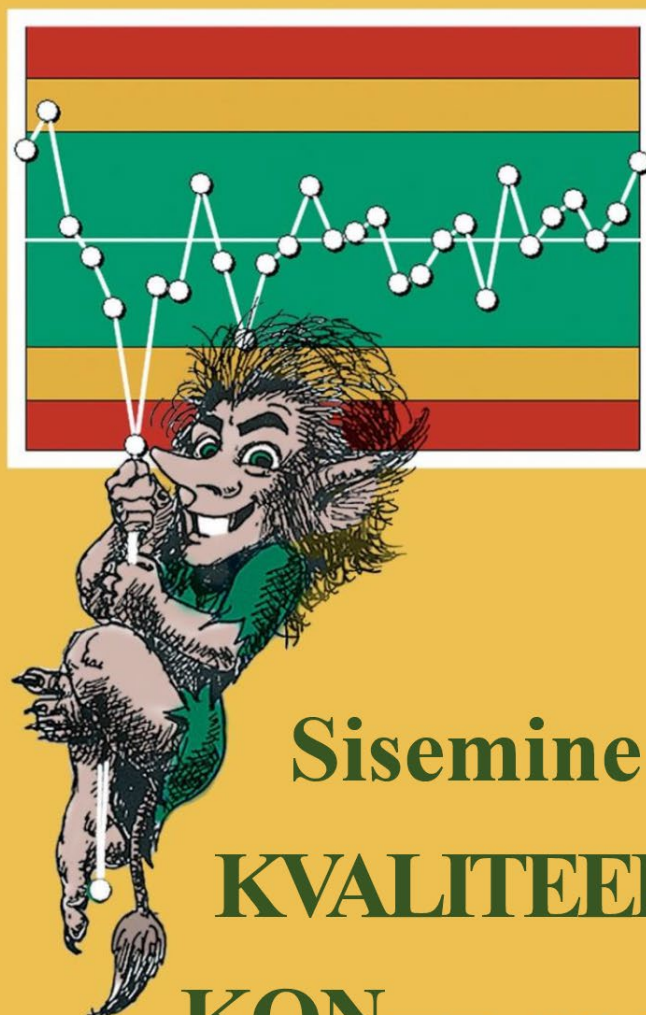


NORDTEST RAPORT TR 569**Sisemine
KVALITEEDI
KONTROLL****Käsiraamat keemialaboritele**

Sisemise kvaliteedikontrolli käsiraamat

Versioon 5.1 September 2018

Teksti on tehtud mõned parandused, mis tulevad käsiraamatu järgmisesse 6. versiooni.

Autorid

Bertil Magnusson, Trollboken AB ja
RISE Research Institutes of Sweden, Rootsi
Håvard Hovind, Norra
Mikael Krysell, Swedish Agency for Marine and
Water Management
Ulla Lund, Taani
Irma Mäkinen, Soome
Jooniste autorid Petter Wang, Norra ja Timo
Vänni, Soome

Sisule on väärtuslikke kommentaare teinud:

Eskil Sahlin, RISE, Rootsi
Håkan Marklund, SNV, Rootsi,
Annika Norling, SWEDAC, Rootsi
Roger Wellum, IRMM, Belgia
Elizabeth Prichard, Suurbritannia
Marina Patriarca, Antonio Menditto ja Valeria
Patriarca, ISS, Itaalia
ja palju paljud teised pühendunud analüütilised
keemikud.

Allalaadimise address:

www.nordtest.info

Eestikeelse tõlke info

Tõlke koostas Riin Rebane, kontrollisid Ivo Leito ja Urmas Muinasmaa.

Tõlge valmis koostöös Analüütilise keemia kvaliteedi infrastruktuuriga (<https://akki.ut.ee>).



Eessõna

Selle juhendi eesmärgiks on anda analüütikutele praktilisi juhiseid sisemise kvaliteedikontrolli kohta, mida nad saaksid kasutada oma igapäevases töös analüütiliste meetodikatega. Käesolev viies versioon sisaldab väikeseid muudatusi. Peamised uuendused võrreldes varasemate versioonidega on järgmised:

- rohkem on rõhku pandud sihtkontrollpiiridele. Juhtudel, kus kliendi poolt seatud nõue on madalam kui meetodika suutlikkus, võib määrata laiemad kontrollpiirid. Kuna see tähendab, et piiridest väljas on vähem väärtusi, siis on laboritel soovituslik seda võimalust kaaluda – vaadata näiteid 1, 2, 5 ja 7;
- üle on vaadatud kvaliteedikontrolli andmete pikaajalise hindamise Peatükk 10. See käsitleb nüüd eraldi lõikudena kontrollpiiride ja keskjoone muutmist;
- kogutud standardhälve:
 - kombineeritud standardhälvet kutsutakse nüüdsest kogutud standardhälbeks;
 - R-kaartide jaoks soovitatakse kasutada kogutud standardhälvet;
 - kvaliteedikontrolli andmetest kogutud standardhälvete s_r ja s_{RW} arvutamise jaoks on lisatud Näide 10, kus igas analüüsiseerias mõõdetakse kolm korda sisekontrolli proovi. Kui s_{RW} arvutamiseks kasutada kõiki tulemusi, siis saadakse liiga madal s_{RW} hinnang ning tulemuseks on liiga kitsad kontrollpiirid.
- R-kaartide jaoks on kõige parem kasutada analüüsiseerias uuritavaid proove – näited on uuendatud.

Esimene käesoleva juhendi versioon *Internal Quality Control (1) – Handbook of Internal Quality Control in Water Laboratories* koostati Põhjamaade koostöös 1980-ndatel ja on tuntud ka nime all *Trollboken (2)*. Hiljem on seda tõlgitud mitmetesse keeltesse ja see on kasutusel erinevates keemiliste analüüside rutiinlaborites – mitte ainult keskkonna analüüse teostavates laborites.

Alates esimese versiooni valmimisest on analüütilise keema kvaliteedi valdkonnas olnud palju arenguid. Esiteks, akrediteerimisnõue on analüütilise keemia laboritele pannud peale surve dokumenteerida analüütilise kvaliteedi saavutamist ja sisemine kvaliteedikontroll on selle oluline osa.

Peale katse- ja kalibreerimislaborite standardi ISO/IEC 17025 (3) kasutuselevõttu on mõõtemääramatuse mõiste saanud suuremat tähelepanu nii keemiliste kui ka mikrobioloogiliste meetodikate korral. Kui labor hindab meetodika mõõtemääramatust, on info laborisisesel korratavuse kohta oluline.

Käesoleva raamatu kokkupanemine on olnud võimalik tänu järgmisele rahalisele toetusele: Nordic Innovation Centre/Nordtest, projekt 04038, the Swedish Environmental Protection Agency and Trollboken AB.

Käesolev käsiraamatu TR569 versioon 5 on allalaetav aadressil www.nordtest.info. Korduma kippuvad küsimused (KKK) Nordtesti juhendite kohta on leitavad aadressilt www.trollboken.se (menüü *Resources*).

Informatsioon lugejale

Juhend algab peale sissejuhatust kahe peatükiga (Peatükid 2 ja 3) analüütiliste mõõtmiste kvaliteedi üldküsimumustest, mis on kirjutatud eeskätte sisemist kvaliteedikontrolli silmas pidades. Sellele järgneb sissejuhatus kontrollkaartide koostamisse (Peatükk 4).

Järgnevad peatükid käsitlevad kontrollkaartide koostamist: kontrollkaartide tüübid (Peatükk 5), kontrollproovid (Peatükk 6) ja kontrollpiirid (Peatükk 7). Peatükk 8 annab juhised, kuidas alustada kvaliteedikontrolli programmiga.

Kahes järgnevas peatükis on kirjeldatud, kuidas kasutada sisemise kvaliteedikontrolli andmeid. Peatükk 9 selgitab, kuidas tõlgendada kvaliteedikontrolli andmeid peale igat analüüsiseeriat. Peatükk 10 annab soovitusi, kuidas peaks kvaliteedikontrolli programmi aegajalt üle vaatama, et uurida, kas programm on analüüsiseeriate kvaliteedikontrolliks endiselt sobiv.

Kvaliteedikontrolli andmeid saab kasutada enamaks kui ainult igapäevaseks kvaliteedikontrolliks. Peatükk 10 selgitab, kuidas saab kvaliteedikontrolli andmetest infot laborisisese korratavuse, süstemaatilise vea ja korduvuse kohta. Peatükis 11 on näiteid kvaliteedikontrolli andmete kasutamisest muuks otstarbeks ja kontrollkaartide põhimõtetest.

Peatükkides 12 ja 13 on terminid, kasulikud valemid ja statistilised tabelid sisekontrolli ja kontrollkaartide andmete jaoks.

Peatükis 14 on üheksa näidet, kuidas alustada kontrollkaartide koostamisega ning samuti praktilised rakendused kontrolli reeglite jaoks, aga ka aastase ülevaatuse jaoks, mis on kirjeldatud Peatükkides 9 ja 10. Näide 8 on selle kohta, kuidas üle vaadata esmased kontrollpiirid ning kuidas määrata uued kontrollpiirid kui andmeid on rohkem. Näites 10 on toodud, kuidas arvutada kogutud standardhälvet kasutades sisekontrolli andmete s_f ja s_{RW} väärtusi.

Peatükis 15 on toodud kasutatud kirjandus.

Alljärgnevalt on toodud mõned enamlevinud sümbolid ja lühendid, mida käsiraamatus on kasutatud. Täielik selgitus on toodud Peatükis 12.

n	Mõõtmiste arv
s	Standardhälve
\bar{x}	Keskmine väärtus
R_w	Laborisisene korratavus
CRM	Sertifitseeritud referentsmaterjal
AL	Tööpiir
WL	Häirepiir
CL	Keskjoon
QC	Kvaliteedikontroll

SISUKORD

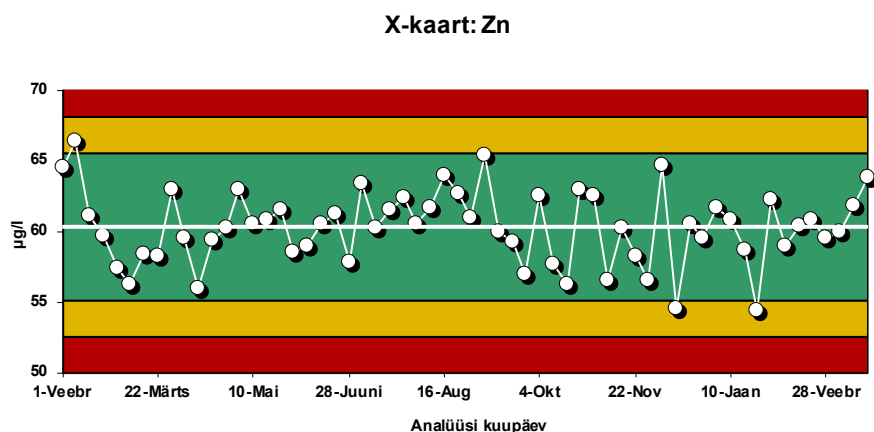
1.	Sissejuhatus	1
2.	Mõõtemääramatus ja laborisisene korratavus	3
3.	Analüütilise kvaliteedi nõuded	9
4.	Kvaliteedikontrolli kaartide põhimõtted	11
5.	Erinevat liiki kontrollkaardid	13
6.	Erinevad kontrollproovid	15
7.	Kontrollpiiride paika panemine.....	17
8.	Kvaliteedikontrolli programmi ülesse seadmine	21
9.	Igapäevane kvaliteedikontrolli tõlgendamine	23
10.	Kvaliteedikontrolli andmete pikaajalisem hindamine	25
11.	Kvaliteedikontrolli andmete ja kontrollkaartide muud kasutused.....	27
12.	Terminoloogia ja valemid	29
13.	Tabelid.....	33
14.	Näited	35
15.	Kasutatud kirjandus	47

Tühi leht

1. Sissejuhatus

Standardi ISO/IEC 17025 7.7.1 kohaselt *Laboril peab olema protseduur tulemuste tõepärasuse seireks. Saadud seireandmed tuleb dokumenteerida nii, et trendid on tuvastatavad ning vajaduse korral tuleb kasutada statistilisi meetodeid tulemuste ülevaatuks. See seire peab olema planeeritud ja üle vaadatud....* See nõue viitab nii sisemisele kvaliteedikontrollile kui ka pädevuskatsele punktis 7.7.3. *Seiretegevuste andmeid tuleb analüüsida ja kasutada labori tegevuste ohjeks ning sobivuse korral parendamiseks. Kui seiretegevuste andmeanalüüsi tulemused leitakse olevat väljaspool määratletud kriteeriume, tuleb võtta kasutusele vajalikud meetmed, et vältida ebatäpsete tulemuste esitamist.*

Keemilise analüüsi laborite sisemine kvaliteedikontroll sisaldab endas pidevat ja kriitilist labori analüütiliste meetodikate ja tööruutini hindamist. See kontroll hõlmab endas tervet analüüsiprotsessi proovi saabumisest laborisse kuni analüüsiprotokollide esitamiseni. Kõige tähtsam vahend selles kvaliteedikontrollis on kontrollkaart. Selle aluseks on, et labor analüüsib kontrollproove koos kõikide uuritavate proovidega ja kontrollväärtused kantakse kontrollkaardile. Sellega on võimalik näidata, et analüüsimeetodika töötab sellele etteantud piirides. Kui kontrollväärtus on väljaspool lubatud piire, tulemusi ei esitata ja tuleb rakendada parandusmeetmeid vea allikate kindlaks tegemiseks ning seejärel eemaldamiseks. Joonisel 1 on toodud kõige tavalisem kontrollkaart, X-kaart.



Joonis 1. X kontrollkaardi näidis on tsingi otseanalüüsi kohta veest. Kõik kontrollväärtused, mis on rohelises alas (häirepiirides) näitavad, et tsingi analüüs töötab sellele etteantud piirides ja uuritava proovile saadud tulemusi võib esitada. Kontrollväärtused, mis on punases alas (väljaspool tööpiire) näitavad selgelt, et midagi on valesti ja uuritava proovi tulemusi ei saa esitada. Kontrollväärtust, mis on kollases alas, hinnatakse vastavalt kindlaksmääratud reeglitele.

Kui on olemas kvaliteedikontrolli (KK) programm, siis on oluline meeles pidada **nõudeid** analüüsitulemustele ja seda, mis on analüüsitulemuste eesmärk – *eesmärgikohasuse (fit for purpose)* põhimõtet. Arvestades neid **nõudeid**, saab analüütik kehtestada kvaliteedikontrolli programmi:

- KK proovide tüübi ja arvud;
- KK kaartide tüübid;
- Kontrollpiirid – häire- ja tööpiirid;
- Kontrolli sageduse.

Kui kontrollprogramm hõlmab endas tervet analüüsiprotsessi alates proovi saabumisest laborisse kuni analüüsiprotokolli esitamiseni, siis näitavad kontrolli tulemused *laborisisest korratavust*. *Laborisisene korratavus* annab infot selle kohta, kuidas analüüsitulemus varieerub, kui sama proovi oleks laborisse analüüsimiseks antud mitu korda.

Kontrollprogrammi tulemusi saab kasutada mitut moodi. Analüütikule on see oluline kvaliteeditööriist oma igapäevases töös, klient saab infot labori töö kvaliteedi kohta ja labor saab kasutada tulemusi mõõtemääramatuse hindamiseks (5).

Kvaliteedikontroll peaks olema iga kvaliteedijuhtimissüsteemi osa ja seda tuleks regulaarselt üle vaadata. Kvaliteedisüsteemi teised olulised osad on meetodika valideerimine ja osalemine pädevuskatsetes.

Praktilises töös on oluline, et kvaliteedikontroll piirduks sellega, mis on vajalik analüüsitulemustele kehtivate nõuete täitmiseks – on oluline saavutada sobiv tasakaal kontrollproovide ja klientide proovide analüüsi vahel. Kui nõuded tulemustele on madalamad kui need, mida kasutatav meetodika võimaldab saavutada, võib määrata laiemad kontrollpiirid – nn *sihtkontrollpiirid*.

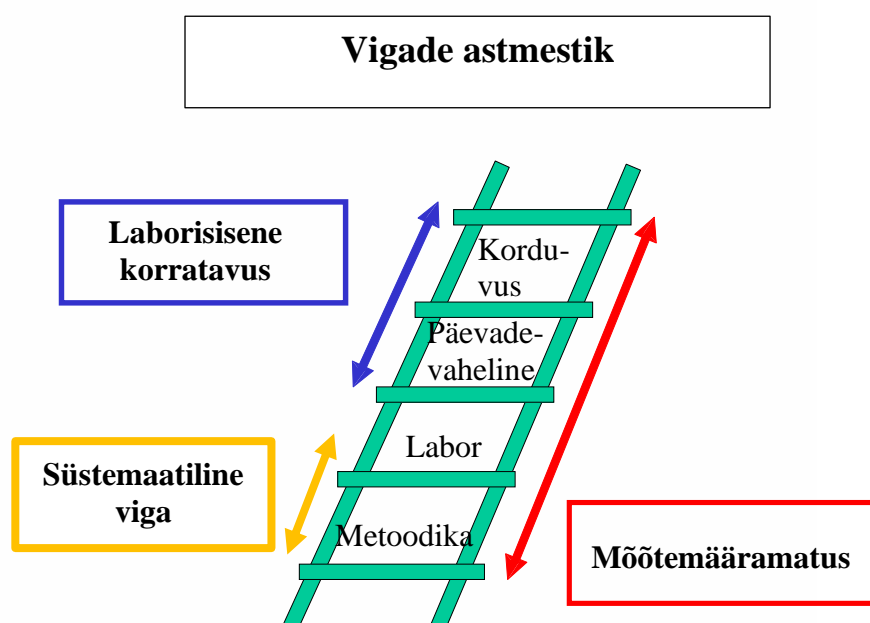
Käesoleva käsiraamatu eesmärk on kirjeldada *eesmärgile vastavat* süsteemi sisemise kvaliteedikontrolli jaoks keemilisi analüüse läbiviivates laborites. Kirjeldatav lähenemine on üldine, kuid näited on enamasti keskkonnaanalüüside valdkonnast.

2. Mõõtemääramatus ja laborisisene korratavus

Käesolev peatükk tutvustab analüüside kvaliteedi jaoks kasutatavat terminoloogiat ja kvaliteedikontrolli statistilist tausta.

Analüütilised keemikud teavad, et labor peab tõendama analüüsitulemuste kvaliteeti. Sõltuvalt kliendi soovidest on oluline kvaliteedi parameeter kas tulemuste hajuvus (korduvus või korratavus) või *mõõtemääramatus*. Sisemine kvaliteedikontroll annab enamasti infot *laborisisese korratavuse* kohta, s_{Rw} . *Laborisisene korratavus* annab kliendile infot analüüsitulemuste varieeruvuse kohta, mis esineb, kui sama proovi anda analüüsimiseks laborisse erinevatel aegadel, näiteks sama aasta jaanuaris, juulis või detsembris. *Mõõtemääramatus* annab kliendile infot võimaliku üksiktulemuse maksimaalse hälbimise¹ kohta referentsväärtusest või teise kompetentse labori poolt sama proovi analüüsimisel saadud keskmisest tulemustest.

Labori seisukohast võib analüüsitulemuse võimalikku hälbimist referentsväärtusest kirjeldada Joonisel 2 kujutatud redeli astmetega (4).



Joonis 1. Astmed labori mõõteprotseduuri jaoks.

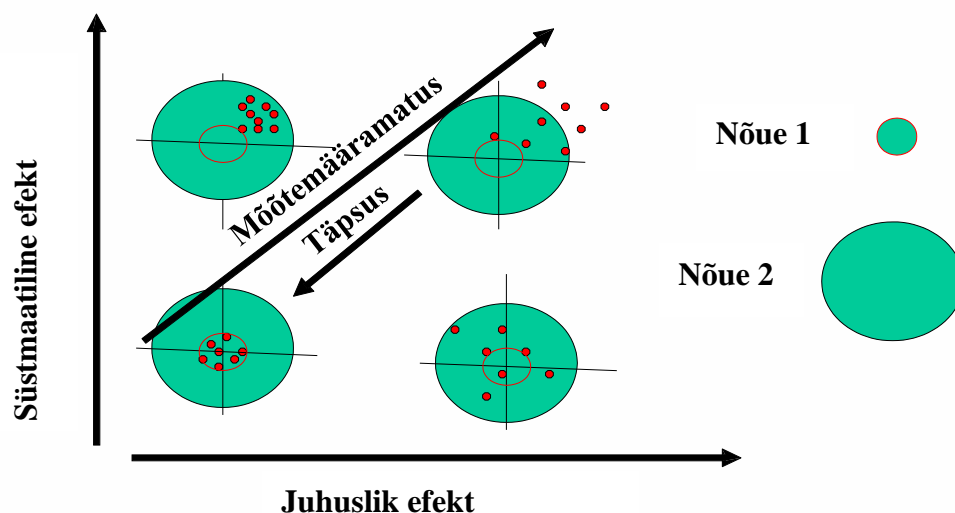
- | | |
|--------|---|
| Aste 1 | <i>Metoodikast põhjustatud süsteemaatiline hälve – süsteemaatiline efekt, mis tuleneb kasutatud metoodikast</i> |
| Aste 2 | <i>Laborist põhjustatud süsteemaatiline hälve – süsteemaatiline efekt (üksiklaborist)</i> |
| Aste 3 | <i>Päevadevaheline varieerumine sama labori sees – juhuslike ja süsteemaatiliste efektide kombinatsioon, mis tuleneb muuhulgas ka ajalisest mõjust</i> |
| Aste 4 | <i>Korduvus – juhuslik efekt, mis esineb korduvate mõõtmiste vahel, mis on tehtud samas laboris sama teostaja poolt lühikese ajaperioodi jooksul; proovi mittehomoogeensus on ka osa korduvusest.</i> |

Proovi üksiku mõõtmise korral kindlas maatriksis on astmestiku neli erinevat astet järgmised: 1) metoodika kui selline, 2) laboris kasutatav metoodika, 3) päevadevaheline varieeruvus laboris, 4) selle proovi korduvus. Kõik need astmed lisavad oma määramatuse. *Laborisisene korratavus*, R_w , sisaldab astmeid 3 ja 4 – päevadevahelist varieeruvust ja korduvust.

¹ või rangemalt võimalike väärtuste ulatust, mis määratud tõenäosusega on seotud üksiktulemusega

Laboritevahelised võrdlused näitavad laborist põhjustatud süstemaatilist hälvet, astet 2, ja kui kasutatakse erinevaid meetodikaid, siis samuti meetodikast põhjustatud süstemaatilist hälvet, astet 1. *Mõõtemääramatus* sisaldab tavaliselt kõiki nelja astet.

Mõõtemääramatus nagu ka täpsus võtab seega arvesse nii juhuslikke kui ka süstemaatilisi efekte. See on kujutatud *Joonisel 3*, kus on väikeste ja suurte roheliste ringidega kujutatud erinevad nõuded mõõtemääramatusele. Mõõtemääramatuse kohta saab rohkem lugeda Nordtest'i raportist (5) ja Eurachem'i juhendist (6).



Joonis 2. Juhuslikke ja süstemaatilisi efekte analüüsitulemustele ja mõõtemääramatusele saab kujutada kui kellegi märklauda tabamise harjutust – tabamaks referentsväärtust või tõelist väärtust. Iga punkt iseloomustab esitatud analüüsitulemust. Kaks ringi iseloomustavad erinevaid nõudmisi analüüsi kvaliteedile. Nõue 1 on täidetud all vasakul, nõue 2 on täidetud kõikide juhtude jaoks välja arvatud ülemine parem juhtum. Ülemine vasak märklaud kirjeldab tavalist olukorda, mis on enamikes laborites.

Korduvus ja korratavus

Me kasutame mõistet *korduvustingimused* olukorras, kus proovi (või identseid proove) analüüsitakse mitmeid kordi lühikese aja jooksul (näiteks samal päeval) ühe inimese poolt ühes laboris ja sama instrumendiga. Tulemuste hajuvus sellistes tingimustes on väikseim võimalik hajuvus, mida analüütik suudab saavutada.

Me kasutamine mõistest *korratavustingimused* olukorras, kus proovi analüüsitakse muutuvates tingimustes, näiteks analüüsid tehakse erinevatel aegadel, erinevate inimeste poolt erinevate instrumentidega ja erinevates laborites, aga kasutades sama analüütilist meetodikat.

Laborisisesed korratavustingimused jäävad kahe eelpoolkirjeldatud olukorra vahele: tingimused muutuvad, kuid labor on üks ja sama.

Süstemaatiline hälve (*bias*)

Süstemaatiline hälve esineb siis, kui saadud keskmine on referentsväärtusest kas kõrgem või madalam. Süstemaatilises hälbes võib esineda aja jooksul muutusi, sest esinevad muutused seadmete ja labori tingimustes. Väikeste muutuste korral on sageli keeruline öelda, kas need efektid on juhuslikud või süstemaatilised.

Tüüpilisemad süstemaatiliste efektide allikad on (7):

- proovide ebastabiilsus proovivõtu ja analüüsimise vahel, analüüdi kadu;
- suutmatus määrata kõiki analüüdi asjakohaseid vorme;
- segavad mõjud, nt.

Proovis oleva muu analüüdi signaal põhjustab seda tüüpi efekti;

- kalibreerimise tulemused on süstemaatiliselt nihkes;
Kui proove ja kalibreerimisstandardeid käsitletakse erinevalt või kui proovimaatriks on erinev, võib see potentsiaalselt põhjustada olulist viga. Lisandid kalibreerimisstandardi valmistamiseks kasutatavas materjalis võivad põhjustada süstemaatilist efekti, samuti kalibreerimiskõvera lineaarsuse eeldamine kontsentratsioonipiirkonnas, kus lineaarsus puudub;
- tühiprooviga parandamine, kui tühiproov ja uuritav proov on liiga erinevad või neid ei käsitleta samamoodi.

Juhuslik varieeruvus ja normaaljaotus

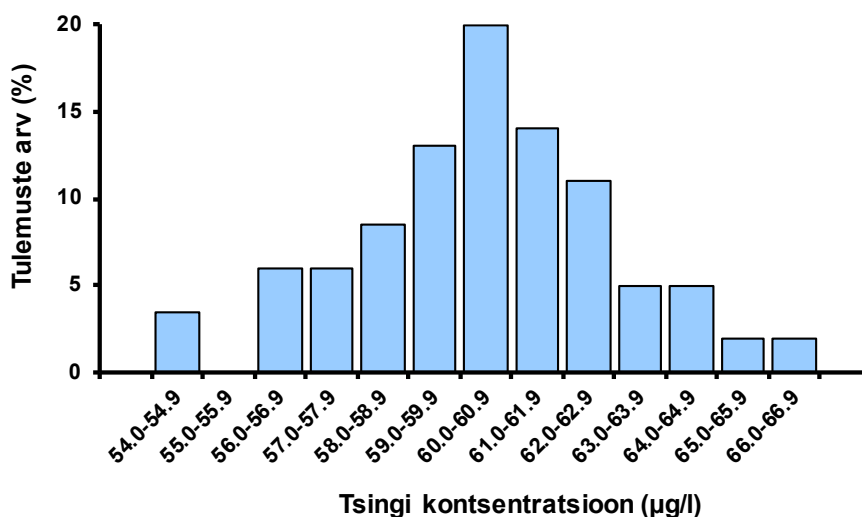
Tõeliselt juhuslikke hajumisi, mis tulenevad erinevatest allikatest ja mis on kokku *liidetud*, saab kirjeldada normaaljaotusega. Erinevad juhuslikud ja kontrollimatud hajumised, mis võivad analüüsitulemust mõjutada, on näiteks: väikesed erinevused lisatud reaktiivide ruumalades, erinevad reaktsiooniajad, varieeruv saastus laboriseadmetes ja keskkonnas, instrumendi ebastabiilsus, lugemite määramatus, temperatuuri hälbed ja erinevad kasutatud kalibreerimislahused jne.

Tabel 1. Näide laborisisese kvaliteedikontrolli väärtustest $60.0 \mu\text{g L}^{-1}$ tsingi lahusele. Joonisel 1 olid need andmed X-kaardina.

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

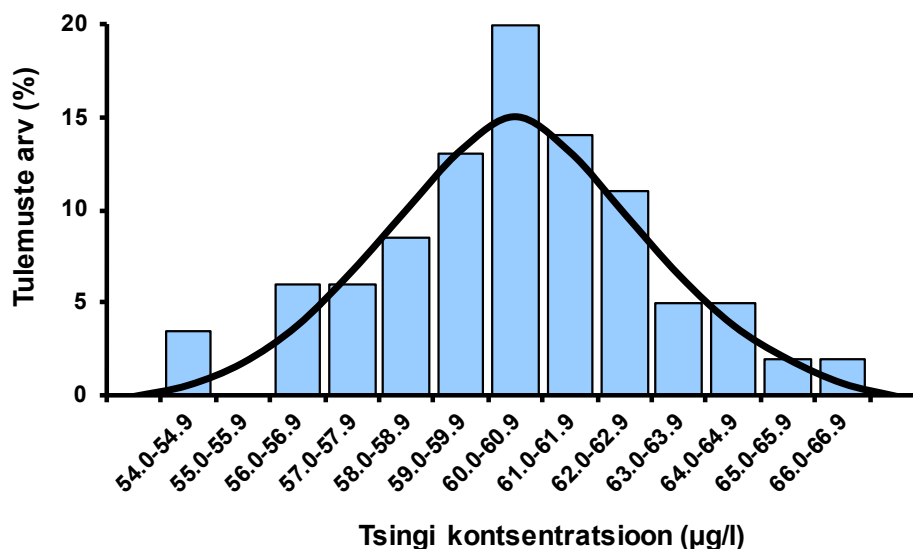
Kui me analüüsime sama proovi mitu korda, ei saa me sellele identseid tulemusi, nagu näha Tabelist 1. Tulemused on jaotunud teatavas vahemikus. Tulemused varieeruvad juhuslikult ja me ei saa ennustada, mis suunas ja kui palju. Kuidas me saame kirjeldada tulemuste jaotust ja mõõta juhuslikku varieeruvust? Vaadates kontrollväärtusi Tabelis 1, suudame me vaevu ette kujutada selget pilti analüütilisest varieeruvusest.

Tulemuste graafiline esitamine annab jaotumisest parema arusaamise. Joonisel 4 on histogramm, kus saadud väärtused on esitatud gruppidega kontsentratsiooni järgi. Iga gruppi iseloomustab tulp, mille kõrgus vastab tulemite arvule grupis.



Joonis 3. Histogramm iseloomustab seda, kuidas on Tabelis 1 olevad kontrollväärtused jaotunud. Tulemused on grupeeritud kontsentratsioonivahemike järgi. Iga gruppi iseloomustab tulp, mille kõrgus vastab sellele, kui palju tulemusi on selles grupis, esitatud protsendina tulemuste üldarvust.

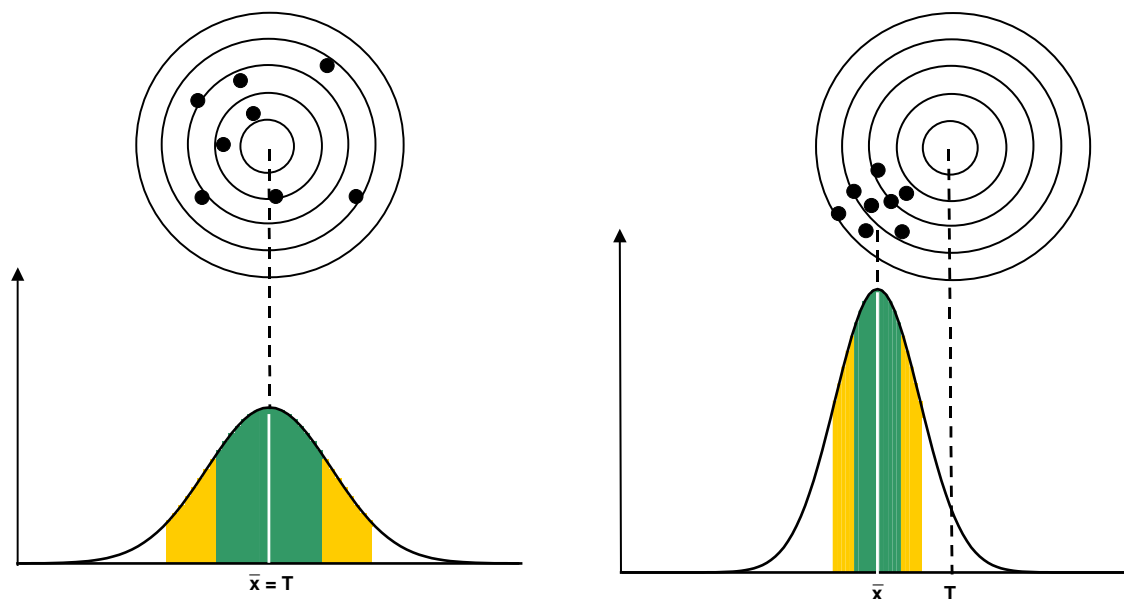
Kui me suurendame mõõtmiste arvu ja kogume tulemusi gruppidesse edasi, aga järjest kitsamate tulpadena, siis jõuame lõpuks sujuva kõverani, mis on toodud *Joonisel 5*. See on näide normaaljaotuse niinimetatud sagedusfunktsiooni kõverast, millel põhineb sisemiseks kvaliteedikontrolliks kasutatav X-kaart.



Joonis 4. Suhe normaaljaotuskõvera ja histogrammi vahel. Jaotuskõver on koostatud samadest andmetest mis on histogrammil (Joonis 4).

Kontrollandmete töötlemisel statistiliste meetodite rakendamise eeldus on andmete normaaljaotus. Kuid pikema aja jooksul võib labori süstemaatiline hälve varieeruda, mis toob kaasa selle, et kõik kontrollväärtused on mingi aja jooksul üle (või alla) keskmise väärtuse. Need kontrollväärtused on väljapool statistilist kontrolli, aga kui need tulemused on siiski häirepiirides, võib katsetulemusi esitada.

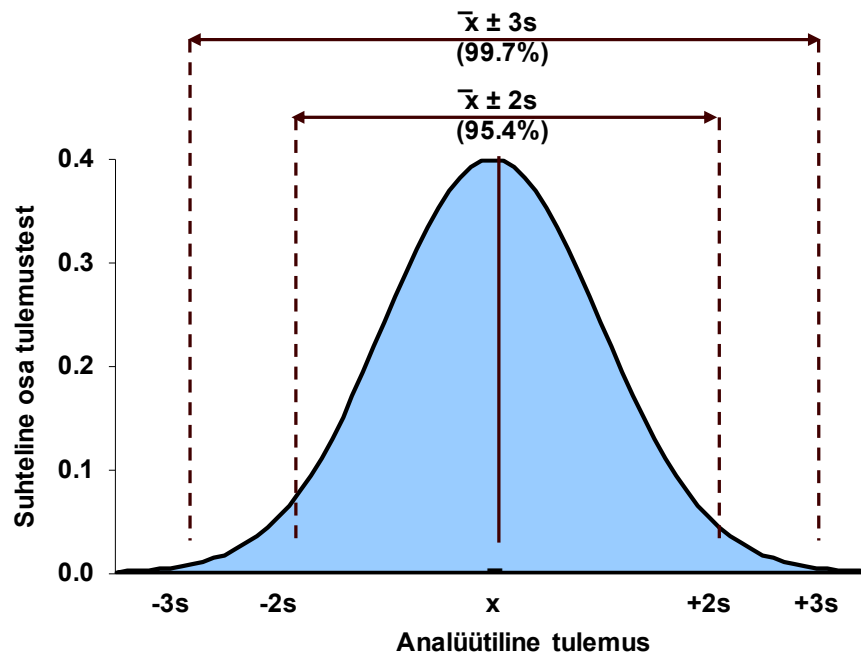
Kui tulemused on normaaljaotusega, siis keskmine väärtus \bar{x} on määratud jaotuskõvera maksimumiga. Kõvera kuju, eeskätt laius on määratud üksikutulemuste hajuvusega, väljendatuna standardhälvena, s . See on kujutatud *Joonisel 6*.



Joonis 5. X kontrollkaardile vastava normaaljaotuse kõvera kuju sõltub mõõtetulemuste hajuvusest ehk laborisisesest korratavusest: halb korratavus annab suurema standardhälbe ja tekib lai kõver (vasakul). Kui korratavus on hea, siis standardhälve on väike ja normaaljaotuse kõver on kitsas (paremal). Maksimumi asukoht näitab analüüsitulemuste tõesust. Vasakpoolse näite korral on keskmine väärtus kooskõlas tõese väärtusega. Parempoolse näite korral on tulemused süstemaatiliselt liiga madalad (\bar{x} on keskmine väärtus ja T on tõeline väärtus või referentsväärtus, süstemaatiline hälve arvutatakse kui $\bar{x} - T$ või suhtelise süstemaatilise hälvena $(\bar{x} - T)/T$).

Normaaljaotuse alusel saame arvutada tulemuste teoreetilise hajuvuse ulatuse keskmise väärtuse ümber, mida selgitab *Joonis 7*. Umbes 95% kõikidest tulemustest asuvad keskmisest väärtusest \pm kahekordse standardhälbe ulatuses ja 99.7% tulemustest asuvad \pm kolmekordse standardhälbe ulatuses. Neid omadusi kasutatakse kontrollkaartide koostamisel.

Kliendile laborisisesest korratavuse esitamisel antakse see tavaliselt 95% usaldusvahemikuga ehk siis \pm kahekordne standardhälve. See tähendab, et statistiliselt umbes 19 tulemust 20-st on selles vahemikus. 95% usaldusvahemikku kasutatakse sageli ka kliendile laiendmääramatuse esitamisel ja see on keemiliste mõõtmiste korral sageli \pm kahekordne liitstandardmääramatus.



Joonis 6. Normaaljaotuse kõver iseloomustab tulemuste esinemise tõenäosust mingites etteantud piirides (\bar{x} on keskmine väärtus ja s standardhälve).

3. Nõuded analüütiliste mõõtmiste kvaliteedile

Siin alajaotuses kirjeldatakse, kuidas saab analüütik kliendipoolsete kvaliteedinõuete põhjal kehtestada sisemise kvaliteedikontrolli kriteeriumid, sealhulgas laborisisese korratavuse (SR_w)

Analüütiline tulemus ei saa rangelt võttes kunagi olla absoluutselt "õige". Mis on võimalik, on tulemuse esitamine antud eesmärgi jaoks piisavalt madala määramatusega, tagades et tulemus vastab eesmärgile. Seega on enne kvaliteedinõuete määramist vaja teada tulemuse kasutamise eesmärki.

Peatükis 2 olev Joonis 3 iseloomustab seda, et ühele eesmärgile sobiv kvaliteet ei pruugi olla piisav teisteks eesmärkideks. Samuti on väga oluline meeles pidada, et vajaliku kvaliteedi määrab see, kuidas andmeid kasutatakse, mitte see, milline on labori võimekus. Nii nagu andmed saavad olla liiga halvad, et neist kasu oleks, võivad olla need ka liiga head, sest liiga hea tähendab sageli liiga kallist või liiga aeglast analüüsi!

Näide: Reovee analüüsi viiakse läbi selleks, et kontrollida, kas seadusega lubatud kvaliteedinormid on ületatud või mitte. Reovees on saasteainete kontsentratsioonid puhta jõe või järvega võrreldes suhteliselt kõrged. Seega saab nõutud avastamispääri olla suhteliselt kõrge, aga mõõtmise määramatus peab olema sobiv tagamaks, et normidega võrreldes tehtaks õige otsus.



Tulemuste kasutajad (kliendid) eeldavad, et nad võivad andmeid usaldada, aga enamikul juhtudel puuduvad neil erialased teadmised selgitamiseks, mida neil täpselt vaja on ja seega nad tuginevad laborilt saadud tulemustele, et saada oma küsimusele vastus – ehk nad ootavad, et labor annaks neile eesmärgile vastava tulemuse. See on labori jaoks väljakutse, et aru saada, mis on kliendi vajadused. Kui labor on akrediteeritud, siis ISO/IEC 17025 nõuab laborilt kliendi vajaduste hindamist enne, kui analüüsides algust tehakse.

Õnneks vajavad kasutajad enamasti teatava näitaja korral teatavas proovituubis analüüsi samal eesmärgil. Seega on neil nõuded kvaliteedile samad - näiteks ammoniumisisalduse määramine joogivees. Siis ei pea labor iga päev seda teemat põhjalikult lahkama ning saab kvaliteedikontrolli programmi kavandada selliselt, et esitatud tulemused on eesmärgile vastava kvaliteediga.

Kuid siiski tuleb sobiv kvaliteet defineerida. Osadel juhtudel on riiklikud või piirkondlikud pädevad asutused määratlenud seadusega nõutud analüüsidesle asjakohased kvaliteedinõuded (19). Näiteks Euroopa joogivee direktiiv 98/83/EC [8] sisaldab nõudeid analüüsitulemuste kvaliteedile. Kui selliseid riiklikke või piirkondlikke nõudeid kvaliteedile ei ole, peab labor ise oma nõuded määrama, soovituslikult koostöös tulemuste lõppkasutajaga.

Kogemus on näidanud, et enamiku analüüsides korral on määramatus kontsentratsiooniga korrelatsioonis kuni

mingi madala kontsentratsiooni piirväärtuseni, kust alates määramatus on enam vähem konstantne isegi siis, kui proovis kontsentratsioon väheneb. Seega on kvaliteedinõuetes sageli kahte liiki väärtusi, ühed on antud kontsentratsiooni ühikutes (mis kirjeldavad piiravat minimaalset määramatust madala kontsentratsiooni korral) ja teised protsentides (mis kirjeldavad määramatuse osakaalu kõrgete kontsentratsioonide korral).

Nõudeid sihtmääramatusele kirjeldatakse sageli suhtena (või protsendina) põhilise huvi all olevast kontsentratsioonist. “Põhilise huvi all olev kontsentratsioon” võib olla näiteks vee kvaliteedi piirnorm või sarnane lubatav kontsentratsioon.

Nõue kvaliteedile võib olla antud kui nõue mõõtemääramatusele, aga tavalisem on anda nõudeid kvaliteedikriteeriumite näol, mida saab otse mõõta, näiteks sisemise kvaliteedikontrolli abil. Sisemise kvaliteedikontrolli jaoks on vajalik kriteerium *laborisisene korratavus*, s_{RW} . Allpool olev näide kirjeldab, kuidas kehtestada kvaliteedinõuded ja selle abil hinnata nõutud *laborisisene korratavus*, mida saab kasutada sisemiseks kvaliteedikontrolliks.

Näide:

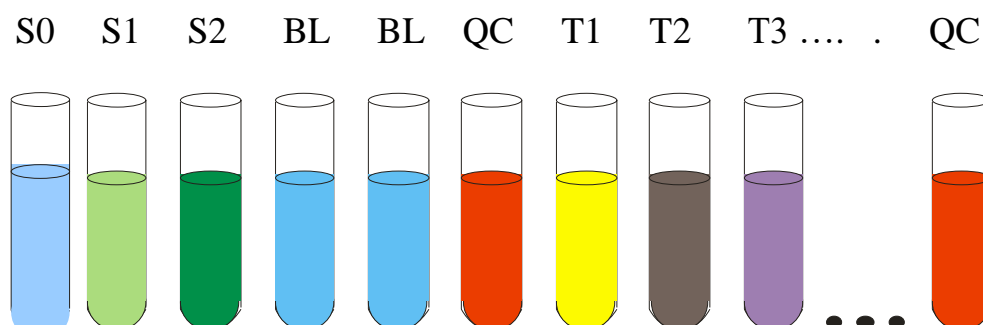
Vaja on määrata ammooniumi joogivees. EU joogivee direktiiv [8] ütleb, et vajalik suhteline laiendmääramatus kontsentratsioonil 0.5 mg L^{-1} on 40%. Selle juhise alusel saab öelda, et esimene hinnang s_{RW} jaoks on nõutud laiendmääramatuse (U) jagamine faktoriga 4 – vaata lisaks näidet 1.

Enamik laboreid on võimelised määrama ammooniumi kontsentratsioonil 0.5 mg L^{-1} suhtelise s_{RW} -ga 10%. Sellest tulenevalt on järgmine nõue maksimaalsele s_{RW} väärtusele: 0.05 mg L^{-1} või 10%, kumb väärtus on kõrgem. Praktikas tähendab see seda, et kõikidel kontsentratsioonidel alla 0.5 mg L^{-1} on nõutav s_{RW} 0.05 mg L^{-1} . Kontsentratsioonil 0.5 mg L^{-1} ja kõrgemal, on nõue, et suhteline s_{RW} võib olla maksimaalselt 10%.

4. Kvaliteedikontrolli kaartide põhimõtted

Käesolev peatükk kirjeldab kvaliteedikontrolli kaartide (kontrollkaartide) põhimõtteid ja kuidas tegutseda laboris proove analüüsid, tulemusi kaardile kandes ja neid hinnates.

Kontrollkaardid on tõhus ja lihtne vahend igapäevaseks kvaliteedikontrolliks rutiinsete analüüside korral. Kontrollkaartide aluseks on, et labor analüüsib analüüsiseerias lisaks uuritavatele proovidele ka kontrollproove (Joonis 8). Kontrollproovideks võivad olla standardlahused, varasemad uuritavad proovid, tühiproovid (20), laboris valmistatud kontrollproovid või sertifitseeritud referentsained.

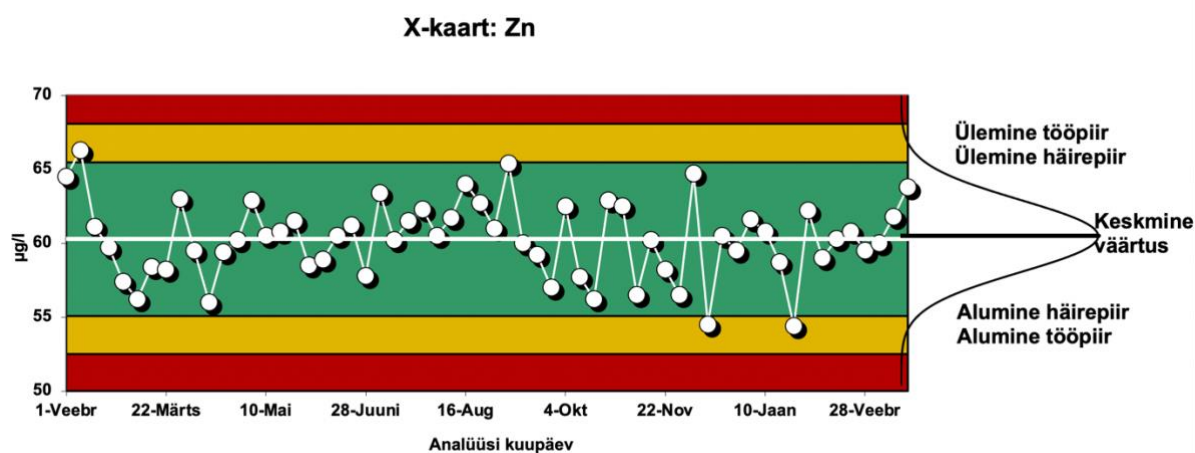


S0-S2 Standardlahused
 BL Tühiproovid
 QC Kvaliteedikontrolli proovid
 T1... Uuritavad proovid

Joonis 7. Näide kahe kontrollproovi analüüsimisest analüüsiseerias.

Koheselt peale analüüside läbiviimist kantakse *kontrollväärtused* kontrollkaardile. Kontrollväärtusi esitades on soovitatav:

- registreerida kontrollproovide tulemused ühe rohkema tüvenumbriga kui uuritavate proovide tulemused;
- esitada ka alla määramispiiri (LOQ) jäävad **väärtused**;
- esitada negatiivsed **väärtused**.



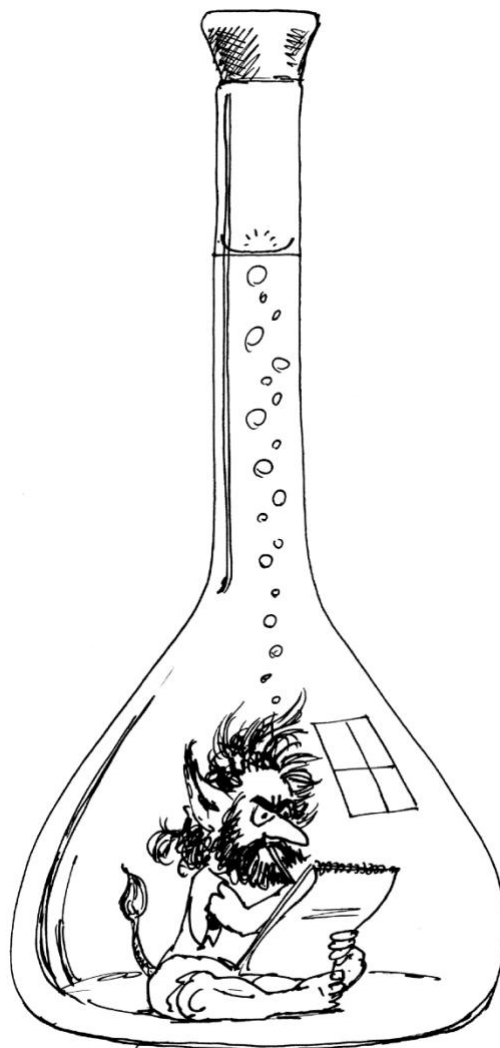
Joonis 8. Seos normaaljaotuse kõvera ja kontrollkaardi vahel. Keskmine joon on kas keskmine väärtus või referentsväärtus.

Kaart põhineb juhuslike efektide statistilisel iseloomul, mida kirjeldab normaaljaotuse kõver. Normaaljaotuse kõvera ja X-kontrollkaardi omavaheline suhe on toodud *Joonisel 9*.

X-kontrollkaardi keskjoon (CL) väljendab kontrollväärtuste keskmist väärtust või referentsväärtust. Lisaks keskjoonele on kontrollkaardil veel tavaliselt neli joont. Kaks neist, nn häirepiirid, on mõlemal pool keskjoont kahe standardhälbe kaugusel ($\pm 2s$). Eeldusel, et tulemused on normaaljaotusega, on 95 % tulemustest nendes piirides. Kontrollkaardi kaks ülejäänud joont asuvad mõlemal pool keskjoont kolmekordse standardhälbe kaugusel ($\pm 3s$). Neid kutsutakse tööpiirideks ja 99.7 % normaaljaotusega andmetest peaks olema nendes piirides. Seega ainult 3 tulemust tuhandest mõõtetulemusest on statistiliselt tööpiiridest väljaspool. Kui kontrollproovi tulemus on väljaspool tööpiire, siis on kõrge tõenäosus, et analüüsis on viga.

Häire- ja tööpiire saab määrata kasutades kas meetodika omadusi, *statistilise kontrolli piire* või kasutades eraldiseisvaid eesmärgipäraseid kvaliteedi kriteeriume – *sihtkontrollpiire*. Kontrollpiiride määramist käsitleb Peatükk 7.

Kontrollkaarte kasutades peaksime me olema tähelepanelikud kui kontrollväärtused on väljaspool häirepiire või ilmneb väärtustes mingi trend. Kui kontrollproovi tulemus on väljaspool tööpiire, siis vastava analüüsiseeria tulemusi ei esitata. Kontrollkaardi tulemuste tõlgendamist käsitleb Peatükk 9.



5. Erinevat liiki kontrollkaardid

Käesolev peatükk kirjeldab erinevat liiki kontrollkaarte, millal neid kasutada ja milleks neid saab kasutada.

Järgmised kontrollkaartide liigid on keemiliste analüüside korral sisemiseks kvaliteedikontrolliks kõige tähtsamad:

- X-kontrollkaardid ehk X-kaardid;
- Hajuvuskaardid, R või r %.

X-Kontrollkaardid

X-kontrollkaardil on keskjoon, ülemine ja alumina häire- ja tööpiir.

Kõige vanem ja lihtsam kontrollkaardi tüüp on X-kaart (9,10,11,12,13,14,15), mis põhineb kontrollväärtuste jaotumisel ümber tõese või oodatud väärtuse. Selle abil saab üksikute mõõtmiste või mitme mõõtmise keskmise põhjal seirata tulemustes esinevaid süstemaatilisi ja juhuslikke efekte. Kasutades kontrollproovina referentsmaterjali, mis on uuritavatele proovidele sarnane, saab aja jooksul seirata süstemaatilist hälvet võrreldes keskmist kontrollväärtust referentsväärtusega.

Tühiproovi X-kaart on X-kaardi alamtüüp, mis põhineb sellel, et analüüsitakse proovi, milles analüüdi kontsentratsioon on eelduslikult väga madal². See kaart annab informatsiooni kasutatavate reaktiivide võimaliku saastumise ja mõõtmisüsteemi seisundi kohta. Kuigi tavaliselt sisestatakse tühiproovi kaardi tabelisse kontsentratsioonid, siis on võimalik, et kasutatakse ka mõõdetud signaali. Tuleb meeles pidada, et kontrollkaardile tuleb kanda nii negatiivsed kui ka positiivsed kontrolltulemused.

Teine X-kaardi alamtüüp on *saagise kaart*. Analüütilist meetodikat võidakse kontrollida maatriksi mõjude suhtes lisades uuritavatele proovidele standardainet ja tehes sellega kindlaks saagise.

X-kaarti kasutades saab seirata ka kalibreerimise parameetreid, tõusu ja vabaliiget, juhul kui neid määratakse igapäevaselt.

Hajuvuskaardid

Hajuvuskaardil (R, r %) on keskjoon, ülemine häirepiir ja ülemine tööpiir.

X-kaart näitab seda, kui hästi on kontrollproovide väärtused (mitmete mõõtmiste keskmine väärtus või üksikväärtus) kontrollpiirides. Hajuvuskaardi eesmärgiks on aga näidata kui hästi on korduvus statistilise kontrolli all. Hajuvuskaardile kantav kontrollväärtus on erinevus kõige suurema ja väiksema mõõtetulemuse vahel, mis on saadud sama proovi kahest või enamast kordusanalüüsist. Analüütilise keemia laborites on hajuvuskaart enamasti kasutusel oma kõige lihtsamal kujul, kus igas analüüsiseerias tehakse (analüüsitavatest proovidest) ühele proovile kaks määramist.

Hajuvuskaardi jaoks on kõige parem kasutada analüüsiseerias uuritavate proovide seast valitud proove. Kuna aga igas analüüsiseerias on proovid erinevad, siis võivad ka analüüdi kontsentratsioonid olla erinevad. Suurima ja vähima tulemuse vahe on enamasti võrdeline proovis oleva analüüdi kontsentratsiooniga (kui kontsentratsioon on oluliselt üle määramispiiri) ja siis on asjakohasem kasutada kontrollkaarti, kus kontrollväärtused on suhtelised, ehk r % kaarti (Peatükk 8). Määramispiiri lähedal asuvate sisalduste korral on asjakohasem kasutada R-kaarti, kus kontrollväärtused on absoluutsed.

Kui uuritavate proovide korral tehakse üksikmõõtmisi, siis kontrollväärtuse hajuvuskaart peaks

² Üldiselt on olemas erinevaid tühiproove, reaktiivide tühiproov, protseduuri tühiproov või proov, kus ei ole analüüte (18).

põhinema vähemalt kahest erinevast proovi alikvoodist tehtud määramiste tulemustel. Samas kui uuritava proovi tulemus esitatakse kahe osaproovi paralleelmõõtmise keskmisena, siis on soovitus, et kontrollväärtus põhineks samuti kahe osaproovi paralleelmõõtmiste keskmisel – ehk et teostatakse sama arv mõõtmisi nii uuritavate proovide kui ka kontrollproovide korral.



6. Erinevad kontrollproovid

Käesolev peatükk kirjeldab tavalisemaid proovitiipe, mida saab kasutada kvaliteedikontrolli kontrollproovidena.

Kõige parem on see, kui kontrollproovidega tehakse läbi kogu analüüsiprotseduur. Samuti peaks kontrollproovid olema võimalikult sarnased uuritavatele proovidele ja stabiilsed pikema aja jooksul. X kaardi korral peaks proovi olema piisaval hulgal, et seda jaguks aastateks ja sobiv peab olema ka analüüdi kontsentratsioon. Enamasti siiski sellist olukorda ei saavutata ja seega kasutatakse erinevat tüüpi kontrollproove.

- I Sertifitseeritud referentsmaterjal (CRM), eeskätt maatriksvastav CRM;
- II Standardlahus või laborisisene maatriksmaterjal;
- III Tühiproov;
- IV Uuritav proov.

Kontrollproovi tüüp I – sertifitseeritud referentsmaterjal (CRM) – maatriksvastav CRM

Korduvad maatriksvastava CRM-ga tehtud analüüsid annavad kasulikku infot nii juhusliku kui ka süstemaatilise vea kohta. Korduvad analüüsid igas analüüsiseerias annavad võimaluse kasutada standardhälvet (või saadud suurima ja vähima väärtuse erinevust) selleks, et hinnata mõõtmiste korduvust. Küll aga annab CRM-i kasutamine enamasti parema korduvuse kui see oleks uuritavate proovide analüüsil, sest CRM-i homogeensus on enamasti parem kui uuritavatel proovidel.

Vajaliku proovimaatriksi ja kontsentratsiooniulatusega CRM-id ei ole alati kättesaadavad. Samas on neid lihtne kasutada ja need annavad kohest informatsiooni nii süstemaatiliste kui ka juhuslike efektide kohta. Veelgi enam, saadavad tulemused annavad laborile võimaluse arvutada katsetulemuste mõõtemääramatust. Seega on soovituslik CRM-ide kasutamine nii tihti kui praktiliselt ja majanduslikult võimalik.

Ostetavad CRM-id on tavaliselt koheselt kasutatavad või siis tulevad need koos ettevalmistamise eeskirjaga.

Selline kontrollproovi tüüp on sobilik X-kaartidele ja kordusanalüüsides korral on seda võimalik kasutada ka hajuvuskaartide jaoks. Hajuvuskaartide jaoks soovitame siiski kasutada kontrollproovi tüüpi IV.

Kontrollproovi tüüp II – Standardlahus või laborisisene maatriksmaterjal

II tüüpi kontrollproov annab sarnaselt tüübile I infot juhuslike efektide kohta ning võib anda ka osalist infot süstemaatiliste efektide kohta.

Kui meetodika esmase valideerimisega on kontrollproovi analüüsides näidatud, et juhuslikud vead on ligikaudselt samad kui uuritavate proovide korral, siis annab seda tüüpi kontrollproov otsest infot laborisisese korratavuse kohta. Enamikul juhtudel ei ole analüütiliste tulemuste hajuvus kunstlikult valmistatud proovide ja reaalselt uuritavate proovide korral samasugune. Seega tuleks võimalusel valida stabiilne reaalne kontrollproov.

II tüüpi kontrollproovid valmistatakse tavaliselt laboris. Need võivad olla kas stabiilsed ja homogeensed uuritavad proovid või hoopiski kunstlikult valmistatud proovid. Standardlahuseid saab küll osta välistelt tarnijatelt, kuid need valmistatakse sageli laboris. Kui labor valmistab ise maatriksmaterjali, siis kogub labor selleks ise piisava koguse vastavat analüüsivat materjali (või saab selle analüüsiks saadetud proovidest), tagades, et kogutud materjali hulk on piisav mitmeteks aastateks. Kunstlikud labori proovid valmistatakse puhastest kemikaalidest ja puhastatud lahustist (nt veest), mis on sama kui uuritavate proovide maatriks. Seda tüüpi kontrollproovide valmistamisel on soovitatav, et analüüdi sisalduse

laiendmääramatuse nominaalne väärtus on väiksem kui viiendik standardmääramatusest, mida kasutatakse kontrollkaardi koostamiseks.

On väga tähtis, et kunstlikult valmistatud proovide tegemiseks kasutatavad kemikaalid on erinevad nendest, mida kasutatakse metoodika kalibreerimiseks. Erinevuseks on kas see, kui kemikaalid on ostetud teiselt tarnijalt või kui anioonide ja katioonide jaoks kasutatakse erinevaid soolasid; näiteks nitraadi korral kasutatakse kalibreerimiseks naatriumi soola, aga kontrolliks on kaaliumi sool. Enamik laboreid valmistab põhilahused, mida lahjendatakse igapäevaselt või teatud aja tagant, vastavalt sellele, milline on labori kogemus lahjendatud lahuste stabiilsusega. Kui kalibreerimiseks ja kontrolliks kasutatakse samu kemikaale, või veel halvem, sama põhilahust, ei tule välja vead, mis on seotud lahuse valmistamisega või kemikaali puhtusega.

Selline kontrollproovi tüüp on sobilik X-kaartidele ja kui tehakse kordusanalüüsi, siis ka R-kaartidele.

Kontrollproovi tüüp III – tühiproov

Kontrollproovi tüüpi III võib kasutada määramispiiri (LOQ) seiramiseks. Tühiprooviks võib olla reaktiivide tühiproov, protseduuri tühiproov või proov, kus ei ole analüüte (need mõisted on seletatud viites 18^{EE}). Sellist tüüpi kontrollproov annab infot võimaliku saastumise kohta. Vead tühiproovi analüüsis põhjustavad süstemaatilisi efekte madalate kontsentratsioonide määramisel, mida on samuti võimalik tuvastada seda tüüpi kontrollproovidega.

III tüüpi kontrollprooviks võib olla tühiproov, mida kasutatakse analüüsi protseduuris tühiproovi parandi leidmiseks.

See proovitüüp on sobilik eeskätt X-kaartide jaoks, kuid sellega saab kasutada ka R-kaarte.

Kontrollproovi tüüp IV – uuritav proov

Kontrollproovi tüüpi IV kasutatakse siis kui tüüpide I või II korral on tulemuste hajuvus väiksem kui uuritavate proovide korral, näiteks kui saadaval on ainult kunstlikult valmistatud proovid või väga homogeensed CRM-id. See tüüp on samuti kasulik kui ei ole võimalik leida stabiilset kontrollproovi (tüüp II). Tavalised näited on lahustunud hapniku ja klorofüll a määramine. Kordusanalüüside tegemine annab reaalselt infot selle kohta, milline on seeriasisene juhuslik varieerumine reaalsete proovide korral.

IV tüüpi kontrollproov valitakse tavaliselt juhuslikult laborisse analüüsimiseks toodud uuritavate proovide seast.

Kui kunstlikult valmistatud proove (Tüüp I või II) kasutatakse X-kaardi kaartide jaoks ja juhul kui uuritavate proovide korral on korduvus kõrgem, on hea lisada ka kontrollproovi tüüp IV.

Seda tüüpi kontrollproovide korral kasutatakse kõrgematel kontsentratsioonidel r%-kaarte ja madalamatel kontsentratsioonidel R-kaarte.



^{EE} https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_Guide_Blanks_supplement_EN.pdf

7. Kontrollpiiride määramine

Siin antakse juhised, kuidas määrata X- ja R-kaartide keskjoon ja kontrollpiirid.

Kontrollpiirid võivad olla määratud analüütilise meetodika täpsuskarakteristikute põhjal sõltumata sellest, millised on nõudmised analüüsitulemuste kvaliteedile. Selliseid kontrollpiire nimetatakse *statistilisteks kontrollpiirideks*. See on kõige levinum kontrollpiiride tüüp. Alternatiivne võimalus on alustada sellest, millised on nõudmised analüüsitulemustele või tulemuste kasutamise eeldatav eesmärk. Nõudmisest saab hinnata *laborisise korratavuse sihtväärtuse* ja kui see on suurem kui analüüsimetodika tegelik laborisene korratavus s_{RW} , saab määrata selle kaudu määrata *sihtkontrollpiirid*. Juhised, kuidas määrata s_{RW} sihtväärtus, on toodud viidetes [7, 19].

X-kaardi kontrollpiiride ja keskjoone määramine

Kontrollpiire saab määrata kasutades meetodika karakteristikuid – **statistilised kontrollpiirid** – või vastavalt sellele, milline peab olema *laborisene korratavus* – **sihtkontrollpiirid**.

Statistilised kontrollpiirid	Sihtkontrollpiirid ³
Kontrollpiirid määratakse selle põhjal, milline on meetodika võimekus kontrollproovide analüüsil. Lähtudes pikast ajaperioodist, nt aasta, arvutatakse analüüsitud kontrollproovide standardhälve s . Häirepiirid on $+2 s$ ja $-2 s$. Tööpiirid on $+3 s$ ja $-3 s$.	Kontrollpiirid määratakse lähtudes nõuetest analüüsitulemuste kvaliteedile. Kontrollkaardi standardhälve, s_{siht} , hinnatakse nõutud s_{RW} põhjal. Häirepiirid on $+2 s$ ja $-2 s$. Tööpiirid on $+3 s$ ja $-3 s$.

Kontrollkaardi keskjoon arvutatakse kontrollväärtuste keskmisest või on keskjooneks kontrollproovi referentsväärtus. Enamasti on kontrolljoonena kasutusel keskmine.

Keskmise kontrolljoon	Referents-kontrolljoon
Keskmine väärtus hinnatakse üle pika aja, näiteks aasta jooksul, analüüsitud kontrollväärtuste põhjal. Keskjooneks on saadud keskmine väärtus.	Kontrollprooviks on referentsmaterjal või teadaoleva koostisega materjal. Keskjooneks on selle materjali referentsväärtus.

Allpool toodud olukordade korral on ideaalseks kontrollprooviks proov, mis on sarnane uuritavatele proovidele ja läbib kõik analüütilise protseduuri etapid ja seega saab kasutada s_{RW} sihtväärtust sihtkontrollpiiride määramiseks. Allpool viidatud näited on toodud Peatükis 14.

Olukord 1. Statistilised kontrollpiirid ja keskmise kontrolljoon – vaata ka Näiteid 3 ja 4. *Laborisise korratavuse* nõue ei ole ette kirjutatud ja meetodika $s_{RW} = 6 \%$. Häirepiirid vastavad meetodika kahekordsele standardhälbele, $\pm 12 \%$, ja tööpiirid kolmekordsele standardhälbele, $\pm 18 \%$. Kontrollproovi keskmine väärtus on $59.2 \mu\text{g L}^{-1}$, seega on $\pm 12 \%$ võrdne $\pm 7.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ja $\pm 18 \%$ on võrdne $\pm 10.7 \mu\text{g L}^{-1}$. Häirepiirid on seega $59.2 \pm 7.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (52.1 ja $66.3 \mu\text{g/l}$) ja tööpiirid $59.2 \pm 10.7 \mu\text{g L}^{-1}$ (48.5 ja $69.9 \mu\text{g L}^{-1}$).

³ Näidetes eeldame alati, et kontrollväärtuste saamiseks on analüüsitud sama palju proove kui rutiinanalüüsidel. Kui aga kontrollväärtused baseeruvad paralleelmõõtmistel (kahe mõõdetud tulemi keskmine) ja rutiinanalüüsi tehakse vaid üks kord ja hajususe põhiliseks allikaks on korduvus, siis tuleb piiride määramiseks kasutatavat s väärtust muuta väiksemaks.

Olukord 2. Statistilised kontrollpiirid ja referentsväärtuse kontrolljoon.

Kui keskmine väärtus on väga lähedane nominaalväärtusele või referentsväärtusele, saab kasutada statistilisi kontrollpiire. Vastasel korral võib juhinduda Olukorrast 4.

Olukord 3. Sihtkontrollpiirid ja keskmise kontrolljoon – vaata ka Näiteid 1 ja 2.

Laborisese korratavuse nõue on näiteks, et meetodika s_{RW} on maksimaalselt 5%. Häirepiirid vastavad kahekordsele lubatud standardhälbele, $\pm 10\%$, ja tööpiirid vastavad kolmekordsele standardhälbele, $\pm 15\%$. Kontrollproovi keskmine väärtus on $59.2 \mu\text{g L}^{-1}$, seega on $\pm 10\%$ võrdne $\pm 5.9 \mu\text{g L}^{-1}$ ja $\pm 15\%$ on võrdne $\pm 8.9 \mu\text{g L}^{-1}$. Häirepiirid on seega $59.2 \pm 5.9 \mu\text{g L}^{-1}$ (53.3 ja $65.1 \mu\text{g L}^{-1}$) ja tööpiirid $59.2 \pm 8.9 \mu\text{g L}^{-1}$ (50.3 ja $68.1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Olukord 4. Sihtkontrollpiirid ja referentsväärtuse kontrolljoon – vaata ka Näiteid 5 ja 7.

Laborisese korratavuse nõue on näiteks, et meetodika s_{RW} on maksimaalselt 5%. Häirepiirid vastavad kahekordsele lubatud standardhälbele, $\pm 10\%$, ja tööpiirid vastavad kolmekordsele lubatud standardhälbele, $\pm 15\%$. Kontrollproovi keskmine väärtus on $59.2 \mu\text{g L}^{-1}$, aga referentsväärtus $60.0 \mu\text{g L}^{-1}$, seega on häirepiirid $60.0 \pm 6.0 \mu\text{g L}^{-1}$ (54.0 ja $66.0 \mu\text{g L}^{-1}$) ja tööpiirid $60.0 \pm 9 \mu\text{g L}^{-1}$ (51.0 ja $69.0 \mu\text{g L}^{-1}$).

R-kaardi või r%-kaardi kontrollpiiride määramine

Hajuvuskaartidel on ainult ülemised piirid, sest maksimaalse ja minimaalse tulemuse vahe on alati positiivne.

Kontrollpiirid võivad tuleneda meetodika suutlikkusest – **statistilised kontrollpiirid** või on seotud analüüsitulemustele esitatavate nõuetega – **sihtkontrollpiirid**. Kontrollpiirid arvutatakse kordusmõõtmiste tulemuste standardhälbest. Kontrollpiiride arvutamiseks kasutatavad faktorid (kahe mõõtmise korral vastavalt 2.83 ja 3.69) on leitavad Peatüki 13 Tabelist 4 ja nende faktorite taust on selgitatud Tabeli 4 kommentaarides.

Statistilised kontrollpiirid	Sihtkontrollpiirid
<p>Kontrollpiirid määratakse meetodika analüütilise suutlikkuse põhjal. Pikast ajaperioodi, nt aasta, jooksul saadud tulemustest arvutatakse kogutud standardhälve s või arvutatakse s keskmisest erinevusest maksimaalse ja minimaalse tulemuse vahel. Kahe mõõtmise ($n = 2$) korral $s = \text{tulemuste vahe} / 1.128$.</p> <p>Kahe mõõtmise korral $n = 2$. Keskjooneks on kahe tulemuse keskmine erinevus. Ülemine häirepiir on $+ 2.83 s$. Ülemine tööpiir on $+ 3.69 s$.</p>	<p>Kontrollpiirid määratakse võttes arvesse nõuet korduvusele. Nõude põhjal hinnatakse kontrollkaardi jaoks standardhälve s_{siht}.</p> <p>Kahe mõõtmise korral $n = 2$. Keskjoon on $1.128 s$. Ülemine häirepiir on $+ 2.83 s$. Ülemine tööpiir on $+ 3.69 s$.</p>

Olukord 1. **Statistilised kontrollpiirid** – vaadake ka Näidet 3 (R-kaart) ja Näidet 6 (r%-kaart) Peatükis 14.

Kogutud standardhälve on 0.356 %. Häirepiir hajuvuskaardi jaoks on seega $2.83 \cdot 0.356 = 1.0$ % ja tööpiir $3.69 \cdot 0.356 = 1.3$ %.

Olukord 2. Sihtkontrollpiirid.

Korduvuse piir, r , on sageli standardmeetodikates antud ja antud juhul on see 1 % (20 mõõtmise korral peab 19 juhul olema kahe mõõtmise vaheline erinevus väiksem kui 1 % abs). sellest piirnormist saab arvutada korduvuse standardhälbe $s_r = r / 2.8 = 0.357$ %.⁴ Häirepiir hajuvuskaardi jaoks on $2.83 \cdot 0.357 = 1.0$ % ja tööpiir $3.69 \cdot 0.357 = 1.3$ %.

⁴ 2.8 tuleneb erinevuse edasikandumise veast, kus korduvuse piir on $2 \cdot \sqrt{2} \cdot s$

Sihtkontrollpiirid – kontrollproovi s hindamine

Kui kontrollproov teeb läbi kogu analüütilise protseduuri alates proovi saabumisest laborisse kuni analüüsiprotokolli esitamiseni, annavad kontrollväärtused infot *laborisisese korratavuse*, s_{RW} , kohta ja seda väärtust saab võrrelda nõuetega. Enamiku teiste kontrollproovide korral, nt standardlahuste või tühiproovide korral on leitud standardhälve vaid osa s_{RW} väärtusest. Sellisel juhul peab analüütik hindama, kas kontrollproovile saadud s on piisavalt madal, et täita nõudeid – vaata Peatükk 3.

Soovitused

Kvaliteedikontrolliga alustamine – Uue meetodika kvaliteedikontrolliga alustamiseks saab umbes 25 kontrollväärtuse abil hinnata esmased kontrollpiirid (natuke laiemad) ja keskjoone. Alles peale pikemat perioodi, näiteks üks aasta, saab määrata täpsemad kontrollpiirid ja keskjoone asukoha. Need alguses leitud *esmased* häire- ja tööpiirid võivad baseeruda ka meetodika valideerimise andmetel.

Fikseeritud kontrollpiirid – Stabiilsete proovide jaoks on soovitatav kasutada fikseeritud piire, mitte pidevalt muudetavaid piire. Statistiliselt usaldusväärsete kontrollpiiride jaoks peab arvutatud standardhälve põhinema vähemalt üheaastase perioodi jooksul saadud vähemalt 60 kontrollväärtusel. Kui ajaperiood on lühem, siis on hinnatud standardhälve tavaliselt liiga madal, sest see ei võta arvesse kõiki varieeruvusi.

Fikseeritud keskjoon – Käesoleva juhendi soovitus on kasutada fikseeritud keskjoont. Usaldusväärse keskmise väärtuse saamiseks on sobiv ajavahemik üks aasta. Kui ajaperiood on lühem, saadakse sageli ebausaldusväärne hinnang.

Paralleelanalüüsid/proovid – Uuritavate proovide ja kontrollproovide korral on soovitus kasutada sama palju osaproove. Kui uuritavate proovide tulemuseks esitatakse keskmine väärtus kahe osaproovi tulemi põhjal, mis on läbinud kogu analüüsi, siis tuleks ka X-kaardile kanda keskmine tulemus, mis on saadud kontrollproovi kahe osaproovi analüüsimisel. Kui kontrollproovi analüüsitakse samas seerias mitu korda, siis võib X-kaardile kanda kas ühe või kõik tulemused.

Multielementsed analüüsid – Kui kvaliteedikontrolli käigus mõõdetakse sama analüüsi käigus mitmeid analüüte, nt ICP-MS, XRF, GC korral, siis on soovitus kasutada nende analüütide jaoks, mis on vähem olulised, sihtkontrollpiire või laiemaid statistilisi piire. Kui näiteks määratakse 20 analüüti⁵ ja kõikide analüütide jaoks kasutatakse statistilisi kontrollpiire, siis ühel analüüsil jääb keskmiselt üks kontrollväärtus (see on võrdne 5% kontrollväärtustest) väljapoole häirepiire. Samuti ühel juhul 17-st analüüsist on ühe analüüdi kontrollväärtus väljapool tööpiire. See teeb tavapärase tõlgendamise ebapraktiliseks.

⁵ See käib üksikmõõtmiste kohta ja vähemal määral mõõtmiste kohta, kus esineb osaline korrelatsioon, nt ICP-MS, XRF.

8. Kvaliteedikontrolli programmi koostamine

Käesolev peatükk kirjeldab, kuidas kavandada meetodika jaoks kvaliteedikontrolli: kuidas valida kontrollproovide arvu, kaartide liiki ja kontrollanalüüside sagedust.

Näide kvaliteedikontrolli kavandamisest (Cd määramine magevees)

Kvaliteedikontrolli kavandamist saab kirjeldada praktilise näitega: kaadmiumi kontsentratsioon erinevates vetes on tavaliselt vahemikus $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ kuni $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Kasutades analüüsiks ICP/MS meetodit (LOD $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$), oleme valinud Cd kvaliteedikontrolliks magevees järgnevad kontrollproovid:

Kontrollproovid	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
CRM, Cd: $2.28 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tüüp I)	X-kaart	Statistiline	Referentsväärtus
Standardlahus, Cd: $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tüüp II)	X-kaart	Statistiline	Standardlahuse kontsentratsioon
Labori valmistatud proov, Cd: $0.10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tüüp II)	X-kaart	Siht	Keskmine väärtus
Paralleelanalüüsid uuritavast proovist kahes kontsentratsiooni vahemikus, (Tüüp IV)	R-kaart r%-kaart	Siht	Siht $s_r \cdot 1.128$



Kuna uuritavates proovides varieerub Cd sisaldus suhteliselt laias kontsentratsioonide vahemikus, oleme valinud kolm tüüp I ja II kvaliteedikontrolli proovi. Standardlahus ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) valmistatakse põhilahusest, mis on erinev kalibreerimislahuste valmistamiseks kasutatavast põhilahusest. Madala Cd sisalduse määramiseks magevees valmistatakse laboris kvaliteedikontrolli proov, milleks on hapestatud järvevesi.

Metoodika süstemaatiliste efektide otseseks kontrolliks kasutatakse CRM-i, mille sertifitseeritud Cd sisaldus on $2.279 \pm 0.096 \mu\text{g L}^{-1}$.

Et saada uuritavate proovide jaoks reaalne korduvuse hinnang, valitakse juhuslikult kaks reaalset proovi igas analüüsiseerias, mis iseloomustavad kahte erinevat kontsentratsiooni määratavas ulatuses ja neid analüüsitakse kaks korda (automaatse proovisestaja korral kaks erinevat anumad).

Kaadmiumi määramisel ICP/MS meetodiga võime igas analüüsiseerias teha kuni 200 määramist. Iga seeria alguses ja lõpus analüüsime CRM-i, standardlahust, laboris valmistatud kontrollproovi ja kalibreerimislahuseid. Kontrollimaks kalibreerimise muutumist analüüsiseerias, analüüsitakse ühte standardlahust umbes iga 20 analüüsi järel.

Kõik kontrollproovidele saadud tulemused kantakse X-kaardile, mille jaoks võib kasutada LIMS süsteemi. Uuritavatest proovidest paralleelproovide analüüsil saadud tulemuste erinevus kantakse madalate kontsentratsioonide jaoks R-kaardile ja kõrgemate kontsentratsioonide jaoks r%-kaardile.

Kvaliteedikontrolli kavandamise praktilised aspektid

Enne analüüsimetoodika kasutuselevõttu viiakse tavaliselt läbi valideerimine. Kontrollkaartide programmi kavandamisel (nt kontrollproovide, kontrollkaartide tüübi või kontrolli sageduse valikul) võivad analüütilise meetoodika suutlikkuse esmaste katsete tulemused anda väärtuslikku infot näiteks määratavate kontsentratsioonide vahemiku, stabiilsuse või süstemaatiliste efektide kohta. Esmase aluse rutiinsele kvaliteedikontrollile annavad eelkõige laborisisese korratavuse mõõtmised erinevatel kontsentratsioonidel, mis teostatakse meetoodika valideerimise käigus pikema aja vältel.

Kontsentratsioonide vahemik – Keskkonnaproovide analüüsimisel varieeruvad analüütide kontsentratsioonid proovides märkimisväärselt. Sellisel juhul võib olla vajalik kasutada eraldi X-kaarte ja hajuvuskaarte erinevate kontsentratsioonitasemete jaoks.

Hajuvuskaart uuritavate proovidega – Kasutades korduvuse seiramiseks hajuvuskaarte (R-kaart või r%-kaart) soovitame analüüsida igas analüüsiseerias mõnda uuritavat proovi kaks korda. Selleks kasutatav proov valitakse juhuslikult ja see iseloomustab uuritavate analüütide kontsentratsioonivahemikku ja maatriksi varieeruvust.

Kontrollproovide analüüsiseeriate sagedus – Tavaliselt on minimaalseks sageduseks üks kontrollproov igas analüüsiseerias, et tuvastada võimalikke seeriasiseseid süstemaatilisi efekte, näiteks neid, mis tulenevad kalibreerimisest. Mõõtesüsteemi stabiilsus võib mõjutada kontrollanalüüsiseeriate sagedust. Kui vead tulenevad kalibreerimise nihkumisest seeria jooksul, siis peab kontrollproove igas analüüsiseerias analüüsima rohkem kui näiteks mõõtesüsteemi korral, mis on väga stabiilne. Põhimõte, mille järgi otsustada kui mitu korda peab igas analüüsiseerias kontrollproovi analüüsima on see, et kõik mõõtmised, mis on tehtud peale viimast rahuldava tulemusega kvaliteedikontrolli proovi, tuleb uuesti analüüsida. Seega määratakse kontrollproovide analüüsiseeriate sagedus lähtudes tasakaalust selle vahel, kui palju maksab kontrollproovi analüüs ja kui palju maksab analüüsiseeriate kordamine. Kasutades automaatseid proovisestajaid, nt öö jooksul töötavaid süsteeme, saab madalate kuludega igas analüüsiseerias analüüsida mitut kontrollproovi.

Kontrollproovide asukoht analüüsiseerias – Kontrollproovide analüüs tuleks põhimõtteliselt teha juhuslikus järjekorras, et välistada süstemaatilisi vigu. Juhul kui nihe analüüsimeetoodikas võib põhjustada vigu, soovitatakse analüüsida kontrollproove vähemalt iga analüüsiseeria alguses ja enne analüüsiseeria lõppu.

Sobiv tasakaal kvaliteedikontrolli proovide ja uuritavate proovide arvu vahel – Kvaliteedikontroll peab olema eesmärgipärane. Ülaltoodud magevees kaadmiumi määramise näites kasutame mitmeid kvaliteedikontrolli proove, aga enamikul juhtudel on piisav ka väiksem kontrollproovide arv.

Kvaliteedikontrolli programm meetoodika kirjelduses ja kvaliteedikäsiraamatus

Kvaliteedikontrolli programmi põhimõtted, mis katavad eelpoolmainitud praktilisi aspekte, peavad olema dokumenteeritud, näiteks kirjeldatud labori kvaliteedikäsiraamatus. Kvaliteedikontrolliks sooritatavad tegevused peavad olema detailselt esitatud ka iga analüüsimeetoodika kirjelduse juures.

9. Igapäevane kvaliteedikontrolli tõlgendamine

Käesolevas selgitatakse, kuidas peale igat analüüsiseeriat kvaliteedikontrolli tulemusi tõlgendada. Kas me saame uuritavate proovidega saadud tulemusi esitada või mitte? Kas meetodika on statistilise kontrolli alt väljas?



Praktiline lähenemine kvaliteedikontrolli andmete registreerimiseks on kirja panna kogu informatsioon, mis võib hiljem olla oluline kvaliteedikontrolli andmete tõlgendamiseks. Tüüpilised näited sellest on uute töö- või kontrolllahuste valmistamine, mõõteraku vahetamine või seadmega esinenud probleemid. Kui kogu informatsioon on korrektselt dokumenteeritud, siis on võimalik hiljem kontrollida mõõtetingimusi, näiteks kontrolli alt väljas olnud olukordades.

Iga analüüsiseeria jaoks on igal kontrollkaardil tavaliselt vähemalt üks kontrollväärtus. Igapäevases töös on oluline olla panna tähele kui kontrollväärtus on kontrollpiiridest väljas või kui esineb kindel süstemaatiline muster kontrollväärtustes üle mingi ajavahemiku.

Igapäevane tõlgendamine

On kolm võimalikku olukorda:

1. meetodika on kontrolli all;
2. meetodika on kontrolli all, aga hindamine üle pikema aja näitab, meetodika *ei ole statistiliselt kontrolli all*;
3. meetodika ei ole kontrolli all.

1. Meetodika on **kontrolli all** kui:

- 1. kontrollväärtus on häirepiirides;
- 2. kontrollväärtus on häirepiiride ja tööpiiride vahel ja kaks eelmist kontrollväärtust on olnud häirepiirides.

Sellisel juhul saab analüütik tulemuse esitada.

2. Meetodika on **kontrolli all**, aga võib öelda, et **ei ole statistiliselt kontrolli all** kui kõik kontrollväärtused on häirepiirides (maksimaalselt üks viimasest kolmest on häirepiiride ja tööpiiride vahel) ja kui:

- 3. seitse kontrollväärtust järjestikuselt kasvavad või kahanevad (7);
- 4. kümme 11-st järjestikusest kontrollväärtusest on samal pool keskjoont (7).

Sellisel juhul **võib** analüütik **tulemused esitada**, kuid arenemas võib olla probleem. Olulised trendid tuleb avastada nii vara kui võimalik, et vältida tõsiseid probleeme tulevikus. Olulise trendi näide on see, kui enamik kontrollväärtusi on kaugel keskjoonest isegi siis kui need on häirepiiride sees. **Labor peab dokumenteerima, kuidas nende olukordade korral peaks käituma.**

MÄRKUS: Kui keskjoon on määratud referentsväärtusega, siis mitmed väärtused ühel pool keskjoont võivad tuleneda väikesest süstemaatilise hälbest. Labor peab otsustama, kas selline süstemaatiline hälve on lubatud.

10. Kvaliteedikontrolli andmete pikaajaline hindamine

Käesolev peatükk on sellest, kuidas kasutada pikema perioodi kvaliteedikontrolli andmeid, et vastata kahele küsimusele:

- *Milline on analüüsitulemuste kvaliteedi (juhuslike ja süstemaatiliste efektide) hetkeseis laboris? Kas kvaliteet on oluliselt muutunud?*
- *Kas kontrollkaardi kontrollpiirid ja keskjoon on endiselt optimaalsed, et tuvastada kontrolli alt väljas olevaid olukordi?*

Märkus: See on kvaliteedikontrolli üks raskemaid ülesandeid ja anda saab vaid üldiseid juhiseid.

Allpool vaatame neid kahte küsimust.

Kehtiva kvaliteediolukorra ülevaatus

Hindamise keskmeks on viimase aasta kvaliteedikontrolli andmete (X, R ja r% kaartide) ülevaatus (7), mille käigus võrreldakse kontrollkaartide põhjal kvaliteedi olukorda käesoleval hetkel a) eelmise aasta ja b) käesoleva aasta olukorraga. Kasutada tuleb kõiki eelneva aasta andmeid ja kontrollida, kas on olulisi muutusi. Kontrollväärtusi peaks olema vähemalt 60. Kui neid on vähem, kasutada andmeid ka varasematest aastatest, aga vähemalt 20 kontrollväärtust peavad olema viimasest aastast:

1. Standardhälbeid võrreldakse kasutades F -testi;
2. Keskmisi võrreldakse kasutades t -testi.

F -test ja t -test on detailselt kirjeldatud Näites 8.

Kui andmepunktide arv on umbes 60, võib kasutada järgnevat lühemat kontrolli:

1. **standardhälve** – Kui kasutusel on kontrollkaart, mis kasutab statistilisi kontrollpiire, loetakse kokku kordade arv, mil tulemused on väljaspool häirepiire. Kui see number on suurem kui 6 või väiksem kui 1, siis see viitab (60 andmepunkti kohaselt), et standardhälve on muutunud (7). Sel juhul tehakse täiendavalt F -test;
2. **X-kaardi keskmine väärtus** – Arvutada viimaste tulemuste keskmine ja võrrelda seda eelmise keskmise väärtusega – kui erinevus on rohkem kui 0.35 s , siis see viitab (60 andmepunkti kohaselt), et keskmine on muutunud. Sel juhul tehakse täiendavalt t -test.

Kui sageli peaks kontrollpiire hindama?

Kontrollkaartide edukaks kasutamiseks on oluline, et kontrollpiirid ja keskjoon oleksid üle pika perioodi – mitmed aastad – stabiilsed. Keskjoont ja kontrollpiire ei tohiks muuta liialt sageli, sest see teeb keeruliseks pikaajaliste muutuste tuvastamise analüüside kvaliteedis. Laboril peaksid olema juhtpõhimõtted, kui tihti tuleks kontrollpiire hinnata ja kuidas otsustada, kas neid on vaja muuta. Meie soovitame kontrollpiire ja keskjoont hinnata igal aastal. Harvade analüüside jaoks, näiteks selliste jaoks, mida viiakse läbi kord kuus, soovitame andmeid hinnata siis kui on koos 20 kontrollproovi andmed.

Millal on vajalik kontrollpiiride muutmine?

Sihtkontrollpiire muudetakse ainult siis kui muutuvad kliendi nõudmised. Käesolev alajaotus käib seega ainult statistiliste kontrollpiiride kohta.

Kontrollpiiride muutmist tuleb kaaluda ainult siis kui on toimunud oluline muutus standardhälbes. Kui hajuvuse ulatus on oluliselt tõusnud ja muutus on kliendi nõudmisi rahuldav, arvutada uued häire- ja tööpiirid nagu on kirjeldatud Peatükis 7.

Erilist tähelepanu tuleb pöörata sellele, kui kontrollkaardil esineb kontrolli alt väljas olevaid olukordi (vaata Peatükki 9). Kui kontrolli alt väljas olevale olukorrale oli analüüsimise ajal leitud selgitus, tuleks see kontrollväärtus uute kontrollpiiride arvutamisel kõrvale jätta. Kuid võib tekkida ka olukordi, kus kontrolli alt väljas olevate olukordade põhjusi ei õnnestunud tuvastada. Sellised andmed võivad tuleneda tuvastamata vigadest selle konkreetse analüüsiseeria jaoks ja nende kaasamine arvutustesse võib viia vääralt suure standardhälbeni. Teisalt jälle, selliste andmete väljajätmine, eriti kui neid on andmeseerias rohkem kui üks, võib viia liialt optimistliku standardhälbeni ehk vääralt kitsaste kontrollpiirideni, mis omakorda viivad veelgi rohkemate kontrolli alt väljas olevate olukordadeni.

Pragmaatiline lähenemine (7) oleks välja jätta andmed, mis on enam kui 4 standardhälbe kaugusel keskjoonest ja kõik muud andmed alles jätta. Kui 60 punkti jooksul on rohkem kui üks kontrolli alt väljas olev olukord, on see rohkem kui võiks oodata, ja on põhjust hoolikalt uurida kogu metoodikat, et leida põhjused korduvatele kontrolli alt väljas olevatele olukordadele.

Millal on vajalik keskjoone muutmine?

Referentsväärtuse keskjoon on fikseeritud. Käesolev osa käib seega keskmise väärtuse keskjoone kohta.

Keskjoone muutmist tuleb kaaluda ainult siis, kui esineb oluline muutus keskmise väärtuses. Kuid isegi kui muutus on oluline, on soovitatav keskjoont muuta ainult siis, kui ilmneb selge põhjus, miks andmetes on nihe, näiteks võeti kasutusele uus kontrolliproov.

11. Kvaliteedikontrolli andmete ja kontrollkaartide muud kasutused

Kontrollkaartide regulaarsest kasutamisest saadud informatsiooni saab kasutada ka muudel eesmärkidel kui ainult sisemiseks kvaliteedikontrolliks. Sõltuvalt sellest, millist tüüpi kontrollkaarti kasutatakse, on käesolevas peatükis loetletud mõned soovitud.

Mõõtemääramatus

Kontrollkaartide tulemusi koos muude andmetega saab kasutada mõõtemääramatuse hindamiseks. Enamikul juhtudel saab mõõtemääramatust arvutada kombineerides süstemaatilist ja juhuslikku efekti (standardhälvet). Kuidas seda teha, on detailselt kirjeldatud Nordtest'i käsiraamatus *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories* (5) ja osaliselt Eurachem/CITAC juhendis (6).

Mõõtemääramatust hinnatakse kombineerides andmeid kontrollkaartidelt, pädevuskatsetest, meetoodika valideerimisest ning, standardmeetoodikate korral, vastavast standardist. See lähenemine annab praktilise ja üldise viisi kasutades juba olemasolevaid andmeid. Eeldusel, et kontrollkaardi koostamisel läbib kontrollproov terve analüüsiprotsessi (st sisaldab proovi ettevalmistamise etappi, filtreerimist, kontsentreerimist jne), võib mõõtemääramatuse hinnang olla realistlik.

Metoodika valideerimine

Tavaliselt viiakse metoodika täielik valideerimine läbi **enne** metoodika rakendamist laboris. Aga võib olla olukordi, kus metoodikat kasutatakse juba peale selle osalist valideerimist ja kus kontrollkaartide info täiendab olemasolevaid valideerimisandmeid. Sellised olukorrad võivad tekkida kui varasemalt valideeritud metoodikat on natuke muudetud või kui laboris võetakse kasutusele standardmeetoodika.

- Kui kontrollkaardina kasutatakse maatriksvastavat sertifitseeritud referentsmaterjali, mis on sarnane uuritavate proovidega, annavad tulemused otsest infot metoodika süstemaatilise hälbe kohta, kui võrrelda tulemuste keskmist oodatava (sertifitseeritud) väärtusega. Laboris valmistatud või ostetud (sertifitseerimata) referentsmaterjaliga saab süstemaatilisele hälbele anda ligikaudse hinnangu, kuigi seda väiksema kindlusega kui sertifitseeritud referentsmaterjali kasutades.
- Arvutades standardhälbe või hinnates ulatuse vahemikku, annavad kõik kontrollkaartide tüübid informatsiooni hajuvuse (juhusliku varieeruvuse) kohta.

Metoodikate võrdlemine

Kontrollkaarte saab kasutada erinevate analüüsimeetoodikate võrdlemiseks kasutades iga meetoodika jaoks eraldi kontrollkaarti. See võib anda väärtuslikku informatsiooni meetoodikate võrdlemisel, kui labor on näiteks vahetamas manuaalset meetoodikat automatiseeritud meetoodika vastu või standardmeetoodikat mittestandardse meetoodika vastu (nt kiirtestil põhinev meetoodika). Töötades mõnda aega kahe meetoodikaga paralleelselt, on võimalik võrrelda meetoodikate olulisi omadusi, näiteks:

- tulemuste hajuvust (kasutades standardhälvet või sama proovi maksimaalse ja minimaalse tulemuse erinevust);
- süstemaatilist viga (kui on kasutatud sertifitseeritud referentsmaterjali);
- maatriksefekte (segavaid mõjusid), kui on kasutatud rikastamist või maatriksvastavat CRM-i;
- kapriisust, ehk kas üks meetoodika on tundlikum väikestele muutustele, nagu temperatuuri muutus, proovide veidi erinev käsitlemine jne.

Avastamispiiri (LOD) hindamine

Avastamispiiri hinnang on paljudes valdkondades kordusmõõtmiste tulemuste standardhälbe korrutis mingi kordajaga. Tavaliselt on see kordaja 3. Rohkem juhiseid on selle kohta viites [18].

Pidevas kasutuses oleva meetodika avastamispiiri hindamiseks saab kasutada kas tühiproovi või madala kontsentratsiooniga uuritava proovi X-kaardi andmeid. Kui kasutusel on kontrollproovi tüüp III (tühiproov), siis teatud juhtudel saab hindamisel ka seda kasutada, eeldusel, et laboril on tõendid selle kohta, et selle standardhälve iseloomustab ka madalate sisaldustega uuritavate proovide standardhälvet.

R-kaardi andmed annavad korduvuse standardhälbe ja kui kontsentratsioon on madal, siis saab standardhälvet määramispiiri hindamiseks. Täpsemate arvutuste jaoks vaadata Eurachemi juhendit [18].

Analüüsi läbiviijate võrdlemine või pädevuse hindamine

Sarnaselt nagu saab võrrelda meetodikaid, saab võrrelda ka laboris olevate erinevate inimeste sooritust. Seda võib küll vaadelda ebasoovitava kontrollimisena, kuid ei ole kahtlustki, et kontrollkaardid on kasulikud vahendid inimeste väljaõpetamisel ja labori personali pädevuse näitamisel. Üks osa väljaõppest on panna väljaõppel oleva inimese tulemused kontrollkaardile ja panna paika lubatud süstemaatilise efekti ja hajuvuse ulatuse piirid, võrreldes neid siis kogemustega personali tulemustega. Selliselt on nii labori juhtkonnal kui ka väljaõppel olijal objektiivne vahend, mille põhjal hinnata, kas tehtud töö on nõuetele vastav.

Pädevuskatsete hindamine

Kui labor osaleb regulaarselt pädevuskatsetel, annab pädevuskatsete tulemuste (z-skooride või zeeta skooride) kontrollkaardile (sarnane X-kaardile) kandmine hea ülevaate sooritusest, sisaldades võimalikke süstemaatilisi efekte või trende.

Siin on z-skoor kantud X-kaardile. Kontrolljoon = 0, häirepiir = 2 ja tööpiir = 3.

$$z = \frac{(x_{\text{labori väärtus}} - x_{\text{omistatud väärtus}})}{s} \quad \text{või} \quad \text{zeeta} = \frac{(x_{\text{labori väärtus}} - x_{\text{omistatud väärtus}})}{\sqrt{u_{\text{lab}}^2 - u_{\text{omistatud väärtus}}^2}}$$

Näide: Pädevuskatse summaarne standardhälve (kõik laborid) on 0.08 mg kg⁻¹; labori tulemus on 0.2 mg kg⁻¹ väiksem kui omistatud väärtus. Labori z-skooriks on -1.5. Pädevuskatsete hindamisel on soovitatav uurida kõiki häirepiiridest väljas olevaid tulemusi. Z-skoori arvutamiseks võib kasutada ka ametiasutuste poolt lubatud maksimaalset viga (vaata ka Peatükki 3)

Teiseks tulemuste hindamise võimaluseks on zeeta-skoor, mille arvutamiseks kasutada labori enda liitstandardmääramatust u_{lab} .

Keskkonna- ja muude parameetrite kontrollimine

Seirates labori keskkonnatingimusi nagu temperatuur laboris või külmkappides on kasulik ja lihtne kasutada kontrollväärtuste jaoks sihtkontrollkaarti. Sellisel juhul on keskjooneks ideaalne ehk oodatud temperatuur ja tööpiirideks on lubatud maksimaalne ja minimaalne temperatuur. Kontrollkaardid annavad lihtsa võimaluse graafiliselt kujutada trende või ootamatud hälvimisi, mis võivad mõjutada analüüse ja vajavad seega jälgimist.

Sarnaselt on kasulik kontrollkaardina vormistada analüütilise kaalude taatlemised või regulaarsed kontrollid, nii selleks, et tuvastada trende kui ka selleks, et näha, kas tulemused on lubatud piirides.

12. Terminoloogia ja valemid

Siin alajaotuses püüame kirjeldada käesolevas käsiraamatus kasutatud terminoloogiat ja statistilisi vameid. Täpsemad terminite definitsioonid on leitavad VIM juhendis (16) ja on lisaks selgitatud Eurachem'i juhendis (17). Täpsed tsitaadid sellest allikast on toodud kaldkirjas. Kõik defineeritud terminid on paksus kirjas.

Terminoloogia

Analüüsiseeria – analüüside partii (*analytical run – batch of analyses*)

Mitme uuritava proovi ja **kontrollproovide** analüüsid. Tavaliselt kantakse igast seeriast igale **kontrollkaardile** üks **kontrollväärtus**.

Analüüt (*analyte*)

Aine, mille sisaldust mõõdetakse.

Avastamispiir (*detection limit, LOD*)

Analüüdi madalaim kontsentratsioon, mida saab antud tõenäosusega etteantud meetodikaga määrata.

Hajuvus (*spread*)

Sõltumatute tulemuste varieeruvus etteantud tingimustel. Selle vastand on **katsetulemuste** kokkulangevus, mida kutsutakse **kordustäpsuseks**.

Hälbija väljajätmine (*outlier rejection*)

Statistiliste arvutuste korral on soovitatav välja jätta tulemused, mis hälbivad keskmisest rohkem kui $4s$ võrra erinevad (7). See on praktiline lähenemine. Alternatiivina saab kasutada Grubbsi testi, mis on täpsemalt kirjeldatud statistika õpikutes.

Katsetulemus (mõõteväärtus) (*test result, response value*)

Väärtus, mis saadakse mõõteprotseduuri kasutades. **Kontrollväärtus**, mis kantakse **kontrollkaardile**, on kas **kontrollproovile** saadud tulemus (esitatud ühe enama tüvenumbriga kui uuritavate proovide tulemused ja mitte „väiksem kui“ väärtusena) või väärtus, mis on arvutatud katsetulemustest, näiteks suurima ja vähima tulemuse erinevus. Sõltuvalt **kontrollproovi** tüübist, võib **kontrollproovile** rakendada mõõteprotseduuri vaid osaliselt.

Kontrollkaart (*control chart*)

Kvaliteedikontrolli peamine vahend. Graafik, kuhu kantakse **kontrollväärtused** ja neid võrreldakse **kontrollpiiridega**.

Kontrollpiirid (*control limits*)

Piirid **kontrollkaardil**. On kahte liiki kontrollpiire: tööpiirid ja häirepiirid.

Kontrollproov (*control sample*)

Proovi materjal, mille katsetulemusi kasutatakse **kontrollkaartide** koostamiseks, näiteks referentsmaterjalid, standardlahused, uuritavad proovid, tühiproovid.

Kontrollväärtus (*control value*)

Sisemiste kontrollproovide **katsetulemus**, mis kantakse **kontrollkaardile**. See võib olla kas üksikväärtus, **keskmine väärtus**, või ulatus. Need väärtused esitatakse erinevalt katsetulemustest – tulemustest, mis saadakse uuritava proovi analüüsil: **kontrollväärtused** esitatakse ühe täiendava tüvenumbriga ja samuti esitatakse negatiivsed väärtused, ehk kui kontrollkaardil oleks kontrollväärtus -0.07 mg L^{-1} , siis uuritava proovi korral oleks see esitatud kui $< 0.1 \text{ mg L}^{-1}$.

Korduvus (*repeatability*)

Mõõtmise kordustäpsus korduvustingimuste korral (16). Mõõtmise korduvustingimused viitavad sellele, et mõõtmised on tehtud samast materjalist ühe analüütiku poolt kasutades sama protseduuri, samade tingimuste korral ning lühikese aja jooksul. Kogu protseduur tuleb läbi

teha alates proovist uue analüüsimiseks võetava osaproovi võtmisest kuni viimaste näitude registreerimise ja tulemuste arvutamiseni.

Korratavus (*reproducibility*)

Mõõtmise kordustäpsus korratavustingimuste korral (16). Korratavustingimused viitavad sellele, et mõõtmised on tehtud samast materjalist kasutades sama protseduuri, aga erinevate analüütikute poolt, kes töötavad erinevates kohtades.

Laborisisene korratavus (*within-laboratory reproducibility, intermediate precision*)

Samast materjalist sama mõõtmisprotseduuriga pika ajaperioodi (näiteks vähemalt aasta) jooksul tehtud mõõtmiste üksiktulemuste kokkulangevus. Ajaperiood võib olla lühem, kui on kogutud piisavalt andmeid, aga paljudel juhtudel on aasta sobiv, sest nii saab võimalikult täielikult arvestada varieeruvusi reaktiivides, personalis, seadme hooldamises jne. Laborisisest korratavust kutsutakse ka vahepealseks kordustäpsuseks (16).

Mõõtemääramatus (*measurement uncertainty*)

Olemasoleva info põhjal mõõtesuurusele omistatud suuruse väärtuste hajuvust iseloomustav mitte-negatiivne parameeter (16). Mõõtemääramatust saab tõlgendada kui **mõõtetäpsuse (tõesus + kordustäpsus)** kvantitatiivset hinnangut – vaata *Joonis 3*.

Mõõteprotseduur (*measurement procedure*)

Laboris läbiviidava analüüsimetoodika üksikasjalik kirjeldus.

Mõõtesuurus (*measurand*)

Suurus, mida kavatakse mõõta (16), näiteks happes lahustuva kaadmiumi (**analüüt**) kogus magevee proovides.

Mõõtetäpsus (*accuracy of measurement*)

Mõõtesuuruse (16) tõelise väärtuse ja mõõdetud väärtuse lähedusaste. Mõõtetäpsus on mõjutatud nii **süsteematiliste** kui ka **juhuslike** efektide poolt.

Määramispiir (*limit of quantitation*)

Kui analüüsitulemus on alla selle piiri, siis esitatakse seda kui „vähem kui“ (<). Kasutatakse ka terminit esitamispiir.

Süsteematiline mõõtehälve (*bias – systematic error*)

Süsteematilise vea hinnang (16). Süsteematilist mõõtehälvet hinnatakse suure hulga katsetulemuste **keskmise väärtuse** ja referentsväärtuse vahelisest erinevusest. (*Joonis 6*).

Süsteematiline viga (*systematic error*)

Mõõtevea komponent, mis korduval mõõtmisel jääb konstantseks või muutub ettearvatavalt (16).

Tõesus

Suuruse korduval mõõtmisel saadud lõpmata suure arvu mõõdiste kogumi keskmise ja suuruse tugiväärtuse lähedusaste (16). Tõesust väljendatakse tavaliselt **süsteematilise hälbena**.

Usaldusvahemik (*confidence interval*)

Piirkond **keskmise väärtuse** ümber, kus eeldatakse olevat teatud protsent väärtustest. Näiteks, normaaljaotuse korral, ligikaudu 95% väärtustest on vahemikus $\pm 2 s$ (*Joonis 7*).

Vabadusastmete arv, *df.* (*degrees of freedom, df*)

Sõltumatute võrdlemiste arv, mida on võimalik üksiktulemuste komplektis nende üksiktulemuste vahel teha. Üldises mõttes annab vabadusastmete arv, näiteks standardhälbe hindamiseks, infot saadud hinnangu usaldusväärsuse kohta. Kui vabadusastmete arv suureneb, siis juhusliku vea enda hinnang, s , väheneb. Vabadusastmete arvu kasutatakse statistiliste suuruste võrdlemisel, vaata F- ja t -testi kohta allpool.

Valemid

Keskmine (\bar{x})

Kõikide üksiktulemuste (x_i) summa, jagatud tulemuste arvuga (n):

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

Standardhälve (s).

Üksiktulemuste (x_i) hajuvuse ulatus (kordustäpsus) ümber keskmise (\bar{x}):

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

Vabadusastmete arv, $df = n - 1$

Variatsioonikordaja (CV) või **suhteline standardhälve** väljendatud protsendina (RSD %). Standardhälve on esitatud suhtelise protsendina **keskmise** suhtes:

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

Tulemuste erinevusest leitud standardhälve ($n=2$). Arvutatakse hajuvuskaartide rakendamiseks. Kui n on 3 kuni 5 vaadata faktorid peatükist 13, *Tabel 4*.

$$s_r = \frac{\text{ulatus}}{1.128} \quad (n = 2) \quad 4)$$

Märkus – korrektsem on kasutada kogutud standardhälvet vastavalt valemile 10. Kui analüüsideeriatel on erinev arv tulemusi, saab standardhälvet hinnata kasutades valemit 9.

F-test

(Vaadake Peatükis 13, *Tabelit 3*). *F*-testi kasutatakse, et hinnata, kas kahe seeria **standardhälbed** (s_1 ja s_2) on statistiliselt erinevad:

$$F = s_1^2 / s_2^2, \text{ kus } s_1 > s_2 \quad 5)$$

Kui arvutatud *F*-väärtus on suurem kui kriitiline *F*-väärtus *Tabelist 3*, siis on kaks standardhälvet statistiliselt erinevad.

t-test

(Vaadake Peatükis 13, *Tabelit 2*). *t*-testi kasutatakse, et hinnata, kas seeria **keskmise** (\bar{x}) ja referentsväärtuse (*T*) erinevus on oluline:

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

Samuti saab *t*-testi kasutada hindamiseks kahe keskmise (\bar{x}_1 ja \bar{x}_2) erinevust erinevates analüüsideeriatel:

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{s_p} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)}} \quad 7)$$

kus s_p on kogutud **standardhälve**, vastavalt valemile 9).

Kui arvutatud *t*-väärtus on suurem kui kriitiline *t*-väärtus *Tabelist 2*, siis on kahe väärtuse erinevus statistiliselt oluline. **Vabadusastmete arv, $df = n_1 + n_2 - 2$.**

Keskmine (\bar{x}) üle mitme analüüside. Arvutatakse k seeria analüüside keskmistest, kus on kokku $n_1 + n_2 + \dots = n_{\text{tot}}$ vaatlust:

$$\bar{x} = \frac{n_1 \cdot x_1 + n_2 \cdot x_2 + \dots + n_k \cdot x_k}{n_{\text{tot}}} \quad 8)$$

Kogitud standardhälve (s) mitme analüüside jaoks. Arvutatakse k seeria analüüside standardhälvetest kus on kokku $n_1 + n_2 + \dots = n_{\text{tot}}$ vaatlus:

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

Vabadusastmete arv, $df = n_{\text{tot}} - k$.

Kui kõigis k seerias on n väärtus sama:

$$s_p = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_k^2}{k}} \quad 10)$$

13. Tabelid

Esimene tabel selles peatükis on Tabel 2. Tabel 1 on leheküljel 5.

Tabel 2. *t*-statistiku kriitilised väärtused (kahepoolne test). Tavaliselt kasutatakse usaldusnivood 95 %.

Vabadusastmete arv	Usaldusnivoo (%)				Vabadusastmete arv	Usaldusnivoo (%)			
	90	95	99	99.9		90	95	99	99.9
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

Tabel 3. F-statistiku kriitilised väärtused 95% usaldusnivoo juures (kahepoolne test) kui df on 4 kuni 120.

F _{1-α} (df ₁ , df ₂), α = 0.025 väärtused														
df ₁	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
df₂														
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

df₁ = vabadusastmete arv lugejas (s_1^2), df₂ = vabadusastmete arv nimetajas (s_2^2), $s_1 > s_2$

Tabel 4. Kordajad keskjoone, häire- ja kontrollpiiride arvutamiseks R-kaartide tegemiseks (11). Kordajad on saadud standardist ISO 8258.

Paralleelide arv	Standardhälve, s	Häirepiir WL*	Tööpiir AL
	Suurima ja vähima vaatuse vahe/d ₂	D _{WL} · s	D _{AL} · s
2	Suurima ja vähima vaatuse vahe/1.128	2.83 · s	3.69 · s
3	Suurima ja vähima vaatuse vahe/1.693	3.47 · s	4.36 · s
4	Suurima ja vähima vaatuse vahe/2.059	3.82 · s	4.70 · s

*Arvutatud valemist

$$D_{WL} = d_2 + \frac{2}{3}(D_{AL} - d_2)$$

Valem on algselt välja töötatud käesoleva juhendi jaoks

Kommentaariid

Usaldusnivood kontrolljoontele X- ja R-kaartide korral.

Tööpiir ($\pm 3s$) X-kaardil on normaaljaotuse korral usaldusnivoo 99.73 %. Arvestades määramatuse edasikandumist, oleks paralleelmõõtmiste R-kaardi tööpiir sama usaldusnivoo 4.25 ($\pm 3 \cdot \sqrt{2} = 4.25$). Kuid kontrollkaartide ISO standardis 8258 (11) on selleks kordajaks 3.686, mis on normaaljaotuse korral usaldusnivoo 99.1 %. Seda tavaliselt kasutataksegi ja see töötab hästi.

R-kaardi häirepiirid kasutades siintoodud valemit on sama usaldusnivoo kui X-kaartide oma (ligikaudu 95.5 %).

14. Näited

Selles peatükis on kontrollkaartide näiteid erinevatest valdkondadest. Kõik näited põhinevad andmetel, mis on kogutud autorite laborites. Iga-aastane kontrollpiiride ülevaatus on kirjeldatud Näites 8. Näites 10 on toodud kvaliteedikontrolli andmetest standardhälbe kogumine s_r ja s_{RW} arvutamise jaoks.

Näide 1

Ni määramine madalsüsinikterases kasutades röntgenfluorestsentspektroskoopiat (XRF)

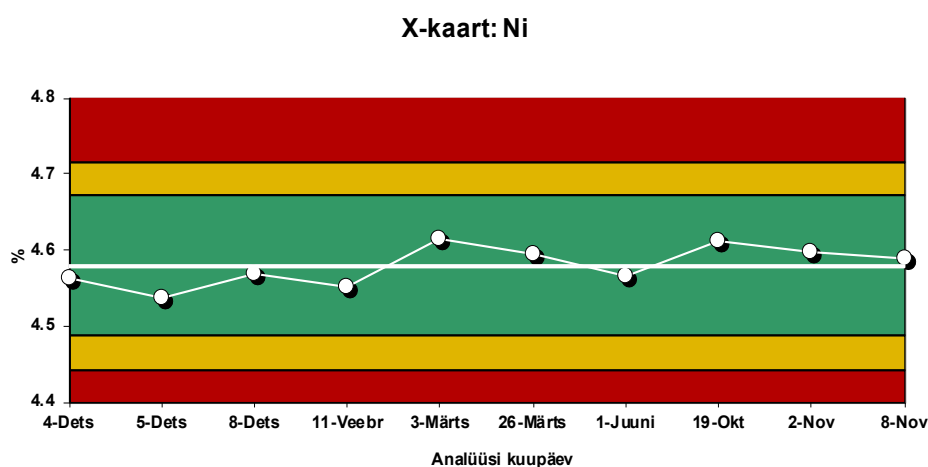
Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
Terase proov – uuritav proov	X-kaart	Siht	Keskmine

Kõrge nikli kontsentratsioon. Kontrollväärtuse keskmine üle ühe aasta on 4.58 % (abs)⁶ ja standardhälve on 0.026 % (abs). Kontrollprooviga tehakse läbi terve mõõteprotseduur (poleerimine ja mõõtmine).

Laiendmääramatuse⁷ (U) nõue on 4 % (suhteline). Seega on liitstandardmääramatus u_c 2 % (suhteline). Nõue s_{RW} väärtusele seatakse tavaliselt pool ehk 50% standardmääramatusest⁸ seega saame hinnanguliseks nõudeks:

$$s_{RW} = \frac{u_c}{2} = \frac{U}{4} = \frac{4\%(\text{suhteline})}{4} = 1\%(\text{suhteline}) \text{ või } 0.0458 \% (\text{abs})$$

s_{RW} nõudest saame arvutada sihtkontrollpiirid.



$$\bar{x} = 4.58 \% (\text{abs})$$

$$s_{\text{siht}} = 0.0458 \% (\text{abs})$$

$$\text{Keskjoon: } 4.58 \% (\text{abs})$$

$$\text{Häirepiirid: } 4.58 \pm 2 \cdot 0.0458 = 4.67 \text{ ja } 4.49 \% (\text{abs})$$

$$\text{Tööpiirid: } 4.58 \pm 3 \cdot 0.0458 = 4.72 \text{ ja } 4.44 \% (\text{abs})$$

⁶ X-kaardi kontsentratsiooni ühikuks on nikli kaalu absoluutne protsent (% abs) ja nõue on antud suhtelise protsendina nikli tulemusest (% suhteline).

⁷ Rohkem informatsiooni laiend- ja standardmääramatuse kohta leiab Eurachem/CITAC juhendist (6).

⁸ Tulenevalt sellest, kuidas standardmääramatuse kombineeritakse, panustab s_{RW} standardmääramatusele maksimaalselt 36 % ning süstemaatilised efektid kuni 64 %.

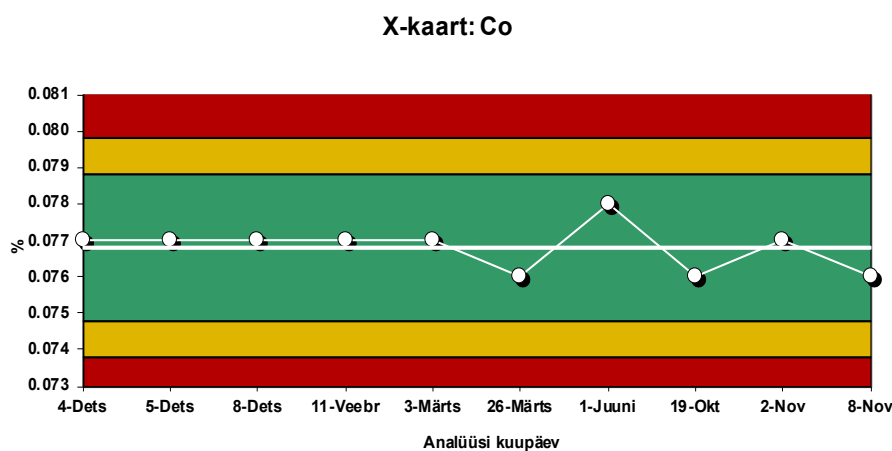
Näide 2

Co määramine madalsüsinikterases kasutades XRF-i

Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
Terase proov – uuritav proov	X-kaart	Siht	Keskmine

Madal koobalti kontsentratsioon. Kontrollväärtuse keskmine väärtus üle ühe aasta on 0.0768 % (abs)⁹ ja standardhälve on 0.00063 % (abs). Kontrollprooviga tehakse läbi terve mõõteprotseduur (poleerimine ja mõõtmine).

Määramispiiri LOQ nõue on 0.01 % (abs) ja see on tavaliselt 6 kuni 10 korda madala sisaldusega tühiproovi või proovi standardhälve. Selleks on vaja, et standardhälve oleks 0.001 % (abs) ja seda väärtust saab kasutada kontrollpiirideks. Määramispiirist (LOQ) saab seega arvutada kontrollpiirid:



$$\bar{x} = 0.0768 \% \text{ (abs)}$$

$$s_{\text{siht}} = 0.001 \% \text{ (abs)}$$

$$\text{Keskjoon: } 0.0768 \% \text{ (abs)}$$

$$\text{Häirepiirid: } 0.0768 \pm 2 \cdot 0.001$$

=

$$0.0788 \text{ ja } 0.0748 \% \text{ (abs)}$$

$$\text{Tööpiirid: } 0.0768 \pm 3 \cdot 0.001 =$$

$$0.0798 \text{ ja } 0.0738 \% \text{ (abs)}$$

Kommentaar

Kontrollproovi kontsentratsioon on 8 korda LOQ. See on kooskõlas oodatud kontsentratsioonidega ja on seega sobilik.

⁹ X-kaardi kontsentratsiooni ühikuks on nikli kaalu % (% abs) ja nõue on antud suhtelise protsendina nikli väärtusest (% suhteline).

Näide 3

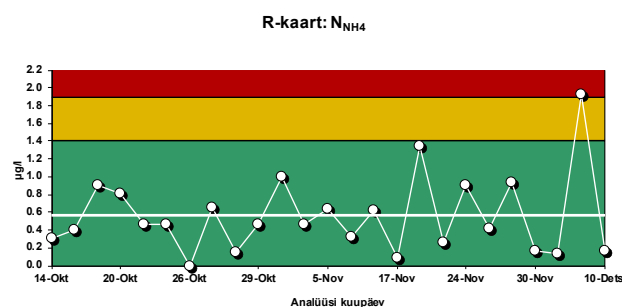
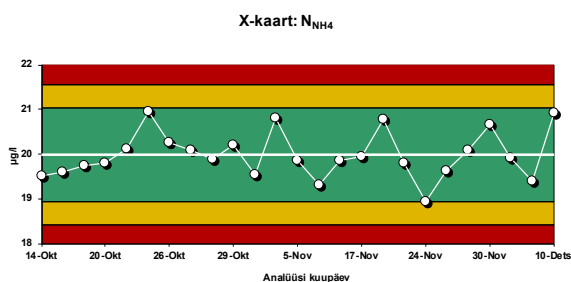
N-NH₄ määramine vees indofenoolsinise meetodiga

Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
Standardlahus Madala sisaldusega uuritavad proovid	X-kaart R-kaart	Statistiline Statistiline	Keskmine Keskmine ulatus

Madala kontsentratsiooniga ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) kunstlik lahus. Põhilahuse valmistamiseks kontsentratsiooniga 100 mg L^{-1} kasutati $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ja sellest valmistati X-kaardi jaoks kontrollproov. Põhilahus valmistati kalibreerimislahustest erinevalt (kalibreerimislahused valmistati kasutades NH_4Cl). R-kaardi kontrollprooviks valiti uuritavate proovide hulgas proov kontsentratsiooniga $< 30 \mu\text{g L}^{-1}$ ja see analüüsiti analüüsiseerias. Kontrollkaarte kasutati vee analüüsimisel, kus kontsentratsioon oli vahemikus $2 \mu\text{g L}^{-1}$ kuni $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

X- ja R-kaart koostati järgmiselt:

- Paralleelide keskmist kasutati X-kaardi koostamiseks ja tulemuste keskmist kasutati keskjoonena. Keskmiste väärtuste standardhälvet kasutati kontrollpiiride arvutamiseks.
- Paralleelide kõrgema ja madalama tulemuse erinevust kasutati R-kaardi koostamiseks. Vahede keskmist kasutati keskjoonena. Korduvuse kogutud standardhälvet kasutati kontrollpiiride arvutamiseks.



$$\bar{x} = 19.99 \mu\text{g L}^{-1} \text{ ja } s = 0.521 \mu\text{g L}^{-1}$$

Keskjoon: $19.99 \mu\text{g L}^{-1}$

Häirepiirid: $19.99 \pm 2 \cdot 0.521 = 19.99 \pm 1.04 \mu\text{g L}^{-1}$
(18.95 & $21.03 \mu\text{g L}^{-1}$)

Tööpiirid: $19.99 \pm 3 \cdot 0.521 = 19.99 \pm 1.56 \mu\text{g L}^{-1}$
(18.43 & $21.55 \mu\text{g L}^{-1}$)

Keskmine kõrgeima ja madalaima tulemuse erinevus = $0.559 \mu\text{g L}^{-1}$ ja $s = 0.496 \mu\text{g L}^{-1}$

Keskjoon: $0.559 \mu\text{g L}^{-1}$

Häirepiirid: $2.83 \cdot 0.496 = 1.40 \mu\text{g L}^{-1}$

Tööpiirid: $3.69 \cdot 0.496 = 1.83 \mu\text{g L}^{-1}$

Kommentaar

X-kaardi keskmine väärtus ei olnud statistiliselt erinev arvutatud kontsentratsioonist $20 \mu\text{g L}^{-1}$ – analüüsi korral ei esinenud süstemaatilisi efekte. Kontrollpiire ületanud tulemusi ei olnud (Peatükk 9). R-kaardil oli vaid üks kontrollväärtus, mis ületas tööpiiri. Kontrollproov ja uuritavad proovid analüüsiti uuesti 10. detsembril ja saadi positiivne tulemus. Seega tuleks see tööpiiridest väljas olev kontrollväärtus R-kaarti üle vaadates kõrvale jätta (Peatükk 9 ja 10).

Näide 4

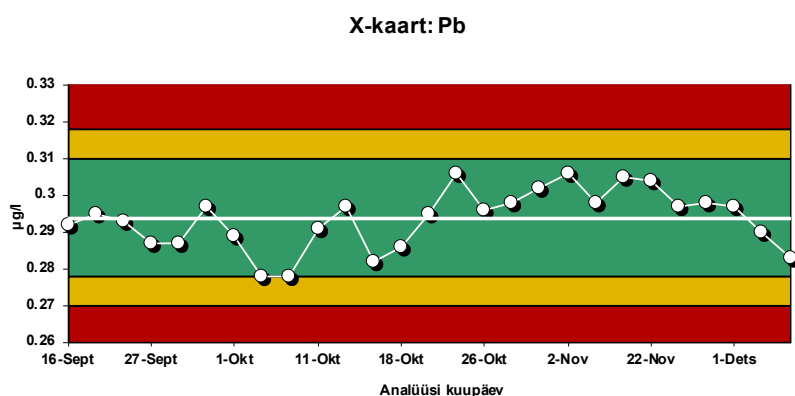
Plii määramine vees ICP-MS meetodiga

Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
Laborisisene järvevesi	X-kaart	Statistiline	Keskmine

Madala plii kontsentratsiooniga ($0.29 \mu\text{g L}^{-1}$) laboris olev proov. Kontrollproov madalate Pb ($< 1 \mu\text{g L}^{-1}$) sisalduste määramiseks valmistati järveveest. Proovi säilitamiseks lisati sellele lämmastikhapet. Kontrollproov kaasati igasse analüüsideeriasse.

X-kaart koostati järgmiselt:

- X-kaardile kanti üksiktulemused;
- keskjooneks oli kõikide tulemuste keskmine;
- kontrollpiiride arvutamiseks kasutati kontrollväärtuste standardhälvet.



$$\bar{x} = 0.294 \mu\text{g L}^{-1}$$

$$s = 0.008 \mu\text{g L}^{-1}$$

Keskjoon: $0.294 \mu\text{g L}^{-1}$
Häirepiirid: $0.294 \pm 2 \cdot 0.008 = 0.294 \pm 0.016 \mu\text{g L}^{-1}$
($0.278 \mu\text{g L}^{-1}$ ja $0.310 \mu\text{g L}^{-1}$)

Tööpiirid: $0.294 \pm 3 \cdot 0.008 = 0.294 \pm 0.024 \mu\text{g L}^{-1}$
($0.270 \mu\text{g L}^{-1}$ ja $0.318 \mu\text{g L}^{-1}$)

Kommentaar

Kõik kontrollitud väärtused olid X-kaardi korral piirides. Tulemustes ei nähtu süstemaatilisi efekte. Üle keskjoone on 12 järjestikku tulemusest. See näitab, et meetodika on statistilise kontrolli alt väljas, aga nagu kirjeldatud Peatükis 9, on see lubatud.

Näide 5

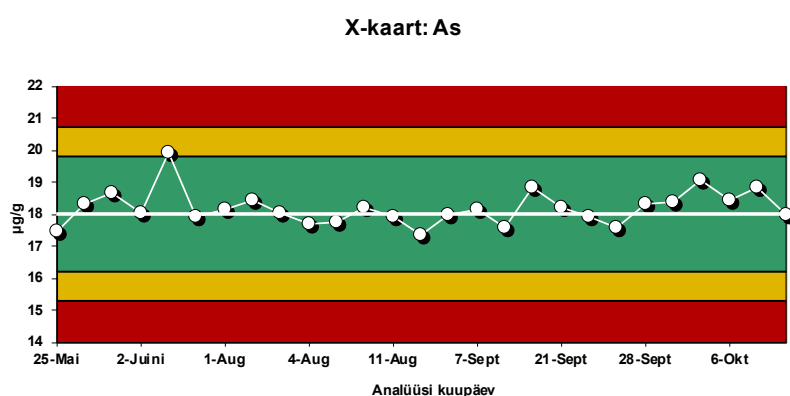
Arseeni määramine bioloogilistes materjalides ICP-MS meetodiga

Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
CRM	X-kaart	Siht	Sertifitseeritud väärtus

Kõrge arseeni kontsentratsioon ($18 \mu\text{g g}^{-1}$) sertifitseeritud referentsmaterjalis (Ogahai lihaskude NRC/DORM-2). Kontrollproovi kasutati arseeni määramiseks bioloogilises materjalis. Kontrollproovi analüüsiti igas analüüsiseerias üks kord.

X-kaart koostati järgmiselt:

- X-kaardile kanti üksiktulemused;
- keskjooneks oli sertifitseeritud väärtus;
- kontrollpiiride arvutamiseks kasutati standardhälbe sihtväärtust 5%.



Sertifitseeritud väärtus = $18.0 \mu\text{g g}^{-1}$

$s_{siht} = 0.05 \cdot 18.0 = 0.9 \mu\text{g g}^{-1}$

Keskjoon: $18.0 \mu\text{g g}^{-1}$

Häirepiirid: $18.0 \pm 2 \cdot 0.9 = 18.0 \pm 1.8 \mu\text{g g}^{-1}$
($16.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ja $19.8 \mu\text{g g}^{-1}$)

Tööpiirid: $18.0 \pm 3 \cdot 0.9 = 18.0 \pm 2.7 \mu\text{g g}^{-1}$
($15.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ja $20.7 \mu\text{g g}^{-1}$)

Kommentaar

X-kaardil ületas üks kontrollväärtus häirepiire. Kuid eelnev ja järgnev tulemus olid mõlemad häirepiirides, seega meetodika oli kontrolli all (Peatükk 9).

Näide 6

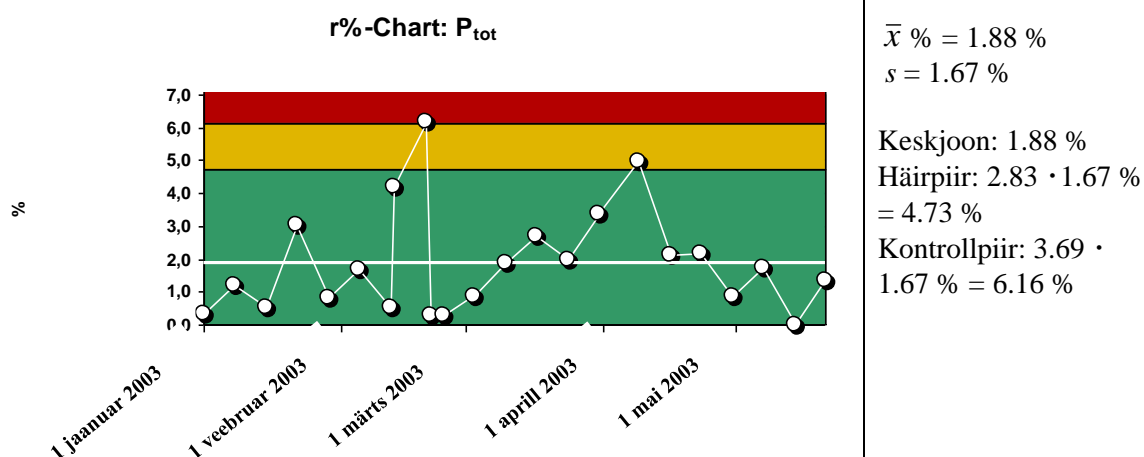
Üldfosfori spektrofotomeetriline määramine vees

Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
Uuritavad proovid	r%-kaart	Statistiline	Keskmine suhteline erinevus kahe tulemuse vahel

Uuritav proov ($10 - 50 \mu\text{g L}^{-1}$). Metoodika valideerimise kohaselt oli avastamispiir ($3 s$) $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Igas analüüsiseerias analüüsiti ühte uuritavat proovi kaks korda. Tulemusi kasutati r%-kaardi koostamiseks.

R%-kaart koostati järgmiselt:

- kaardile kanti paralleelmõõtmiste tulemuste erinevus kui protsent keskmisest väärtusest;
- keskjooneks (CL) oli r%-väärtuste keskmine;
- r%-väärtuste standardhälvet kasutati kontrollpiiride arvutamiseks.

**Kommentaar**

R%-kaardil ületasid kaks kontrolltulemust kontrollpiiri. Neist esimene ületas ka tööpiiri. Korduvus oli kontrolli alt väljas (Peatükk 9). Peale probleemi lahendamist analüüsiti kvaliteedikontrolli proov ja uuritav proov uuesti.

Näide 7

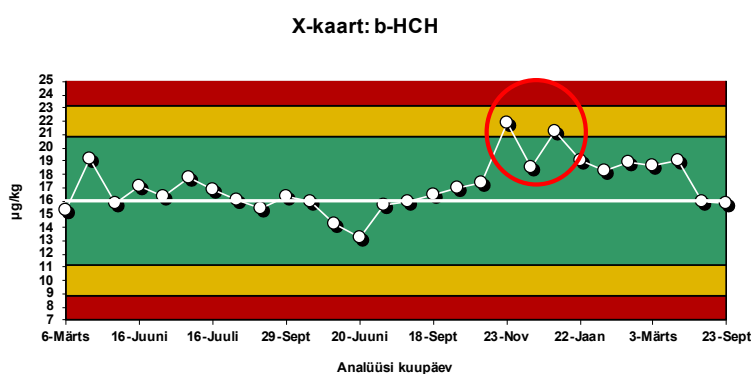
Gaasikromatograafiline β -heksaklorotsükloheksaani (b-HCH) määramine bioloogilises materjalis

Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
CRM	X-kaart	Siht	Sertifitseeritud väärtus

Tursamaksa sertifitseeritud referentsmaterjalis BCR/598 oli b-HCH sisaldus $16 \mu\text{g kg}^{-1}$. Kontrollproovi kasutati b-HCH määramiseks bioloogilisest materjalist. Proovi analüüsiti igas seerias üks kord.

X-kaart koostati järgmiselt:

- X-kaardile kanti üksiktulemused;
- keskjooneks oli sertifitseeritud väärtus;
- kontrollpiiride arvutamiseks kasutati standardhälbe sihtväärtust 5%.



Sertifitseeritud väärtus = $16.0 \mu\text{g kg}^{-1}$

$s_{\text{siht}} = 0.15 \cdot 16.0 = 2.4 \mu\text{g kg}^{-1}$

Keskjoon: $16.0 \mu\text{g kg}^{-1}$

Häirepiirid: $16.0 \pm 2 \cdot 2.4$
 $= 16.0 \pm 4.8 \mu\text{g kg}^{-1}$
 ($11.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ ja $20.8 \mu\text{g kg}^{-1}$)

Tööpiirid: $16.0 \pm 3 \cdot 2.4$
 $= 16.0 \pm 7.2 \mu\text{g kg}^{-1}$
 ($8.8 \mu\text{g kg}^{-1}$ ja $23.2 \mu\text{g kg}^{-1}$)

Kommentaar

Tulemustes on näha trend: alates 11 septembrist (punkt nr 15) on tulemused ülalpool keskjoont ja ühel korral on kaks kontrollväärtust kolmest ülalpool häirepiiri. Sellel ajal (umbes 1. Jaanuaril) olid tulemused kontrolli alt väljas.

Näide 8

Vase määramine vees ICP-OES meetodiga

Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
Laboris valmistatud sünteetiline standard	X-kaart R -kaart	Statistiline Statistiline	Keskmine ¹⁰ Keskmine erinevus paralleelmõõtmiste tulemuste vahel

Laboris valmistatud sünteetiline standard ($1.00 \pm 0.02 \text{ mg L}^{-1}$). Kontrollproov valmistati kaubanduslikust standardist. Proovi konserveeriti HNO_3 -ga. Kontrollproovi analüüsiti igas analüüsiseerias kaks korda.

X- ja R-kaardid koostati 2003. aastal. Esmased kontrollpiirid ja keskjoon hinnati esimese 60 analüüsiseeria põhjal.

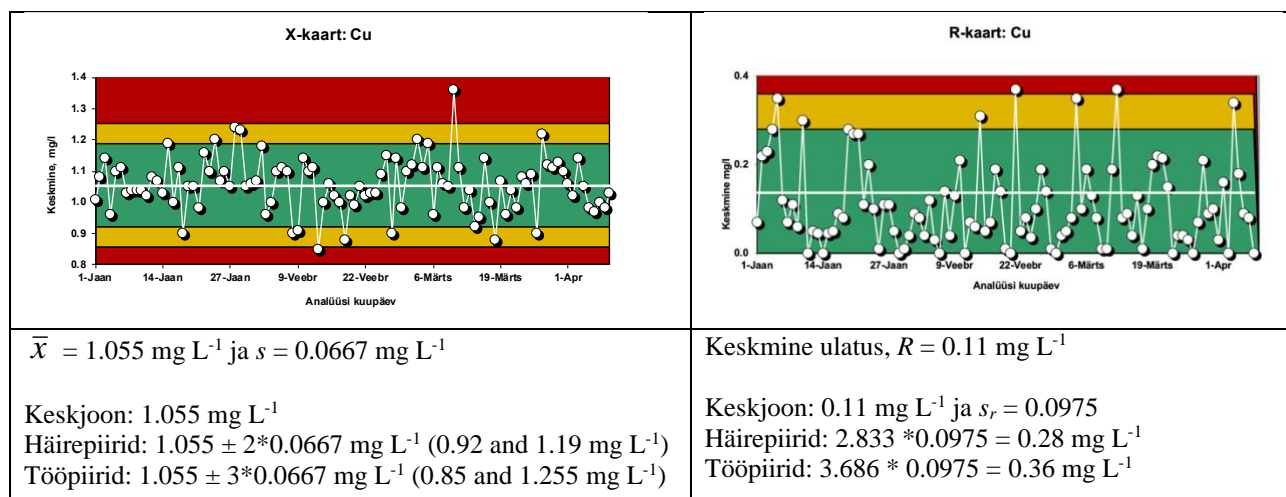
X-kaart:

- kaardile kanti iga analüüsiseeria kontrollproovide keskmine;
- keskjooneks oli keskmine;
- kontrollpiiride arvutamiseks kasutati standardhälvet.

R-kaart:

- kaardile kanti paralleelanalüüsitude tulemuste erinevus;
- X-kaardi koostamiseks kasutatud 60 analüüsiseeria keskmist paralleeltulemuste vahelist erinevust kasutati keskjooneks;
- Kontrollpiirid leiti korduvuse standardhälbe (s_r) korrutamisel faktoritega D_{WL} ja D_{AL} (Peatükk 13, Tabel 4).

Kui kontrollkaardid olid üles seatud, jätkati analüüsitude teostamisega.

**Andmete ülevaatus**

Nüüd on aeg üle vaadata kontrollkaartide andmeid. Nagu kirjeldatud Peatükis 9, vaatleme viimast 60 andmepunkti. Need andmed on kaardile kantud alates 9. veebruarist 2004.

Loeme kokku kontrollväärtused, mis olid **alates** 9. veebruarist väljaspool häirepiire. X-kaardilt

¹⁰ Selles vanas näites on X-kaardi keskjooneks kasutatud keskmist väärtust kuna süstemaatiline hälve on 5%. Tänapäeval soovitaksime me kasutada keskjooneks standardväärtust ja laiemaid kontrollpiire ehk siis sihtkontrollpiire.

on näha, et neljal juhul on ülemine häirepiir **ületatud**, üks neist on isegi tööpiiridest väljas ja seitsmel juhul allapoole häirepiiri. Seega on 11 juhtumit, kus on häirepiir ületatud. Seega on põhjust muuta algseid kontrollpiire. R-kaardil on viis juhtumit häirepiiridest väljas, neist üks ületab ka kontrollpiiri. See on vähem kui nõutud üle kuue korra, aga vaatame siiski üle mõlema kaardi kontrollpiirid.

Üks X-kaardi kontrollväärtus 11. märtsil on ülemisest tööpiirist väljas. Sellel päeval saadud tulemused jäeti kõrvale ja uuritavad proovid analüüsiti uuesti. See kontrollväärtus on hälbija kuna see hälbib keskjoonest enam kui 4 standardhälbe võrra (vt hälbijate arutelu Peatükis 10). Seega oleme selle punkti jätnud statistikast välja.

Arvutame viimasest 59-st (59 punkti kuna üks hälbija on välja jäetud) X-kaardi punktist uue keskmise ja standardhälbe ja R-kaardi viimasest 60-st punktist uue keskmise erinevuse kõrgema ja madalama tulemuse vahel.

Uus $\bar{x} = 1.041 \text{ mg/l}$ ja uus $s_{Rw} = 0.0834 \text{ mg L}^{-1}$	Uus korduvuse standardhälve $s_r = 0.0957 \text{ mg L}^{-1}$
---	--

X-kaart

Võrdleme uut standardhälvet algse standardhällbega kasutades F -testi:

$$s_{uus}^2/s_{algne}^2 = 0.0834^2 / 0.0667^2 = 1.563$$

Standardhällvetel on 59 ja 58 vabadusastet kuna need on saadud vastavalt 60 või 59 andmepunktist.

Peatükis 13, *Tabelis 3*, ei ole vabadusastmete arve 58 või 59, aga on vabadusastmete arv 60. Tabelist on näha, et kriitilised väärtused on sarnased isegi vabadusastmetele 40 ja 60, seega ei ole vajalik interpoleerimine ja võib kasutada vabadusastmete arvu 60 nii df_1 (uus s) ja df_2 (algne s) jaoks, leiame tabelist, et kriitiliseks F väärtuseks on 1.67. See on suurem kui eespool arvatud F väärtus (1.563) ja seega uus s ei ole oluliselt kõrgem kui algne s . Kuid F väärtus on siiski kriitilisele väärtusele lähedal ja see on ootuspärane võttes arvesse kui mitu korda on tulemused väljaspool häirepiire (10-1 korral 60 andmepunkti kohta). Kuigi standardhällbed ei olnud statistiliselt erinevad, on soovitatav kontrollpiirid ümber arvutada, sest mitmed andmepunktid olid piiridest väljas^{EE}. Alati on hea, kui kontrollpiirid põhinevad pikema perioodi andmetel, eelistatult üle ühe aasta.

Nüüd vaatame, kas keskjoon on oluliselt muutunud. Selleks kasutatakse t -testi. Valem Peatükist 12 :

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

See valem kasutab s_p väärtust, mis on kahe andmekomplekti – algse keskmise ja uue keskmise saamiseks kasutatud andmekomplektide – kogutud standardhälve. Valem s_p arvutamiseks on toodud Peatükis 12:

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

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

Kuna s_p on arvatud kahte andmekogumit kasutades, on vabadusastmete arv $59 + 58 = 117$.

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

Peatüki 13 *Tabelis 2* on toodud *t*-testi kriitilised väärtused usaldusnivool 95 %. Kriitiline väärtus on vabadasastmete 100 ja 120 jaoks sama ja seega ka 117 jaoks ning see on 1.98. Arvutatud *t*-väärtus 1.01 on kriitilise väärtusega võrreldes väiksem ja seega ei ole olulist erinevust keskjooone (algse keskmise) ja viimase 60 andmepunkti keskmise vahel.

Esialgne X-kaart	Uus üle pikema aja kogutud andmete X-kaart
$\bar{x} = 1.055 \text{ mg L}^{-1}$ ja $s = 0.0667 \text{ mg L}^{-1}$	$\bar{x} = 1.048 \text{ mg L}^{-1}$ ja $s = 0.0822 \text{ mg L}^{-1}$
Keskjoon: 1.055 mg L ⁻¹ Häirepiirid: 1.055 ± 2*0.0667 mg L ⁻¹ (0.92 and 1.19 mg L ⁻¹) Tööpiirid: 1.055 ± 3*0.0667 mg L ⁻¹ (0.85 and 1.255 mg L ⁻¹)	Keskjoon: 1.048 mg L ⁻¹ Häirepiirid: 1.048 ± 2*0.0822 mg L ⁻¹ (0.884 and 1.212 mg L ⁻¹) Tööpiirid: 1.048 ± 3*0.0822 mg L ⁻¹ (0.801 and 1.295 mg L ⁻¹)

R-kaart

Võrdleme korduvuse standardhälbeid kasutades *F*-testi:

$$F = s_{\text{algne}}^2 / s_{\text{uus}}^2 = 0.09752 / 0.0957^2 = 1.037$$

F kriitiline väärtus Peatüki 13 *Tabelist 3* on 1.67 (vaata täpsemalt X-kaardi juurest eespool). See on suurem kui arvutatud *F* kriitiline väärtus ja seega ei ole korduvuse standardhälve oluliselt muutunud ja on soovitatav arvutada uus korduvuse standardhälve kasutades kõiki andmeid. Uus arvutus annab sama keskmise erinevuse kõrgema ja madalama väärtuse vahel ja ei muuda R-kaarti.

Kokkuvõte

Need tulemused näitavad, et analüüsitulemuste hajuvus ja süstemaatiline hälve ei ole *oluliselt* muutunud. Me oleme kasutanud suuremat andmehulka, et arvutada uued ja usaldusväärsemad kontrollpiirid, mis põhinevad kõikidel olemasolevatel andmetel.

Kuid siiski on standardlahuse kõrgetel analüüdi sisaldustel (1.00 ± 0.02 mg L⁻¹) süstemaatiline hälve 5% võrreldes kontrollproovi oodatava väärtusega ja seda tuleks edasi uurida ja muuta meetodikat, et seda süstemaatilist hälvet vähendada. Kui see on tehtud, siis on soovituslik kasutada keskjoooneks standardlahuse kontsentratsiooni, 1.00 mg L⁻¹.

Näide 9

Tsingi määramine vesinikperoksiidis ICP-OES meetodiga – metoodika tühiproov

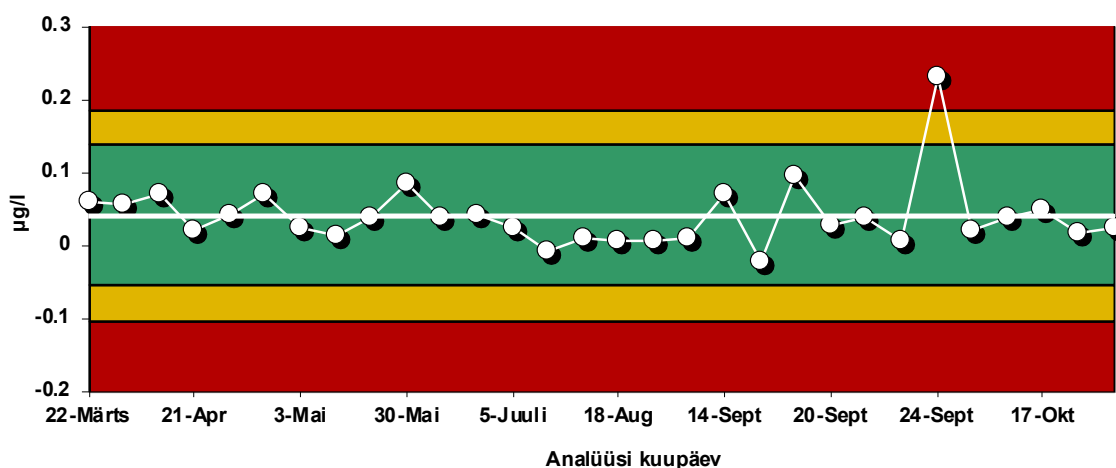
Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollpiirid	Keskjoon
Tühiproov	X- kaart	Statistiline	Keskmine

Ultrapuhta vee tühiproov. Tühiproovi määramine viiakse läbi, et kontrollida võimalikku saastumist analüüsi käigus; terve aalüüsi protseduut tehakse ultrapuhta veega läbi nagu see oleks proov. Metoodikas aurutatakse 50 ml H₂O₂ peaaegu kuivaks, lisatakse 0.5 ml kontsentreeritud HCl ja lahjendatakse puhta veega 5 milliliitriini ning analüüsitakse kasutades ICP-OES.

X-kaart koostati järgmisel:

- keskjooneks oli kõikide tulemuste keskmine;
- kontrollpiiride arvutamiseks kasutati standardhälvet.

X-kaart: Zn tühiproovis



$$\bar{x} = 0.039 \text{ mg/l} \quad s = 0.045 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Keskjoon: } 0.039 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Häirepiirid: } 0.039 + 2 \cdot 0.045: 0.129 \text{ mg L}^{-1} \text{ ja } -0.051 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Tööpiirid: } 0.039 + 3 \cdot 0.045 = 0.174 \text{ mg L}^{-1} \text{ ja } -0.096 \text{ mg L}^{-1}$$

Kommentaar

Üks tulemus (24. september) ületab tööpiire. Uuritavad proovid ja kontrollproovid analüüsiti järgmisel päeval uuesti. Kaardile on kantud kõik kontrollväärtused, ka negatiivsed.

Näide 10

Kvaliteedikontrolli andmetest standardhälbe kogumine s_r ja s_{RW} arvutamise jaoks

Proovi tüüp	Kontrollkaart	Kontrollproovide arv iga päev	Päevade arv
Igasugune	X- kaart	3	8

Käesolevas näites mõõdetakse iga päev kolm korda kvaliteedikontrolli proovi ja seda kaheksal erineval päeval. Kui kõiki andmeid kasutada s_{RW} arvutamiseks, siis tuleks selle hinnang liiga madal, mis viiks liialt kitsaste kontrollpiirideni. Allpool on näidatud, kuidas panna kokku sama päeva standardhälbed, et saada korduvuse s_r , ja lihtsustatud viis (vaata allpool olevat märkust), kuidas leida standardhälve päevade vahel, laborisisene korratavus s_{RW} .

Mõõtmine	Päev								Laborisisene korratavus	
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Esimene	7.1	6.9	6.6	6.7	7.00	7.3	7.1	7.00	s	s ²
Teine	7.1	6.7	6.5	6.5	6.9	7.4	7.1	6.5		
Kolmas	7.00	6.8	6.9	6.6	6.6	7.3	6.9	6.8		
Korratavus									s_{RW}	0.27
s	0.058	0.100	0.208	0.100	0.208	0.058	0.115	0.252		
s ²	0.003	0.010	0.043	0.010	0.043	0.003	0.013	0.063		
s_r	0.15									

Korduvus

Arvutada igaks mõõtmise päevaks, kus oli kolm mõõtmist, s ja s^2 . Esimene päev annab tulemuseks $s = 0.058$ ja $s^2 = 0.003$. Kogutud s_r hinnangu saab arvutada kogutud standardhällbena kasutades valemit 10. Kuna iga standardhällve on saadud mõõtmistest, mis on tehtud *samal päeval ja analüüsiseerias*, siis on kogutud hinnang 0.15 s_r hinnanguks.

Laborisisene korratavus

Arvutada päevade 1-8 jaoks s ja s^2 iga mõõtmise – esimes, teise ja kolmanda – jaoks eraldi. Esimese mõõtmise jaoks on $s = 0.226$ ja $s^2 = 0.051$. Arvutada kogutud standardhällve kolmest standardhällbest kasutades valemit 10. Kuna iga standardhällve on saadud mõõtmistest, mis on tehtud *erinevatel päevadel*, on kogutud hinnang 0.27 s_{RW} hinnanguks.

MÄRKUS – Siin kasutatud lihtsustatud viis s_{RW} hindamiseks andis sellele väärtuseks $s_{RW} = 0.270$. ANOVAt kasutades oleks korrektne hinnang 0.272. ANOVA kohta leiab rohkem informiooni Eurachemi juhendist *Fitness for Purpose of Analytical methods* (18).

15. Kasutatud kirjandus

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 17025:2017 – *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, Geneva: International Organization for Standardization.
4. E. Hund, D. Luc Massart, J. Smeyers-Verbeke. *Operational definition of uncertainty*, TRAC 2001; 20(8):394-406.
5. B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, Nordtest Report, TR 537 (ed. 4) 2017. Available from www.nordtest.info, accessed 2018-03-12.
6. Eurachem/CITAC Working Group. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. EURACHEM/CITAC Guide, 3rd Internet edition 2012. www.eurachem.org, accessed 2018-03-09.
7. ISO 13530:2010. *Water quality Guide to analytical quality control for water analysis*. Geneva: International Organization for Standardization; 2010.
8. European Union Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 with amendment 2015/1787 (2015).
9. A. J. Duncan. *Quality control and industrial statistics*. 5th Edition. Homewood. Illinois: Richard D. Irwin, 1986.
10. 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.
11. ISO 8258. *Shewhart Control Charts*. Geneva: International Organization for Standardization; 1991 0 Corr 1:1993.
12. ISO 7870-1. *Control Charts – Part 1: General Guidelines*. Geneva: International Organization for Standardization; 2007.
13. ISO 7873. *Control Charts for arithmetic average with warning limits*. Geneva: International Organization for Standardization; 1993.
14. J. N. Miller & J. C Miller. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6th ed. Harlow: Prentice Hall, 2010.
15. 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.
16. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms, ISO/IEC Guide 99, International Organization for Standardization (ISO)/ International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, 2007. Available as JCGM 200:2008 from www.bipm.org.
17. V. J. Barwick and E. Prichard (Eds) Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement – introduction to VIM 3 (2011). Available from www.eurachem.org.
18. B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014), ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org.
19. Requirements on analytical quality, under *Resources* at www.trollboken.se.

Return address:
Nordtest,
Slettetoften 9
DK-2630 Taastrup, DK

NORDTEST

NORDTEST, founded in 1973, is a Nordic institution acting as a joint body in the field competence and expertise in the field of harmonizing of norms and methods, a large Nordic net-work of experts, more than 650 recommended Nordic testing methods and 550 published technical reports.

www.nordtest.info

Once upon a time there were a lot of Trolls in the Nordic countries like the one you see on the title page. They were sometimes pestering us so we have a saying something like The Troll is up to mischief meaning there are some odd things going on which we do not understand like a control value in the red area in the QC diagram.

