

Međulaboratorijska ispitivanja i njihova primjena

Elinor Trogrlić, Andrea Strineka, Dalibor Sekulić

Ključne riječi

laboratorij,
međulaboratorijska
ispitivanja,
priprema,
provedba, izvještavanje o
rezultatima,
metode ispitivanja

Key words

laboratory,
interlaboratory testing,
preparation,
implementation,
reporting of results,
test methods

Mots clés

laboratoire,
essai inter-laboratoire,
préparation,
implémentation,
reportage de résultats,
méthode d'essai

Ключевые слова

лаборатория,
междулабораторные
испытания,
подготовка, проведение,
отчетность о
результатах,
методы испытаний

Schlüsselworte

Laboratorium,
Interlaboruntersuchungen,
Vorbereitung,
Durchführung,
Benachrichtigung
über die Ergebnisse,
Untersuchungsmethoden

E. Trogrlić, A. Strineka, D. Sekulić

Pregledni rad

Međulaboratorijska ispitivanja i njihova primjena

U radu je objašnjena svrha međulaboratorijskih ispitivanja i opisan postupak pripreme, provedbe, vrednovanja i izvještavanja o rezultatima. Prikazana je i primjerima potkrijepljena statistička analiza rezultata koja je u skladu s priznatim normama i uputama. Opisana je analiza rezultata ispitivanja metodom raspona i srednjih vrijednosti te metodom ANOVA. Rad je namijenjen ispitnim laboratorijima koji žele organizirati međulaboratorijsko ispitivanje i/ili sudjelovati u njemu.

E. Trogrlić, A. Strineka, D. Sekulić

Subject review

Interlaboratory tests and their implementation

The purpose of interlaboratory tests is described and the procedures for preparation, implementation, evaluation and reporting of results, are described. The statistical analysis of results, compliant with recognised standards and recommendations, is presented and backed by appropriate examples. The analysis of test results using the value range and mean value method, and the ANOVA method, is described. The paper is targeted at testing laboratories that wish to organize interlaboratory testing campaigns and/or participate in such testing.

E. Trogrlić, A. Strineka, D. Sekulić

Ouvrage de synthèse

Essais inter-laboratoires et leur implémentation

L'objectif des essais inter-laboratoires est décrit et les procédures de préparation, implémentation, évaluation et présentation des rapports, sont décrites. L'analyse statistique des résultats, correspondant aux normes et recommandations reconnues, est présentée et illustrée par exemples appropriées. L'analyse des résultats d'essai basée sur la méthode des rangées de données et des valeurs moyennes, et sur la méthode ANOVA, est décrite. L'ouvrage est destiné aux laboratoires d'essai qui voudraient organiser les essais inter-laboratoires et/ou prendre part dans ces essais.

E. Трогрлич, А. Стринека, Д. Секулич

Обзорная работа

Междулабораторные испытания и их применение

V radu je objašnjena svrha provedenja laboratorijskih ispitivanja i opisane su procedure pripreme, provedenja, ocjene i izvještavanja o rezultatima. Prikazani su primjeri potvrđeni statističkim analizama rezultata, koji su u skladu s priznatim normama i preporukama. Opisana je analiza rezultata ispitivanja metodom raspona, srednjih vrijednosti i srednjih vrijednosti, a također i metodom ANOVA. Rad je namijenjen ispitnim laboratorijima koji žele organizirati međulaboratorijska ispitivanja i/ili sudjelovati u njemu.

E. Trogrlić, A. Strineka, D. Sekulić

Übersichtsarbeit

Interlaboruntersuchungen und deren Anwendung

Im Artikel erklärt man den Zweck von Interlaboruntersuchungen und beschreibt das Verfahren der Vorbereitung, Durchführung, Bewertung und Benachrichtigung über die Ergebnisse. Dargestellt und mit Beispielen bekräftigt ist die statistische Analyse der Ergebnisse die mit anerkannten Normen und Richtlinien im Einklang ist. Beschrieben ist die Analyse der Untersuchungsergebnisse mit der Methode der Extrem- und Mittelwerte und der Methode ANOVA. Der Artikel ist Untersuchungslaboratorien zugewendet, die Interlaboruntersuchungen organisieren oder in solchen teilnehmen wollen.

Autori: Mr. sc. Elinor Trogrlić, dipl. ing. fiz.; mr. sc. Andrea Strineka, dipl. ing. kem.; mr. sc. Dalibor Sekulić, dipl. ing. fiz., Institut IGH d.d., Rakušina 1, Zagreb

1 Svrha međulaboratorijskog ispitivanja

Međulaboratorijsko se ispitivanje provodi u svrhu određivanja preciznosti metode ili u svrhu ocjene osposobljenosti laboratorija za provođenje određene metode ispitivanja.

Važno je za postizanje i/ili poboljšanje osposobljenosti laboratorija te osiguravanje kvalitete rezultata ispitivanja.

Rezultat međulaboratorijskog ispitivanja može upozoriti na problem u laboratoriju, ali i na problem vezan za samu metodu ispitivanja, a može biti važan kupcu ili akreditacijskom tijelu za usporedbu rada laboratorija s drugim laboratorijima.

Uspjeh provedenoga međulaboratorijskog ispitivanja, tj. dobivanje svrsishodnog rezultata ovisi o dobroj organizaciji koja uključuje: program ispitivanja, izbor materijala za ispitivanje, određivanje razreda ispitivanja, broja uzoraka, upute i način provedbe, izbor laboratorija sudionika, distribuciju uzoraka te prikupljanje rezultata ispitivanja.

2 Definicije prema [1]

Preciznost: Bliskost slaganja između neovisnih ispitnih rezultata dobivenih pod ugovorenim uvjetima.

Napomena: „Neovisni ispitni rezultati“ označuju rezultate dobivene na način na koji ne utječu nikakvi prethodni rezultati na istom ili sličnom ispitnom objektu. Količinske mjere preciznosti ovise bitno o ugovorenim uvjetima. Uvjeti ponovljivosti i obnovljivosti poseban su skup krajnjih ugovorenih uvjeta.

Ponovljivost: Preciznost u uvjetima ponovljivosti.

Uvjeti ponovljivosti: uvjeti gdje se neovisni ispitni rezultati dobivaju istom metodom na istim ispitnim elementima, u istom laboratoriju s istim poslužiteljem, uporabom iste opreme u kratkom vremenskom isječku.

Obnovljivost: Preciznost pod uvjetima obnovljivosti.

Uvjeti obnovljivosti: Uvjeti gdje se ispitni rezultati dobivaju istom metodom na istovjetnim ispitnim elementima, u različitim laboratorijima s različitim poslužiteljima i uporabom različite opreme.

Slučajna pogreška u rezultatu: Sastavnica pogreške koja se tijekom niza ispitnih rezultata za istu značajku mijenja na nepredvidljiv način.

Napomena: Slučajnu pogrešku nije moguće ispraviti.

Sustavna pogreška rezultata: Sastavnica pogreške koja tijekom niza ispitnih rezultata za istu značajku ostaje stalna ili se mijenja na predvidljiv način.

Napomena: Sustavna pogreška i njezini uzroci mogu biti poznati ili nepoznati.

Varijancija: Mjera rasipanja koja je jednaka zbroju kvadrata odstupanja opažanja od njihove prosječne vrijednosti podijeljenom s brojem opažanja umanjenim za jedan.

Napomena: Varijancija uzorka nepristrani je procjenjivač populacijske varijancije.

Varijabilnost uzorka: Varijabilnost uzorka brojačano se izražava varijancijom.

3 Priprema, provedba i izvještavanje

3.1 Organiziranje međulaboratorijskog ispitivanja

Međulaboratorijsko ispitivanje organizira radna grupa stručnjaka dobro upoznatih s metodom ispitivanja i njezinom primjenom. U grupi je potrebno imenovati osobu odgovornu za organizaciju međulaboratorijskog ispitivanja (koordinator) i osobu odgovornu za statističku obradu rezultata ispitivanja.

3.2 Izbor laboratorija

Sudionici moraju biti osposobljeni laboratoriji koji zadovoljavaju sljedeće uvjete:

- imati zadovoljavajući prostor i opremu
- imati osposobljenog ispitivača
- dobro poznavati metodu ispitivanja
- imati dovoljno vremena i zainteresiranosti za kvalitetno obavljanje zadatka.

Svakom laboratoriju, koji sebe smatra sposobnim, dobro je pružiti priliku da sudjeluje u međulaboratorijskom ispitivanju. Za laboratorije koji do tada nisu stekli dovoljno iskustva za određeno ispitivanje, radna grupa može organizirati predispitivanje (treening).

Broj laboratorija mora biti dovoljno velik da se isključivanjem pojedinih rezultata ne dovede u pitanje cjelokupno međulaboratorijsko ispitivanje te da se nesigurnost ispitivanja smanji na zadovoljavajuću mjeru. Uobičajeno je da u međulaboratorijskom ispitivanju sudjeluje od 8 do 15 laboratorija.

U praksi je broj sudionika kompromis između mogućnosti (broj laboratorija i broj ispitivanja) i želje da se smanji nesigurnost rezultata ispitivanja na zadovoljavajuću mjeru. Ta je nesigurnost iskazana faktorom A s vjerojatnošću 95 % za ponovljivost:

$$A_r = 1,96 \sqrt{\frac{1}{2p(n-1)}}, \quad (1)$$

a za obnovljivost jest:

$$A_R = 1,96 \sqrt{\frac{p[1+n(\gamma^2-1)]^2 + (n-1)(p-1)}{2\gamma^4 n^2 (p-1)p}}, \quad (2)$$

gdje se indeksi r i R odnose na ponovljivost i obnovljivost, p je broj laboratorija, n broj rezultata ispitivanja i γ omjer standardnog odstupanja obnovljivosti i ponovljivosti.

Iz izraza (1) i (2) može se zaključiti da se povećanjem broja laboratorija A smanjuje. Ako postoji problem malog broja laboratorija, A se može smanjiti povećanjem broja ispitivanja samo ako je γ manji od 2 [2, 3].

3.3 Poziv za sudjelovanje

Koordinator šalje poziv laboratorijima. Poziv mora sadržavati zahtjeve ispitivanja (oprema i dr.), početak i rok završetka, postupak analize rezultata. Odgovornost sudionika mora biti jasno opisana.

Laboratorij koji pristane na poziv redovito šalje pismenu potvrdu koordinatoru. U potvrdi treba naznačiti da oprema, ispitivači, vrijeme i ostalo zadovoljavaju zahtjeve programa ispitivanja. Obrazac potvrde može pripremiti koordinator i poslati zajedno s pozivom. Svaki sudionik mora imenovati osobu za kontakt koja je odgovorna i za ispitivanje.

3.4 Uzorci za ispitivanje

Materijal koji će se ispitivati mora biti onakav kakav se inače ispituje tom metodom. Za iste materijale se svojstvo koje se ispituje može znatno razlikovati, pa je potrebno definirati razrede ispitivanja. Uobičajeno je planirati najmanje 3 različita razreda (npr. betonske kocke male, srednje i velike čvrstoće). Ako je cilj određivanje preciznosti metode, potrebno je imati 5 i više razreda. Manje od toga može se planirati ako je poznato da je preciznost relativno konstantna ili se radi o probnom ispitivanju metode koja se tek razvija. Za jedan razred ispitivanja uobičajeno je imati 3 ili 4 uzorka. Dva se uzorka na jednom razredu mogu upotrijebiti kada je:

- materijal homogen
- unaprijed poznato da je standardno odstupanje obnovljivosti puno veće od standardnog odstupanja ponovljivosti (γ je veći od 2)
- u međulaboratorijsko ispitivanje uključeno 15 ili više laboratorija.

Kada je materijal nehomogen, može biti potrebno i do 10 uzoraka u jednom razredu, što ovisi o nesigurnosti rezultata koji se želi postići.

Organizator treba osigurati više uzoraka nego što je planirano programom ispitivanja zbog, na primjer, slučajnog rasipanja rezultata ili grešaka u postupku ispitivanja.

Svi uzorci koji se distribuiraju moraju biti označeni i slučajno odabrani za pojedini laboratorij te primjereno

pakirani. Ako uzorci putuju izvan zemlje, potrebno je pripremiti svu potrebnu dokumentaciju.

Nakon otpreme uzoraka koordinator mora obavijestiti osobu za kontakt, u laboratoriju primatelja, da su uzorci otpremljeni i navesti datum dostave. Primatelj mora obavijestiti koordinatora o primitku i stanju dostavljenih uzoraka.

3.5 Priprema uzoraka

Ako je priprema uzoraka dio postupka ispitivanja, to je potrebno navesti u uputama za međulaboratorijsko ispitivanje.

Važno je istaknuti da je heterogenost uzorka značajni parametar koji utječe na rezultat, pa stoga to treba imati na umu kada se analiziraju i primjenjuju rezultati ispitivanja.

3.6 Metoda ispitivanja i iskazivanje rezultata

Koordinator mora dati jasne i dostatne upute za ispitivanje, posebno kada:

- postoji više načina ispitivanja
- je metoda nova i možda svi nemaju dovoljno iskustva
- u normi postoje nedorečenosti
- se radi o nekim izmjenama normirane metode.

Mora se navesti broj značajnih znamenki kojima se iskazuje rezultat. Ako je moguće, taj je broj za jedan veći od broja značajnih znamenki zahtijevanih normom [3].

Organizator treba pripremiti obrazac za upisivanje rezultata ispitivanja. Preporučljivo je da taj obrazac sadrži mjerne jedinice, broj značajnih znamenki, kontakt s koordinatorom i mjesto za upisivanje bilješki tijekom ispitivanja, a koje mogu biti važne pri interpretaciji rezultata ispitivanja.

3.7 Izvještaj o međulaboratorijskom ispitivanju

Preporučuje se sljedeći sadržaj izvještaja:

- 1 Sažetak
- 2 Zahvale
- 3 Kratice
- 4 Simboli
- 5 Uvod
- 6 Definicije
- 7 Metoda ispitivanja
- 8 Međulaboratorijsko ispitivanje
 - 8.1 Laboratoriji sudionici
 - 8.2 Uzorci
 - 8.3 Rezultati ispitivanja
 - 8.4 Srednje vrijednosti i rasponi

- 9. Ocjena rezultata laboratorija i ispitivanje osposobljenosti
- 9.1 Velike pristranosti (engl. *bias*) i rasponi
- 9.2 Ponovljivost i obnovljivost
- 10. Zaključak
- 11. Referencije

4 Analiza rezultata ispitivanja

4.1 Osnovni statistički model

Osnovni je statistički model [4] za procjenu točnosti metode dan izrazom:

$$y = m + B + e, \tag{3}$$

gdje je y rezultat ispitivanja, m očekivana vrijednost, B odstupanje pojedinog laboratorija u uvjetima ponovljivosti, e slučajna pogreška svakog mjerenja u uvjetima ponovljivosti.

Općenito, B je suma slučajne i sustavne pogreške koja uključuje različite uvjete okoliša, različitosti opreme, različitosti u radu ispitivača. Stoga se varijancija B naziva međulaboratorijskom varijancijom i izražava kao:

$$\text{var}(B) = \sigma_L^2, \tag{4}$$

gdje je σ_L^2 vrijednost međulaboratorijske varijancije.

Varijancija e je unutarlaboratorijska varijancija u uvjetima ponovljivosti,

$$\text{var}(e) = \sigma_w^2, \tag{5}$$

gdje je σ_w^2 vrijednost unutarlaboratorijske varijancije.

U različitim laboratorijima σ_w^2 je različit zbog, primjerice, različitog ispitivača, različite opreme i sl. Za normiranu bi metodu te razlike trebale biti male. U međulaboratorijskom ispitivanju varijancija ponovljivosti je aritmetička sredina unutarlaboratorijskih varijancija svih laboratorija:

$$\sigma_r^2 = \overline{\text{var}(e)} = \overline{\sigma_w^2}, \tag{6}$$

Kao mjera preciznosti računa se i varijancija obnovljivosti koja je suma varijancije ponovljivosti i međulaboratorijske varijancije:

$$\sigma_R = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_r^2}. \tag{7}$$

U praksi je σ_R nepoznata jer se radi o ograničenom skupu laboratorija (od svih mogućih) i relativno malom skupu rezultata (od svih mogućih). Stoga se u statistici σ označava sa s (kao procjena).

4.2 Srednja vrijednost i standardno odstupanje

Srednja vrijednost i standardno odstupanje ispitivanja [1] definirani su jednadžbama:

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} y_{ik} \tag{8}$$

i

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{k=1}^{n_i} (y_{ik} - \bar{y}_i)^2}, \tag{9}$$

gdje je \bar{y}_i srednja vrijednost za i -ti laboratorij, n_i broj rezultata i -tog laboratorija, s_i standardno odstupanje rezultata i -tog laboratorija.

Važno je uočiti da je za vrijednosti s kojima se računa potrebno zadržati dva puta više znamenki nego što ih imaju originalni podaci. Vrijednosti \bar{y}_i i s_i iskazuju se jednom značajnom znamenkom više od rezultata ispitivanja [3].

4.3 Opća srednja vrijednost, ponovljivost i obnovljivost

Opća srednja vrijednost ili srednja vrijednost rezultata svih laboratorija \hat{m} računa se iz jednadžbe:

$$\hat{m} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \bar{y}_i}{\sum_{i=1}^p n_i}, \tag{10}$$

gdje je p broj laboratorija.

Prema jednadžbama osnovnoga statističkog modela (3) do (7) u međulaboratorijskom ispitivanju procjena varijancije ili standardnog odstupanja ponovljivosti jest:

$$s_r = \sqrt{s_w^2}, \tag{11}$$

a procjena standardnog odstupanja obnovljivosti:

$$s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2}. \tag{12}$$

Aritmetička sredina unutarlaboratorijskih varijancija svih laboratorija s_w^2 računa se jednadžbom:

$$s_w^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i - 1}, \tag{13}$$

Procjena s_L^2 međulaboratorijske varijancije računa se iz izraza:

$$s_L^2 = \begin{cases} s_m^2 - \frac{s_r^2}{\hat{n}} & s_m^2 > \frac{s_r^2}{\hat{n}} \\ 0 & s_m^2 \leq \frac{s_r^2}{\hat{n}} \end{cases}, \quad (15)$$

gdje je s_m standardno odstupanje svih laboratorija,

$$s_m^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \frac{\sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \hat{m})^2}{\hat{n}}, \quad \hat{n} = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (16)$$

Za jednaki broj rezultata ispitivanja u laboratorijima, standardno odstupanje svih laboratorija s_m^2 jest:

$$s_m^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\hat{y}_i - \hat{m})^2, \quad (17)$$

a standardno odstupanje obnovljivosti računa se iz jednadžbe:

$$s_R = \sqrt{s_m^2 + s_r^2 \frac{n-1}{n}}. \quad (18)$$

4.4 Ispitivanje izdvojenih vrijednosti

Postoji više metoda kojima se može ispitati konzistentnost rezultata ispitivanja laboratorija. U normi ISO 5725-2 opisano ih je nekoliko. Mandelovim k -testom ispituje se konzistentnost rezultata unutar laboratorija uspoređujući standardno odstupanje laboratorija sa standardnim odstupanjem ponovljivosti (jednadžbu (11), (5) i (6)).

k -vrijednost definirana je izrazom:

$$k_i = \frac{s_i}{s_r}. \quad (19)$$

Mandelovim h -testom ispituje se konzistentnost rezultata svih laboratorija računajući odstupanje srednje vrijednosti laboratorija od opće srednje vrijednosti (svih laboratorija). Vrijednost h definira se izrazom:

$$h_i = \frac{\bar{y}_i - \hat{m}}{s_m}. \quad (20)$$

Vrijednosti k_i i h_i za laboratorije prikazuju se grafički [5].

Cohranov test uspoređuje najveće standardno odstupanje sa zbrojem svih standardnih odstupanja. Cohran-ova vrijednost C definirana je izrazom:

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2}, \quad (21)$$

gdje je s_{\max} najveće standardno odstupanje iz skupa standardnih odstupanja svih laboratorija.

Grubbsovim testom može se odrediti jesu li najveće i najmanje vrijednosti izdvojene vrijednosti.

Za Grubbsov test potrebno je odrediti najveću srednju vrijednost x_k i najmanju x_l u skupu p srednjih vrijednosti svih laboratorija x_j ($j = 1, 2, \dots, k$). Grubbsova vrijednost G_k definirana je izrazom:

$$G_k = \frac{x_k - \bar{x}}{s}, \quad (22)$$

gdje su:

$$\bar{x} = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k x_j, \quad s = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}. \quad (23)$$

Slično se određuje najmanja Grubbsova vrijednost G_l :

$$G_l = \frac{\bar{x} - x_l}{s}. \quad (24)$$

Kritične Mandelove vrijednosti za k_c i h_c izražene su sljedećim izrazima:

$$k_c = \sqrt{\frac{pF\{\alpha, f_1, f_2\}}{F\{\alpha, f_1, f_2\} + (p-1)}} \quad \text{i} \quad (25)$$

$$h_c = (p-1)t\{\alpha, f\} / \sqrt{p\{t^2\{\alpha, f\} + p-2\}}, \quad (26)$$

gdje je $F\{\}$ inverzna funkcija F -razdiobe sa stupnjevim slobode $f_1 = (n-1)$ i $f_2 = (p-1)(n-1)$; $t\{\}$ inverzna Studentova t razdioba sa stupnjem slobode $f = (p-2)$;

α je razina značajnosti provjere [1].

Kritične vrijednosti Cohranova i Grubbsova testa dane su u ISO 5725-2.

Kritične vrijednosti na razinama $\alpha = 1\%$ i $\alpha = 5\%$ rabe se kao kriteriji za određivanje izdvojenih i sumnjivih vrijednosti:

- ako je vrijednost k ili h veća od 1 % njezine kritične vrijednosti, smatra se da je ispitivana vrijednost (srednja vrijednost, standardno odstupanje, najveća vrijednost ili dr.) statistički izdvojena vrijednost;
- ako je vrijednost k ili h veća od 5 % kritične vrijednosti, a manja ili jednaka 1 % kritične vrijednosti, ispitivana se vrijednost smatra sumnjivom vrijednosti;
- ako je vrijednost k ili h manja ili jednaka 5 % kritične vrijednosti, ispitivana je vrijednost korektna.

Ako je utvrđena izdvojena ili sumnjiva vrijednost, potrebno je o tome obavijestiti laboratorij u kojem je nastala. Izdvojene se vrijednosti u principu isključuju iz analize međulaboratorijskog ispitivanja, dok se sumnjive vrijednosti mogu ostaviti. Iznimno se izdvojene vrijednosti ne mogu isključiti ako za to postoje valjani razlozi.

Ako je nađeno nekoliko sumnjivih i/ili izdvojenih vrijednosti k testom ili Cochranovim testom u različitim razredima ispitivanja unutar laboratorija, može se zaključiti da je unutarlaboratorijska varijancija iznimno velika (zbog npr. nepoznavanja metode, različitih ispitivača, neadekvatne opreme, neodgovarajućih okolišnih uvjeta i sl.). Sve rezultate tog laboratorija treba se isključiti iz analize rezultata.

Ako je nađeno nekoliko sumnjivih i/ili izdvojenih vrijednosti h testom ili Grubbsovim testom u različitim razredima ispitivanja unutar laboratorija, može se zaključiti da je laboratorijska pristranost (bias) iznimno velika. U ovom se slučaju rezultati mogu korigirati nakon, primjerice, umjeravanja ili ponovnog izračunavanja i sl.

4.5 Računanje i iskazivanje preciznosti

Računanje i iskazivanje preciznosti prikazano je (tablica 1.) na primjeru međulaboratorijskog ispitivanja u kojem je sudjelovalo 11 laboratorija s dva rezultata ispitivanja u svakom od 6 razreda.

Nakon što se isključe izdvojene vrijednosti, računaju se i prikazuju podaci predočeni u tablici 1.

4.6 Metoda raspona i srednjih vrijednosti

Metodom raspona i srednjih vrijednosti dobiva se ukupna varijabilnost svih mjerenja (V_T), ali i ponovljivost, obnovljivost i varijabilnost uzorka (V_P).

Da bi se ovom metodom izračunala ponovljivost, ispitivanje se mora planirati tako da postoji više uzoraka, više laboratorija i serija mjerenja. Preporučljivo je da to bude 10 uzoraka, 3 laboratorija i 2 serije, ukupno 60 mjerenja.

Ponovljivost mjerenja računa se iz jednadžbe:

$$\text{Ponovljivost} = \frac{5,15\bar{R}}{d_2}, \tag{27}$$

gdje je \bar{R} srednja vrijednost raspona [1] (razlika rezultata ispitivanja) izračunata za svaki uzorak i za svakog ispitivača; d_2 je vrijednost iz tablice 2. (preuzeto iz [6]) u kojoj je Z broj uzoraka pomnožen brojem ispitivača, a W broj serija.

Obnovljivost mjerenja računa se iz izraza:

$$\text{Obnovljivost} = \sqrt{\left(\frac{5,15\bar{X}_{raspon}}{d_2}\right)^2 - \frac{\text{ponovljivost}^2}{nr}}, \tag{28}$$

gdje je \bar{X}_{raspon} srednja vrijednost raspona (razlika rezultata) dvaju ispitivača (na svakom uzorku za svaku seriju). Ta dva ispitivača su onaj s najvećom srednjom vrijednosti mjerenja i ispitivač s najmanjom srednjom vrijednosti mjerenja, d_2 je vrijednost iz tablice 2. za $Z=1$ i W broj ispitivača, n je broj uzoraka, a r broj serija.

Ponovljivost (engl. *repeatability*, R) i obnovljivost (engl. *reproducibility*, R) mjerenja (mjernog sustava) jest:

$$RR = \sqrt{\text{ponovljivost}^2 + \text{obnovljivost}^2}. \tag{29}$$

Varijabilnost uzorka izračunava se iz jednadžbe:

Tablica 1. Primjer iskazivanja rezultata preciznosti za šest razreda ispitivanja

Rezultati preciznosti						
Razred ispitivanja j	Razred 1.	Razred 2.	Razred 3.	Razred 4.	Razred 5.	Razred 6.
Broj laboratorija p	11	9	11	11	11	11
Srednja vrijednost m	3,483	4,601	6,995	9,121	11,802	15,159
Varijancija ponovljivosti s_r^2	0,00675	0,0335	0,05587	0,13574	0,32228	0,25746
Međulaboratorijska varijancija s_L^2	0,05959	0,01962	0,08876	0,15221	0,26336	0,37035
Varijancija obnovljivosti s_R^2	0,066	0,053	0,145	0,288	0,586	0,628
Stand. odstupanje ponovljivosti s_r	0,082	0,183	0,236	0,368	0,568	0,507
Stand. odstupanje obnovljivosti s_R	0,257	0,23	0,381	0,537	0,766	0,729
Ponovljivost (relativno, %)	2,4 %	4,0 %	3,4 %	4,0 %	4,8 %	3,3 %
Obnovljivost (relativno, %)	7,4 %	5,0 %	5,4 %	5,9 %	6,5 %	5,2 %
$\gamma = s_R / s_r$	3,13	1,26	1,61	1,46	1,35	1,56
Granica ponovljivosti $r = 2,8s_r$	0,23	0,512	0,661	1,03	1,59	1,42
Granica obnovljivosti $R = 2,8s_R$	0,72	0,64	1,07	1,05	2,14	2,22
Broj izdvojenih vrijednosti	0	2	0	0	0	0
Tip izdvojenih vrijednosti*		kk, hh*				
Laboratoriji s izdvojenim vrijednostima		Lab 4, 11				
Broj isključenih sumnjivih vrijednosti	0	0	0	0	0	0
*kk- vrijednosti su izdvojene Mandelovim k testom [5] hh- vrijednosti su izdvojene Mandelovim h testom [5]						

Tablica 2. Vrijednosti d_2 (preuzeto iz [6])

z	w														
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	1,41	1,91	2,24	2,48	2,67	2,83	2,96	3,08	3,18	3,27	3,35	3,42	3,49	3,55	
2	1,28	1,81	2,15	2,40	2,60	2,77	2,91	3,02	3,13	3,22	3,30	3,38	3,45	3,51	
3	1,23	1,77	2,12	2,38	2,58	2,75	2,89	3,01	3,11	3,21	3,29	3,37	3,43	3,50	
4	1,21	1,75	2,11	2,37	2,57	2,74	2,88	3,00	3,10	3,20	3,28	3,36	3,43	3,49	
5	1,19	1,74	2,10	2,36	2,56	2,78	2,87	2,99	3,10	3,19	3,28	3,36	3,42	3,49	
6	1,18	1,73	2,09	2,35	2,56	2,73	2,87	2,99	3,10	3,19	3,27	3,35	3,42	3,49	
7	1,17	1,73	2,09	2,35	2,55	2,72	2,87	2,99	3,10	3,19	3,27	3,35	3,42	3,48	
8	1,17	1,72	2,08	2,35	2,55	2,72	2,87	2,98	3,09	3,19	3,27	3,35	3,42	3,48	
9	1,16	1,72	2,08	2,34	2,55	2,72	2,86	2,98	3,09	3,19	3,27	3,35	3,42	3,48	
10	1,16	1,72	2,08	2,34	2,55	2,72	2,86	2,98	3,09	3,18	3,27	3,34	3,42	3,48	
11	1,15	1,71	2,08	2,34	2,55	2,72	2,86	2,98	3,09	3,18	3,27	3,34	3,41	3,48	
12	1,15	1,71	2,07	2,34	2,55	2,72	2,85	2,98	3,09	3,18	3,27	3,34	3,41	3,48	
13	1,15	1,71	2,07	2,34	2,55	2,71	2,85	2,98	3,09	3,18	3,27	3,34	3,41	3,48	
14	1,15	1,71	2,07	2,34	2,54	2,71	2,85	2,98	3,09	3,18	3,27	3,34	3,41	3,48	
15	1,15	1,71	2,07	2,34	2,54	2,71	2,85	2,98	3,08	3,18	3,26	3,34	3,41	3,48	
>15	1,128	1,693	2,059	2,326	2,534	2,704	2,847	2,97	3,078	3,173	3,258	3,336	3,407	3,472	

$$V_p = \frac{5,15R_p}{d_2}, \quad (30)$$

gdje je $R_p = \bar{R}_{\max} - \bar{R}_{\min}$, razlika najveće srednje vrijednosti mjerenja i najmanje srednje vrijednosti mjerenja, d_2 je vrijednost iz tablice 2. za $Z = 1$ i W broj uzoraka.

Ukupna varijabilnost, tj. varijabilnost mjernog sustava i varijabilnosti uzorka, jest:

$$V_T = \sqrt{RR^2 + V_p^2}. \quad (31)$$

Primjer mjerenja debljine uzorka: Tri ispitivača A, B i C provode dva mjerenja (serija 1 i serija 2) na svakom od 10 uzoraka koristeći se istom opremom. U tablici 3.

Tablica 3. Primjer podataka za metodu raspona i srednjih vrijednosti

Uzorak	Ispitivač									Srednja vrijednost
	A			B			C			
	Seriya 1	Seriya 2	R	Seriya 1	Seriya 2	R	Seriya 1	Seriya 2	R	
1	65,2	60,1	5,1	62,9	56,3	6,6	71,6	60,6	11,0	62,78
2	85,8	86,3	0,5	85,7	80,5	5,2	92,0	87,4	4,6	86,28
3	100,2	94,8	5,4	100,1	94,5	5,6	107,3	104,4	2,9	100,22
4	85,0	95,1	10,1	84,8	90,3	5,5	92,3	94,6	2,3	90,35
5	54,7	65,8	11,1	51,7	60,0	8,3	58,9	67,2	8,3	59,72
6	98,7	90,2	8,5	92,7	87,2	5,5	98,9	93,5	5,4	93,53
7	94,5	94,5	0,0	91,0	93,4	2,4	95,4	103,3	7,9	95,35
8	87,2	82,4	4,8	83,9	78,8	5,1	93,0	85,8	7,2	85,18
9	82,4	82,2	0,2	80,7	80,3	0,4	87,9	88,1	0,2	83,6
10	100,2	104,9	4,7	99,7	103,2	3,5	104,3	111,5	7,2	103,97

predočeni su rezultati mjerenja, vrijednosti raspona dviju serija za svaki uzorak i sve ispitivače R te srednja vrijednost svih mjerenja (tri ispitivača po dva mjerenja) za sve uzorke. Ponovljivost se računa iz srednje vrijednosti raspona. Srednja vrijednost 30 raspona je $\bar{R} = 5,20$. Koristeći se tablicom 3., za $Z=30$ (10 uzoraka pomnoženo s 3 ispitivača) i $W=2$ (2 serije), $d_2=1,128$, ponovljivost je jednaka:

$$\text{Ponovljivost} = \frac{5,15 \cdot 5,20}{1,128} = 23,7. \quad (32)$$

Srednja vrijednost rezultata svih mjerenja ispitivača A je 85,5, ispitivača B 82,9, a ispitivača C 88,9. Da bismo iskazali obnovljivost, moramo izračunati srednju vrijednost raspona ispitivača s najmanjom srednjom vrijed-

nosti rezultata mjerenja (u ovom primjeru ispitivača B) i ispitivača s najvećom srednjom vrijednosti rezultata mjerenja (ispitivača C). U tablici 4. prikazani su rezultati svih mjerenja ispitivača B i ispitivača C te razlike mjerenja (R) ispitivača B i ispitivača C na svim uzorcima.

Srednja vrijednost tih raspona jest $\bar{X}_{raspon} = 7,015$, a $d_2 = 1,91$ ($Z=1$, i $W=3$ za 3 ispitivača).

Obnovljivost je izračunata iz jednadžbe:

$$\text{Obnovljivost} = \sqrt{\left(\frac{5,15 \cdot 7,015}{1,91}\right)^2 - \frac{23,7^2}{10 \cdot 2}} = 18,2. \quad (33)$$

Ponovljivost i obnovljivost jest:

$$RR = \sqrt{23,7^2 + 18,2^2} = 29,9. \quad (34)$$

Tablica 4. Računanje obnovljivosti

Uzorak	Serija	Ispitivač B	Ispitivač C	R
1	1	62,9	71,6	8,7
2	1	85,7	92,0	6,3
3	1	100,1	107,3	7,2
4	1	84,8	92,3	7,5
5	1	51,7	58,9	7,2
6	1	92,7	98,9	6,2
7	1	91,0	95,4	4,4
8	1	83,9	93,0	9,1
9	1	80,7	87,9	7,2
10	1	99,7	104,3	4,6
1	2	56,3	60,6	4,3
2	2	80,5	87,4	6,9
3	2	94,5	104,4	9,9
4	2	90,3	94,6	4,3
5	2	60,0	67,2	7,2
6	2	87,2	93,5	6,3
7	2	93,4	103,3	9,9
8	2	78,8	85,8	7,0
9	2	80,3	88,1	7,8
10	2	103,2	111,5	8,3

Varijabilnost uzorka računa se iz razlike najveće i najmanje srednje vrijednosti mjerenja na uzorcima. Najveću srednju vrijednost mjerenja ima uzorak 10 (103,97), a najmanju uzorak 5 (59,72). Njihova je razlika 44,25. Koristeći se tablicom 3., $Z = 1$ i $W = 10$ za 10 uzoraka $d_2 = 3,18$.

Varijabilnost uzorka V_p :

$$V_p = \frac{5,15 \cdot 44,25}{3,18} = 71,7. \quad (35)$$

Ukupna varijabilnost mjerenja (mjernog sustava i uzorka, vidi jednadžbu (31)) V_T :

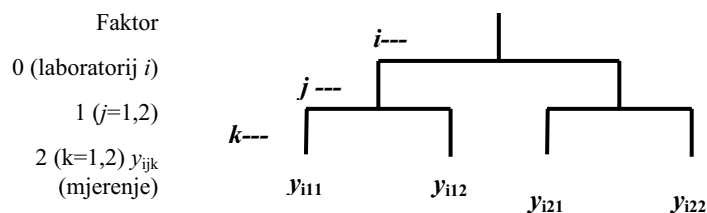
$$V_T = \sqrt{29,9^2 + 71,7^2} = 77,7. \quad (36)$$

4.7 Metoda analize varijancije (ANOVA)

Točnija metoda od metode raspona i srednjih vrijednosti, koja se upotrebljava za izračunavanje ponovljivosti i obnovljivosti, jest metoda analize varijancije (ANALYSIS OF VARIANCE = ANOVA). Analizom varijancija moguće je raščlaniti i procijeniti varijabilnost uvjetovanu različ-

itim izvorima. Varijabilnost se brojčano izražava varijancijom odnosno prijelaznom preciznošću. Pod pojmom prijelazne preciznosti podrazumijeva se preciznost dobivena mijenjanjem nekog od parametara, kao što su ispitivač, oprema, vrijeme ispitivanja ili uzorak.

U tu se svrhu međulaboratorijsko ispitivanje može planirati n-faktorskim simetričnim (engl. *fully-nested*, [4]) ili n-faktorskim stupnjevitim (engl. *staggered-nested*, [4]) modelom. Trofaktorski simetrični model i četverofaktorski simetrični model prikazani su na slici 1.



Slika 1. Trofaktorski simetrični model

U trofaktorskom modelu na slici 1. i, j i k mogu predstavljati npr.: laboratorij (i), dan mjerenja (j) i (k) ispitivanje. U tom se primjeru uzorak ispituje u uvjetima ponovljivosti prvog dana i u uvjetima prijelazne preciznosti drugog dana (promjena jednog parametra koji utječe na ispitivanje, a to je vrijeme ispitivanja). Oprema i ispitivač su isti. Ispitivanje se može planirati i drukčije, tj. mijenjanjem nekoga drugog parametra preciznosti ovisno o svrsi ispitivanja, npr. da se umjesto vremena ispitivanja promijeni ispitivač ili oprema i sl. U četverofaktorskom modelu i, j, k, l mogu predstavljati npr. laboratorij (i), dan (j), ispitivač (k) i ispitivanje (l).

Analiza ovako osmišljenih mjerenja provodi se metodom ANOVA.

U primjeru koji smo naveli u trofaktorskom simetričnom modelu srednje vrijednosti rezultata ispitivanja i -tog laboratorija izračunate su prema izrazima:

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{2}(y_{ij1} + y_{ij2}), \bar{y}_i = \frac{1}{2}(\bar{y}_{i1} + \bar{y}_{i2}), \bar{y} = \frac{1}{p} \sum_i \bar{y}_i, \quad (37)$$

gdje je:

- i, i -ti laboratorij koji je sudjelovao u međulaboratorijskom ispitivanju
- y_{ijl}, y_{ij2} - rezultati ispitivanja dobiveni ispitivanjem j -tog dana u uvjetima ponovljivosti
- \bar{y}_{ij} - srednja vrijednost mjerenja j -tog dana (srednja vrijednost mjerenja prvog dana \bar{y}_{i1} i srednja vrijednost mjerenja drugog \bar{y}_{i2})
- \bar{y}_i - srednja vrijednost mjerenja i -tog laboratorija
- \bar{y} - ukupna srednja vrijednost mjerenja p laboratorija koji su sudjelovali u ispitivanju.

Rasponi se izračunavaju iz jednadžbi:

$$w_{ij(1)} = |y_{ij1} - y_{ij2}|, \quad w_{i(2)} = |\bar{y}_{i1} - \bar{y}_{i2}|. \quad (38)$$

Važno je napomenuti, kada se zbog velikog odstupanja isključi neki rezultat laboratorija, zbog složenosti računa, potrebno je pri računanju metodom ANOVA isključiti sve rezultate tog laboratorija.

Jednadžba ANOVA-e jest raščlanjeni zbroj kvadrata odstupanja, SST:

$$SST = \sum_i \sum_j \sum_k (y_{ijk} - \bar{y})^2 = SS0 + SS1 + SSe, \quad (39)$$

SS0 je zbroj kvadrata odstupanja između laboratorija:

$$\begin{aligned} SS0 &= \sum_i \sum_j \sum_k (\bar{y}_i - \bar{y})^2 = 4 \sum_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 = \\ &= 4 \sum_i (\bar{y}_i)^2 - 4p(\bar{y})^2 \end{aligned} \quad (40)$$

SS1 je zbroj kvadrata odstupanja unutar laboratorija:

$$\begin{aligned} SS1 &= \sum_i \sum_j \sum_k (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2 = \\ &= 2 \sum_i \sum_j (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2 = \sum_i w_{i(2)}^2 \end{aligned} \quad (41)$$

a SSe je zbroj kvadrata odstupanja pojedinog mjerenja u uvjetima ponovljivosti:

$$SSe = \sum_i \sum_j \sum_k (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j w_{ij(1)}^2. \quad (42)$$

Stupnjevi slobode za zbrojeve kvadrata SS0, SS1, SS2 su redom $p-1$, p i $2p$. Zbrojeve kvadrata odstupanja potrebno je podijeliti sa stupnjevima slobode da bi se dobila sredina kvadrata odstupanja. Vrijednosti dobivene ANOVA metodom prikazane su u tablici 5.

Procjena standardnih odstupanja (varijancija) $s_{(0)}^2$, $s_{(1)}^2$, s_r^2 od očekivanih $\sigma_{(0)}^2$, $\sigma_{(1)}^2$ i σ_r^2 može se izračunati

Tablica 5. Rezultati ANOVA metode: faktori, zbrojevi kvadrata odstupanja, stupnjevi slobode i procjena standardnih odstupanja za pojedine faktore u modelu

Faktori	Zbroj kvadrata odstupanja	Broj stupnjeva slobode	Sredina kvadrata odstupanja	Očekivana vrijednost sredine kvadrata odstupanja
0	SS0	$p-1$	$MS0=SS0/(p-1)$	$\sigma_r^2 + 2\sigma_{(1)}^2 + 4\sigma_{(0)}^2$
1	SS1	p	$MS1=SS1/p$	$\sigma_r^2 + 2\sigma_{(1)}^2$
2	SSe	$2p$	$MSe=SSe/(2p)$	σ_r^2
Ukupno	SST	$4p-1$	-	-

iz korigiranih varijancija MS0, MS1 i MSe (tablica 5.):

$$s_{(0)}^2 = \frac{1}{4} (MS0 - MS1), \quad (43)$$

$$s_{(1)}^2 = \frac{1}{2} (MS1 - MSe), \quad (44)$$

$$s_r^2 = MSe. \quad (45)$$

Procjena varijancije ponovljivosti s_r^2 , varijancije prijelazne preciznosti $s_{l(1)}^2$, ako se mijenja jedan parametar (u navedenom primjeru vrijeme mjerenja), te procjena varijancije obnovljivosti s_R^2 jesu: s_r^2

$$s_{l(1)}^2 = s_r^2 + s_{(1)}^2 \quad (46)$$

$$s_R^2 = s_r^2 + s_{(1)}^2 + s_{(0)}^2 \quad (47)$$

U normi [4] dane su jednadžbe za četverofaktorski simetrični model.

Stupnjeviti n -faktorski model iziskuje manji broj mjerenja, ali je račun nešto složeniji.

U ovom su modelu rezultati mjerenja y_{111} , y_{112} dobiveni u uvjetima ponovljivosti, na primjer, prvog dana, a y_{121} je rezultat dobiven u uvjetima prijelazne preciznosti drugog dana. U stupnjevitom n -faktorskom modelu važno je da se višim stepenicama (0,1,...) pridjeljuju parametri koji najviše utječu na sustavnu pogrešku (npr. laboratorij, ispitivač), a nižoj koji utječe slučajnom pogreškom. U normi [4] dane su jednadžbe za 3-faktorski, 4-faktorski, 5-faktorski i 6-faktorski stupnjeviti model. Poučan primjer nalazi se u članku [11].

5 Vrednovanje i primjena rezultata

5.1 Usporedba metoda ispitivanja

Kao primjer uspoređene su metode A, B i C kojima se ispituje udio klorida u betonu. Metoda A je normirana,

pa je u ovom primjeru izabrana za referentnu metodu s kojom se uspoređuju metode B i C. Metoda B je modificirana metoda A, a C je pojednostavljena metoda pogodna za brzo određivanje udjela klorida u betonu. Ispitivanja su provedena u više laboratorija na referentnom uzorku koji sadrži masene koncentracije klorida 0,071 % s nesigurnošću $U = 0,004$ %, $k = 2$.

Rezultati ispitivanja dani su u tablici 6.

Tablica 6. Rezultati ispitivanja za metode A, B i C.

Rezultati ispitivanja metode A, B i C			
	Metoda A(referentna metoda)	Metoda B	Metoda C
Broj laboratorija, p	7	6	11
Broj uzoraka n	2	2	2
Rezultati preciznosti			
Srednja vrijednost m	0,0649	0,0696	0,0583
Varijancija ponovljivosti s_r^2	0,00001192	0,00000061	0,00000850
Međulaboratorijska varijancija s_L^2	0,00003697	0,0000359	0,00006284
Varijancija obnovljivosti s_R^2	0,00004888	0,00000420	0,00007134
Stand. dev. ponovljivosti s_r	0,00345	0,00078	0,00292
Stand. dev. obnovljivosti s_R	0,00699	0,00205	0,00845

5.1.1 Usporedba unutarlaboratorijske preciznosti

Za usporedbu unutarlaboratorijske preciznosti metoda, s_r , primjenjuje se F -test:

$$F_r = \frac{s_{rx}^2}{s_{rA}^2}, \tag{48}$$

gdje je x metoda B ili C.

Pri tome se vrijednost F_r uspoređuje s graničnim vrijednostima koje se računaju na sljedeći način:

$$F_{r_donja-granica} = F_{\alpha/2}(f_1, f_2), \tag{49}$$

i

$$F_{r_gornja-granica} = F_{(1-\alpha/2)}(f_1, f_2) \tag{50}$$

gdje su $F_{\alpha/2}(f_1, f_2)$ i $F_{(1-\alpha/2)}(f_1, f_2)$ funkcije F -razdiobe sa stupnjevima slobode $f_1 = p_x(n_x - 1)$ i $f_2 = p_A(n_A - 1)$. α je razina značajnosti provjere čija je vrijednost u ovom slučaju, prema normi [7], jednaka $\alpha = 0,05$.

F -razdioba se primjenjuje pri usporedbi varijancija [8]. Vrijednosti funkcije F su tabelirane [9] za različite vrijednosti f_1 i f_2 i različite kvantile te razdiobe (u ovom slučaju $\alpha/2=0,025$ i $(1-\alpha/2)=0,975$). Za sažetiji tablični prikaz rabi se svojstvo F -razdiobe:

$$F_{(1-\alpha/2)}(f_1, f_2) = \frac{1}{F_{\alpha/2}(f_2, f_1)}. \tag{51}$$

Kritične vrijednosti F_α tabelirane su samo za lijevi ili desni kraj razdiobe. One druge lako se određuju prema gornjoj formuli.

Moguća su tri slučaja:

– ako je

$$F_{r_donjagranica} \leq F_r \leq F_{r_gornjagranica}$$

metode nemaju različitu unutarlaboratorijsku preciznost

– ako je $F_r < F_{r_donjagranica}$ metoda x ima bolju unutarlaboratorijsku preciznost od metode A

– ako je $F_r > F_{r_gornjagranica}$ metoda A ima bolju unutarlaboratorijsku preciznost od metode x .

Rezultati usporedbe unutarlaboratorijske preciznosti prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Rezultati usporedbe unutarlaboratorijske preciznosti

Usporedba unutarlaboratorijske preciznosti			
	Metoda A(referentna metoda)	Metoda B	Metoda C
Stupanj slobode f_r	7	6	11
F_r	1	0,051	0,713
$F_{r_donjagranica}$	0,200	0,176	0,266
$F_{r_gornjagranica}$	4,995	5,119	4,709
Komentar	-	<i>bolja od A</i>	<i>slična A</i>

5.1.2 Međulaboratorijska preciznost

Za usporedbu međulaboratorijske (ukupne) preciznosti rabi se jednadžba:

$$F_R = \frac{s_{Rx}^2 - \left(1 - \frac{1}{n_x}\right) s_{rx}^2}{s_{RA}^2 - \left(1 - \frac{1}{n_A}\right) s_{rA}^2}. \tag{52}$$

Granične vrijednosti F -razdiobe ($F_{R_donjagranica}$ i $F_{R_gornjagranica}$) definirane su kao u jednadžbama (49) i (50), ali sa stupnjevima slobode $f_1 = p_x - 1$ i $f_2 = p_A - 1$.

Moguća su tri slučaja:

- ako je $F_{R_donjagranica} \leq F_R \leq F_{R_gornjagranica}$ metode nemaju različitu međulaboratorijsku preciznost
- ako je $F_R \leq F_{R_donjagranica}$ metoda x ima bolju ukupnu preciznost od metode A
- ako je $F_R > F_{R_gornjagranica}$ metoda A ima bolju ukupnu preciznost od metode x .

Rezultati usporedbe ukupne preciznosti prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Rezultati usporedbe ukupne preciznosti

Usporedba ukupne preciznosti			
	Metoda A	Metoda B	Metoda C
Stupanj slobode f_R	6	5	10
F_R	1	0,091	1,563
$F_{R_donja\ granica}$	0,172	0,143	0,246
$F_{R_gornja\ granica}$	5,820	5,988	5,461
Komentar	-	<i>bolja od A</i>	<i>slična A</i>

5.1.3 Usporedba istinitosti rezultata

Za usporedbu istinitosti, rabi se jednadžba:

$$\delta = |\mu - \hat{m}| \quad (53)$$

gdje je δ istinita vrijednost, u ovom primjeru $\delta = 0,071\%$ mase uzorka (vidi točku 5.1), a \hat{m} opća srednja vrijednost (vidi točku 4.3). Kritična vrijednost δ računa se iz izraza:

$$\delta_{cr} = \frac{2 \sqrt{s_{Rx}^2 - \left(1 - \frac{1}{n_x}\right) s_{rx}^2}}{p_x} \quad (54)$$

n je broj mjerenja, p broj laboratorija sudionika, a s je standardno odstupanje.

Tablica 9. Rezultati usporedbe istinitosti

Usporedba istinitosti			
	Metoda A	Metoda B	Metoda C
Apsolutna razlika δ	0,0061	0,0014	0,0127
Kritična razlika δ_{cr}	0,0019	0,0007	0,0015
Minimum razlike δ_m	0,0040	0,0040	0,0040
Komentar	<i>znatno odstupanje</i>	<i>beznačajno odstupanje</i>	<i>znatno odstupanje</i>

Ako je $\delta \leq \delta_{cr}$, razlika između opće srednje vrijednosti i istinite vrijednosti statistički je beznačajna.

- Ako je $\delta > \delta_{cr}$, razlika između opće srednje vrijednosti i istinite vrijednosti statistički je značajna. U tom slučaju:
 - ako je $\delta \leq \delta_m / 2$ metoda ne daje rezultate znatno različite od istinite vrijednosti
 - ako je $\delta > \delta_m / 2$ metoda daje rezultate koji znatno odstupaju od istinite vrijednosti

\square_m je minimum razlike očekivane i istinite vrijednosti. U ovom je primjeru pretpostavljeno da je $\delta_m = U = 0,004\%$ mase uzorka. Rezultati su prikazani u tablici 9.

5.1.4 Vrednovanje rezultata usporedbe

Iz tablica 6. do 9. vidi se da metoda B ima bolju unutarlaboratorijsku preciznost i ukupnu preciznost od referentne metode A. Srednja vrijednost dobivena metodom B je blizu istinite vrijednosti. Dakle, metoda B može se primijeniti kao alternativa metodi A.

Metoda C ima preciznost sličnu metodi A. Iz tablice 10. vidi se da obje metode (A i C) imaju znatnu pristranost (odstupanje) i daju manju vrijednost udjela klorida, posebno metoda C. Nakon istraživanja mogućih uzroka, nađeno je da je u metodi A propisana premala količina vode za ispiranje ostatka u filtarskom papiru koji može zadržavati znatnu količinu kloridnih iona, što je rezultiralo manjom količinom sadržaja klorida. Za metodu C se ustanovilo da ima sustavnu pogrešku. Uz izmjene postupka ispitivanja, metoda C može biti dobra kao brži postupak ispitivanja.

5.2 Ocjena osposobljenosti laboratorija

5.2.1 Načini ocjene osposobljenosti

Postoje tri tipa ocjene osposobljenosti laboratorija, ovisno o tome postoji li referentni materijal za metodu ili referentni laboratorij:

- kada referentni materijal postoji u dovoljnom broju razreda može se provesti ocjena i samo jednog laboratorija
- kada postoji referentni laboratorij može se ocijeniti osposobljenost i samo jednog laboratorija
- kada ne postoji ni referentni materijal ni referentni laboratorij, tada se provodi kontinuirana ocjena osposobljenosti laboratorija usporednim ispitivanjem (npr. jedanput na godinu, jedanput u dvije godine i sl.).

5.2.2 Statistička analiza i kriteriji za ocjenu

- Apsolutna pogreška \square prema normi [7] jest kriterij prihvatljivosti rezultata ispitivanja kada se upotrebljava referentni materijal:

$$\delta = |\bar{y} - \mu| \leq 2 \sqrt{\sigma_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2}, \quad (55)$$

gdje je \bar{y} rezultat laboratorija (srednja vrijednost rezultata ispitivanja), \square istinita vrijednost (referentna vrijednost), n broj mjerenja, te σ_r i σ_R standardno odstupanje ponovljivosti i obnovljivosti laboratorija.

- Kada se ocjenjuje osposobljenost laboratorija usporedbom s referentnim laboratorijem, kriterij prihvatljivosti jest, prema normi [7], apsolutna razlika D :

$$D = |\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 2\sqrt{2} \sqrt{\sigma_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2}, \quad (56)$$

gdje su \bar{y}_1 i \bar{y}_2 rezultat laboratorija i rezultat referentnog laboratorija, n broj mjerenja, a σ_r i σ_R standardno odstupanje ponovljivosti i obnovljivosti laboratorija.

- Za kontinuiranu ocjenu osposobljenosti laboratorija međulaboratorijskim ispitivanjem, uporabljuje se Z-test:

$$Z_i = \frac{x_i - X}{s} = \frac{\bar{y}_i - \bar{m}}{\sqrt{s_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) s_r^2}}, \quad (57)$$

gdje je x_i rezultat laboratorija i , X je opća srednja vrijednost rezultata svih laboratorija, s je ukupno standardno odstupanje (svih laboratorija).

Prema normi [10] kriteriji su sljedeći:

- ako je $|Z| \leq 2$ rezultat laboratorija je zadovoljavajući
- ako je $2 < |Z| \leq 3$ rezultat laboratorija je upitan

LITERATURA

- [1] HRN ISO 3534-1:1997, Statistika – Rječnik i znakovi – 1. dio: Vjerojatnost i opći statistički nazivi (ISO 3534-1:1993)
- [2] ISO 5725-1:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results– Part 1: General principles and definitions
- [3] <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec482.pdf>
- [4] ISO 5725-3:1994(E), Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results– Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method
- [5] ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results– Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
- [6] Repeatability and Reproducibility, http://www.engineeredsoftware.com/papers/msa_rr.pdf
- [7] ISO 5725-6:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results– Part 6: Use in practice of accuracy values
- [8] JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections), 1st edition, str. 100 (točka H.5.2.3)
- [9] http://www.micquality.com/reference_tables/f_tables025.htm
- [10] ISO/IEC Guide 43-1:1997, Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison – Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes
- [11] Sekulić, D; Strineka, A; Trogrlić, E; *Međulaboratorijsko ispitivanje granulometrijskog sastava kamenog agregata*, Građevinar 59 (2008) 12.

- ako je $|Z| > 3$ rezultat laboratorija je nezadovoljavajući.

6 Zaključak

Međulaboratorijska ispitivanja trebaju biti jedna od ključnih aktivnosti osiguravanja kvalitete svakog ispitnog laboratorija. Stoga je hvale vrijedan svaki pokušaj laboratorija da se poveže s laboratorijima u Hrvatskoj ili u susjednim državama.

Međulaboratorijska se ispitivanja moraju provoditi prema općeprihvaćenim pravilima i uputama, a dobra organizacija ključna je za ispunjavanje njihove svrhe.

Da bi se omogućila slobodna trgovina u Europskoj uniji i osiguralo povjerenje u rezultate ispitivanja koji mogu biti usporedivi na zadovoljavajućoj razini, nužno je sudjelovanje laboratorija u međunarodnim međulaboratorijskim ispitivanjima. U tu svrhu postoji baza EPTIS (*European Proficiency Testing Information System*; www.eptis.bam.de) koja nudi podatke o međulaboratorijskim ispitivanjima za različite materijale i proizvode u specijaliziranim organizacijama koje ih organiziraju.

Kada rezultati međulaboratorijskih ispitivanja pokažu da laboratorij nije zadovoljio kriterij prihvatljivosti, važno je pokrenuti popravne radnje uz analizu uzroka: umjeriti postojeću opremu, provjeriti metodu kontrolnim uzorkom, ponovno sudjelovati u međulaboratorijskom ispitivanju.