
Statistiek, validatie en meetonzekerheid

voor het laboratorium

Dr. J.W.A. Klaessens

Vierde druk

Syntax Media – Utrecht

Voorwoord

Statistiek heeft al weer enige tijd een vaste plaats in het laboratorium. De meeste laboratoria passen statistische technieken routinematig toe bij vele analytische werkzaamheden. Volledige zekerheid bestaat niet en ook analyseresultaten kunnen deze niet geven. Een juist beeld van de reikwijdte van een analyseresultaat ontstaat pas na een statistische evaluatie van de onzekerheid.

Statistiek is een volwassen hulpmiddel voor het laboratorium. Betekent dat dan ook dat het helemaal uitontwikkeld is en dat er niets meer verandert? Dat is zeker niet het geval. Het afgelopen decennium zijn er twee duidelijke ontwikkelingen waar te nemen die direct gekoppeld zijn aan het kwaliteitsdenken en de accreditatie van laboratoria.

Op de eerste plaats is er het onderwerp van de validatie aan de hand van prestatiekenmerken zoals reproduceerbaarheid en aantoonbaarheids grens. Niet dat validatie en prestatiekenmerken als zodanig nieuw zijn, integendeel. De ontwikkeling heeft vooral betrekking op de wijze van bepaling in de praktijk en de wijze van toepassing ervan om vast te stellen of de analysemethode geschikt is voor haar doel. De tweede ontwikkeling van de laatste tijd is het begrip van de meetonzekerheid. In het verleden werd de meetonzekerheid in een gerapporteerd analyseresultaat over het algemeen geïnterpreteerd als de reproduceerbaarheid. De laatste tijd is het besef ontstaan dat hiermee een te gunstig beeld geschetst wordt. De feitelijke onzekerheid is groter door allerlei systematische effecten in het laboratorium. In een tijd waarin steeds vaker analyseresultaten uit verschillende laboratoria naast elkaar gebruikt worden, is een adequate evaluatie van de meetonzekerheid onmisbaar.

In het boek wordt uitgebreid plaats ingeruimd voor deze onderwerpen. Dat de discussie over het onderwerp van de meetonzekerheid nog niet verstomd is, is geen beletsel. Veel laboratoria worstelen met dit onderwerp en dit boek kan hen helpen om tot een oplossing te komen.

Het doel van dit boek is om de laboratoriummedewerker de hulpmiddelen in handen te geven voor een juiste toepassing van de statistische technieken die hij nodig heeft bij zijn dagelijkse werkzaamheden. Het maakt weinig verschil of deze medewerker werkzaam is in een klinisch- of in een analytisch-chemisch laboratorium, in een laboratorium voor kwaliteitscontrole of in een onderzoekslaboratorium. Met zijn benadering vanuit de laboratoriumpraktijk is het boek evenzeer geschikt voor toepassing in het onderwijs. Daarbij denken wij zowel aan de laboratoriumrichting van het Hoger Laboratorium Onderwijs als aan de universitaire opleiding Analytische Chemie.

Het boek bevat alle statistische basistechnieken voor het laboratorium. Er is veel plaats ingeruimd voor praktijkvoorbeelden. De uitwerking ervan biedt de lezer een leidraad voor toepassing in de eigen praktijk. Theoretische afleidingen van de formules zijn tot een minimum beperkt en voor bijzondere technieken verwijzen wij naar gespecialiseerde boeken. Toepassing van statistiek moet meer zijn dan het volgen van een kookboekrecept. In bijna elke situatie kunnen verschillende technieken worden toegepast, maar alleen de geschikte techniek leidt tot een zinnige uitspraak. Als we een ongeschikte techniek toepassen, krijgen we ook een antwoord. Aan het antwoord zelf is meestal niet te zien dat het dan betekenisloos is. Om de juiste keuze te kunnen maken is inzicht in de achtergronden van de technieken onontbeerlijk. Daarom is er steeds aandacht besteed aan begripsvorming en onderbouwing.

In elk laboratorium zijn tegenwoordig statistische hulpmiddelen op de computer beschikbaar. Dit kan zijn in de vorm van een specifiek statistisch pakket, maar in ieder geval in de vorm van Excel. Dit spreadsheet bevat een uitgebreide selectie van statistische hulpmiddelen en veel laboratoria hebben hier al genoeg aan. Voor de toepassing ervan is inzicht nodig. Anders wordt soms de verleiding groot om de computer een uitgebreide statistische analyse uit te laten rekenen die feitelijk nergens op gebaseerd is. De computer is weliswaar onmisbaar voor de statistische berekeningen, maar hij moet wel goed gestuurd worden.

Wat betreft de structuur van het boek kunnen we drie afdelingen aangeven:

- 1 Afdeling 1 omvat de hoofdstukken 1-4 en behandelt de algemene statistische basistechnieken die in het laboratorium toepasbaar zijn, maar ook daarbuiten. De behandeling vindt steeds plaats in de context van het laboratorium. Dit zijn de technieken waar iedere labmedewerker in meerdere of mindere mate wel mee te maken krijgt. Hoofdstuk 2 behandelt spreiding in meetwaarden en hoe we deze kunnen beschrijven. Hoofdstuk 3 behandelt technieken voor het nemen van statistisch gefundeerde beslissingen. In hoofdstuk 4 wordt het begrip kalibratie uitgewerkt.
- 2 Afdeling 2 behandelt algemene technieken van meer specialistische aard. Niet iedereen in de laboratoriumomgeving zal ermee te maken krijgen. In hoofdstuk 5 komen technieken voor dataonderzoek aan bod: variantieanalyse, tijdreeksanalyse en datapresentatie door ruisvermindering. Hoofdstuk 6 behandelt bemonstering. Een beknopte beschrijving van dit onderwerp, dat op het grensvlak van het laboratorium en zijn omgeving ligt, mag niet ontbreken.
- 3 Afdeling 3, die bestaat uit de hoofdstukken 7 – 11, gaat heel specifiek in op het analyseproces. De algemene technieken worden hier toegepast op de verschillende aspecten van het analyseproces en vooral op de analysemethode. Hoofdstuk 7 behandelt hoe we op statistische gronden kwaliteitscontrole kunnen opzetten op ver-

schillende niveaus. In hoofdstuk 8 komt aan de orde hoe we kunnen onderzoeken of een analysemethode geschikt is voor haar gebruiksdoel (validatie en evaluatie van prestatiekenmerken). Factoriële proefopzetten voor methodeontwikkeling en robuustheidsonderzoek komen ter sprake in hoofdstuk 9. Het onderwerp meetonzekerheid wordt behandeld in hoofdstuk 10. Tenslotte worden in hoofdstuk 11 analysemethoden vergeleken: methodenvergelijking en gelijkwaardigheidsonderzoek.

Dr. Jo Klaessens
december 2005

Bij de tweede druk

Ruim twee jaar na het verschijnen van het boek is nu de tweede druk voorbereid. Na deze korte tijd waren er geen aanpassingen nodig in de opzet van het boek. Natuurlijk is de tekst nogmaals uitgebreid gescreend op fouten. Ook zijn hier en daar tekstuele aanpassingen gemaakt ten behoeve van de duidelijkheid.

In twee hoofdstukken zijn wat grotere veranderingen aangebracht. Aan hoofdstuk 4 is een extra paragraaf toegevoegd met richtlijnen voor de opzet van de kalibratie bij routinemethoden. In de praktijk is men er zich nauwelijks van bewust dat extra standaarden meestal geen toegevoegde waarde hebben, integendeel soms zelfs een averechts effect hebben.

In hoofdstuk 10 is de top-down bepaling van de meetonzekerheid op diverse punten aangepast. Na het recente verschijnen van NEN 7779 is de tekst hiermee in lijn gebracht. Met name is ook het concept van de tussen-monsterspreiding toegevoegd.

Dr. Jo Klaessens

Den Dolder
21 mei 2008

Bij de derde druk

Ook al zijn de basisonderwerpen van de statistiek behoorlijk stabiel, er is volop beweging in de toepassing ervan in de analytische praktijk. Voor een boek dat dicht bij de praktijk wil staan, is een geregelde bijwerking noodzakelijk. Sinds de tweede druk zijn er nieuwe of gewijzigde normen verschenen over controlekaarten en methodevalidatie. Vooral de hoofdstukken over deze onderwerpen (hoofdstuk 7 en 8) zijn flink veranderd. Een belangrijke toevoeging is ook dat bij controlekaarten, validatie en meetonzekerheid de toepassing in de microbiologie uitgebreid wordt behandeld. Daarnaast zijn er enkele technieken toegevoegd die in de praktijk veel gebruikt worden, zoals de Cochran uitbijtertoets.

Het boek doet weinig met Excel. Niet omdat Excel niet belangrijk zou zijn, integendeel. Het is mij echter praktischer gebleken om de toepassing van Excel in een apart boek te behandelen. Dit boek van mijn hand, Statistiek in het laboratorium met Excel, is enige tijd geleden verschenen. Waar het nuttig is, heb ik nu verwijzingen naar dit boek opgenomen.

Dr. Jo Klaessens

Den Dolder
zomer 2012

Bij de vierde druk

Twee hoofdstukken zijn sterk veranderd: hoofdstuk 8 over validatie en hoofdstuk 10 over meetonzekerheid. De andere hoofdstukken konden nagenoeg gelijk blijven op enkele kleine aanpassingen na. Validatie en meetonzekerheid zijn onderwerpen die nog steeds sterk in ontwikkeling zijn. Aanpassing aan de recente ontwikkelingen was wenselijk geworden. Tegelijkertijd is bij deze onderwerpen ook meer aandacht besteed aan medische analyses en fysische metingen.

Dr. Jo Klaessens

Den Dolder
voorjaar 2019

Inhoudsopgave

Voorwoord	5
1 Inleiding	15
1.1 Het laboratorium	15
1.2 Analyseresultaten en onzekerheid	15
1.3 Analysemethode en onzekerheid	16
2 Spreiding in analyseresultaten	19
2.1 Inleiding	19
2.2 De ware waarde en de benaderingen	20
De gemiddelde waarde	20
De mediaan	20
2.3 Grafische weergave van de spreiding van meetwaarden	22
2.4 Maat voor het uitdrukken van spreiding	24
De variatiecoëfficiënt CV	26
2.5 Onafhankelijke waarnemingen	26
2.6 De normale verdeling en de toepassing ervan	29
Standaardafwijking van een gemiddelde waarde	29
Berekenen van kansen op basis van de normale verdeling	30
2.7 Variabelen naast elkaar	31
Covariantie en correlatie	32
Propagatie van standaardafwijking in functies	33
Basisregels voor de propagatie van een standaardafwijking	34
2.8 Belangrijke verdelingen	35
De T-verdeling	35
De χ^2 of chi-kwadraat verdeling	38
De F-verdeling	40
2.9 Gebruik van standaardafwijking	40
Afronden van meetwaarden	41
3 Hulpmiddelen voor het nemen van beslissingen	43
3.1 Inleiding: beslissen	43
3.2 De methode van hypothesetoetsing	45
De hypothesen	45
Soorten fouten	46
3.3 Z-toets	48
3.4 T-toets voor vergelijking van een meting met een groep	50
3.5 T-toets voor vergelijking van groepen metingen	51
Groepen metingen, niet gepaard	51
Gepaarde metingen	53
Verskil tussen gepaarde en niet-gepaarde T-toets	53
3.6 F-toets voor de vergelijking van varianties	57

3.7	Toetsen van de verdeling van een groep waarnemingen	59
	χ^2 -toets	59
	Kolmogorov-Smirnov-toets	61
3.8	Toetsen op uitbijters	63
	Dixons Q-toets	64
	Cochran-toets	65
3.9	Toetsen wanneer de normale verdeling niet opgaat	67
	De log-normale verdeling	68
	Rangtekentoets van Wilcoxon	68
	Steekproeventoets van Wilcoxon	70

4 Kalibreren met regressierekening 73

4.1	Inleiding	73
4.2	Lineaire regressie: het fitten van een rechte lijn	75
4.3	Onzekerheid in de regressielijn	78
	Schatting van s^2 uit regressielijn	78
	Onzekerheid in de richtingscoëfficiënt b	78
	Onzekerheid in asafsede a	79
	Onzekerheid in de regressielijn	79
	Onzekerheid in een met regressie bepaalde concentratie	80
4.4	Opzet van de kalibratie	81
	Aantal standaarden	82
	Keuze standaarden	82
4.5	Controle op de correctheid van het regressiemodel	82
	Controle met F-toets	84
	Controle op residuen	85
	Het gebruik van de correlatiecoëfficiënt	86
	Controle op constante variantie	86
4.6	Interferentie en matrixeffecten	86
4.7	De standaardadditie-methode	88
4.8	Lineariseren van niet-lineaire modellen	91
4.9	Gewogen lineaire regressie	92
4.10	Multicomponent analyse	95
4.11	Multivariate regressierekening	97
4.12	Kalibratie voor de routinematige analysemethode	100
	Klein werkgebied ruim boven de aantoonbaarheids- grens	101
	Klein werkgebied nabij de aantoonbaarheidsgrens	102
	Groot werkgebied: precieze resultaten in het lage én het hoge gebied	102
	Groot werkgebied, maar het lineaire gebied is beperkt	103
	Relatie tussen respons en concentratie is gebogen	104
	Bijzondere gevallen	104

5 Data onderzoek 107

5.1	Inleiding	107
5.2	Bronnen van spreiding	107
5.3	Variantieanalyse of ANOVA	108

5.4	Signalen en tijdreeksen	113
5.5	Ruisvermindering door smoothing	114
	Lopend gemiddelde	114
	Exponentieel gewogen gemiddelde	115
	Het Savitzky-Golay smoothing filter	118
5.6	Tijdreeksanalyse	120
6	Bemonsteren	125
6.1	Inleiding	125
6.2	Bemonsteringsplan	127
	Planningsfase	128
	Optimale invulling van het ontwerp	129
6.3	Verschillende soorten monsters	130
	Representatief monster	130
	Random monstername	130
	Systematische monstername	131
	Gestratificeerde monstername ('stratified sampling')	131
	Samengesteld monster ('composite sample')	131
	Oordeelkundig bemonsteren ('authoritative/ judgemental sampling')	132
6.4	Bepalen van het aantal benodigde monsters	132
	Beschrijven van een object	132
	Bepalen van het gehalte van een object	133
6.5	Evaluatie van de mogelijke foute beslissingen	134
6.6	Het bemonsteren van industriële bulkpartijen	137
	Formule van Gy	137
6.7	Bepaling van de bemonsteringsfrequentie	138
7	Kwaliteitscontrole	141
7.1	Het laboratorium als kwaliteitssysteem	141
7.2	Controleren en beheersen van de kwaliteit	143
7.3	Eerstelijnscontrole met de controlekaart	144
	Controleregels en hun werking	145
	Soorten controlekaarten	147
	Opstart en onderhoud	147
	Uitvoering	148
	Controlemateriaal	149
	Frequentie van controlemetingen	149
	Periodieke evaluatie	150
	Microbiologie	151
	EWMA	151
7.4	Tweedelijnscontrole: interne laboratoriumcontrole	153
7.5	Derdelijnscontrole: ringonderzoek	153
	Z-scores	154
	De Youden-plot	155
	Deelname aan ringonderzoeken	157
8	Validatie van analysemethoden	159
8.1	Inleiding	159
	Validatie of verificatie	160

8.2	Validatie a.d.h.v. prestatiekenmerken	161
8.3	Bepalen van de prestatiekenmerken	162
	Meetbereik	163
	Meetonzekerheid	163
	Aantoonbaarheidsgrens	164
	Bepalingsgrens of kwantificeringsgrens	165
	Herhaalbaarheid	165
	Reproduceerbaarheid	167
	Juistheid	168
	Bias	168
	Terugvinding	169
	Modelafwijking	170
	Selectiviteit	171
	Geheugeneffect	172
8.4	Praktische uitvoering van de validatie	173
	Meetgegevens voor het bepalen van de prestatiekenmerken	175
	Berekening prestatiekenmerken	175
	Meetgegevens voor het bepalen van de prestatiekenmerken	178
	Berekening prestatiekenmerken	178
8.5	Eisen aan prestatiekenmerken	179
8.6	Kwalitatieve methoden	184
	<i>LOD</i> 50 als aantoonbaarheidsgrens	184
	Spreiding	186
	Kenmerken van juistheid	187
8.7	Validatie en verificatie in de microbiologie	189
8.8	Validatie en verificatie van medische analysemethoden	190
	Prestatiekenmerken	190
	Evaluatie van de prestatie	192
8.9	Fysische meetmethoden	194
9	Proefopzetten voor methodeontwikkeling en robuustheidsonderzoek	197
9.1	Inleiding	197
9.2	Begrippen	198
9.3	Proefopzet met twee factoren	199
9.4	Proefopzet met drie of meer factoren	201
	Grotere proefopzetten	202
9.5	Het bepalen van de significantie van een effect	203
9.6	Fractionele factoriële proefopzetten	206
9.7	Toepassing in methodeontwikkeling en robuustheidsonderzoek	207
10	Meetonzekerheid	211
10.1	Inleiding	211
	Twee werkwijzen: bottom-up en top-down	213
10.2	Top-down bepaling van de meetonzekerheid	214
	Statistisch model	215
	Gebruik van interlab of intralab gegevens	216

10.3	Algemene bepalingwijze met interne laboratorium-gegevens	216
	Intralab reproduceerbaarheid	216
	Plaats van juistheid in de meetonzekerheid	218
	Het concept <i>RMS</i>	219
	Meetonzekerheid	220
10.4	Top-down meetonzekerheid voor chemische analyse-methodes	222
	Vormen van juistheid	222
	Weergave van meetonzekerheid: relatief of absoluut	223
	Onderdelen van meetonzekerheid en soorten monsters	224
	Toepassing terugvinding voor bepaling meetonzekerheid	225
	Bepaling meetonzekerheid volgens NEN 7779	226
	Intralab reproduceerbaarheid als uitgangspunt	230
	Niet vertegenwoordigde bronnen van onzekerheid	231
	Benadering van VITO voor meetonzekerheid	236
10.5	Meetonzekerheid voor medische analysemethodes	237
	Total error en meetonzekerheid	241
10.6	Meetonzekerheid in de microbiologie	243
	Technische meetonzekerheid	244
	Gecombineerde meetonzekerheid	246
	Rapportage en weergave van de meetonzekerheid	248
10.7	Meetonzekerheid op basis van interlaboratorium-onderzoek	249
10.8	Bottom-up methode voor de bepaling van meetonzekerheid	253
	Het statistisch model	253
	De uitvoering	253
10.9	Meetonzekerheid voor fysische methodes	259
11	Vergelijken van methoden	265
11.1	Inleiding	265
11.2	Methodenvergelijking met de T-toets	267
11.3	Methodenvergelijking met regressierekening	269
11.4	Methodenvergelijking op basis van de prestatiekenmerken	273
	Gelijkwaardigheid ingeval van externe eisen	274
	Gelijkwaardigheid ten opzichte van een referentiemethode	274
Tabellen		279
Register		299

In voorbeeld 2.3 zien we dat door een enkele overschrijffout de standaardafwijking meer dan 10 maal zo groot wordt. In analogie met de mediaan bestaan er ook andere maten voor de spreiding die minder gevoelig zijn voor afwijkende waarden. Wij zullen deze niet behandelen.

De variatiecoëfficiënt CV

De standaardafwijking is ook uit te drukken als het percentage van de gemiddelde waarde, de variatiecoëfficiënt (Engels: 'coefficient of variation') CV :

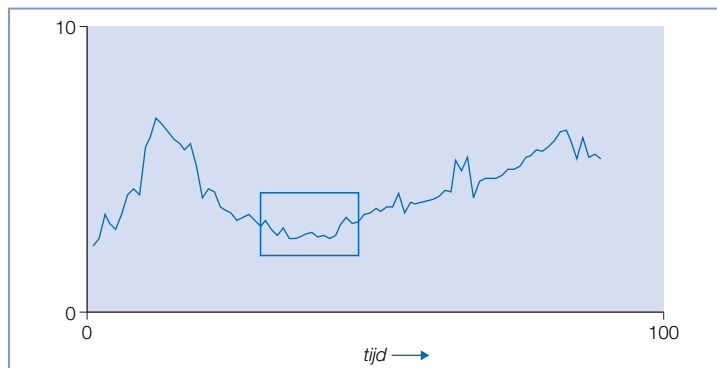
$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Soms wordt ook de term RSD (relatieve standaarddeviatie) gebruikt in plaats van CV .

Omdat zowel s als \bar{x} dezelfde eenheden hebben, is CV dimensieloos. We gebruiken CV wanneer de standaardafwijking proportioneel met de concentratie verandert. Bij het vergelijken van analyseresultaten van verschillende concentratie is dan namelijk CV constant, terwijl juist s verandert. Bij een tweemaal zo grote concentratie in het monster zal de spreiding ook tweemaal zo groot worden. In beide gevallen is de CV echter hetzelfde. Bij veel methoden in de praktijk (bijvoorbeeld chromatografie en spectrometrie) zien we bij benadering dat in het hoge gebied CV constant is, terwijl in het lage gebied juist s constant is (zie bijvoorbeeld afbeelding 10.4).

2.5 Onafhankelijke waarnemingen

Twee metingen zijn onafhankelijk van elkaar wanneer de waarde van de ene meting geen invloed heeft op de waarde van de andere meting. De metingen waarop de berekening van s gebaseerd is, moeten onafhankelijk zijn omdat anders systematische afwijkingen geïntroduceerd worden.



Afbeelding 2.3

Een langzaam in de tijd fluctuerend proces. Monsternamen heeft plaatsgevonden in een te kort tijdsbestek (aangegeven met de rechthoek), waardoor de waarnemingen niet onafhankelijk zijn. Hierdoor worden afwijkende waarden berekend voor gemiddelde waarde en standaardafwijking van het proces.

Neem bijvoorbeeld waarden van metingen die gedaan zijn aan een productieproces dat langzaam fluctueert. Het kan dan gebeuren dat we een aantal monsters verzamelen in een tijdsbestek waarin het proces steeds een lagere waarde heeft dan gemiddeld (zie afbeelding 2.3). De waarnemingen zijn dan niet onafhankelijk. Er wordt een waarde \bar{x} gevonden die kleiner is dan de ware waarde. De verschillen $(x_i - \bar{x})$ zijn dan te klein, zodat we een waarde s vinden die kleiner is dan de ware standaardafwijking. Deze afwijking kunnen we niet corrigeren door meer monsters te nemen in hetzelfde tijdsbestek. De waarnemingen moeten onafhankelijk gemaakt worden door de monsters over een grotere tijdsspanne te nemen.

Voorbeeld 2.4 Afhankelijke Na bepalingen

Van een controleserum is honderd maal het Na gehalte bepaald met behulp van een AAS methode. Dit is gebeurd op vijf opeenvolgende dagen in batches van vijf stuks waarvan er vier per dag zijn uitgevoerd. De gemiddelde waarden en varianties zijn per batch en per dag opgenomen in de twee tabellen hieronder.

A) Gemiddelde waarden

		dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
batch gemid- delde	batch 1	142,34	141,78	142,46	142,20	142,06
	batch 2	142,78	143,02	142,84	142,16	143,04
	batch 3	143,12	143,26	143,36	143,52	143,48
	batch 4	143,26	143,72	143,03	143,76	143,86
daggemiddelde		142,88	142,95	142,92	142,91	143,11

B) Varianties

		dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
batch- waarde variantie	batch 1	0,41	0,08	0,82	0,24	0,19
	batch 2	1,42	0,24	0,11	0,37	0,40
	batch 3	0,61	0,10	0,55	0,08	0,79
	batch 4	0,40	0,42	0,66	0,20	0,65
dagwaarde variantie		0,73	0,72	0,62	0,75	0,91

In het bovenste deel van beide tabellen staan de gemiddelde waarde en variantie per batch, dus telkens berekend uit vijf analyseresultaten. In de onderste rij van beide tabellen staan de dagwaarden aangegeven, d.w.z. berekend uit twintig analyseresultaten.

Het valt meteen op dat de verschillen tussen de batchwaarden van de variantie (zij liggen tussen 0,08 en 1,42) veel groter zijn dan van de dagwaarden (tussen 0,62 en 0,91).

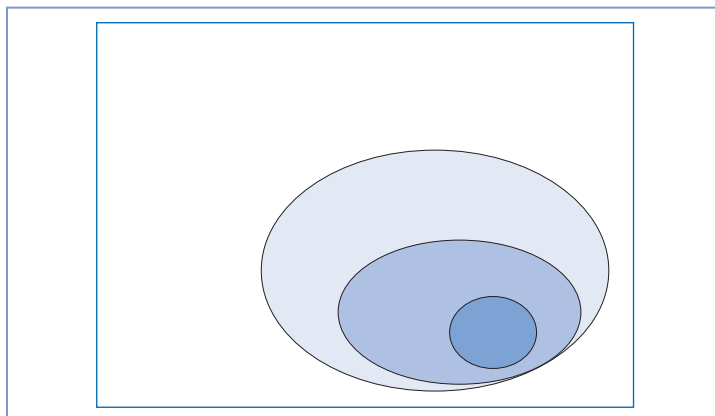
lossen van een partij ertsconcentraat met een lopende band wordt met een zekere frequentie een hoeveelheid materiaal van de band genomen (greep). Alle grepen worden samengevoegd en goed gemengd. Werken met een samengesteld monster levert alleen de gemiddelde concentratie over de hele partij en geeft geen informatie over de verdeling van de component. Om deze informatie te krijgen moet men meerdere random of systematische monsters van de partij analyseren.

Oordeelkundig bemonsteren ('authoritative/judgemental sampling')

Oordeelkundig bemonsteren is een afwijkende vorm van bemonsteren omdat de plaatsen van monsternamen gekozen worden naar het oordeel van een deskundige. Het is dus een niet-statistische werkwijze. Wanneer deze methode gebruikt wordt om de 'worst case' of de 'best case' op te sporen, wordt ook wel gesproken van 'biased sampling'.

6.4 Bepalen van het aantal benodigde monsters

In afbeelding 6.2 is het bovenaanzicht van een object weergegeven met het concentratieprofiel van een te onderzoeken component, bijvoorbeeld de concentratie Pb van een verontreinigd terrein. We kunnen ons net zo goed voorstellen dat het een partij bulkmateriaal is zoals ertsconcentraat of polymeerkorrels (voor het gemak is de derde dimensie, de hoogte, niet weergegeven).



Afbeelding 6.2

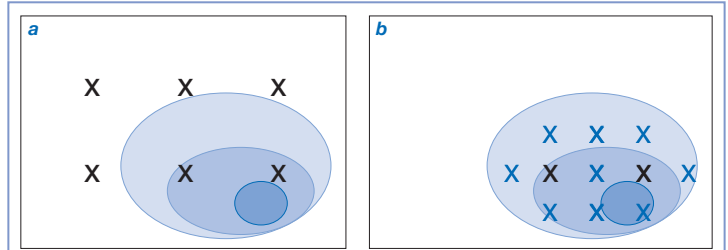
Een te bemonsteren object met daarin aangegeven het concentratieprofiel van een te onderzoeken component, bijvoorbeeld een met Pb verontreinigd terrein.

Beschrijven van een object

Wanneer we afbeelding 6.2 bemonsteren met als doel een beschrijving te geven van de verdeling van de concentratie, zal bij het ontbreken van voorkennis een enkel monster niet voldoende zijn.

Daar kunnen immers geen verdelingsgegevens uit worden afgeleid. Men zal meerdere monsters moeten nemen. Over het algemeen gebeurt dit op een systematische wijze, namelijk monsters op vaste af-

stand van elkaar. Random monsters zijn niet geschikt. Het aantal te nemen monsters hangt af van de mate van gedetailleerdheid die nodig is voor de beschrijving. Om kosten te besparen kan men beginnen met een ruw profiel (zie afbeelding 6.3a), waarna twijfelachtige gebieden verder worden onderzocht met een gedetailleerder profiel (afbeelding 6-3b).



Afbeelding 6.3

Het concentratieprofiel van afbeelding 6.2 met daarin aangegeven de bemonsteringsplaatsen. a) Het in ruwe profiel van het hele terrein dat in het begin is geanalyseerd (aangegeven met X). b) Het verfijnde profiel van het twijfelachtige gebied met de verhoogde concentratie (aangegeven met X).

Ervaring speelt in het bemonsteringsproces een belangrijke rol. Op basis hiervan herkent men twijfelachtige gebieden die dan nauwkeuriger – d.w.z. dichter – bemonsterd worden. Doordat de andere gebieden dan minder dicht bemonsterd hoeven te worden, kunnen kosten bespaard worden. Oordeelkundig bemonsteren kan een alternatief zijn om het aantal benodigde monsters te beperken.

Bepalen van het gehalte van een object

Als we in afbeelding 6.2 op één plaats een monster nemen en dit analyseren, hebben we een grote kans op een lage concentratie. Maar we hebben ook een (kleinere) kans op een heel hoge waarde. Eén monster is dus niet voldoende om het gehalte met voldoende nauwkeurigheid te bepalen. We moeten dus ook in dit geval meerdere monsters nemen. De vraag nu is hoe we dit aantal monsters kunnen bepalen. Algemeen geldt dat, wanneer meerdere (n) onafhankelijke monsters worden genomen en geanalyseerd, de onzekerheid in het eindresultaat met een factor \sqrt{n} afneemt:

$$s_{\text{tot}}^2 = \frac{s_{\text{an}}^2 + s_{\text{m}}^2}{n} \quad (6.2)$$

De analysespreiding s_{an} is gemakkelijk te bepalen. Als we de gewenste zekerheid weten kunnen we n alleen bepalen als de spreiding als gevolg van de monsternamen s_{m} bekend is. Als de gewenste nauwkeurigheid nog eens afhangt van het gevonden niveau – wat het geval is als gekeurd wordt tegen een limietwaarde – hebben we helemaal een kip-ei situatie: je hebt het gemiddelde en de spreiding nodig om te bepalen hoeveel monsters nodig zijn, maar deze zijn niet te bepalen zonder monsters.

Tabel III a)

Waarden van de F -verdeling – dubbelzijdig. $\alpha = 0,05$; ν_1 en ν_2 zijn de aantallen vrijheidsgraden van de grootste resp. kleinste variantie.

<i>Dubbelzijdig</i>											
ν_1	ν_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	647,79	38,51	17,44	12,22	10,01	8,81	8,07	7,57	7,21	6,94	
2	799,48	39,00	16,04	10,65	8,43	7,26	6,54	6,06	5,71	5,46	
3	864,15	39,17	15,44	9,98	7,76	6,60	5,89	5,42	5,08	4,83	
4	899,60	39,25	15,10	9,60	7,39	6,23	5,52	5,05	4,72	4,47	
5	921,83	39,30	14,88	9,36	7,15	5,99	5,29	4,82	4,48	4,24	
6	937,11	39,33	14,73	9,20	6,98	5,82	5,12	4,65	4,32	4,07	
7	948,20	39,36	14,62	9,07	6,85	5,70	4,99	4,53	4,20	3,95	
8	956,64	39,37	14,54	8,98	6,76	5,60	4,90	4,43	4,10	3,85	
9	963,28	39,39	14,47	8,90	6,68	5,52	4,82	4,36	4,03	3,78	
10	968,63	39,40	14,42	8,84	6,62	5,46	4,76	4,30	3,96	3,72	
11	973,03	39,41	14,37	8,79	6,57	5,41	4,71	4,24	3,91	3,66	
12	976,72	39,41	14,34	8,75	6,52	5,37	4,67	4,20	3,87	3,62	
13	979,84	39,42	14,30	8,72	6,49	5,33	4,63	4,16	3,83	3,58	
14	982,55	39,43	14,28	8,68	6,46	5,30	4,60	4,13	3,80	3,55	
15	984,87	39,43	14,25	8,66	6,43	5,27	4,57	4,10	3,77	3,52	
16	986,91	39,44	14,23	8,63	6,40	5,24	4,54	4,08	3,74	3,50	
17	988,72	39,44	14,21	8,61	6,38	5,22	4,52	4,05	3,72	3,47	
18	990,35	39,44	14,20	8,59	6,36	5,20	4,50	4,03	3,70	3,45	
19	991,80	39,45	14,18	8,58	6,34	5,18	4,48	4,02	3,68	3,44	
20	993,08	39,45	14,17	8,56	6,33	5,17	4,47	4,00	3,67	3,42	
21	994,30	39,45	14,16	8,55	6,31	5,15	4,45	3,98	3,65	3,40	
22	995,35	39,45	14,14	8,53	6,30	5,14	4,44	3,97	3,64	3,39	
23	996,34	39,45	14,13	8,52	6,29	5,13	4,43	3,96	3,63	3,38	
24	997,27	39,46	14,12	8,51	6,28	5,12	4,41	3,95	3,61	3,37	
25	998,09	39,46	14,12	8,50	6,27	5,11	4,40	3,94	3,60	3,35	
26	998,84	39,46	14,11	8,49	6,26	5,10	4,39	3,93	3,59	3,34	
27	999,54	39,46	14,10	8,48	6,25	5,09	4,39	3,92	3,58	3,34	
28	1000,2	39,46	14,09	8,48	6,24	5,08	4,38	3,91	3,58	3,33	
29	1000,8	39,46	14,09	8,47	6,23	5,07	4,37	3,90	3,57	3,32	
30	1001,4	39,46	14,08	8,46	6,23	5,07	4,36	3,89	3,56	3,31	
35	1003,8	39,47	14,06	8,43	6,20	5,04	4,33	3,86	3,53	3,28	
40	1005,6	39,47	14,04	8,41	6,18	5,01	4,31	3,84	3,51	3,26	
45	1007,0	39,48	14,02	8,39	6,16	4,99	4,29	3,82	3,49	3,24	
50	1008,1	39,48	14,01	8,38	6,14	4,98	4,28	3,81	3,47	3,22	
60	1009,8	39,48	13,99	8,36	6,12	4,96	4,25	3,78	3,45	3,20	
70	1011,0	39,48	13,98	8,35	6,11	4,94	4,24	3,77	3,43	3,18	
80	1011,9	39,49	13,97	8,33	6,10	4,93	4,23	3,76	3,42	3,17	
90	1012,6	39,49	13,96	8,33	6,09	4,92	4,22	3,75	3,41	3,16	
100	1013,2	39,49	13,96	8,32	6,08	4,92	4,21	3,74	3,40	3,15	
∞	1018,3	39,50	13,90	8,26	6,02	4,85	4,14	3,67	3,33	3,08	

Tabel III a) vervolg

Waarden van de F -verdeling – dubbelzijdig. $\alpha = 0,05$; ν_1 en ν_2 zijn de aantallen vrijheidsgraden van de grootste resp. kleinste variantie.

<i>Dubbelzijdig</i>											
ν_1	ν_2	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	6,72	6,55	6,41	6,30	6,20	6,12	6,04	5,98	5,92	5,87	
2	5,26	5,10	4,97	4,86	4,77	4,69	4,62	4,56	4,51	4,46	
3	4,63	4,47	4,35	4,24	4,15	4,08	4,01	3,95	3,90	3,86	
4	4,28	4,12	4,00	3,89	3,80	3,73	3,66	3,61	3,56	3,51	
5	4,04	3,89	3,77	3,66	3,58	3,50	3,44	3,38	3,33	3,29	
6	3,88	3,73	3,60	3,50	3,41	3,34	3,28	3,22	3,17	3,13	
7	3,76	3,61	3,48	3,38	3,29	3,22	3,16	3,10	3,05	3,01	
8	3,66	3,51	3,39	3,29	3,20	3,12	3,06	3,01	2,96	2,91	
9	3,59	3,44	3,31	3,21	3,12	3,05	2,98	2,93	2,88	2,84	
10	3,53	3,37	3,25	3,15	3,06	2,99	2,92	2,87	2,82	2,77	
11	3,47	3,32	3,20	3,09	3,01	2,93	2,87	2,81	2,76	2,72	
12	3,43	3,28	3,15	3,05	2,96	2,89	2,82	2,77	2,72	2,68	
13	3,39	3,24	3,12	3,01	2,92	2,85	2,79	2,73	2,68	2,64	
14	3,36	3,21	3,08	2,98	2,89	2,82	2,75	2,70	2,65	2,60	
15	3,33	3,18	3,05	2,95	2,86	2,79	2,72	2,67	2,62	2,57	
16	3,30	3,15	3,03	2,92	2,84	2,76	2,70	2,64	2,59	2,55	
17	3,28	3,13	3,00	2,90	2,81	2,74	2,67	2,62	2,57	2,52	
18	3,26	3,11	2,98	2,88	2,79	2,72	2,65	2,60	2,55	2,50	
19	3,24	3,09	2,96	2,86	2,77	2,70	2,63	2,58	2,53	2,48	
20	3,23	3,07	2,95	2,84	2,76	2,68	2,62	2,56	2,51	2,46	
21	3,21	3,06	2,93	2,83	2,74	2,67	2,60	2,54	2,49	2,45	
22	3,20	3,04	2,92	2,81	2,73	2,65	2,59	2,53	2,48	2,43	
23	3,18	3,03	2,91	2,80	2,71	2,64	2,57	2,52	2,46	2,42	
24	3,17	3,02	2,89	2,79	2,70	2,63	2,56	2,50	2,45	2,41	
25	3,16	3,01	2,88	2,78	2,69	2,61	2,55	2,49	2,44	2,40	
26	3,15	3,00	2,87	2,77	2,68	2,60	2,54	2,48	2,43	2,39	
27	3,14	2,99	2,86	2,76	2,67	2,59	2,53	2,47	2,42	2,38	
28	3,13	2,98	2,85	2,75	2,66	2,58	2,52	2,46	2,41	2,37	
29	3,13	2,97	2,85	2,74	2,65	2,58	2,51	2,45	2,40	2,36	
30	3,12	2,96	2,84	2,73	2,64	2,57	2,50	2,44	2,39	2,35	
35	3,09	2,93	2,80	2,70	2,61	2,53	2,47	2,41	2,36	2,31	
40	3,06	2,91	2,78	2,67	2,59	2,51	2,44	2,38	2,33	2,29	
45	3,04	2,89	2,76	2,65	2,56	2,49	2,42	2,36	2,31	2,27	
50	3,03	2,87	2,74	2,64	2,55	2,47	2,41	2,35	2,30	2,25	
60	3,00	2,85	2,72	2,61	2,52	2,45	2,38	2,32	2,27	2,22	
70	2,99	2,83	2,70	2,60	2,51	2,43	2,36	2,30	2,25	2,20	
80	2,97	2,82	2,69	2,58	2,49	2,42	2,35	2,29	2,24	2,19	
90	2,96	2,81	2,68	2,57	2,48	2,40	2,34	2,28	2,23	2,18	
100	2,96	2,80	2,67	2,56	2,47	2,40	2,33	2,27	2,22	2,17	
∞	2,88	2,72	2,60	2,49	2,40	2,32	2,25	2,19	2,13	2,09	