

ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟ Z-SCORE ΠΟΛΥΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩΝ

Π. Γιαννικοπούλου, Χ. Αλεξόπουλος, Α. Γεωργοπούλου, Ε. Λαμπή
Γενικό Χημείο του Κράτους, Ε' Χημική Υπηρεσία Αθηνών
schema@gcsl.gr

Περίληψη

Σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου ISO 17025:2005, τα διαπιστευμένα εργαστήρια είναι υποχρεωμένα να αξιολογούν την επίδοσή τους με την συμμετοχή τους σε σχήματα διεργαστηριακών δοκιμών (Proficiency Testing schemes, PTs). Τα PTs, όπως διατυπώνεται σε διεθνή πρότυπα στατιστικών μεθόδων, εκτιμούν την ποιότητα των εργαστηριακών αποτελεσμάτων με τη χρήση των z-scores. Τα z-scores υπολογίζονται για κάθε συνδυασμό εργαστήριο/παράμετρο/μέθοδο, ενώ η εφαρμογή τους σε πολυπαραμετρικές μεθόδους δεν καθιστά σαφή την εκτίμηση της ολικής επίδοσης του εργαστηρίου. Για το σκοπό αυτό, η χρήση συνδυασμένου z-score (που προκύπτει από συνδυασμό των z-scores που έχουν αποδοθεί για όλες τις παραμέτρους του διεργαστηριακού σχήματος) προτείνεται στη βιβλιογραφία και έχει εφαρμοστεί στις Διεργαστηριακές Δοκιμές του Κοινοτικού Εργαστηρίου Αναφοράς Υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων σε Φρούτα και Λαχανικά (EUPT-FV). Ο συνδυασμός των z scores επιτυγχάνεται με τους ακόλουθους τύπους: το άθροισμα των z-scores (sum of z score), το άθροισμα των απόλυτων z score (sum of absolute z score), το ανακλιμακούμενο άθροισμα των z score [rescaled sum of z score (RSZ)], το τετράγωνο του αθροίσματος των z score [sum squared of z score (SSZ)], το άθροισμα των ζυγισμένων z-scores [sum of weighted z score (SWZ)] και το άθροισμα των τετραγώνων των z-scores [sum of squared z score (SZ²)]. Οι τύποι αυτοί κατηγοριοποιούν την επίδοση των εργαστηρίων ως 'καλή', 'ικανοποιητική' και 'μη ικανοποιητική'. Στην παρούσα εργασία προτείνουμε τη χρήση των συνδυασμένων z score στα διεργαστηριακά σχήματα SCHEMA (SCeme for CHEmical Measurement Assessment – για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε νερά και απόβλητα.

Τα συνδυασμένα z-scores αποτελούν ένα χρήσιμο εργαλείο:

- για την αξιολόγηση πολυπαραμετρικών μεθόδων,
- για την αξιολόγηση μεθόδων ευέλικτου πεδίου και την παραπέρα επέκταση του πεδίου διαπίστευσης του εργαστηρίου,
- για την παρακολούθηση της διαχρονικής επίδοσης του εργαστηρίου.

Λέξεις κλειδιά: z-score, διεργαστηριακό σχήμα, συνδυασμένα z-scores.

Summary

ISO/IEC 17025:2005 demands accredited laboratories evaluate their performance by participating in proficiency tests (PTs) regularly. As in international protocols (ISO/IEC 17043:2010) stated, PTs assess the quality of analytical results applying z-scores. The calculation of z-scores is performed for each laboratory/analyte combination but their application in a multianalyte method makes the evaluation of the overall laboratory performance difficult. For this purpose combined z-scores have

been developed and extensively evaluated by the European Reference Laboratory for Pesticides Residues in Fruits and Vegetables (EUPT-FV). For the combined z-scores the following formulas have been used: the sum of z-scores SZ, the rescaled sum of z-scores RSZ, the relative laboratory performance RLP, the sum of weighted z-scores SWZ and the average of squared z-scores AZ2 or SZ2. These formulas evaluate the results as acceptable or unacceptable or produce an overall classification of laboratories with three sub categories: 'good', 'satisfactory' and 'unsatisfactory'. In this paper we present the use of combined z-scores in SCHEMA proficiency tests, for the determination of heavy metals in water and waste. Combined z-scores are useful tools for:

- evaluation of a multi-analyte method
- evaluation of a method of flexible scope and further for the extension of laboratory's field
- monitoring laboratory's performance over the years.

Keywords: z-score, proficiency testing scheme, combined z-scores

1. Εισαγωγή

Τα διαπιστευμένα αναλυτικά εργαστήρια έχουν την υποχρέωση (ISO/IEC 17025:2005), προκειμένου να αξιολογούν την επίδοσή τους, να συμμετέχουν σε προγράμματα εξωτερικού ελέγχου ποιότητας (σχήματα διεργαστηριακών δοκιμών ελέγχου ικανότητας, Proficiency Testing schemes, PTs). Η αξιολόγηση αυτή βασίζεται σε Διεθνή Πρότυπα (ISO 13528:2005, εναρμονισμένο πρωτόκολλο της IUPAC:2006, ISO/IEC 17043:2010) και πραγματοποιείται για κάθε συνδυασμό εργαστήριο/παράμετρο/μέθοδο με το z-score, που υπολογίζεται από την εξίσωση (1):

$$z = \frac{x - \hat{X}}{\sigma_p} \quad (1)$$

Όπου, x το αποτέλεσμα του συμμετέχοντα

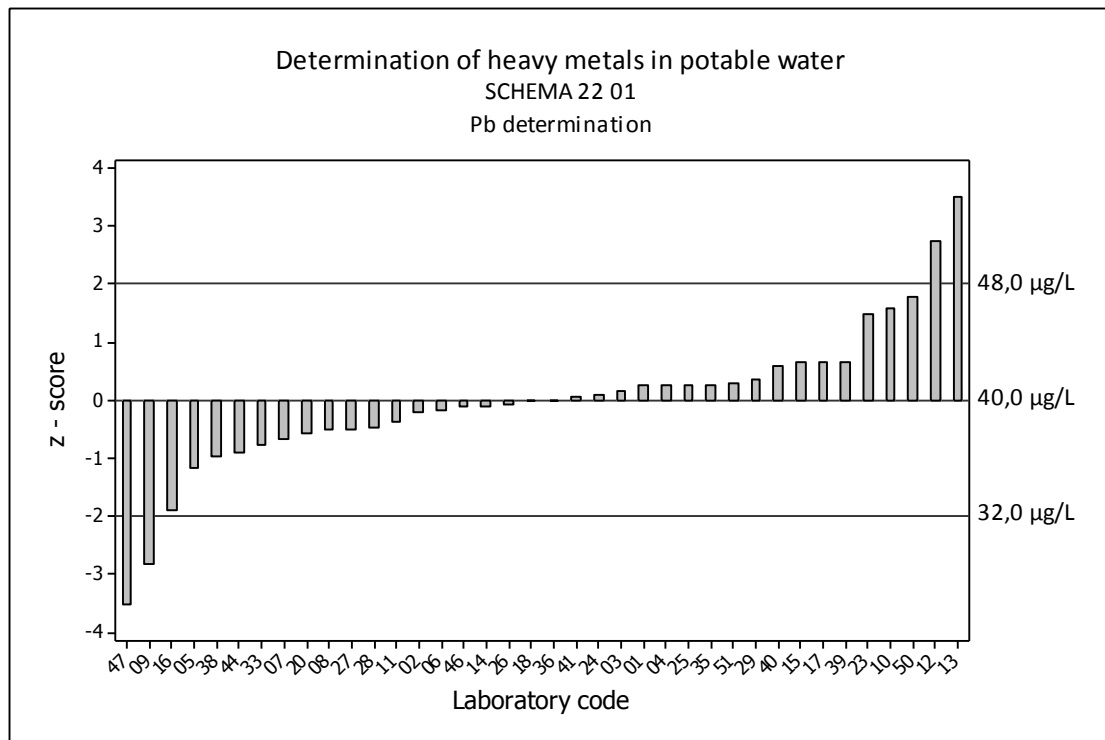
\hat{X} η αποδιδόμενη τιμή

σ_p η τιμή στόχος της τυπικής απόκλισης για την αξιολόγηση της επίδοσης

Η κατηγοριοποίηση/χαρακτηρισμός των αποτελεσμάτων με τη χρήση των z-scores γίνεται ως εξής:

- $|z| \leq 2$, αποδεκτή ή ικανοποιητική επίδοση συμμετέχοντα,
- $2 < |z| < 3$, αποτέλεσμα αβέβαιο/αμφίβολο (questionable) (εναρμονισμένο πρωτόκολλο της IUPAC) ή λαμβάνεται σήμα προειδοποίησης (warning signal) σύμφωνα με το ISO 13528:2005.
- $|z| > 3$, λαμβάνεται σήμα για δράση (action signal) σύμφωνα με το ISO 13528:2005 ή το αποτέλεσμα χαρακτηρίζεται ως μη-αποδεκτό/μη-ικανοποιητικό σύμφωνα με το εναρμονισμένο πρωτόκολλο της IUPAC.

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται το διάγραμμα της αξιολόγησης της επίδοσης των συμμετεχόντων εργαστηρίων (με τη χρήση του z-score) στη διεργαστηριακή δοκιμή SCHEMA 22 01- προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε πόσιμο νερό και αφορά στον προσδιορισμό του Pb. Ανάλογα διαγράμματα λαμβάνονται και για τον προσδιορισμό των υπόλοιπων, διαθέσιμων προς προσδιορισμό, βαρέων μετάλλων στην εν λόγω διεργαστηριακή δοκιμή.



Σχήμα 1: SCHEMA 22 01-αξιολόγηση επίδοσης συμμετεχόντων μέσω z-score για τον προσδιορισμό Pb σε πόσιμο νερό.

Συνεπώς, σε περιπτώσεις πολυπαραμετρικών μεθόδων, όπου κάθε εργαστήριο που συμμετέχει σε σχήματα διεργαστηριακών δοκιμών, συγκεντρώνει ένα μεγάλο αριθμό z-scores (για το σύνολο των παραμέτρων που αναλύει), είναι δύσκολο να αξιολογηθεί η συνολική επίδοση του εργαστηρίου. Το πρόβλημα αυτό είναι δυνατό να ξεπεραστεί με τη χρήση των συνδυασμένων z-scores. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διαφορετικοί τύποι z-scores (Hund E et al (2000)) που έχουν προταθεί και αναλύονται παρακάτω.

2. Συνδυασμένα z-scores

Οι τύποι των συνδυασμένων z-scores που έχουν προταθεί, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- 1) **Κατηγορία Α**, όπου δίνεται πληροφορία για το πρόσημο του συνδυασμένου z-score-συνήθως χρησιμοποιείται αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους z-scores,
- 2) **Κατηγορία Β**, όπου παρέχεται πληροφορία για το μέγεθος της προκατάληψης /συστηματικού σφάλματος (bias).

A.1. Άθροισμα z-scores, Sum of z-scores (SZ).

Το αλγεβρικό άθροισμα των z-scores είχε αρχικά χρησιμοποιηθεί ως συνδυασμένος τύπος των επιμέρους z-scores, sum of z-score (SZ). Η κατανομή του εν λόγω μεγέθους κείται εκατέρωθεν του μηδενός με μια διασπορά n , όπου n ο αριθμός των z-scores που θα συνδυαστούν. Στις δυσκολίες για την υιοθέτηση του εν λόγω δείκτη, ανάμεσα στα άλλα, εντάσσεται το γεγονός ότι ο αλγεβρικό άθροισμα των z-scores (SZ) δεν μπορεί να αξιολογηθεί σε μια κοινή κλίμακα με το z-score.

A.2. Ανακλιμακούμενο άθροισμα z-scores, Rescaled Sum of z-scores (RSZ).

Η στοχευμένη εναρμόνιση των κλιμάκων αξιολόγησης της επίδοσης, επιτυγχάνεται με την εισαγωγή του ανακλιμακούμενου αθροίσματος των z-scores, Rescaled Sum of z-scores (RSZ), όπου γίνεται χρήση του λόγου του αλγεβρικού αθροίσματος των z-scores δια της τετραγωνικής ρίζας του αριθμού των z-scores που θα συνδυαστούν (εξίσωση (2)). Ο προτεινόμενος τύπος του RSZ έχει το πλεονέκτημα ότι παρέχει πληροφορίες για το πρόσημο της προκατάληψης και συνεπώς με τη χρήση του, συστηματικές αποκλίσεις μπορούν να ανιχνευθούν σε ένα αναλυτικό σύστημα. Από την άλλη πλευρά, η χρήση του RSZ, δεν συνιστάται για συνδυασμό αποτελεσμάτων όπου παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις από τις αποδιδόμενες τιμές ($|z|>3$), γιατί μεγάλες (μη αποδεκτές επιδόσεις εργαστηρίων) αποκλίσεις αντίθετου προσήμου μπορούν να αλληλοαναιρευθούν και το τελικό αποτέλεσμα να είναι ψευδώς ικανοποιητικό.

$$RSZ = \frac{\sum z_i}{\sqrt{n}}, \text{ όπου } n = \text{αριθμός } z\text{-scores που θα συνδυαστούν} \quad (2)$$

Ο τύπος αυτός αξιολογεί τα αποτελέσματα, σε αναλογία με την κλίμακα του z-score, ως εξής:

RSZ > 3 μη αποδεκτή υψηλή τιμή (unacceptable high)

2 < RSZ < 3 υψηλή (high)

-2 < RSZ < 2 αποδεκτή (acceptable)

-3 < RSZ < -2 χαμηλή (low)

RSZ < -3 μη αποδεκτή χαμηλή τιμή (unacceptable low).

B.1. Άθροισμα τετραγώνων των z-scores, Sum of squared scores (SSZ)

Το άθροισμα των τετραγώνων των z-scores (SSZ) ακολουθεί χ^2 κατανομή με n βαθμούς ελευθερίας. Τα όρια των κατανομών, όπου το SSZ βρίσκεται σε μια αποδεκτή περιοχή με πιθανότητα 95%, εξαρτώνται κάθε φορά από τους βαθμούς ελευθερίας (n) και καταγράφονται σε στατιστικούς πίνακες.

Ανάμεσα στα μειονεκτήματα μπορεί να αναφερθεί ότι δεν υπάρχει δυνατότητα αξιολόγησης του μεγέθους αυτού (SSZ) σε μια κοινή κλίμακα με τα z-scores.

Επιπρόσθετα, δεν λαμβάνεται υπόψη το πρόσημο του κάθε z-score που συνδυάζεται. Έτσι, το SSZ επικεντρώνεται περισσότερο στο μέγεθος της απόκλισης/προκατάληψης παρά στην κατεύθυνση/τάση που μπορεί να παρατηρείται και για το λόγο αυτό είναι ένα πολύ ευαίσθητο μέγεθος στην παρουσία εκτρεπόμενων z-score τιμών ($|z|>3$).

B.2. Σχετική επίδοση των εργαστηρίων, Relative Laboratory Performance, (RLP)

Η πρώτη προσπάθεια του SSZ για χρήση ενιαίας κλίμακας αξιολόγησης επίδοσης με το z-score μέσω του RLP (εξίσωση (3)), δεν ήταν πετυχημένη.

$$RLP = \sqrt{\frac{SSZ}{n}}, \text{ όπου } SSZ = \sum_i z_i^2 \text{ και } n = \text{αριθμός } z\text{-scores} \quad (3)$$

RLP ≤ 1.1 καλή επίδοση (good performance)

1.1 < RLP ≤ 1.35 ικανοποιητική επίδοση (satisfactory)

1.35 < RLP ≤ 1.6 αμφίβολη (questionable)

RLP > 1.6 μη ικανοποιητική επίδοση (unsatisfactory performance)

Τα όρια της κλίμακας αξιολόγησής του για το χαρακτηρισμό της επίδοσης δεν ήταν πλήρως εναρμονισμένα με τα αντίστοιχα της κλίμακας z-score, οπότε η αποδοχή του RLP ήταν περιορισμένη.

B.3. Άθροισμα των τετραγώνων των z scores, Average of the squared z-scores, (AZ2 ή SZ2)

Χρησιμοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων των z-scores δια του πλήθους αυτών, προκύπτει το μέγεθος AZ2 (εξίσωση (4)), το οποίο χρησιμοποιεί την ίδια κλίμακα χαρακτηρισμού της αξιολόγησης επίδοσης με την αντίστοιχη του z-score.

$$AZ^2 = \frac{\sum z^2}{n} \quad (4)$$

$Az2 \leq 2$ καλή επίδοση (good)

$2 < Az2 \leq 3$ ικανοποιητική (satisfactory)

$Az2 > 3$ μη ικανοποιητική (unsatisfactory)

B.4. Άθροισμα των ζυγισμένων z score, sum of weighted z score (SWZ)

$$SWZ = \frac{\sum |z_i| w(z_i)}{n} \quad (5)$$

Σε περιπτώσεις όπου σε ορισμένα από z-scores που πρόκειται να συνδυαστούν εμφανίζεται σημαντική απόκλιση και μη ικανοποιητική επίδοση ($|z| >> 3$), το αποτέλεσμα SZ επηρεάζεται σημαντικά από τη συγκεκριμένη επίδοση. Με την εφαρμογή συντελεστών βαρύτητας, μη ικανοποιητικές επιδόσεις ($|z| > 5$) αλλά και ορισμένες οριακές περιπτώσεις εξομαλύνονται και το SWZ (εξίσωση (5)) συνήθως λαμβάνει μικρότερες τιμές από το SZ2. Λόγω της υιοθέτησης των συντελεστών βαρύτητας και των προσεγγίσεων που αυτή επιφέρει, έχουν τεθεί ζητήματα αντικειμενικότητας του SWZ έναντι του AZ2 (στο AZ2, η χρήση του ίδιου του z-score ως συντελεστή βαρύτητας περιγράφεται ως πιο αντικειμενικό μέγεθος σε σχέση με την υιοθέτηση αυθαίρετων αριθμητικών συντελεστών).

Στην εξίσωση (5) χρησιμοποιείται ένας παράγοντας ζύγισης $w(z_i)$ ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$w(z_i) = 1$ εάν $|z| \leq 2$

$w(z_i) = 3$ εάν $2 < |z| < 3$ και

$w(z_i) = 5$ εάν $|z| > 3$

Ο τύπος αυτός συνδυασμένου z-score χαρακτηρίζει και αξιολογεί την επίδοση των εργαστηρίων ως εξής:

$|SWZ| \leq 2$ καλή επίδοση (good performance)

$2 < |SWZ| \leq 3$ ικανοποιητική (satisfactory)

$|SWZ| > 3$ μη ικανοποιητική (unsatisfactory performance).

Οι τύποι των συνδυασμένων z-scores AZ2 και SWZ (εξισώσεις (4) & (5) αντίστοιχα) αποτελούν βελτιωμένες μορφές των προηγούμενων μεγεθών και έχουν μελετηθεί και υιοθετηθεί στα σχήματα διεργασηριακών δοκιμών που έχει διοργανώσει το Ευρωπαϊκό Εργαστήριο Αναφοράς για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών (EURL-FV (since 2004)), με το τύπο AZ2 (εξίσωση 4) να προτείνεται ως ο πιο τεκμηριωμένος και αντικειμενικός αφού χρησιμοποιεί ως παράγοντα ζύγισης το ίδιο το z-score και δεν εξομαλύνει οριακές επιδόσεις.

3. Νέος βελτιωμένος τύπος υπολογισμού συνδυασμένων z-scores, combined z-score (CZS)

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, είναι προφανές ότι για την αντικειμενική αξιολόγηση της συνολικής επίδοσης ενός εργαστηρίου δεν υπάρχει ακόμα ένας δείκτης που να ικανοποιεί όλες τις περιπτώσεις. Η χρήση συνδυασμένων z-scores της κατηγορίας A μπορεί να ανιχνεύσει την ύπαρξη τάσης και συστηματικής απόκλισης αλλά ενέχει τον κίνδυνο ψευδούς εικόνας ικανοποιητικής επίδοσης σε περιπτώσεις όπου μη ικανοποιητικά z-scores εκατέρωθεν του μηδενός αλληλοαναιρούνται. Από την άλλη πλευρά, η υιοθέτηση τύπων συνδυασμένων z-scores της κατηγορίας B καθιστά το μοντέλο πολύ ευαίσθητο στην παρουσία μη ικανοποιητικών επιδόσεων, χωρίς να λαμβάνει υπόψη της την ύπαρξη τάσεων ή προκαταλήψεων.

Στο νέο τύπο υπολογισμού συνδυασμένων z-scores (CZS) γίνεται προσπάθεια ενσωμάτωσης των χρήσιμων πληροφοριών των ως άνω κατηγοριών, με την εισαγωγή του κριτηρίου αξιολόγησης του προσήμου των z-scores και ανίχνευσης πιθανής τάσης.

Αρχικά υπολογίζεται ο λόγος k, ως μέτρο για την ανίχνευση τάσης στο αναλυτικό σύστημα:

$$k = \frac{\sum z|z|}{\sum z^2} \quad (6)$$

Η χρήση του λόγου k, που ουσιαστικά υπολογίζει το πηλίκο του αλγεβρικού αθροίσματος των ζυγισμένων με τον εαυτό τους z-scores δια του αθροίσματος των τετραγώνων των z-scores, αποτελεί ένα μέτρο της επίπτωσης από την αλληλοεξουδετέρωση διαφορετικών τάσεων στην αξιολόγηση της επίδοσης του εργαστηρίου και επομένως ευαίσθητος δείκτης ύπαρξης τάσης/προκατάληψης.

Για τιμές του λόγου $k > 0.5$, η συνεισφορά των τάσεων στα z-scores είναι σημαντική και πρέπει να ληφθεί υπόψη στη γενική αξιολόγηση, ενώ σε αντίθετη περίπτωση η συνεισφορά τους είναι ασήμαντη, οπότε το απόλυτο μέγεθος των επιμέρους z-scores παίζει τον καθοριστικό ρόλο. Λαμβάνοντας υπόψη ότι για υφιστάμενη συνεισφορά τάσης η χρήση του μεγέθους RSZ είναι αντιπροσωπευτική της επίδοσης του εργαστηρίου ενώ για υφιστάμενη συνεισφορά του μεγέθους της απόκλισης ενδεικνύεται η χρήση του μεγέθους AZ2, προτείνεται η συνδυασμένη χρήση αυτών ανάλογα με την τιμή του k:

$$\begin{aligned} CZS &= AZ2 && \text{Για } k < 0.5 \\ CZS &= (1 - (|x| - 0.5))AZ2 + (|x| - 0.5)RSZ && \text{Για } k > 0.5 \end{aligned} \quad (7)$$

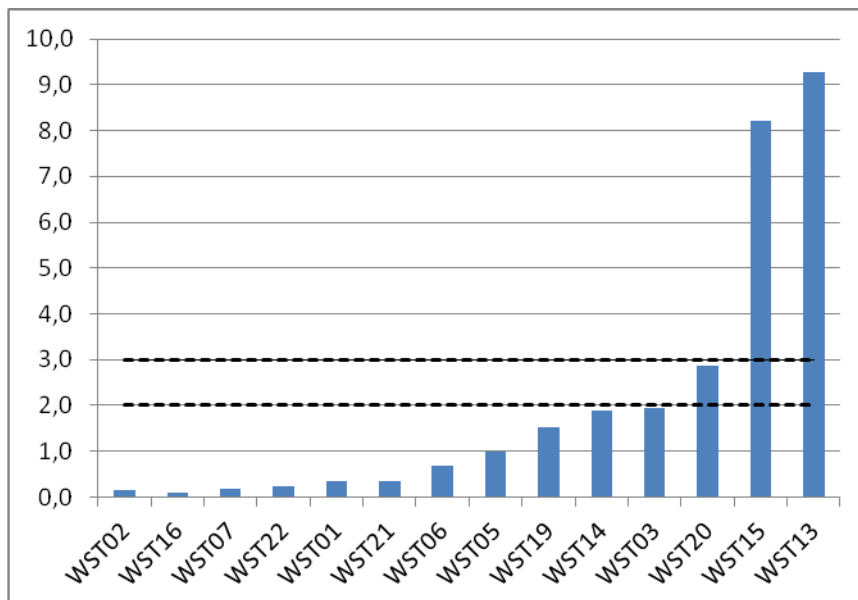
Από την εξίσωση (7), προκύπτει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του λόγου k, τόσο μεγαλύτερη είναι η συνεισφορά του RSZ (κατηγορίας A) στο συνδυασμένο CZS, με οριακή περίπτωση την τιμή $k=1$ (τα επιμέρους z-scores της αξιολόγησης φέρουν το ίδιο πρόσημο), οπότε $CZS = 0.5 \times AZ2 + 0.5 \times RSZ$.

4. Αποτελέσματα

4.1. Χρήση του συνδυασμένου z-score AZ2 για την αξιολόγηση της συνολικής επίδοσης.

Όπως έχει αναφερθεί, σε περιπτώσεις συμμετοχής εργαστηρίου σε διεργαστηριακές δοκιμές πολυπαραμετρικών αναλύσεων (π.χ. προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε νερά/απόβλητα με ICP-MS, υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε τρόφιμα με LC-MS/MS), το εργαστήριο συγκεντρώνει μια πληθώρα αξιολογήσεων μέσω z-score, χωρίς να λαμβάνει μια γενική αξιολόγηση. Η συνολική επίδοση των

συμμετεχόντων εργαστηρίων στη διεργαστηριακή δοκιμή SCHEMA 24 03-προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε απόβλητα με τη χρήση του AZ2, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Λαμβάνοντας ως κριτήριο αξιολόγησης, την τιμή του AZ2, το 79% των συμμετεχόντων εργαστηρίων αξιολογούνται με επίδοση «καλή», το 14% των συμμετεχόντων με επίδοση «μη αποδεκτή» και το 7% με επίδοση «ακανοποιητική».



Σχήμα 2: αξιολόγηση συμμετεχόντων στο SCHEMA 24 03 με AZ2.

4.2. Εφαρμογή των συνδυασμένων z-Scores RSZ, SWZ, AZ2 στα SCHEMA 22 03 και 24 03.

Στον Πίνακα 1 αξιολογούνται με συνδυασμένα z-scores οι προσδιορισμοί βαρέων μετάλλων που πραγματοποιήθηκαν με την ίδια οργανολογία και παρουσιάζεται η επίδοση των εργαστηρίων με τη χρήση των τεσσάρων διαφορετικών τύπων συνδυασμένων z-score. Στην πλειοψηφία των εργαστηρίων εμφανίζεται μια γενική συμφωνία στην αξιολόγηση της επίδοσης των εργαστηρίων με τους διαφορετικούς τύπους.

Σε αρκετές όμως περιπτώσεις οι αξιολογήσεις της επίδοσης με συνδυασμένα z-scores διαφέρουν σημαντικά (έντονη γραμματοσειρά), ανάλογα με την κατηγορία του συνδυασμένου z-score που θα επιλεγεί. Έτσι, οι αξιολογήσεις των αποτελεσμάτων των συμμετεχόντων εργαστηρίων με κωδικούς WHM 04, 22, 28 & 31 στη δοκιμή SCHEMA 22 03 είναι πιο αυστηρές (ανίχνευση τάσης) χρησιμοποιώντας συνδυασμένα z-scores της κατηγορίας A (RSZ) σε σχέση με τα αντίστοιχα της κατηγορίας B (SWZ, AZ2). Αντίθετα στα εργαστήρια με κωδικούς αριθμούς, WHM 18 και 23, οι τιμές των z-scores, λόγω αλληλοαναιρέσεως των z-scores εκατέρωθεν του μηδενός, δίνοντας ένα ψευδώς ικανοποιητικό αποτέλεσμα.

Συνεπώς επιβεβαιώνεται η μεγάλη ευαισθησία του μεγέθους (των συνδυασμένων z-scores) RSZ στην ανίχνευση τάσεων στο αναλυτικό σύστημα αλλά και η αδυναμία του σε περιπτώσεις z-scores αντιθέτου προσήμου.

Πίνακας 1. Εφαρμογή RSZ, SWZ, AZ2 στον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε νερά/απόβλητα

SCHEMA 22 03					SCHEMA 24 03				
κωδικός	n	RSZ	SWZ	AZ2	κωδικός	n	RSZ	AZ2	
WHM2	11	0.6	0.6	0.7	WST01	7	1.4	0.3	0.5
WHM3	13	4.4	4.3	6.4	WST02	7	-0.6	0.1	0.3
WHM4	9	-2.3	1.7	1.8	WST03	6	-1.3	1.9	3.0
WHM13	7	-0.5	0.2	0.1	WST05	5	-0.4	1.0	0.8
WHM14	13	9.2	12.7	20.0	WST06	7	-0.1	0.7	0.7
WHM21	13	8.9	10.7	11.7	WST07	7	-0.1	0.2	0.3
WHM22	6	2.4	1.0	1.5	WST13	7	-3.8	9.3	6.0
WHM25	7	0.2	3.9	3.7	WST14	7	1.6	1.9	1.2
WHM28	13	-2.5	1.9	1.5	WST15	7	-3.7	8.2	8.2
WHM30	12	6.1	5.5	4.8	WST16	7	0.6	0.1	0.2
WHM31	13	-3.9	2.3	2.1	WST19	7	-0.7	1.5	1.6
WHM1	7	-5.8	9.5	12.2	WST20	7	4.3	2.9	2.3
WHM9	8	-1.6	0.6	0.6	WST21	7	1.1	0.3	0.5
WHM10	13	-1.8	1.0	1.0	WST22	7	-1.1	0.2	0.4
WHM11	9	-2.4	3.8	3.2					
WHM12	9	0.5	0.4	0.3					
WHM15	6	0.3	0.7	0.7					
WHM16	8	3.2	3.3	3.1					
WHM17	8	0.2	0.8	0.9					
WHM18	11	-0.9	5.7	6.8					
WHM19	10	-5.0	12.1	13.0					
WHM20	2	-0.4	0.4	0.3					
WHM23	9	0.4	5.8	4.9					
WHM27	12	2.8	4.1	5.2					
WHM33	13	2.7	1.2	1.3					

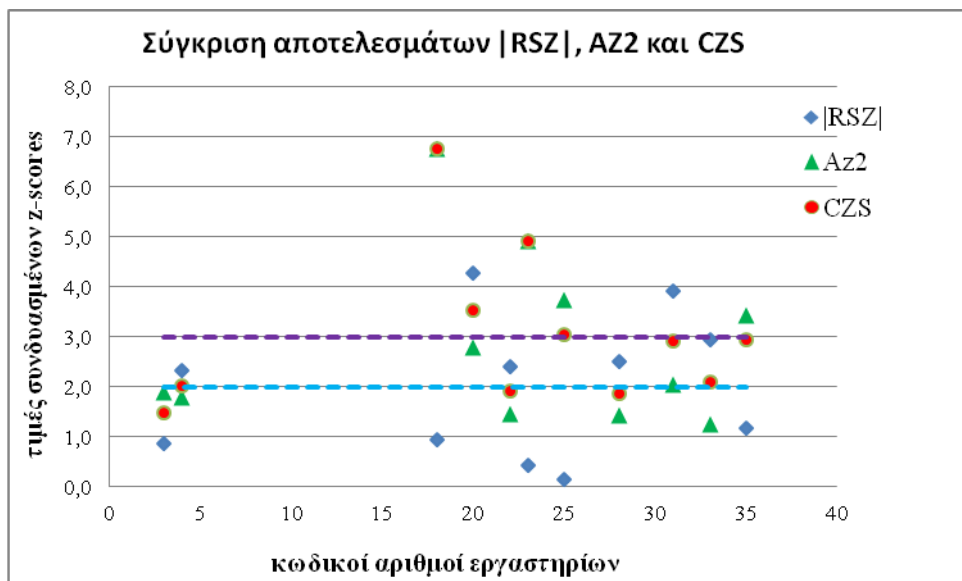
4.3. Εφαρμογή του συνδυασμένου z-score (CZS) – σύγκριση.

Υπολογίστηκαν τα |RSZ|, AZ2 και CZS σε πληθώρα αποτελεσμάτων διεργαστηριακών δοκιμών που έχει διοργανώσει το SCHEMA/Γ.Χ.Κ.

Αν και μεταξύ των μεγεθών που υπολογίστηκαν εμφανίζεται μια γενική συμφωνία, υπήρξαν περιπτώσεις όπου η εμφάνιση τάσης (από υπολογισμό RSZ) στα αποτελέσματα αξιολόγησης από συμμετοχή σε διεργαστηριακή δοκιμή, καλύπτονταν από ικανοποιητικές επιδόσεις, στην περίπτωση που χρησιμοποιούνταν για τη συνολική αξιολόγηση το AZ2 (Σχήμα 3, κωδικοί εργαστηρίων 4, 22, 28, 31 & 33).

Σε περιπτώσεις όπου δεν ανιχνεύεται τάση στα αποτελέσματα (Σχήμα 3, |RSZ|<1), η τιμή του (συνδυασμένου z-score) CZS προσομοιάζει το AZ2 (Σχήμα 3, κωδικοί εργαστηρίων 18 & 23).

Συνεπώς έχει σχεδιαστεί ένας νέος τύπος για αντικειμενική, συνολική αξιολόγηση μέσω συνδυασμού z-scores, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύει, να αξιολογεί και λαμβάνει υπόψη του τόσο το μέγεθος (απόλυτη τιμή) των z-scores που αποδίδονται κατά την αξιολόγηση, αλλά και το πρόσημο αυτών.



Σχήμα 3. Σύγκριση αποτελεσμάτων |RSZ|, AZ2 και CZS.

5. Συμπεράσματα

Μετά από τη σύγκριση των παλαιότερων τύπων RSZ, SWZ και AZ2 με τον προτεινόμενο τύπο CZS για τον υπολογισμό των συνδυασμένων z-scores, συμπεραίνουμε ότι το CZS πλεονεκτεί έναντι των άλλων τύπων και αποτελεί μία δίκαιη αντιμετώπιση για τη συνολική, αντικειμενική, αξιολόγηση του συμμετέχοντος εργαστηρίου σε σχήμα διεργαστηριακής δοκιμής (για τον προσδιορισμό πολυπαραμετρικών αναλύσεων).

Ο τύπος αυτός είναι ανεξάρτητος από εξωτερικούς παράγοντες ζύγισης (αφού πολλαπλασιάζει το z-score με τον εαυτό του) και εκτός των απολύτων τιμών των επιμέρους z-scores, ανιχνεύει και σε θετική απάντηση, λαμβάνει υπόψη του εμφανιζόμενες τάσεις στο αναλυτικό σύστημα.

Η χρήση του μπορεί να επεκταθεί και στην παρακολούθηση της επίδοσης του εργαστηρίου σε μεγάλο χρονικό διάστημα (long-term), παρακολουθώντας μια και μοναδική παράμετρο τη φορά (π.χ. παρακολούθηση της επίδοσης του εργαστηρίου στον προσδιορισμό καδμίου (διαχρονικά) σε νερά μέσα από τις συμμετοχές του σε σχήματα διεργαστηριακών δοκιμών ελέγχου ικανότητας, με τη χρήση του CZS συνδυασμένων z-scores).

Στην υιοθέτηση και εφαρμογή συνδυασμένων z-scores (AZ2) έχει προβεί το Ευρωπαϊκό Εργαστήριο Αναφοράς (EURL) για προσδιορισμούς υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε φρούτα και λαχανικά στα σχήματα διεργαστηριακών δοκιμών που διοργανώνει (EUPT-FV15).

Το SCHEMA έχει ήδη επεξεργαστεί τα αποτελέσματα διεργαστηριακών δοκιμών που από το 2009 διοργανώνει με επιτυχία και θεωρείται ότι θα είναι επιτυχημένη η υιοθέτηση του CZS στα εργαστήρια αναφοράς της Ευρωπαϊκής Ένωσης που ασχολούνται με τους προσδιορισμούς: (1) υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε τρόφιμα, (2) βαρέων μετάλλων σε τρόφιμα και (3) πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε τρόφιμα και περιβαλλοντικά δείγματα.

Τα συνδυασμένα z-scores μπορούν να αποτελέσουν ένα χρήσιμο εργαλείο:

- για την αξιολόγηση πολυπαραμετρικών μεθόδων,
- για την αξιολόγηση μεθόδων ευέλικτου πεδίου και την παραπέρα επέκταση του πεδίου διαπίστευσης του εργαστηρίου,
- για την παρακολούθηση της διαχρονικής επίδοσης του εργαστηρίου.

6. Βιβλιογραφία

Hund E et al, Review, 'Inter-laboratory studies in analytica chemistry', An. Chim. Acta, 423:145-165, 2000.

ILAC-G13:08/2007, 'Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes', 2007.

ISO/IEC 17025:2005, 'General Requirements for the competence of testing and calibration laboratories', 2005.

ISO/IEC 17043:2010, 'Conformity assessment – General requirements for proficiency testing', 2010.

ISO 13528:2005, 'Statistical methods for the use of proficiency testing by interlaboratory comparisons', 2005.

Medina-Pastor P. et al, Laboratory assessment by combined z score values in proficiency tests: experience gained through the European Union proficiency tests for pesticide residues in fruits and vegetables, Anal Bioanal Chem, 397:3061-3070, 2010.

Thompson, M., Ellison, S.LR, Wood, R., 'The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report)', Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006.

'Proficiency Testing of Analytical Laboratories: Organization and Statistical Assessment'-Analytical Methods Committee, Analyst 17:97-104, 1992.

EURL-FV (since 2004) Report archive. <http://www.crl-pesticides.eu>.

EURL-Proficiency Test-FV-15,2013, pesticide residue in potato pomogranate.