

Top en Flop in Ringonderzoeken

Eurachem
Symposium 2004

Bilthoven

11 november 2004

Bram Eijgenraam

Top en Flop in Ringonderzoeken

- De Ringonderzoeken
- Wat mis kan gaan . . .
- Kan het beter ?
- Werkt het ?



Het Begin

- Start in 1956
- Plantmateriaal
- Uitwisselonderzoek
- Doel:
 - Vergelijkbaarheid van resultaten
 - Houvast voor laboratoria
 - Overdracht van kennis



WEPAL Ringonderzoeken

startjaar	programma	deelnemers	landen
1956	IPE	220	59
1988	ISE	270	64
1992	SETOC	100	24
1994	MARSEP	45	13

Karakteristiek WEPAL programma's

- Regelmaat:
 - 4 x per jaar
 - 4 verschillende monsters

- Uitgebreid pakket bepalingen
 - Deelname optioneel

- 1 “standaard” monster
 - ontwikkelingen op lange termijn
 - stabiliteit
 - kwaliteit

Karakteristiek WEPAL programma's

- Veel deelnemers = Veel resultaten
 - betrouwbaarder statistiek
 - minder invloed toevallige storingen

- Resultaten in database
 - vanaf 1981 meer dan 2,000,000
 - toename jaarlijks 120,000

Wat mis kan gaan

Veel resultaten → Meer missers

- Foute invoer
- Rekenfouten
- Monsterverwisseling
- Verkeerde bepaling
- Onleesbaar resultaat
-

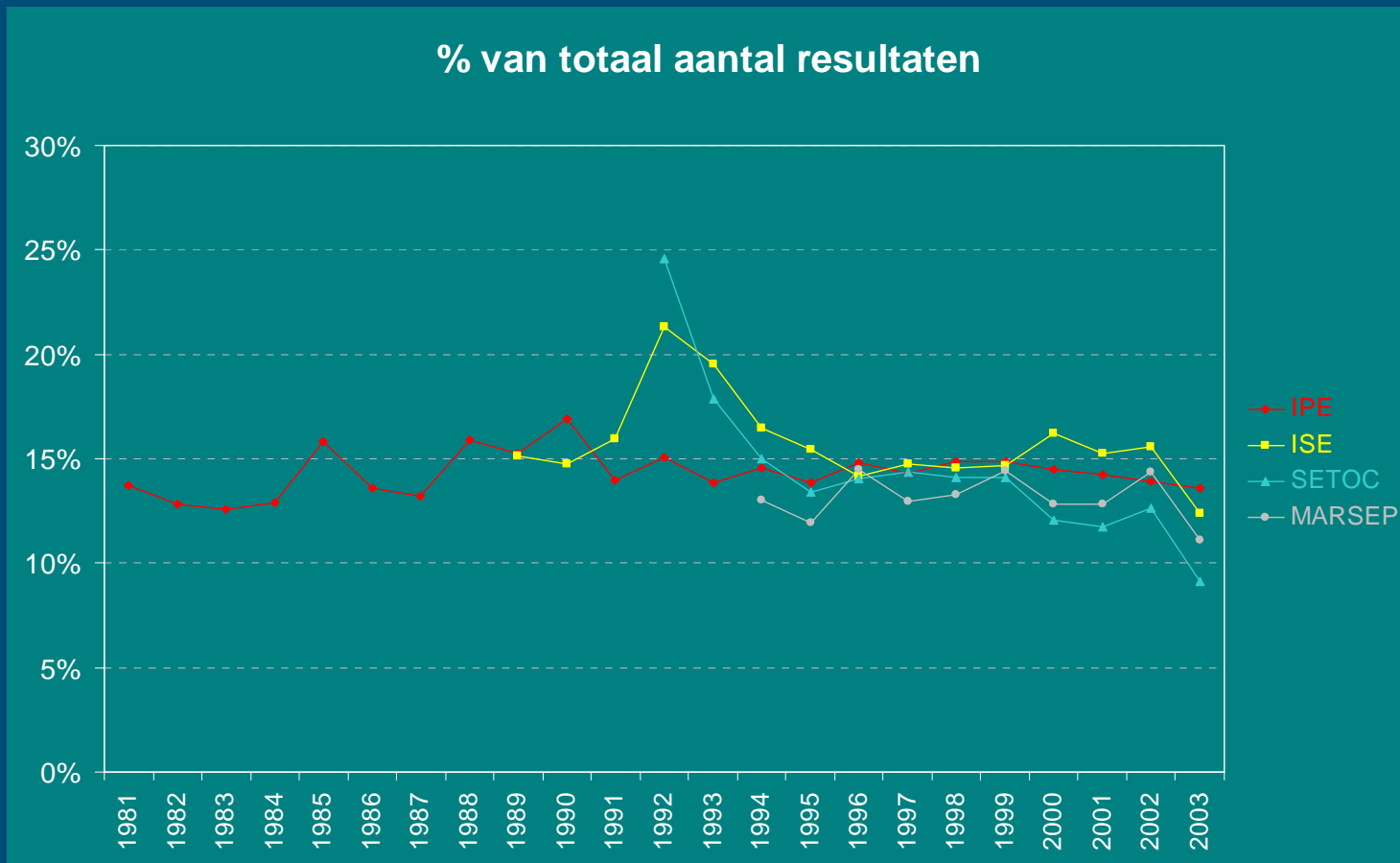
Wat mis kan gaan

Verworpen resultaten (outliers)

- Analyse fouten
- Afwijkende methode
- Rekenfouten
-

- Verworpen resultaten (als %) relatief constant

Blunders (outliers)

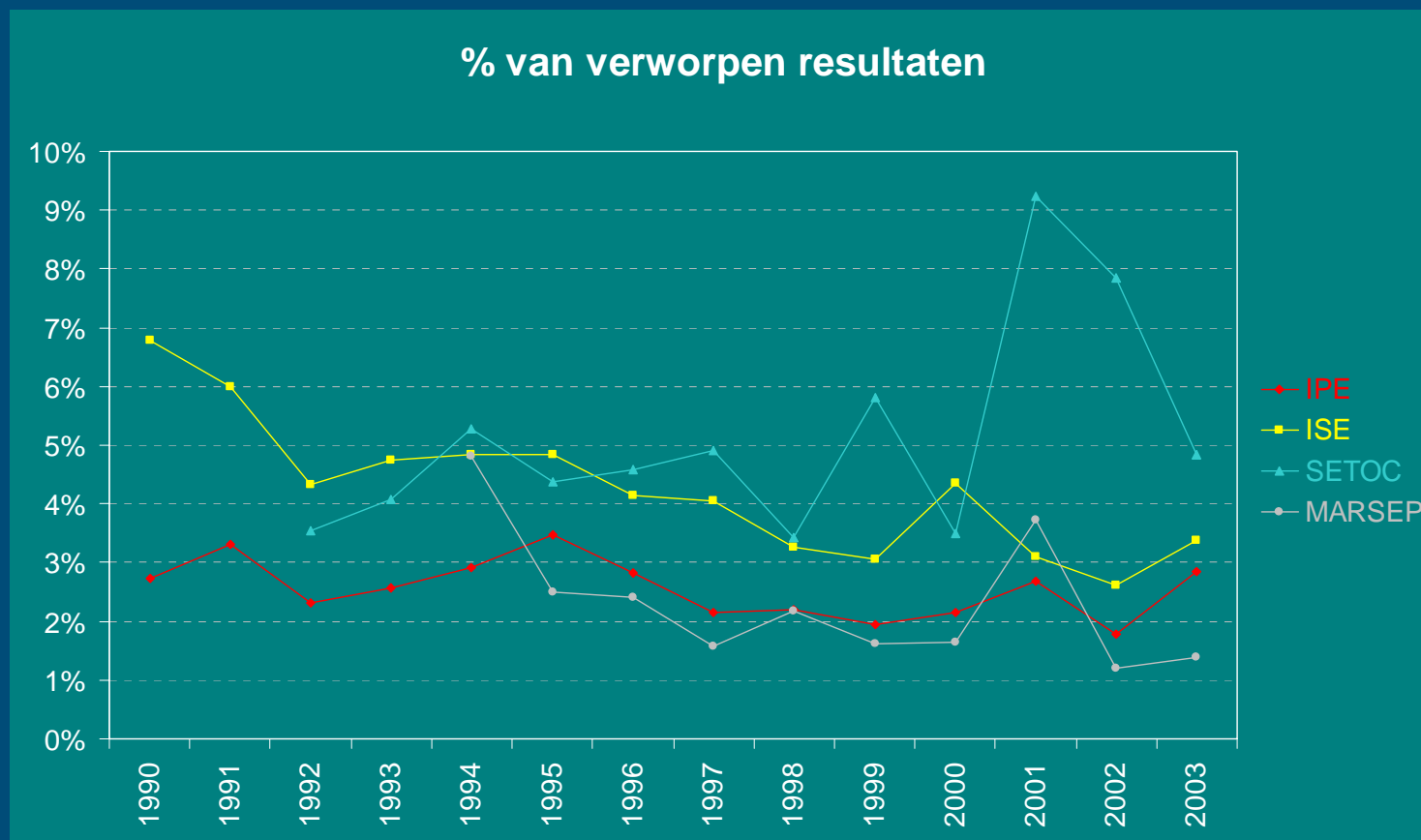


Wat mis kan gaan

Gemakkelijk te voorkomen blunders

- Herkenbare Rekenfouten
 - Factor 10, 100, 1000, etc
 - Mediaan * Factor ($\pm 10\%$)

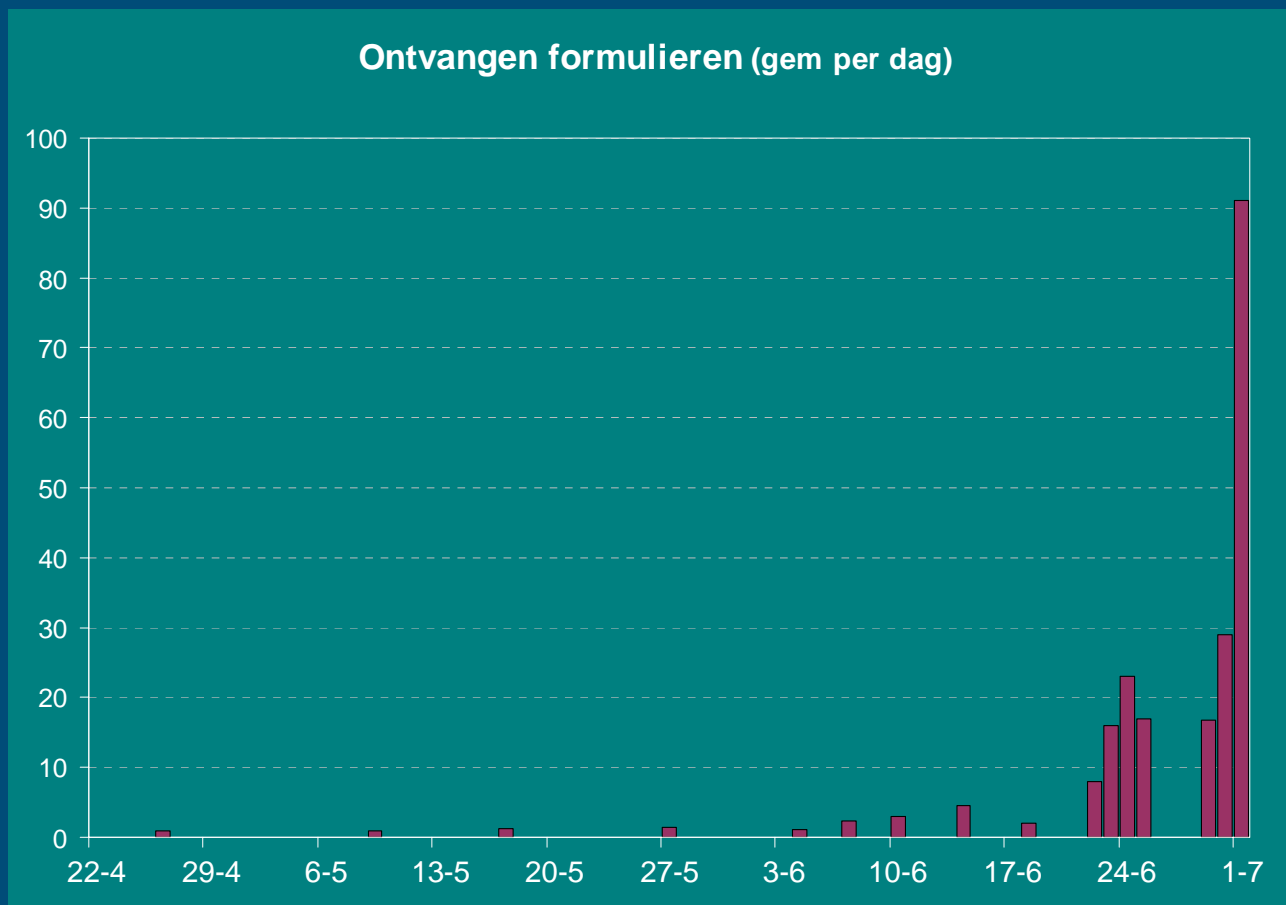
Herkenbare rekenfouten



Faxvloed ?



Inzending resultaten



Leesbaar formulier

element number	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 3	SAMPLE 4
38	4.45	3.48	10.5	4.70
39				
40				
43				
45	0.53	0.31	1.84	0.42
46				
47				
48	25.9	14.9	47.6	35.5
49	65.4	69.1	400	47.6
50				

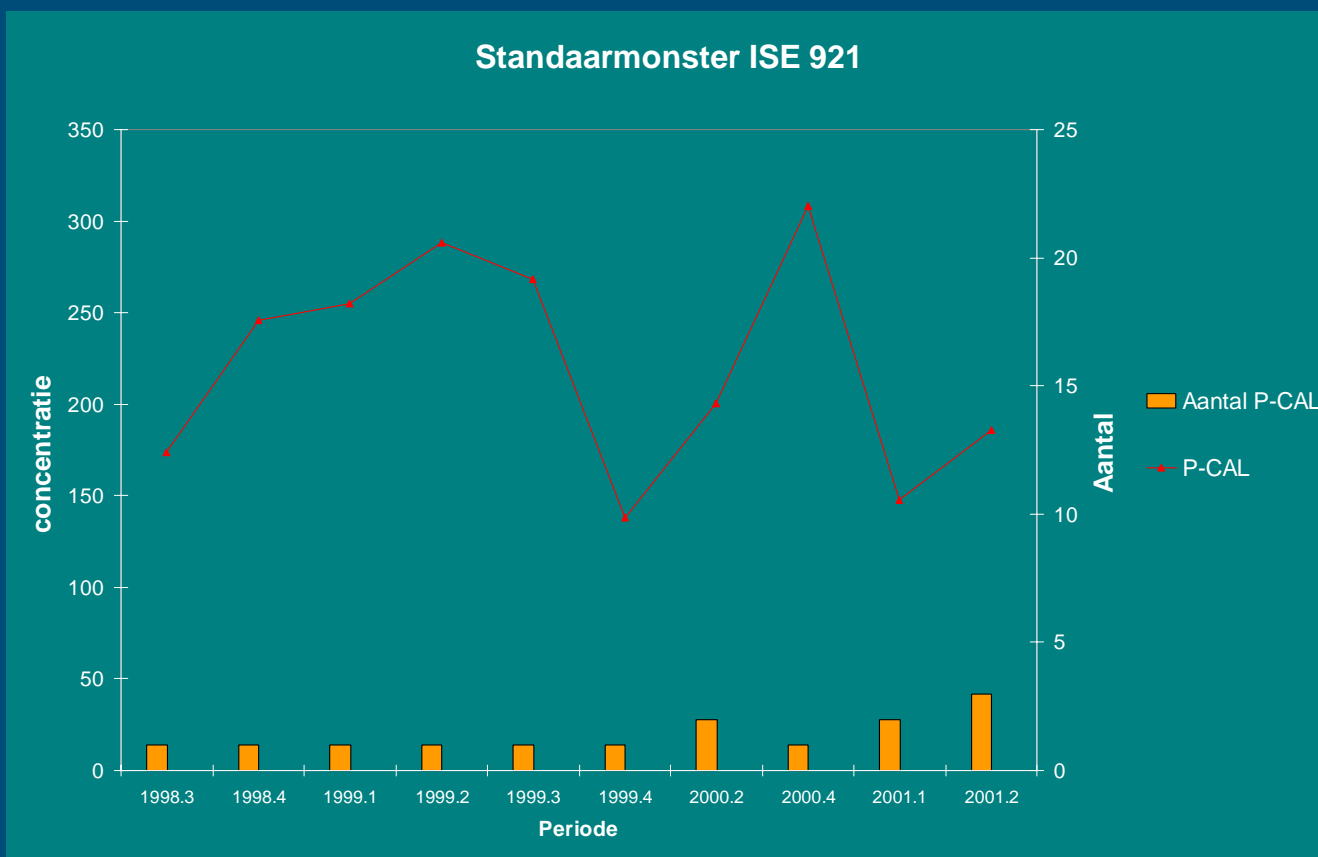
Leesbaar formulier ?

element number	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 3	SAMPLE 4
37				
81				
44	36,2	28,9	31,2	18,5
61	40,8	64,8	48,1	0,67
55	1,35	1,28	1,43	1,38
57	2,87	4,90	3,15	4,98
62	1,00	3,10	1,00	0,37
64	397	248	384	102
65	27,7	28,2	24,1	0,6
70				
36				

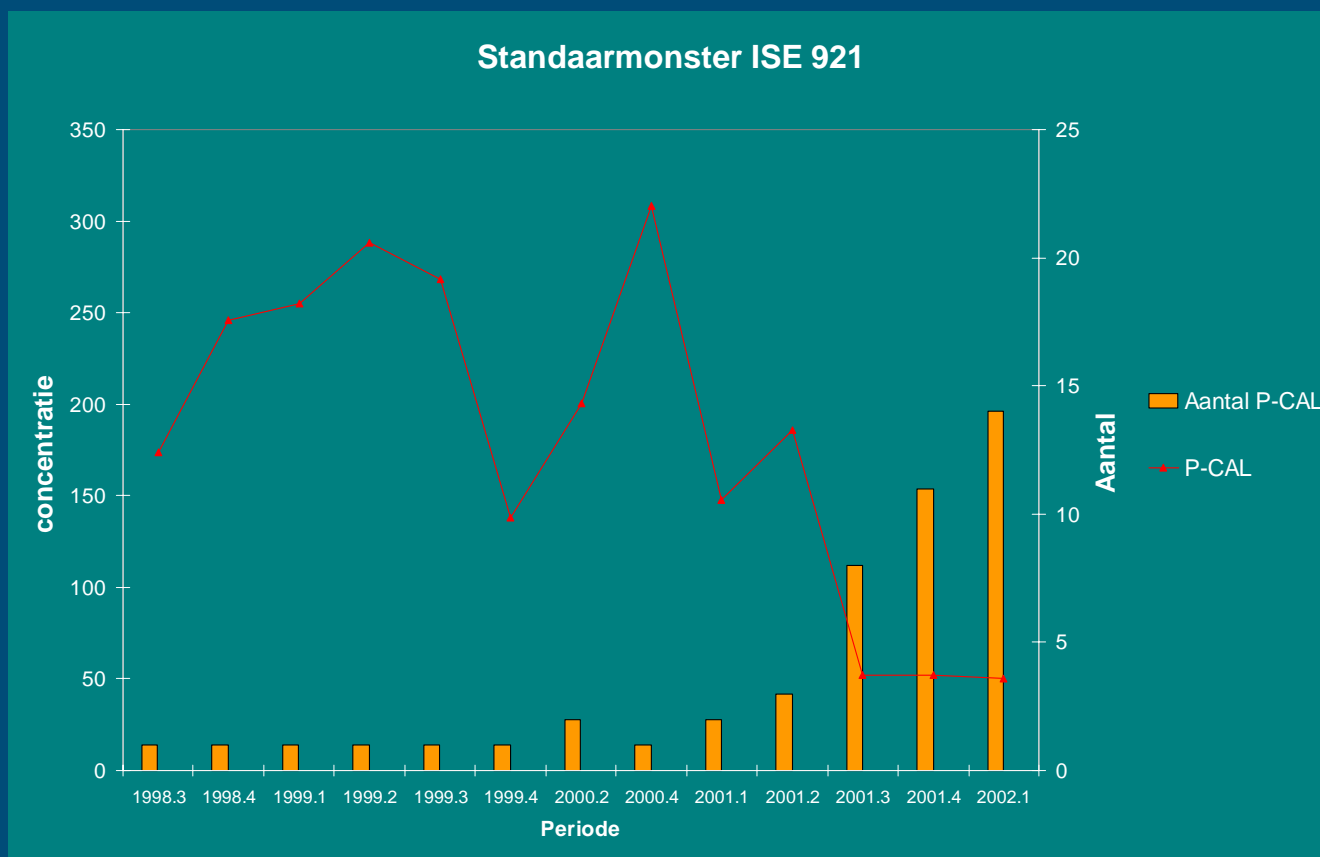
Leesbaar formulier ?

NUMBER	SAMPLE 1	SAMPLE 2	SAMPLE 3	SAMPLE 4
1	552	202	73	245
2	111	48	53	54
3	66	16	69	51
4	91	21	89	93
5	112	333	1113	607
6	365	82	172	232
7	2158	620	3754	1236
8	1916	464	2712	966
9	1174	409	1300	683
10	1178	352	1078	635
11	1624	535	1547	818
12	736	212	648	366
13	1193	327	840	607
14	133	49	114	75
15	1072	303	762	819
16	952	260	503	450

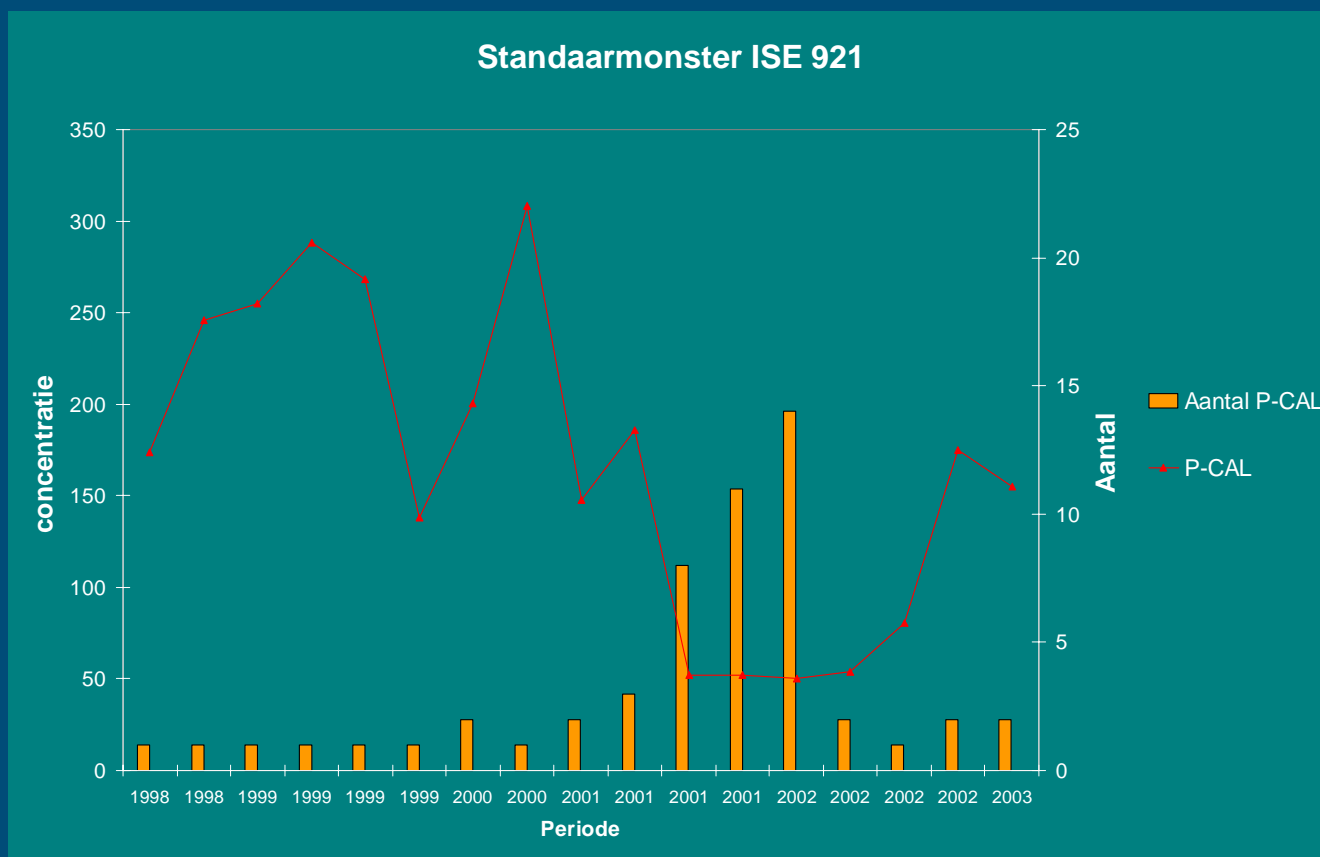
Groepsvorming



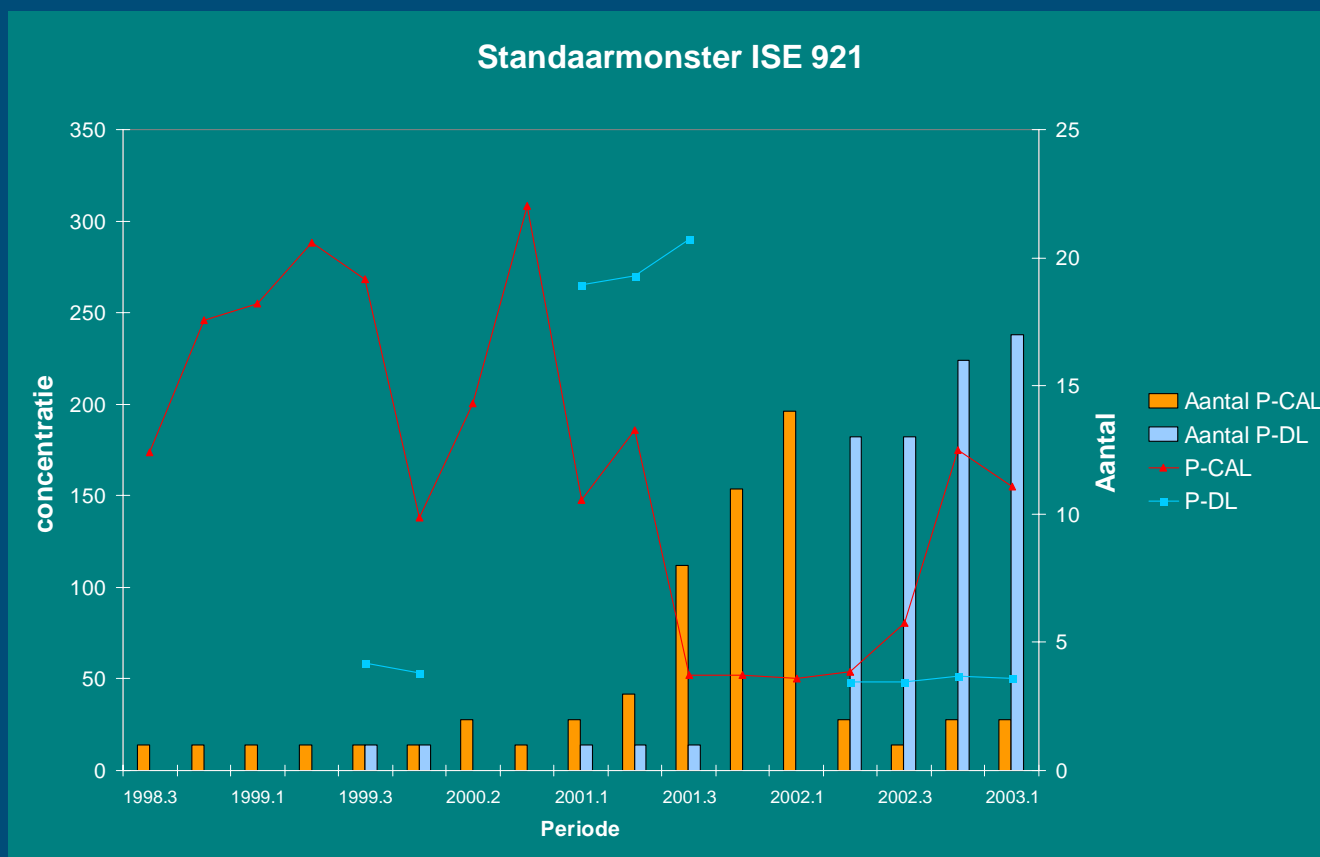
Groepsvorming



Groepsvorming



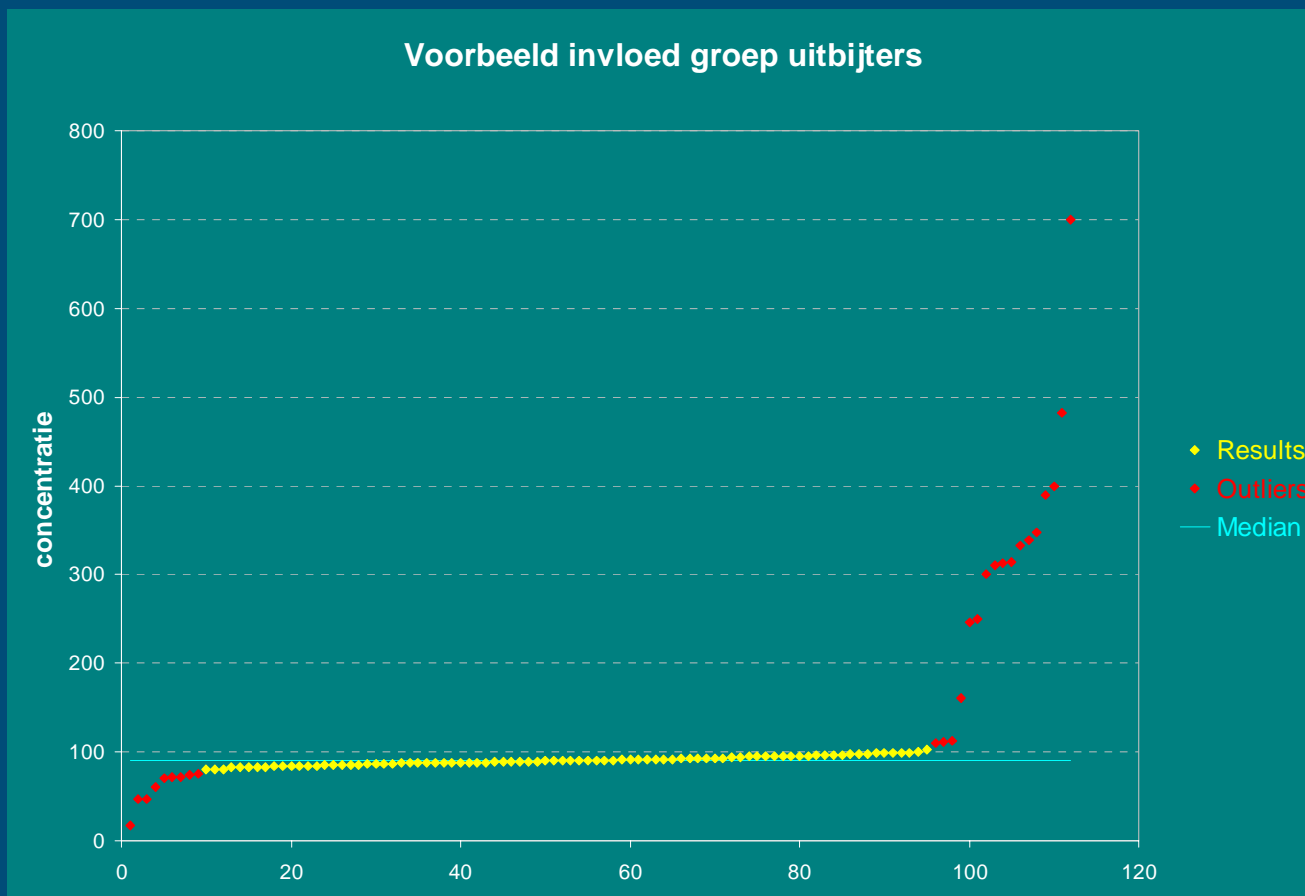
Groepsvorming



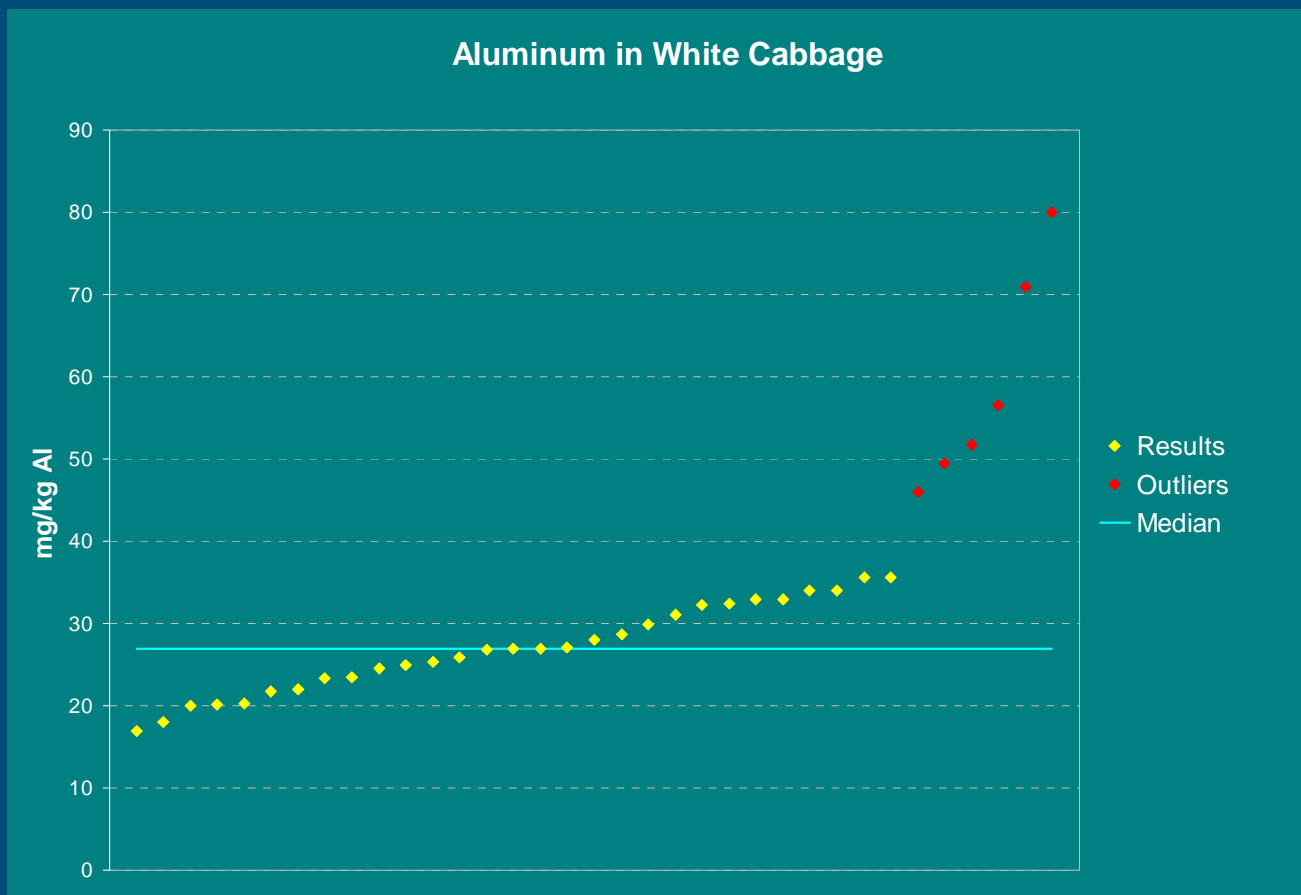
Wat kun je er tegen doen

- Robuuste statistiek
 - Ongevoelig voor groepsvorming
- Informatie over analyses
 - MIC: Method Indicating Code
- Scheiding tussen methode varianten
 - Statistisch significant
 - Duidelijk verschillend

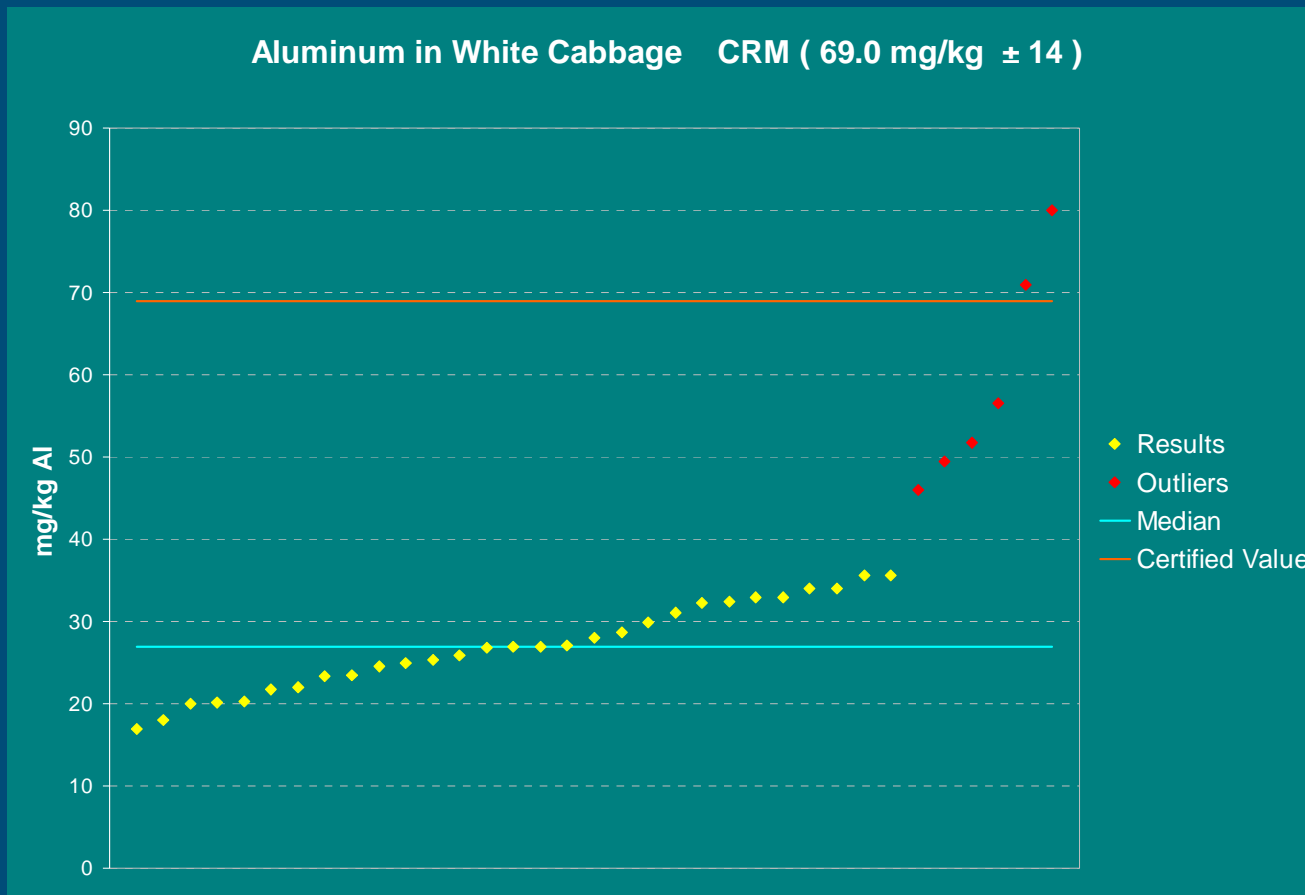
Robuuste statistiek



De ware waarde ?



De ware waarde ?



Wat is juist ?

- CRM en Mediaan zijn beiden goed
 - Afhankelijk van doel / definitie
 - In dit geval:
 - CRM: Real total
 - Mediaan: Acid extractable
 - Methoden scheiden
 - Documenteren

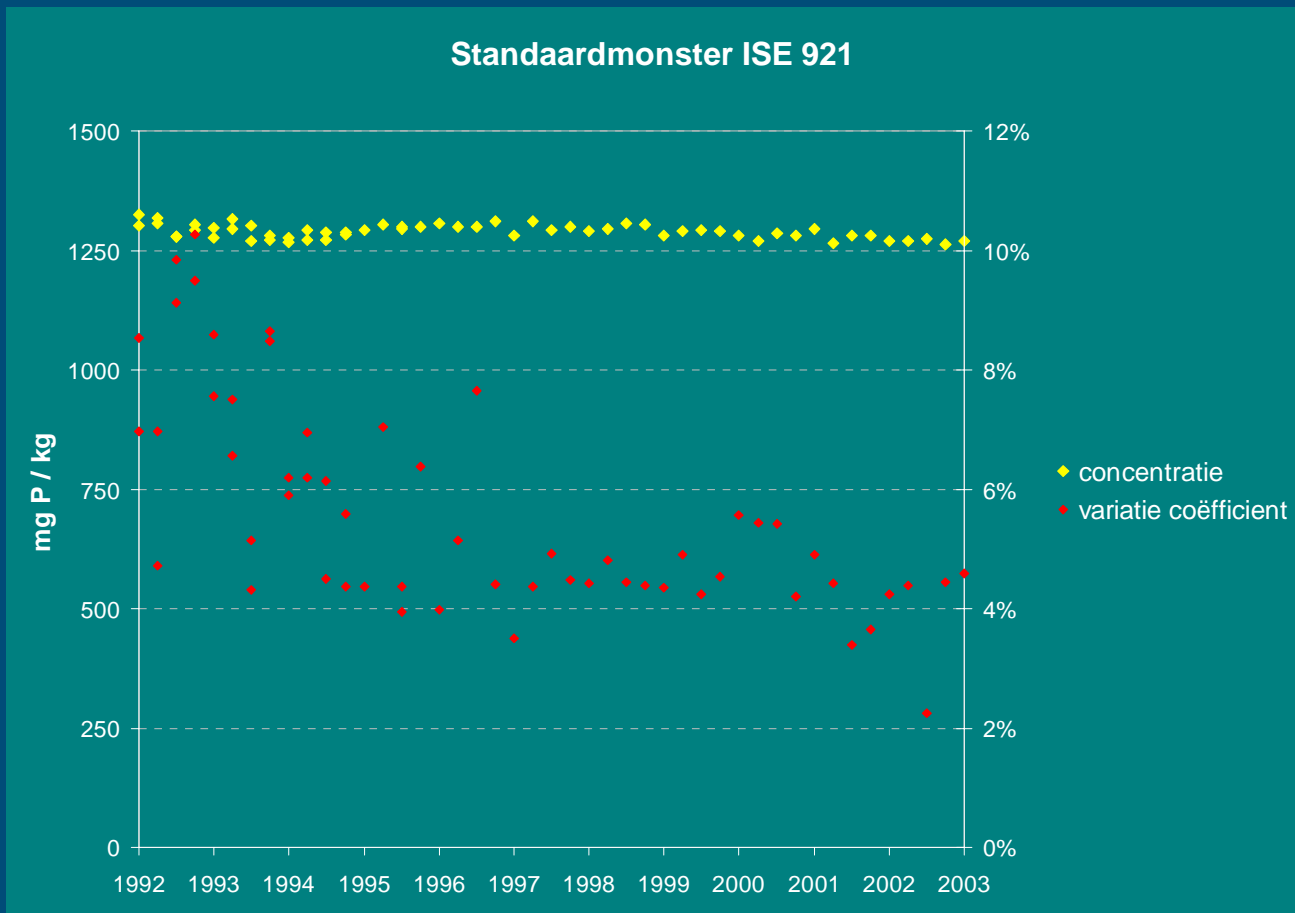
Gaat er nog wat goed ?

- Kwaliteitsbewaking Ringonderzoek
- Werkwijze vastgelegd in procedures
- Accreditatie sinds April 2000
- Aantal fouten is gering ($< 0.5 \text{ ‰}$)
- Leren van fouten

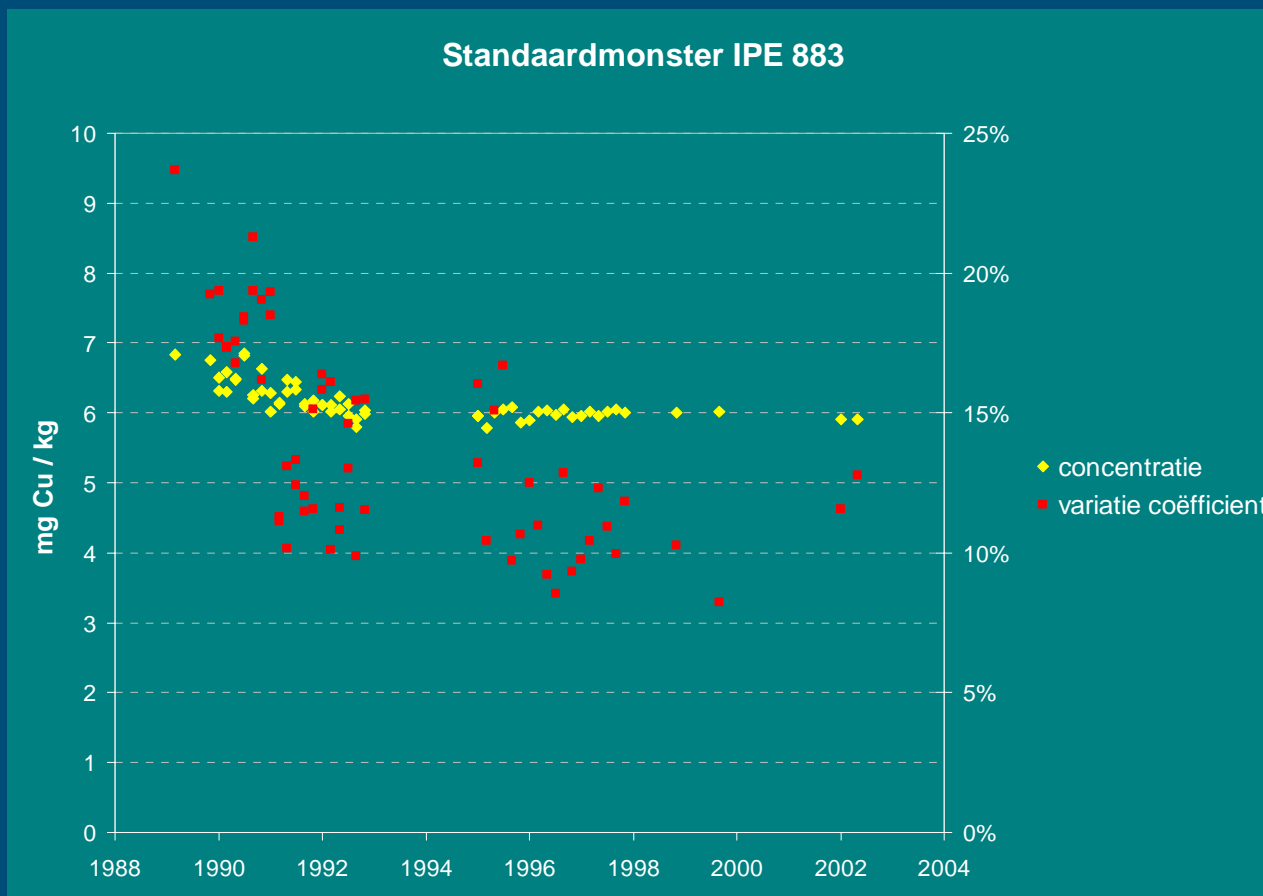
Kan het beter ?

- Kwaliteit van de deelnemers
- Meetbaar ?

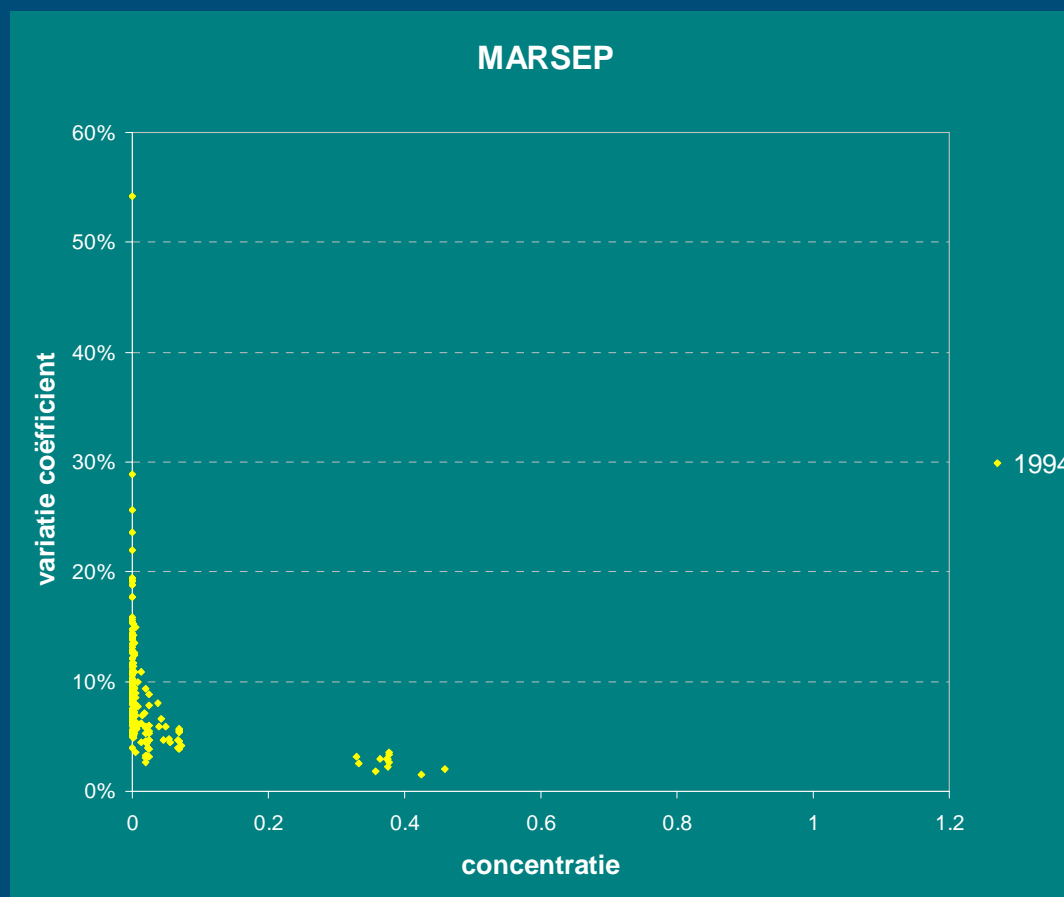
Variatie coëfficiënt in de tijd



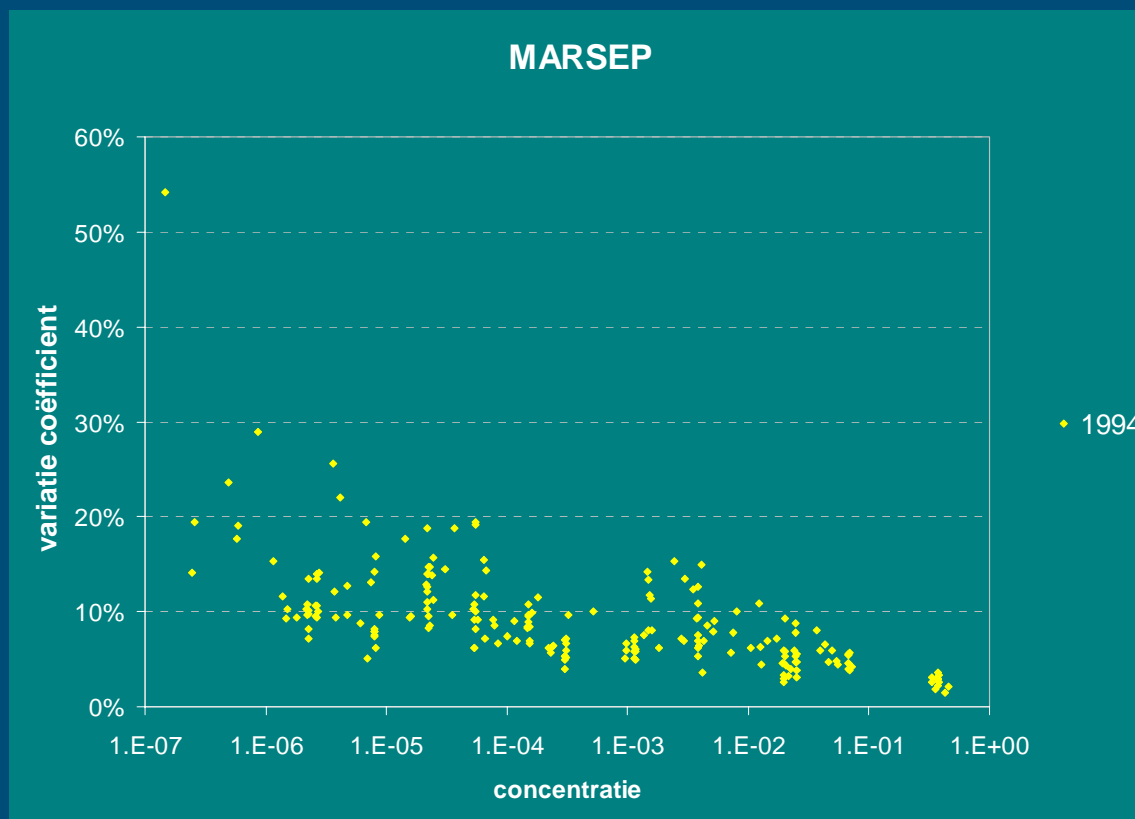
Variatie coëfficiënt in de tijd



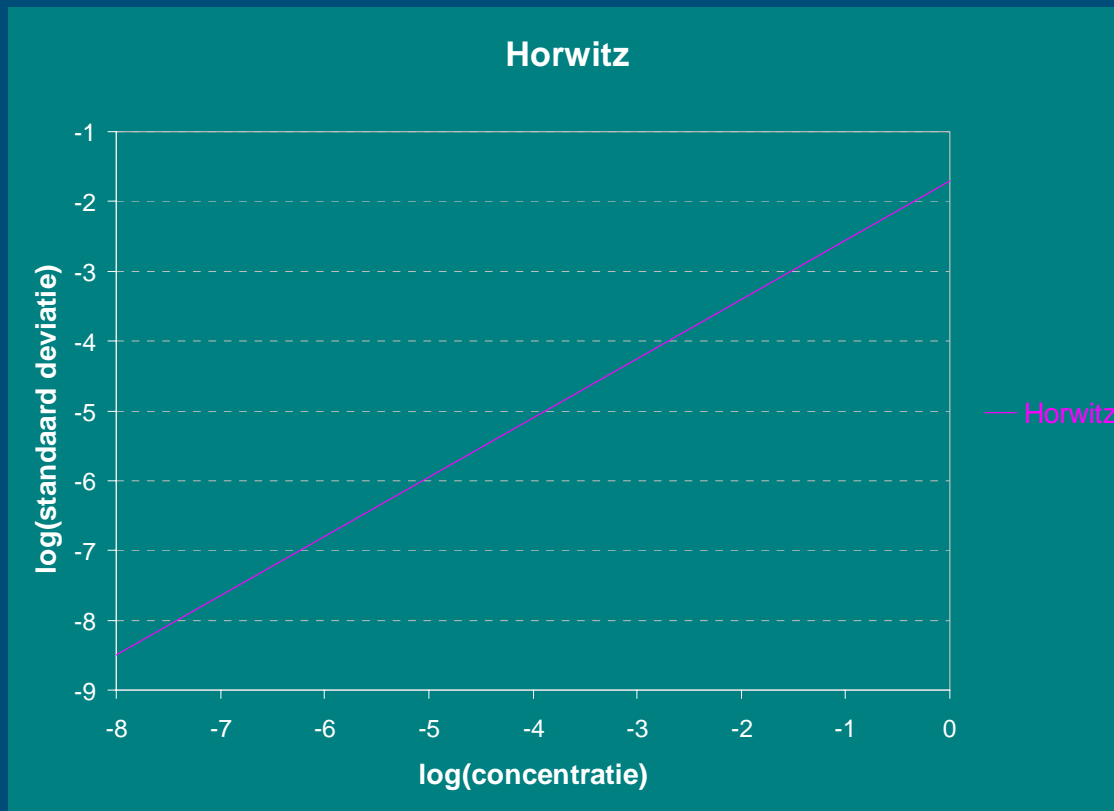
Concentratie vs Variatie coëfficiënt



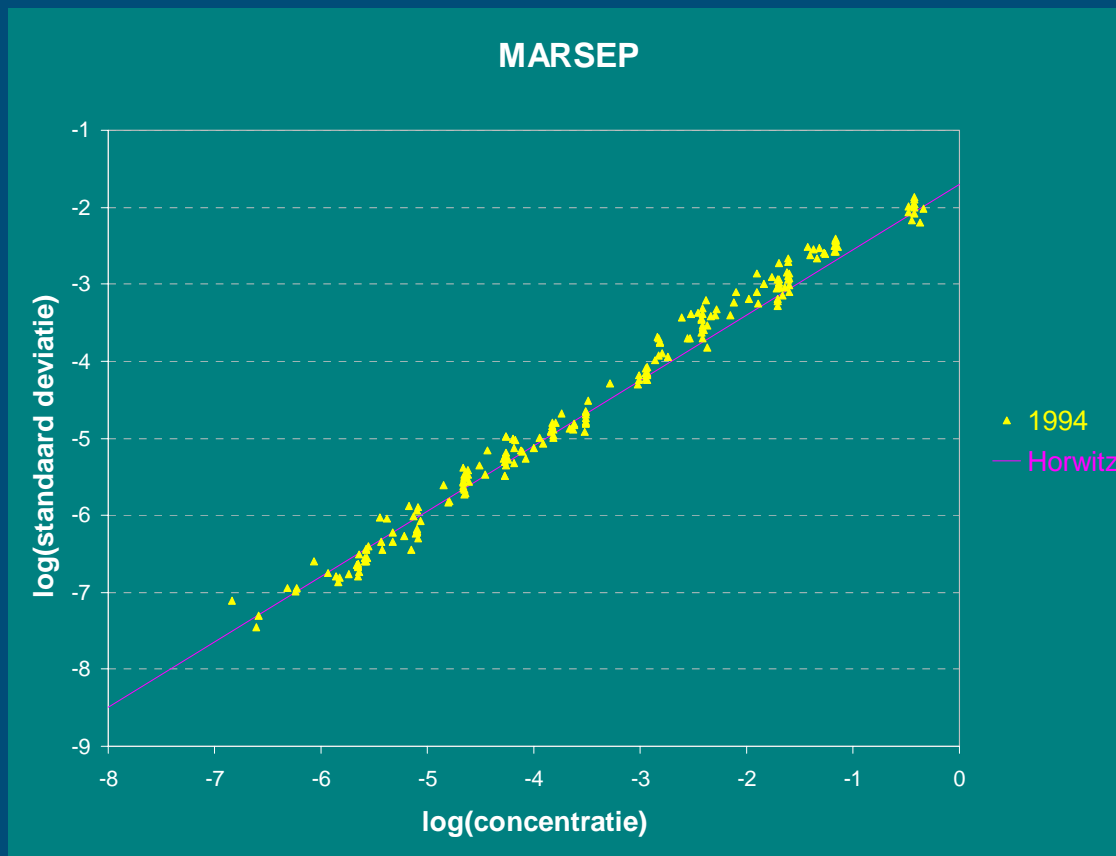
Concentratie vs Variatie coëfficiënt (log/%)



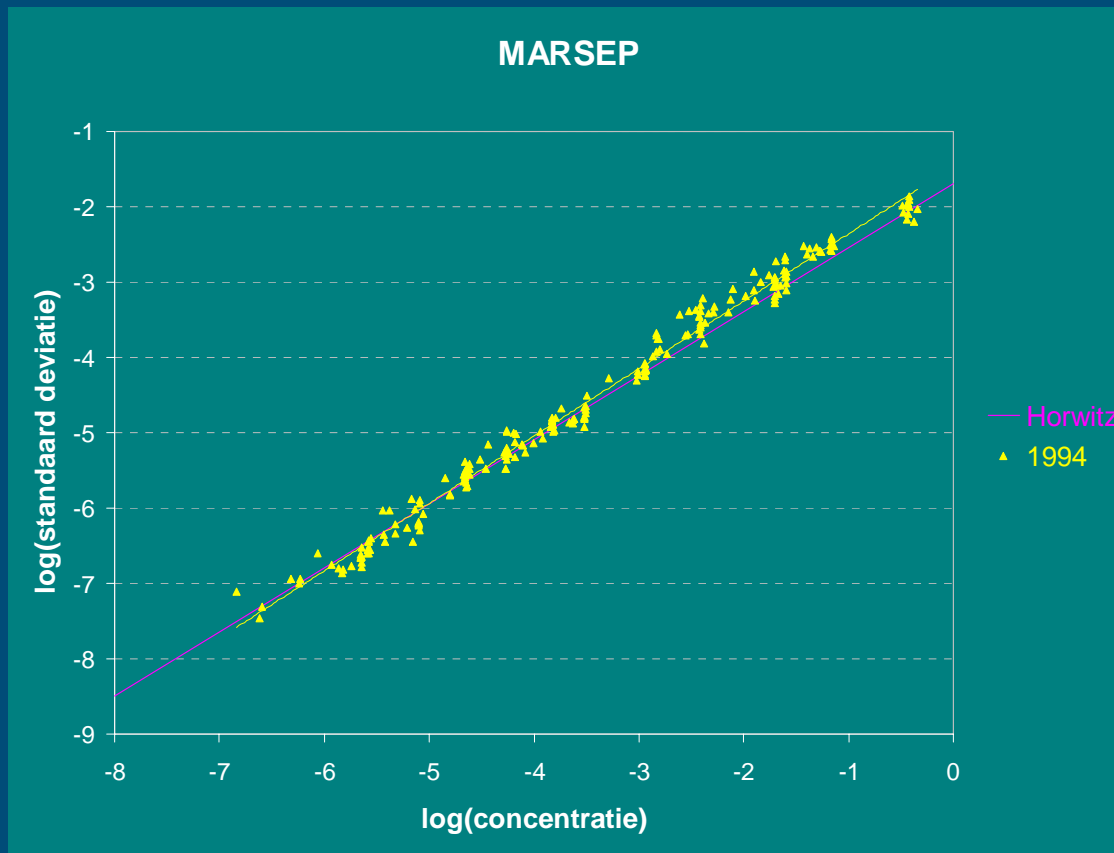
Concentratie vs Variatie coëfficiënt (log/log)



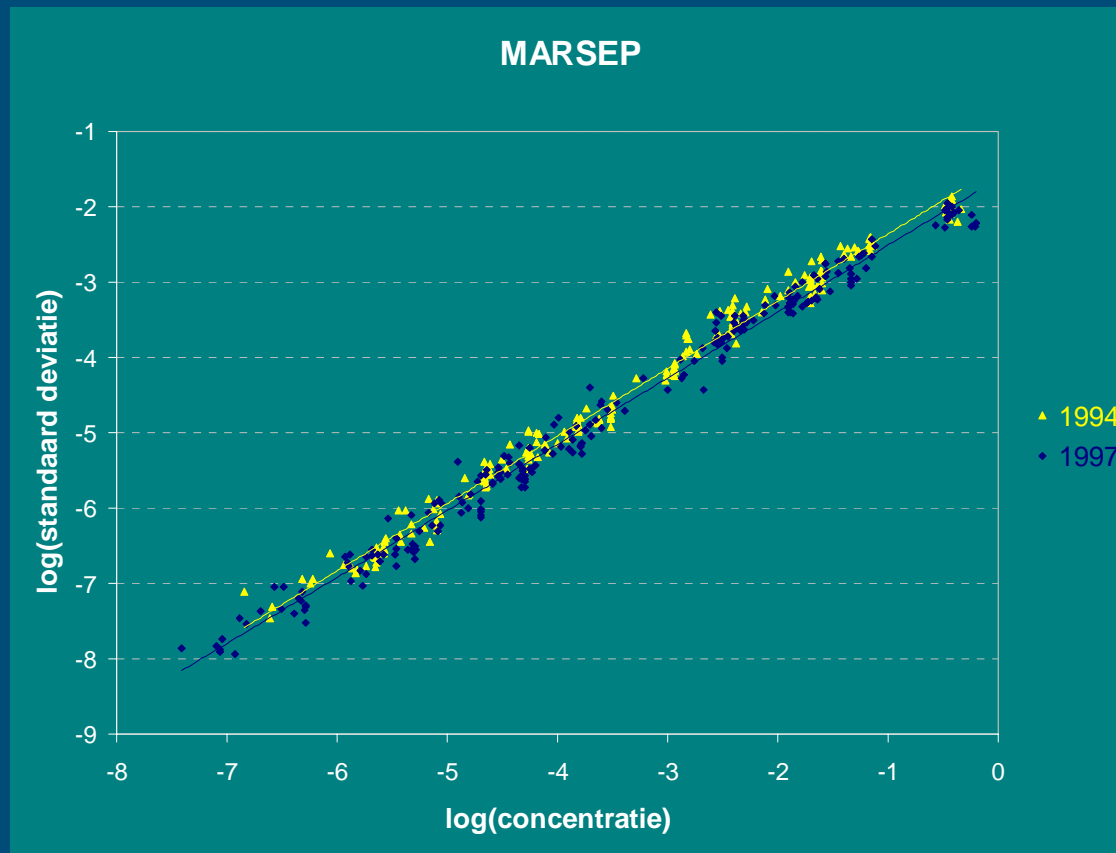
Concentratie vs Variatie coëfficiënt (log/log)



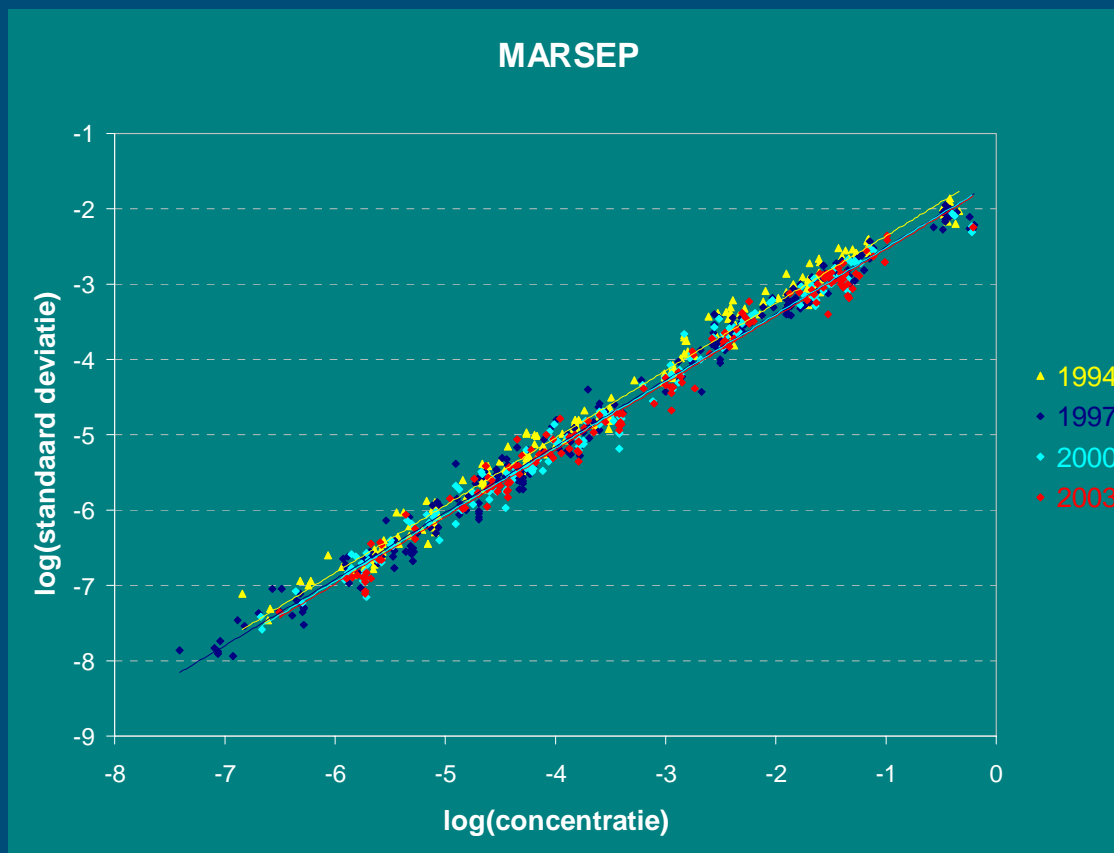
Concentratie vs Variatie coëfficiënt (log/log)



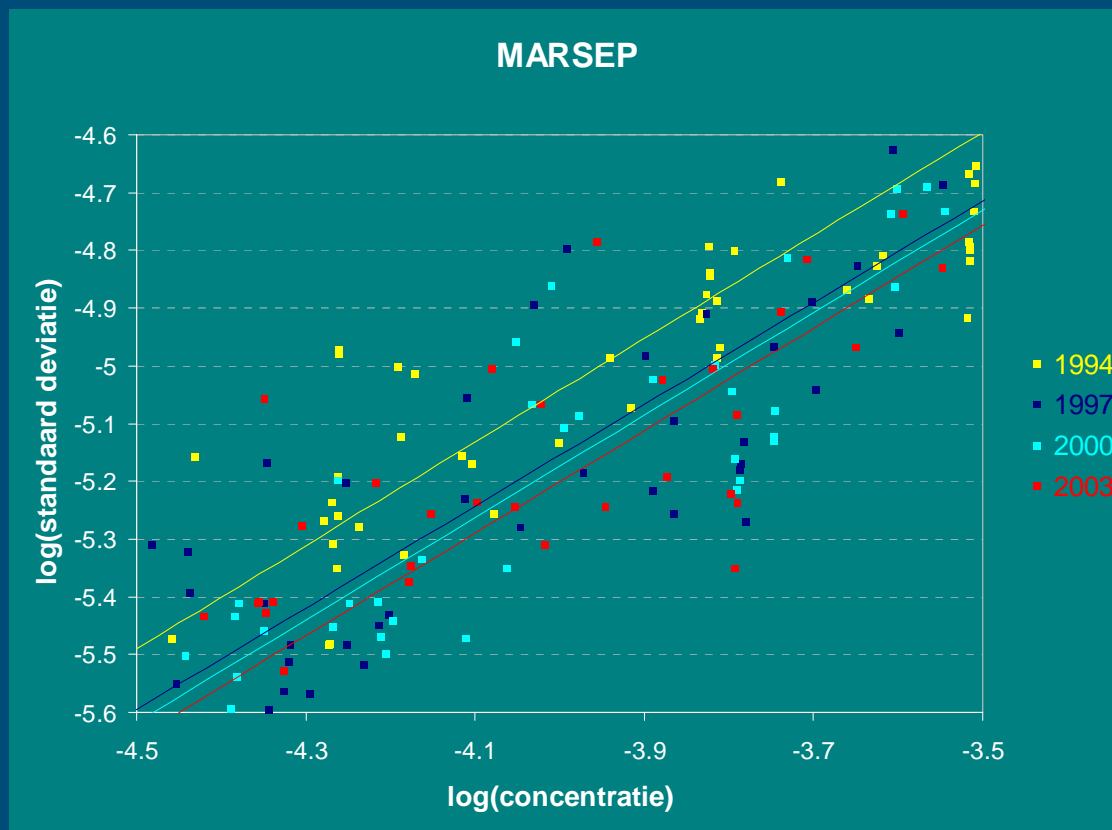
Concentratie vs Variatie coëfficiënt (log/log)



Concentratie vs Variatie coëfficiënt (log/log)



Concentratie vs Variatie coëfficiënt (log/log)



MARSEP verbetering kwaliteit

Jaar	Relatief	helling	afsnijding
1994	100 %	0.8948	-1.4636
1997	77 %	0.8807	-1.6323
2000	74 %	0.8867	-1.6273
2003	69 %	0.8876	-1.6506

Top of Flop ?

Voorbeelden zijn extremen
Er gaat meer goed dan fout

en . . .

De kwaliteit neemt toe

Top of Flop ?

Ringonderzoeken verbeteren de kwaliteit

Deelname is een noodzaak



Of Voelt u zich al te veel bekeken ?