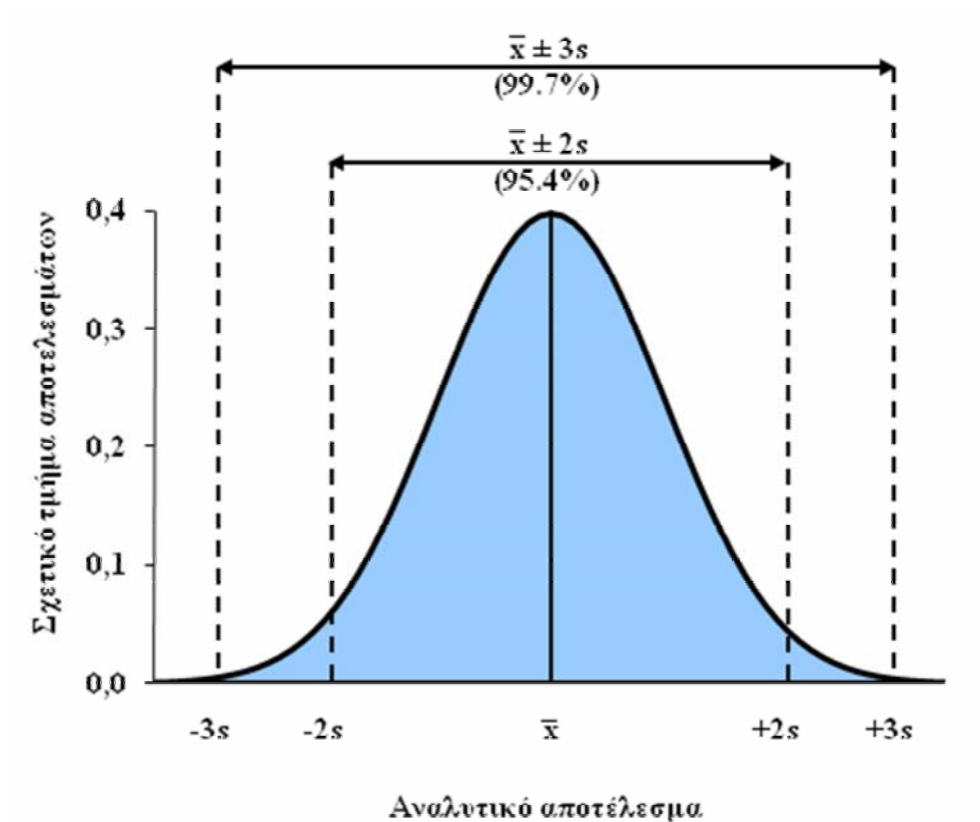
Όταν τα αποτελέσματα κατανέμονται ‘κανονικά’, τότε η μέση τιμή \bar{x} , ορίζεται από το σημείο στο οποίο η κανονική καμπύλη εμφανίζει μέγιστο. Το σχήμα της καμπύλης προσδιορίζεται από τη διασπορά των μεμονωμένων αποτελεσμάτων, η οποία εκφράζεται από την τυπική απόκλιση, s . Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 6.



Σχήμα 6. Το σχήμα της κανονικής καμπύλης αναφοράς εξαρτάται από τη διασπορά των μετρήσεων, δηλαδή της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας: Μία φτωχή σε αναπαραγωγιμότητα σειρά μετρήσεων θα δώσει μια μεγάλη τυπική απόκλιση και η αναμενόμενη καμπύλη θα είναι ευρεία (αριστερά). Αν η αναπαραγωγιμότητα είναι καλή, τότε η τυπική απόκλιση είναι μικρή και η καμπύλη κατανομής είναι στενή (δεξιά). Η θέση του μεγίστου αναπαριστά την ορθότητα της μέτρησης: Στο αριστερό παράδειγμα η μέση τιμή συμπίπτει με την αληθή τιμή. Στο παράδειγμα δεξιά τα αποτελέσματα είναι συστηματικώς πολύ μικρότερα (\bar{x} είναι η μέση τιμή και T η αληθής τιμή). Το σφάλμα υπολογίζεται από τη διαφορά $\bar{x} - T$.

Με βάση την καμπύλη κανονικής κατανομής είναι δυνατό να υπολογιστεί η θεωρητική διασπορά των αποτελεσμάτων γύρω από τη μέση τιμή, (βλέπε Σχήμα 7). Το 95% περίπου του συνόλου των αποτελεσμάτων βρίσκεται εντός της μέσης τιμής \pm δύο φορές την τυπική απόκλιση, ενώ το 99,7% των αποτελεσμάτων θα εντοπίζεται εντός του \pm τρεις φορές την τυπική απόκλιση. Αυτές οι ιδιότητες εφαρμόζονται κατά την κατασκευή των διαγραμμάτων ελέγχου.

Όταν δηλώνεται η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα σε ένα πελάτη, συνήθως θα γίνεται η αναφορά σε στάθμη εμπιστοσύνης 95% δηλαδή \pm δύο φορές την τυπική απόκλιση. Αυτό σημαίνει ότι ένας μέσος όρος 19 μετρήσεων από τις 20 συνολικά, θα εντοπίζεται σε αυτό το εύρος. Η 95% στάθμη εμπιστοσύνης, επιλέγεται επίσης συχνά όταν δηλώνεται η διευρυμένη αβεβαιότητα σε κάποιο πελάτη. Σε αυτή την περίπτωση αυτό σημαίνει \pm δύο φορές τη συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα των χημικών μετρήσεων.



Σχήμα 7. Μία κανονική καμπύλη κατανομής που παριστάνει την πιθανότητα ενός αποτελέσματος να βρίσκεται εντός καθορισμένων ορίων.

3. Απαιτήσεις για την αναλυτική ποιότητα

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται ο τρόπος με τον οποίο ο αναλυτής μπορεί να μεταφράσει τις απαιτήσεις του πελάτη ως προς την ποιότητα, με όρους εφαρμόσιμους στον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας, όπως για παράδειγμα την ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα (S_{RW}).

Ένα αναλυτικό αποτέλεσμα ποτέ δε μπορεί να είναι απολύτως σωστό, εφόσον πάντα θα λαμβάνονται δύο διαφορετικά αποτελέσματα όταν επαναλαμβάνεται η ίδια μέτρηση δύο φορές. Αυτό που είναι πιθανό, είναι να δηλωθεί ένα αποτέλεσμα με την πλέον μικρότερη αβεβαιότητα για ένα δεδομένο σκοπό, δηλαδή ένα αποτέλεσμα που είναι κατάλληλο για το σκοπό που προορίζεται. Έτσι, απαιτείται η γνώση της επιδιωκόμενης χρήσης ενός αποτελέσματος πριν οριστούν οι απαιτήσεις για την ποιότητα.

Το Σχήμα 3 στο Κεφάλαιο 2 επεξηγεί ότι η ποιότητα η οποία είναι επαρκής για ένα δεδομένο σκοπό δεν είναι απαραίτητα επαρκής για όλους τους υπόλοιπους σκοπούς. Είναι επίσης πολύ σημαντικό να γίνει σαφές ότι δεν είναι η ικανότητα ενός εργαστηρίου εκείνη που καθορίζει την απαιτούμενη ποιότητα, αλλά η επιδιωκόμενη χρήση των δεδομένων. Ενώ λοιπόν τα δεδομένα μπορεί να είναι αρκετά άσχημα ώστε να μη μπορούν να χρησιμοποιηθούν, από την άλλη μπορεί να είναι τόσο καλά, κάτι που σημαίνει ότι θα είναι πανάκριβα και πολύ χρονοβόρα για να εξαχθούν.

Ένα παράδειγμα: Η ανάλυση αποβλήτων, υπολειμμάτων νερού, γίνεται συνήθως με όργανα αποβλήτων έτσι ώστε να μην υπερβαίνονται τα νομικώς επιτρεπτά όρια. Αυτές οι συγκεντρώσεις είναι σχετικά πολύ υψηλότερες σε σχέση με αυτές μίας μη μολυσμένης λίμνης ή ποταμού. Έτσι, το απαιτούμενο όριο ανίχνευσης μπορεί να είναι σχετικά υψηλό, αλλά η αβεβαιότητα του αποτελέσματος πρέπει να είναι επαρκής ώστε να εξασφαλιστεί ότι θα παρθεί η σωστή απόφαση όταν θα συγκριθεί το αποτέλεσμα αυτό με το επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης.



Οι χρήστες των αποτελεσμάτων, περιμένουν να έχουν την ευχέρεια να εμπιστευτούν τα δεδομένα, αλλά τις περισσότερες φορές δε διαθέτουν τη γνώση για να εξηγήσουν επακριβώς τι χρειάζονται, με αποτέλεσμα να βασίζονται στο εργαστήριο για την εύρεση της σωστής απάντησης στο πρόβλημά τους. Ουσιαστικά, να δοθεί ένα αποτέλεσμα που να καλύπτει το σκοπό για τον οποίο προορίζεται. Αποτελεί λοιπόν πρόκληση για το ίδιο το εργαστήριο στο να κατανοήσει τις ανάγκες του ίδιου του χρήστη. Αν κάποιο εργαστήριο είναι διαπιστευμένο, το πρότυπο ISO/IEC 17025 απαιτεί από το εργαστήριο να αξιολογεί τις ανάγκες του χρήστη πριν καν ξεκινήσει κάποια ανάλυση.

Ευτυχώς η πλειονότητα των χρηστών, όσον αφορά μία συγκεκριμένη παράμετρο σε μία συγκεκριμένη μήτρα, για παράδειγμα ιόντα αμμωνίου σε πόσιμο νερό, θα χρειαστούν τις αναλύσεις για τον ίδιο σκοπό κι έτσι θα έχουν τις ίδιες απαιτήσεις για την ποιότητα. Το εργαστήριο λοιπόν δεν είναι απαραίτητο να ασχολείται στενά με αυτό το αντικείμενο κάθε ημέρα, αλλά μπορεί να σχεδιάσει το δικό του πρόγραμμα ελέγχου ποιότητας έτσι ώστε τα δεδομένα που παραδίδονται να διαθέτουν την σωστή ποιότητα γι' αυτό το συγκεκριμένο σκοπό.

Παρόλα αυτά, απαιτείται να οριστεί η σωστή ποιότητα. Σε μερικές περιπτώσεις, οι εθνικές ή οι περιφερειακές αρχές έχουν ορίσει την απαιτούμενη ποιότητα για κάποιες αναλύ-

σεις. Για παράδειγμα, η ντιρεκτίβα της Ευρωπαϊκής Ένωσης 98/83/EC για το πόσιμο νερό περιέχει απαιτήσεις ως προς της ποιότητα. Αν δεν υπάρχουν τέτοιου είδους εθνικές ή περιφερειακές απαιτήσεις για την ύπαρξη ποιότητας, το εργαστήριο πρέπει να ορίσει τις δικές του απαιτήσεις, κατά προτίμηση σε συνεργασία με τους τελικούς χρήστες των αποτελεσμάτων.

Η εμπειρία έχει δείξει ότι η αβεβαιότητα στα περισσότερα αναλυτικά συστήματα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης, μέχρι μία οριακή τιμή συγκέντρωσης, όπου η αβεβαιότητα παραμένει σταθερή ακόμα και αν η συγκέντρωση στο δείγμα ελαττωθεί. Οι απαιτήσεις για την ποιότητα λοιπόν, αποτελούνται από δύο κατηγορίες τιμών, η μία εκφρασμένη σε μονάδες συγκέντρωσης (η οποία περιγράφει την ελάχιστη οριακή αβεβαιότητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις) και η άλλη σε ποσοστό (που περιγράφει το αναλογικό περιεχόμενο της αβεβαιότητας σε υψηλές συγκεντρώσεις).

Οι απαιτήσεις για την ελάχιστη οριακή αβεβαιότητα εκφράζονται συχνά ως αναλογία (ή ποσοστό) της συγκέντρωσης που ενδιαφέρει. Η 'συγκέντρωση του ενδιαφέροντος' μπορεί να είναι για παράδειγμα ένα όριο για δείγμα νερού ή μία παρόμοια επιτρεπτή συγκέντρωση.

Η απαίτηση για την ποιότητα μπορεί να δοθεί ως απαίτηση για την αβεβαιότητα της μέτρησης αλλά είναι σύνηθες να δίνονται οι απαιτήσεις χρησιμοποιώντας χαρακτηριστικά ποιότητας τα οποία μπορούν να μετρηθούν επακριβώς, όπως για παράδειγμα μέσω εσωτερικού ελέγχου ποιότητας. Για τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας τα χαρακτηριστικά ποιότητας που απαιτούνται είναι η *ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα*, $S_{R_{W}}$. Το παράδειγμα παρακάτω δείχνει πώς ξεκινώντας από τις απαιτήσεις ποιότητας είναι δυνατό να εκτιμηθεί η απαίτηση για την *ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα* που θα χρησιμοποιηθεί στον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας.

Παράδειγμα: Ας υποθεθεί ότι πρέπει να προσδιοριστεί το ολικό άζωτο σε απόβλητα νερού και ότι το επιτρεπόμενο όριο ολικού αζώτου στο απόβλητο που θα αναλυθεί είναι τα 10 mg/L.

Σαν εργαστήριο πρέπει να διασφαλιστεί ότι η αβεβαιότητα των μετρήσεων πρέπει να είναι η μικρότερη δυνατή στις συγκεντρώσεις κοντά στην οριακή τιμή των 10 mg/L. Μία γενική συμβουλή σε πολλές ντιρεκτίβες της Ε.Ε είναι η αναπαραγωγιμότητα, $S_{R_{W}}$ να βρίσκεται στο 5% του ορίου αυτού².

Τα περισσότερα εργαστήρια θα είναι ικανά να προσδιορίσουν το ολικό άζωτο με σχετική $S_{R_{W}}$ 5%. Αυτό που θα πρέπει να εξασφαλιστεί είναι να δοθεί η μέγιστη ποιότητα στις μετρήσεις που βρίσκονται κοντά στην οριακή τιμή. Μία λογική απαίτηση θα ήταν λοιπόν να μπορεί να υπολογιστούν με την ίδια αναπαραγωγιμότητα $S_{R_{W}}$ 5%, όχι μόνο δείγματα κοντά στα 10 mg/L, αλλά και στο μισό αυτού του ορίου, δηλαδή στα 5 mg/L. Η μέγιστη απαιτούμενη $S_{R_{W}}$ εκφραζόμενη σε μονάδες συγκέντρωσης θα είναι λοιπόν το 5% του $\frac{1}{2} \times 10 \text{ mg/L} = 0,25 \text{ mg/L}$.

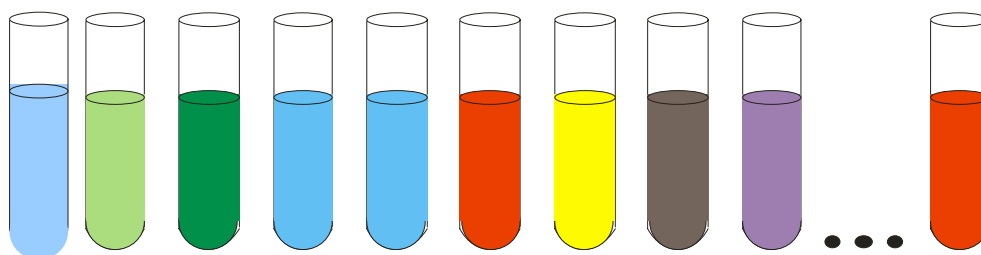
Το αποτέλεσμα λοιπόν θα είναι οι ακόλουθες απαιτήσεις για $S_{R_{W}}$: 0,25 mg/L ή 5%, οποιοδήποτε είναι υψηλότερο. Αυτό σημαίνει ουσιαστικά, ότι όλες οι συγκεντρώσεις που είναι κάτω από 5 mg/L η απαιτούμενη $S_{R_{W}}$ θα είναι 0,25 mg/L. Από 5 mg/L και υψηλότερα, η απαίτηση θα είναι 5% $S_{R_{W}}$.

² Ένα παράδειγμα αποτελεί η ντιρεκτίβα της Ε.Ε για το πόσιμο νερό όπου η απαίτηση για πιστότητα ($2S_{R_{W}}$) είναι 10% της οριακής τιμής για τις περισσότερες παραμέτρους. Ο ορισμός της πιστότητας στην ντιρεκτίβα είναι ο εξής: Πιστότητα είναι το τυχαίο σφάλμα και συνήθως εκφράζεται ως η τυπική απόκλιση (εντός και μεταξύ ενός συνόλου) της διασποράς των αποτελεσμάτων γύρω από τη μέση τιμή. Αποδεκτή πιστότητα θεωρείται αυτή που είναι διπλάσια της σχετικής τυπικής απόκλισης.

4. Αρχές των διαγραμμάτων ελέγχου ποιότητας

Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει τις αρχές των διαγραμμάτων ελέγχου ποιότητας και πώς αξιοποιούνται στο εργαστήριο κατά την μέτρηση των δειγμάτων, αποτυπώνοντας και αξιολογώντας τα αποτελέσματα.

Η απεικόνιση του ελέγχου είναι ένα πανίσχυρο και απλό εργαλείο για τον καθημερινό έλεγχο της ποιότητας των αναλύσεων ρουτίνας. Το βασικό στοιχείο είναι η μέτρηση δειγμάτων ελέγχου μαζί με τα πραγματικά δείγματα ρουτίνας (Σχήμα 8). Το περιεχόμενο των δειγμάτων ελέγχου μπορεί να είναι πρότυπα διαλύματα, δείγματα δοκιμής, λευκά δείγματα, ενδοεργαστηριακά (in-house) υλικά αναφοράς και πιστοποιημένα υλικά αναφοράς.

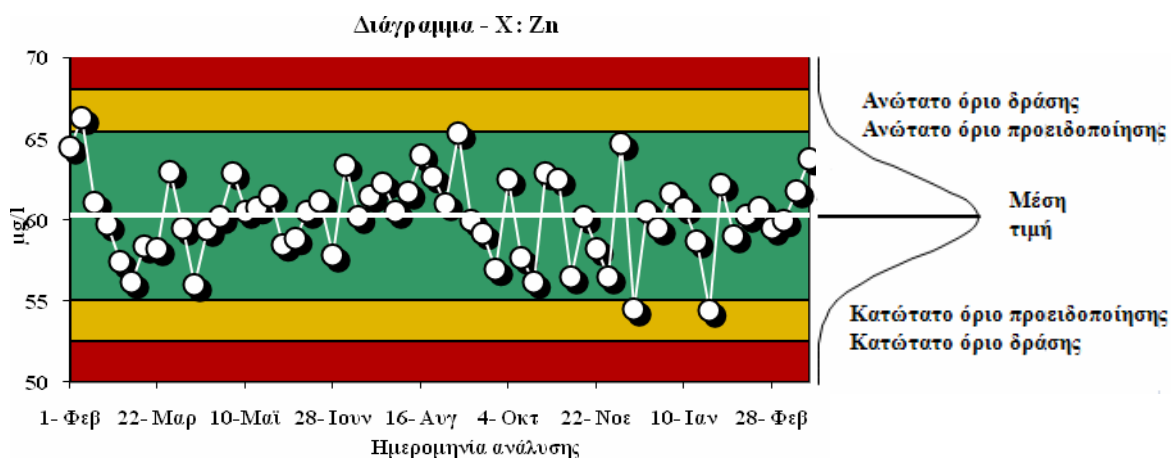


S0-S2	Πρότυπα διαλύματα
BL	Λευκά δείγματα
QC	Δείγματα ελέγχου ποιότητας
T1...	Δείγματα δοκιμής

Σχήμα 8. Παράδειγμα ανάλυσης δύο διαλυμάτων ελέγχου σε μία αναλυτική 'παρτίδα'.

Αμέσως μετά την ολοκλήρωση του αναλυτικού κύκλου οι τιμές ελέγχου αποτυπώνονται σε ένα διάγραμμα ελέγχου. Όταν δηλώνονται οι τιμές ελέγχου προτείνεται:

- Να δίνεται ένα ακόμη σημαντικό ψηφίο σε σχέση με τα αποτελέσματα δοκιμασίας
- Να αναφέρονται οι τιμές κάτω από το όριο αναφοράς (LOQ)
- Να αναφέρονται οι αρνητικές τιμές



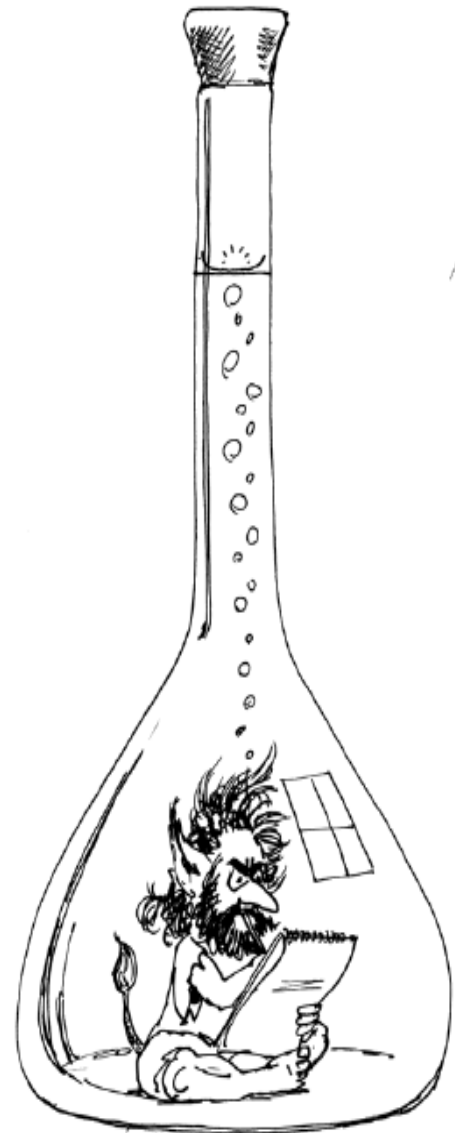
Σχήμα 9. Η σχέση μεταξύ της καμπύλης κανονικής κατανομής και του διαγράμματος αναφοράς.

Το διάγραμμα είναι βασισμένο στα στατιστικά χαρακτηριστικά των τυχαίων διακυμάνσεων, που ορίζονται από την καμπύλη της κανονικής κατανομής. Η σχέση μεταξύ της καμπύλης κανονικής κατανομής και του ισοδύναμου διαγράμματος ελέγχου (X-chart) απεικονίζεται στο Σχήμα 9.

Η κεντρική γραμμή (CL) στο διάγραμμα ελέγχου παριστάνει τη μέση τιμή των τιμών ελέγχου ή μία τιμή αναφοράς. Εκτός από την κεντρική γραμμή, το διάγραμμα ελέγχου συνήθως περιέχει ακόμη τέσσερις γραμμές. Δύο από αυτές, αποκαλούμενες ως 'προειδοποιητικά όρια', βρίσκονται σε μία απόσταση που απέχει \pm δύο φορές την τυπική απόκλιση από την κεντρική γραμμή ($CL \pm 2s$). Υπό την προϋπόθεση ότι τα αποτελέσματα κατανέμονται κανονικά, περίπου το 95% των αποτελεσμάτων πρέπει να βρίσκονται εντός αυτών των ορίων. Στο διάγραμμα ελέγχου οι άλλες δύο γραμμές είναι σχεδιασμένες σε μία απόσταση \pm τρεις φορές την τυπική απόκλιση από την κεντρική τιμή ($CL \pm 3s$). Αυτές οι γραμμές αποκαλούνται 'όρια δράσης' και το 99,7% των δεδομένων που κατανέμονται κανονικά βρίσκονται μεταξύ αυτών των ορίων. Στατιστικά μόνο τρεις από τις 1000 μετρήσεις θα βρίσκονται έξω από τα όρια δράσης. Αν η τιμή ελέγχου βρίσκεται έξω από αυτά τα όρια δράσης, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα η μέτρηση να είναι εσφαλμένη.

Τα όρια προειδοποίησης και δράσης μπορούν να τεθούν όπως ανωτέρω με βάση την απόδοση της μεθόδου, με χρήση των *στατιστικών ορίων ελέγχου* ή χρησιμοποιώντας ανεξάρτητα κριτήρια ποιότητας - *στοχευμένα όρια ελέγχου* - βλέπε Κεφάλαιο 7. Χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα ελέγχου, πρέπει δοθεί προσοχή, ώστε οι τομές ελέγχου να μην βρίσκονται εκτός των ορίων προειδοποίησης και να μην παρουσιάζουν τάση. Αν οι τιμές αυτές βρίσκονται εκτός των ορίων

δράσης, δε θα πρέπει να αναφέρονται αποτελέσματα- βλέπε Κεφάλαιο 9.



5. Διάφορα είδη διαγραμμάτων ελέγχου

Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει τα διάφορα είδη διαγραμμάτων ελέγχου, πότε αυτά χρησιμοποιούνται και σε ποιες περιπτώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Τα διαγράμματα ελέγχου που ακολουθούν είναι από τα σημαντικότερα και χρησιμοποιούνται για τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας των χημικών αναλύσεων:

- Διαγράμματα- X (X -charts)
- Διαγράμματα-εύρους, R ή $r\%$ (Range-charts)

Διαγράμματα- X

Ένα διάγραμμα X , περιλαμβάνει μία κεντρική γραμμή, ανώτερα και κατώτερα όρια προειδοποίησης και ανώτερα και κατώτερα όρια δράσης.

Ένας από τους παλαιότερους και πιο απλούς τύπους διαγράμματος αποτελεί το διάγραμμα- X [7-9], το οποίο είναι βασισμένο στην κατανομή των τιμών ελέγχου γύρω από την αληθή τιμή ή την αναμενόμενη τιμή. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο του συνδυασμού των τυχαίων και συστηματικών επιδράσεων των τιμών ελέγχου, βασιζόμενο σε μεμονωμένα αποτελέσματα ή σε ένα μέσο όρο πολλαπλών αναλύσεων. Χρησιμοποιώντας ένα υλικό αναφοράς όμοιο με αυτό του δείγματος ρουτίνας σαν δείγμα ελέγχου, το σφάλμα μπορεί να παρακολουθηθεί συγκρίνοντας τη μέση τιμή του δείγματος ελέγχου συναρτήσει του χρόνου, σε σχέση με την τιμή αναφοράς.

Το διάγραμμα της τιμής του λευκού, είναι μια ειδική περίπτωση εφαρμογής του διαγράμματος- X , που βασίζεται στην ανάλυση ενός δείγματος που μπορεί να υποθεθεί ότι περιέχει τον αναλύτη σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης. Παρέχει πληροφορίες σχετικά με την επιμόλυνση των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται και την κατάσταση του συστήματος μέτρησης. Ακόμα και αν εισαχθούν κανονικά οι συγκεντρώσεις στο διάγραμμα, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η τιμή του μετρούμενου σήματος. Υπενθυμίζεται ότι πρέπει να δηλώνονται τόσο οι θετικές όσο και οι αρνητικές τιμές ελέγχου. Σε ιδανικές περιπτώσεις η τιμή μηδέν πρέπει να ορίζεται ως κεντρική γραμμή. Παρόλα αυτά, σαν κεντρική γραμμή μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί η εμπειρική μέση τιμή.

Ακόμα μία ειδική περίπτωση διαγράμματος, αποτελεί το διάγραμμα ανάκτησης. Η αναλυτική διαδικασία μπορεί να εξεταστεί για επιδράσεις της μήτρας, μέσω του προσδιορισμού της ανάκτησης εμβολιασμένων προτύπων διαλυμάτων στα δείγματα δοκιμασίας. Σε αυτή την περίπτωση ένα ποσοστό ανάκτησης 100% θα πρέπει να ορίζεται ως κεντρική γραμμή.

Οι παράμετροι της καμπύλης, όπως η κλίση και τομή, οι οποίες προσδιορίζονται καθημερινώς, μπορούν επίσης να ελεγχθούν χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα X .

Διαγράμματα εύρους

Ένα διάγραμμα-εύρους (R και $r\%$) περιλαμβάνει την κεντρική γραμμή, ένα ανώτερο όριο προειδοποίησης και ένα ανώτερο όριο δράσης. Το διάγραμμα- X , δείχνει πόσο καλά οι τιμές ελέγχου (μέσες τιμές πολλαπλών αναλύσεων ή μεμονωμένων τιμών) βρίσκονται εντός των ορίων ελέγχου. Αντίθετα, ένα διάγραμμα εύρους εξυπηρετεί κυρίως για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας. Το εύρος ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της μεγαλύτερης και της μικρότερης τιμής μεταξύ δύο ή περισσότερων ανεξάρτητων δειγμάτων. Για πρακτικές εφαρμογές στα αναλυτικά εργαστήρια το διάγραμμα- R παρουσιάζεται τις περισσότερες φορές στην

απλούστερη μορφή του, δηλαδή με διπλό προσδιορισμό (των δειγμάτων που πρόκειται να μετρηθούν) σε κάθε σειρά ανάλυσης.

Τα δείγματα που πρέπει να χρησιμοποιηθούν, εκτός από αυτά που πρόκειται να μετρηθούν σε ένα αναλυτικό γύρο, είναι τα δείγματα δοκιμασίας. Παρόλα αυτά, οι συγκεντρώσεις μπορεί να διαφέρουν, λόγω του ότι τα δείγματα είναι διαφορετικά σε κάθε αναλυτικό γύρο. Το εύρος είναι συνήθως ανάλογο προς τη συγκέντρωση του δείγματος (σε επίπεδα αρκετά υψηλότερα από το όριο ανίχνευσης) κι έτσι είναι πιο σωστό να χρησιμοποιείται το διάγραμμα ελέγχου όπου η τιμή ελέγχου είναι το σχετικό εύρος $r\%$ (βλέπε Κεφάλαιο 8).

Αν στα δείγματα δοκιμασίας πραγματοποιούνται μονοί προσδιορισμοί, η τιμή ελέγχου στο διάγραμμα εύρους πρέπει να βασίζεται στη διαφορά μεταξύ των μονών προσδιορισμών δύο (ή και περισσότερων) διαφορετικών κλασμάτων του δείγματος. Από την άλλη πλευρά, αν τα δείγματα δοκιμασίας αναλύονται εις διπλούν, τότε προτείνεται η τιμή ελέγχου να βασίζεται στη μέση τιμή των εις διπλούν προσδιορισμών δύο ανεξάρτητων δειγμάτων, δηλ. να πραγματοποιείται ο ίδιος αριθμός προσδιορισμών, τόσο για τα δείγματα δοκιμασίας όσο και για τα δείγματα ελέγχου.



6. Διαφορετικά δείγματα ελέγχου

Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει τους πιο κοινούς τύπους δειγμάτων ελέγχου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον έλεγχο ποιότητας.

Στην ιδανική περίπτωση τα δείγματα ελέγχου πρέπει να περάσουν από ολόκληρη τη διαδικασία της προκατεργασίας μέχρι την τελική μέτρηση. Πρέπει επίσης να είναι αρκετά όμοια με τα δείγματα ρουτίνας και να είναι σταθερά. Πρέπει επίσης να υπάρχει ικανοποιητική ποσότητα για αρκετά χρόνια και μια κατάλληλη συγκέντρωση αναλύτη. Αυτή η περίπτωση εντούτοις είναι σπάνια και επομένως χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι δειγμάτων ελέγχου:

I Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς- μήτρα CRM

II Υλικό αναφοράς, πρότυπο διάλυμα ή ενδοεργαστηριακό υλικό του εργαστηρίου

III Λευκό δείγμα

IV Δείγμα δοκιμής (ρουτίνας)

Τύπος I δειγμάτων ελέγχου- Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς- μήτρα CRM

Τα αποτελέσματα από τους επαναλαμβανόμενους προσδιορισμούς μιας μήτρας CRM θα δώσουν μια καλή ένδειξη οποιασδήποτε συστηματικής επίδρασης (σφάλμα). Οι επαναλαμβανόμενοι προσδιορισμοί σε κάθε αναλυτικό γύρο δίνουν μια δυνατότητα χρησιμοποίησης της τυπικής απόκλισης (ή του εύρους) ως εκτιμήτρια της επαναληψιμότητας. Εντούτοις, όταν χρησιμοποιείται ένα CRM, υπάρχει γενικά καλύτερη επαναληψιμότητα έναντι των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται σε ένα δείγμα ρουτίνας, λόγω της καλύτερης ομοιογένειας του πρώτου.

Ένα CRM δεν είναι πάντα διαθέσιμο στην επιθυμητή μήτρα του δείγματος ή στην περιοχή συγκέντρωσης που ενδιαφέρει. Εντούτοις, είναι απλά στη χρήση και τα αποτελέσματα δίνουν άμεσες πληροφορίες τόσο για συστηματικές όσο και τυχαίες επιδράσεις. Επιπλέον, τα αποτελέσματα παρέχουν στα εργαστήρια τη δυνατότητα υπολογισμού της αβεβαιότητας των μετρήσεών τους και τη δυνατότητα σύγκρισης της απόδοσής τους σε σχέση με πιστοποιημένα εργαστήρια (βλέπε Κεφάλαιο 11). Έτσι, τα CRM's συνιστώνται αν αυτό είναι εφικτό τόσο για πρακτικούς όσο και οικονομικούς λόγους.

Τα CRM's παρέχονται είτε για άμεση χρήση είτε προϋποθέτουν μια διαδικασία προκατεργασίας.

Αυτός ο τύπος δειγμάτων ελέγχου είναι κατάλληλος για τα διαγράμματα-X και αν εκτελούνται πολλαπλές αναλύσεις, για τα διαγράμματα-R.

Δείγματα ελέγχου τύπου II- πρότυπα διαλύματα, εσωτερικά υλικά ή υλικά αναφοράς

Το δείγμα ελέγχου τύπου II μπορεί ομοίως με τον τύπο I να δώσει μια ένδειξη συστηματικών καθώς επίσης και τυχαίων επιδράσεων.

Εάν η αρχική επικύρωση της μεθόδου έχει δείξει ότι οι τυχαίες επιδράσεις, κατά την ανάλυση των δειγμάτων ελέγχου, είναι περίπου ίδιες όπως για τα δείγματα δοκιμής, αυτός ο τύπος ελέγχου παρέχει άμεσο μέτρο για την ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα. Εντούτοις, στις περισσότερες περιπτώσεις η διασπορά των αναλυτικών αποτελεσμάτων ενός συνθετικού και ενός πραγματικού δείγματος δεν είναι ίδια. Έτσι ένα σταθερό πραγματικό δείγμα ελέγχου πρέπει να επιλέγεται οποτεδήποτε αυτό είναι δυνατόν.

Τα δείγματα ελέγχου τύπου II παρασκευάζονται συνήθως από το εργαστήριο. Μπορεί να είναι σταθερά, ομοιογενή δείγματα δοκιμής ή συνθετικά δείγματα. Τα πρότυπα διαλύματα μπορούν να αγοραστούν από εξωτερικούς προμηθευτές αλλά συχνά παρασκευάζονται στο εργαστήριο. Για τα ενδοεργαστηριακά υλικά, το εργαστήριο συλλέγει ένα σταθερό φυσικό δείγμα (ή επιλέγει από τα δείγματα που παραλαμβάνονται για την ανάλυση), εξασφαλίζοντας ότι η ποσότητα που έχει συλλέξει είναι επαρκής για να διαρκέσει για αρκετά χρόνια. Τα συνθετικά ενδοεργαστηριακά υλικά παρασκευάζονται από καθαρές χημικές ουσίες και καθαρούς διαλύτες (π.χ. ύδωρ) που μιμούνται τη μήτρα των δειγμάτων δοκιμής. Η παρασκευή των δειγμάτων ελέγχου απαιτεί αρκετή προσοχή. Προτείνεται, η αβεβαιότητα της ονομαστικής τιμής του συνθετικού δείγματος ελέγχου να είναι μικρότερη από το ένα πέμπτο της τυπικής απόκλισης που χρησιμοποιείται για να κατασκευαστεί το διάγραμμα ελέγχου.

Είναι εξαιρετικά σημαντικό τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία των συνθετικών υλικών να είναι διαφορετικά από αυτά που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση της μεθόδου. Η διαφορά μπορεί να έγκειται είτε στην αγορά των αντιδραστηρίων από διαφορετικούς προμηθευτές ή στη χρησιμοποίηση διαφορετικών ανιόντων ή κατιόντων κατά την παρασκευή των διαλυμάτων, παραδείγματος χάριν για το νιτρικό άλας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα άλας Na^+ για τη βαθμονόμηση και ένα άλας K^+ για τα δείγματα ελέγχου. Τα περισσότερα εργαστήρια παρασκευάζουν διαλύματα ελέγχου διατήρησης που αραιώνονται καθημερινά ή κατά διαστήματα, σύμφωνα με την εμπειρία του εργαστηρίου για τη σταθερότητα του αραιωμένου διαλύματος. Εάν χρησιμοποιηθεί το ίδιο αντιδραστήριο, ή ακόμα χειρότερα, το ίδιο διάλυμα διατήρησης τόσο για τη βαθμονόμηση όσο και για τον έλεγχο, οποιοδήποτε λάθος κατά την προετοιμασία ή την καθαρότητα του αντιδραστηρίου δεν θα φανεί.

Αυτός ο τύπος δειγμάτων ελέγχου είναι κατάλληλος για τα διαγράμματα-X, και εάν εκτελούνται πολλαπλές αναλύσεις, τότε είναι κατάλληλα και τα διαγράμματα-R.

Δείγματα ελέγχου τύπου III - λευκό δείγμα

Τα δείγματα ελέγχου τύπου III μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εποπτεία του ορίου ανίχνευσης. Επιπλέον, αυτός ο τύπος δείγματος ελέγχου χρησιμεύει στην ανιχνεύση τυχόν επιμολύνσεων. Σφάλματα στο λευκό δείγμα έχουν σαν αποτέλεσμα την πρόκληση συστηματικών επιδράσεων σε χαμηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες μπορούν επίσης να ανιχνευθούν με τα δείγματα ελέγχου τύπου III.

Δείγματα ελέγχου τύπου III αποτελούν το λευκό δείγμα που χρησιμοποιείται για τη διόρθωση σύμφωνα με τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την ανάλυση. Έτσι, καμία πρόσθετη ανάλυση δεν απαιτείται για να προετοιμαστεί ένα διάγραμμα ελέγχου για το λευκό.

Στην περίπτωση αυτή πρέπει να χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα-X όπως επίσης και τα διαγράμματα-R.

Δείγματα ελέγχου τύπου IV- δείγμα δοκιμής (ρουτίνας)

Τα δείγματα ελέγχου τύπου IV χρησιμοποιούνται όταν η διασπορά των δειγμάτων ελέγχου τύπου I ή II είναι μικρότερη απ' ό,τι για τα δείγματα δοκιμής, παραδείγματος χάριν εάν είναι διαθέσιμα μόνο συνθετικά υλικά ή εξαιρετικά ομογενοποιημένα CRM's. Είναι επίσης χρήσιμα όταν δεν είναι δυνατό να υπάρξει ένα σταθερό δείγμα ελέγχου (τύπου II)- χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν ο προσδιορισμός διαλυμένου οξυγόνου και χλωρο-

φύλλης α. Οι εις διπλούν προσδιορισμοί δίνουν μια ρεαλιστική εικόνα των εντός προσδιορισμού τυχαίων διακυμάνσεων για τα φυσικά δείγματα.

Αυτά τα δείγματα ελέγχου γενικά επιλέγονται τυχαία μεταξύ των υλικών δοκιμής που υποβάλλονται για τη μέτρηση στο εργαστήριο. Εάν ένα συνθετικό δείγμα χρησιμοποιείται για τα διαγράμματα-Χ, μια καλή ιδέα θα ήταν να περιληφθεί ένα δείγμα ελέγχου τύπου IV, εάν η επαναληψιμότητα για τα συνθετικά και για τα δείγματα ρουτίνας είναι διαφορετική.

Για αυτόν τον τύπο δειγμάτων ελέγχου χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα- $r\%$. Τα διαγράμματα- R μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν εάν η συγκέντρωση των δειγμάτων δοκιμής που χρησιμοποιούνται ως δείγματα ελέγχου είναι σχεδόν ίδια από μέρα σε μέρα.



7. Θέτοντας τα όρια ελέγχου

Παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο θέτονται τα όρια ελέγχου για τα διαγράμματα- X και διαγράμματα- R .

Τα όρια ελέγχου μπορούν να τεθούν σύμφωνα με την απόδοση της αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιείται ανεξάρτητα από την απαίτηση για την αναλυτική ποιότητα – *στατιστικά όρια ελέγχου*. Αυτή είναι η πιο κοινή μέθοδος για τον ορισμό των ορίων. Μια εναλλακτική λύση είναι η εκκίνηση από τις αναλυτικές απαιτήσεις ή από την επιδιωκόμενη χρήση των αποτελεσμάτων. Από τις απαιτήσεις εξάγεται η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα και αμέσως μετά ορίζονται τα όρια ελέγχου – *τα όρια ελέγχου στόχων*. Σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να είναι δύσκολο να ληφθούν συγκεκριμένες απαιτήσεις και γι' αυτό συστήνεται η χρήση των *στατιστικών ορίων ελέγχου*.

Καθορισμός των ορίων ελέγχου και της κεντρικής γραμμής στο

X -διάγραμμα

Τα όρια ελέγχου μπορούν να τεθούν βασισμένα στην απόδοση της μεθόδου- **στατιστικά όρια ελέγχου** ή σύμφωνα με τις απαιτήσεις της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας- **όρια ελέγχου στόχων**.

Στατιστικά όρια ελέγχου	Όρια ελέγχου στόχων ³
Τα όρια ελέγχου τίθενται με βάση την αναλυτική απόδοση του δείγματος ελέγχου. Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, π.χ. ένα χρόνο, η τυπική απόκλιση s υπολογίζεται από τις τιμές ελέγχου. Τα όρια προειδοποίησης θα είναι $+2s$ και $-2s$. Τα όρια δράσης θα είναι $+3s$ και $-3s$.	Τα όρια ελέγχου τίθενται βασισμένα στην απαίτηση της αναλυτικής ποιότητας. Η τυπική απόκλιση για το διάγραμμα ελέγχου, s , υπολογίζεται από την απαίτηση στην S_{R_w} . Τα όρια προειδοποίησης θα είναι $+2s$ και $-2s$. Τα όρια δράσης θα είναι $+3s$ και $-3s$.

Η κεντρική γραμμή στο διάγραμμα ελέγχου μπορεί να είναι η μέση τιμή των τιμών ελέγχου ή μία τιμή αναφοράς για το δείγμα ελέγχου. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται μια μέση κεντρική γραμμή.

Μέση κεντρική γραμμή	Κεντρική γραμμή αναφοράς
Η μέση τιμή υπολογίζεται από τις τιμές ελέγχου οι οποίες λαμβάνονται κατά τη διάρκεια μεγάλης περιόδου, π.χ. ενός χρόνου. Η κεντρική γραμμή τίθεται σε αυτή τη μέση τιμή.	Το δείγμα ελέγχου είναι ένα δείγμα αναφοράς ή ένα καλά χαρακτηρισμένο υλικό. Η κεντρική γραμμή τίθεται στην ονομαστική τιμή.

Στις περιπτώσεις παρακάτω το δείγμα ελέγχου είναι ένα ιδανικό δείγμα ελέγχου πανομοιότυπο με τα δείγματα ρουτίνας και υποβεβλημένο σε όλα τα βήματα της αναλυτικής

³ Στα παραδείγματα παρακάτω πάντα υποθέτουμε ότι ο αριθμός των δειγμάτων που αναλύονται για τις τιμές ελέγχου είναι ίδιες με τις μετρήσεις ρουτίνας που χρησιμοποιούνται. Αν παρόλα αυτά οι τιμές ελέγχου είναι βασισμένες σε διπλά δείγματα (η μέση τιμή των τιμών απόκρισης) και ένα αποτέλεσμα ρουτίνας είναι βασισμένο σε ένα μοναδικό δείγμα, και το κύριο μέρος της διασποράς είναι η επαναληψιμότητα, η τυπική απόκλιση s που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των ορίων, ενδεχομένως να χρειαστεί να μειωθεί.

διαδικασίας και επομένως η τιμή $s_{R_{TW}}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ορισμό των ορίων στόχων. Τα παραδείγματα που αναφέρονται παρακάτω παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 14.

Περίπτωση 1. Στατιστικά όρια ελέγχου και μια μέση κεντρική γραμμή - βλέπε επίσης το παράδειγμα 3 και το παράδειγμα 4

Η απαίτηση στην ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα δεν έχει τεθεί και η μέθοδος εκτελείται με μία $s_{R_{TW}} = 6\%$. Τα όρια προειδοποίησης τίθενται ως δύο φορές την τυπική απόκλιση της μεθόδου, $\pm 12\%$ και τα όρια δράσης ως τρεις φορές την τυπική απόκλιση, $\pm 18\%$. Η μέση τιμή για το δείγμα ελέγχου είναι $59,2 \text{ mg/L}$ δηλ $\pm 12\%$ που είναι ίσο με $\pm 7,1 \text{ mg/L}$ και $\pm 18\%$ που είναι ίσο με $\pm 10,7 \text{ mg/L}$.

Τα προειδοποιητικά όρια θα είναι $59,2 \pm 7,1 \text{ mg/L}$ ($52,1$ και $66,3 \text{ mg/L}$) και τα όρια δράσης θα είναι $59,2 \pm 10,7 \text{ mg/L}$ ($48,5$ και $69,9 \text{ mg/L}$)

Περίπτωση 2. Στατιστικά όρια ελέγχου και μια κεντρική γραμμή αναφοράς.

Εάν η μέση τιμή είναι πολύ κοντά στην ονομαστική ή στην τιμή αναφοράς, τα στατιστικά όρια ελέγχου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδάλλως συστήνεται η περίπτωση 4.

Περίπτωση 3. Όρια ελέγχου στόχων και μια μέση κεντρική γραμμή - βλέπε επίσης το παράδειγμα 1 και το παράδειγμα 2.

Η απαίτηση στην ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα είναι π.χ. $s_{R_{TW}} = 5\%$ και η μέθοδος έχει απόδοση με ένα χαμηλότερο $s_{R_{TW}}$. Τα όρια προειδοποίησης τίθενται ως δύο φορές την τυπική απόκλιση της απαίτησης, το $\pm 10\%$ και τα όρια δράσης ως τρεις φορές την τυπική απόκλιση, $\pm 15\%$. Η μέση τιμή για το δείγμα ελέγχου είναι $59,2 \text{ mg/L}$ έτσι $\pm 10\%$ είναι ίσο με $\pm 5,9 \text{ mg/L}$ και $\pm 15\%$ είναι ίσο σε $\pm 8,9 \text{ mg/L}$. Τα όρια προειδοποίησης θα είναι σε $59,2 \pm 5,9 \text{ mg/L}$ ($53,3$ και $65,1 \text{ mg/L}$) και τα όρια δράσης θα είναι σε $59,2 \pm 8,9 \text{ mg/L}$ ($50,3$ και $68,1 \text{ mg/L}$).

Περίπτωση 4. Όρια ελέγχου στόχων και μια κεντρική γραμμή αναφοράς - βλέπε επίσης το παράδειγμα 5 και το παράδειγμα 7.

Η απαίτηση για την ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα είναι π.χ. $s_{R_{TW}} = 5\%$ και η μέθοδος έχει απόδοση με ένα χαμηλότερο $s_{R_{TW}}$. Τα όρια προειδοποίησης τίθενται ως δύο φορές την τυπική απόκλιση της απαίτησης, δηλ το $\pm 10\%$ και τα όρια δράσης ως τρεις φορές την τυπική απόκλιση, $\pm 15\%$. Η μέση τιμή για το δείγμα ελέγχου είναι $59,2 \text{ mg/L}$ αλλά η τιμή αναφοράς είναι $60,0 \text{ mg/L}$ έτσι τα προειδοποιητικά όρια θα είναι σε $60,0 \pm 6,0 \text{ mg/L}$ ($54,0$ και $66,0 \text{ mg/L}$) και τα όρια δράσης θα είναι $60,0 \pm 9 \text{ mg/L}$ ($51,0$ και $69,0 \text{ mg/L}$).

Καθορισμός του ορίου ελέγχου στο διάγραμμα-R ή το διάγραμμα- r %

Για το διάγραμμα εύρους τίθενται μόνο τα ανώτερα όρια που είναι πάντα θετικά. Τα όρια ελέγχου μπορεί να είναι βασισμένα στην απόδοση της μεθόδου - **στατιστικά όρια ελέγχου** ή στην αναλυτική απαίτηση - **όρια ελέγχου στόχων**. Τα στατιστικά όρια ελέγχου υπολογίζονται από το μετρούμενο μέσο εύρος. Τα όρια ελέγχου στόχων υπολογίζονται από την τυπική απόκλιση, δηλ. ένα στόχο για την επαναληψιμότητα [9]. Ο συντελεστής που χρησιμοποιείται ($2,83$ & $3,69$) για τον υπολογισμό των ορίων ελέγχου μπορεί να βρεθεί από τον Πίνακα 4 στο Κεφάλαιο 13 και επίσης ένα υπόβαθρο σε αυτούς τους περιέργους παράγοντες εξηγείται στο σχόλιο του Πίνακα 4.

Στατιστικά όρια ελέγχου	Όρια ελέγχου στόχων
<p>Τα όρια ελέγχου καθορίζονται βασισμένα στην απόδοση της μεθόδου του δείγματος ελέγχου. Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα υπολογίζεται η μέση τιμή του εύρους.</p> <p>Για διπλό αριθμό μετρήσεων ($n=2$) s=μέση τιμή εύρους/1,128.</p> <p>Η κεντρική γραμμή είναι το μέσο εύρος</p> <p>Το ανώτερο όριο προειδοποίησης θα είναι + 2,83 s</p> <p>Το ανώτερο όριο δράσης θα είναι +3,69 s</p>	<p>Οι τιμές ελέγχου καθορίζονται από την απαίτηση της επαναληψιμότητας. Από την απαίτηση αυτή, υπολογίζεται η τυπική απόκλιση s γι' αυτό το διάγραμμα ελέγχου. Για $n=2$ η Κεντρική γραμμή θα είναι 1,128 s</p> <p>Το ανώτερο όριο προειδοποίησης θα είναι +2,83 s</p> <p>Το ανώτερο όριο δράσης θα είναι +3,69 s</p>

Περίπτωση 1. Στατιστικά όρια ελέγχου - βλέπε επίσης το παράδειγμα 3 (R) και το παράδειγμα 6 (r%) στο Κεφάλαιο 14.

Το μέσο εύρος κατά τη διάρκεια ενός μεγάλου χρονικού διαστήματος είναι 0,402 % (abs). Η τυπική απόκλιση θα είναι τότε $0,402/1,128 = 0,356$, Το όριο προειδοποίησης για το διάγραμμα εύρους θα τεθεί έπειτα σε $+2,83 \times 0,356 = 1\%$ και το όριο δράσης $3,69 \times 0,356 = 1,3\%$.

Περίπτωση 2. Όρια ελέγχου στόχων.

Το όριο επαναληψιμότητας, r δίνεται συχνά στην πρότυπη μέθοδο και σε αυτήν την περίπτωση ως 1% (19 φορές στις 20, η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων πρέπει να είναι μικρότερη από 1 %). Από αυτό το όριο οι τυπικές αποκλίσεις επαναληψιμότητας υπολογίζονται ως $s_r = r/2,8^4 = 0,357\%$. Το όριο προειδοποίησης για το διάγραμμα εύρους θα τεθεί έπειτα σε $+2,83 \times 0,357 = 1.0\%$ και το όριο δράσης $3,69 \times 0,357 = 1.3\%$.

Όρια ελέγχου στόχων – υπολογίζοντας το s για το δείγμα ελέγχου

Όταν το δείγμα ελέγχου καλύπτει ολόκληρη την αναλυτική διαδικασία από την είσοδο των δειγμάτων στο εργαστήριο μέχρι την αναλυτική έκθεση, οι τιμές ελέγχου καταδεικνύουν την ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα, S_{R_W} κι έτσι μπορεί να συγκριθεί το μετρούμενο S_{R_W} με την απαίτηση. Με τα υπόλοιπα δείγματα ελέγχου, π.χ. τα πρότυπα διαλύματα, τα λευκά δείγματα, η λαμβανόμενη τυπική απόκλιση αποτελεί απλά τμήμα του S_{R_W} . Σε αυτή την περίπτωση ο αναλυτής πρέπει να εκτιμήσει εάν η μετρούμενη s στο δείγμα ελέγχου είναι αρκετά χαμηλή για να ικανοποιήσει την αναλυτική απαίτηση- βλέπε Κεφάλαιο 3.

Συστάσεις

Έναρξη QC - Προκειμένου να εκκινήσει ο έλεγχος ποιότητας για μία νέα μέθοδο πρέπει να προηγηθεί ο υπολογισμός των ορίων ελέγχου και της κεντρική γραμμής που βασίζονται σε περίπου 25 τιμές ελέγχου. Μόνο μετά από μια μακροχρόνια περίοδο, π.χ. ένα έτος, θα μπορούν να καθοριστούν οριστικά τα όρια ελέγχου και η θέση της κεντρικής γραμμής. Αυτά τα πρώτα **προκαταρκτικά** όρια προειδοποίησης και δράσης μπορούν επίσης να βασιστούν σε αποτελέσματα από την επικύρωση της μεθόδου.

⁴ Η τιμή 2,8 προέρχεται από τη διάδοση σφάλματος μίας διαφοράς όπου το όριο επαναληψιμότητας είναι ίσο με $2 \times \sqrt{2} \times s$

Σταθερά όρια ελέγχου – Συστήνεται η χρήση των σταθερών ορίων και όχι των ορίων που συνεχώς μεταβάλλονται για τα σταθερά QC δείγματα. Προκειμένου να ληφθούν αξιόπιστα στατιστικά όρια ελέγχου η υπολογισμένη τυπική απόκλιση πρέπει να βασιστεί σε τιμές ελέγχου με διάρκεια άνω του έτους και με τουλάχιστον 60 τιμές ελέγχου. Εάν το χρονικό διάστημα είναι μικρότερο τότε συνήθως λαμβάνεται μια αρκετά χαμηλή εκτίμηση της τυπικής απόκλισης δεδομένου ότι δε λαμβάνεται υπόψη όλη η διακύμανση.

Σταθερή κεντρική γραμμή – Συστήνεται η χρήση της σταθερής κεντρικής γραμμής. Προκειμένου να ληφθεί μια αξιόπιστη κεντρική γραμμή, η ενός έτους περίοδος μπορεί να αποτελέσει ένα ικανό χρονικό διάστημα. Εάν το χρονικό διάστημα είναι μικρότερο, τότε μπορεί εύκολα να ληφθεί μια αναξιόπιστη εκτίμηση.

Επαναλαμβανόμενες αναλύσεις/δείγματα - Συστήνεται επίσης, η χρήση του ίδιου αριθμού υπο-δειγμάτων που χρησιμοποιούνται τόσο για τα δείγματα ρουτίνας αλλά και για τα δείγματα ελέγχου - εάν καταγραφεί η μέση τιμή των επαναλήψεων (π.χ. ολόκληρη η διαδικασία) για τα δείγματα δοκιμής θα πρέπει επίσης να αποτυπωθεί στο διάγραμμα-X και η μέση τιμή των διπλών αναλύσεων του δείγματος ελέγχου. Εάν ένα δείγμα ελέγχου αναλυθεί αρκετές φορές στον ίδιο γύρο, τότε μπορούν να σχεδιαστούν στο διάγραμμα-X είτε μια είτε όλες οι τιμές ελέγχου.

Πολυστοιχειακές αναλύσεις - Όταν μετρώνται πολλοί αναλύτες στον ίδιο αναλυτικό γύρο σε ένα QC, π.χ. ICP, XRF, GC, συστήνεται αδιαμφισβήτητα η χρήση των ορίων ελέγχου στόχων ή ευρύτερα στατιστικά όρια για εκείνους τους αναλύτες με τη μικρότερη σημασία. Εάν παραδείγματος χάριν προσδιορίζονται⁵ 20 αναλύτες και χρησιμοποιούνται τα στατιστικά όρια ελέγχου για όλους τους αναλύτες, τότε κατά μέσο όρο μια τιμή ελέγχου (ίση σε 5% των τιμών ελέγχου) μπορεί να αναμένεται να είναι έξω από τα όρια προειδοποίησης σε κάθε αναλυτικό γύρο. Επίσης σε περίπου 1 από τους 17 αναλυτικούς γύρους μια τιμή ελέγχου για έναν από τους αναλύτες θα αναμένεται να βρίσκεται εκτός των ορίων δράσης, που καθιστά την καθημερινή επεξεργασία μη πρακτική.

⁵ Αυτό εφαρμόζεται σε ανεξάρτητες μετρήσεις και σε μικρότερη έκταση σε μετρήσεις οι οποίες είναι μερικώς συσχετιζόμενες όπως π.χ ICP, XRF, κλπ.

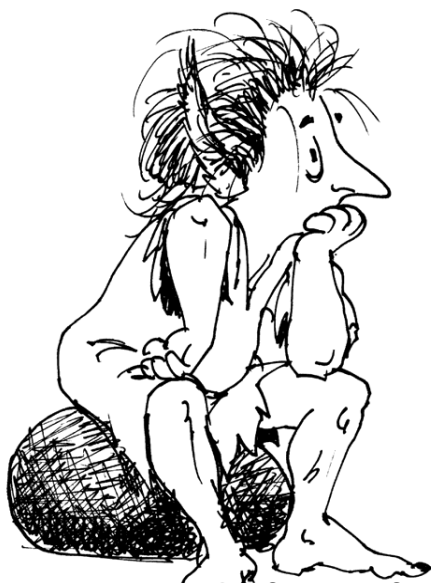
8. Οργάνωση ενός προγράμματος ποιοτικού ελέγχου

Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει τον τρόπο έναρξης του QC για μια διαδικασία μέτρησης: ξεκινά με την επιλογή του αριθμού των δειγμάτων ελέγχου, του τύπου των διαγραμμάτων και της συχνότητας των αναλύσεων ελέγχου.

Ένα παράδειγμα QC (προσδιορισμός Cd σε πόσιμα νερά)

Η οργάνωση QC μπορεί καλύτερα να περιγραφεί από ένα πρακτικό παράδειγμα: Η συγκέντρωση καδμίου μπορεί υπό φυσιολογικές συνθήκες να κυμαίνεται μεταξύ 0,01 μg/L και 100 μg/L στους διαφορετικούς τύπους υδάτων. Για τον έλεγχο ποιότητας Cd σε πόσιμο νερό που χρησιμοποιεί ICP/MS (LOD 0,01 μg/L) έχουν επιλεγεί τα παρακάτω δείγματα ελέγχου:

Δείγματα ελέγχου	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
Ένα CRM, Cd:2,28 μg/L	Διάγραμμα-X	Στατιστικά	Τιμή Αναφοράς
Ένα πρότυπο διάλυμα, Cd:20μg/L (Τύπος II)	Διάγραμμα-X	Στατιστικά	Μέση τιμή
Ένα ενδοεργαστηριακό υλικό, Cd:0,10μg/L (Τύπος II)	Διάγραμμα-X	Στόχου	Μέση τιμή
Επαναλαμβανόμενοι προσδιορισμοί δειγμάτων δοκιμασίας νερού σε δύο επίπεδα συγκεντρώσεων, (Τύπος IV)	Διάγραμμα- r %	Στόχου	Στόχος $s_r \times 1,128$



Λόγω της ευρείας περιοχής συγκεντρώσεων που παρατηρούνται στα δείγματα ρουτίνας επιλέχθηκαν 3 QC δείγματα τύπου I και II. Παρασκευάζεται το πρότυπο διάλυμα 20 μg/L από ένα αρχικό διάλυμα παρακαταθήκης το οποίο όμως δεν είναι το ίδιο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των διαλυμάτων βαθμονόμησης. Το ενδοεργαστηριακό υλικό (in-house), οξινισμένο ύδωρ λιμνών, παρασκευάστηκε για τον έλεγχο ποιότητας χαμηλών συγκεντρώσεων Cd που περιέχονται στο πόσιμο νερό.

Για τον άμεσο έλεγχο συστηματικών επιδράσεων στη διαδικασία της μέτρησης χρησιμοποιείται το CRM με μια επικυρωμένη περιεκτικότητα σε Cd $2,279 \pm 0,096$ μg/L.

Προκειμένου να ληφθεί μια ρεαλιστική εικόνα της επαναληψιμότητας για τα δείγματα δοκιμής επιλέγονται τυχαία δύο δείγματα σε κάθε αναλυτικό γύρο που

αντιπροσωπεύουν δύο επίπεδα συγκεντρώσεων και αυτά τα δείγματα αναλύονται εις διπλούν (δύο διαφορετικοί δοκιμαστικοί σωλήνες στον αυτόματο δειγματολήπτη).

Στη μέτρηση του Cd με χρήση ICP/MS είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν μέχρι και 200 προσδιορισμοί σε κάθε αναλυτικό γύρο. Στην αρχή και στο τέλος κάθε γύρου αναλύεται το CRM, το πρότυπο διάλυμα, το ενδοεργαστηριακό υλικό και τα πρότυπα βαθμονόμησης. Προκειμένου να γίνει ο έλεγχος της ολίσθησης της βαθμονόμησης κατά τη διάρκεια του γύρου, αναλύεται ένα από τα δείγματα ελέγχου μετά από κάθε 20 αναλύσεις.

Όλα τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τα δείγματα ελέγχου αποτυπώνονται σε διαγράμματα-X χρησιμοποιώντας το LIMS σύστημα. Τα αποτελέσματα των διπλών δειγμάτων ρουτίνας που λαμβάνονται κατά την ανάλυση, απεικονίζονται σε διαγράμματα- r%.

Πρακτικά σημεία στην οργάνωση QC

Μια επικύρωση μεθόδου εκτελείται κανονικά προτού να υιοθετηθεί μια διαδικασία μέτρησης αγνώστων δειγμάτων. Όταν οργανώνεται ένα πρόγραμμα ελέγχου, (όπως η επιλογή των δειγμάτων ελέγχου, τύπος διαγραμμάτων ελέγχου και η συχνότητα ελέγχου) τα αποτελέσματα των αρχικών δοκιμών για την καθιέρωση της απόδοσης μιας αναλυτικής μεθόδου μπορούν να δώσουν πολύτιμες πληροφορίες υποβάθρου όπως π.χ. για το εύρος συγκεντρώσεων, τη σταθερότητα και τις συστηματικές επιδράσεις. Ειδικότερα, μια ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια μιας μεγάλης χρονικής περιόδου κατά την επικύρωση της μεθόδου, αποτελεί βασική προτεραιότητα για τον καθημερινό έλεγχο ποιότητας.

Εύρος συγκεντρώσεων - Στην ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, οι συγκεντρώσεις ενός αναλύτη μπορούν διαφέρουν σημαντικά. Σε τέτοιες περιπτώσεις μπορεί να είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν ξεχωριστά διαγράμματα-X και διαγράμματα εύρους για τα διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων.

Διάγραμμα εύρους με τα δείγματα δοκιμασίας – Για γίνει ο έλεγχος της επαναληψιμότητας χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα εύρους (R-διάγραμμα ή r%- διάγραμμα) συστήνεται η μέτρηση ενός δείγματος δοκιμής εις διπλούν σε κάθε αναλυτικό γύρο. Ένα δείγμα δοκιμής επιλέγεται τυχαία με την προϋπόθεση ότι αντιπροσωπεύει την περιοχή συγκεντρώσεων και των διακυμάνσεων της μήτρας του αναλύτη που μελετάται.

Συχνότητα των αναλύσεων ελέγχου - Γενικά, ως ελάχιστο, πρέπει να αναλύεται ένα δείγμα ελέγχου σε κάθε αναλυτικό γύρο, για την ανίχνευση πιθανών συστηματικών επιδράσεων/σφαλμάτων κατά τη διάρκεια του γύρου, παραδείγματος χάριν για τη βαθμονόμηση. Η σταθερότητα του συστήματος μέτρησης μπορεί να έχει μια επιρροή στη συχνότητα των αναλύσεων ελέγχου. Εάν υπάρχουν σφάλματα που προκαλούνται από την ολίσθηση της βαθμονόμησης, ο αριθμός των δειγμάτων ελέγχου που πρέπει να μετρηθεί σε κάθε αναλυτικό γύρο μπορεί να χρειαστεί να είναι μεγαλύτερος σε σχέση με φυσιολογικές συνθήκες μέτρησης. Η αρχή που πρέπει να ακολουθείται σχετικά με τον αριθμό φορών που πρέπει να μετρηθεί ένα δείγμα ελέγχου σε κάθε αναλυτικό γύρο είναι ότι όλες οι μετρήσεις που διεξάγονται μετά από το τελευταίο εγκεκριμένο δείγμα στον έλεγχο ποιότητας ίσως χρειαστεί να μετρηθεί ξανά. Η συχνότητα του ελέγχου είναι επομένως μια ισορροπία μεταξύ του κόστους του ελέγχου και του κόστους των επαναλαμβανόμενων αναλύσεων. Κατά τη χρήση των αυτόματων δειγματοληπτών, π.χ. κατά τη διάρκεια της νύχτας, διάφορα δείγματα ελέγχου μπορούν να αναλυθούν σε κάθε αναλυτικό γύρο.

Θέση των δειγμάτων ελέγχου σε ένα αναλυτικό γύρο - Οι αναλύσεις των δειγμάτων ελέγχου πρέπει κατ' εξοχήν να πραγματοποιούνται με τυχαία σειρά ώστε να εξαλειφθούν οποιαδήποτε συστηματικά σφάλματα. Εντούτοις, προτείνεται να μετρώνται τα δείγματα ελέγχου τουλάχιστον στην αρχή κάθε αναλυτικού γύρου και πριν τη λήξη αυτού, σε περίπτωση που πιθανή ολίσθηση προκαλέσει σφάλματα.

Μια καλή ισορροπία μεταξύ QC και δειγμάτων δοκιμασίας - QC, κατάλληλο για το σκοπό τον οποίο προορίζεται. Σε αυτό το παράδειγμα χρησιμοποιούνται διάφορα QC αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις εξ' ίσου ικανοποιητικά είναι και λιγότερα δείγματα ελέγχου.

Πρόγραμμα Qc σε μια περιγραφή μεθόδου και σε ένα εγχειρίδιο ποιότητας

Οι αρχές του προγράμματος ελέγχου ποιότητας που καλύπτουν τα πρακτικά σημεία που αναφέρθηκαν παραπάνω πρέπει να περιγράφονται στο εγχειρίδιο ποιότητας του εργαστηρίου. Οι διαδικασίες ποιότητας πρέπει επίσης να παρουσιάζονται λεπτομερώς στη διαδικασία κάθε αναλυτικής μεθόδου.

Καταρχήν, οι μετρήσεις ελέγχου ποιότητας πρέπει να είναι κατάλληλες για το σκοπό που προορίζονται.

9. Καθημερινή ερμηνεία του ελέγχου ποιότητας

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η ερμηνεία των αποτελεσμάτων μετά από κάθε αναλυτικό γύρο. Μπορούν τα αποτελέσματα να χρησιμοποιηθούν στην τελική έκθεση; Είναι η μέθοδος εκτός στατιστικού ελέγχου;





Μια πρακτική διαδικασία για την εγγραφή των δεδομένων ελέγχου αποτελεί η καταγραφή των πληροφοριών που εν δυνάμει είναι σημαντικές για την ερμηνεία των δεδομένων ελέγχου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα, αποτελούν ένα νέο διάλυμα διατήρησης ή διάλυμα ελέγχου, η αλλαγή των αντιδραστηρίων, η αλλαγή της κυψελίδας μέτρησης και οργανολογικά προβλήματα. Εάν όλες οι πληροφορίες είναι κατάλληλα κατάγεγραμμένες, τότε θα καθίσταται δυνατό μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, να ελεγχθούν οι συνθήκες αυτού του προσδιορισμού, σε περίπτωση που κάτι πάει στραβά. Για κάθε παρτίδα αναλύσεων υπάρχει κανονικά μία τιμή ελέγχου για κάθε διάγραμμα. Στην καθημερινή εργασία πρέπει να δύνεται προσοχή στην παρατήρηση έκτροπων τιμών ελέγχου ή στην παρατήρηση συγκεκριμένων συστηματικών φαινομένων στις τιμές ελέγχου ύστερα από κάποια χρονική περίοδο.

Καθημερινή ερμηνεία

Υπάρχουν τρεις πιθανές περιπτώσεις:



1. Η μέθοδος να είναι εντός ελέγχου
2. Η μέθοδος να είναι εντός ελέγχου αλλά η μακρόχρονη αξιολόγηση να δείχνει ότι η μέθοδος είναι εκτός στατιστικού ελέγχου
3. Η μέθοδος να είναι εκτός ελέγχου

1. Η μέθοδος είναι **εντός ελέγχου** εάν:

-  • η τιμή ελέγχου βρίσκεται εντός των ορίων προειδοποίησης
-  • η τιμή ελέγχου βρίσκεται μεταξύ του ορίου προειδοποίησης και δράσης και οι δύο προηγούμενες τιμές ελέγχου ήταν μέσα στα όρια προειδοποίησης

Σε αυτήν την περίπτωση ο αναλυτής μπορεί να παρουσιάσει τα αναλυτικά αποτελέσματα.

2. Η μέθοδος είναι **εντός ελέγχου** αλλά μπορεί να θεωρηθεί ως **εκτός στατιστικού ελέγχου** εάν όλες οι τιμές ελέγχου είναι εντός των ορίων προειδοποίησης (το μέγιστο ένα από τα τρία τελευταία μεταξύ του ορίου προειδοποίησης και του ορίου δράσης) και εάν:

-  • επτά τιμές ελέγχου σε διαδοχική σειρά που σταδιακά αυξάνονται ή μειώνονται [10]
-  • 10 από τις 11 διαδοχικές τιμές ελέγχου βρίσκονται στην ίδια πλευρά της κεντρικής γραμμής [10]

Σε αυτήν την περίπτωση ο αναλυτής μπορεί να εκθέσει τα αναλυτικά αποτελέσματα αλλά μπορεί να εγκυμονεί κάποιο πρόβλημα. Στην περίπτωση αυτή είναι απαραίτητο να ανακαλύπτονται οι σημαντικές τάσεις το νωρίτερο δυνατόν, προκειμένου να αποφευχθούν τα σοβαρά προβλήματα στο μέλλον. Παραδείγματα σημαντικών τάσεων εμφανίζονται όταν οι η πλειονότητα των τιμών ελέγχου βρίσκεται μακριά από την κεντρική γραμμή ακόμα και αν

βρίσκονται μέσα στα όρια προειδοποίησης. **Κάθε εργαστήριο πρέπει να αποφασίσει και να καταγράψει στο εγχειρίδιο ποιότητας τον τρόπο χειρισμού αυτών των τάσεων.**

3. Η μέθοδος είναι εκτός ελέγχου εάν:

- η τιμή ελέγχου είναι εκτός των ορίων δράσης
- τιμή ελέγχου είναι μεταξύ του ορίου προειδοποίησης και του ορίου δράσης και τουλάχιστον μία από τις δύο προηγούμενες τιμές ελέγχου είναι επίσης μεταξύ των ορίων προειδοποίησης και των ορίων δράσης- ο κανόνας δύο από τις τρεις- βλέπε π.χ. την 22^η Μαρτίου στο Σχήμα 10.

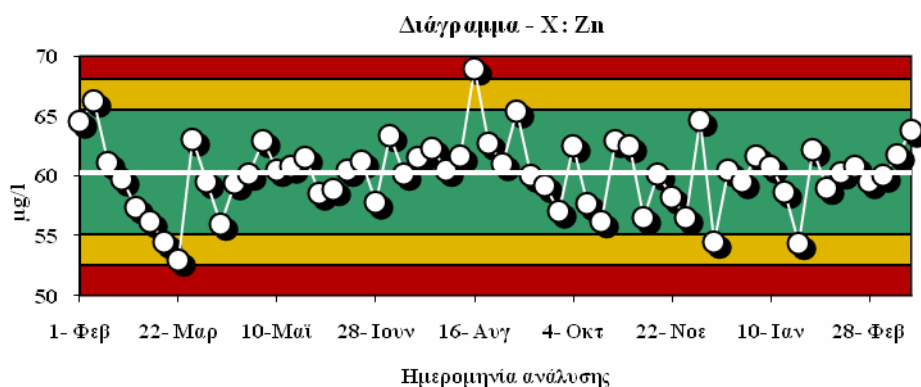
Σε αυτήν την περίπτωση κανονικά κανένα αναλυτικό αποτέλεσμα δεν επιτρέπεται να αναφερθεί. Όλα τα αποτελέσματα μέχρι την τελευταία τιμή που λήφθηκε και βρισκόταν εντός ελέγχου πρέπει να αναλυθούν ξανά.

Καταστάσεις έξω- από τον έλεγχο

Είναι δύσκολο να δοθούν γενικές οδηγίες για το πώς το εργαστήριο πρέπει να ενεργήσει όταν είναι η ανάλυση βρίσκεται εκτός ελέγχου. Οι διάφορες αναλυτικές μεταβλητές δε μπορούν να αντιμετωπιστούν ακριβώς με τον ίδιο τρόπο. Η εμπειρία και η κοινή λογική του αναλυτή έχουν ζωτική σημασία κατά την επιλογή διορθωτικών ενέργειες. Εντούτοις, εάν εμφανιστεί μία κατάσταση εκτός ελέγχου, είναι πλέον πιθανό ότι υπάρχει σφάλμα κατά τη μέτρηση των δειγμάτων δοκιμασίας.

Εάν υπάρχει μια εκτός ελέγχου κατάσταση, η φυσιολογική αντίδραση είναι να εκτελεστούν περισσότερες μετρήσεις ελέγχου (τουλάχιστον δύο). Εάν οι νέες τιμές ελέγχου βρίσκονται μέσα στα όρια προειδοποίησης, τα δείγματα ρουτίνας μπορούν να αναλυθούν ξανά. Εάν οι τιμές ελέγχου είναι ακόμα έξω από τα όρια προειδοποίησης, οι αναλύσεις ρουτίνας πρέπει να σταματήσουν και να ληφθούν διορθωτικά μέτρα ώστε να βρεθεί και να διορθωθεί η αιτία(ες) του σφάλματος.

Ο έλεγχος των αντιδραστηρίων και της βαθμονόμησης της μεθόδου ή η αλλαγή των σκευών και των συσκευών αποτελούν συνήθη διορθωτικά μέτρα στις περιπτώσεις που εμφανίζονται αποκλίσεις από τον έλεγχο. Το πρόβλημα και η λύση αυτού, πρέπει να καταγράφονται. Οι αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι την τελευταία αποδεκτή τιμή ελέγχου πρέπει, εάν είναι δυνατόν, να επαναληφθούν. Εάν οι επαναλαμβανόμενες τιμές ελέγχου είναι ακόμα εκτός ελέγχου τα αποτελέσματα των δειγμάτων δοκιμής δε θα αναφερθούν. Εάν τα δείγματα δοκιμής δεν είναι δυνατό να αναλυθούν ξανά, λόγω αστάθειας και ο πελάτης απαιτεί ένα αποτέλεσμα, το εργαστήριο μπορεί να αποφασίσει (μετά από προσεκτική εκτίμηση) να αναφέρει την τιμή, με την προϋπόθεση ότι θα διευκρινίσει τη μειωμένη αξιοπιστία της τιμής αυτής.



Σχήμα 10. X-διάγραμμα ελέγχου με δύο εκτός ελέγχου καταστάσεις.

10. Μακροπρόθεσμη αξιολόγηση δεδομένων ελέγχου ποιότητας

Αυτό το κεφάλαιο αξιολογεί τη χρήση δεδομένων ελέγχου ποιότητας μιας περιόδου, έτσι ώστε να απαντηθούν δύο ερωτήματα:

- Ποια είναι η ποιότητα (τυχαίες και συστηματικές επιδράσεις) του εργαστηρίου; Έχει αλλάξει σημαντικά η ποιότητα;
- Είναι τα όρια ελέγχου και η κεντρική γραμμή στο διάγραμμα ελέγχου ακόμα βέλτιστα για ανίχνευση καταστάσεων εκτός ελέγχου;

Σημείωση: Το τμήμα αυτό είναι από τα δυσκολότερα στο QC και μπορούν να δοθούν γενικές μόνο οδηγίες.

Ανασκόπηση της παρούσας ποιότητας

Αυτή η ανασκόπηση αφορά κυρίως στο στατιστικό όρια ελέγχου και στην κεντρική γραμμή ελέγχου. Η αξιολόγηση αποτελείται από μια ανασκόπηση 60 σημείων δεδομένων από το διάγραμμα ελέγχου [10]. Κάποια από αυτά ίσως να έχουν συμπεριληφθεί στην προηγούμενη αξιολόγηση, αλλά πρέπει να υπάρχουν τουλάχιστον 20 νέα σημεία. Η ανασκόπηση ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

1. Μέτρηση του αριθμού των περιπτώσεων, όπου τα αποτελέσματα βρίσκονται εκτός ορίων. Εάν αυτός είναι μεγαλύτερος από 6 ή μικρότερος από 1 υπάρχουν σαφείς αποδείξεις (με 60 σημεία δεδομένων) ότι η διασπορά της ανάλυσης έχει μεταβληθεί [10].
2. Υπολογισμός της μέσης τιμής των 60 τελευταίων αποτελεσμάτων και σύγκριση με την προηγούμενη μέση τιμή (την κεντρική γραμμή). Εάν η διαφορά είναι μεγαλύτερη από $0,35 \times s$ υπάρχουν σαφείς αποδείξεις (με 60 σημεία δεδομένων) ότι η μέση τιμή έχει μεταβληθεί.

Πόσο συχνά πρέπει τα όρια ελέγχου να αξιολογούνται;

Για την επιτυχή χρήση των διαγραμμάτων ελέγχου είναι σημαντικό τα όρια ελέγχου και η κεντρική γραμμή να παραμένουν σταθερά για αρκετό χρονικό διάστημα. Η κεντρική γραμμή και τα όρια ελέγχου δε θα πρέπει να αλλάζουν συχνά, αφού έτσι θα είναι δύσκολη η ανίχνευση σταδιακών αλλαγών στην αναλυτική ποιότητα. Το εργαστήριο πρέπει να έχει μια πολιτική όσον αφορά στη συχνότητα αξιολόγησης των ορίων ελέγχου και στον τρόπο που αποφασίζεται μια αλλαγή. Προτείνεται τα όρια ελέγχου και η κεντρική γραμμή να αξιολογούνται κάθε χρόνο. Για λιγότερο συχνές αναλύσεις, όπως για παράδειγμα αυτές που γίνονται μια φορά το μήνα, προτείνεται η αξιολόγηση μετά από κάθε 20 σημεία δεδομένων.

Δε θα πρέπει να μεταβάλλονται τα όρια ελέγχου βασιζόμενοι σε λιγότερα από 20 νέα δεδομένα από την προηγούμενη αξιολόγηση, γιατί η αβεβαιότητα των ορίων ελέγχου θα είναι υψηλή και υπάρχει κίνδυνος τα όρια ελέγχου να παλινδρομούν χωρίς λόγο.

Τι καθιστά την αλλαγή στα όρια ελέγχου απαραίτητη;

Τα όρια ελέγχου μεταβάλλονται μόνο εάν οι απαιτήσεις των πελατών αλλάζουν. Αυτή η παράγραφος λοιπόν σχετίζεται μόνο με τα στατιστικά όρια ελέγχου.

Τα όρια ελέγχου και η κεντρική γραμμή πρέπει να αξιολογούνται κάθε χρόνο ή μετά τη συλλογή 20 δεδομένων όπως υποδεικνύεται παραπάνω. Η αξιολόγηση δε σημαίνει απαραίτητα ότι τα όρια ελέγχου πρέπει να μεταβληθούν. Μια μεταβολή πρέπει να πραγ-

ματοποιείται μόνο εάν υπάρχει σημαντική αλλαγή στη διασπορά ή προκύπτει κάποιο συστηματικό σφάλμα.

Εάν η ανασκόπηση, σημεία 1 και 2 παραπάνω, έχουν δείξει στοιχεία αλλαγής στη διασπορά ή στη μέση τιμή προτείνεται να ακολουθήσει μια στατιστική δοκιμασία για να καθοριστεί εάν η αλλαγή είναι σημαντική (βλέπε Κεφάλαιο 14, παράδειγμα 8). Παρόλα αυτά ακόμα και αν η αλλαγή είναι σημαντική δεν προτείνεται αλλαγή της κεντρικής γραμμής εκτός και αν υπάρχει ισχυρός λόγος γι' αυτή τη μεταβολή, π.χ. ένα νέο δείγμα ελέγχου.

Εάν η αύξηση της διασποράς είναι σημαντική και εάν η αλλαγή είναι αποδεκτή σύμφωνα με τις απαιτήσεις των πελατών, τότε υπολογίζονται νέα όρια προειδοποίησης και δράσης όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 7.

Προσοχή πρέπει να δίνεται όταν ένα διάγραμμα ελέγχου περιλαμβάνει περιπτώσεις εκτός ελέγχου (βλέπε Κεφάλαιο 9) στα 60 σημεία δεδομένων (ή περισσότερα) υπό παρακολούθηση. Αυτό θα συμβαίνει σε τακτά χρονικά διαστήματα! Εάν αναγνωριστεί μια αιτία, για καταστάσεις εκτός ελέγχου τη στιγμή της ανάλυσης, η τιμή ελέγχου πρέπει να εξαιρεθεί από τον υπολογισμό των νέων ορίων ελέγχου. Παρόλα αυτά θα υπάρξουν αναπόφευκτα περιπτώσεις εκτός ελέγχου χωρίς να μπορεί να αναγνωρισθεί η αιτία. Αυτά τα δεδομένα μπορεί πιθανό να είναι το αποτέλεσμα ενός μη ανιχνεύσιμου σφάλματος για τη συγκεκριμένη παρτίδα αναλύσεων και η ενσωμάτωσή τους στους υπολογισμούς μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα μεγάλη τυπική απόκλιση. Από την άλλη πλευρά, εξαιρώντας τέτοια δεδομένα, ειδικά εάν υπάρχουν περισσότερα από ένα στην ομάδα των δεδομένων, μπορεί να οδηγήσουν σε πολύ μικρή τυπική απόκλιση και να συρρικνώσει λανθασμένα τα όρια ελέγχου, οδηγώντας σε περισσότερο φαινομενικές εκτός ορίων καταστάσεις.

Μια ορθολογιστική προσέγγιση [10] είναι να εξαιρεθούν δεδομένα τα οποία είναι μεγαλύτερα από 4 τυπικές αποκλίσεις μακριά από την κεντρική γραμμή. Εάν υπάρχουν περισσότερες από μια εκτός ελέγχου περιπτώσεις στα 60 σημεία, τότε πρέπει να ελεγχθεί όλη η αναλυτική διαδικασία για να βρεθεί η αιτία των επαναλαμβανόμενων εκτός ελέγχου καταστάσεων.

Ανασκόπηση της διασποράς και του συστηματικού σφάλματος

Η πραγματική αναλυτική ποιότητα που παράγεται στο εργαστήριο ελέγχεται όταν ελέγχονται τα όρια ελέγχου και η κεντρική γραμμή.

Εάν η ανασκόπηση του ελέγχου ποιότητας (QC) δείξει ότι δεν υπάρχει λόγος για αλλαγή των ορίων ελέγχου και ότι η μέση τιμή δε μεταβάλλεται, τότε η αναλυτική ποιότητα παραμένει αμετάβλητη και δεν απαιτούνται περαιτέρω ενέργειες, εκτός από την καταγραφή της ανασκόπησης που έλαβε χώρα.

Εάν η ανασκόπηση των ορίων ελέγχου έδειξε πως απαιτείται αλλαγή των ορίων, η αναλυτική ποιότητα έχει μεταβληθεί. Υπολογίζονται η νέα τυπική απόκλιση της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας και η μέση τιμή, εκτός εάν έχουν ήδη γίνει για την κατάσκευη νέων ορίων ελέγχου για το διάγραμμα-X. Τα εργαστήρια που χρησιμοποιούν τα διαγράμματα-R θα μπορούν επίσης να υπολογίσουν την τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας. Οι νέες εκτιμήτριες πρέπει να συγκρίνονται με τις απαιτήσεις για την ποιότητα χρησιμοποιώντας δοκιμασία F-test (τυπικές αποκλίσεις) ή δοκιμασία t-test (μέση τιμή) και εάν είναι αποδεκτές να γίνεται η αναβάθμιση της περιγραφής της εργαστηριακής ποιότητας. Οι ανάλογες εξισώσεις δίνονται στο Κεφάλαιο 12. Οι δοκιμασίες εκτελούνται ως δοκιμασίες δύο άκρων και χρησιμοποιείται επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %. Το παράδειγμα 8 στο Κεφάλαιο 14 δείχνει τη διαδικασία.

11. Άλλες χρήσεις δεδομένων ελέγχου ποιότητας και διαγραμμάτων ελέγχου

Οι πληροφορίες που αποκτώνται από την τακτική χρήση διαγραμμάτων ελέγχου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για άλλους σκοπούς εκτός από εσωτερικό έλεγχο ποιότητας. Ανάλογα με τον τύπο διαγράμματος ελέγχου που χρησιμοποιείται, καταγράφονται μερικές χρήσεις σε αυτό το κεφάλαιο.

Αβεβαιότητα μέτρησης

Τα αποτελέσματα από τα διαγράμματα ελέγχου μπορούν μαζί με άλλα δεδομένα να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της μέτρησης της αβεβαιότητας. Στις περισσότερες περιπτώσεις η συστηματική και τυχαία επίδραση (η τυπική απόκλιση) μπορούν να συνδυαστούν για να υπολογιστεί η αβεβαιότητα. Ο τρόπος που μπορεί να γίνει αυτό, περιγράφεται με λεπτομέρειες στο εγχειρίδιο «Nordtest Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories [5]» και εν μέρει στον οδηγό της Eurachem ([6]).

Επικύρωση μεθόδου

Κανονικά, πριν υιοθετηθεί μια μέθοδος στο εργαστήριο θα πρέπει να επικυρώνεται πλήρως. Μπορεί να υπάρξουν περιπτώσεις, όπου μια μέθοδος χρησιμοποιείται μόνο μετά από μερική επικύρωση και οι πληροφορίες από τα διαγράμματα ελέγχου χρησιμοποιούνται για να συμπληρώσουν τα διαθέσιμα δεδομένα. Τέτοιες περιπτώσεις μπορεί να προκύψουν εάν μια μέθοδος έχει μεταβληθεί ελάχιστα ή η πρότυπη μέθοδος έχει υιοθετηθεί κατευθείαν από τη βιβλιογραφία.

- Εάν χρησιμοποιηθούν CRM όμοια με τα δείγματα ρουτίνας στα διαγράμματα ελέγχου, τα αποτελέσματα θα δώσουν άμεσες πληροφορίες για το συστηματικό σφάλμα της μεθόδου, συγκρίνοντας τη μέση τιμή του αποτελέσματος με την αναμενόμενη τιμή. Με ένα ενδοεργαστηριακό ή αγορασμένο υλικό θα δοθεί μια αρχική εκτίμηση του συστηματικού σφάλματος, με λιγότερη αξιοπιστία απ' ό,τι ένα CRM.
- Όλοι οι τύποι διαγραμμάτων ελέγχου παρέχουν πληροφορίες για τη διασπορά (τυχαία διακύμανση) από τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης ή από εκτιμήσεις χρησιμοποιώντας το εύρος.

Σύγκριση μεθόδων

Τα διαγράμματα ελέγχου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύγκριση διαφορετικών αναλυτικών μεθόδων χρησιμοποιώντας διαφορετικά διαγράμματα ελέγχου για κάθε μέθοδο. Αυτό μπορεί, να δώσει πολύτιμες συγκριτικές πληροφορίες για τις μεθόδους εάν το εργαστήριο βρίσκεται στη διαδικασία αλλαγής από χειροκίνητη σε αυτοματοποιημένη μέθοδο, ή από μια πρότυπη μέθοδο σε μια μη-πρότυπη (π.χ. μια μέθοδο με test-kit). Εκτελώντας τις δύο μεθόδους παράλληλα για κάποιο χρονικό διάστημα μπορούν εύκολα να συγκριθούν πληροφορίες όπως:

- Η διασπορά (από την τυπική απόκλιση ή από το εύρος)
- Το συστηματικό σφάλμα (εάν χρησιμοποιείται CRM)
- Οι επιδράσεις της μήτρας, εάν χρησιμοποιείται εμβολιασμός ή μήτρα CRM
- Η ανθεκτικότητα, π.χ. εάν μια μέθοδος είναι περισσότερο ευαίσθητη σε μεταβολές θερμοκρασίας, στο χειρισμό κ.α.

Εκτίμηση ορίου ανίχνευσης (LOD)

Η εκτίμηση του ορίου ανίχνευσης που χρησιμοποιείται από πολλούς τομείς είναι η τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας πολλαπλασιασμένη με ένα συντελεστή. Ο συντελεστής είναι κανονικά μεταξύ 3 και 5. Η τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς πρέπει να είναι έγκυρη σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Τα δεδομένα από ένα διάγραμμα-R θα δώσουν την τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας και εάν η συγκέντρωση είναι χαμηλή, αυτή η τυπική απόκλιση είναι χρήσιμη για την εκτίμηση του ορίου ανίχνευσης. Τα δεδομένα από ένα διάγραμμα-X με ένα δείγμα δοκιμασίας σε χαμηλή συγκέντρωση θα είναι επίσης χρήσιμο για την εκτίμηση του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου σε χρήση ρουτίνας. Τα δεδομένα από ένα δείγμα ελέγχου τύπου III (λευκό δείγμα) μπορούν σε μερικές περιπτώσεις να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση, λαμβάνοντας υπόψη ότι το εργαστήριο έχει αποδείξει ότι η τυπική απόκλιση για το λευκό είναι αντιπροσωπευτική της τυπικής απόκλισης για δείγματα δοκιμασίας σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Σύγκριση προσώπων και ικανοτήτων

Η ίδια διαδικασία που ακολουθείται στις μεθόδους, είναι δυνατό να συγκριθεί και η απόδοση διαφορετικών ατόμων στο εργαστήριο. Παρά το γεγονός ότι αυτό μπορεί να θεωρηθεί ανεπιθύμητη πολιτική, δεν υπάρχει αμφιβολία ότι διαγράμματα ελέγχου μπορούν να φανούν πολύ χρήσιμα εργαλεία κατά την εκπαίδευση νέου προσωπικού στο εργαστήριο. Μέρος των δραστηριοτήτων εκπαίδευσης θα είναι η εξαγωγή αποτελεσμάτων, από δείγματα ελέγχου που αναλύθηκαν από τον εκπαιδευόμενο, σε διαγράμματα ελέγχου και ο ορισμός ορίων για την επιτρεπτή συστηματική επίδραση και διασπορά, σε σύγκριση με τα όρια που λαμβάνονται από το ήδη εκπαιδευμένο προσωπικό. Με αυτόν τον τρόπο ο διευθυντής του εργαστηρίου, καθώς και ο εκπαιδευόμενος θα έχουν ένα πολύ αντικειμενικό εργαλείο ώστε κρίνουν τότε η απόδοση στην αναλυτική εργασία είναι επαρκής για να καλυφθούν οι απαιτήσεις.

Αξιολόγηση των δοκιμασιών ικανότητας

Εάν το εργαστήριο συμμετέχει τακτικά σε δοκιμασίες ικανότητας παρόμοιας φύσης, τοποθετώντας τα αποτελέσματα της δοκιμασίας σε διαγράμματα ελέγχου (παρόμοια με ένα διάγραμμα-X) παρέχεται στον υπεύθυνο ποιότητας μια καλή γενική εικόνα όσον αφορά στην απόδοση, συμπεριλαμβάνοντας πιθανές συστηματικές επιδράσεις ή τάσεις. Το z-score σχεδιάζεται σε ένα διάγραμμα-X. Κανονικά ισχύει CL=0, WL=2 και AL=3.

$$z = \frac{(x_{lab_value} - x_{assigned_value})}{s} \quad \text{ή} \quad zeta = \frac{(x_{lab_value} - x_{assigned_value})}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{assigned_value}^2}}$$

Παράδειγμα: η ολική τυπική απόκλιση σε ένα διεργαστηριακό τεστ ήταν 0,08 mg/kg και το αποτέλεσμα του παρόντος εργαστηρίου ήταν 0,12 mg/kg χαμηλότερο από την ορισμένη τιμή. Το z-score θα είναι -1,5. Προτείνεται ότι οι τιμές έξω από τα προειδοποιητικά όρια να ερευνώνται. Το μέγιστο επιτρεπτό σφάλμα των διάφορων αρχών (βλέπε Κεφάλαιο 3) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του z-score. Μια άλλη πιθανότητα είναι το zeta score που χρησιμοποιεί τις μετρήσεις αβεβαιότητας (u_{lab}) του εργαστηρίου όπου u_{lab} είναι η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα (6).

Περιβαλλοντικές παράμετροι και παρόμοιοι έλεγχοι

Όταν παρακολουθούνται περιβαλλοντικές παράμετροι, όπως η θερμοκρασία στο εργαστήριο ή στους καταυύκτες, είναι πολύ χρήσιμο να χρησιμοποιηθεί ένας απλός τύπος διαγράμματος ελέγχου για την αναπαράσταση των τιμών. Σε τέτοιες περιπτώσεις η ιδανική, αναμενόμενη θερμοκρασία θα χρησιμοποιηθεί ως CL και τα επιτρεπτά όρια ως τα AL. Τα διαγράμματα ελέγχου δίνουν μια απλή γραφική αναπαράσταση των τάσεων ή απρόσμενων μεταβολών που μπορεί να επηρεάσουν την ανάλυση και συνεπώς καθίστανται άξιες προσοχής. Ομοίως είναι χρήσιμο να αναπαρίστανται τα αποτελέσματα της συχνής επιβεβαίωσης της αναλυτικής ισορροπίας ή άλλων τακτικών ελέγχων, για να προβλεφθούν, εν μέρει οποιεσδήποτε τάσεις στο υλικό αλλά και να παρατηρηθεί εάν τα αποτελέσματα είναι εκτός ή εντός των επιτρεπτών ορίων.

12. Ορολογία και εξισώσεις

Παρακάτω περιγράφονται οι στατιστικές εξισώσεις και όροι που χρησιμοποιούνται σε αυτό το εγχειρίδιο. Ακριβείς ορισμοί για τους όρους που χρησιμοποιούνται μπορούν να βρεθούν στο VIM [13].

Ορολογία

Ακρίβεια μέτρησης

Η συμφωνία μεταξύ του αποτελέσματος μιας μέτρησης και της πραγματικής ή αποδεκτής τιμής του μετρούμενου [13]. Η ακρίβεια επηρεάζεται τόσο από το **συστηματικό** όσο και από το τυχαίο σφάλμα.

Αναλύτης

Η ουσία ή η παράμετρος που υπόκειται σε μέτρηση.

Αναλυτικός γύρος- Παρτίδα αναλύσεων

Η ανάλυση ενός αριθμού δειγμάτων ρουτίνας και **δειγμάτων ελέγχου**. Υπό κανονικές συνθήκες, για κάθε παρτίδα αναλύσεων εισάγεται και ένα **δείγμα ελέγχου** προς μέτρηση και το οποίο χρησιμοποιείται στην κατασκευή των **διαγραμμάτων ελέγχου**.

Συστηματικό σφάλμα

Η διαφορά μεταξύ της αποδεκτής τιμής αναφοράς και της **μέσης τιμής** μεγάλου αριθμού αποτελεσμάτων (Σχήμα 6).

Όριο εμπιστοσύνης

Το εύρος, γύρω από τη **μέση τιμή**, μεταξύ του οποίου ένα συγκεκριμένο ποσοστό τιμών αναμένεται να βρίσκεται εντός αυτού. Για παράδειγμα, για μια κανονική κατανομή, περίπου το 95 % των τιμών είναι μεταξύ $\pm 2s$ (Σχήμα 7).

Διάγραμμα ελέγχου

Το κυριότερο εργαλείο στον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας. Είναι ένα διάγραμμα όπου οι **τιμές ελέγχου** εισάγονται και συγκρίνονται με τα **όρια ελέγχου**.

Όρια ελέγχου

Είναι τα όρια σε ένα **διάγραμμα ελέγχου**. Υπάρχουν δύο όρια ελέγχου: τα όρια δράσης (AL) και τα όρια προειδοποίησης (WL).

Δείγμα ελέγχου

Δοκιμαστικό υλικό του οποίου τα αποτελέσματα ανάλυσης χρησιμοποιούνται για την κατασκευή **διαγραμμάτων ελέγχου**, για παράδειγμα πρότυπα διαλύματα, δείγματα δοκιμασίας, λευκά δείγματα.

Τιμή ελέγχου

Τα αποτελέσματα δοκιμασιών των αναλύσεων που προκύπτουν από τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας και τα οποία εισάγονται σε ένα **διάγραμμα ελέγχου**. Μπορεί να είναι για παράδειγμα μια μόνο τιμή, μια μέση τιμή ή ένα εύρος. Αυτές οι τιμές καταγράφονται διαφορετικά από τα αποτελέσματα των πραγματικών μετρήσεων- μετρήσεις από αναλύσεις δειγμάτων ρουτίνας: οι τιμές ελέγχου καταγράφονται με ένα περισσότερο σημαντικό ψηφίο καθώς καταγράφονται και οι αρνητικές τιμές, π.χ. μια τιμή ελέγχου $-0,07$ mg/L σε ένα διάγραμμα-X θα μπορούσε, για ένα δείγμα ρουτίνας, να καταγραφεί ως $<0,1$ mg/L.

Βαθμοί ελευθερίας, d.f.

Ο αριθμός των ανεξάρτητων συγκρίσεων που μπορούν να γίνουν μεταξύ μεμονωμένων αποτελεσμάτων σε μια σειρά μετρήσεων. Γενικά ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας, π.χ. μιας εκτιμώμενης τυπικής απόκλισης, παρέχει μια ένδειξη της αξιοπιστίας της εκτίμησης. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας, τόσο το τυχαίο σφάλμα της εκτίμησης, s , μειώνεται. Οι βαθμοί ελευθερίας χρησιμοποιούνται όταν συγκρίνονται στατιστικές ποσότητες, βλέπε δοκιμασία F και δοκιμασία t παρακάτω.

Όριο ανίχνευσης

Η χαμηλότερη συγκέντρωση ενός **αναλύτη** που μπορεί, με δεδομένη πιθανότητα, να ανιχνευθεί με μια συγκεκριμένη μέθοδο.

Όριο ποσοτικοποίησης

Όταν ένα αναλυτικό αποτέλεσμα βρίσκεται κάτω από αυτό το όριο καταγράφεται ως μικρότερο από (<). Ένας άλλος όρος που χρησιμοποιείται είναι το όριο αναφοράς (Reporting Limit).

Μετρούμενη ουσία - (Μετρούμενο, Measurand)

Ποσότητα προς μέτρηση, π.χ. η ποσότητα καδμίου που διαλύεται σε οξύ (αναλύτης) σε δείγμα πόσιμου νερού.

Διαδικασία μέτρησης

Η εκτενής περιγραφή μιας αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο.

Αβεβαιότητα μέτρησης

Παράμετρος που σχετίζεται με το αποτέλεσμα μιας μέτρησης και η οποία εκφράζει τη διασπορά των τιμών που θα μπορούσε να αποδοθεί στη **μετρούμενη ουσία** [13]. Η αβεβαιότητα μέτρησης μπορεί να υπολογιστεί ως η ποσοτικοποιημένη εκτίμηση της **ακρίβειας (ορθότητα + πιστότητα)**- βλέπε Σχήμα 3.

Απόρριψη έκτροπης τιμής

Στο στατιστικό υπολογισμό προτείνεται η απόρριψη έκτροπων τιμών οι οποίες είναι κατά $4s$ μεγαλύτερες από τη μέση τιμή [10]. Αυτή είναι μια πρακτική προσέγγιση. Μια εναλλακτική μέθοδος είναι η χρήση της δοκιμασίας Grubbs- βλέπε στατιστικά βιβλία.

Επαναληψιμότητα

Ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ ανεξάρτητων αποτελεσμάτων δοκιμασιών, επαναλαμβανόμενων προσδιορισμών ενός δείγματος, με την ίδια μέθοδο και κάτω από τις ίδιες συνθήκες, π.χ. ίδιο όργανο, αναλυτής και μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η όλη διαδικασία πρέπει να επαναλαμβάνεται από τη λήψη ενός νέου μέρους ενός δείγματος μέχρι την τελική ανάγνωση ή υπολογισμό του αποτελέσματος.

Αναπαραγωγιμότητα

Ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ μεμονωμένων αποτελεσμάτων για ένα δείγμα που προσδιορίζεται με την ίδια μέθοδο, αλλά σε διαφορετικές συνθήκες, π.χ. χρόνος, αναλυτής, εργαστήριο.

Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα (Ενδιάμεση πιστότητα)

Ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ μεμονωμένων αποτελεσμάτων, που λαμβάνονται σε ένα εργαστήριο, σε ένα δείγμα με την ίδια διαδικασία μέτρησης για μεγάλο χρονικό διάστημα

(τουλάχιστον ένα έτος). Η χρονική περίοδος μπορεί να είναι μικρότερη εάν υπάρχουν επαρκή δεδομένα αλλά σε πολλές περιπτώσεις η πάροδος ενός έτους θεωρείται κατάλληλη για να ενσωματωθούν όλες οι μεταβολές σε αντιδραστήρια, προσωπικό, επισκευή οργάνων κ.α.

Αποτελέσματα δοκιμασιών (τιμές απόκρισης)

Η τιμή που λαμβάνεται από τη εφαρμογή της διαδικασίας μέτρησης. Η **τιμή ελέγχου** που εισάγεται στο **διάγραμμα ελέγχου** είναι είτε το αποτέλεσμα ενός **δείγματος ελέγχου** (καταγράφεται με ένα παραπάνω σημαντικό ψηφίο και όχι λιγότερα) ή η τιμή που υπολογίζεται από τα αποτελέσματα της δοκιμασίας π.χ. το εύρος. Ανάλογα με τον τύπο του **δείγματος ελέγχου**, είναι δυνατόν να εφαρμοσθεί μόνο ένα μέρος της διαδικασίας μέτρησης στο δείγμα ελέγχου.

Διασπορά

Η διακύμανση μεταξύ ανεξάρτητων αποτελεσμάτων δοκιμασιών που λήφθηκαν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Το αντίθετο είναι η εγγύτητα ή συμφωνία μεταξύ αποτελεσμάτων της δοκιμασίας, αλλιώς πιστότητα.

Συστηματικό σφάλμα (bias)

Η διαφορά μεταξύ μιας αποδεκτής τιμής αναφοράς και της **μέσης τιμής** μεγάλου αριθμού αναλυτικών αποτελεσμάτων.

Ορθότητα

Η εγγύτητα της συμφωνίας μεταξύ της **μέσης τιμής**, που λαμβάνεται από μεγάλη σειρά **αποτελεσμάτων δοκιμασιών** και μιας αποδεκτής τιμής αναφοράς. Η ορθότητα κανονικά εκφράζεται σε όρους **συστηματικού σφάλματος**.

Εξιιώσεις

Μέση τιμή (\bar{x})

Το άθροισμα των μεμονωμένων αποτελεσμάτων (x_i), διαιρούμενο δια τον αριθμό (n) των αποτελεσμάτων:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (1)$$

Τυπική απόκλιση (s). Ένα μέτρο της διασποράς των μεμονωμένων αποτελεσμάτων (x_i) γύρω από τη **μέση τιμή (\bar{x})**:

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

d.f.= n-1

Συντελεστής διακύμανσης (CV). Η τυπική απόκλιση εκφρασμένη σε σχετικό ποσοστό της **μέσης τιμής**:

$$CV(\%) = \frac{100 \times s}{\bar{x}} \quad (3)$$

Τυπική απόκλιση από το εύρος (n=2). Υπολογίζεται για την εφαρμογή των διαγραμμάτων-R (το εύρος είναι η διαφορά μεταξύ δύο τιμών): για τιμές n από 3 μέχρι 5 βλέπε Κεφάλαιο 13, Πίνακα 4.

$$s = \frac{Range}{1,128} \quad (n = 2) \quad (4)$$

Δοκιμασία F (F-test)

(Βλέπε Κεφάλαιο 13, Πίνακας 3). Χρησιμοποιείται για να καθοριστεί εάν οι **τυπικές αποκλίσεις** δύο σειρών προσδιορισμών είναι σημαντικά διαφορετικές:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}, s_1 > s_2 \quad (5)$$

Όταν η υπολογιζόμενη τιμή-F είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη τιμή F του Πίνακα 3, οι δύο τυπικές αποκλίσεις είναι σημαντικά διαφορετικές.

Δοκιμασία t (t-test)

(βλέπε Κεφάλαιο 13, Πίνακας 2). Χρησιμοποιείται για να καθοριστεί εάν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ της μέσης τιμής (\bar{x}), για μια σειρά προσδιορισμών και της αποδεκτής τιμής αναφοράς (T).

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} \times \sqrt{n} \quad (6)$$

Εναλλακτικά, μεταξύ των μέσων τιμών (\bar{x}_1 και \bar{x}_2) των δύο διαφορετικών σειρών αναλύσεων:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_c} \times \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{(n_1 + n_2)}} \quad (7)$$

όπου s_c είναι η συνδυασμένη τυπική απόκλιση, (βλέπε σχέση 9). Όταν η υπολογιζόμενη τιμή-t είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη τιμή-t του Πίνακα 2, η διαφορά των δύο τιμών είναι στατιστικά σημαντική.

Συνδυασμένη μέση τιμή για πολλές σειρές αναλύσεων (\bar{x}_c)

Υπολογίζεται από τις μέσες τιμές κ σειρών αναλύσεων με $n_1+n_2+\dots=n_{\text{ολικό}}$ συνολικές παρατηρήσεις:

$$\bar{x}_c = \frac{n_1 \times \bar{x}_1 + n_2 \times \bar{x}_2 + \dots + n_k \times \bar{x}_k}{n_{\text{tot}}} \quad (8)$$

Συνδυασμένη τυπική απόκλιση για πολλές σειρές αναλύσεων (s_c)

Υπολογίζεται από τις τυπικές αποκλίσεις κ σειρών αναλύσεων με $n_1+n_2+\dots=n_{\text{ολικό}}$ συνολικές παρατηρήσεις:

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \times s_1^2 + (n_2 - 1) \times s_2^2 + \dots + (n_k - 1) \times s_k^2}{n_{\text{tot}} - k}} \quad (9)$$

d.f. = $n_{\text{ολικό}} - k$

Εάν το n είναι σχεδόν το ίδιο για διαφορετικές σειρές

$$s_c = \frac{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_k^2}{n_{\text{tot}}} \quad (9)$$

Όριο ανίχνευσης (LOD)

Κανονικά ορίζεται μεταξύ 3s και 5s. Η **τυπική απόκλιση (s)** είναι η τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

13. Πίνακες

Ο πρώτος πίνακας που παρουσιάζεται σε αυτό το τμήμα είναι ο Πίνακας 2, Στη σελίδα 5 βρίσκεται ο Πίνακας 1.

Πίνακας 2. Κρίσιμες τιμές *t* (δοκιμασία δύο άκρων)

Βαθμοί	Επίπεδο εμπιστοσύνης (%)				Βαθμοί	Επίπεδο εμπιστοσύνης (%)			
	Ελευθερίας	90	95	99		99.9	Ελευθερίας	90	95
1	6,31	12,7	63,7	637	21	1,72	2,08	2,83	3,82
2	2,92	4,30	9,92	31,6	22	1,72	2,07	2,82	3,79
3	2,35	3,18	5,84	12,9	23	1,71	2,07	2,81	3,77
4	2,13	2,78	4,60	8,61	24	1,71	2,06	2,80	3,75
5	2,01	2,57	4,03	6,86	25	1,71	2,06	2,79	3,73
6	1,94	2,45	3,71	5,96	26	1,71	2,06	2,78	3,71
7	1,89	2,36	3,50	5,41	27	1,70	2,05	2,77	3,69
8	1,86	2,31	3,36	5,04	28	1,70	2,05	2,76	3,67
9	1,83	2,26	3,25	4,78	29	1,70	2,05	2,76	3,66
10	1,81	2,23	3,17	4,59	30	1,70	2,04	2,75	3,65
11	1,80	2,20	3,11	4,44	35	1,69	2,03	2,72	3,59
12	1,78	2,18	3,05	4,32	40	1,68	2,02	2,70	3,55
13	1,77	2,16	3,01	4,22	45	1,68	2,01	2,69	3,52
14	1,76	2,14	2,98	4,14	50	1,68	2,01	2,68	3,50
15	1,75	2,13	2,95	4,07	55	1,67	2,00	2,67	3,48
16	1,75	2,12	2,92	4,02	60	1,67	2,00	2,66	3,46
17	1,74	2,11	2,90	3,97	80	1,67	1,99	2,64	3,42
18	1,73	2,10	2,88	3,92	100	1,66	1,98	2,63	3,39
19	1,73	2,09	2,86	3,88	120	1,66	1,98	2,62	3,37
20	1,72	2,09	2,85	3,85	∞	1,64	1,96	2,58	3,29

Πίνακας 3. Κρίσιμες τιμές F για επίπεδο εμπιστοσύνης 95 % (δοκιμασία δύο άκρων) για $d.f.$ 4 έως 120.

Τιμές για $F_{1-\alpha}(df_1, df_2)$, $\alpha = 0,025$														
df_1	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
df_2														
4	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,84	8,75	8,66	8,56	8,51	8,46	8,41	8,36	8,31
5	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,62	6,52	6,43	6,33	6,28	6,23	6,18	6,12	6,07
6	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,46	5,37	5,27	5,17	5,12	5,07	5,01	4,96	4,90
7	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,76	4,67	4,57	4,47	4,42	4,36	4,31	4,25	4,20
8	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73
10	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14
12	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79
15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,06	2,96	2,86	2,76	2,70	2,64	2,59	2,52	2,45
20	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,77	2,68	2,57	2,46	2,41	2,35	2,29	2,22	2,14
24	3,38	3,15	2,99	2,87	2,78	2,64	2,54	2,44	2,33	2,27	2,21	2,15	2,08	2,01
30	3,25	3,03	2,87	2,75	2,65	2,51	2,41	2,31	2,20	2,14	2,07	2,01	1,94	1,87
40	3,13	2,90	2,74	2,62	2,53	2,39	2,29	2,18	2,07	2,01	1,94	1,88	1,80	1,72
60	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,27	2,17	2,06	1,94	1,88	1,82	1,74	1,67	1,58
120	2,89	2,67	2,52	2,39	2,30	2,16	2,05	1,94	1,82	1,76	1,69	1,61	1,53	1,43

Πίνακας 4. Παράγοντες για την εκτίμηση της τυπικής απόκλισης με χρήση του μέσου εύρους και υπολογισμός της κεντρικής γραμμής και των ορίων προειδοποίησης και δράσης για την κατασκευή των διαγραμμάτων-R.

Αριθμός Επαναλήψεων	Τυπική απόκλιση s	Κεντρική γραμμή CL	Όριο προειδοποίησης WL	Όριο δράσης AL	¹ Μέσο εύρος $= \frac{\sum (Max - Min)}{n_{samples}}$
	Mean range ¹ / d_2	$d_2 \cdot s$	$D_{WL} \cdot s$	$D_2 \cdot s$	
2	Mean range/1,128	1,128 $\cdot s$	2,833 $\cdot s$	3,686 $\cdot s$	² Υπολογίζεται από:
3	Mean range/1,693	1,693 $\cdot s$	3,470 $\cdot s$	4,358 $\cdot s$	$D_{WL} = d_2 + \frac{2}{3}(D_2 - d_2)$
4	Mean range/2,059	2,059 $\cdot s$	3,818 $\cdot s$	4,698 $\cdot s$	Σχέση που αρχικά αναπτύχθηκε σε αυτό το εγχειρίδιο
5	Mean range/2,326	2,326 $\cdot s$	4,054 $\cdot s$	4,918 $\cdot s$	

Σχόλια

Όρια εμπιστοσύνης για τα όρια ελέγχου σε X και R διαγράμματα.

Το όριο δράσης ($\pm 3s$) για διαγράμματα- X είναι για κανονική κατανομή με όριο εμπιστοσύνης 99,73%. Χρησιμοποιώντας τη διάδοση της αβεβαιότητας το όριο δράσης για R -διαγράμματα σε διπλούς προσδιορισμούς, βασιζόμενο στο ίδιο όριο εμπιστοσύνης, θα είναι **4,25 ($\pm 3 \times \sqrt{2} = 4,25 \times s$)**. Παρόλα αυτά στο πρότυπο ISO 8258 για διαγράμματα ελέγχου [9] ο παράγοντας που δίνεται είναι 3,686. Χρησιμοποιώντας τον παράγοντα 3,686 το όριο εμπιστοσύνης για κανονική κατανομή θα είναι 99,1 % (προκύπτει από τη χρήση του στατιστικού πίνακα έναντι της κανονικής σωρευτικής κατανομής για $z \pm 3,686\sqrt{2}$).

Τα προειδοποιητικά χρησιμοποιούν το ίδιο επίπεδο εμπιστοσύνης (περίπου 95,5%) όπως και στα διαγράμματα- X .

Διαφορετικοί παράγοντες για υπολογισμό των ορίων ελέγχου

Εάν χρησιμοποιείται το μέσο εύρος για τον υπολογισμό των ορίων προειδοποίησης και δράσης έναντι της τυπικής απόκλισης, οι παράγοντες για δύο επαναλαμβανόμενες μετρήσεις θα είναι π.χ. 2,512 και 3,268 (2,883/1,128 και 3,686/1,128).

14. Παραδείγματα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται παραδείγματα διαφορετικών διαγραμμάτων ελέγχου από διαφορετικούς τομείς. Όλα τα παραδείγματα βασίζονται σε πραγματικά εργαστηριακά δεδομένα. Η ετήσια αναθεώρηση των ορίων ελέγχου περιγράφεται με λεπτομέρειες στο παράδειγμα 8.

Παράδειγμα 1

Προσδιορισμός Ni σε κράμα σιδήρου με φθορισμό ακτίνων X (XRF)

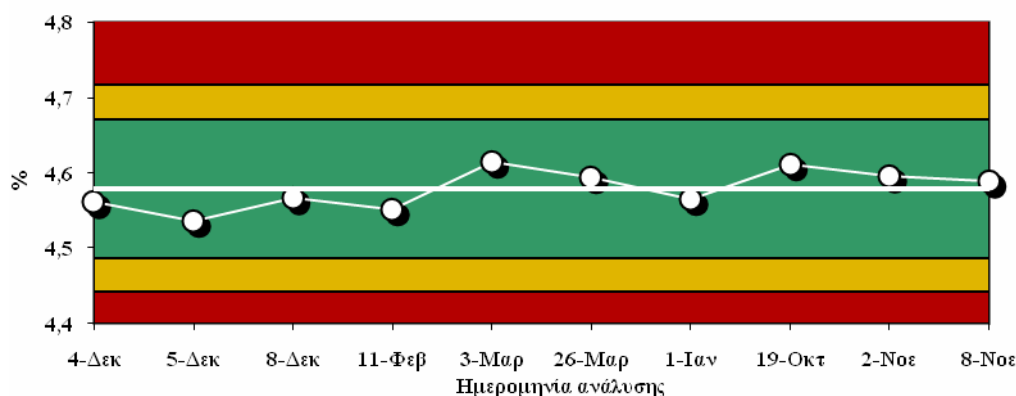
Τύπος δείγματος	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
Δείγμα ατσαλιού – Δείγμα ρουτίνας	Διάγραμμα-X	Target	Mean value

Υψηλή συγκέντρωση νικελίου. Η ετήσια μέση τιμή των δειγμάτων ελέγχου είναι 4,58% (abs)⁶ με τυπική απόκλιση 0,026 % (abs). Το δείγμα ελέγχου καλύπτει όλη τη διαδικασία μέτρησης. Οι απαιτήσεις στη διευρυμένη αβεβαιότητα μέτρησης⁷ (U) είναι 4 % (rel). Αυτό σημαίνει ότι η τυπική αβεβαιότητα u_c θα είναι 2 % (rel). Οι απαιτήσεις του s_{RW} μπορούν να οριστούν στο μισό ή στο 50% της τυπικής αβεβαιότητας⁸, έτσι λαμβάνεται μια εκτίμηση των απαιτήσεων από τη σχέση

$$s_{RW} = \frac{u_c}{2} = \frac{U}{4} = \frac{4\%(\text{rel})}{4} = 1\%(\text{rel}) \text{ or } 0,0458\%(\text{abs})$$

Από τις απαιτήσεις του s_{RW} υπολογίζονται τα όρια ελέγχου.

Διάγραμμα-X: Ni



$\bar{x} = 4,58\%(\text{abs})$
 $s_{\text{target}} = 0,0458\%(\text{abs})$
 CL: 4,58 % (abs)
 WL: $4,58 \pm 2 \times 0,0458 = 4,67$ και $4,49\%(\text{abs})$
 AL: $4,58 \pm 3 \times 0,0458 = 4,72$ και $4,44\%(\text{abs})$

⁶ Οι μονάδες μέτρησης της συγκέντρωσης του διαγράμματος-X είναι εκφρασμένες σε % βάρος νικελίου και η απαίτηση δίνεται σε σχετικό ποσοστό της τιμής του νικελίου (% rel).

⁷ Περισσότερες πληροφορίες για τη διευρυμένη και την τυπική αβεβαιότητα παρέχονται στον οδηγό της Eurachem/CITAC [6].

⁸ Λόγω του τρόπου με τον οποίο αθροίζονται οι τυπικές αποκλίσεις, αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα μια συνεισφορά 25 % στην τυπική αβεβαιότητα.

Παράδειγμα 2

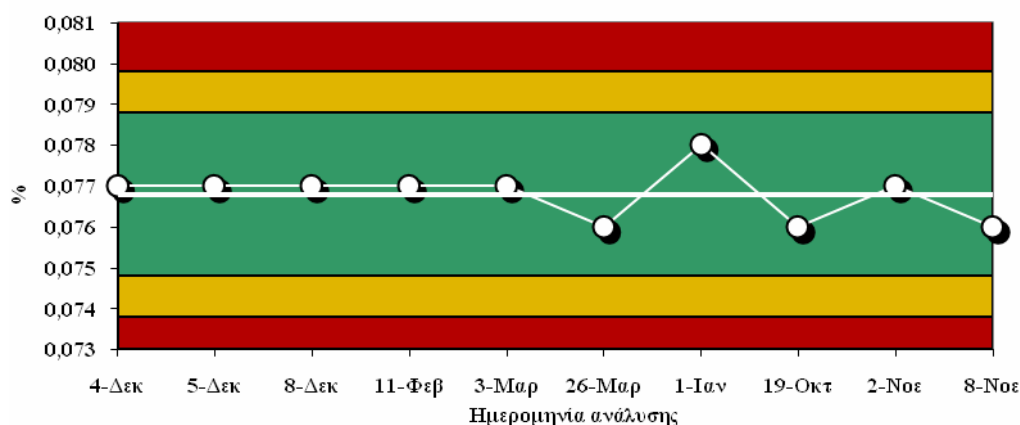
Προσδιορισμός κοβαλτίου (Co) σε κράμα σιδήρου με XRF

Τύπος δείγματος	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
Δείγμα ατσαλιού – Δείγμα ρουτίνας	Διάγραμμα-X	Target	Mean value

Χαμηλή συγκέντρωση κοβαλτίου. Η ετήσια μέση τιμή των τιμών ελέγχου είναι 0,0768 % (abs)⁹ με τυπική απόκλιση 0,00063 % (abs). Το δείγμα ελέγχου καλύπτει όλη τη διαδικασία μέτρησης.

Οι απαιτήσεις για το όριο ποσοτικοποίησης LOQ είναι 0,01 % (abs) και αυτό ορίζεται συνήθως από 6 ως 10 φορές την τυπική απόκλιση του λευκού ή ενός δείγματος με χαμηλή συγκέντρωση. Αυτό απαιτήσει 0,001 % (abs) ως τυπική απόκλιση και αυτή η τιμή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να οριστούν τα όρια ελέγχου. Από το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) τα υπολογιζόμενα όρια ελέγχου είναι:

Διάγραμμα - X: Co



$\bar{x} = 0,0768$ % (abs)
 $\sigma_{\text{target}} = 0,001$ % (abs)
CL: 0,0768 % (abs)
WL: $0,0768 \pm 2 \times 0,001 = 0,0788$ και $0,0748$ % (abs)
AL: $0,0768 \pm 3 \times 0,001 = 0,0798$ και $0,0738$ % (abs)

Σχόλιο

Η συγκέντρωση του δείγματος ελέγχου είναι 8 φορές το LOQ. Σε αυτή την περίπτωση αυτό αντικατοπτρίζει τη συγκέντρωση του ενδιαφέροντος και γι' αυτό θεωρείται κατάλληλη.

⁹ Βλέπε υποσημείωση 6 σελ.35.

Παράδειγμα 3

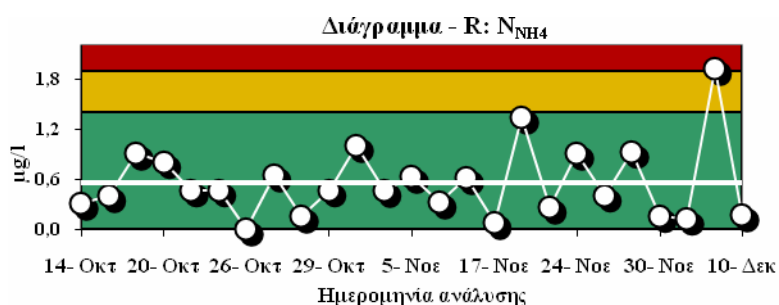
Προσδιορισμός N-NH₄ σε νερό με τη μέθοδο μπλε της ινδοφαινόλης.

Τύπος δείγματος	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
Πρότυπο διάλυμα	Διάγραμμα-X	Στατιστικά	Μέση τιμή
Πρότυπο διάλυμα	Διάγραμμα-R	Στατιστικά	Μέση τιμή εύρους

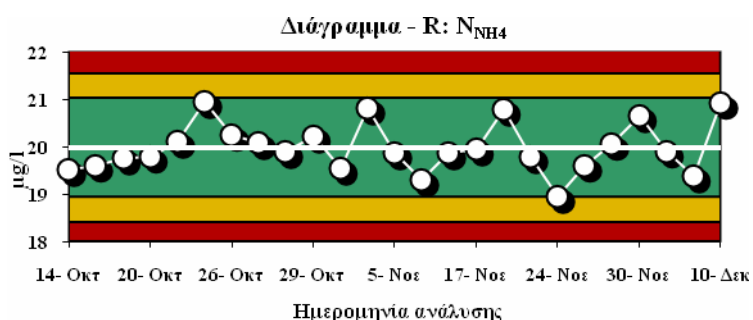
Χαμηλή συγκέντρωση (20 µg/L) σε συνθετικό διάλυμα. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα (NH₄)₂SO₄ για την παρασκευή των διαλυμάτων παρακαταθήκης συγκέντρωσης 100 mg/L, και από αυτό παρασκευάστηκε το δείγμα ελέγχου. Το διάλυμα παρακαταθήκης ήταν διαφορετικό από το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των προτύπων βαθμονόμησης (παρασκευάστηκε από διάλυμα NH₄Cl). Το δείγμα ελέγχου χρησιμοποιήθηκε για αναλύσεις υδάτων με εύρος συγκεντρώσεων 2 µg/L και 100 µg/L. Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε με διπλούς προσδιορισμούς.

Τα διαγράμματα-X και R κατασκευάστηκαν ως εξής:

- Η μέση τιμή των διπλών προσδιορισμών χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των διαγραμμάτων-X και η μέση τιμή όλων των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε ως η κεντρική γραμμή (CL). Η τυπική απόκλιση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των ορίων ελέγχου.
- Το εύρος τιμών των διπλών προσδιορισμών χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των διαγραμμάτων-R. Το μέσο εύρος χρησιμοποιήθηκε ως η κεντρική γραμμή (CL). Η τυπική απόκλιση (υπολογισμένη από το εύρος) χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των ορίων ελέγχου.



Μέσο εύρος = 0,559µg/L και
 $s = 0,559/1,128 = 0,496 \mu\text{g/L}$
 CL: 0,559 µg/L
 WL: $2,83 \times 0,496 = 1,40 \mu\text{g/L}$
 AL: $3,67 \times 0,496 = 1,82 \mu\text{g/L}$



$\bar{x} = 19,99 \mu\text{g/L}$ και
 $s = 0,521 \mu\text{g/L}$
 CL: 19,99 µg/L
 WL: $19,99 \pm 2 \times 0,521 = 19,99 \pm 1,04 \mu\text{g/l}$
 (18,95 & 21,03 µg/l)
 AL: $19,99 \pm 3 \times 0,521 = 19,99 \pm 1,56 \mu\text{g/l}$
 (18,43 & 21,55 µg/l)

Σχόλιο

Στο διάγραμμα-X η μέση τιμή ήταν ίδια με την υπολογισμένη συγκέντρωση 20 µg/L- καμία συστηματική επίδραση δεν υπήρξε κατά τη διάρκεια των αναλύσεων. Δεν υπήρχαν αποτελέσματα που υπερέβησαν τα όρια ελέγχου (Κεφάλαιο 9). Στο διάγραμμα-R υπήρξε μια τιμή ελέγχου που υπερέβη το όριο δράσης. Το δείγμα ελέγχου καθώς και το δείγμα δοκιμασίας αναλύθηκαν ξανά στις 10 Δεκεμβρίου με θετικό αποτέλεσμα. Η τιμή ελέγχου που βρέθηκε εκτός του ορίου δράσης πρέπει να απορριφθεί όταν αναθεωρηθεί το διάγραμμα-R (Κεφάλαια 9 και 10).

Παράδειγμα 4

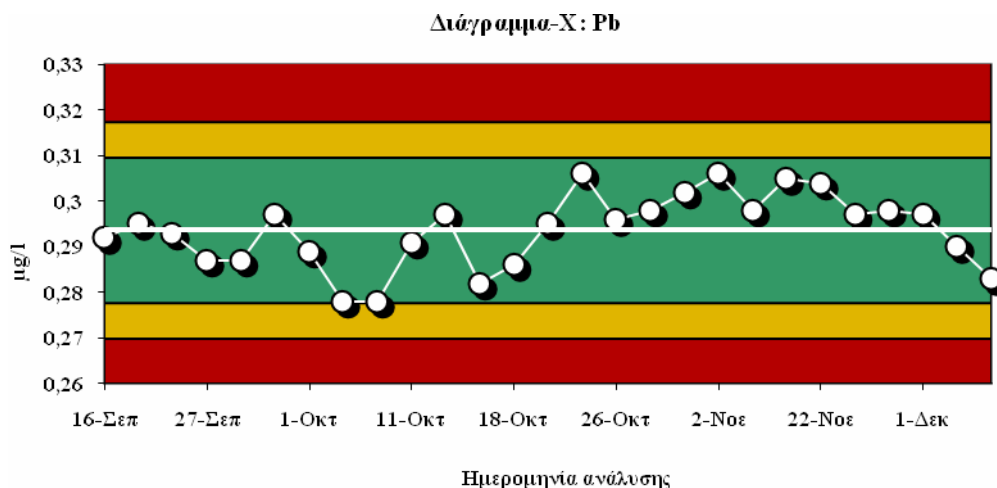
Καθορισμός Pb σε νερό με ICP-MS

Τύπος δείγματος	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
Ενδοεργαστηριακό δείγμα νερού (λίμνης)	Διάγραμμα-X	Στατιστικά	Μέση τιμή

Χαμηλή συγκέντρωση Pb (0,29 µg/L) σε ενδοεργαστηριακό υλικό. Το δείγμα ελέγχου παρασκευάστηκε από νερό λίμνης, για ανάλυση Pb χαμηλής περιεκτικότητας (<1 µg/L) σε ύδατα. Το δείγμα διατηρήθηκε με προσθήκη μικρής ποσότητας HNO₃. Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε μια φορά σε κάθε ανάλυση.

Το διάγραμμα-X κατασκευάστηκε ως εξής:

- Χρησιμοποιήθηκαν τα ξεχωριστά αποτελέσματα για το σχεδιασμό του διαγράμματος-X
- Χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή όλων των αποτελεσμάτων ως η κεντρική γραμμή (CL)
- Η τυπική απόκλιση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των ορίων ελέγχου



$$\bar{x} = 0,294 \text{ µg/L}$$

$$s = 0,008 \text{ µg/L}$$

$$CL: 0,294 \text{ µg/L}$$

$$WL: 0,294 \pm 2 \times 0,008 = 0,294 \pm 0,016 \text{ µg/L}$$

(0,278 µg/L και 0,310 µg/L)

$$AL: 0,294 \pm 3 \times 0,008 = 0,294 \pm 0,024 \text{ µg/L}$$

(0,270 µg/L και 0,318 µg/L)

Σχόλιο

Στο διάγραμμα-X οι τιμές ελέγχου ήταν μέσα στα επιτρεπτά όρια. Καμία συστηματική επίδραση δεν ανιχνεύθηκε στα αποτελέσματα.

Υπάρχουν 12 συνεχή αποτελέσματα πάνω από την κεντρική γραμμή. Αυτή η κατάσταση είναι εκτός στατιστικού ελέγχου, αλλά όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 9, τα αποτελέσματα κρίνονται αποδεκτά.

Παράδειγμα 5

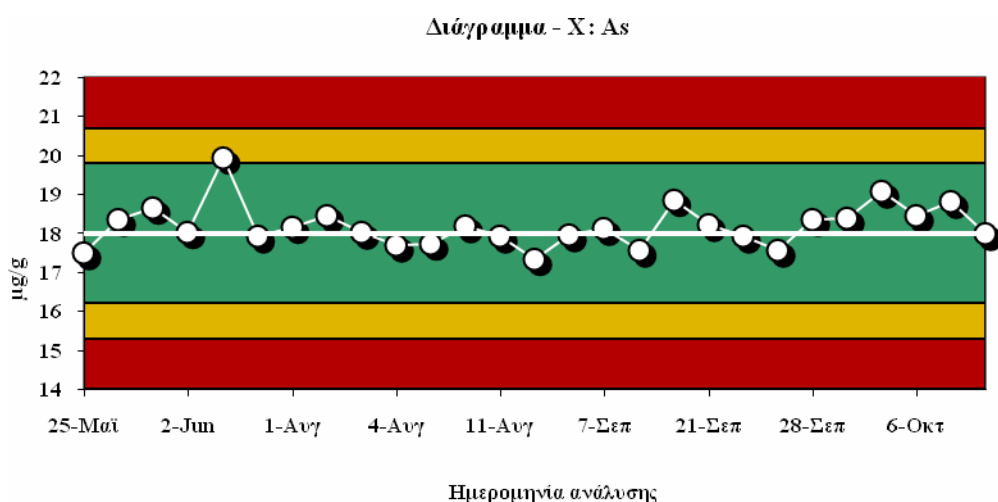
Προσδιορισμός As σε βιολογικά υλικά με ICP-MS

Τύπος δείγματος	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
CRM	Διάγραμμα-X	Στόχου	Πιστοποιημένη τιμή

Υψηλή συγκέντρωση As (18 µg/g) στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (Dogfish muscle NRC/DORM-2). Το δείγμα ελέγχου χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό As σε βιολογικό υλικό. Το δείγμα αναλύθηκε μια φορά σε κάθε σειρά μετρήσεων.

Το διάγραμμα-X κατασκευάστηκε ως εξής:

- Τα μεμονωμένα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό των διαγραμμάτων-X
- Η πιστοποιημένη τιμή χρησιμοποιήθηκε ως η κεντρική γραμμή (CL)
- Χρησιμοποιήθηκε η τυπική απόκλιση 'στόχος' 5% για τον υπολογισμό των ορίων ελέγχου



Πιστοποιημένη τιμή = 18,0 µg/g

$S_{\text{target}} = 0,05 \times 18,0 = 0,9 \text{ µg/g}$

CL: 18,0 µg/g

WL: $18,0 \pm 2 \times 0,9 = 18,0 \pm 1,8 \text{ µg/g}$
(16,2 µg/g and 19,9 µg/g)

AL: $18,0 \pm 3 \times 0,9 = 18,0 \pm 2,7 \text{ µg/g}$
(15,3 µg/g and 20,7 µg/g)

Σχόλιο

Στο διάγραμμα-X υπήρξε μια τιμή ελέγχου που υπερέβη τα προειδοποιητικά όρια, όμως η προηγούμενη τιμή και η επόμενη ήταν και οι δυο μέσα στα αποδεκτά όρια (Κεφάλαιο 9).

Παράδειγμα 6

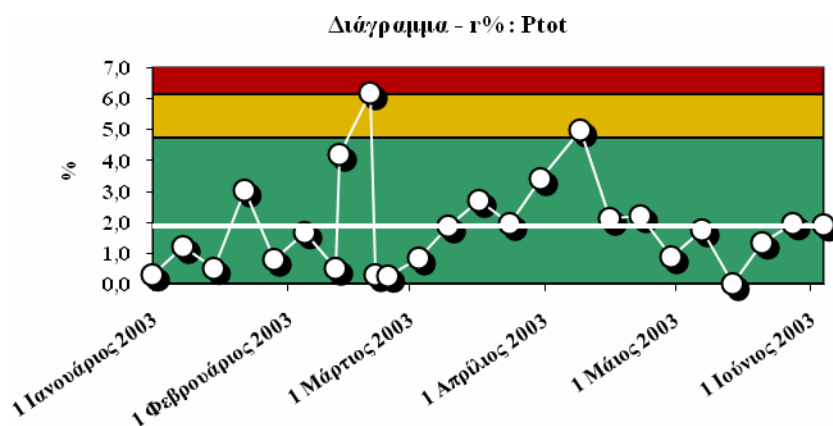
Προσδιορισμός ολικού P σε ύδατα χρησιμοποιώντας φασματοφωτομετρική μέθοδο

Τύπος δείγματος	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
Δείγματα ρουτίνας	Διάγραμμα-r%	Στατιστικά	Μέσο σχετικό εύρος

Δείγματα ρουτίνας (10-50 µg/L). Σύμφωνα με την επικύρωση της μεθόδου το όριο ανίχνευσης (3s) ήταν 2µg/L. Σε κάθε σειρά μετρήσεων αναλύθηκε ένα δείγμα δοκιμασίας με διπλό προσδιορισμό. Τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των διαγραμμάτων-r %.

Τα διαγράμματα-r% κατασκευάστηκαν ως εξής:

- Χρησιμοποιήθηκε η διαφορά των διπλών προσδιορισμών ως ποσοστό της μέσης τιμής για την κατασκευή
- Η μέση τιμή των τιμών r % χρησιμοποιήθηκε ως η κεντρική γραμμή (CL)
- Η τυπική απόκλιση των τιμών r % τιμών χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των ορίων ελέγχου.



$$\bar{x} \% = 1,88 \%$$

$$s = 1,88/1,128 = 1,67 \%$$

$$CL = 1,88 \%$$

$$WL = 2,83 \times 1,67 \% = 4,73 \%$$

$$AL = 3,67 \times 1,67 \% = 6,13 \%$$

Σχόλιο

Στο διάγραμμα- r % δυο τιμές ελέγχου (σειρές 9 και 17) υπερέβησαν το όριο ελέγχου. Στη σειρά 17 το όριο προειδοποίησης ξεπεράστηκε ενώ στη σειρά 9 ξεπεράστηκε το όριο δράσης. Στη σειρά 9 η επαναληψιμότητα ήταν εκτός ελέγχου (Κεφάλαιο 9) και αφού αντιμετωπίστηκε το πρόβλημα αυτό το δείγμα και το δείγμα δοκιμασίας αναλύθηκαν ξανά (σειρά 10).

Παράδειγμα 7

Προσδιορισμός b-HCH (b- hexachlorocyclohexanone) σε βιολογικά υλικά με αέρια χρωματογραφία

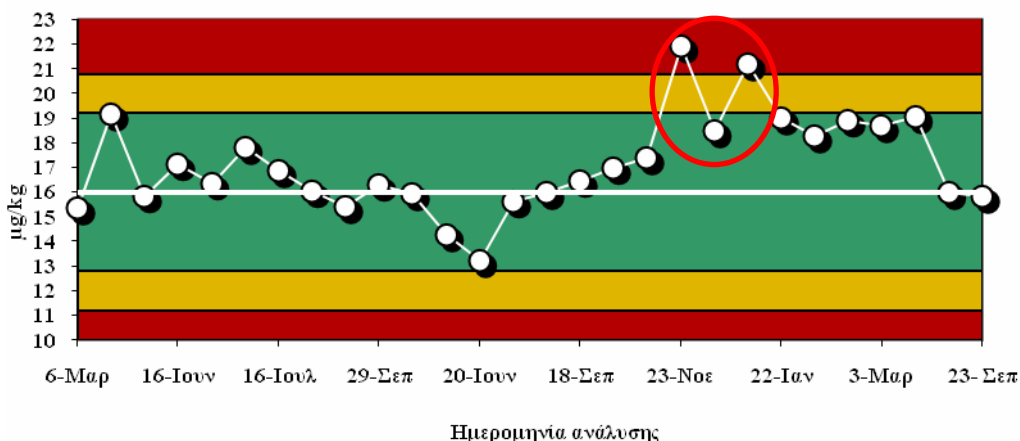
Τύπος δείγματος	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
CRM	Διάγραμμα-X	Στόχου	Τιμή αναφοράς

Cod liver oil BCR/598 με b-HCH (16 µg/kg). Χρησιμοποιήθηκε το δείγμα ελέγχου για την ανάλυση του b-HCH σε βιολογικά υλικά. Το δείγμα αναλύθηκε μια φορά σε κάθε σειρά μετρήσεων.

Το διάγραμμα-X δημιουργήθηκε ως εξής:

- Τα μεμονωμένα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό των διαγραμμάτων-X.
- Η πιστοποιημένη τιμή χρησιμοποιήθηκε ως η κεντρική γραμμή (CL)
- Η επιθυμητή τυπική απόκλιση 15% χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των ορίων ελέγχου

Διάγραμμα - X: b-HCH



Πιστοποιημένη τιμή = 16,0 µg/kg
 $S_{\text{target}} = 0,15 \times 16,0 = 2,4 \text{ µg/kg}$
CL: 16,0 µg/kg
WL: $16,0 \pm 2 \times 2,4 = 16,0 \pm 4,8 \text{ µg/kg}$
(11,2 µg/L και 20,8 µg/kg)
AL: $16,0 \pm 3 \times 2,4 = 16,0 \pm 7,2 \text{ µg/kg}$
(8,8 µg/L και 23,2 µg/kg)

Σχόλιο

Μια τάση ήταν ανιχνεύσιμη στα εξής αποτελέσματα: από τις 11 Σεπτεμβρίου τα αποτελέσματα ήταν πάνω από την κεντρική γραμμή και μια φορά δυο από τις τρεις τιμές ελέγχου ήταν πάνω από το όριο προειδοποίησης. Εκείνη την περίοδο (1^η Ιανουαρίου) οι αναλύσεις ήταν εκτός ελέγχου.

Παράδειγμα 8

Προσδιορισμός Cu σε ύδατα με ICP-OES

Τύπος δείγματος	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
Ενδοεργαστηριακό συνθετικό πρότυπο δείγμα	Διαγράμματα- X και R	Στατιστικά	Μέση τιμή

Ενδοεργαστηριακό συνθετικό πρότυπο ($1,00 \pm 0,02$ mg/L). Το δείγμα ελέγχου παρασκευάστηκε από εμπορικό πρότυπο. Το δείγμα διατηρήθηκε χρησιμοποιώντας δ/μα HNO_3 . Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε δυο φορές σε κάθε σειρά αναλύσεων.

Τα διαγράμματα-X και -R κατασκευάστηκαν για πρώτη φορά το 2003. Τα προκαταρκτικά όρια ελέγχου και η κεντρική γραμμή υπολογίστηκαν από τις 60 πρώτες σειρές αναλύσεων.

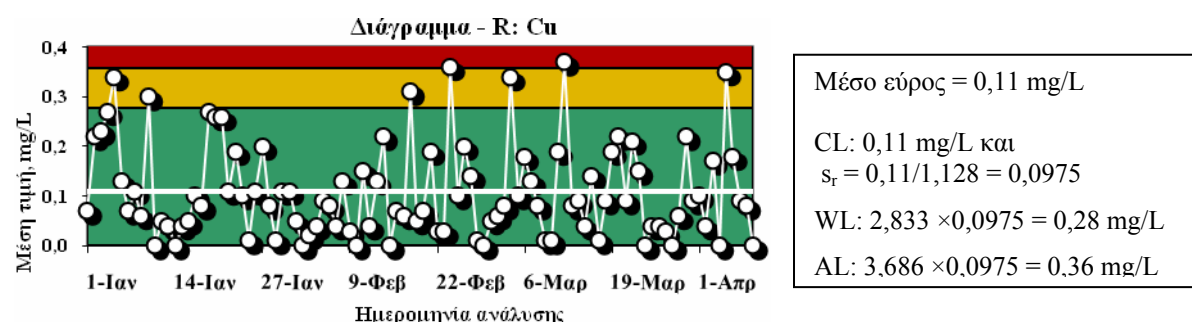
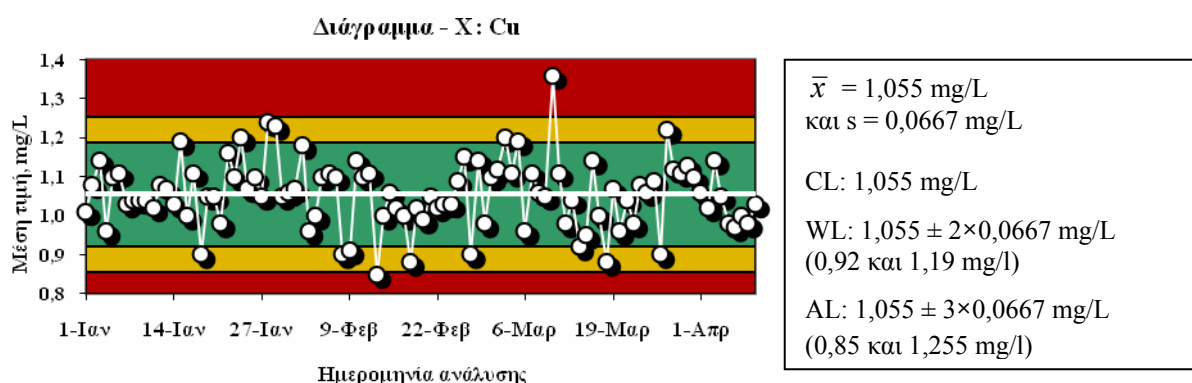
Διαγράμματα-X:

- Χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή των αποτελεσμάτων του δείγματος ελέγχου σε κάθε σειρά αναλύσεων.
- Η μέση τιμή χρησιμοποιήθηκε ως η κεντρική γραμμή (CL).
- Η τυπική απόκλιση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των ορίων ελέγχου.

Διαγράμματα-R:

- Το εύρος των διπλών προσδιορισμών (υψηλότερη τιμή μείον τη χαμηλότερη τιμή) χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή του διαγράμματος.
- Το μέσο εύρος για τις ίδιες 60 σειρές αναλύσεων, που χρησιμοποιήθηκαν για την κατάγγραφή του διαγράμματος-X, χρησιμοποιήθηκε ως η κεντρική γραμμή (CL).
- Η τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας (s_r) η οποία υπολογίστηκε από το μέσο εύρος, χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστούν τα όρια ελέγχου πολλαπλασιάζοντας με τους συντελεστές D_{WL} και D_2 (Κεφάλαιο 13, Πίνακας 4).

Τα διαγράμματα ελέγχου εδραιώθηκαν και οι αναλύσεις συνεχίστηκαν.



Αναθεώρηση δεδομένων

Όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 9 στο παράδειγμα μελετώνται τα 60 τελευταία δεδομένα. Αυτά είναι τα δεδομένα που καταγράφηκαν από τις 9 Φεβρουαρίου του 2004.

Αριθμούνται οι τιμές ελέγχου που ήταν εκτός των ορίων προειδοποίησης από τις 9 Φεβρουαρίου (η κάθετη γραμμή στο διάγραμμα-X). Στο διάγραμμα-X υπάρχουν τρεις περιπτώσεις, όπου το ανώτατο όριο προειδοποίησης έχει ξεπεραστεί και μια από αυτές μάλιστα έχει ξεπεράσει και τα όρια δράσης. Επίσης, επτά περιπτώσεις ήταν ξεκάθαρα κάτω από το κατώτερο όριο προειδοποίησης. Συνολικά υπάρχουν 10 περιπτώσεις όπου ξεπεράστηκαν τα προειδοποιητικά όρια. Υπάρχει συνεπώς λόγος για να αλλαχθούν τα προκαταρκτικά όρια ελέγχου. Στα διαγράμματα-R υπάρχουν πέντε περιπτώσεις εκτός των προειδοποιητικών ορίων. Αυτές είναι λιγότερες από τις απαιτούμενες, περισσότερες από 6 φορές, αλλά θα επανεξεταστούν τα όρια και στα δυο διαγράμματα ελέγχου.

Η τιμή ελέγχου στο διάγραμμα-X στις 11 Μαρτίου ήταν εκτός του ανώτατου ορίου δράσης. Εκείνη τη μέρα τα αποτελέσματα των αναλύσεων ρουτίνας απορρίφθηκαν και τα δείγματα ρουτίνας αναλύθηκαν ξανά αργότερα. Αυτή η τιμή ελέγχου θεωρείται ως έκτροπη, γιατί διαφέρει από την κεντρική γραμμή περισσότερες από 4 τυπικές αποκλίσεις, βλέπε Κεφάλαιο 10. Έτσι το σημείο αυτό εξαιρέθηκε απ' όλη τη στατιστική ανάλυση των δεδομένων.

Υπολογίζονται η νέα μέση τιμή και τυπική απόκλιση από τα τελευταία 59 σημεία του διαγράμματος-X (μόνο 59 αφού η έκτροπη τιμή απορρίφθηκε) και ένα νέο μέσο εύρος για τα τελευταία 60 σημεία στο διάγραμμα-R.

Νέα \bar{x} = 1,041 mg/L και νέα s = 0,0834 mg/L	Νέο R = 0,108 mg/L
--	--------------------

Διάγραμμα-X

Συγκρίνεται η νέα τυπική απόκλιση με την αρχική τυπική απόκλιση χρησιμοποιώντας τη δοκιμασία-F:

$$\frac{s_{\text{τελικό}}^2}{s_{\text{αρχικό}}^2} = \frac{0,0834^2}{0,0667^2} = 1,563$$

Οι τιμές s έχουν 59 και 58 βαθμούς ελευθερίας αφού βασίζονται σε 60 και 59 σημεία δεδομένων.

Στο Κεφάλαιο 13, στον Πίνακα 3 δε υπάρχουν 58 ή 59 βαθμοί ελευθερίας, αλλά υπάρχει η τιμή για 60 d.f. Εφ' όσον η διαφορά μεταξύ των τιμών, για 40 και 60 βαθμούς ελευθερίας είναι μικρή, συνάγεται ότι δεν υπάρχει πρόβλημα να χρησιμοποιηθούν οι συγκεκριμένοι βαθμοί ελευθερίας. Χρησιμοποιώντας 60 βαθμούς ελευθερίας για d.f₁ (νέο s) και d.f₂ (αρχικό s) βρίσκεται η κρίσιμη τιμή για το F ίση με 1,67. Αυτή είναι μεγαλύτερη από την υπολογιζόμενη τιμή για το F (1,563) κι έτσι το νέο s δεν είναι σημαντικά μεγαλύτερο από την αρχική τιμή του s . Όμως αυτή η τιμή F είναι κοντά στην κρίσιμη τιμή, όπως θα αναμενόταν από τον αριθμό των περιπτώσεων που ξεπεράστηκαν τα προειδοποιητικά όρια (10 φορές με 60 σημεία δεδομένων). Αφού δεν υπήρξε σημαντική αλλαγή προτείνεται ο υπολογισμός των ορίων ελέγχου βασισμένοι σε όλα τα δεδομένα. Είναι πάντα καλή πρακτική να υπάρχουν καλά καθορισμένα όρια ελέγχου βασισμένα σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, αν είναι δυνατόν πάνω από 1 χρόνο.

Ακολουθεί η εξέταση της κεντρικής γραμμής αν έχει μεταβληθεί σημαντικά. Χρησιμοποιείται δοκιμασία Student. Η εξίσωση στο Κεφάλαιο 12 είναι:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_c} \times \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{(n_1 + n_2)}}$$

Η εξίσωση χρησιμοποιεί την s_c , που είναι η συνδυασμένη τυπική απόκλιση για δυο σειρές δεδομένων δίνοντας την αρχική και τη νέα μέση τιμή. Η εξίσωση για τον υπολογισμό του s_c δίνεται στο Κεφάλαιο 12:

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \times s_1^2 + (n_2 - 1) \times s_2^2 + \dots + (n_k - 1) \times s_k^2}{n_{\text{tot}} - k}}$$

$$= \frac{(60 - 1)0,0667^2 + (59 - 1)0,0834^2}{(60 + 59 - 2)} = 0,07545 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Αφού το νέο s_c είναι βασισμένο σε δυο σειρές δεδομένων έχει $59+58=117$ βαθμούς ελευθερίας.

$$t = \frac{|1,055 - 1,041|}{0,07545} \times \sqrt{\frac{60 \times 59}{(60 + 59)}} = 1,012$$

Στο Κεφάλαιο 13, στον Πίνακα 2 υπάρχει η κρίσιμη τιμή για τη δοκιμασία-t σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Η κρίσιμη τιμή είναι η ίδια για 100 και 120 βαθμούς ελευθερίας και έτσι χρησιμοποιείται και για τους 117 βαθμούς ελευθερίας: 1,98. Η υπολογιζόμενη τιμή-t στη είναι μικρή αν συγκριθεί με την κρίσιμη τιμή και έτσι δεν υπάρχει καμία σημαντική διαφορά μεταξύ της κεντρικής γραμμής (αρχική μέση τιμή) και της μέσης τιμής από τα 60 τελευταία σημεία δεδομένων.

Αρχικό προκαταρκτικό Διάγραμμα-X	Νέο Διάγραμμα-X-Chart βασισμένο σε μεγαλύτερη χρονική περίοδο
$\bar{x} = 1,055 \text{ mg/L}$ και $s = 0,0667 \text{ mg/L}$	$\bar{x} = 1,048 \text{ mg/l}$ και $s = 0,0822 \text{ mg/l}$
CL: 1,055 mg/L	CL: 1,048 mg/L
WL: $1,055 \pm 2 \times 0,0667 \text{ mg/L}$ (0,92 και 1,19 mg/L)	WL: $1,048 \pm 2 \times 0,0822 \text{ mg/L}$ (0,884 και 1,212 mg/L)
AL: $1,055 \pm 3 \times 0,0667 \text{ mg/L}$ (0,85 και 1,255 mg/L)	AL: $1,048 \pm 3 \times 0,0822 \text{ mg/L}$ (0,801 και 1,295 mg/L)

Διάγραμμα-R

Στο διάγραμμα-R η κεντρική γραμμή είναι ίση με το μέσο εύρος των αρχικών δεδομένων. Το μέσο εύρος είναι ανάλογο με την τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας (βλέπε εξίσωση 4 στο Κεφάλαιο 12). Έτσι μπορούν να συγκριθούν οι τυπικές αποκλίσεις της επαναληψιμότητας, συγκρίνοντας τα μέσα εύρη. Με χρήση της δοκιμασίας-F θα ισχύει:

$$F = \frac{r_{\text{αρχικό}}^2}{r_{\text{τελικό}}^2} = \frac{0,11^2}{0,108^2} = 1,037$$

Η κρίσιμη τιμή για το F από τον Πίνακα 3 στο Κεφάλαιο 13 είναι 1,67. Αυτή είναι μεγαλύτερη από την υπολογιζόμενη τιμή F και έτσι η τυπική απόκλιση της επαναληψιμότητας και το μέσο εύρος δεν έχουν μεταβληθεί σημαντικά κι έτσι προτείνεται ο υπολογισμός των ορίων ελέγχου χρησιμοποιώντας όλα τα δεδομένα. Ο νέος υπολογισμός έδωσε το ίδιο μέσο εύρος έτσι δεν απαιτείται κάποια αλλαγή στο διάγραμμα-R.

Συμπεράσματα

Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η διασπορά και το συστηματικό σφάλμα των αναλύσεων δεν έχει αλλάξει σημαντικά. Έγινε χρήση περισσότερων δεδομένων για να υπολογιστούν νέα, περισσότερο αξιόπιστα όρια ελέγχου βασισμένοι σε όλα τα δεδομένα. *Εντούτοις υπάρχει ένα 5% συστηματικό σφάλμα σε σύγκριση με την αναμενόμενη τιμή του*

δείγματος ελέγχου (πρότυπο διάλυμα σε υψηλό επίπεδο ($1,00 \pm 0,02 \text{ mg/L}$)) και προτείνεται η επανεξέταση αυτού και η τροποποίηση της διαδικασίας για να μειωθεί το συστηματικό σφάλμα.
Παράδειγμα 9

Προσδιορισμός Zn σε υπεροξείδιο του υδρογόνου με ICP-OES- λευκά δείγματα

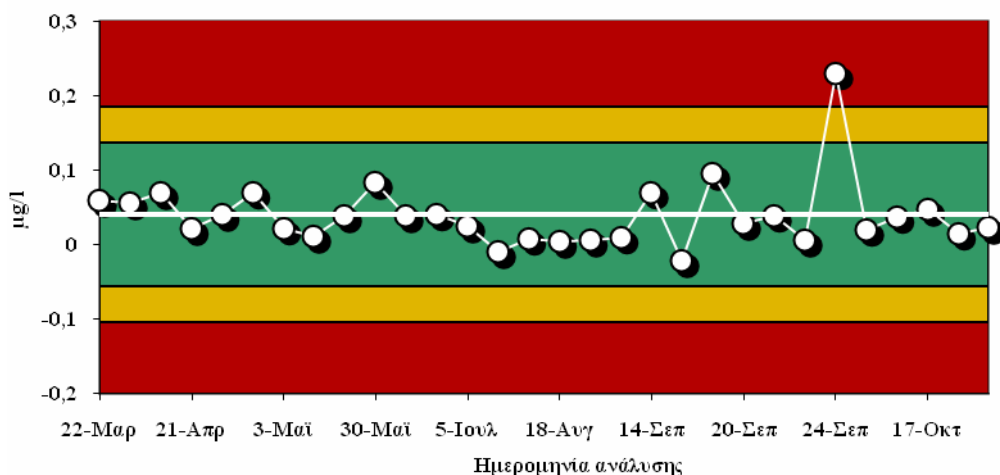
Τύπος δείγματος	Διάγραμμα ελέγχου	Όρια ελέγχου	Κεντρική γραμμή
Λευκό δείγμα	Διάγραμμα - X	Στατιστικά	Μέση τιμή

Λευκά δείγματα υπερκάθαρου νερού. Ο λευκός προσδιορισμός έγινε για έλεγχο μόλυνσεων. Στη διαδικασία εξατμίζονται 50 mL H₂O, προστίθενται 0,5 mL οξέος και αραιώνονται σε τελικό όγκο 5 mL.

Διάγραμμα-X

- Η μέση τιμή των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε ως η κεντρική γραμμή (CL). Η τυπική απόκλιση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των ορίων ελέγχου.

Διάγραμμα - X: Zn σε λευκά δείγματα



$\bar{x}=0,039 \text{ mg/L}$	$s=0,045 \text{ mg/L}$
CL:0,039 mg/L	
WL: $0,039+2 \times 0,045=0,129 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ και $-0,051 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	
AL: $0,039+3 \times 0,045=0,174 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ και $-0,096 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	

Σχόλιο

Υπήρχε ένα αποτέλεσμα (24 Σεπτεμβρίου) που ξεπέρασε τα όρια δράσης.

15. Βιβλιογραφία

1. V. B. Jensen, K. Haapala, H. Hovind & Ö. Lindgren. *Handbook of internal quality control in water laboratories*. Copenhagen: Water Quality Institute, 1984 (in Danish).
2. H. Hovind: *Internal Quality Control. Handbook for Water Analysis Laboratories*. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, 1986 (in Norwegian).
3. ISO / IEC 17025:2005 – *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, Geneva: International Organization for Standardization; 2005.
4. E. Hund, D. Luc Massart, J. Smeyers-Verbeke. *Operational definition of uncertainty*, TRAC 2001; 20(8):394-406.
5. B. Magnusson, T. Naykki, H. Hovind, M. Krysell. *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty*. NORDTEST report TR 537 (project 1589-02) 2003. Internetversion 2003. Can be obtained from www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm under link Rapport: accessed 2007-03-25.
6. Eurachem/CITAC Working Group. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. EURACHEM/CITAC Guide, 2nd Internet edition 2000. www.eurachem.org, accessed 2007-03-25.
7. A. J. Duncan. *Quality control and industrial statistics*. 5th Edition. Homewood. Illinois: Richard D. Irwin, 1986.
8. R. V. Cheeseman & A. L. Wilson (revised by M. J. Gardner). *A manual on analytical quality control for the Water Industry*. Swindon (UK): Water Research Centre; 1989, Publication NS30.
9. ISO 8258. *Shewhart Control Charts*. Geneva: International Organization for Standardization; 1991.
10. ISO/CD 13530:2005. *Water quality Guide to analytical quality control for water analysis*. Geneva: International Organization for Standardization; 2005.
11. R. Caulcutt & R. Boddy. *Statistics for analytical chemists*. New York/London: Chapman & Hall, 1983.
12. W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert: Funk W. *Quality assurance in analytical chemistry. Applications in Environmental, Food and Materials Analysis, Biotechnology and Medical Engineering*. 2nd revised Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
13. ISO Guide 99 (2007) International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms VIM 3rd edition, ISO, Geneva