

Op het laboratorium voor grondonderzoek verbonden aan het 'Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt onder glas' te Naaldwijk worden jaarlijks circa 30.000 grondmonsters onderzocht. Deze monsters worden voornamelijk ingezonden door kwekers uit de glastuinbouw. Aan de hand van de chemische analyse wordt door het Proefstation aan de kwekers een bemestingsadvies verstrekt.

Afhankelijk van het advies dat de kweker wenst wordt bij het inzenden van de monsters een keuze gedaan uit twaalf verschillende bepalingen, dat is twaalf verschillende kenmerken. Gemiddeld worden per monster ongeveer acht bepalingen aangevraagd. De monsters waarin dezelfde bepalingen moeten worden gedaan, worden samengebracht in groepen van 25 stuks (series)

De bepalingen worden in tweevoud verricht. De tweede analyse vindt steeds plaats op de werkdag volgend op die, waarop de eerste analyse is uitgevoerd. Deze tweede analyse wordt door een andere laborant en zo mogelijk met behulp van andere apparatuur verricht.

Enkele jaren geleden hebben wij een controlesysteem uitgewerkt, waardoor het mogelijk werd een verantwoorde norm te stellen voor het toelaatbare verschil tussen de uitkomsten van de duplo's en controle uit te oefenen op de stabiliteit van het niveau van de bepalingen. In het onderstaande zal iets worden verteld over de methodiek en de resultaten.

De beoordeling of de duplowaarden voldoende met elkaar overeenstemmen, werd voorheen uitgevoerd door de afdeling waar het bemestingsadvies wordt samengesteld. Een vaste norm voor het toelaatbaar verschil tussen de duplowaarden was niet aanwezig. Als op grond van tuinbouwkundige overwegingen het verschil tussen de twee waarden te groot werd geacht, kreeg het laboratorium

opdracht het monster nog een keer te onderzoeken. De beoordeling was dus afhankelijk van het inzicht en de stemming van de aan de tuinbouwkundige afdeling verbonden personen, wat soms tot merkwaardige resultaten leidde.

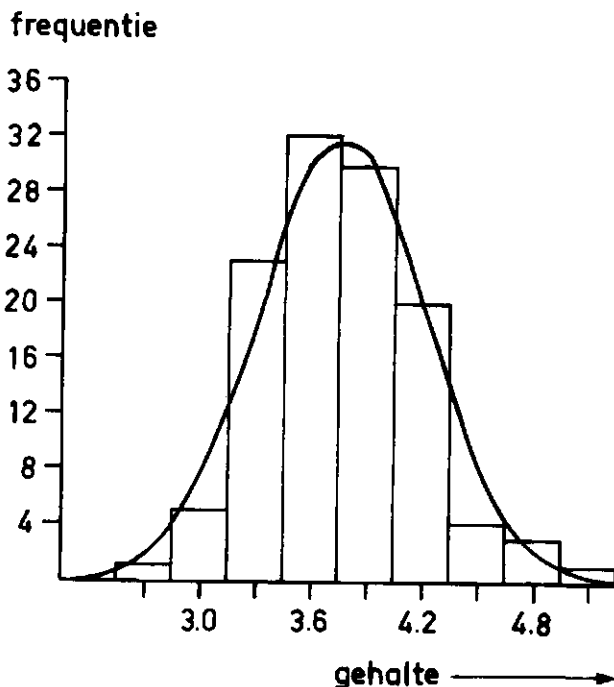
Om een indruk te verkrijgen van de stabiliteit van de bepalingen werd bij elke serie (25 monsters) een standaardmonster onderzocht. Dit monster werd aan het einde van de serie geplaatst en om te voorkomen dat de laboranten met het niveau van de te bepalen grootheden (analysecijfers) bekend zouden worden, werden ongeveer tien van deze monsters - met uiteenlopende analysecijfers - in omloop gehouden.

De uitkomsten van de standaardmonsters werden genoteerd, waarbij de sterk afwijkende waarden werden onderstreept. De aantekeningen werden daarna in het archief bewaard, zodat de niveau-controle weinig effectief was.

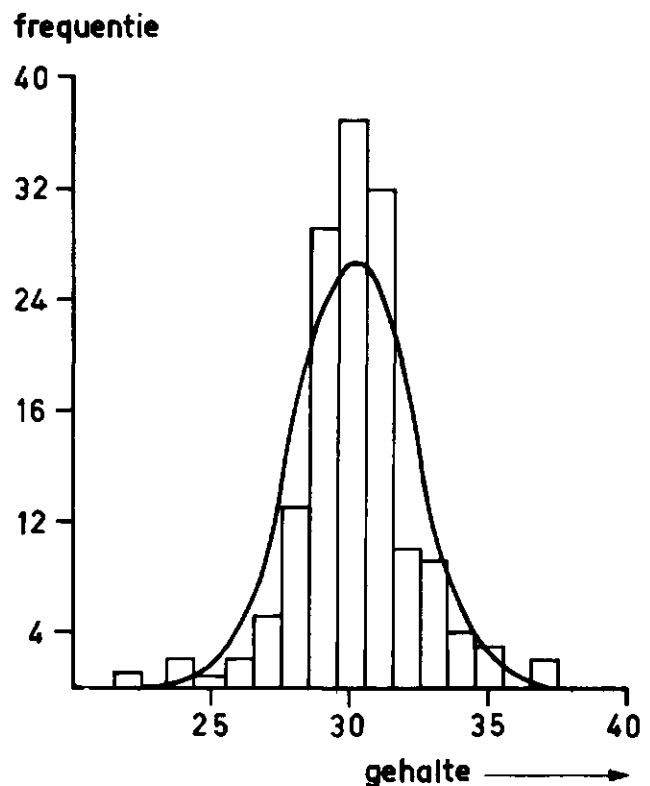
Karakterisering cijfermateriaal

Voor het ontwikkelen van een verantwoord controlesysteem moeten de frequentieverdeling en de standaardafwijking van het cijfermateriaal bekend zijn.

Frequentieverdeling. Onderzoek naar de frequentieverdeling was mogelijk, daar het cijfermateriaal van de standaardmonsters beschikbaar was. Doorgaans werd een goede aansluiting bij de normale kansverdeling verkregen (figuur 1). Dit was echter niet altijd het geval. In sommige gevallen werd een te hoge frequentie in de klassen rond het gemiddelde gevonden (figuur 2). Als oorzaken voor deze afwijking kunnen worden genoemd: een verschil in



Figuur 1 De frequentieverdeling van de uitkomsten van de fosfaatbepaling in een standaardmonster. De overeenstemming met de aangepaste normale verdeling is goed



Figuur 2 De frequentieverdeling van de uitkomsten van de stikstofbepaling in een standaardmonster. De frequentie rond het gemiddelde is te hoog

nauwkeurigheid tussen de laboranten en het bekend worden van de analysecijfers van het standaardmonster. Als het cijfermateriaal van laboranten die met een verschillende nauwkeurigheid werken in één frequentieverdeling wordt ondergebracht, worden groepen uitkomsten met gelijk gemiddelde, maar met verschillende standaardafwijkingen samengevoegd. Dit heeft tot gevolg dat in de klassen rond het gemiddelde een te hoge frequentie wordt verkregen.

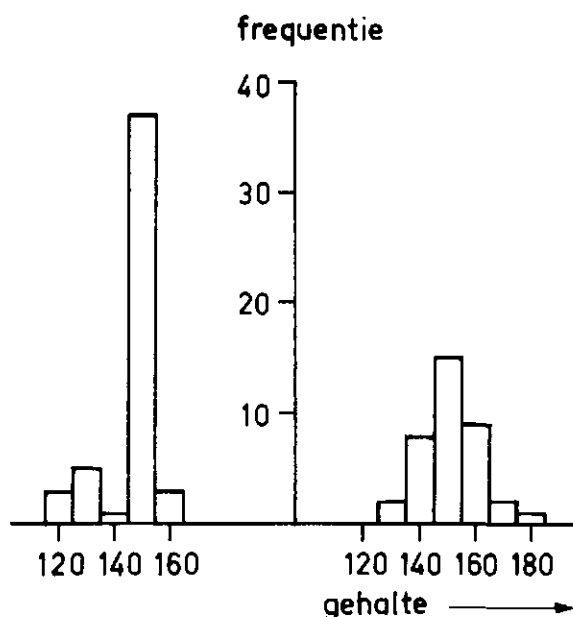
Het bekend worden van de analysecijfers van de standaardmonsters werd vooral in de hand gewerkt door de vaste plaats hiervan aan het einde van de series. Een frappant voorbeeld is weergegeven in figuur 3. Bij de linker frequentieverdeling was het standaardmonster aan het einde van de series geplaatst. Het vrij hoge kaligehalte was spoedig bekend en de aflezingen werden naar deze waarde afgerond. Na invoering van het controlesysteem, waarbij de plaats van het standaardmonster volgens toeval wordt bepaald, werd een goede aansluiting bij de normale verdeling gevonden, zoals blijkt uit de rechter frequentieverdeling in figuur 3.

Soms werden ook scheve verdelingen gevonden. Vrijwel altijd kon de oorzaak van de scheefheid worden herleid tot niveauverschuivingen, welke een gevolg kunnen zijn van gebreken aan de apparatuur, de werkwijze van de laboranten, enz. Als de bepalingen op het laboratorium voldoende werden beheerst, was de frequentieverdeling van de uitkomsten normaal of bij benadering normaal.

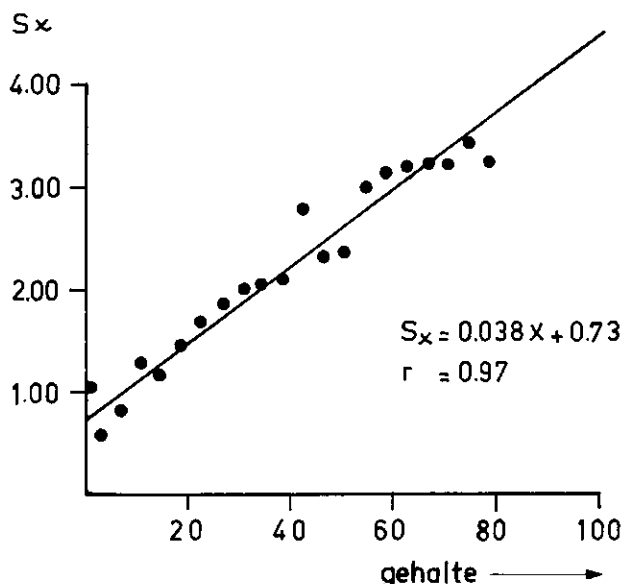
Standaardafwijking. De standaardafwijking werd berekend uit de duplo-uitkomsten van de bepalingen in de door de kwekers ingezonden monsters en wel met behulp van de formule:

$$s = \sqrt{\sum d^2 / 2N}$$

waarin d is het verschil tussen de duplowaarden en N het aantal monsters dat voor de berekening is gebruikt.



Figuur 3 De frequentieverdeling van de uitkomsten van de kalibepaling in een standaardmonster. Links toen de plaats van het standaardmonster bekend was en rechts toen dit niet het geval was



Figuur 4 Het verband tussen gehalte en de standaardafwijking bij de gloeirrestbepaling

De formule mocht worden toegepast, daar onafhankelijkheid van de duplowaarden mocht worden verondersteld. Bij het berekenen van de standaardafwijking moest in aanmerking worden genomen dat deze grootte afhankelijk zou kunnen zijn van het gehalte. Het cijfermateriaal werd daarom eerst in klassen ingedeeld en daarna werd per klasse de standaardafwijking berekend.

Met uitzondering van de pH-bepaling is voor alle bepalingen een lineair verband gevonden tussen de standaardafwijking en het gehalte. Bij de pH-bepaling bleek de standaardafwijking onafhankelijk te zijn van de pH-waarde. Dit afwijkende gedrag laat zich goed verklaren: de pH-bepaling is de enige bepaling, waarmede geen gehalte, maar de negatieve logaritme van een gehalte wordt vastgesteld. In figuur 4 is een voorbeeld gegeven van het lineaire verband tussen een gehalte en de standaardafwijking. In een algemene formule kan dit verband worden weergegeven met de formule:

$$s_x = ax + b,$$

waarin x het gehalte en s_x de standaardafwijking bij dit gehalte is.

Controle duplo's

Aan de hand van de in de vorige paragraaf omschreven karakterisering kan een verantwoorde uitspraak worden gedaan over het al dan niet voldoende overeenstemmen van de duplo-uitkomsten die bij het onderzoek van de door de kwekers ingezonden monsters worden verkregen. Het verschil tussen de duplowaarden (d) is normaal verdeeld en heeft een verwachtingswaarde $E(d) = 0$ en een standaardafwijking $\sigma_d = \sigma_x \sqrt{2}$. Wanneer voor een standaard-normaal verdeelde grootte (dit wil zeggen met een verwachtingswaarde nul en standaardafwijking één) u_k een afwijking van de verwachtingswaarde nul is met een tweezijdige overschrijdingskans $k\%$, dan ligt het verschil d tussen de grenswaarden

$$0 \pm u_k \sigma_d$$

of anders

$$|d| \leq u_k \sigma_x \sqrt{2}$$

behoudens een kans $k\%$. Indien k klein wordt gekozen kunnen op deze wijze grenswaarden voor toelaatbare verschillen d worden berekend.

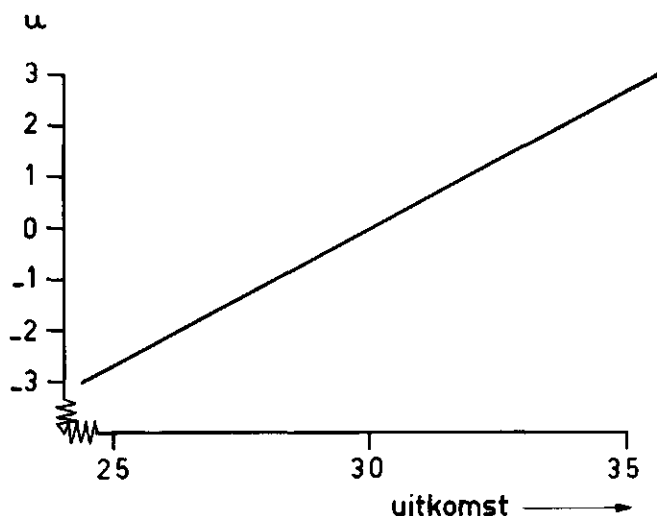
De beoordeling of de duplowaarden al dan niet voldoende overeenstemmen, kan worden uitgevoerd met behulp van een grafiek of tabel waarin het verband tussen het gehalte en het toelaatbare verschil is vastgelegd. Eventueel kunnen verschillende overschrijdingskansen worden gehanteerd. Op het Proefstation wordt afhankelijk van het doel waarvoor het grondonderzoek wordt verricht, meestal $k = 5\%$ of $k = 0.1\%$ genomen, ongeveer overeenkomend met de bekende 2σ en 3σ grenzen.

Standaardmonsters

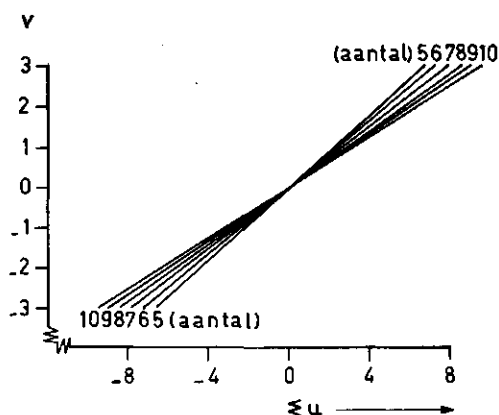
Bovenomschreven controle is alleen verantwoord als de standaardafwijking niet verandert. Voorts moet de stabiliteit van het niveau van de bepalingen worden nagegaan, hetgeen alleen goed mogelijk is door standaardmonsters of -oplossingen. Zoals reeds is opgemerkt wordt op het Proefstation voor de controle op het niveau en de standaardafwijking van standaardmonsters gebruik gemaakt; om te voorkomen dat de te bepalen grootte bekend wordt, worden verschillende van deze monsters in omloop gehouden, die volgens toeval tussen de door de kwekers ingezonden monsters worden geplaatst.

Niveau. Iedere dag komen 5-10 uitkomsten van standaardmonsters beschikbaar. Elk van deze monsters heeft een eigen gemiddelde en standaardafwijking.

De waarnemingen zijn dus afkomstig uit verschillende normale verdelingen. De uitkomsten worden daarom getransformeerd tot de standaard-normaal verdeelde grootte u . Deze transformatie is eenvoudig uit te voeren (zie figuur 5). Per dag wordt het gemiddelde berekend, waarvan de verwachtingswaarde $E(\bar{u}) = \mu = 0$ en de spreiding $\sigma_u^2 = 1/n$, waarbij n het aantal waarnemingsuitkomsten per dag voorstelt. Het aantal standaardmonsters dat per dag wordt onderzocht is niet constant, dus σ_u^2 ook niet. Voor een goede vergelijking van dag tot dag wordt \bar{u} eveneens tot de standaard-normale verdeling



Figuur 5 Grafiek voor het transformeren van de uitkomsten van de gloeirestbepaling van een standaardmonster



Figuur 6 Transformatie van \bar{u} naar de standaard-normale verdeling. In plaats van \bar{u} wordt Σu gebruikt; $\Sigma u = n \cdot \bar{u}$.

getransformeerd (figuur 6). De uitkomst van deze transformatie zal v worden genoemd. De grenswaarden van v liggen bij een overschrijdingskans van $k\%$ bij

$$0 \pm u_k = \pm u_k.$$

Standaardafwijking. Door berekening van de variantie van de getransformeerde uitkomsten van de standaardmonsters kan worden nagegaan of de standaardafwijking constant blijft. De verwachtingswaarde van deze variantie $E(s^2) = \sigma^2 = 1$. De variantie is bij het aantal waarnemingen n waaruit deze per dag wordt berekend - vijf tot tien - niet normaal verdeeld, maar volgt een χ^2 -verdeling. Per definitie is $\chi^2 = (n-1)s^2/\sigma^2$, waarin de rechter term is te vereenvoudigen tot $\Sigma(u-\bar{u})^2/\sigma^2$ en daar $\sigma^2 = 1$, volgt $\chi^2 = \Sigma(u-\bar{u})^2$. Indien zich in het niveau geen verstoringen voordoen, kan \bar{u} beschouwd worden als een schatting van $\mu = 0$; zodat kan worden gesteld:

$$\chi^2 = \Sigma u^2.$$

waarbij het aantal vrijheidsgraden $\varphi = n - 1$ is.

Bij verstoringen in het niveau moet op deze kwadraatsom een correctie worden toegepast.

χ^2 kan worden getransformeerd naar de standaard-normale verdeling volgens Wilson-Hilferty [1]:

$$v = 3 \sqrt{\varphi/2} (\sqrt{\chi^2/\varphi} + 2/9\varphi - 1)$$

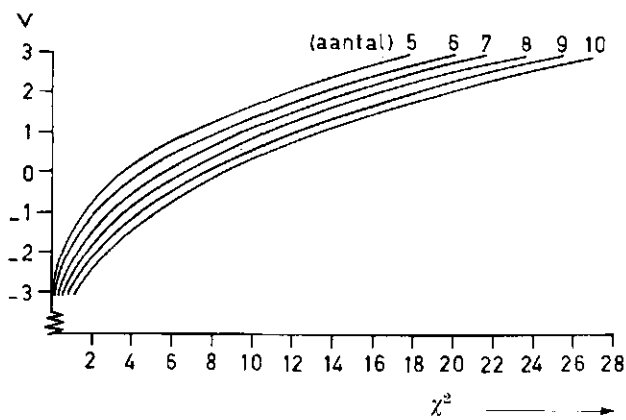
waarin v de standaard-normaal verdeelde grootte is en φ het aantal vrijheidsgraden; $\varphi = n - 1$.

De transformatie is grafisch eenvoudig uit te voeren met behulp van een grafiek waarin het verband tussen χ^2 en v is weergegeven (figuur 7). De grenzen worden op dezelfde wijze berekend als bij de niveau-controle.

De berekeningen die nodig zijn voor de controle aan de hand van de standaardmonsters kunnen in een eenvoudige tabel - zoals in figuur 8 - worden samengevat. De waarden van v - zowel voor het niveau als voor de standaardafwijking - worden in een maandoverzicht weergegeven (figuur 9).

Foutenbronnen

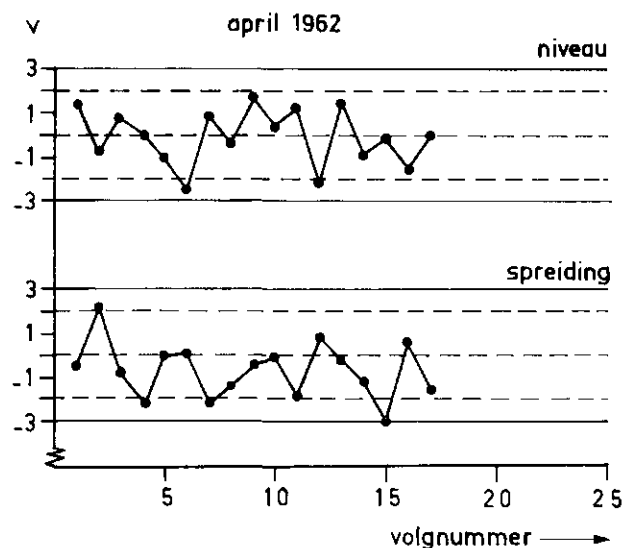
Bij verwerking van de uitkomsten van de standaardmonsters op bovenomschreven wijze worden de afwijkingen



Figuur 7 Transformatie van χ^2 naar de standaard-normale verdeling volgens Wilson-Hilferty

standaard-monster	uitkomst	+	-	u	u^2
5	8.8			1.5	2.25
5	10.2	0.2			0.04
5	10.2	0.2			0.04
5	11.7	2.0			4.00
5	10.0	0.0			0.00
5	10.9	1.0			1.00
8	2.4			1.4	1.96
8	2.9			0.2	0.04
datum: 10/4-1962		3.4		3.1	
aantal: 8		$\Sigma u = + 0.3$			$\Sigma u^2 = 9.33$
bepaling: fosfor		$v = + 0.1$			$v = + 0.8$

Figuur 8 Rekenschema voor de verwerking van de uitkomsten van de standaardmonsters



Figuur 9 Maandoverzicht van de controle op het niveau en de standaardafwijking (spreiding) bij de gloeirest-bepaling door middel van de standaardmonsters

op het laboratorium wel aangetoond, maar gewoonlijk kan de oorzaak van de storing niet direct worden vastgesteld. Vaak is nader onderzoek nodig, daar de storingen diverse oorzaken kunnen hebben. Foutenbronnen kunnen bijvoorbeeld gelegen zijn in de apparatuur, de handelingen van de laboranten en in de reagentia.

Een nadere verwerking der uitkomsten van de standaardmonsters kan soms belangrijke informatie verschaffen over de oorzaak van de afwijkingen. Door de uitkomsten van de periode waarin de storing zich voordoet voor bijvoorbeeld elke laborant of elk apparaat samen te voegen, en per groep het gemiddelde en de variantie te berekenen, kan de foutenbron vaak worden opgespoord. Toetsing van de per groep verkregen uitkomsten van de berekening van het gemiddelde en de variantie kon het eenvoudigst plaats vinden met de u -toets, resp. de F -toets. Toen bijvoorbeeld de keukenzoutbepaling in een bepaalde periode afweek, werden de uitkomsten van de standaardmonsters per laborant uitgesplitst.

In tabel 1 zijn de voor elke laborant verkregen resultaten opgenomen: de storing in niveau werd voornamelijk door laborant B veroorzaakt.

Tabel 1 Verwerking van de uitkomsten van de keukenzoutbepaling naar laborant, in een periode dat een storing optrad

Kenmerk	Totaal	Laborant A	Laborant B	Laborant C
aantal	165	67	61	37
\bar{u}	-0.19	0.00	-0.46	-0.07
s^2	1.06	0.94	1.10	1.22

In tabel 2 is een overzicht gegeven van de kalibepaling in een periode dat deze bepaling onnauwkeurig was. De te hoge variantie werd door één laborant veroorzaakt.

Tabel 2 Verwerking van de uitkomsten van de kalibepaling naar laborant, in een periode dat deze bepaling onnauwkeurig was

Kenmerk	Totaal	Laborant D	Laborant E
aantal	158	85	73
\bar{u}	0.09	+0.06	+0.13
s^2	1.33	1.06	1.73

Dikwijls konden afwijkingen van de bepalingen - evenals in bovenstaande voorbeelden - worden herleid tot onjuiste handelingen of onnauwkeurigheden van de laboranten. Een goede instructie en intensief inzicht is daarom belangrijk.

Literatuurverwijzing

- [1] Wilson, E. B. en Hilferty, M. M.: 'The Distribution of Chi-square', National Academy of Science, Proceedings 24 (1932), p. 428-440.