

Sådan forløber en præstationsprøvning

Når et laboratorium er tilmeldt deltagelse i årets program, er det videre forløb for hver præstationsprøvning som beskrevet nedenfor.

1 Påmindelse om tilmelding

Cirka en måned før en præstationsprøvning udsender Eurofins en kort erindring om den kommende præstationsprøvning til de tilmeldte laboratorier. Laboratoriet bliver adviseret om prøvernes ankomsttidspunkt .

2 Prøverne

Prøverne fremstilles, hvor det er muligt, som prøvepar (split level-prøver). Et prøvepar består af to prøver, som er ens eller næsten ens. Forskellen mellem de to prøver i et par er en lille, kendt (for Eurofins, men ikke for deltagerne) forskel i koncentration af de parametre, som skal analyseres i prøven. Formålet med denne lille forskel er at sikre, at laboratoriet ikke ubevidst nærmer to resultater af en dobbeltbestemmelse til hinanden og dermed fremstår med en repeterbarhed, som er for optimistisk. Ved databehandlingen renses resultaterne af prøveparret for den tilsatte forskel (split) og kan derefter behandles som resultatet af en dobbeltbestemmelse.

3 Udsendelse af prøver

Eurofins udsender prøver således, at de forventes at ankomme til laboratoriet 2-3 dage før præstationsprøvningen. Sammen med prøverne sendes en kort instruktion om behandling af prøverne, prøvernes mærkning og eventuel procedure for fremstilling af de endelige prøver ud fra koncentrat.

Desuden sendes en oversigt over kodenumre for de anvendte metoder. Eurofins anmoder laboratorierne om at anføre den anvendte metode på resultatskemaet ved hjælp af disse koder. Angivelse af metoder gør det muligt at anvende data fra præstationsprøvningen til at uddrage information om forskellige metoders sammenlignelighed.

Listen over kodenumre for metoder indeholder de metoder, der anvendes af mange laboratorier, samt en kode for "andre metoder". Såfremt laboratorier anvender denne kode, hjælper det udviklingen af systemet, hvis den nøjagtige reference anføres. Derved kan nye metoder inddrages i den faste kodeliste og sammenligninger gennemføres på et tidligt tidspunkt. Eventuelle metodesammenligninger finansieres af midler uden for præstationsprøvningerne.

4 Laboratoriets analyse

Deltagerne analyserer prøverne for de parametre, som laboratoriet er tilmeldt med. Analysen udføres på samme måde som for laboratoriets normale prøver. Der udføres kalibrering, korrektion for blindværdi og korrektion for genfindning i samme omfang og på samme måde som for laboratoriets rutineanalyser. I ganske enkelte tilfælde kan Eurofins medsende en prøve, der skal anvendes til korrektion for blindværdi. I så tilfælde vil det være tydeligt anført i den instruktion, der følger med prøverne.

5 Rapportering af laboratoriets resultater

Laboratoriet rapporterer sine resultater ved anvendelse af det resultatskema, der udsendes sammen med prøverne. Af hensyn til den statistiske databehandling opgives et betydende ciffer mere, end laboratoriet normalt rapporterer. Resultatskemaet sendes til KPMG (et uafhængigt revisionsfirma) med e-mail, post eller telefax. Det skal være KPMG i hænde på den dato, der er anført som frist for aflevering af resultater. KPMG tildeler kodenummer, opbevarer information om deltagerens identitet og sender resultaterne med kodenummer til Eurofins. Rapporteringsfristen er cirka 2 uger efter præstationsprøvningsdagen/-perioden. Resultater, der ankommer efter fristens udløb, vil normalt ikke blive inkluderet i Eurofins' databehandling og rapporter.

Det er vigtigt for alle – deltagere såvel som Eurofins – at resultaterne

- afleveres til tiden. Forsinkede resultater betyder enten forsinket databehandling eller at de forsinkede resultater ikke medtages, hvorved den statistiske basis for præstationsprøvningen forringes;
- afleveres med anvendelse af de i resultatskemaet angivne enheder;
- afleveres med angivelse af metodenummer eller nøjagtig reference, såfremt metoden ikke findes i den faste kodenummerliste.

Laboratoriet kan ikke rette i allerede indsendte data.

6 Rapport fra Eurofins Miljø A/S

6.1 Laboratoriets resultater

Eurofins udsender højst tre uger efter fristen for aflevering af laboratoriernes resultater en rapport til hvert laboratorium. Rapporten udsendes via KPMG. Rapporten indeholder et ark med laboratoriets egne resultater (se eksempel i bilag 1). Eurofins bestræber sig på at undgå indtastningsfejl, men laboratoriet bør alligevel læse korrektur på egne resultater. Eurofins retter naturligvis indtastningsfejl, hvis de trods alt forekommer, og fremsender en ny rapport.

Desuden indeholder rapporten en nominel værdi for koncentrationen af alle parametre og en vurdering af, hvorvidt de udsendte prøver var stabile og homogene, og dermed om prøverne kan anses for egnede til at vurdere laboratoriets præstation.

Laboratoriets resultater sammenlignes med gennemsnittet for alle deltagere, hvilket giver en vurdering af laboratoriets præstation i forhold til de øvrige deltagere.

Laboratoriets afvigelse fra nominel værdi og standardafvigelse (mål for repeterbarheden) er beregnet. Disse værdier kan af laboratoriet sammenlignes med myndighedskrav og laboratoriets egne specifikationer for analysekvalitet. I rapporten sammenlignes med krav til analysekvalitet i dansk lovgivning.

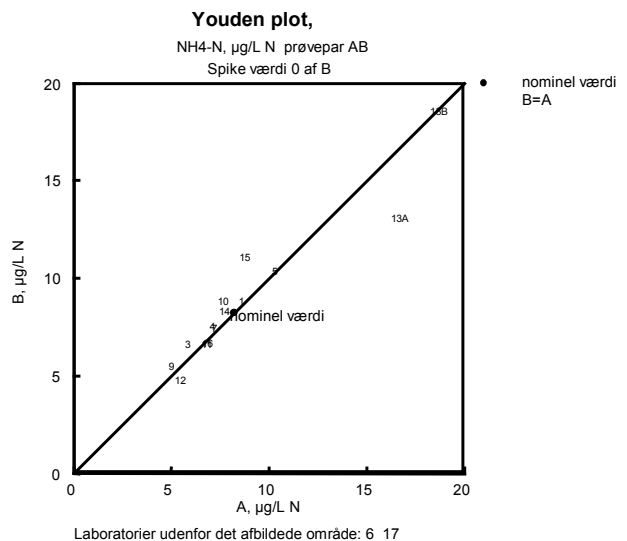
6.2 Oversigt over alle resultater og generel analysekvalitet

Tilbagemeldingen indeholder også en tabel, som for hver parameter viser samtlige deltageres resultater. Deltagerne kan derved sammenligne egne resultater med alle øvrige data eller med resultater produceret med samme metode.

For hver parameter findes desuden et ark med de beregnede statistiske parametre for den generelle analysekvalitet og en figur, som viser alle deltagernes resultater grafisk. Databehandlingen foretages i henhold til DS/ISO 5725:1994. Nøjagtighed (korrekthed og præcision) af målemetoder og resultater. Afsnit 8 giver et resume af de statistiske beregninger.

Resultaterne illustreres med et Youden plot, der viser resultatet af den ene prøve i et prøvepar afsat som funktion af resultatet af den anden prøve. Youden plottet giver et umiddelbart indtryk af de dominerende fejlkilder ved resultaterne. Laboratorier, hvis resultater i plottet ligger i øverste venstre eller nederste højre hjørne af diagrammet, har en analyse, der er domineret af tilfældige fejl. Modsat har laboratorier, hvis resultater ligger langs med den 45° linie, der er indtegnet i plottet, og

fjernt fra den nominelle værdi, en analyse, der er domineret af systematiske fejl. Et eksempel på et Youden plot er vist herunder



6.3 Nominelle værdier

Eurofins Miljø A/S fastlægger en nominel værdi for hver parameter. Den nominelle værdi er Eurofins bedste bud på den sande koncentration i prøven og er den værdi, som deltagernes nøjagtighed vurderes imod. Den nominelle værdi fastlægges efter nedenstående principper.

I syntetiske prøver beregnes den nominelle værdi ud fra vægten af kemikalier og vand, som er anvendt ved fremstillingen.

I naturlige prøver anvendes medianværdien af målinger enten fra alle deltagere eller fra et begrænset antal deltagere, som i to eller flere tidligere præstationsprøvnings har vist god nøjagtighed. For parametre, hvor metode specificeres i Miljøministeriets bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, baseres nominelle værdier på målinger foretaget med denne metode.

I tilbagemeldingen til deltagerne anføres, hvordan den nominelle værdi er fastlagt i det enkelte tilfælde.

Undtagelsesvis kan datamaterialets karakter være sådan, at en nominel værdi vil være forbundet med urimeligt stor usikkerhed. I sådanne tilfælde fastlægger Eurofins ingen nominel værdi. Situationen kan f.eks. opstå ved metodemæssige forskelle eller få deltagere og stor spredning.

7 Kvalitetssikring af præstationsprøvningen

Eurofins A/S lægger stor vægt på sikring og dokumentation af præstationsprøvningens kvalitet, således at deltagere, akkrediteringsmyndigheder og andre brugere af præstationsprøvningerne kan have tillid til, at en deltagers resultater på retvisende måde afspejler deltagerens præstation.

Vi har derfor et udbygget kvalitetsstyringssystem for afholdelse af præstationsprøvninger og anvender et vel valideret softwareprogram til beregning af resultaterne. Vi arbejder løbende på at forbedre sikkerheden ved at standardisere rutiner og forenkle arbejdsgange.

Eurofins A/S foretager desuden en række målinger og tests med henblik på at kontrollere og dokumentere præstationsprøvningens forløb.

Dokumentationen for fremstilling og kontrol af prøvematerialet forelægges DANAK i en rapport, "Kvalitetsdokumentation". Denne rapport er tillige til rådighed for alle interesserede på vores hjemmeside (www.eurofins.dk/proficiencytest) senest 6 uger efter tidsfristen for indsendelse af deltagernes resultater.

7.1 Prøvefremstilling

Prøvefremstilling dokumenteres på arbejdsedler, hvor hvert trin i fremstillingen er signeret af den udførende og kontrolleret. Prøvefremstillingen sammenfattes i et skema, der indeholder de på basis af fremstillingen beregnede koncentrationer. Skemaet indgår i Eurofins' rapport Kvalitetsdokumentation.

7.2 Homogenitet og stabilitet

Homogenitet og stabilitet i de udsendte prøver kontrolleres ved et analyseprogram, der omfatter de parametre i den enkelte præstationsprøvning, som har den største risiko for ustabilitet eller kontaminering med deraf følgende inhomogenitet. Analyseprogrammet er desuden fastlagt sådan, at de statistiske tests, der anvendes ved kontrollen, har størst mulig styrke. Herved minimeres risiko for fejlagtigt at godkende en kvalitet af prøverne, som burde have været kasseret. Programmet er fastlagt på baggrund af Eurofins' mangeårige erfaring med de pågældende præstationsprøvninger.

Alle måledata fra kontrolprogrammet, de statistiske analyser af kontrolresultaterne og de på denne baggrund dragne konklusioner dokumenteres i Eurofins' rapport Kvalitetsdokumentation.

I vurdering af homogenitet og stabilitet anvendes den ønskede reproducerbarhedsstandardafgivelse, $\hat{\sigma}$. Denne sættes til $0,5 \cdot$ kravet til maksimal afgivelse fra nominal værdi i Miljøministeriets bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger.

7.3 Tilsat split

I de fleste tilfælde anvendes split level-prøver, dvs. prøvepar, hvor den ene halvdel af prøveparret eventuelt har fået tilsat en lille mængde af parameteren, der skal analyseres. Hvis repeterbarheden, som beregnes efter at resultaterne er rensset for det tilsatte split, skal være korrekt, er det nødvendigt, at den faktiske forskel mellem de to prøver i prøveparret er identisk med det split, der er beregnet og tilsat.

Den gennemsnitlige forskel mellem de to resultater fra hver deltager (efter at resultaterne er rensset for split) beregnes, og en t-test på 95%-niveau gennemføres for at teste, hvorvidt forskellen afviger signifikant fra den forventede værdi på nul. Afviger laboratorierne forskel mellem de to resultater signifikant fra nul, kan det konkluderes, at laboratorierne ikke genfinder det tilsatte split.

I tilfælde af at laboratorierne ikke genfinder det tilsatte split, granskes prøvefremstillingen for eventuelle fejl. Split kontrolleres på Eurofins' egne analyser, og deltagernes resultater granskes for at sikre, at enkelte skæve resultater ikke forrykker det samlede billede. På baggrund heraf konkluderes, om split skal opretholdes eller ændres. Der gives ligeledes en vurdering af, hvorvidt det vil være nødvendigt at udvide grænserne for krav til repeterbarhed ved vurdering af deltagernes resultater som følge af usikkerhed på størrelsen af split.

Alle data, konklusioner og vurdering dokumenteres i rapporten Kvalitetsdokumentation.

7.4 Nominal værdi

En pålidelig fastlæggelse af nominal værdi er afgørende for vurdering af deltagernes nøjagtighed.

Den samlede gennemsnitsværdi for alle resultater fra alle deltagere sammenlignes med den nominelle værdi under anvendelse af en t-test på 95%-niveau. Såfremt testen udviser signifikans kan det konkluderes, at laboratorierne ikke finder et gennemsnit, der svarer til den nominelle værdi.

Afviger deltagernes samlede gennemsnit fra den nominelle værdi, granskes først deltagernes resultater, da en afvigelse fra den nominelle værdi oftest skyldes enkelte afvigende resultater eller metodeforskelle. Hvis dette er tilfældet, udelukkes de afvigende resultater manuelt og testet gentages.

Såfremt forskellen mellem deltagernes gennemsnit og den nominelle værdi ikke kan forklares ved enkelte deltageres afvigende resultater eller metodeforskelle, granskes prøvefremstillingen og Eurofins' kontrolresultater for om muligt at finde en forklaring på afvigelsen. På baggrund heraf konkluderes, om den nominelle værdi skal opretholdes eller ændres. Der gives ligeledes en vurdering af,

hvorvidt usikkerhed omkring den nominelle værdi nødvendiggør udvidelse af grænserne for krav til nøjagtighed ved vurdering af deltagernes resultater.

Alle data, konklusioner og vurdering dokumenteres i rapporten Kvalitetsdokumentation.

8 Statistisk databehandling

Den statistiske databehandling foretages i henhold til ISO5725:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.

8.1 Outlier-tests

Cochran's test gennemføres for at identificere datasæt med usædvanlig stor spredning. Derefter gennemføres Grubbs' test for at identificere datasæt med et afvigende gennemsnit sammenlignet med resultaterne fra alle deltagere. Signifikant afvigende resultater på 99%-niveau (outliers) ifølge disse test udelukkes fra den fortsatte statistiske databehandling, mens resultater, som kun afviger på 95%-niveau (stragglers), bibeholdes.

En outlier er et resultat, som adskiller sig væsentligt fra resultaterne fra de øvrige laboratorier, enten på grund af usædvanlig stor spredning (Cochran) eller på grund af afvigende gennemsnit (Grubbs). En outlier-test afgør ikke, om resultatet overholder kvalitetskrav.

8.2 Generel kvalitet af analyser

Den generelle analysekvalitet fremkommer fra variansanalyse af resultaterne fra hvert datasæt. Fra denne analyse stammer variansen mellem laboratorierne, mellem prøverne og rest varians. Repeterbarhedsstandardafvigelsen (s_r) og reproducerbarhedsstandardafvigelsen (s_R) beregnes på følgende måde:

$$s_r^2 = \text{rest varians}$$

$$s_L^2 = \frac{1}{2} * (\text{laboratorievarians} - \text{rest varians})$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$$

Desuden udregnes den samlede middelværdi og median for alle laboratoriers data. Sammenlignet med den nominelle værdi er disse et mål for den generelle korrekthed af resultaterne fra alle laboratorier.

Ved præstationsprøvninger med meget få deltagere kan databehandling ske med robust statistik.

9 Symboler og forkortelser

Tabeller

<	“Mindre end” er ikke medtaget i beregningerne
U, UL, **	Manuelt udelukkede resultater
UC, C**	Cochran outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling
UG, G**	Grubbs outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling

Plots

<	“Mindre end” er ikke medtaget i plots
U, UL, **	Manuelt udelukkede resultater, ikke medtaget i plots
•	Nominel værdi (= “sand” værdi)

Statistiske symboler

μ	Nominel værdi
p	Antal laboratorier der indgår i beregningerne. Dette svarer til antal rapporterede resultater minus eventuelle udelukkelse efter sagkyndig vurdering (**) minus Cochran outliers (UC) og minus Grubbs outliers (UG)
n	Antal resultater medtaget i beregningerne
m	Middelværdi af alle ikke-udelukkede resultater
M	Median
d	Den gennemsnitlige differens mellem resultater fra et prøvepar, korrigeret for split
t	Test størrelse ved Student's t-test
p	Et sandsynlighedsniveau for en statistisk test
s	Standardafvigelse
F	Test størrelse for F-test
s_i	Den enkelte deltagers standardafvigelse, svarende til variationen ved gentagene bestemmelser af en prøve
s_r	Standardafvigelse inden for ét laboratorium
s_r^2	Repeaterbarhed
s_L	Standardafvigelse mellem laboratorierne
s_L^2	Laboratorievarians
s_R	Standardafvigelse på reproducerbarheden
s_R^2	Reproducerbarhed $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$
CV_r	Variationskoefficient inden for ét laboratorium $(s_r \cdot 100)/\mu$
CV_R	Total variationskoefficient $(s_R \cdot 100)/\mu$

BILAG 1. LABORATORIETS RESULTATER

Præstationsprøvning	13/10-2003
Navn: SPIL-1 (2003-6)	16/10-2003
Emne: Organisk stof, phosphor, chlorid og sulfat i spildevand	03/11-2003
Prøvetyper: Naturligt spildevand - tilløbsvand	17/11-2003
Parametre: COD _{Cr} , BOD ₅ , NVOC, TP, PO ₄ , SSTS, Cl, SO ₄	November 2003
Arrangør: Eurofins A/S/DANAK	

Prøver fremsendt:	13/10-2003
Præstationsprøvningsdag:	16/10-2003
Svarfrist:	03/11-2003
Rapport:	17/11-2003
Samlet rapport:	November 2003

Homogenitet	Stabilitet	Bestemmelse af nominal værdi
Der er gennemført homogenitetstests for TP og SS. Testen for TP og SS viser, at prøverne er homogene.	Prøverne til bestemmelse af TP, PO ₄ , Cl og SO ₄ og ampuller til COD _{Cr} , NVOC, BOD ₅ er stabiliseret ved varmebehandling i forbindelse med fremstillingen. Prøver for NVOC er testet for stabilitet. Testene viser, at prøverne er stabile.	De nominelle værdier er beregnet på basis af deltagernes medianværdier samt af forskel i de stofmængder, der er tilsat prøverne (teoretisk beregnet splitværdi). For de analysemetoder hvor der i bekendtgørelse 637 (1997) er foreskrevet en analysemetode, er medianværdien for de laboratorier, der benytter denne metode, anvendt.

Resultater for laboratorium: 999

Parameter	Prøvenavn	Enhed	Resultat	Metode nr.	Nøjagtighed			Præcision			Vurdering	
					Afvigelse fra nominal værdi, grafisk	Nominal værdi	Grubbs outlier	% afvigelse fra nom. værdi	Vurdering	Lab. standardfv.		Cochran outlier
COD _{Cr}	A1	mg/L O ₂	22.5	92	<1 s _R	1-2 s _R	>2 s _R	16	A	s(i)		
	B1	mg/L O ₂	26.0		-			3	A	2.47		A
BOD (m. ATU)	A1	mg/L O ₂	3.40	1	-			15	A	0.56		A
	B1	mg/L O ₂	4.90		+			4	A			
NVOC	A1	mg/L C	7.88	1	-			14	A	0.049		A
	B1	mg/L C	7.81		-			15	A			
Total phosphor	A2	mg/L P	0.206	1	-			3	A	0.0120		I
Suspenderet stof	B2	mg/L	0.300		+			3	A			
	A3	mg/L	44.0	1	-			3	A	1.27		A
	B3	mg/L	35.0		-			8	A			
Chlorid	A	mg/L	286	4	-			5	A	1.8		A
	B	mg/L	308		-			4	A			
Sulfat	A2	mg/L	123	4	-			5	A	0.5		A
	B2	mg/L	147		-			4	A			

Vurdering	
A	Resultatet er acceptabelt
I	Resultatet er ikke acceptabelt