

## **Több laboratórium összehasonlítása, körmérés**

collaborative test, round robin

a rendszeres hibák ellenőrzése, számszerűsítése

Statistical Manual of AOAC, 1975

W. J. Youden:  
Statistical Techniques for Collaborative Tests,

E. H. Steiner:  
Planning and Analysis of Results of Collaborative Tests

A cél:

- a módszerek megbízhatóságának értékelése
- a rendszeres hibák nagyságának számszerűsítése
- (a résztvevő laboratóriumok alkalmasságának vizsgálata)

Megfelelő időpontja:

- amikor a módszer már kialakult
- ruggedness test után

Módja:

- minden résztvevő labor
- minden mintát
- egyszer vagy többször analizál

Két fő módszer:

Youden

páronként ill. véletlen blokk  
ismétlés nélkül

Steiner

több ismétléssel

Értékelés

Youden-plot

rang-módszer (Friedman)

kiugró értékek vizsgálata/kiszűrése

véletlen blokk/ANOVA (Youden)

teljes terv kereszt-osztályozással/ANOVA (Steiner)

Valódi érték (valódi koncentráció)

nagyon tiszta standard

két vagy több analitikai módszer konvergenciája

Az ismétlés hátrányai

a minta ismerős lesz

censoring

Statisztikai problémák

$\sigma_e$  laboron belüli ingadozás nem konstans  
másodlagos fontosságú

## Minták

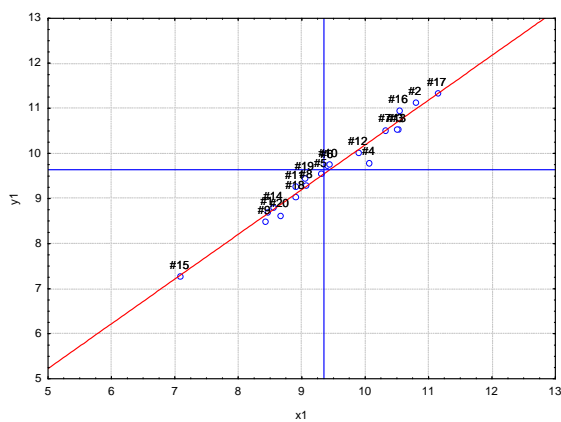
azonos minták  
homogenitás  
esetleg analízisre előkészítve

A teljes tervből (Steiner) becsülhető  
 $\sigma_A$  laborok közötti különbség  
 $\sigma_{AB}$  labor\*minta kölcsönhatás  
 $\sigma_e$  laboron belüli ingadozás

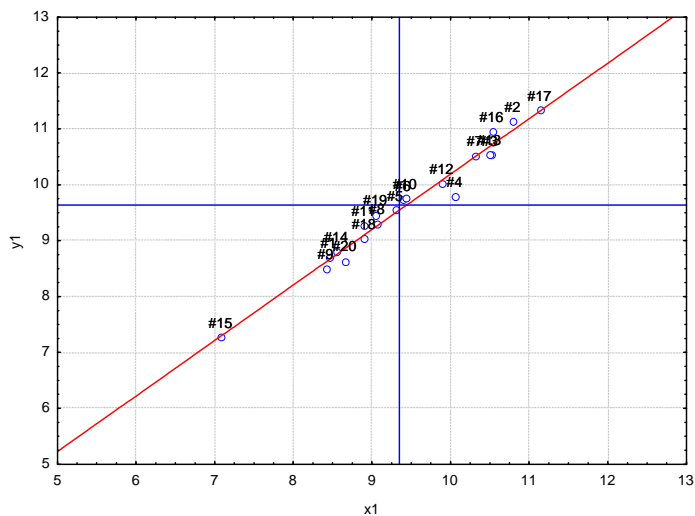
A véletlen blokkos tervből (Youden) becsülhető  
 $\sigma_A$  laborok közötti különbség  
 $\sigma_{AB}^2 + \sigma_e^2$

## Youden módszere

Minden résztvevő laboratórium két (egymáshoz közeli)  
mintát mér ( $x$  és  $y$ ), egyszer.



Youden-plot



$$\mu_1 = 10.0$$

$$\mu_2 = 10.2$$

laborok között

$$\sigma_A = 1.0$$

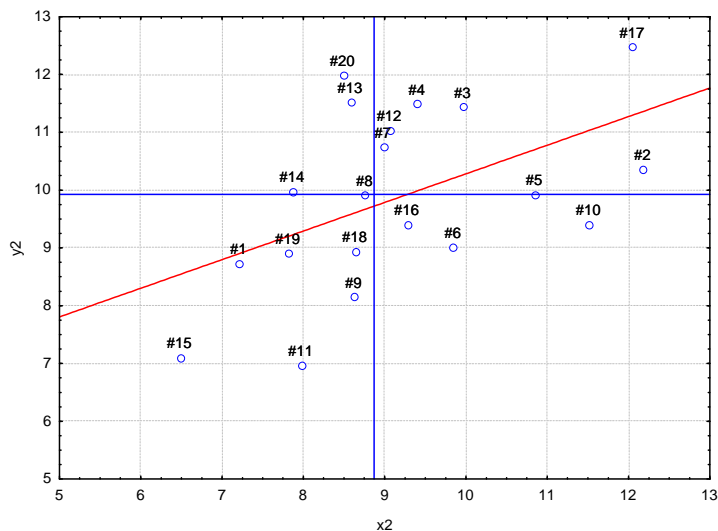
laboron belül

$$\sigma_e = 0.1$$

Az egyes laborok jó ismételhetőséggel követik a saját verziójuk szerinti eljárást, de a laborok között nagy különbségek vannak. Mi a baj az eljárással (leírással)?

Laboratóriumok összehasonlítása

7



$$\mu_1 = 10.0$$

$$\mu_2 = 10.2$$

laborok között

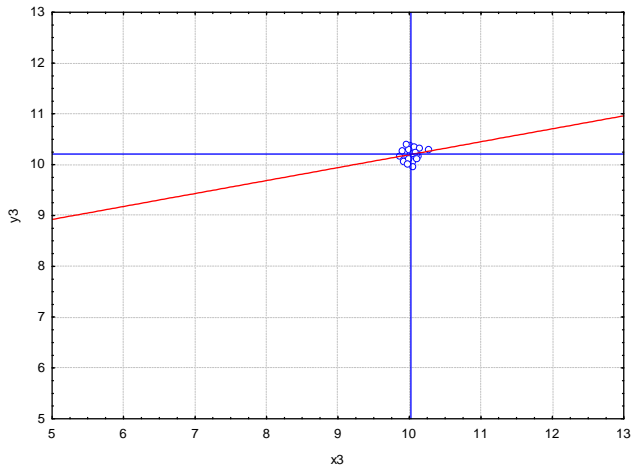
$$\sigma_A = 1.0$$

laboron belül

$$\sigma_e = 1.0$$

Laboratóriumok összehasonlítása

8



$$\mu_1 = 10.0$$

$$\mu_2 = 10.2$$

laborok között

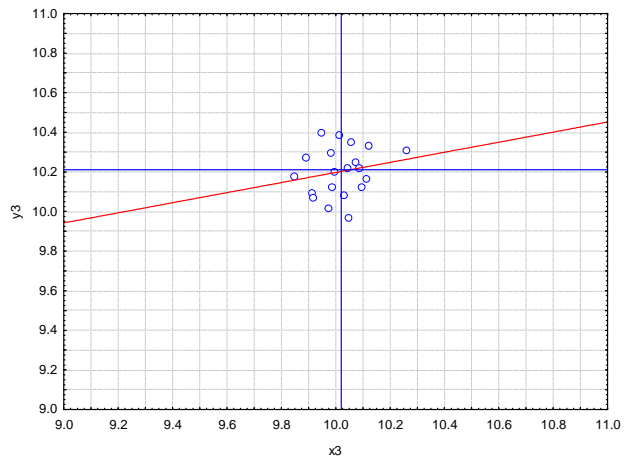
$$\sigma_A = 0.1$$

laboron belül

$$\sigma_e = 0.1$$

Laboratóriumok összehasonlítása

9



Laboratóriumok összehasonlítása

10

67. példa  
 Youden p. 32  
 5 minta vízdoldhatatlan N-tartalma  
 Youdenp32.sta

	1 Coll	2 Sample_1	3 Sample_2	4 Sample_3	5 Sample_4	6 Sample_5
1	7	4.59	1.46	5.64	2.19	27.32
2	8	4.94	1.52	5.68	2.28	26.44
3	9	4.80	1.40	5.62	2.12	26.89
4	10	4.73	1.46	5.65	2.09	27.17
5	11	4.72	1.51	5.62	2.12	27.00
6	12	4.80	1.51	5.80	2.29	27.48
7	13	4.45	1.40	5.45	2.07	27.02
8	15	4.72	1.50	5.58	2.27	26.76
9	16	4.63	1.32	5.69	2.04	26.92
10	17	4.88	1.42	5.67	2.16	27.39

### Rang-próba (Friedman ANOVA)

	1 7	2 8	3 9	4 10	5 11	6 12	7 13	8 15	9 16	10 17
Sample_1	4.59	4.94	4.80	4.73	4.72	4.80	4.45	4.72	4.63	4.88
Sample_2	1.46	1.52	1.40	1.46	1.51	1.51	1.40	1.50	1.32	1.42
Sample_3	5.64	5.68	5.62	5.65	5.62	5.80	5.45	5.58	5.69	5.67
Sample_4	2.19	2.28	2.12	2.09	2.12	2.29	2.07	2.27	2.04	2.16
Sample_5	27.32	26.44	26.89	27.17	27.00	27.48	27.02	26.76	26.92	27.39

Friedman ANOVA and Kendall Coeff. of Concordance (Youdenp32_transposed.sta)				
ANOVA Chi Squ. (N = 5, df = 9) = 19.46333 [p = .02153]				
Coeff. of Concordance = .43252 Aver. rank r = .29065				
Variable	Average Rank	Sum of Ranks	Mean	Std.Dev.
7	5.500000	27.50000	8.240000	10.80162
8	7.600000	38.00000	8.172000	10.36027
9	4.200000	21.00000	8.166000	10.61524
10	5.500000	27.50000	8.220000	10.73734
11	5.200000	26.00000	8.194000	10.65281
12	9.200000	46.00000	8.376000	10.82321
13	2.500000	12.50000	8.078000	10.71867
15	4.700000	23.50000	8.166000	10.52969
16	3.600000	18.00000	8.120000	10.66222
17	7.000000	35.00000	8.304000	10.81752

10, 45

12. labor gyanús (46>45)

**Table 7. Approximate five per cent two-tail limits for ranking scores**

No. of Labs.	Number of Materials													
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
3		4	5	7	8	10	12	13	15	17	19	20	22	
		12	15	17	20	22	24	27	29	31	33	36	38	
4		4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	
		16	19	22	25	28	31	34	37	40	43	46	49	
5		5	7	9	11	13	16	18	21	23	26	28	31	
		19	23	27	31	35	38	42	45	49	52	56	59	
6	3	5	7	10	12	15	18	21	23	26	29	32	35	
	18	23	28	32	37	41	45	49	54	58	62	66	70	
7	3	5	8	11	14	17	20	23	26	29	32	36	39	
	21	27	32	37	42	47	52	57	62	67	72	76	81	
8	3	6	9	12	15	18	22	25	29	32	36	39	43	
	24	30	36	42	48	54	59	65	70	76	81	87	92	
9	3	6	9	13	16	20	24	27	31	35	39	43	47	
	27	34	41	47	54	60	66	73	79	85	91	97	103	
10	4	7	10	14	17	21	26	30	34	38	43	47	51	
	29	37	45	52	60	67	73	80	87	94	100	107	114	
11	4	7	11	15	19	23	27	32	36	41	46	51	55	
	32	41	49	57	65	73	81	88	96	103	110	117	125	
12	4	7	11	15	20	24	29	34	39	44	49	54	59	
	35	45	54	63	71	80	88	96	104	112	120	128	136	
13	4	8	12	16	21	26	31	36	42	47	52	58	63	
	38	48	58	68	77	86	95	104	112	121	130	138	147	
14	4	8	12	17	22	27	33	38	44	50	56	61	67	
	41	52	63	73	83	93	102	112	121	130	139	149	158	
15	4	8	13	18	23	29	35	41	47	53	59	65	71	
	44	56	67	78	89	99	109	119	129	139	149	159	169	

laborok közötti

$\sigma_A^2$

$\sigma_e^2$

$(\sigma_{AB}^2 + \sigma_e^2)$

laborokon belüli

Components of Variance (Youdenp32_stacked.sta) Over-parameterized model Type III decomposition								
Effect	Value							
Coll	2.641667							
Error	6.447222							

Univariate Tests of Significance for Value (Youdenp32_stacked.sta) Over-parameterized model Type III decomposition								
Effect	Effect (F/R)	SS	Degr. of Freedom	MS	Den.Syn. Error df	Den.Syn. Error MS	F	p
Intercept	Fixed	1512.500	1	1512.500	9	19.65556	76.95025	0.000011
Coll	Random	176.900	9	19.656	36	6.44722	3.04869	0.008151
Sample	Fixed	0.000	4	0.000	36	6.44722	0.00000	1.000000
Error		232.100	36	6.447				

Laboratóriumok összehasonlítása

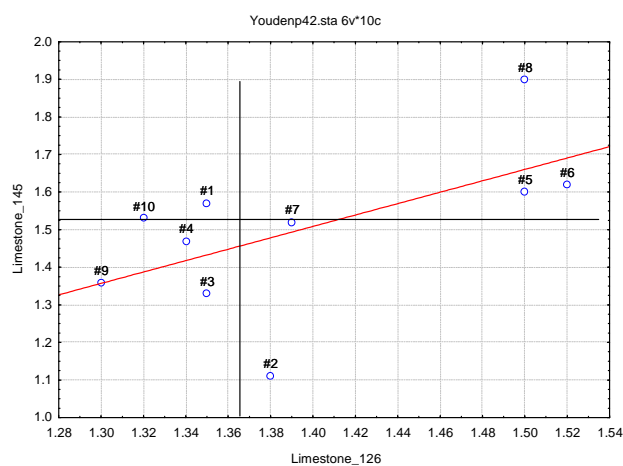
68. példa  
 Youden p. 42  
 5 minta Al-tartalma

Youdenp42.sta

Friedman ANOVA and Kendall Coeff. of Concordance (Youdenp42_transposed.sta)				
ANOVA Chi Sqr. (N = 5, df = 9) = 27.62561 p = .00110				
Coeff. of Concordance = .61390 Aver. rank r = .51738				
Variable	Average Rank	Sum of Ranks	Mean	Std.Dev.
1	3.100000	15.50000	2.474000	1.708722
2	4.300000	21.50000	2.710000	2.133471
3	3.900000	19.50000	2.616000	1.883648
4	3.100000	15.50000	2.602000	1.911588
5	7.500000	37.50000	2.984000	2.431600
6	9.600000	48.00000	3.130000	2.270485
7	6.100000	30.50000	2.780000	2.034760
8	8.600000	43.00000	3.060000	2.023116
11	3.500000	17.50000	2.758000	2.249760
12	5.300000	26.50000	2.814000	2.091251

10, 41

6. és 8. labor gyanús (48>41, 43>41)

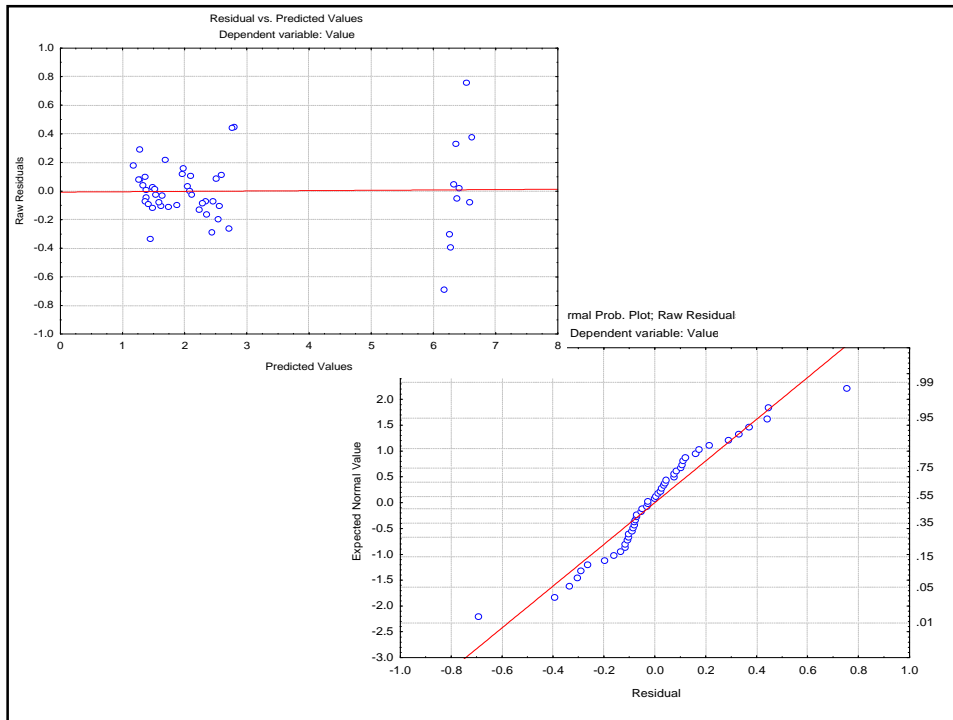




Univariate Tests of Significance for Value (Youdenp42_stacked.sta)								
Over-parameterized model								
Type III decomposition								
Effect	Effect (F/R)	SS	Degr. of Freedom	MS	Den.Syn. Error df	Den.Syn. Error MS	F	p
Intercept	Fixed	389.9866	1	389.9866	9	0.222019	1756.549	0.000000
Coll	Random	1.9982	9	0.2220	36	0.068504	3.241	0.005575
Code	Fixed	171.1719	4	42.7930	36	0.068504	624.682	0.000000
Error		2.4661	36	0.0685				

Components of Variance (Youdenp42_stacked.sta)	
Over-parameterized model	
Type III decomposition	
Effect	Value
Coll	0.030703
Error	0.068504

Restricted Maximum Likelihood Estimates (Youdenp42_stacked.sta)											
Variable: Value											
-2*Log(Likelihood)=17.6482754											
Effect	Variance Value	Standard Error	df	z Value	Prob. z	Alpha	Lower 95.0000%	Upper 95.0000%	Sum	Percent	RSD (%)
Coll	0.030703	0.021180	4.20291	1.449639	0.073580	0.050000	0.011228	0.234973	0.030703	30.94852	6.274087
Error	0.068504	0.016146	36.00000	4.242641	0.000011	0.050000	0.045302	0.115586	0.099207	69.05148	9.371672



69. példa  
Steiner p. 73  
3 minta 11 laborban

lab	sample1				sample2				sample3			
1	21.2	21.4			12.7	12.9			16.0	16.0		
2	21.4	21.6			13.2	13.0			16.1	15.8		
3	20.8	20.7			13.1	12.8			16.3	16.0		
4	21.9	21.6			13.5	13.1			17.1	16.8		
5	21.0	20.9	20.8		12.9	13.0	13.4		16.4	16.5	16.4	
6	20.9	20.4			12.8	12.7			16.5	16.2		
7	21.2	20.9			12.8	12.7			16.7	16.7		
8	21.2	22.0	21.1	21.7	12.9	13.0	13.4	12.9	16.9	16.6	16.9	16.6
9	20.7	21.0			12.6	12.9			16.3	16.4	16.5	
10	20.9	21.3			12.1	12.8			16.5	16.7		
11	21.1	20.6			13.0	12.8			16.5	16.2		
12	21.3				12.7				16.1			

	1	2	3	4
lab	sum1	sum2	sum3	
1	1	42.6	25.6	32.0
2	2	43.0	26.2	31.9
3	3	41.5	25.9	32.3
4	4	43.5	26.6	33.9
5	5	41.9	25.9	32.9
6	6	41.3	25.5	32.7
7	7	42.1	25.5	33.4
8	8	43.1	25.9	33.5
9	9	41.7	25.5	32.8
10	10	42.2	24.9	33.2
11	11	41.7	25.8	32.7

Friedman ANOVA and Kendall Coeff. of Concordance (2-Way Tables of Descriptive Statistics (Steinerp73m.sta))				
ANOVA Chi Sqr. (N = 3, df = 10) = 15.61538 p = .11119				
Coeff. of Concordance = .52051 Aver. rank r = .28077				
Variable	Average Rank	Sum of Ranks	Mean	Std.Dev.
1	5.00000	15.00000	33.40000	8.586035
2	6.66667	20.00000	33.70000	8.543419
3	4.33333	13.00000	33.23333	7.841769
4	11.00000	33.00000	34.66667	8.476045
5	6.66667	20.00000	33.56667	8.020806
6	2.83333	8.50000	33.16667	7.910331
7	6.00000	18.00000	33.66667	8.303212
8	9.33333	28.00000	34.16667	8.619358
9	4.16667	12.50000	33.33333	8.113158
10	5.33333	16.00000	33.43333	8.652360
11	4.66667	14.00000	33.40000	7.973080

4, 32  
a 4. labor gyanús (33>32)

Laboratóriumok összehasonlítása 21

Dixon-próba a 4. labor nélkül			
	1. minta	2. minta	3. minta
max	43.1	26.2	33.5
max <sub>-1</sub>	43.0	25.9	33.4
max-min <sub>+1</sub>	43.1-41.5	26.2-25.5	33.5-32.0
$\frac{x_{\max} - x_{\max_{-1}}}{x_{\max} - x_{\min_{+1}}}$	$\frac{43.1 - 43.0}{43.1 - 41.5} = 0.06$	$\frac{26.2 - 25.9}{26.2 - 25.5} = 0.43$	$\frac{33.5 - 33.4}{33.5 - 32.0} = 0.07$
min	41.3	24.9	31.9
min <sub>+1</sub>	41.5	25.5	32.0
$\frac{x_{\min_{+1}} - x_{\min}}{x_{\max_{-1}} - x_{\min}}$	$\frac{41.5 - 41.3}{43.0 - 41.3} = 0.12$	$\frac{25.5 - 24.9}{25.9 - 24.9} = 0.60$	$\frac{32.0 - 31.9}{33.4 - 31.9} = 0.07$
max <sub>-1</sub> -min	43.0-41.3	25.5-24.9	33.4-31.9

10 mérésre (laborra) a kritikus érték ( $\alpha=0.05$ ) 0.477  
10. labor 2. mintája (24.9) kiugró,  
a mérési jegyzőkönyv alapján 12.1 helyett 12.9 a jó érték

Laboratóriumok összehasonlítása 22

## Varianciaanalízis a 4. laborral együtt

Univariate Tests of Significance for Value (Steinerp73m_corr_stacked.sta)								
Over-parameterized model								
Type III decomposition								
Effect	Effect (F/R)	SS	Degr. of Freedom	MS	Den.Syn. Error df	Den.Syn. Error MS	F	p
Intercept	Fixed	18668.18	1	18668.18	10.00000	0.291485	64045.12	0.000000
lab	Random	2.91	10	0.29	20.00000	0.110621	2.63	0.031232
Code	Fixed	745.62	2	372.81	20.00000	0.110621	3370.15	0.000000
lab*Code	Random	2.21	20	0.11	33.00000	0.045152	2.45	0.010916
Error		1.49	33	0.05				

Components of Variance (Steinerp73m_corr_stacked.sta)	
Over-parameterized model	
Type III decomposition	
Effect	Value
lab	0.030144
lab*Code	0.032735
Error	0.045152

Laboratóriumok összehasonlítása

23

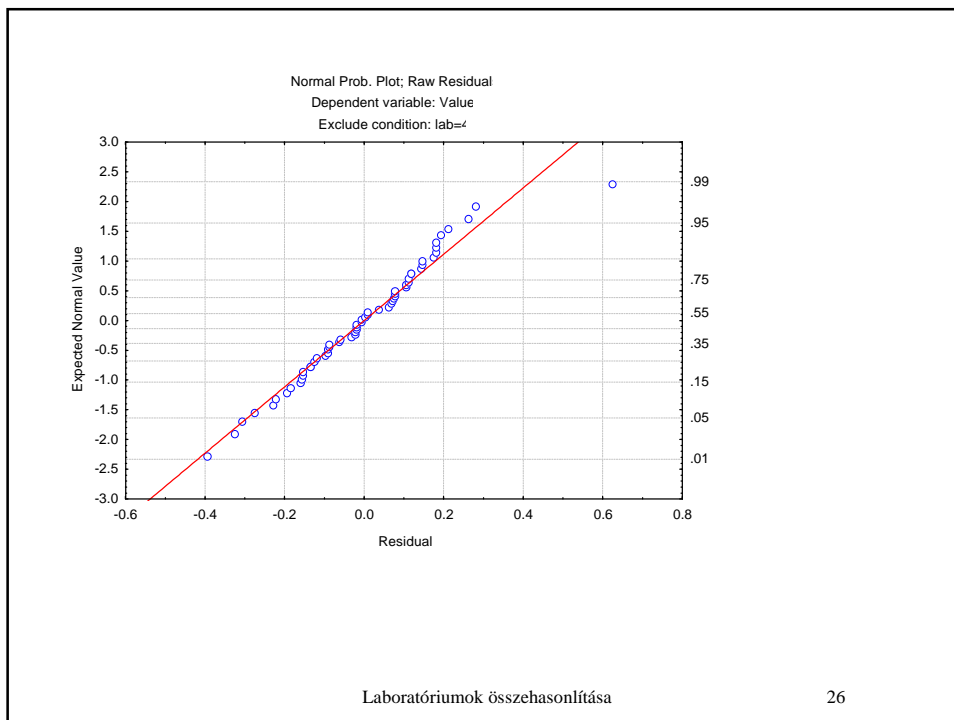
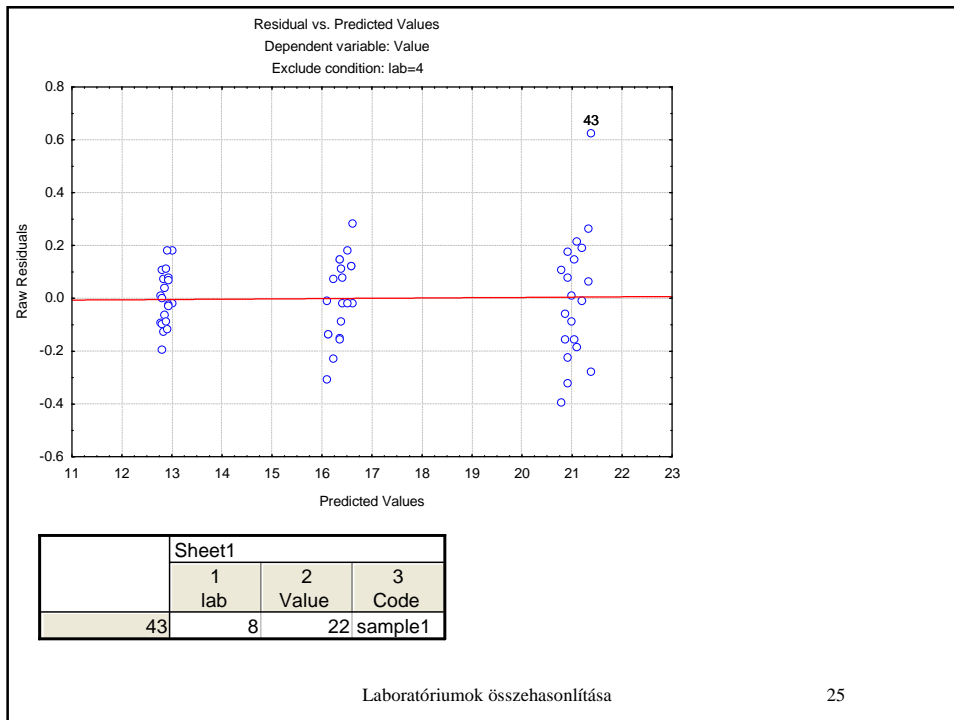
## Varianciaanalízis a 4. labor nélkül

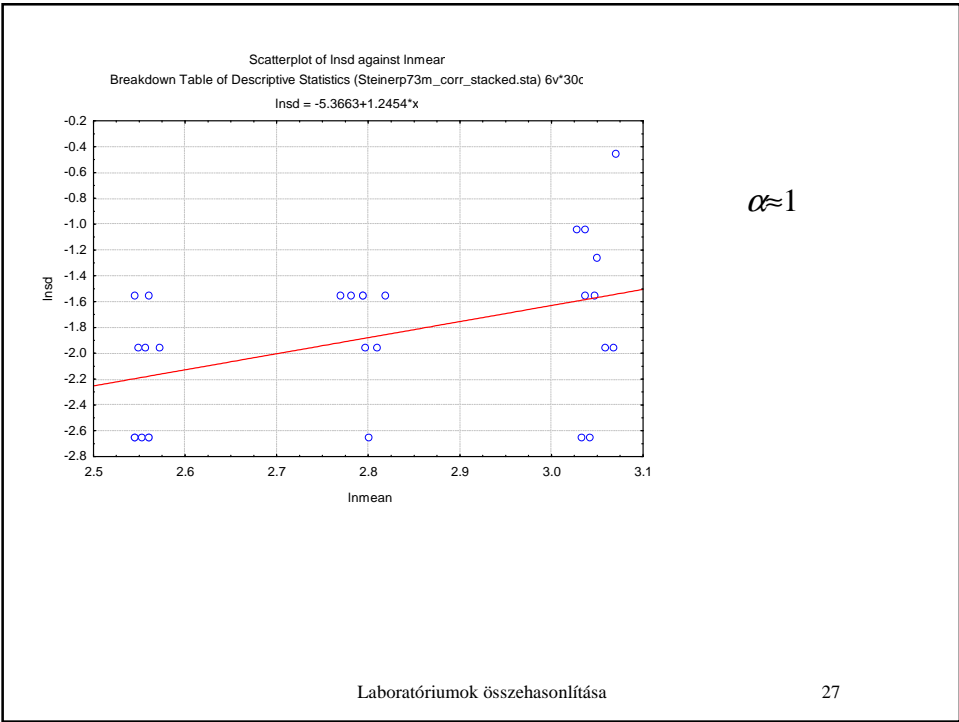
Univariate Tests of Significance for Value (Steinerp73m_corr_stacked.sta)								
Over-parameterized model								
Type III decomposition								
Exclude condition: lab=4								
Effect	Effect (F/R)	SS	Degr. of Freedom	MS	Den.Syn. Error df	Den.Syn. Error MS	F	p
Intercept	Fixed	16867.27	1	16867.27	9.00000	0.129259	130491.7	0.000000
lab	Random	1.16	9	0.13	18.00000	0.119204	1.1	0.419567
Code	Fixed	673.84	2	336.92	18.00000	0.119204	2826.4	0.000000
lab*Code	Random	2.15	18	0.12	30.00000	0.044000	2.7	0.007656
Error		1.32	30	0.04				

Components of Variance (Steinerp73m_corr_stacked.sta)	
Over-parameterized model	
Type III decomposition	
Exclude condition: lab=4	
Effect	Value
lab	0.001676
lab*Code	0.037602
Error	0.044000

Laboratóriumok összehasonlítása

24





$\lambda \approx 1$

$\alpha$	$\lambda=1-\alpha$	transzformáció
2	-1	$1/y$
1.5	-0.5	$1/\sqrt{y}$
1	0	$\ln y$
0.5	0.5	$\sqrt{y}$
0	1	(nincs transzformáció)

Laboratóriumok összehasonlítása 28

Univariate Tests of Significance for Invalue (Steinerp73m_corr_stacked.sta)								
Over-parameterized model								
Type III decomposition								
Exclude condition: lab=4								
Effect	Effect (F/R)	SS	Degr. of Freedom	MS	Den.Syn. Error df	Den.Syn. Error MS	F	p
Intercept	Fixed	470.1219	1	470.1219	9.00000	0.000391	1201208	0.000000
lab	Random	0.0035	9	0.0004	18.00000	0.000380	1	0.453332
Code	Fixed	2.4188	2	1.2094	18.00000	0.000380	3187	0.000000
lab*Code	Random	0.0068	18	0.0004	30.00000	0.000134	3	0.005639
Error		0.0040	30	0.0001				

Components of Variance (Steinerp73m_corr_stacked.sta)	
Over-parameterized model	
Type III decomposition	
Exclude condition: lab=4	
Effect	Invalue
lab	0.000002
lab*Code	0.000123
Error	0.000134