

## TOEGEPASTE STATISTIEK IN HET WATERBEHEER (3)

# Grenzen aan de detectie?

Microverontreinigingen dragen hun naam omdat ze in lage concentraties in het milieu voorkomen maar niettemin door hun giftigheid relevant zijn. Door die lage concentraties wordt veel gevraagd van de chemisch analist. Ondanks de ontwikkeling van geavanceerde technieken komen veel waarnemingen kleiner dan de detectiegrens voor. Dat is lastig als je gemiddelden of ander kengetallen wilt berekenen. Hoe ontstaat nu een detectiegrens en hoe kun je hem zo definiëren dat de rapporteur van gemiddelden en trends maximaal profijt heeft van de meetinformatie?

Natuurlijk kun je de 'kleiner dan' waarden negeren en de resterende dataset gebruiken. Maar je kunt bij een berekening ook kiezen voor het vervangen van 'kleiner dan' door nul, de detectiegrens zelf of de halve detectiegrens (de laatste is algemeen geaccepteerd, ook internationaal). Een andere mogelijkheid is het substitueren van de detectiegrens maal (1 - de fractie 'kleiner dan'), zoals gebruikelijk bij Wvo-metingen. Door deze keuzen is het testen van hypothesen onnauwkeurig. Ook worden verschillen gevonden in kengetallen en trends.

De detectiegrens is afhankelijk van de meetmethode en wordt bepaald door de ruis in het achtergrondsignaal van meetapparatuur en de voorbehandeling. Een blanco analyse geeft een beeld van die ruis. De detectiegrens (DG) is het laagste niveau waarin een stof betrouwbaar kan worden aangetoond met een goed gedefinieerd meetvoorschrift. Daarvoor is het nodig dat in het meetvoorschrift een besligns (BG)

voorkomt die bepaalt of de stof gedetecteerd is. Dus is de meting (concentratie)  $\geq$  BG dan is de stof aanwezig. Nu kan, om vast te stellen of een meetsignaal achtergrondruis is dan wel de te meten stof, gebruik gemaakt worden van een statistische toets. Een dergelijke toets werkt als volgt:

Eerst wordt een toetsbare hypothese opgesteld: 'de nulhypothese ( $H_0$ ) en een alternatieve hypothese ( $H_A$ )' in ons geval:  $H_0$ : de meetwaarde behoort tot de achtergrondruis.  $H_A$ : de meetwaarde wijkt duidelijk af van de achtergrondruis.

Na het vaststellen van een toetsgrootheid wordt er een criterium (de besligns) aangenomen waarmee de twee hypothesen kunnen worden onderscheiden. Hierbij hebben we te maken met twee soorten fouten (in feite foutieve beslissingen): fout van de eerste soort (' $\alpha$ ', vals positief):  $H_0$  is juist, maar wordt verworpen. fout van de tweede soort (' $\beta$ ', vals negatief):  $H_0$  is onjuist, maar wordt niet verworpen.

Voor BG wordt vaak de concentratie gekozen die door 95% ( $\alpha = 0,05$ ) van de blanco's niet overschreden wordt. Voor de waarde van de BG zoeken we uit de tabel van de normale verdeling de Z-score op die bij een  $\alpha$  van 0,05 hoort: 1,645. De besligns is dan:  $BG = 1,645 \sigma_{\text{ruis}}$ . Nu geldt dit alleen als de 'ruis' normaal verdeeld is en de standaardafwijking,  $\sigma$ , bekend is. Als  $\sigma$  niet bekend is moet deze geschat worden (door S) en moet de Z-score vervangen worden door de Student-t.

We hebben nu een BG waarbij we rekening houden met de fout van de eerste soort. Een meting pal naast de BG zien we als ruis, maar kan wel degelijk de gezochte stof zijn. De gemeten stof, ook normaal verdeeld verondersteld, valt dan voor 50% in de ruis (zie afbeelding). Hier loert een type twee fout ter grootte van 50% om de hoek. Als we deze nu ook bijvoorbeeld op 5% stellen, dan krijgen we voor de detectiegrens de concentratie waarvoor geldt dat de kans waarmee de gemeten waarde kleiner is dan BG gelijk is aan  $\beta = 0,05$ . Uitgaande van een normale verdeling van de concentratie en een constante standaardafwijking, geldt dan voor de detectiegrens  $= 2 * 1,645 \sigma_{\text{ruis}}$

In de praktijk wordt gekozen voor drie maal de standaardafwijking van de ruis. Soms kiest men voor een rapportagegrens die circa 10 maal de standaardafwijking bedraagt. Maar deze grens wordt, onder meer door het NNI, afgeraden! Hoewel hier in het kort de methoden van statistisch toetsen aan de orde is geweest is al dit gegoochel ook een demonstratie van hoe laboratoria omgaan met onzekerheden rond de detectiegrens. Voor het berekenen van een gemiddelde of een trend in milieuparameters kan men ook elke gemeten waarde opgeven. Dat de onbetrouwbaarheid bij lage concentraties van stoffen relatief groot is, is duidelijk maar dat is beter dan: 'kleiner dan' omdat het statistisch meer informatie bevat! Onderzoek heeft bewezen dat een trend eerder kan worden aangetoond als altijd de werkelijk gemeten waarden wordt gebruikt in plaats van detectiegrenzen. Wat meettechnici dus het best kunnen doen met hun meetonzekerheid is: het feitelijk gemeten signaal met zijn onzekerheid rapporteren! 

In deel 2 zijn enkele foutjes geslopen. In de tabel zijn de Student-t waarden met 30 vrijheidsgraden bij 5% niet 1,77, maar 1,70 en bij 2,5% niet 2,02, maar 2,04. In de formule van het 95% betrouwbaarheidsinterval staat per abuis  $\sigma/\sqrt{n}$ . Wortel (n) hoort hier niet, want  $\sigma$  is niet de schatter (S) uit een steekproef.

Jaap van Steenwijk, e-mail: [j.steenwijk@riza.rws.minvenw.nl](mailto:j.steenwijk@riza.rws.minvenw.nl)

De ruis varieert rond de waarde nul, maar ook een meetsignaal kan daar deel van uitmaken. De zekerheid of een signaal de te meten stof is, wordt vaak vastgesteld als de grens waarbij een signaal groter is dan drie maal de standaardafwijking van de ruis.

