




Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o.
ul. Powstańców 13
41-300 Dąbrowa Górnicza
www.dabrowskie-wodociagi.pl

PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER”

Analizy Fizykochemiczne Ścieków

Wydanie 05 (zastępuje wyd.04 z dnia 31.08.2015)
Data wydania 09.02.2017

**Opracował: Koordynator Programu
mgr inż. Katarzyna Skorek**

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

1. Wprowadzenie

Wobec ciągle rosnącego zapotrzebowania klientów i innych stron na niezależne dowody kompetencji laboratoriów, badania biegłości (PT) nabierają szczególnego znaczenia. Akredytacja laboratorium nie może bowiem sama zagwarantować, że procedury badawcze stosowane przez laboratorium dają dokładne wyniki. Tylko zewnętrzne sprawdzenie, wykonywane w ramach badania biegłości, może potwierdzić, że wyniki są dokładne (poprawne i precyzyjne). Dlatego badania PT są dla laboratorium – obok stosowania zwalidowanych metod oraz wewnętrznego sterowania jakością – podstawowym środkiem zapewnienia jakości.

Ten przewodnik dostarcza kompleksową informację, dotyczącą Programu badania biegłości „WASTER”, która umożliwi zrozumienie jak zorganizowany jest i w jaki sposób funkcjonuje ten Program.

Przewodnik jest przeznaczony głównie dla dotychczasowych i potencjalnych uczestników Programu „WASTER”, ale także dla klientów laboratoriów uczestniczących w Programie, organów stanowiących lub udzielających uznania i innych stron, które z różnych względów są zainteresowane badaniami biegłości.

2. Tożsamość i kompetencje organizatora Programu „WASTER”

Organizatorem programu są Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o.o., 41-300 Dąbrowa Górnicza, ul. Powstańców 13.


Organizator posiada Laboratorium Analityczne, akredytowane przez PCA (nr AB 709). W zakresie akredytacji laboratorium mieszczą się oznaczenia wszystkich analitów objętych Programem.

Metody i wyposażenie stosowane do oceny homogeniczności i stabilności próbek do badania biegłości, są właściwie zwalidowane i nadzorowane.

Organizator posiada dostęp do specjalistycznej wiedzy analitycznej i statystycznej poprzez współpracę koordynatora programu z Zespołem Doradczym ds. Analitycznych i Statystycznych, który tworzą:

dr inż. Zbigniew Żurek – CERTIQ

dr David Coolens – NMI (Holandia)

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

Koordynatorem Programu jest mgr inż. Katarzyna Skorek, Kierownik Laboratorium Analitycznego Dąbrowskich Wodociągów (tel. 32 63 95 120, e-mail laboratorium@dabrowskie-wodociagi.pl).

3. Uczestnictwo w Programie „WASTER”

Program jest adresowany do laboratoriów analitycznych, które w swojej praktyce wykonują badania fizykochemiczne ścieków. Dostęp do Programu jest otwarty dla każdego laboratorium, które chce w nim uczestniczyć. Minimalna (w rundzie Programu) liczba uczestników / analiz, wynosi osiem. Gdy liczba ta jest mniejsza niż osiem, Koordynator Programu we współpracy z Zespołem Doradczym wprowadza do rutynowego postępowania statystycznego zmiany niezbędne do wykonania wiarygodnej oceny biegłości laboratoriów.

Koordynator rezerwuje sobie prawo do odwołania rundy w przypadku gdy dla większości analizów liczba uczestników / analiz nie umożliwi wyznaczenia wskaźników biegłości.

4. Zakres analityczny Programu „WASTER”


Program obejmuje oznaczanie następujących analizów w ściekach: siarczany, zawiesiny, azot amonowy, ChZT_{Cr} , BZT_5 , fosfor ogólny, chlorki oraz azot Kjeldahla.

5. Zakres stężeń analizów

Przewidywane zakresy stężeń poszczególnych analizów w próbkach PT są podane w Ogólnej Informacji o Programie Badania Biegłości „WASTER”, (publikowanej na www.dabrowskie-wodociagi.pl). Umożliwia to laboratorium ocenę adekwatności próbek PT do własnych potrzeb badawczych. Sporadycznie, rzeczywiste stężenia analizów mogą nieznacznie różnić się od podanych zakresów.

6. Ramy czasowe Programu „WASTER”

Program jest realizowany w sposób ciągły z częstością dwie rundy w każdym roku (marzec, wrzesień). Roczny harmonogram Programu obejmujący dla każdej rundy daty: zgłoszenia do Programu, dystrybucji próbek, rozpoczęcia analiz, przekazania wyników analiz do Koordynatora, dostarczenia raportu do uczestników, jest podany na www.dabrowskie-wodociagi.pl.

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

7. Projekt eksperymentalny Programu „WASTER”

Projekt eksperymentalny Programu jest oparty na koncepcji Youdena [1, 2], która polega na badaniu przez każde laboratorium dwóch próbek (A i B) tego samego ścieku tworzących tzw. parę Youdena i zakłada, że w pojedynczym laboratorium:

- precyzja powtarzalności jest taka sama na dwóch bliskich poziomach stężenia wielkości mierzonej
- błąd systematyczny jest taki sam (co do wielkości i znaku) dla próbki A i próbki B


Próbki A i B mogą być identyczne i wówczas stanowią parę Youdena zgodną lub bardzo zbliżone (ta sama matryca, nieznacznie różny poziom stężenia badanych analitów) i wówczas stanowią parę Youdena rozszczepioną.

Każde laboratorium wykonuje pojedyncze oznaczenie każdej z dwóch próbek i przekazuje do Koordynatora dwa wyniki analiz. Pary wyników są traktowane w tym projekcie jako zmienne dwuwymiarowe, podlegające rozkładowi zbliżonemu (w kategoriach symetrii) do dwuwymiarowego rozkładu normalnego i są nanoszone na diagram Youdena. W ten sposób każde laboratorium jest reprezentowane na diagramie przez pojedynczy punkt. Na podstawie lokalizacji punktu na diagramie Youdena można szybko stwierdzić, czy odchylenie wyników laboratorium od wartości przypisanych jest spowodowane błędem systematycznym czy też błędem przypadkowym. Ponieważ źródła błędów systematycznych są inne niż błędów przypadkowych, informacja o rodzaju błędu znacznie ułatwia przeprowadzenie skutecznych działań korygujących, niezbędnych w przypadku niezadowolającej biegłości laboratorium.

8. Cele Programu „WASTER”

Cele Programu są następujące:

- ocenić zdolność analityczną laboratoriów do kompetentnego wykonywania oznaczeń analitów objętych programem
- dać laboratoriom możliwość porównania swoich wyników rzeczywistych (a nie tylko wskaźników biegłości) z wynikami innych laboratoriów
- sprawdzić dokładność (poprawność i precyzję) wyników analiz wykonanych przez laboratoria
- zdiagnozować rodzaj i oszacować wielkość błędów analitycznych, którymi są obciążone wyniki laboratoriów, a tym samym ułatwić laboratoriom identyfikację źródłowych przyczyn tych błędów

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

- dać laboratoriom sposobność do ulepszania funkcjonowania metod analitycznych i do doskonalenia umiejętności personelu
- dostarczyć laboratoriom dane umożliwiające weryfikację oszacowanej niepewności pomiaru dla metod analitycznych

9. Zgodność Programu „WASTER” z wymaganiami normy PN-EN ISO/IE 17043:2011

Program jest zaprojektowany i realizowany zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011 „Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości”. Plan Programu i sposób w jaki poszczególne wymagania normy są spełnione w Programie, przedstawia Ogólna Informacja o Programie Badania Biegłości „WASTER”.

W zakresie wybranych aspektów statystycznych, dotyczących między innymi: badania homogeniczności i stabilności próbek PT, wyznaczania statystyk biegłości czy też analizy statystycznej wyników, Program spełnia wymagania i stosuje zalecenia dokumentów [3, 4, 5].

10. Próbkki do badania biegłości

10.1 Przygotowanie próbek

Obiektem stosowanym w Programie badania biegłości „WASTER” jest ściek surowy z naturalną matrycą, pobrany z miejsca jego rzeczywistego występowania.

Pary próbek (A, B) są przygotowywane przez Laboratorium Analityczne organizatora. Gdy próbki w parze mają mieć nieznacznie różny poziom stężenia badanych analitów, duża objętość ścieku jest rozdzielana na dwie części do dwóch naczyń (A i B) i ściek w naczyniu B jest nieznacznie rozcieńczany wodą dejonizowaną. Z obydwu naczyń – po ujednorodnieniu ścieku poprzez wymieszanie – pobierane są próbki o objętości 2l każda, do opakowań jednostkowych (butelki), oznakowanych odpowiednio A i B, po czym butelki są szczelnie zamykane.

Przygotowywane są pary próbek przeznaczone dla uczestników (łącznie z parami rezerwowymi) oraz do badania homogeniczności i stabilności. Szczegóły dotyczące przygotowania i liczby próbek są przedstawiane każdorazowo w raporcie z badania biegłości.



10.2 Ocena homogeniczności próbek

Aby zapewnić, że wszyscy uczestnicy otrzymają takie same pary próbek (A i B), wykonywane jest badanie homogeniczności, dla trzech analitów indykatorywnych: zawsze BZT₅ i ChZT_{Cr} oraz alternatywnie fosfor ogólny lub zawiesiny.

Badanie homogeniczności przeprowadza Laboratorium Analityczne organizatora, według procedury statystycznej, zalecanej w IUPAC Harmonized Protocol:2006. Liczba próbek do badania homogeniczności jest reprezentatywna dla partii próbek przygotowanych i określana w każdej rundzie przez Koordynatora Programu.

Procedura statystyczna IUPAC jest wykonywana odrębnie dla próbek A oraz próbek B i obejmuje następującą sekwencję kroków:

- wykonanie dublowanych analiz (na dwóch niezależnych porcjach) każdej z (n) próbek, w warunkach powtarzalności
- wyznaczenie różnic (d_i) pomiędzy dublowanymi analizami
- test Cochra na dla maksymalnej skwadratowanej różnicy (d_i^2)
- obliczenie wariancji analitycznej (wewnątrzpróbkowej), (S_{an}^2) według formuły:

$$S_{an}^2 = \left(\sum_{i=1}^n d_i^2 \right) / 2n$$

- obliczenie wariancji międzypróbkowej „kontaminowanej” ($S_{sam(k)}^2$) według formuły:

$$S_{sam(k)}^2 = \left(\sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \right) / (n-1)$$

gdzie: \bar{x}_i jest średnią dublowanych analiz próbki (i)

\bar{x} jest średnią ze średnich \bar{x}_i

- obliczenie wariancji międzypróbkowej „czystej” (S_{sam}^2)

$$S_{sam}^2 = S_{sam(k)}^2 - \frac{1}{2} S_{an}^2$$



- obliczenie wariancji międzypróbkowej dopuszczalnej (σ_{all}^2)

$$\sigma_{\text{all}}^2 = (0,3\sigma_p)^2$$

gdzie: σ_p jest odchyleniem standardowym odtwarzalności międzylaboratoryjnej, predykowanym dla \bar{x} ; z zależności regresyjnej pomiędzy NIQR i wartością przypisaną, którą określono na podstawie wyników z poprzednich rund

- obliczenie wartości krytycznej (C) do testu Fearn (,,wystarczającej” homogeniczności) według formuły:

$$C = F_1\sigma_{\text{all}}^2 + F_2S_{\text{an}}^2, \text{ gdzie } F_1, F_2 \text{ są współczynnikami zależnymi od liczby próbek (n)}$$

- porównanie S_{sam}^2 z wartością krytyczną (C)

jeśli $S_{\text{sam}}^2 \leq C$, to próbki są „wystarczająco” homogeniczne do oceny biegłości


jeśli $S_{\text{sam}}^2 > C$, to niejednorodność próbek może mieć wpływ na ocenę biegłości laboratoriów i wówczas odchylenie standardowe międzypróbkowe (S_{sam}) jest wbudowane (metodą RSS) do odpornego odchylenia standardowego do oceny biegłości ($\hat{\sigma}_p$)

10.3 Badanie stabilności próbek

Aby ocenić czy próbki A i B są „wystarczająco” stabilne, tzn. nie przechodzą w ustalonym przedziale czasu (od przygotowania do rozpoczęcia badań) żadnej istotnej zmiany w stężeniu analitów, która mogłaby mieć wpływ na wiarygodność oceny biegłości, badana jest w każdej rundzie stabilność próbek.

Badanie stabilności wykonywane jest przez Laboratorium Analityczne organizatora dla analitów: BZT₅, ChZT_{Cr}, zgodnie z zaleceniem IUPAC Harmonized Protocol: 2006 i polega na statystycznej ocenie (testem Studenta lub Satterthwaita) różnicy pomiędzy średnimi \bar{x}_{t0} i \bar{x}_{tk} .

gdzie: \bar{x}_{t0} jest średnią ze średnich dublowanych analiz, wykonanych w ramach badania homogeniczności

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

\bar{x}_{tk} jest średnią ze średnich dublowanych analiz, wykonanych po przechowaniu próbek przez ustalony czas w warunkach, które są podobne do warunków transportu.

Jeżeli różnica między średnimi jest statystycznie nieistotna, przyjmuje się, że próbki są „wystarczająco” stabilne do oceny biegłości. W przeciwnym wypadku odchylenie standardowe różnicy pomiędzy tymi średnimi zostaje wbudowane (metodą RSS) do odpornego odchylenia standardowego do oceny biegłości ($\hat{\sigma}_p$).

10.4 Dystrybucja próbek do uczestników

Dwie próbki (próbka A i próbka B), stanowiące parę, oznakowane i zapakowane w torbę termoizolacyjną z wkładami chłodzącymi, są dostarczane do każdego uczestnika Programu. Do czasu dystrybucji, organizator przechowuje próbki w warunkach nadzorowanych (2-4°C, ciemność). Wraz z próbkami laboratoria otrzymują Instrukcję dla Uczestników oraz Kartę Wyników, która służy do raportowania wyników analiz do Koordynatora Programu.


11. Metody badawcze i wykonywanie analiz

Uczestnicy mają obowiązek wykonania analiz metodami badawczymi, które stosują w swojej praktyce laboratoryjnej do badania próbek rutynowych. Wybór metody do oznaczania poszczególnych analitów jest suwerenną decyzją każdego laboratorium. Organizator zaleca stosowanie metod znormalizowanych (wskazanych w Ogólnej Informacji o Programie Badania Biegłości „WASTER”). Pozwala to ograniczyć zmienność międzylaboratoryjną w zbiorach wyników, wynikającą ze stosowania przez laboratoria kilku różnych metod do oznaczania tego samego analitu. Uczestnicy dla każdego analitu wykonują pojedyncze oznaczenie próbki A i pojedyncze oznaczenie próbki B. Obydwa oznaczenia (dla danego analitu) muszą być przeprowadzone przez tego samego analityka, w tym samym dniu, przy pomocy tego samego wyposażenia badawczego, z tą samą kalibracją jeśli ma zastosowanie.

12. Podejście statystyczne stosowane w Programie „WASTER”

12.1 Charakterystyka i uzasadnienie podejścia

Program stosuje – do analizy zbiorów wyników uczestników i do oceny biegłości laboratoriów – odporne podejście statystyczne, oparte na medianie (odporny estymator położenia) i rozstępie międzykwartylowym IQR (odporny estymator rozrzutu).

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

Podjęcie odporne wybrano dlatego, że mediana i rozstęp międzykwartylowy są szczególnie przydatne do opisu zbiorów danych o niewielkiej liczności (< 30), zanieczyszczonych małą frakcją wartości ekstremalnych czyli znacznie odległych od reszty wyników. Z takimi zbiorami danych mamy do czynienia w przypadku wyników analiz ścieków, otrzymywanych w poszczególnych rundach Programu. Dodatkowo zaletą podejścia jest prostota obliczeń.


Trzeba jednak zaznaczyć, że według [5, 6], podejście to wymaga aby rozkłady zbiorów wyników były zbliżone (w kategoriach symetrii) do rozkładu normalnego. Jakkolwiek mediana jest odporna na wartości odstające (w tym także takie, które powodują skośność rozkładu), to rozstęp międzykwartylowy nie powinien być stosowany, gdy rozkład danych odchyła się od rozkładu normalnego ze względu na obecność wartości odstających, występujących na jednym z ogonów rozkładu [7]. Istotna statystycznie skośność rozkładu (prawo / lewostronna) narusza bowiem ważność statystyki IQR, jako miary rozrzutu [8, 9].

12.2 Postępowanie statystyczne

Po zgromadzeniu par wyników od uczestników, przeprowadzane jest (odrębnie dla zbioru wyników próbki A i zbioru wyników próbki B) postępowanie statystyczne, które rutynowo obejmuje następujące etapy:

- 1) diagnostykę symetrii rozkładu wyników wykonywaną:
 - ▲ graficznie przy pomocy dot plotów (analiza rozmieszczenia wyników wokół średniej, identyfikacja asymetrycznych danych ekstremalnych, które mogą przyczyniać się do skośności rozkładu)
 - ▲ numerycznie przy pomocy testu skośności D'Agostino [10], który ocenia odchylenie rozkładu wyników od rozkładu normalnego, spowodowane wyłącznie brakiem symetrii wokół średniej próbkowej. Test nie zajmuje się kurtozą rozkładu, która dla statystyk odpornych (med, IQR) ma znaczenie drugorzędne

Test skośności D'Agostino wybrano ze względu na prostotę obliczeń i dużą zdolność do wykrywania skośności w rozkładzie danych dla małych próbek ($n_{\min} = 8$). W literaturze statystycznej przedstawiane są dwa inne testy D'Agostino, które są przeznaczone do badania normalności rozkładu

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

Statystyka testowa testu D'Agostino (g) ma rozkład normalny i postać:

$$g = \frac{S_k}{SE(S_k)}$$

S_k jest estymatorem skośności próbkowej, wyznaczanym wg formuły:

$$S_k = \frac{n}{(n-1)(n-2)} SD^3 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3$$

gdzie: n = liczba wyników w zbiorze ; SD = odchylenie standardowe próbkowe

x_i = i-ty wynik w zbiorze ; \bar{x} = średnia wyników w zbiorze

$SE(S_k)$ jest błędem standardowym skośności, wyznaczanym wg formuły:

$$SE(S_k) = \sqrt{\frac{6n(n-1)}{(n-2)(n+1)(n+3)}}$$

Gdy skośność jest istotna statystycznie [$g > u_{1-\alpha/2}$, gdzie $u_{1-\alpha/2}$ jest kwantylem rzędu $(1-\alpha/2)$ rozkładu normalnego, α jest poziomem istotności równym 0,05], wynik / wyniki przyczyniające się do skośności są eliminowane i rozkład pozostałych wyników jest retestowany.

Wyeliminowanie jednego wyniku w parze, powoduje odrzucenie całej pary. Wyniki odrzucone nie biorą udziału w dalszych krokach postępowania statystycznego, jednakże wyniki te są oceniane w Programie i otrzymują wskaźniki biegłości

UWAGA: gdy w rundzie Programu liczba uczestników / analiz jest mniejsza niż osiem, wówczas do rutynowego postępowania statystycznego (etap 1) wprowadzane są zmiany, które obejmują:

- uzupełnienie przy pomocy box plotów graficznej diagnostyki symetrii rozkładów
- zastosowanie do liczbowej oceny asymetrii rozkładów, percentylowego współczynnika skośności PS_k (zamiast testu D'Agostino)

Współczynnik ten stanowi odporną miarę skośności (znaną jako współczynnik Kelly'ego) i jest wyznaczany według formuły [11]:



**PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA
BIEGŁOŚCI „WASTER”
Analizy Fizykochemiczne Ścieków**

Dąbrowskie Wodociągi
Sp. z o. o.
ul. Powstańców 13
41-300 Dąbrowa Górnicza
www.dabrowskie-wodociagi.pl

$$PS_k = \frac{P_{10} + P_{90} - 2 \cdot med}{P_{90} - P_{10}}$$

gdzie: P_{10} i P_{90} oznaczają odpowiednio: 10-ty i 90-ty percentyl danych

- zastosowanie testu Shapiro-Wilka do potwierdzenia normalności rozkładów
- zastosowanie w każdym przypadku zmodyfikowanych odpornych wskaźników biegłości (patrz pkt 12.3)

Sposób konstrukcji box plotów i wyznaczania percentyli oraz opis testu Shapiro-Wilka można znaleźć w większości podręczników statystycznych.

- 2) wyznaczenie mediany wyników uczestników i przyjęcie jej za odporną wartość przypisaną. W tym przypadku spójność pomiarowa wartości przypisanej z wzorcami jednostki miary nie może być zapewniona
- 3) oszacowanie odpornego odchylenia standardowego do oceny biegłości ($\hat{\sigma}_p$) z rozstępu międzykwartylowego (IQR) wyników przy pomocy zależności, która obowiązuje dla rozkładu normalnego / zgrubnie normalnego i ma postać:

$$\hat{\sigma}_p = \frac{IQR}{1,35} = 0,7413 \cdot IQR = NIQR$$

gdzie: $IQR = Q3 - Q1$ (różnica pomiędzy kwartylem górnym (Q3) i dolnym (Q1))

Sposób wyznaczania kwartyli zbioru wyników przedstawia większość podręczników statystycznych

NIQR – znormalizowany rozstęp międzykwartylowy

0,7413 – współczynnik normalizujący, który konwertuje IQR na odporne odchylenie standardowe $\hat{\sigma}_p$, wyrażone przy pomocy NIQR

- 4) wyznaczenie odpornego współczynnika zmienności międzylaboratoryjnej $\%CV_{rob}$, według zależności:

$$\%CV_{rob} = \frac{NIQR}{med} 100$$

- 5) wyznaczenie niepewności wartości przypisanej $u(\text{med})$, obliczonej według [12], jako błąd standardowy mediany $SE(\text{med})$, zgodnie z formułą:



$$u(\text{med}) = \text{SE}(\text{med}) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\text{NIQR}}{\sqrt{n}}$$

gdzie: (n) jest liczbą wyników, które posłużyły do wyznaczenia NIQR

Powyższa formuła obowiązuje dla rozkładu normalnego / zgrubnie normalnego.

- 6) ocena akceptowalności niepewności wartości przypisanej, poprzez porównanie $u(\text{med})$ z NIQR. W Programie stosowane jest następujące kryterium akceptowalności:

$$u(\text{med}) \leq (0,3 \div 0,4) \text{NIQR}$$

UWAGA: gdy to kryterium nie jest spełnione (zwykle w przypadku małej liczby wyników / analiz), a co za tym idzie $u(\text{med})$ ma wpływ na ocenę biegłości, wówczas $u(\text{med})$ jest wbudowana do odpornego odchylenia standardowego do oceny biegłości ($\hat{\sigma}_p$), według formuły:

$$\hat{\sigma}_p = \sqrt{\text{NIQR}^2 + u^2(\text{med})}$$


- 7) wyznaczenie odpornych wskaźników biegłości (Z_A, Z_B / Z'_A, Z'_B) dla wszystkich raportowanych wyników

12.3 Odporne wskaźniki biegłości

Biegłość analityczna każdego laboratorium (także tego, którego wyniki zostały odrzucone w postępowaniu statystycznym) jest kwantyfikowana liczbowo przy pomocy dwóch odpornych wskaźników biegłości (Z_A, Z_B), wyznaczanych odrębnie dla wyniku próbki A i wyniku próbki B, według formuł:

$$Z_A = \frac{X_A - \text{med}(A)}{\text{NIQR}(A)} \qquad Z_B = \frac{X_B - \text{med}(B)}{\text{NIQR}(B)}$$

gdzie: X_A, X_B – wyniki raportowane przez laboratorium, odpowiednio: dla próbki A i B
 $\text{med}(A), \text{med}(B)$ – mediany wyników próbki A i B (odporne wartości przypisane)
 $\text{NIQR}(A), \text{NIQR}(B)$ – znormalizowane rozstępy międzykwartylowe wyników próbki A i B (odporne odchylenia standardowe do oceny biegłości)

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	--

Gdy w ocenie biegłości uwzględniana jest niepewność wartości przypisanej, wówczas zamiast wskaźników (Z_A , Z_B) stosowane są zmodyfikowane odporne wskaźniki biegłości (Z'_A , Z'_B), wyznaczone według formuł:

$$Z'_A = \frac{X_A - \text{med}(A)}{\sqrt{\text{NIQR}^2(A) + u^2(\text{med}(A))}} \quad Z'_B = \frac{X_B - \text{med}(B)}{\sqrt{\text{NIQR}^2(B) + u^2(\text{med}(B))}}$$

12.4 Kryteria oceny biegłości

W zależności od wartości wskaźników Z_A oraz Z_B , stosowane są następujące kryteria oceny biegłości analitycznej laboratorium:

- gdy laboratorium otrzymuje obydwa wskaźniki w przedziale [-2 ; 2], wówczas biegłość laboratorium oceniana jest jako zadowalająca:

$$\{|Z_A| \text{ i } |Z_B|\} \leq 2$$

- gdy laboratorium otrzymuje jeden lub obydwa wskaźniki w przedziale (2 ; 3] lub w przedziale (-2 ; -3], wówczas biegłość laboratorium oceniana jest jako wątpliwa:

$$2 < \{|Z_A| \text{ i/lub } |Z_B|\} \leq 3$$

- gdy laboratorium otrzymuje jeden lub obydwa wskaźniki większe od 3 lub mniejsze od -3, wówczas biegłość laboratorium oceniana jest jako niezadowalająca:

$$\{|Z_A| \text{ i/lub } |Z_B|\} > 3$$

Takie same kryteria oceny biegłości są stosowane w przypadku wskaźników Z'_A oraz Z'_B .

13. Konstrukcja diagramu Youdena

Diagram Youdena jest narzędziem, które służy do prezentacji i graficznej analizy statystycznej par wyników, raportowanych przez laboratorium.

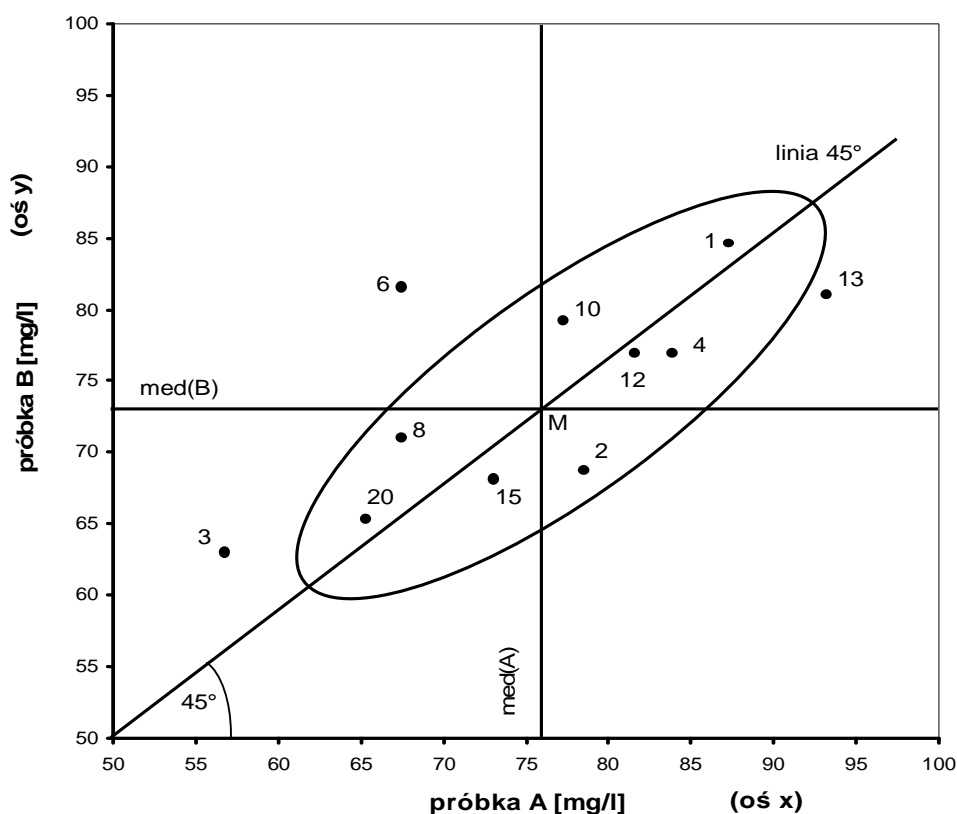
Diagram składa się z:

- osi wyników próbki A (oś X) oraz osi wyników próbki B (oś Y) (skala obydwu osi jest taka sama)
- dwóch wzajemnie prostopadłych linii median [$\text{med}(A)$, $\text{med}(B)$], które przecinają się w punkcie (M) zwanym medianą Manhattan [$\text{med}(M)$]. Mediana Manhattan jest najbardziej prawdopodobną wartością „prawdziwą” dla obu próbek



- linii referencyjnej (zwanej linią 45°) przeprowadzonej pod kątem 45° względem osi X, przez med(M)

Na diagram nanoszone są pary wyników z poszczególnych laboratoriów, zatem każdy punkt na diagramie ma współrzędne (x = wynik próbki A, y = wynik próbki B) i przedstawia pojedyncze laboratorium. Obok punktów podawane są kody laboratoriów. Przykładowy diagram Youdena przedstawia rys.1




Rys. 1 Diagram Youdena dla wyników analiz siarczanów w ścieku. Na diagramie jest naniesiona 99% elipsa ufności

14. Jak interpretować diagram Youdena

W przypadku, gdy pary wyników ze wszystkich laboratoriów są obarczone wyłącznie błędami przypadkowymi, punkty na diagramie będą rozmieszczone kołowo (wokół med(M)) i będą zlokalizowane równomiernie we wszystkich czterech kwadrantach.

W przypadku, gdy pary wyników ze wszystkich laboratoriów będą obarczone wyłącznie błędami systematycznymi, wszystkie punkty będą leżały na linii 45°, w kwadrantach górnym prawym i dolnym lewym.

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

W praktyce laboratoryjnej na wyniki w parach oddziałują równocześnie obydwa rodzaje błędów i to sprawia, że rozmieszczenie punktów na diagramie wykazuje charakterystyczny „wzór” eliptyczny wokół linii 45°.

Położenie (na diagramie) punktu $L(x_1, y_1)$, który reprezentuje hipotetyczne laboratorium (L) umożliwia oszacowanie liczbowe wielkości błędów analitycznych tego laboratorium (patrz pkt 17), a mianowicie:

- wielkość błędu całkowitego (TE) laboratorium (L) jest równa odległości punktu $L(x_1, y_1)$ od $med(M)$. Błąd całkowity składa się z błędu przypadkowego i błędu systematycznego
- miarą błędu przypadkowego (\tilde{RE}) jest odległość punktu $L(x_1, y_1)$ od linii 45° (mierzona prostopadle)
- miarą błędu systematycznego (\tilde{SE}) jest odległość pomiędzy dwoma punktami:
 - punktem przecięcia prostopadłej do linii 45° przechodzącej przez punkt $L(x_1, y_1)$ z linią 45°
 - punktem $med(M)$

Laboratoria z błędem całkowitym zdominowanym przez składową systematyczną (wyniki obu próbek są za wysokie lub za niskie wobec wartości przypisanych), będą zlokalizowane w kwadrancie prawym górnym lub lewym dolnym i oddalone od $med(M)$ wzdłuż linii 45°. Laboratoria takie, (lab: 1, 13, 20, 3 na rys.1) mają problemy z poprawnością analiz.

Laboratoria z błędem całkowitym zdominowanym przez składową przypadkową (za wysoki wynik jednej próbki i za niski wynik drugiej próbki) będą zlokalizowane w kwadrancie prawym dolnym lub lewym górnym i oddalone od linii 45°. Laboratoria takie, (lab: 6, 2 na rys. 1) cechują się słabą precyzją powtarzalności.

15. Korespondencja położenia laboratorium na diagramie Youdena ze wskaźnikami biegłości

- ✓ gdy punkt leży w kwadrancie górnym prawym lub dolnym lewym, to $Z_A(+)$ i $Z_B(+)$ lub $Z_A(-)$ i $Z_B(-)$
- ✓ gdy punkt leży w kwadrancie dolnym prawym, to $Z_A(+)$ i $Z_B(-)$
- ✓ gdy punkt leży w kwadrancie górnym lewym, to $Z_A(-)$ i $Z_B(+)$



Taka sama korespondencja ma miejsce gdy stosowane są zmodyfikowane wskaźniki biegłości (Z'_A i Z'_B).

16. Elipsa ufności na diagramie Youdena

Elipsa ufności na diagramie Youdena reprezentuje obszar ufności dla mediany Manhattan i jest dwuwymiarowym analogiem – dobrze znanego przez laboratoria – przedziału ufności dla zmiennej jednowymiarowej. Elipsa przedstawia maksymalne dopuszczalne odchylenie par wyników od wartości przypisanych i jest oparta na założeniu, że pary wyników podlegają dwuwymiarowemu rozkładowi zgrubnie normalnemu. Parametry elipsy zależą od zmienności w zbiorach wyników próbki A i próbki B, korelacji pomiędzy tymi wynikami oraz od przyjętego poziomu ufności (p).

Długości dużej półosi (a) i małej półosi (b) elipsy ufności (na poziomie $p = 0,68$) są obliczane jako pierwiastki kwadratowe z wartości własnych macierzy kowariancji VCV [13].

$$VCV = \begin{bmatrix} \text{var } A & \text{cov } A, B \\ \text{cov } A, B & \text{var } B \end{bmatrix}$$

$$\text{var}(A) = NIQR^2(A) \quad \text{var}(B) = NIQR^2(B) \quad \text{cov}(A, B) = \rho_s \cdot NIQR(A) \cdot NIQR(B)$$

$$a = \sqrt{\lambda_1} \quad b = \sqrt{\lambda_2}$$

gdzie: ρ_s jest współczynnikiem korelacji rangowej Spearmana, wyznaczonym wg ISO 13528:2005 (pkt 8.5), współczynnik ten jest odpornym odpowiednikiem współczynnika korelacji Pearsona

λ_1, λ_2 są wartościami własnymi (eigenvalues) macierzy VCV

Pary wyników pochodzące z laboratoriów, które zostały wcześniej odrzucone nie biorą udziału w obliczeniach długości półosi elipsy.

W przypadku 99% elipsy ufności (na poziomie $p = 0,99$) wyznaczone długości półosi (a), (b) są zwielokrotnione dwuwymiarowym współczynnikiem rozszerzenia (k), obliczonym z zależności:

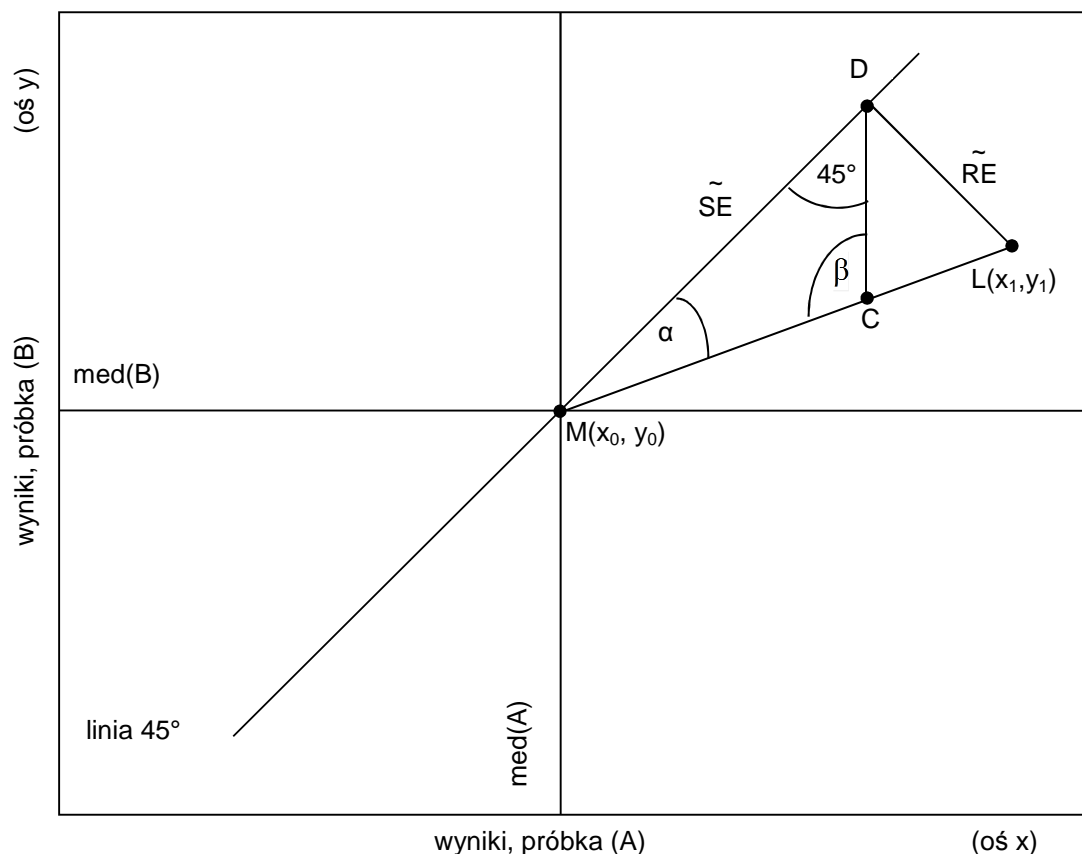
$$k = \sqrt{-2 \ln(1-p)} \quad \text{dla } p = 0,99; \quad k = 3,03$$

Wszystkie punkty, które leżą na zewnątrz 99% elipsy ufności wykazują nadmiernie duży błąd całkowity i reprezentują laboratoria, których biegłość analityczna jest niezadowolająca (co najmniej jeden wskaźnik biegłości $|Z| > 3$).



17. Obliczanie błędów analitycznych

Przy pomocy prostych zależności geometrycznych i trygonometrycznych możliwe jest obliczenie wielkości błędu całkowitego (TE) oraz jego składowych (SE) i (RE). Sposób postępowania przedstawiono na rys. 2 i w tabelicy 1



Rys. 2 Geometryczne zależności dotyczące błędów analitycznych hipotetycznego laboratorium $L(x_1, y_1)$ na diagramie Youdena.

pkt $M(x_0, y_0) = \text{med}(M)$

$x_0 = \text{med}(A)$

$y_0 = \text{med}(B)$

błąd całkowity (TE) = odcinek ML

miara błędu przypadkowego (RE) = odcinek LD

miara błędu systematycznego (SE) = odcinek DM

składowy błąd systematyczny (SE) = odcinek MC

składowy błąd przypadkowy (RE) = odcinek CL



tablica 1


Wielkość wyznaczana	Sposób obliczenia
błąd całkowity (TE)	<ul style="list-style-type: none">formuła na odległość pomiędzy punktami L (x_1, y_1); M(x_0, y_0) $TE = \sqrt{(x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2}$
miara błędu przypadkowego (\tilde{RE})	<ul style="list-style-type: none">równanie (w postaci ogólnej) prostej 45° przez punkt M(x_0, y_0) $x - y - x_0 + y_0 = 0$ współczynniki prostej: A = 1; B = -1; C = - $x_0 + y_0$ <ul style="list-style-type: none">formuła na odległość punktu L (x_1, y_1) od prostej 45° $d = \tilde{RE} = \frac{ Ax_1 + By_1 + C }{\sqrt{A^2 + B^2}}$
miara błędu systematycznego (\tilde{SE})	<ul style="list-style-type: none">twierdzenie Pitagorasa dla trójkąta MLD $\tilde{SE} = \sqrt{TE^2 - RE^2}$
składowy błąd systematyczny (SE)	<ul style="list-style-type: none">kąt α z trójkąta MLD $\sin \alpha = \frac{\tilde{RE}}{TE} \quad \alpha = \arcsin \frac{\tilde{RE}}{TE}$ <ul style="list-style-type: none">kąt $\beta = 180^\circ - (\alpha + 45^\circ)$prawo sinusów dla trójkąta MCD $\frac{SE}{\sin 45^\circ} = \frac{\tilde{SE}}{\sin \beta} \quad SE = \frac{\tilde{SE}}{\sqrt{2} \sin \beta}$
składowy błąd przypadkowy (RE)	$RE = TE - SE$
% udziały błędów składowych w błędzie całkowitym	% udział składowej systematycznej: (SE/TE) 100% % udział składowej przypadkowej: (RE/TE) 100%

18. Raport z badania biegłości

Raport z badania biegłości „WASTER” jest dostarczany do każdego uczestnika drogą mailową, w ciągu 6 tygodni od daty zamykającej przekazywanie wyników przez laboratoria.

Raport zawiera (oprócz wymaganych danych formalnych):

- wprowadzenie, w tym krótki opis koncepcji Youdena
- cele Programu

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

- opis próbek do badania biegłości, w tym: sposób przygotowania próbek, sposób badania homogeniczności i stabilności próbek oraz informacje dotyczące dystrybucji próbek
- wyniki badania homogeniczności i stabilności (dla wytypowanych analitów)
- opis podejścia statystycznego zastosowanego w Programie
- opis konstrukcji i interpretacji diagramu Youdena
- szczegółowe wyniki badania biegłości, obejmujące dla każdego analitu:
 - dot ploty (oraz box ploty jeśli jest taka potrzeba) wyników próbki A i B wraz z oceną skośności próbkowej na podstawie testu D’Agostino lub percentylowego współczynnika skośności, uzupełnioną testem Shapiro-Wilka
 - wyniki dla próbki A i B przekazane przez laboratoria oraz obliczone odporne wskaźniki biegłości Z_A i Z_B lub Z'_A i Z'_B
 - statystyki opisowe podsumowujące
 - diagram Youdena z 99% lub 95% elipsą ufności
 - obliczone błędy dla laboratoriów, których biegłość oceniono jako niezadowalającą
- podsumowanie łącznie z komentarzem i zaleceniami wynikającymi z oceny biegłości


19. Zapewnienie poufności danych

Wszelkie informacje dotyczące uczestników Programu „WASTER”, łącznie z ich wynikami analitycznymi oraz wskaźnikami biegłości, posiada tylko Koordynator Programu. Informacje te są ściśle poufne dla kogokolwiek (w tym także dla Zespołu Doradczego, z którym Koordynator współpracuje). Formalnie, identyfikacja uczestników i ich danych jest chroniona przy pomocy indywidualnych kodów liczbowych, które otrzymują oni (od Koordynatora Programu) na etapie przekazywania próbek PT.

20. Przeciwdziałanie znowi i fałszowaniu wyników

Fałszowanie wyników i znowa pomiędzy uczestnikami Programu odwraca cele badania biegłości i jest sprzeczna z zasadami profesjonalnej praktyki laboratoryjnej.

Zapis dotyczący zakazu znowi i fałszowania wyników pod rygorem unieważnienia rundy, jest zawarty w formularzu zgłoszenia do Programu. Wypełnienie tego formularza jest równoznaczne z zobowiązaniem uczestnika do przestrzegania tego zakazu. Laboratoria, którym udowodniono fałszowanie wyników mogą być odrzucone z kolejnych rund Programu.

	PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków	Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl
---	---	---

Ponadto organizator dostarcza uczestnikom pary próbek, które mogą być zgodne lub rozszczerzone, natomiast uczestnicy nie mają wiedzy jaki rodzaj par otrzymali w danej rundzie i dlatego nie mogą w prosty sposób porównywać swoich wyników.

21. Informacje zwrotne od uczestników

Informacje zwrotne od uczestników odgrywają ważną rolę w doskonaleniu Programu „WASTER”. Koordynator jest otwarty na spostrzeżenia i sugestie przekazywane przez uczestników Programu (z ich inicjatywy) drogą mailową lub telefoniczną.

Podstawowym sposobem zbierania informacji o organizacji i funkcjonowaniu Programu, jest Kwestionariusz Oceny Programu Badania Biegłości „WASTER”, przekazywany do uczestników po zakończeniu każdej rundy wraz z raportem. Informacje zawarte w Kwestionariuszach są analizowane przez Koordynatora Programu i wykorzystywane do doskonalenia Programu, tak aby jak najlepiej spełniał potrzeby i oczekiwania uczestników.

22. Działania podzlecane w Programie „WASTER”


Organizator nie korzysta z podwykonawców.

23. Publikacja i aktualizowanie przewodnika

Ten przewodnik jest dokumentem formalnie nadzorowanym przez Koordynatora Programu i jako taki podlega zmianom – w razie potrzeb. Przewodnik jest dostępny na stronie www.dabrowskie-wodociagi.pl. Użytkownicy przewodnika są odpowiedzialni za stosowanie wyłącznie aktualnej wersji przewodnika.

24. Bibliografia

- [1] Youden W.J., Graphical Diagnosis of Interlaboratory Test Results, Industrial Quality Control, Vol.15, No.11, (1959)
- [2] Youden W. J., The sample, the procedure and the laboratory, Anal. Chem. 32, (1960)
- [3] IUPAC Technical Report: 2006 „International harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories”
- [4] ISO 13528:2015 „Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons”
- [5] Eurachem Guide „Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories”: 2011
- [6] AMC Technical Brief No.6, (2001)

	<p align="center">PRZEWODNIK PO PROGRAMIE BADANIA BIEGŁOŚCI „WASTER” Analizy Fizykochemiczne Ścieków</p>	<p align="center">Dąbrowskie Wodociągi Sp. z o. o. ul. Powstańców 13 41-300 Dąbrowa Górnicza www.dabrowskie-wodociagi.pl</p>
---	---	---

- [7] Ellison L. R. i inni, Practical Statistics for Analytical Scientist: A Bench Guide, LGC Limited, (2009)
- [8] Huber P. J., Robust Statistics, Wiley, New York, (1981)
- [9] Wilks S. S., Mathematical Statistics, Wiley, New York, (1962)
- [10] D`Agostino R.B., Belanger A. and D`Agostino R.B. Jr.: A suggestion for using powerful and informative tests of normality, The American Statistician, 44(4), (1990)
- [11] Sharma A. K., Text Book of Biostatistics II, Discovery Publishing House, (2005)
- [12] Sheskin D. J., Handbook of parametric and non parametric statistical Procedures, (2011)
- [13] Mandel J., Lashof T., Generalization of Youden`s Two – Sample Diagram, Journal of Quality Technology, January, (1974)