

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapportnr. 712601001

**Bepaling van een aantal kenmerken voor de
nitraatbepaling in grondwater met de Nitrachek**

H.A. Vissenberg

april 1995

Het onderzoek is uitgevoerd in opdracht en ten laste van de Directie van het RIVM in het kader van het project 'Veldmeetmethoden' (712601), als onderdeel van het deelproject 'Veldmetingen/GLP' (712602).

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven,
tel. 030 749111, fax 030 742971

VERZENDLIJST

- 1 Directie RIVM
 - 2 ir.N.D.van Egmond
 - 3 ir.F.Langeweg (directeur Sector Milieuonderzoek)
 - 4 ir.R.van den Berg (hLBG)
 - 5 ir.L.J.M.Boumans
 - 6 dr.ir.R.F.M.J.Cleven
 - 7 ir.B.Fraters
 - 8 dr.ir.J.W. de Kwaadsteniet
 - 9 drs.P.Lagas
 - 10 ir.A.M.A.van der Linden
 - 11 H.J.L.van Maaren
 - 12 H.Mesters-Bakhuys
 - 13 ing.H.F.Prins
 - 14 ir.E.C.van Swinderen
 - 15 D.Weaver
 - 16 drs.W.J.Willems
 - 17 Hoofd Bureau Voorlichting en Public Relations RIVM
 - 18 Auteur
 - 19 Bureau Projecten en Rapportenregistratie
 - 20-21 Bibliotheek RIVM
 - 22-35 Reserve-exemplaren
- Mede ter informatie aan:
- 36 Depot voor Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
INHOUDSOPGAVE	3
SUMMARY	5
SAMENVATTING	6
1. INLEIDING	7
2. MATERIAAL EN METHODEN	8
2.1 Kalibratieoplossingen en monsters	8
2.2 Nitrachek	8
2.3 Dip-methode	9
2.4 Druppel-methode	9
3. BEPALING VAN EIGENSCHAPPEN VAN DE NITRACHEK METING	10
3.1 Prestatiekenmerken	10
3.1.1 Aantoonbaarheidsgrens	10
3.1.2 Bepalingsgrens	11
3.1.3 Meetbereik	12
3.1.4 Herhaalbaarheid	16
3.1.5 Binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid	17
3.1.6 Vergelijkingsonderzoek met laboratoriumbepaling	18
3.1.7 Vergelijking tussen duplo-bepalingen	19
3.2 Prestatiekenmerken en toetsing tegen de specificaties	20
3.3 Vergelijking van de prestatiekenmerken met de eisen uit een project	21
3.4 Vergelijking van methoden, interferenten en temperatuurscorrectie	22
3.4.1 Vergelijking dip- met druppel-methode	22
3.4.2 Invloed van matrix	23
3.4.3 Temperatuurscorrectie	24
4. DISCUSSIE	26
5. CONCLUSIES	28
6. AANBEVELINGEN	30
LITERATUUR	32

BIJLAGEN

BIJLAGE A	Kalibratielijn, druppel-methode	33
BIJLAGE B	Kalibratielijn, dip-methode	37
BIJLAGE C	Herhaalbaarheid	38
BIJLAGE D	Binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid	39
BIJLAGE E	Vergelijkingsonderzoek; Nitrachek met laboratoriumbepaling	40
BIJLAGE F	Vergelijkingsonderzoek, tussen duplo-bepalingen	46
BIJLAGE G	Vergelijkingsonderzoek, dip-methode met druppel-methode	47
BIJLAGE H	Invloed van de matrix	48
BIJLAGE I	Interferentie van de Merck nitraat teststrookjes	50

TABELLEN

Tabel A	Aantoonbaarheidsgrens	11
Tabel B	Bepalingsgrens	11
Tabel C	Regressie-analyse van de kalibratielijnen	14
Tabel D	Herhaalbaarheid, absoluut en procentueel	17
Tabel E	Prestatiekenmerken en toetsing tegen de specificaties	20
Tabel F	Steekproefgrootte	22

FIGUREN

Figuur A	Kalibratielijn voor de Nitrachek met het 95% betrouwbaarheidsinterval om de kalibratielijn (0 tot 400 mg.l ⁻¹), dip-methode	13
Figuur B	Kalibratielijn voor de Nitrachek met het 95% betrouwbaarheidsinterval om de kalibratielijn (0 tot 400 mg.l ⁻¹), druppel-methode (10 µl)	15
Figuur C	Kalibratielijn voor de Nitrachek met het 95% betrouwbaarheidsinterval om de kalibratielijn (0 tot 400 mg.l ⁻¹), druppel-methode (8 µl)	15
Figuur D	Herhaalbaarheid, zowel absoluut als relatief weergegeven voor de dip- en druppelmethode	17
Figuur E	Temperatuurscorrectiefactor van de teststrookjes voor de bepaling van nitraat in (grond-)water	25

SUMMARY

It is possible to make rapid field measurements of nitrate using the Nitrachek. Within the context of subproject Field measurements/Quality Assurance (712602), measurements have been carried out to establish the comparability of the Nitrachek field measurements with spectrophotometric laboratory measurements.

The Nitrachek field measurements have shown good agreement with spectrophotometric laboratory measurements.

A number of characteristics have also been determined for the nitrate measurement using Nitrachek. The various characteristics include extend of measurement (5 - 440 mg.l⁻¹), repeatability (16 mg.l⁻¹) and within-laboratory-reproducibility (74 mg.l⁻¹).

Different measurement methods for Nitrachek measurements are tested for comparability. The dip method is a method in which the test strip is dipped into the solution and measured, while the drop method a drop (standard, 10 µl) of the solution is applied to the test strip and measured. The accuracy of the drop method is better than that of the dip method.

For a maximum error of 10% by a confidence interval of 95%, four measurements for each method are necessary to assure this quality. For a drop method with a sample amount of 8 µl there should be three measurements.

The Nitrachek measurement is interfered with by nitrite. The determination of the presence of nitrite gives some important information on the reliability of the nitrate measurement.

SAMENVATTING

Met de Nitrachek wordt het nitraatgehalte on-site in grondwater bepaald.

In het kader van het deelproject Veldmetingen/GLP (712602) zijn experimenten uitgevoerd om de vergelijkbaarheid tussen veldmetingen met de Nitrachek, en spectrofotometrische-laboratoriummetingen vast te stellen. Uit het onderzoek blijkt het gemiddelde van 12 Nitrachek-metingen in het veld, niet significant te verschillen van de spectrofotometrische laboratoriumbepaling van het mengmonster.

Daarnaast zijn voor de nitraatmeting met de Nitrachek een aantal kenmerken bepaald.

De verschillende kenmerken zijn o.a. meetbereik (5 tot 440 mg.l⁻¹), herhaalbaarheid (16 mg.l⁻¹) en binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid (74 mg.l⁻¹).

Voor de Nitrachek metingen zijn verschillende meetmethoden met elkaar vergeleken. Zoals de dip-methode waarbij het teststrookje in de te meten oplossing wordt gestoken en de druppel-methode waarbij een vast volume (standaard, 10 µl) op het teststrookje wordt gebracht. De meting heeft een grotere nauwkeurigheid wanneer een vast volume monster in contact wordt gebracht met het teststrookje.

De meetmethode is toepasbaar voor on-site metingen, waarbij een maximale meetfout van 10% wordt geaccepteerd. Voor de dip-methode en de druppel-methode (10 µl) moeten vier metingen worden verricht. Bij de druppel-methode waarbij 8 µl monster op het teststrookje wordt gepipetteerd, kan worden volstaan met drie metingen. De metingen moeten worden gecorrigeerd naar één temperatuur.

De nitraatbepaling met de Nitrachek wordt gestoord door nitriet. Het constateren van de aanwezigheid van nitriet levert belangrijke informatie over de betrouwbaarheid van de nitraat-meting.

1. INLEIDING

On-site kan de nitraatconcentratie in grondwater met teststrookjes kwalitatief worden bepaald. Deze bepaling wordt kwantitatief gebruikt door de verkleuring van de teststrookjes on-site fotometrisch te meten. Het voordeel van deze meetmethode is de geringe prijs per bepaling en de snelheid. Door de directe analyse wordt verlies aan representativiteit als gevolg van transport naar het laboratorium voorkomen. De nauwkeurigheid is echter geringer dan de nauwkeurigheid van de bepalingsmethoden in een laboratorium. Bij veldmetingen kan doorgaans met een geringere nauwkeurigheid worden volstaan, dan bij laboratoriummetingen.

Voor de Nitrachek metingen wordt een meetnauwkeurigheid gevraagd van 10% bij een betrouwbaarheidsinterval van 95%.

Om vast te stellen of de metingen met de Nitrachek binnen de nauwkeurigheidseisen vallen, is een onderzoek uitgevoerd om prestatiekenmerken vast te stellen.

Allereerst zijn kenmerken zoals meetbereik en herhaalbaarheid onderzocht. De kenmerken zijn vergeleken met de specificaties van de producent. Ook is een vergelijking uitgevoerd om vast te stellen in welke mate de on-site metingen overeenkomen met laboratoriummetingen.

Voor het onderzoek naar de storing door organische stoffen is de meetmethode aangepast door het monster te leiden over een actiefkoolfilter. Door deze voorbehandeling worden gekleurde stoffen (humuszuren) uit de oplossing weggenomen. Nagegaan is in hoeverre deze stoffen bij de meting interfereren. Bovendien is de interferentie door nitriet bepaald.

Het rapport bevat de hoofdstukken: materiaal en methoden, bepaling van eigenschappen van de Nitrachek meting, discussie, conclusies en aanbevelingen.

In het hoofdstuk 'bepaling van eigenschappen van de nitrachek meting' komen de volgende paragrafen aan de orde: prestatiekenmerken, prestatiekenmerken en toetsing aan de specificaties, vergelijking van de prestatiekenmerken met de eisen uit een project en vergelijking van de methoden, interferenten en temperatuurscorrectie. In de paragraaf vergelijking van de prestatiekenmerken met de eisen van een project wordt onder andere de steekproefgrootte beschreven.

Het rapport is geschreven in het kader van het deelproject Veldmetingen/GLP (712602), het deelproject is onderdeel van het project Veldmeetmethoden (712601).

2. MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Kalibratieoplossingen en monsters

Voor het onderzoek zijn metingen verricht in kalibratieoplossingen en grondwatermonsters. De kalibratieoplossingen zijn bereid door een oplossing te maken van kaliumnitraat in water.

De grondwatermonsters zijn verzameld in het kader van het meetprogramma Kwaliteit Bovenste Grondwater Landbouwbedrijven. De Nitrachek is hierbij gebruikt om metingen uit te voeren en met de resultaten de uitspoeling van nitraat naar het grondwater te onderzoeken. Bij dit meetprogramma worden per bedrijf 48 grondwatermonsters genomen. Hierdoor wordt een globale indruk verkregen van de ruimtelijke variatie van de nitraatconcentratie.

De grondwatermonsters worden genomen vanuit tijdelijke peilputten. Een tijdelijke peilput wordt geplaatst door met een handboor tot circa 0,8 meter beneden de grondwaterspiegel te boren. In het ontstane gat wordt vervolgens een peilfilter van 0,5 meter lengte geplaatst. Uit het filter wordt met behulp van een vacuümpomp grondwater onttrokken. Uit het filter wordt minimaal 0,5 liter grondwater onttrokken, alvorens het definitieve monster te nemen. Het opgepompte grondwater wordt in het veld gefiltreerd over een membraanfilter van 0,45 µm. De nitraatbepalingen zijn direct na monsternamen, in het gefiltreerde water, met de Nitrachek uitgevoerd (1).

2.2 Nitrachek

De Nitrachek is een produkt van QuoMed Ltd (Horsham, West Sussex) en wordt gebruikt in combinatie met Merckquant teststrookjes (nitraat) van E.Merck B.V. (art.no. 10 020). Het meetinstrument is speciaal ontwikkeld voor een snelle bepaling van de nitraatconcentratie in (grond-)water en plantenextracten. Voor een meting wordt in principe een teststrookje in de te meten oplossing gedipt (2).

De nitraatconcentratie wordt met teststrookjes bepaald. Op de strookjes bevinden zich velden met laagjes met materiaal waarin zich reagentia bevinden. Voor nitraat bestaat het buitenste laagje, waar het monster het eerst mee in contact komt, uit een reductiemiddel. Hiermee wordt nitraat in nitriet omgezet. Nitriet wordt met zuur omgezet in salpeterigzuur. Salpeterigzuur diazoteert sulfanilzuur. Het uit de reactie gevormde 4-diazobenzeensulfonzuur wordt vervolgens gekoppeld met N-[naphthyl(1)]etheendiamine. De gevormde azo-verbinding is roodviolet gekleurd. In een reflectometer wordt het veld met het laagje met reagens, na reactie met nitraat, belicht met licht met een golflengte van 565 nm door een 'Light Emitting Diode'. Het gereflecteerde licht wordt gemeten met een lichtgevoelige transistor. De uitgangsstroom is proportioneel met de hoeveelheid gereflecteerd licht en is daardoor een maat voor de concentratie van nitraat in het monster. De meting wordt

gekalibreerd met een kalibratieoplossing (3). De tijd die nodig is om een (grond-)watermonster te meten bedraagt circa twee minuten.

Nitraat is op twee manieren met de Nitrachek bepaald. Het verschil tussen beide methoden is het volume monster waarmee de meting wordt verricht, te weten de dip-methode en de druppel-methode.

2.3 Dip-methode

Nitraat kan met Merck teststrookjes worden bepaald door het strookje in de oplossing te dippen. Hierna wordt 60 seconden gewacht op kleurontwikkeling en wordt de reflectie met de Nitrachek gemeten. Bij de dip-methode is de hoeveelheid nitraat die reageert met het teststrookje afhankelijk van de tijdsduur dat het teststrookje in het monster wordt gehouden. En van de hoeveelheid nitraat die daarbij in contact komt met de reagentia, bepaald door de grootte van het volume en de concentratie van het monster (respectievelijk voor de totaal aanwezige hoeveelheid nitraat en de diffusie van nitraat door de oplossing).

2.4 Druppel-methode

In tegenstelling tot de dip-methode wordt bij de druppel-methode een vast volume monster in contact gebracht met het teststrookje. Hiervoor wordt 10 µl monster op het kussentje van het teststrookje gepipetteerd. De mate van kleuring van het teststrookje hangt onder andere af van de hoeveelheid nitraat die op het teststrookje wordt gebracht. Door een vast volume monster te doseren is de hoeveelheid opgebracht nitraat bij de druppel-methode reproduceerbaarder en mag worden verwacht dat de replicerbaarheid van deze methode beter is dan bij de dip-methode. De metingen zijn conform een standaard meetmethode uitgevoerd (4, 5). Gedurende het onderzoek is geconstateerd dat bij het gebruik van 10 µl monster er regelmatig monstermateriaal achter blijft in de meetcel. Hierdoor ontstaat een 'memory-effect', omdat het achtergebleven monstermateriaal de kalibratie van het teststrookje voor een volgende meting beïnvloed. Om het 'memory-effect' te verminderen zijn ook metingen verricht met een monstervolume van 8 µl.

De kalibratie van de Nitrachek wordt uitgevoerd door een correctiefactor te bepalen uit meerdere metingen van één oplossing met een bekende nitraatconcentratie (één-puntskalibratie). Met deze correctiefactor wordt de uitlezing van de Nitrachek omgerekend naar een nitraatconcentratie.

3. BEPALING VAN EIGENSCHAPPEN VAN DE NITRACHEK METING

3.1 Prestatiekenmerken

In het concept 'accreditatieprogramma wet bodembescherming' wordt de validatie van een verrichting beschreven (6). In een validatie-onderzoek moeten de volgende prestatiekenmerken worden getoetst: juistheid/terugvinding, aantoonbaarheidsgrens, meetbereik, herhaalbaarheid en binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid. Van deze serie kenmerken zijn in dit onderzoek de kenmerken aantoonbaarheidsgrens, meetbereik, herhaalbaarheid en binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid bepaald. In het onderzoek is bovendien de lineariteit van de kalibratielijn getoetst en een vergelijking met een laboratoriumbepaling uitgevoerd. Hierna zijn de waarnemingen en resultaten per kenmerk in een paragraaf beschreven. In § 3.2 volgt een opsomming van de resultaten.

3.1.1 Aantoonbaarheidsgrens

De aantoonbaarheidsgrens (c_{ag}) van een component wordt bepaald door vele factoren waarvan de belangrijkste zijn: de onzekerheid van het meetsignaal voor het monster nabij de aantoonbaarheidsgrens, de onzekerheid van het meetsignaal voor de blanco's, de onzekerheid van de positie van de kalibratielijn en de onzekerheid door het gebrek aan selectiviteit bij monsters. De aantoonbaarheidsgrens is de laagste concentratie nitraat in het monster waarvan de aanwezigheid (kwalitatief) met een betrouwbaarheid van 97,5 % kan worden vastgesteld. De formule die wordt gebruikt om de aantoonbaarheidsgrens te berekenen is weergegeven in vergelijking 1 (6).

De aantoonbaarheidsgrens is bepaald uit 10 herhaalde metingen van een kalibratie-oplossing van 10 mg.l⁻¹, omdat blanco metingen geen display-uitlezingen geven.

De standaarddeviatie, in vgl. 1, is de fout van de kalibratieoplossing die gebruikt is voor het bepalen van de aantoonbaarheidsgrens, deze fout hoeft niet voor het gehele meettraject te gelden.

$$c_{ag} = t_{0,9975} \cdot \frac{s}{b} \quad \text{vgl. 1}$$

c_{ag}	aantoonbaarheidsgrens [mg.l ⁻¹]
$t_{0,9975}$	waarde t verdeling bij $\alpha = 0,0025$ (eenzijdig) ($t = 3,250$)
s	standaarddeviatie [mg.l ⁻¹]
b	gevoeligheid (richtingscoëfficiënt van de kalibratielijn)

Dip-methode

De aantoonbaarheidsgrens is voor de dip-methode niet vastgesteld.

Druppel-methode

De ruwe data en de resultaten van de metingen zijn opgenomen in bijlage A (data 1 en data 2). De resultaten zijn statistisch bewerkt met het programma Minitab (7). Voor de druppel-methode is uit de resultaten een standaarddeviatie berekend van 1,29 mg.l⁻¹. De

gevoeligheid is 0,788 (de richtingscoëfficiënt van de kalibratielijn, § 3.1.3). Volgens vgl. 1 wordt de aantoonbaarheidsgrens 5 mg.l⁻¹.

Voor de druppel-methode (8 µl) met een standaarddeviatie van 1,32 mg.l⁻¹ en een gevoeligheid van 0,900, is de aantoonbaarheidsgrens ook 5 mg.l⁻¹.

De aantoonbaarheidsgrenzen van de verschillende methoden zijn samengevat in Tabel A.

Tabel A Aantoonbaarheidsgrens

dip-methode	druppel-methode 10 µl	druppel-methode 8 µl
-	5 mg.l ⁻¹	5 mg.l ⁻¹

3.1.2 Bepalingsgrens

De bepalingsgrens (c_{bg}) is de laagste concentratie nitraat in het monster waarvan het meetresultaat (kwalitatief) van de meetmethode nog met een bepaalde betrouwbaarheid kan worden vastgesteld. Als maat geldt een relatieve standaarddeviatie van 10%. De bepalingsgrens wordt berekend volgens vgl. 2 en wordt als minimale rapportagegrens gehanteerd (6). Voor de berekening van de bepalingsgrens worden de gegevens gebruikt van de aantoonbaarheidsgrens.

$$c_{bg} = 10 \cdot \frac{s_{\text{totaal}}}{b} \quad \text{vgl. 2}$$

c_{bg} bepalingsgrens [mg.l⁻¹]

Dip-methode

De bepalingsgrens is niet vastgesteld voor de dip-methode.

Druppel-methode

Voor de druppel-methode worden eveneens de resultaten uit bijlage A gebruikt (data 1 en data 2), zoals beschreven in § 3.1.1 is s_{totaal} 1,29 mg.l⁻¹ en een gevoeligheid van 0,788 (§ 3.1.3). Volgens vgl. 2 wordt de bepalingsgrens 16 mg.l⁻¹.

Voor de druppel-methode (8 µl) worden ook de resultaten uit bijlage A gebruikt (data 1 en data 2), waarbij s_{totaal} 1,32 mg.l⁻¹ is en de gevoeligheid van de kalibratielijn 0,900, hierdoor wordt de bepalingsgrens 15 mg.l⁻¹.

De bepalingsgrenzen van de verschillende methoden zijn samengevat in Tabel B.

Tabel B Bepalingsgrens

dip-methode	druppel-methode 10 µl	druppel-methode 8 µl
-	16 mg.l ⁻¹	15 mg.l ⁻¹

3.1.3 Meetbereik

Het meetbereik is het gebied tussen de aantoonbaarheidsgrens (§ 3.1.1) en de hoogste nitraatconcentratie (6) die onverdund kan worden gemeten. Indien voor het berekenen van de meetresultaten een 1-puntskalibratie wordt toegepast, dient de lineariteit te worden aangetoond. De verschillende statistische analyses zijn uitgevoerd met behulp van regressie-analyse. Voor de analyse is aangenomen dat de fouten uitsluitend worden veroorzaakt door de fouten in de gemeten concentratie en niet door fouten in de kalibratie-oplossingen, de spreiding van de resultaten normaal verdeeld zijn rond het gemiddelde, de standaarddeviatie onafhankelijk is van het niveau van de kalibratie-oplossingen, en de fouten in de waarnemingen onafhankelijk van elkaar zijn.

Volgens het concept 'accreditatieprogramma wet bodembescherming' moet wanneer wordt volstaan met een 1-puntskalibratie de lineariteit worden aangetoond. Deze berekening is uitgevoerd op basis van kwadraatsommen. Hiervoor wordt een eerste-graadsregressie-model (vgl. 3) en een tweede-graadsregressiemodel (vgl. 4) tegen elkaar getoetst.

$$y = a + b \cdot x \quad (\text{eerste-graadsregressiemodel}) \quad \text{vgl. 3}$$

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 \quad (\text{tweede-graadsregressiemodel}) \quad \text{vgl. 4}$$

Door de toename van de bijdrage van de hogere-graadsterm te toetsten door een F-test, vgl. 5, kan een significant verschil tussen de twee regressie-modellen worden aangetoond.

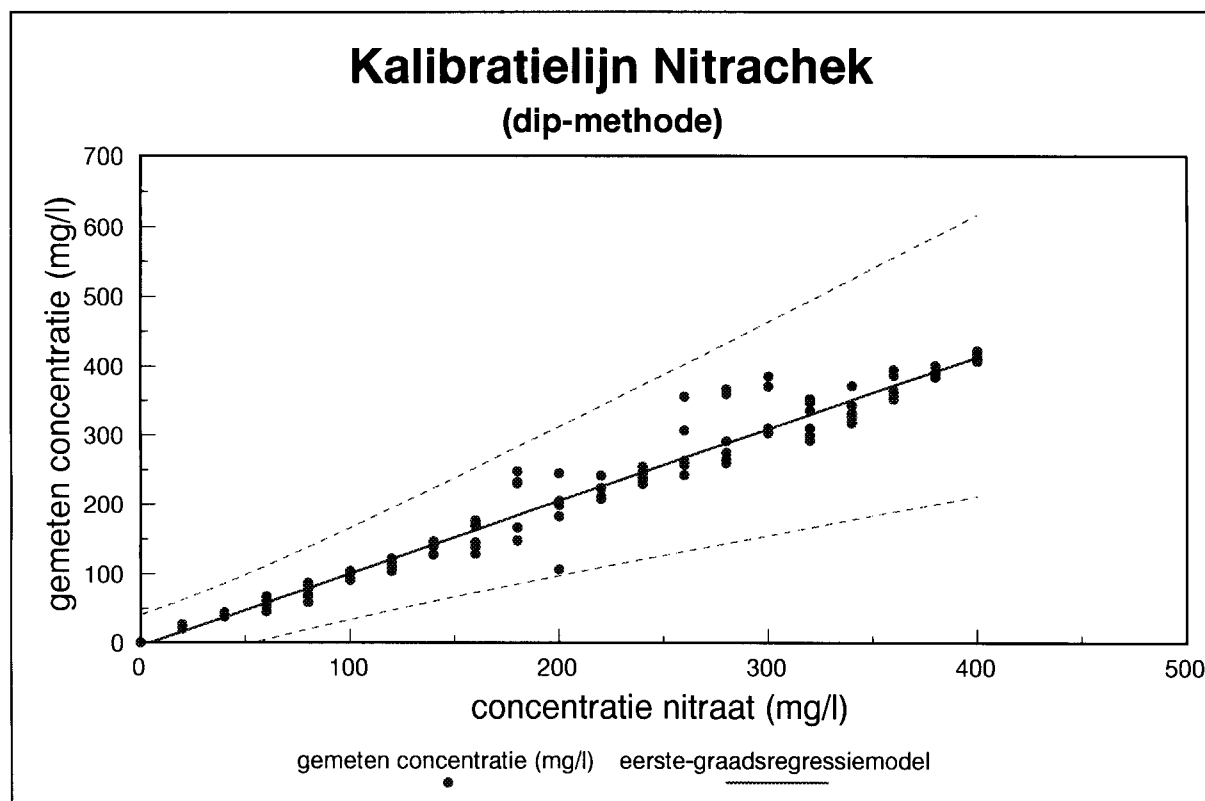
$$F_{\text{berekend}} = \frac{s_d^2}{s_2^2} \quad \text{vgl. 5}$$

$$s_d^2 = (n_1 - 2) \cdot SS_{\text{regression 1}} - (n_2 - 3) \cdot SS_{\text{regression 2}} \quad \text{vgl. 6}$$

F_{berekend}	toetsingswaarde
s_d^2	bijdrage van het verschil tussen het eerste- en tweedegraadsregressiemodel
s_2	standaarddeviatie van de gevoeligheid van het tweede-graadsregressiemodel
$SS_{\text{regression}}$	bijdrage van de factoren (1 ^e - resp. 2 ^e -graadsregressiemodel)
$n - 2$	aantal vrijheidsgraden (n = aantal kalibratiemonsters)

Dip-methode

In dit onderzoek is voor het vaststellen van het meetbereik een kalibratielijne opgesteld tussen de 0 en de 400 mg.l⁻¹ nitraat, met een stapgrootte van 20 mg.l⁻¹. Elk punt is 6 maal gemeten (2 x 3). In Figuur A is de kalibratielijne weergegeven met daarbij aangegeven het 95% betrouwbaarheidsinterval van de kalibratielijne. De ruwe data van de bepaling zijn vermeld in de bijlage B (data 5).



Figuur A Kalibratielijns voor de Nitrachek met het 95% betrouwbaarheidsinterval om de kalibratielijns (0 tot 400 mg.l⁻¹ nitraat), dip-methode

Met behulp van het statistische pakket MINITAB is getoetst of het tweede-graadsregressiemodel mogelijk beter kan zijn. De uitvoer van Minitab staat in de bijlage B (data 6). Met vgl. 5 kan worden berekend hoe groot de bijdrage is van de tweede-graadsterm. Wanneer de bijdrage van de hogere-machtsterm zoveel bijdraagt dat de kalibratielijns beter fit met een tweede-graadsregressiemodel, is de F-waarde berekend volgens vgl. 5 groter dan de getabelleerde F-waarde (≈ 2).

Op basis van de gegevens kan worden geconcludeerd dat het tweede-graadsregressiemodel niet significant beter is dan het eerste-graadsregressiemodel, ($F_{\text{berekend}} = 1,0$). Omdat niet kan worden aangetoond dat een tweede-graadsregressiemodel beter is dan het eerste-graadsregressiemodel, wordt geconcludeerd dat de kalibratielijns het best beschreven met een eerste-graadsregressiemodel kalibratielijns. De gegevens van het model staan vermeld in Tabel C.

Volgens het 'accreditatieprogramma wet bodembescherming' mag een 1-puntskalibratie worden toegepast.

Het meetbereik voor de dip-methode loopt van 8 tot 400 mg.l⁻¹ nitraat. De Nitrachek geeft bij waarnemingen buiten het meetbereik 'HI' (high, groter dan ± 420 mg.l⁻¹) of 'LO' (low, minder dan ± 10 mg.l⁻¹) op het display.

Druppel-methode

Voor de druppel-methode is ook een meetbereik bepaald, hiervoor is een kalibratielijn opgesteld van 10 tot 440 mg.l⁻¹, elk punt is tenminste 4 maal gemeten, de stap-grootte is ook 20 mg.l⁻¹. De ruwe data en de resultaten van de bepaling zijn vermeld in bijlage A (data 1 en data 3).

In Figuur B is de kalibratielijn weergegeven met daarbij aangegeven het 95% betrouwbaarheidsinterval van het eerste-graadsregressiemodel van de kalibratielijn.

Uit de gegevens van de kalibratielijn en de aantoonbaarheidsgrens kan geconcludeerd worden dat de methode tenminste bruikbaar is in het bereik van 5 tot 440 mg.l⁻¹.

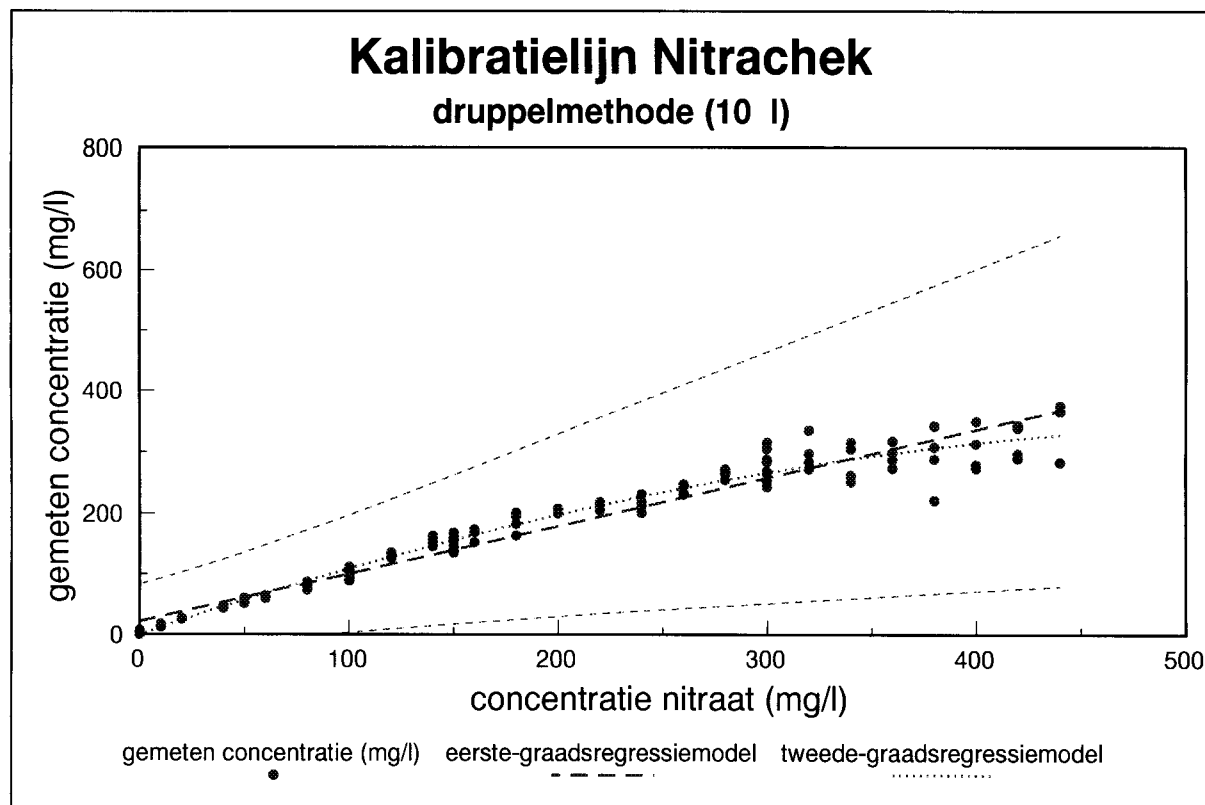
Uit de toetsing van de lineariteit van de kalibratielijn (vgl. 5), blijkt dat de kalibratielijn niet lineair is, maar dat een tweede graadsregressiemodel een betere fit geeft van de meetpunten ($F_{\text{berekend}} = 108$). Hierdoor is het niet meer toegestaan een 1-puntskalibratie uit te voeren.

Tevens is een kalibratielijn opgesteld voor de druppel-methode met een monstervolume van 8 µl. De ruwe data en de gegevens staan vermeld in bijlage A (data 1 en data 4). Ook hier is geconstateerd dat de methode bruikbaar is in het bereik van 5 tot 440 mg.l⁻¹, Figuur C. Uit de toetsing van de regressiemodellen blijkt dat ook bij deze druppel-methode het tweede-graadsregressiemodel een betere fit geeft ($F_{\text{berekend}} = 28$).

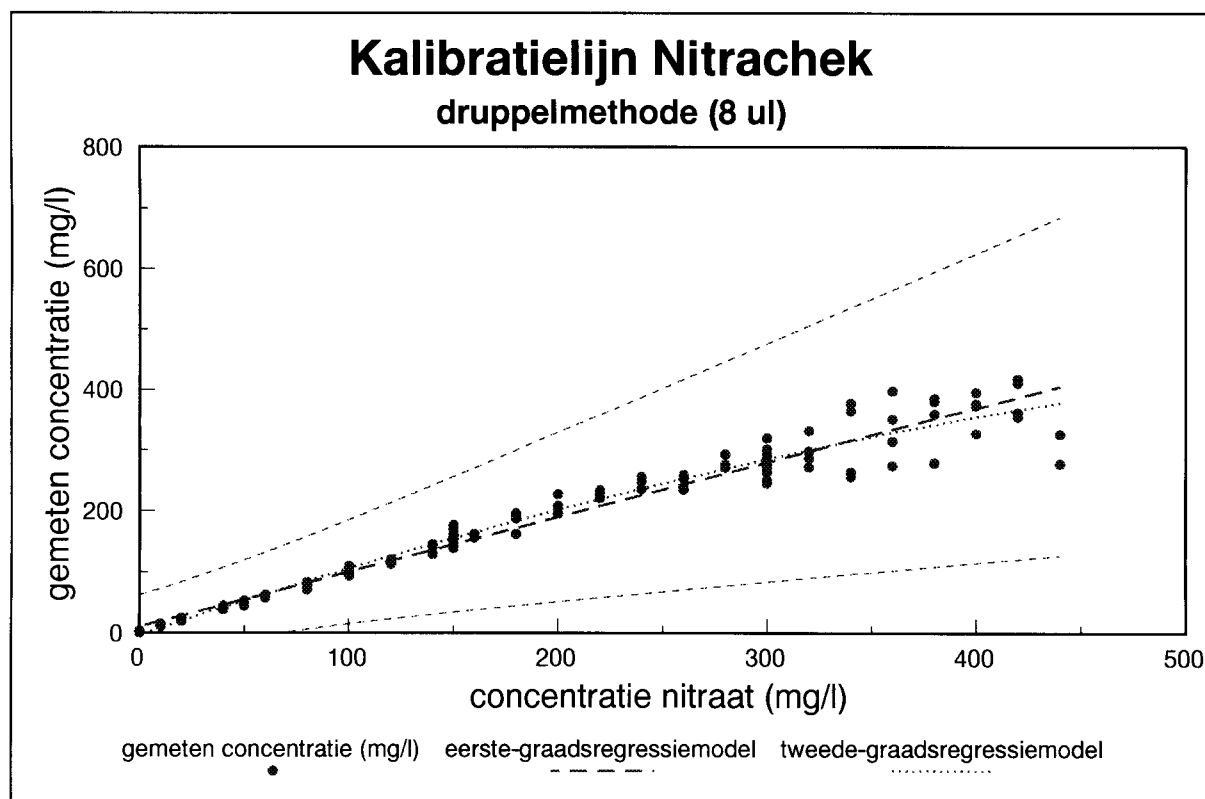
De resultaten van de kalibratielijnen zijn samengevat in Tabel C.

Tabel C *Regressie-analyse van de kalibratielijnen*

	dip-methode		druppelmethode (10 µl)		druppelmethode (8 µl)	
	coëfficiënt	st.dev.	coëfficiënt	st.dev.	coëfficiënt	st.dev.
eerste-graadsregressiemodel ($y = a + bx$)						
a	-4,636	4,387	21,126	3,313	10,257	3,358
b	1,048	0,019	0,788	0,015	0,900	0,015
SS _{regression} / n	1896055	1	1541911	1	1954584	1
SS _{error} / n	71728	121	77083	137	78069	136
tweede-graadsregressiemodel ($y = a + bx + cx^2$)						
a	-3,144	6,569	-0,458	3,241	-3,368	3,997
b	1,026	0,741	1,192	0,041	1,158	0,051
c	0,000054	0,000175	-0,001013	0,000098	-0,000654	0,000123
SS _{regression} / n	1896111	2	1575960	2	1968083	2
SS _{error} / n	71672	120	43034	136	64571	135



Figuur B Kalibratielij voor de Nitrachek met het 95% betrouwbaarheidsinterval om de kalibratielij (0 tot 440 mg.l⁻¹ nitraat), druppel-methode (10 µl)



Figuur C Kalibratielij voor de Nitrachek met het 95% betrouwbaarheidsinterval om de kalibratielij (0 tot 440 mg.l⁻¹ nitraat), druppel-methode (8 µl)

3.1.4 Herhaalbaarheid

De herhaalbaarheid (r) is de mate van overeenstemming tussen onafhankelijke meetresultaten, verkregen op als identiek te beschouwen materiaal onder zo goed mogelijk identieke omstandigheden. De herhaalbaarheid is de maximale waarde waarbinnen het absolute verschil tussen twee meetresultaten met een waarschijnlijkheid van 95% zal liggen. De herhaalbaarheid wordt berekend uit de z.g. herhaalbaarheidsstandaarddeviatie s_r . De herhaalbaarheid hangt met deze standaarddeviatie volgens vgl. 6 samen. De herhaalbaarheid wordt uit tenminste 10 onafhankelijke metingen bepaald (6).

$$r = 2,8 \cdot s_r \quad \text{vgl. 6}$$

r	herhaalbaarheid [mg.l^{-1}]
s_r	herhaalbaarheidsstandaarddeviatie [mg.l^{-1}]

Dip-methode

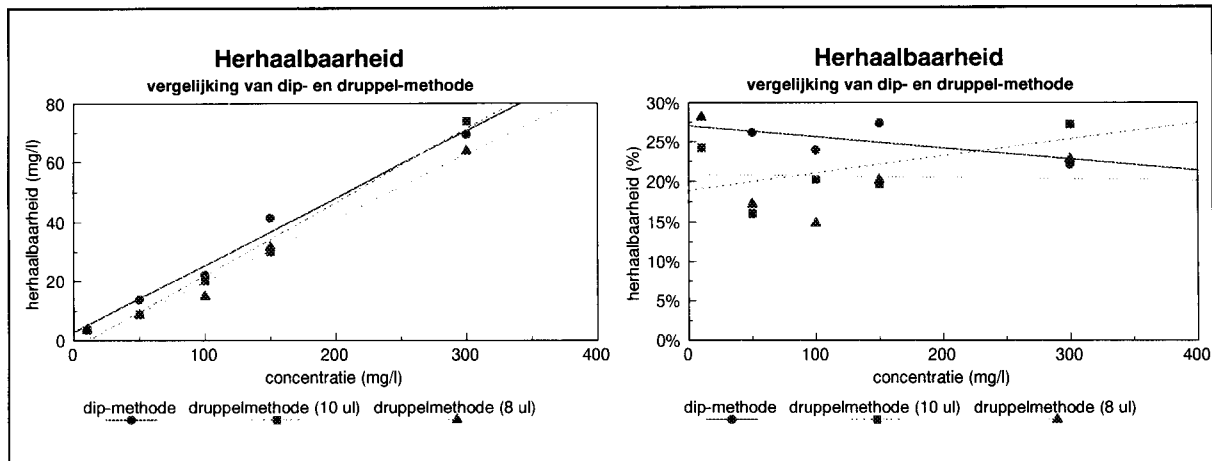
Voor dit onderzoek zijn per concentratieniveau 50 onafhankelijke metingen uitgevoerd, in oplossingen van 50, 100, 150 en 300 mg.l^{-1} . De ruwe data en de uitvoer van het statistische programma Minitab staan in de bijlage C (data 7 en data 8). De herhaalbaarheid is bepaald uit de verschillende standaarddeviaties, de herhaalbaarheid ligt voor het concentratie bereik van 50 tot 300 mg.l^{-1} tussen de 14 en de 69 mg.l^{-1} . Uit de resultaten blijkt verder dat de herhaalbaarheid van de dip-methode afhankelijk is van het meetniveau. De spreiding van de metingen neemt bij hogere concentraties toe, de relatieve herhaalbaarheid is over het hele meetbereik ongeveer 25 %, zie Figuur D.

Druppel-methode

De herhaalbaarheid voor de druppel-methode is bepaald uit de resultaten van de kalibratielij, hiervoor zijn de kalibratie-oplossingen 10, 50, 100, 150 en 300 mg.l^{-1} 10 maal gemeten, de herhaalbaarheid is berekend volgens vgl. 6. De gegevens zijn gebruikt uit bijlage A (data 1 en data 2). De herhaalbaarheid ligt voor de druppel-methode tussen de 4 en de 74 mg.l^{-1} , voor het concentratiebereik van 10 tot 300 mg.l^{-1} . De gemiddelde relatieve herhaalbaarheid is 24 %.

Ook voor de druppel-methode met een monstervolume van 8 μl is de herhaalbaarheid uit de kalibratielij gebruikt, bijlage A, (data 1 en data 2). De herhaalbaarheid ligt tussen de 4 en 64 mg.l^{-1} , voor het concentratiebereik van 10 tot 300 mg.l^{-1} . De gemiddelde relatieve herhaalbaarheid bedraagt 22 %.

In Figuur D en Tabel D zijn de verschillende meetmethoden met de daarbij behorende herhaalbaarheid weergegeven, zowel absoluut als relatief.



Figuur D Herhaalbaarheid, zowel absoluut als relatief weergegeven, voor de dip- en de druppel-methode.

Tabel D Herhaalbaarheid, absoluut en procentueel

conc. mg.l ⁻¹	dip-methode			druppel-methode (10 µl)			druppel-methode (8 µl)		
	st.dev.	herhaalbaarheid mg.l ⁻¹	%	st.dev.	herhaalbaarheid mg.l ⁻¹	%	st.dev.	herhaalbaarheid mg.l ⁻¹	%
10	-	-	-	1,29	4	24%	1,32	4	28%
50	4,88	14	26%	3,13	9	16%	3,05	9	17%
100	7,91	22	24%	7,22	20	20%	5,32	15	15%
150	14,81	41	27%	10,76	30	20%	11,32	32	20%
300	24,76	69	22%	26,38	74	27%	22,70	64	23%
gemiddelde		37	25%		27	21%		24	21%

3.1.5 Binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid

Voor de bepaling van de binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid (R_L) zijn metingen verricht onder reproduceerbaarheidscondities (dezelfde meetmethode, dezelfde monsters, dezelfde laboratoria, verschillende tijden, verschillende uitvoerenden en verschillende apparatuur). Deze waarde is de maximum waarde waarbinnen het absolute verschil tussen twee meetresultaten met een waarschijnlijkheid van 95% zal liggen en wordt berekend volgens vgl. 7 (6).

$$R_L = 2,8 * s_{RI} \quad \text{vgl. 7}$$

R_L binnen-laboratorium-herhaalbaarheid [mg.l⁻¹]
 s_{RI} standaarddeviatie [mg.l⁻¹]

Dip-methode

Omdat de standaard meetprocedure (4) voorschrijft dat de meting volgens de druppel-methode moet worden uitgevoerd zijn er geen metingen volgens de dip-methode verricht.

Druppel-methode

Als identiek te beschouwen materiaal wordt het monster voor de controlekaarten gebruikt. Uit resultaten van de controlemonsters ($n = 126, 150 \text{ mg.l}^{-1}$) is een binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid berekend. De ruwe data en de statistische uitvoer zijn vermeld in de bijlage D (data 9 en data 10). De standaarddeviatie is 26,60 waardoor de binnen-laboratorium-herhaalbaarheid 74 mg.l^{-1} bedraagt. Dit komt neer op een relatieve binnen-laboratorium-herhaalbaarheid van 49%.

Een verschil tussen de herhaalbaarheid bepaald in § 3.1.4 en de binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid is dat deze bepaald is onder veld-omstandigheden. Tijdens deze metingen zijn geen temperatuurscorrectie uitgevoerd (zie § 3.4.3). Mogelijk kunnen ook andere effecten invloed hebben op de binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid.

3.1.6 Vergelijkingsonderzoek met laboratoriumbepaling

In het kader van het meetprogramma Kwaliteit Bovenste Grondwater Landbouwbedrijven waarvoor de Nitrachek metingen worden toegepast worden van de 48 monsters die over het gehele bedrijf worden genomen 4 mengmonsters gemaakt, elk van 12 random gekozen monsters (1). Deze mengmonsters zijn geanalyseerd in een laboratorium (spectrofotometrische nitraat-bepaling), het resultaat van deze mengmonsters is vergeleken met het gemiddelde van de 12 individuele metingen die zijn uitgevoerd met de Nitrachek. Omdat van de laboratoriumresultaten mag worden verwacht dat deze een grotere nauwkeurigheid en betrouwbaarheid hebben, is aangenomen dat het laboratorium de juiste meetwaarde aangeeft.

Dip-methode

Er zijn geen vergelijkende metingen uitgevoerd volgens de dip-methode.

Druppel-methode

De vergelijking van de Nitrachek- en de laboratoriumbepaling bestaat uit de toetsing op significante verschillen tussen de twee methoden. Tevens zijn de aangezuurde mengmonsters na analyse in het laboratorium nogmaals gemeten met de Nitrachek. De ruwe data staan vermeld in de bijlage E (data 11 t/m data 14, Nitrachek metingen en data 15, laboratoriumresultaten). Toetsing op significante verschillen tussen de twee meetmethoden wordt uitgevoerd door op het verschil tussen laboratorium en de Nitrachek meting een Students T-test toe te passen volgens vgl. 8.

$$t_{\text{berekend}} = \frac{\bar{x}_d \cdot \sqrt{n}}{s_d} \quad \text{vgl. 8}$$

s_d standaarddeviatie van de verschillen
 \bar{x}_d gemiddelde van de verschillen

De resultaten van het statistisch pakket Minitab staan in bijlage E (data 16 en data 18).

Uit de resultaten blijkt dat tussen het gemiddelde van de 12 individuele Nitrachek-veldmetingen en de spectrofotometrische-laboratoriummetingen geen significant verschil te bestaan. Dus het gemiddelde van de 12 veldmetingen verschilt niet significant van de spectrofotometrische-laboratoriummeting.

Significante verschillen zijn wel waarneembaar tussen het mengmonster dat in het laboratorium, met een spectrofotometrische-methode en met de Nitrachek zijn bepaald. Omdat de metingen niet gelijktijdig zijn uitgevoerd kunnen invloeden als tijd, temperatuur, aanzuren van het monster, transport en opslag van belang zijn.

3.1.7 Vergelijking tussen duplo-bepalingen

Uit de verschillende metingen is het vermoeden ontstaan dat de verschillen tussen de duplo-waarden groot is. Voor de vergelijking van duplo-resultaten zijn grondwatermonsters, in het veld, tweemaal gemeten met de Nitrachek. Door toetsing van deze hypothese volgens vgl. 8 wordt een mogelijk significant verschil aangetoond.

Dip-methode

Geen duplo-metingen volgens de dip-methode uitgevoerd.

Druppel-methode

De resultaten van het statistisch pakket Minitab zijn vermeld in bijlage F (data 19), tevens zijn gegevens gebruikt uit bijlage E (data 13 en data 14). Uit de gegevens blijkt dat geen significant verschil aan te tonen is tussen de duplo-bepalingen. Het gemiddelde verschil tussen duplo-bepalingen bedraagt 1 mg.l^{-1} . De 25 en 75%-percentielwaarden van de verschillen zijn respectievelijk -8 en 13 mg.l^{-1} . Een significant verschil van nul is niet aantoonbaar.

3.2 Prestatiekenmerken en toetsing tegen de specificaties

In deze paragraaf zijn de verschillende prestatiekenmerken samengevat, die in de voorgaande paragrafen gedetailleerd beschreven zijn. Voor de bepaling van de nitraatconcentratie in (grond-)water met behulp van de Nitrachek gelden de prestatiekenmerken zoals samengevat in Tabel E.

Tabel E *Prestatiekenmerken van de nitraatbepaling in (grond-)water met de Nitrachek*

PRESTATIE KENMERKEN NITRACHEK *1					
	opgave fabrikant	dip- methode	druppel- methode 10 µl	druppel- methode 8 µl	
juistheid	-	-	-	-	
aantoonbaarheidsgrens	-	-	5	5	mg.l ⁻¹
bepalingsgrens	-	-	16	15	mg.l ⁻¹
meetbereik	10-420	20-400	16-440	15-420	mg.l ⁻¹
kalibratielijns lineair?	-	ja	nee	nee	
duplo-verschillen	-	-	1	-	mg.l ⁻¹
herhaalbaarheid:					
(100 mg.l ⁻¹)	-	22	20	15	mg.l ⁻¹
(meetbereik)	-	24	21	15	%(rel)
binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid:*2 (150 mg.l ⁻¹)	-	-	74	-	mg.l ⁻¹
steekproefgrootte (hoofdstuk 3.3)	-	4	4	3	
procentuele afwijking	-	10	10	10	%

*1 Indien geen kenmerk is vastgesteld dan is een "-" ingevuld.

*2 De binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid is bepaald uit de eerste-lijnscontrole, deze controle is uitgevoerd in het veld.

De Nitrachek is volgens de fabrikant bruikbaar in het concentratiebereik 0 tot 420 mg.l⁻¹, in dit onderzoek is naar voren gekomen dat het meetbereik 20 tot 400 mg.l⁻¹ bedraagt, voor alle meetmethoden. Metingen buiten dit interval kunnen desondanks wel waar worden genomen. De fabrikant geeft zelf geen informatie over herhaalbaarheid en nauwkeurigheid.

3.3 Vergelijking van de prestatiekenmerken met de eisen uit een project

Uitgangspunt voor de metingen met de Nitrachek, in het veld, was dat de meting bij een betrouwbaarheidsinterval van 95% een procentuele afwijking mag hebben van 10%. In § 3.1.4 is de herhaalbaarheid van de meting bepaald, op grond daarvan kan worden bepaald hoe groot de steekproefgrootte moet zijn voor een nauwkeurige meting. Hiervoor zijn 50 onafhankelijke metingen uitgevoerd. De grootte van de steekproef wordt statistisch bepaald met een T-test, vgl. 9, de steekproefgrootte is onder laboratorium-omstandigheden bepaald.

$$n \geq \frac{t_{n=\infty}^2 s_x^2}{a^2} \quad \text{vgl. 9}$$

n	steekproefgrootte
$t_{n=\infty}$	t-waarde voor een oneindig grote steekproef (1,96)
a	toegestane afwijking (10 % van concentratieniveau)

Dip-methode

Voor de steekproefgrootte zijn op verschillende concentratie-niveaus (50 tot 300 mg.l⁻¹ nitraat) metingen uitgevoerd, de gegevens en de uitvoer van het statistisch pakket Minitab staan in de bijlage C (data 7 en data 8). Volgens vgl. 9 is de steekproefgrootte bepaald. Algemeen kan worden gesteld dat er 4 metingen nodig zijn om een binnen een fout van 10% te blijven. De resultaten zijn vermeld in Tabel F.

Druppel-methode

Voor de druppel-methode zijn 10 onafhankelijke metingen uitgevoerd op een concentratie-niveau van 10, 50, 100, 150 en 300 mg.l⁻¹, de resultaten staan in bijlage A (data 1 en data 2).

De standaarddeviatie van de metingen ligt tussen de 1,3 en de 26,4 mg.l⁻¹. Volgens vgl. 9 wordt de steekproefgrootte bepaald. In Tabel F staan de resultaten vermeld.

De steekproefgrootte voor de druppel-methode bedraagt vier metingen. Hierbij zijn de resultaten op het concentratieniveau van 10 mg.l⁻¹ buiten beschouwing gelaten, omdat deze steekproefgrootte fors afwijkt van de overige concentraties.

Vier metingen zijn nodig op met een 95% zekerheid te kunnen zeggen dat de fout maximaal 10% bedraagt.

Voor de druppel-methode met een monstervolume van 8 µl ligt de standaarddeviatie tussen de 1,3 en de 22,7 mg.l⁻¹, in Tabel F staan de bijbehorende steekproefgrootte vermeld.

Evenals bij een monstervolume van 10 µl wordt ook hier de resultaten van 10 mg.l⁻¹ buiten beschouwing gelaten. De steekproefgrootte is dan drie.

Tabel F *Steekproefgrootte*

conc. niveau	dip-methode			druppelmethode (10 µl)			druppelmethode (8 µl)		
	st.dev.	aantal metingen	steekproef- grootte	st.dev.	aantal metingen	steekproef- grootte	st.dev.	aantal metingen	steekproef- grootte
10	-	-	-	1,29	10	9	1,32	10	9
50	4,88	50	4	3,13	10	2	3,05	10	2
100	7,91	50	3	7,22	10	3	5,32	10	2
150	14,81	50	4	10,76	10	3	11,32	10	3
300	24,76	50	3	26,38	10	4	22,70	10	3

3.4 **Vergelijking van methoden, interferenten en temperatuurscorrectie**

In deze paragraaf worden nog enkele eigenschappen van de meting beschreven. Eigenschappen van de meting die de nauwkeurigheid van de meting bepalen zoals; vergelijking van de twee eerder beschreven methoden en interferenties.

3.4.1 Vergelijking dip- met druppel-methode

Bij de metingen werd waargenomen dat de wijze waarop het monster in contact werd gebracht met het teststrookje de meting beïnvloedde. Door het aanbrenen van een vast volume is aangetoond dat de spreiding van de metingen minder groot is. In bijlage G is de ruwe data en de uitvoer van het statistisch pakket Minitab weergegeven (data 20 en data 21).

De toetsing van de verschillen tussen de twee methoden gebeurt met de formules vgl. 10 en vgl. 11 (F-test en T-test). Uit de F-test blijkt dat de varianties van de twee methoden significant verschillend zijn ($F_{\text{berekend}} 2,02$, $F_{\text{tabel}} 1,60$), daaruit volgt dat de toetsing van de resultaten moet worden uitgevoerd volgens vgl. 11, daarbij rekening met de inhomogeniteit van de betreffende meetmethoden wordt gehouden. Uit deze T-test volgt dat de berekende t-waarde 17,96 is, waaruit geconcludeerd kan worden dat de methoden significant van elkaar verschillen. De druppel-methode heeft een grotere nauwkeurigheid, doordat de herhaalbaarheid beter is. Een groot aantal metingen voor dit onderzoek zijn bepaald volgens de druppel-methode.

$$F_{\text{berekend}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \geq 1 \quad \text{vgl. 10}$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad \text{vgl. 11}$$

t	t-waarde
\bar{x}	gemiddelde
n	aantal waarnemingen
s	standaard deviatie

Tijdens een onderzoek naar interferenties (§ 3.4.2) bleek dat de meting door het achterblijven van monstermateriaal wordt verstoort. Bij aanbrengen van 10 µl monster op het kussentje van het teststrookje kan verontreiniging van het optische oog optreden. Kleinere volumes zijn opgebracht en het blijkt dat 8 µl monsteroplossing een geschikte hoeveelheid is. Een monstervolume van 8 µl wordt ook geadviseerd door de producent (2). Een monstergrootte van 10 µl is wel toepasbaar maar dan is het 'memory-effect' niet geheel uit te sluiten.

3.4.2 Invloed van matrix

Omdat het waarschijnlijk wordt geacht dat de matrix het meetresultaat kan beïnvloeden zijn een aantal experimenten uitgevoerd om aan te tonen dat deze invloeden wel of niet bestaan. Interferenties door onder andere nitriet en humuszuur is onderzocht. Tevens is onderzocht of filtratie over actief kool een eventuele interferentie door organische verbindingen waaronder humuszuren kan uitsluiten. In eerste instantie is onderzocht of filtratie over actief kool mogelijk is, voor het eventueel verwijderen van organische verbindingen, hiervoor is gebruik gemaakt van een kalibratie-reeks die zowel ongefiltreerd als gefiltreerd zijn gemeten.

De nul-hypothese is dat er geen significant verschil bestaat tussen de ongefiltreerde en de gefiltreerde monsters. Hiervoor moet eerst worden getoetst of de variantie van de beide methoden gelijk zijn, volgens vgl. 10. De resultaten zijn vermeld in de bijlage H (data 22 en data 23). Er blijkt dat tussen de varianties geen significant verschil bestaat. Omdat de varianties niet significant verschillend zijn kan met behulp van een T-test, volgens vgl. 8 (gepaarde resultaten) worden getoetst of de twee methoden significant verschillend zijn. Uit de berekening volgt dat een significant verschil tussen de twee methoden bestaat. Omdat de getabelleerde waarde ($t_{\text{tabel}} 2,0$) lager is dan de berekende waarde ($t_{\text{berekend}} 11,2$), wordt de nulhypothese verworpen.

Omdat filtratie over actief kool significante lagere resultaten opleverde, is filtratie voor opheffen van interferenties ongeschikt. De producent van de teststrookjes heeft echter ook de interferentie van een groot aantal componenten onderzocht, zie bijlage I.

In bijlage I geeft de producent van de teststrookjes de concentratie aan waarbij een stof niet interfereert met de bepaling, maar niet in welke mate een stof bijdraagt aan de nitraatconcentratie.

In dit onderzoek is de storing door nitriet (chemische eigenschap) en de interferentie door humuszuur (kleuring) bepaald, door na te gaan wat de bijdrage is aan de nitraatconcentratie. De resultaten zijn met elkaar vergeleken en getoetst volgens vgl. 8. De nul-hypothese is dat voor een monster dezelfde resultaten moet worden gevonden.

Voor het onderzoek van de interferentie van humuszuur zijn twee oplossingen van humuszuur zonder nitraat gemeten. De resultaten van het onderzoek naar de interferentie humuszuur staan vermeld in bijlage H (data 24 en data 25). Uit de resultaten blijkt dat humuszuur niet interfereert. Slechts wanneer de oplossing een donker-bruine kleur (1 g.l^{-1}) heeft ontstaat een afwijkend resultaat.

Van de bepaling van de interferentie van nitriet op de nitraatbepaling zijn de ruwe data en uitvoer van het statistisch pakket Minitab vermeld in bijlage H (data 26 en data 27). Zoals te verwachten stoort nitriet de bepaling. De oorzaak is dat de reactie op het kussentje berust op de omzetting van nitraat in nitriet, waarna nitriet een gekleurd complex vormt. Controle op de aanwezigheid van nitriet, door controle van het tweede kussentje op het teststrookje kan deze meetfout bevestigen. Het is curieus dat de bijdrage van nitriet niet overeenkomt met een zelfde bijdrage aan nitraat. 1 mg.l^{-1} Nitriet blijkt overeen te komen met $3,4 \text{ mg.l}^{-1}$ nitraat. Door de producent wordt opgegeven dat nitriet vanaf een concentratie van $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ de bepaling stoort.

3.4.3 Temperatuurscorrectie

Uit onderzoek metingen is gebleken dat de temperatuur een grote invloed heeft op het resultaat. Uit contacten met Merck (fabrikant van de teststrookjes) en Eijkelkamp (leverancier van de Nitrachek) blijkt dat er een bijna lineaire vergelijking te bestaan tussen de temperatuur en de nitraatconcentratie, zie Figuur E.

Bij de temperatuurscorrectie volgens de leverancier van de Nitrachek wordt de display-uitlezing volgens de berekende vergelijking vgl. 12 omgerekend naar een display-uitlezing die gecorrigeerd is naar één temperatuur vgl. 12.

$$d_{corr} = d_t \cdot (1,107 - 0,0094 \cdot T) \quad \text{vgl. 12}$$

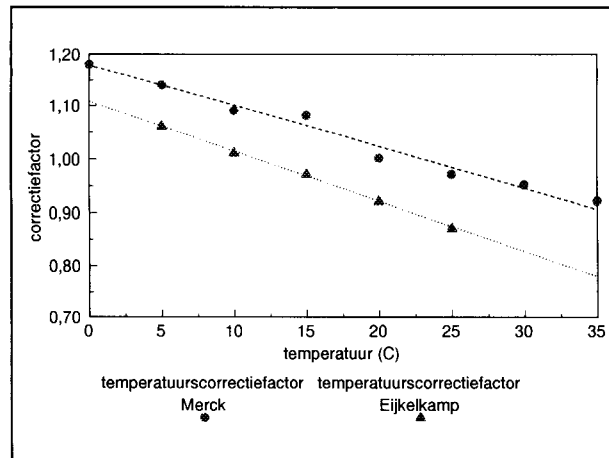
d_{corr}	display-uitlezing gecorrigeerd (mg.l^{-1})
d_t	display-uitlezing bij temperatuur t (mg.l^{-1})
T	temperatuur ($^{\circ}\text{C}$)

Als alle display-uitlezingen worden gecorrigeerd naar één temperatuur (11°C), dan kan volgens de huidige meetmethode worden verder gewerkt. Deze correctie hoeft niet in het veld te worden uitgevoerd, mits alle berekeningen in het laboratorium worden uitgevoerd.

Bij de temperatuurscorrectie volgens de producent van de teststrookjes wordt volgens de berekende vergelijking vgl. 13, de display-uitlezing omgerekend naar een gecorrigeerde display-uitlezing. In principe wordt gecorrigeerd naar een temperatuur van 25°C, maar door de lijn van de functie vermeld in vgl. 13, verschuift de referentietemperatuur naar 23°C.

vgl. 13

$$d_{corr} = d_t \cdot (1,176 - 0,007688 \cdot T)$$



Figuur E Temperatuurscorrectiefactor van de teststrookjes voor de bepaling van nitraat in (grond-)water

4. DISCUSSIE

De Nitrachek-metingen zijn snel en reproduceerbaar. De kenmerken van de Nitrachek zijn afhankelijk van de gekozen meetmethode. De aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen van de verschillende meetmethoden, verschillen marginaal.

Ook het meetbereik van de verschillende meetmethoden is nagenoeg gelijk. Het verschil ontstaat hoofdzakelijk doordat metingen, met de druppel-methode tot op een hoger concentratieniveau zijn uitgevoerd. Terwijl de teststrookjes in principe bruikbaar zijn tot 500 mg.l⁻¹, wordt de begrenzing van het meetbereik bepaald door de Nitrachek, die bij metingen boven ± 440 mg.l⁻¹ geen waarnemingen meer geeft.

Welke meetmethode ook wordt gebruikt, de herhaalbaarheid is afhankelijk van het concentratieniveau waarop gemeten wordt. De aanname dat de standaarddeviatie onafhankelijk is van het concentratieniveau, is ten onrechte gesteld. De standaarddeviatie tussen het lage en hoge concentratieniveau verschillen significant van elkaar. Dit blijkt uit de verschillende figuren; Figuur A t/m Figuur C.

Bij de dip-methode zijn op 4 verschillende concentratie-niveaus metingen uitgevoerd, voor de bepaling van de herhaalbaarheid blijkt een relatieve herhaalbaarheid van ongeveer 25 %. Voor de druppel-methode zijn metingen op 5 verschillende concentratie-niveaus uitgevoerd en daaruit volgt een relatieve herhaalbaarheid van 22%, voor de druppel-methode met een monstervolume van 8 µl is de relatieve herhaalbaarheid 21%.

Uit de standaarddeviatie is de steekproefgrootte berekend. Ook de steekproefgrootte is afhankelijk van het niveau waarop gemeten wordt. Wanneer in het concentratiebereik van 50 tot 300 mg.l⁻¹ de steekproefgrootte wordt bepaald dan is de steekproefgrootte voor de dip-methode vier en de druppel-methode (10 µl) vier. Bij de druppel-methode met een druppel-grootte van 8 µl is de steekproefgrootte drie. Wanneer bij de druppel-methode (10 µl) vier metingen in een monster worden verricht dan betekent dit dat met 95% zekerheid kan worden gesteld dat de maximale fout 10% bedraagt.

Wordt een meetfout van 15% geaccepteerd dan kan worden volstaan met een duplo-meting voor alle meetmethoden. Een enkelvoudige meting levert een meetfout van 20%, ook voor alle meetmethoden.

Om een meetnauwkeurigheid te halen van 5% dienen voor de verschillende meetmethoden 16 en 12 metingen te worden verricht, dip- en druppelmethode 10 µl respectievelijk de druppel-methode van 8 µl.

Bij de metingen met behulp van de Nitrachek blijkt dat de wijze waarop het monster in contact wordt gebracht met het kussentje, op het teststrookje, een grote invloed heeft op het resultaat. Door een vast volume op dit kussentje te brengen wordt deze invloed aanzienlijk gereduceerd. Door gebruik te maken van de druppel-methode is de variantie van de meting verkleint maar nog steeds bestaat bij gebruik van 10 µl monster het 'memory-effect', bij 8 µl monstermateriaal wordt voldoende monster opgebracht voor de

bepaling.

Opmerkelijk is dat de kalibratielijns bij de druppel-methode niet lineair is. Een mogelijke oorzaak kan zijn dat tijdens de kalibratie van de teststrookjes al een lichte kleuring optreedt van het teststrookje, waardoor het nul-punt van het teststrookje verschuift. Tijdens de metingen van de kalibratielijns volgens de druppel-methode is na het meten van een kalibratieoplossing de plaats waar het teststrookje in de Nitrachek wordt gestoken gedroogd met het test-kussentje voor nitriet. Hierdoor is een deel van het 'memory-effect' uitgesloten.

Een andere mogelijke oorzaak kan zijn dat er op het teststrookje een eerste-orde reactie plaatsvindt waarbij een hogere concentratie een lager resultaat geeft. Met andere woorden de omzettingssnelheid van nitraat naar nitriet of de kleuringsreactie is niet constant.

Wanneer regressieanalyse wordt uitgevoerd op het concentratiebereik van 0 tot 300 mg.l⁻¹ dan blijkt dat de kalibratielijns nog steeds het best kan worden beschreven met een tweede-graadsregressiemodel.

De interferentie van nitriet is een belangrijke storende factor bij de bepaling van nitraat in grondwater. De teststrookjes zijn voorzien van een tweede kussentje waarmee kan worden aangetoond of nitriet in de oplossing aanwezig is, als nitriet wordt aangetoond is dit een indicatie voor een meeton nauwkeurigheid. Deze controle hoeft niet te worden uitgevoerd als vooraf kan worden aangenomen dat de (grond-)watermonster een nitrietconcentratie hebben van minder dan 0,5 mg.l⁻¹.

Interferentie door andere componenten dan nitriet is te verwaarlozen of niet te verwachten.

Uit gegevens over de invloed van de temperatuur op de meting, blijkt dat deze invloed vrij groot is, het corrigeren voor temperatuur is een belangrijk en eenvoudig middel om deze fout te verkleinen. Hoewel de leverancier van de Nitrachek een stapgrootte van 5°C hanteert kan deze correctie beter worden uitgevoerd door een vergelijking (vgl. 12) te gebruiken; de referentie temperatuur is 11,4 °C. Bij een temperatuur van 5°C geeft een kalibratieoplossing van 100 mg.l⁻¹ een display-uitlezing van 94, dezelfde oplossing geeft bij 20°C een uitlezing van 115. Opmerkelijk is wel dat de temperatuurscorrectie, volgens de opgave van de fabrikant, corrigeert naar een temperatuur van 11,4°C. Een correctie naar een temperatuur van 25°C lijkt meer op zijn plaats, zoals de producent van de teststrookjes beschrijft, vgl. 13.

Voor een betrouwbare meting, waarbij de maximale fout 10% bedraagt, zijn de randvoorwaarden; een vast monstervolume, een minimaal aantal metingen en een temperatuurscorrectie.

5. CONCLUSIES

De Nitrachek is een veldmeter en wordt toegepast bij on-site nitraatmetingen, waarbij bij een betrouwbaarheidsinterval van 95% een maximale fout van 10% wordt toegestaan. De randvoorwaarden zijn; het gebruik van een vast monstervolume, een minimum aantal metingen (drie of vier afhankelijk van de meetmethode) en een temperatuurscorrectie.

Het meetbereik voor de dip-methode ligt tussen de 10 en de 400 mg.l⁻¹. Binnen dit concentratiebereik is de kalibratielijn lineair en kan worden volstaan met een 1-puntskalibratie. Bij een betrouwbaarheidsinterval van 95% is de herhaalbaarheid van de meting 25%. Vier metingen zijn nodig om bij dit betrouwbaarheidsinterval een meetfout te krijgen van minder dan 10%.

Bij de druppel-methode ligt het meetbereik tussen de 5 en de 440 mg.l⁻¹, binnen dit meetbereik is de kalibratielijn niet lineair. Het regressiemodel van de kalibratielijn wordt beter beschreven met een tweede-graadsregressiemodel. Het toepassen van een 1-puntskalibratie is niet toegestaan, volgens het concept 'accreditatieprogramma wet bodembescherming'. Om een meetfout van maximaal 10% te krijgen zijn vier metingen nodig, bij een monstervolume van 10 µl. Voor de druppel-methode met een monstervolume van 8 µl zijn drie metingen nodig om dezelfde meetnauwkeurigheid te behalen. De reproduceerbaarheid voor de druppel-methoden bedraagt 21%. Nitraatconcentraties tussen 5 en 440 mg.l⁻¹ kunnen onverdund worden gemeten. Nitraatconcentraties lager dan 16 mg.l⁻¹ zijn lager dan de bepalingsgrens en moeten worden gerapporteerd als ≤ 16 mg.l⁻¹. Nitraatconcentraties groter dan 440 mg.l⁻¹ kunnen na verdunningen gemeten worden. Verdunningen in het algemeen en specifiek in het veld leiden tot een grotere onnauwkeurigheid van de meting.

De nitraatmeting met de Nitrachek ondervindt geen interferentie door humuszuren, tenzij de humuszuurconcentratie circa 1 g.l⁻¹ bedraagt.

In dit onderzoek is de interferentie bepaald van nitriet; elke mg.l⁻¹ nitriet geeft een 3,4 mg.l⁻¹ hogere nitraatconcentratie. Door de fabrikant wordt aangegeven dat nitriet de nitraatbepaling stoort boven een concentratie van 0,5 mg.l⁻¹.

Er zijn geen significant verschillen aan te tonen tussen nitraatconcentraties van de mengmonsters, spectrofotometrisch in het laboratorium bepaald en het gemiddelde van de veldmetingen van de afzonderlijke monsters, met de Nitrachek.

Hoewel de Nitrachek wordt toegepast bij on-site metingen zijn alle kenmerken onder laboratorium-omstandigheden bepaald, met uitzonderd de binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid. Dat betekent dat de kenmerken niet geldig zijn onder veldomstandigheden. Als uit een vervolg onderzoek moet worden aangetoond dat de

spreiding van de resultaten, van de Nitrachek, in het veld overeen komt met de spreiding van de resultaten in het laboratorium; dan zijn de kenmerken ook geldig onder veldomstandigheden.

6. AANBEVELINGEN

De kenmerken van de veldmeetmethode zijn bepaald in het laboratorium, behalve de binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid, die uit veld-resultaten is berekend. Omdat de nitraatmeting on-site wordt uitgevoerd, moeten de kenmerken worden vertaald naar veldomstandigheden. Wanneer uit een vervolgonderzoek blijkt dat na temperatuurscorrectie de varianties van de veldresultaten niet verschillen van de varianties onder laboratorium-omstandigheden, is extrapolatie van de kenmerken toegestaan.

Corrigeer de display-uitlezingen naar één vaste temperatuur, door gelijktijdig met de nitraatmeting een temperatuursmeting uit te voeren. Hierdoor worden de invloeden door temperatuursverandering gedurende de meetdag uitgesloten.

De correctiefactor voor de teststrookjes wordt dagelijks bepaald aan het begin van de meetdag; deze wordt gedurende de dag niet opnieuw bepaald.

De display-uitlezingen (d_i) worden eerst met de temperatuurscorrectie gecorrigeerd (d_{corr}), volgens vgl. 13. Daarna wordt de gecorrigeerde waarde (d_{corr}) met behulp van de correctiefactor voor de teststrookjes worden gecorrigeerd naar een nitraatconcentratie, in $\text{mg.l}^{-1} \text{NO}_3^-$.

Bij de kalibratie van dip-methode kan worden volstaan met een 1-puntskalibratie (100 mg.l^{-1}). Voor de kalibratie van de druppel-methode, wordt aanbevolen om 3 kalibratie-punten te gebruiken (50 , 150 en 300 mg.l^{-1}). De oorsprong wordt meegenomen als een punt van de kalibratielij, omdat het snijpunt van de kalibratielij met de y-as niet significant afwijkt van nul.

Temperatuurscorrectie bij metingen in het veld is een vereiste, omdat de temperatuur gedurende een meetdag fors kan verschillen. Een temperatuurscorrectie naar 25°C wordt aanbevolen, omdat dit de 'standaard' laboratoriumtemperatuur is. Dus de temperatuurscorrectie volgens Merck (vgl. 13). De temperatuurscorrectie moet plaatsvinden op de display-uitlezingen voordat de resultaten worden omgerekend naar een concentratie middels de kalibratielij.

Voor het bepalen van de verschillende prestatiekenmerken van de nitraatbepaling met de Nitrachek zijn uit verschillende onderzoeken gegevens gebruikt. Hierdoor zijn niet alle prestatiekenmerken uit het concept 'accreditatieprogramma wet bodembescherming (6) beschreven.

Het is wenselijk om een onderzoek uit te voeren naar de oorzaak en grootte van de herhaalbaarheid en binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid, mogelijk kan door een temperatuurscorrectie de binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid al fors worden verkleind.

Wanneer de herhaalbaarheid kan worden verbeterd, kan worden volstaan met minder metingen per monster, om dezelfde kwaliteit te behalen.

Bij het gebruik van 10 µl monster kunnen 'memory-effecten' ontstaan. 'Memory-effecten' kunnen worden gereduceerd door de meetmethode te wijzigen in een druppel-methode met een monstervolume van 8 µl, daarbij kan de steekproefgrootte worden verkleind van vier naar drie metingen per monster.

Controle van de monsteroplossing op nitriet wordt aanbevolen als verwacht wordt dat nitriet in de oplossing kan voorkomen met een concentratie groter dan 0,5 mg.l⁻¹. De controle wordt uitgevoerd door ook het tweede kussentje, dat bedoeld is voor de meting van nitriet, in contact te brengen met de monsteroplossing. Indien het kussentje verkleurt bevat het monster nitriet, waardoor de gemeten 'nitraat'concentratie afkomstig is van zowel nitraat als nitriet.

Doordat de Nitrachek mogelijk meer zal worden toegepast is het van belang meer onderzoek te doen naar de oorzaak van de relatief grote herhaalbaarheid. Mogelijke oplossingen kunnen zijn om per monster duplo metingen uit te voeren, om zodoende de spreiding van de resultaten te reduceren. Of gebruik te maken van hetzelfde meetprincipe maar met een meter van een andere fabrikant, hierbij kan dan gedacht worden aan de RQ-flex van E.Merck B.V.

LITERATUUR

1. Swinderen, E.C. van, W.J. Willems, C.H.G. Daatselaar, T. de Haan, D.W. de Hoop
Meetprogramma Kwaliteit Bovenste Grondwater Landbouwbedrijven resultaten
eerste bemonstering 1992
Bilthoven, RIVM, 1994, rapportnr 714901002.
2. Nitch, A., .W.J.Geul
Reflectometer Nitrachek
tweede druk, Borne, Gullimex, 1986
3. Merck
schriftelijke mededeling
(januari 1995)
4. RIVM. SOP LBG/P015/00
Bepaling van het nitraatgehalte in grondwater m.b.v. Nitrachek
Bilthoven, RIVM, 1993, 2 pp.
5. RIVM. SOP LBG/P014/00
Gebruiksaanwijzing voor de veldmeter Nitrachek
Bilthoven, RIVM, 1993, 2 pp.
6. Nederlands Normalisatie-Instituut (NNI)
concept Accreditatieprogramma Wet Bodembescherming
Delft, NNI, 1994, 71 pp.
7. Ryan,B.F., B.L.Joiner, T.A.Ryan Jr.
MINITAB handbook
second edition. Boston, PWS-Kent, 1985.
8. Reijnders,H.F.R., H.A.Vissenberg, D.Weaver
Analysis in the Field is the next Challenge in Analytical Chemistry.
Int.J.of Environm.Anal.Chem., 1995 (in press).
9. Miller,J.C., J.N.Miller
Statistics for analytical chemistry
third edition. New York, Ellis Horwood PTR Prentice Hall, 1993.
10. Buijs,A.
Statistiek om mee te werken
derde herziene druk. Leiden, Stenfert Kroese uitgevers, 1989.

BIJLAGE A Kalibratielij, druppel-methode monstervolume 10 en 8 µl

ROW	Conc	disp.10	disp.08				
1	0	LO	LO	71	150	189	156
2	0	6	3	72	150	186	147
3	0	8	LO	73	150	163	155
4	0	7	LO	74	150	196	156
5	0	7	LO	75	160	197	154
6	0	4	3	76	160	178	159
7	0	4	LO	77	160	197	155
8	0	3	LO	78	160	203	160
9	0	3	LO	79	180	235	193
10	0	3	LO	80	180	213	160
11	10	16	11	81	180	191	191
12	10	18	13	82	180	228	185
13	10	19	12	83	200	241	200
14	10	18	13	84	200	243	205
15	10	15	14	85	200	234	224
16	10	16	14	86	200	243	193
17	10	20	14	87	220	249	230
18	10	17	12	88	220	255	218
19	10	17	15	89	220	254	228
20	10	18	15	90	220	240	225
21	20	29	20	91	240	248	232
22	20	30	25	92	240	270	252
23	20	29	20	93	240	235	244
24	20	30	23	94	240	255	244
25	40	49	42	95	260	273	231
26	40	50	46	96	260	285	255
27	40	54	39	97	260	289	235
28	40	49	45	98	260	270	249
29	50	65	47	99	280	309	272
30	50	61	50	100	280	297	288
31	50	64	52	101	280	318	268
32	50	64	54	102	280	313	267
33	50	60	50	103	300	332	272
34	50	69	49	104	300	235	288
35	50	60	54	105	300	295	246
36	50	59	54	106	300	244	268
37	50	66	45	107	300	235	267
38	50	69	49	108	300	236	242
39	60	69	63	109	300	257	284
40	60	71	59	110	300	305	314
41	60	72	64	111	300	278	296
42	60	74	64	112	300	259	260
43	80	90	75	113	320	324	326
44	80	101	80	114	320	287	293
45	80	95	73	115	320	263	282
46	80	85	85	116	320	274	268
47	100	107	94	117	340	305	372
48	100	130	105	118	340	253	359
49	100	111	97	119	340	295	252
50	100	115	100	120	340	243	260
51	100	121	95	121	360	264	309
52	100	126	92	122	360	289	345
53	100	103	100	123	360	307	270
54	100	116	94	124	360	278	392
55	100	123	104	125	380	331	354
56	100	116	107	126	380	279	380
57	120	156	113	127	380	214	375
58	120	148	118	128	380	298	275
59	120	158	111	129	400	270	371
60	120	156	115	130	400	303	322
61	140	190	140	131	400	264	390
62	140	184	143	132	400	338	368
63	140	177	140	133	420	280	405
64	140	170	127	134	420	332	349
65	150	169	141	135	420	328	411
66	150	185	159	136	420	288	357
67	150	170	137	137	440	363	321
68	150	187	174	138	440	354	273
69	150	158	167	139	440	274	HI
70	150	182	152	140	440	HI	HI

data 1 RUWE-DATA, Display-uitlezings van de kalibratielij volgens de druppel-methode (10 en 8 µl)

MTB > Describe 'conc.10' 'conc.08';
 SUBC> By 'Conc'.

	Conc	N	MEAN	MEDIAN	TRMEAN	STDEV	SEMEAN
conc.10	0	10	3.853	3.425	3.960	2.107	0.666
	10	10	14.897	14.983	14.876	1.289	0.408
	20	4	25.257	25.257	25.257	0.494	0.247
	40	4	43.24	42.38	43.24	2.04	1.02
	50	10	54.538	54.795	54.473	3.128	0.989
	60	4	61.216	61.216	61.216	1.782	0.891
	80	4	79.41	79.20	79.41	5.86	2.93
	100	10	100.00	99.32	100.06	7.22	2.28
	120	4	132.28	133.56	132.28	3.80	1.90
	140	4	154.32	154.54	154.32	7.41	3.71
	150	10	152.83	157.11	153.15	10.76	3.40
	160	4	165.88	168.66	165.88	9.31	4.66
	180	4	185.57	188.78	185.57	16.67	8.33
	200	4	205.69	207.19	205.69	3.66	1.83
	220	4	213.61	215.33	213.61	5.87	2.93
	240	4	215.75	215.33	215.75	12.49	6.24
	260	4	239.08	238.87	239.08	7.86	3.93
	280	4	264.77	266.27	264.77	7.67	3.83
	300	10	271.07	267.08	268.97	26.38	8.34
	320	4	297.1	290.4	297.1	27.5	13.7
340	4	283.6	283.6	283.6	31.6	15.8	
360	4	294.51	293.48	294.51	18.80	9.40	
380	4	290.4	298.7	290.4	51.0	25.5	
400	4	304.1	296.6	304.1	35.3	17.7	
420	4	317.8	318.8	317.8	27.8	13.9	
440	4	256.5	325.1	256.5	175.9	88.0	
conc.08	0	10	0.591	0.000	0.369	1.245	0.394
	10	10	13.091	13.287	13.164	1.316	0.416
	20	4	21.65	21.16	21.65	2.41	1.21
	40	4	42.32	42.81	42.32	3.11	1.56
	50	10	49.606	49.213	49.828	3.050	0.964
	60	4	61.52	62.50	61.52	2.34	1.17
	80	4	77.02	76.28	77.02	5.29	2.65
	100	10	100.61	100.31	100.43	5.32	1.68
	120	4	116.34	116.09	116.34	3.04	1.52
	140	4	140.02	142.57	140.02	7.27	3.64
	150	10	157.23	158.35	156.95	11.32	3.58
	160	4	159.88	159.88	159.88	3.00	1.50
	180	4	185.59	191.45	185.59	15.50	7.75
	200	4	209.27	206.21	209.27	13.52	6.76
	220	4	229.38	230.65	229.38	5.35	2.67
	240	4	247.45	248.47	247.45	8.40	4.20
	260	4	246.95	246.44	246.95	11.57	5.78
	280	4	278.77	274.95	278.77	9.92	4.96
	300	10	278.72	274.95	277.62	22.70	7.18
	320	4	297.6	292.8	297.6	25.2	12.6
340	4	316.4	315.2	316.4	64.7	32.3	
360	4	335.0	333.0	335.0	52.9	26.5	
380	4	352.3	371.2	352.3	49.5	24.8	
400	4	369.4	376.3	369.4	29.4	14.7	
420	4	387.5	388.0	387.5	32.6	16.3	
440	4	151.2	139.0	151.2	175.8	87.9	

data 2Minitab-uitvoer, resultaten van meetpunten met de druppel-methode (10 en 8 µl)

```

MTB > Regress 'conc.10' 1 'Conc'.

The regression equation is
conc.10 = 25.2 + 0.750 Conc

Predictor      Coef      Stdev    t-ratio      p
Constant      25.208     5.403     4.67      0.000
Conc          0.75032    0.02430   30.88     0.000

s = 38.81      R-sq = 87.4%    R-sq(adj) = 87.3%

Analysis of Variance

SOURCE      DF      SS      MS      F      p
Regression  1      1436230  1436230  953.60  0.000
Error       138    207844  1506
Total       139    1644074

Unusual Observations
Obs.   Conc   conc.10   Fit Stdev.Fit  Residual  St.Resid
127    380    221.53   310.33  5.93    -88.80    -2.32R
140    440     0.00    355.35  7.19   -355.35   -9.32R

R denotes an obs. with a large st. resid.

MTB > Regress 'conc.10' 2 'Conc' 'conc^2'.

The regression equation is
conc.10 = - 4.64 + 1.30 Conc - 0.00137 conc^2

Predictor      Coef      Stdev    t-ratio      p
Constant      -4.645     5.860     -0.79     0.429
Conc          1.30329    0.07261   17.95     0.000
conc^2       -0.0013724  0.0001731  -7.93     0.000

s = 32.25      R-sq = 91.3%    R-sq(adj) = 91.2%

Analysis of Variance

SOURCE      DF      SS      MS      F      p
Regression  2      1501600  750800  721.95  0.000
Error       137    142474  1040
Total       139    1644074

SOURCE      DF      SEQ SS
Conc        1      1436230
conc^2      1      65370

Unusual Observations
Obs.   Conc   conc.10   Fit Stdev.Fit  Residual  St.Resid
127    380    221.53   292.44  5.42    -70.90    -2.23R
137    440    375.78   303.11  8.89    72.66    2.34RX
138    440    366.46   303.11  8.89    63.35    2.04RX
139    440    283.64   303.11  8.89   -19.47   -0.63 X
140    440     0.00    303.11  8.89   -303.11  -9.78RX

R denotes an obs. with a large st. resid.
X denotes an obs. whose X value gives it large influence.
    
```

data 3 Minitab-uitvoer, analyse van de eerste- en tweedegraadsregressiemodellen (druppel-methode 10 µl)

```

MTB > Regress 'conc.08' 1 'Conc'.

The regression equation is
conc.08 = 19.3 + 0.817 Conc

Predictor      Coef      Stdev    t-ratio      p
Constant      19.277     7.362     2.62     0.010
Conc          0.81659    0.03311   24.67    0.000

s = 52.88      R-sq = 81.5%    R-sq(adj) = 81.4%

Analysis of Variance

SOURCE      DF      SS      MS      F      p
Regression  1      1701115  1701115  608.44  0.000
Error       138     385831   2796
Total       139     2086946

Unusual Observations
Obs.   Conc   conc.08   Fit Stdev.Fit  Residual  St.Resid
139    440     0.00     378.58    9.79   -378.58   -7.29R
140    440     0.00     378.58    9.79   -378.58   -7.29R

R denotes an obs. with a large st. resid.

MTB > Regress 'conc.08' 2 'Conc' 'conc^2'.

The regression equation is
conc.08 = - 13.1 + 1.42 Conc - 0.00149 conc^2

Predictor      Coef      Stdev    t-ratio      p
Constant      -13.061     8.631     -1.51     0.133
Conc          1.4156     0.1070     13.24     0.000
conc^2       -0.0014866  0.0002550  -5.83     0.000

s = 47.50      R-sq = 85.2%    R-sq(adj) = 85.0%

Analysis of Variance

SOURCE      DF      SS      MS      F      p
Regression  2      1777816  888908   393.95  0.000
Error       137     309130   2256
Total       139     2086946

SOURCE      DF      SEQ SS
Conc        1      1701115
conc^2      1      76701

Unusual Observations
Obs.   Conc   conc.08   Fit Stdev.Fit  Residual  St.Resid
124    360     399.19   303.89    6.96    95.30    2.03R
133    420     412.42   319.25   11.08    93.18    2.02R
135    420     418.53   319.25   11.08    99.29    2.15R
137    440     326.88   321.99   13.10     4.89    0.11 X
138    440     278.00   321.99   13.10   -43.99   -0.96 X
139    440     0.00     321.99   13.10  -321.99  -7.05RX
140    440     0.00     321.99   13.10  -321.99  -7.05RX

R denotes an obs. with a large st. resid.
X denotes an obs. whose X value gives it large influence.
    
```

data 4 Minitab-uitvoer, analyse van de eerste- en tweedegraadsregressiemodellen (druppel-methode 8 µl)

BIJLAGE B Kalibratielij, dip-methode

```

MTB > Print 'x'. (kalibratie-oplossingen)
x
  0    0    0    20    20    20    40    40    40    60    60
 60   80   80   80  100  100  100  120  120  120  140
140  140  160  160  160  180  180  180  200  200  200
220  220  220  240  240  240  260  260  260  280  280
280  300  300  300  320  320  320  340  340  340  360
360  360  380  380  380  400  400  400  20   20   20
 40   40   40   60   60   60   80   80   80  100  100
100  120  120  120  140  140  140  160  160  160  180
180  180  200  200  200  220  220  220  240  240  240
260  260  260  280  280  280  300  300  300  320  320
320  340  340  340  360  360  360  380  380  380  400
400  400

MTB > Print 'y'. (gemeten concentratie nitraat)
y
 0.000  0.000  0.000  21.847  25.819  26.813  39.722
44.688  39.722  66.535  67.528  59.583  78.452  87.389
83.417  100.299  103.278  104.271  116.188  122.146  117.181
144.986  142.007  146.973  168.820  176.764  172.792  248.264
230.389  232.376  205.563  245.285  106.257  223.438  224.431
242.306  236.348  239.327  255.216  307.848  356.508  261.174
291.959  367.431  360.480  310.827  371.404  386.299  353.529
348.563  336.647  327.709  372.397  332.674  353.529  396.230
363.459  385.306  390.272  402.188  409.140  412.119  413.112
20.182  25.493  22.306  41.426  38.239  39.302  54.173
59.484  45.675  70.106  66.919  59.484  93.474  92.412
91.350  104.096  112.594  110.470  127.465  127.465  140.211
138.087  145.522  128.527  166.767  148.709  147.647  203.944
198.633  182.700  223.064  211.379  208.193  229.437  246.432
245.370  243.246  258.116  263.427  275.112  264.490  260.241
305.916  303.791  306.978  311.227  300.605  293.169  318.662
320.787  344.155  357.964  387.706  365.399  393.017  390.892
402.577  414.261  423.821  419.572
    
```

data 5 Gegevens van de kalibratielij, voor de bepaling van het meetbereik (x = kalibratieoplossingen, y = gemeten nitraat concentratie [mg.l⁻¹])

```

The regression equation is
y = - 4.64 + 1.05 x

Predictor      Coef      Stdev      t-ratio      p
Constant      -4.636      4.387      -1.06      0.293
x              1.04839     0.01854     56.56      0.000

s = 24.35      R-sq = 96.4%      R-sq(adj) = 96.3%
Analysis of Variance

SOURCE      DF      SS      MS      F      p
Regression  1      1896055  1896055  3198.52  0.000
Error       121     71728   593
Total       122     1967783

The regression equation is
y = - 3.14 + 1.03 x + 0.000054 x^2

Predictor      Coef      Stdev      t-ratio      p
Constant      -3.144      6.569      -0.48      0.633
x              1.02643     0.07410     13.85      0.000
x^2           0.0000537   0.0001754     0.31      0.760

s = 24.44      R-sq = 96.4%      R-sq(adj) = 96.3%
Analysis of Variance

SOURCE      DF      SS      MS      F      p
Regression  2      1896111  948056   1587.33  0.000
Error       120     71672   597
Total       122     1967783

SOURCE      DF      SEQ SS
x            1      1896055
x^2         1         56
    
```

data 6 MINITAB-uitvoer, kalibratielij, lineaire regressie modellen (eerste- en tweede-graadsregressiemodel)

BIJLAGE C Herhaalbaarheid

```

MTB > Print '50 ppm'.

50 ppm
54 53 68 58 50 54 52 63 63 52 57 53 54
55 51 50 58 56 54 52 52 46 51 58 54 47
50 52 49 39 51 49 49 51 50 52 54 50 52
48 47 59 44 50 48 49 48 54 52 50

MTB > Print '100 ppm'.

100 ppm
85 85 97 87 93 77 101 96 94 99 104
97 102 96 98 97 100 85 93 88 76 76
94 87 99 103 101 98 102 97 96 98 102
103 101 94 90 89 100 76 89 93 85 79
84 88 88 84 98 88

MTB > Print '150 ppm'.

150 ppm
153 185 150 121 128 158 141 139 160 139 123
177 153 148 163 172 142 161 122 148 162 139
150 148 163 172 138 162 123 169 187 136 148
153 162 139 167 142 151 153 156 152 150 158
151 148 147 150 151 159

MTB > Print '300 ppm'.

300 ppm
392 324 273 386 325 344 318 290 296 320 327
317 289 324 310 308 311 259 300 315 320 348
310 317 320 291 353 304 294 277 305 320 341
288 310 319 285 321 300 298 301 310 337 339
300 310 336 310 289 305
    
```

data 7 50 individueel herhaalde-metingen t.b.v. herhaalbaarheidsonderzoek, op verschillende concentratie niveau's (display uitlezingen)

```

MTB > Describe '50 ppm'-'300 ppm'.

      N      MEAN  MEDIAN  TRMEAN  STDEV  SEMEAN
50 ppm   50  52.240  52.000  52.023   4.880   0.690
100 ppm  50  92.64   94.00   93.05   7.91   1.12
150 ppm  50 151.38 151.00 151.23 14.81   2.10
300 ppm  50 313.72 310.00 312.41 24.76   3.50

      MIN      MAX      Q1      Q3      r
50 ppm  39.000  68.000  49.750  54.000  13.66
100 ppm  76.000 104.000  87.000  99.000  22.15
150 ppm 121.000 187.000 141.75 161.25  41.47
300 ppm 259.000 392.000 299.50 324.00  69.33
      r = 2.8 * standaard afwijking
    
```

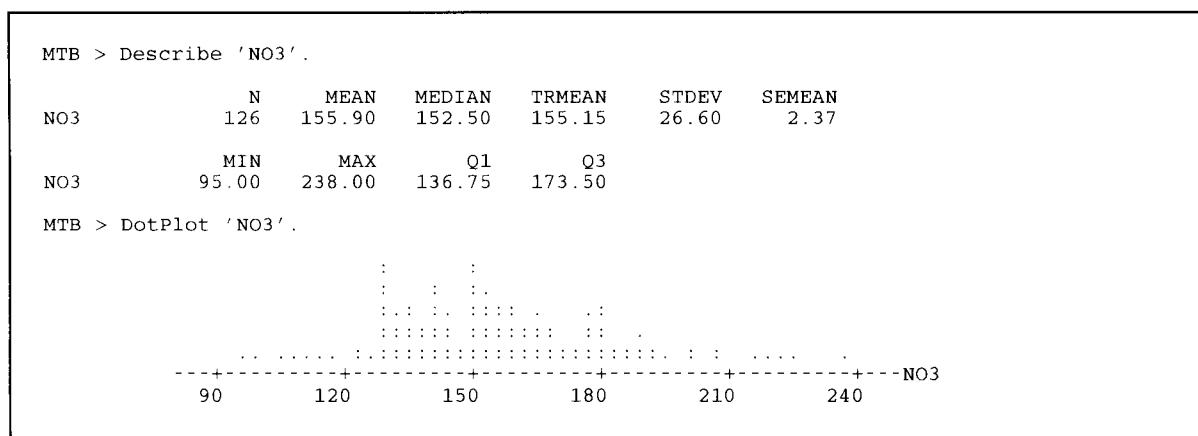
data 8 MINITAB-uitvoer, resultaat van 50 onafhankelijke metingen (50, 100, 150 en 300 mg.l⁻¹), met gemiddelde en standaard afwijking (display-uitlezingen)

BIJLAGE D Binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid

```
MTB > Print 'NO3'.
```

NO3										
160	150	128	153	130	131	127	141	132	179	140
155	155	130	122	146	167	158	162	159	167	178
136	113	128	135	129	154	151	150	123	131	157
192	145	143	141	108	100	134	104	190	153	155
169	164	168	129	150	146	131	142	188	130	142
173	158	150	131	160	200	179	176	145	226	208
187	162	152	175	134	110	207	215	238	201	157
176	150	137	142	184	188	162	134	165	165	170
218	95	152	181	142	195	165	154	145	164	221
139	137	129	142	136	161	118	143	191	152	150
157	180	150	150	158	185	171	129	178	182	138
129	181	177	151	179						

data 9 Gegevens van de controle-kaarten (n = 126) (mg.l⁻¹ nitraat)



data 10 MINITAB-uitvoer, resultaten van de controlekaarten (150 mg.l⁻¹), t.b.v. de binnen-laboratorium-reproduceerbaarheid (gemiddelde, standaard afwijking en frequentie-verdeling)

BIJLAGE E Vergelijkingsonderzoek; Nitrachek met laboratoriumbepaling

MTB > Print 'Nitrachek meting in het veld I' (gemiddelde van 12).

NCveld I

175.833	132.000	122.417	88.000	117.333	142.833	162.250
151.000	58.500	124.250	192.333	201.583	232.250	191.083
301.200	263.667	184.333	138.167	113.917	120.250	234.917
137.000	191.833	160.083	397.000	302.400	78.083	47.833
53.583	64.667	239.667	163.667	143.417	190.417	217.000
227.333	326.333	416.800	500.833	517.200	266.833	230.750
319.750	145.333	198.583	142.500	122.417	137.500	94.417
99.667	101.833	132.500	208.333	175.667	154.000	235.917
134.167	70.667	80.833	40.417	112.000	120.333	88.167
173.000	113.667	64.750	115.667	95.417	175.167	161.167
122.083	131.333	43.417	53.167	39.250	46.583	146.417
189.833	103.917	171.083	176.167	140.583	181.583	123.167
161.000	241.500	224.917	219.083	113.417	120.917	114.833
145.000	95.000	135.750	134.417	98.083	199.833	192.083
170.083	162.667	210.667	290.083	250.667	389.417	131.250
91.417	128.167	105.833	250.583	374.167	222.250	280.833
183.667	119.750	192.917	213.417	133.417	158.917	134.000
128.833	302.455	369.917	349.667	350.167	368.167	389.333
347.667	372.583	6.500	3.833	7.833	130.750	149.917
74.083	91.583	174.083	140.500	151.000	206.583	204.500
208.000	225.417	237.917	275.667	373.167	210.417	237.000
180.167	180.833	177.167	166.750	151.500	191.333	163.833
258.917	63.167	68.333	67.333	127.083	239.167	383.917
457.500	293.250	125.167	99.000	129.250	147.083	170.250
213.083	122.083	168.083	181.667	113.917	217.167	213.167
118.333	38.000	130.167	69.833	196.417	288.500	249.000
178.583	51.333	26.917	50.250	76.583	220.417	244.333
228.833	304.583	195.333	93.333	269.167	191.833	87.750
149.250	152.083	194.917	435.417	491.750	393.000	329.500
266.167	328.667	306.917	218.000	133.857	287.143	231.857
281.600	213.167	266.167	233.167	196.833	411.600	221.600
339.600	397.800	176.600	172.200	222.100	240.100	359.400
138.400	80.700	227.700	151.100	143.200	218.900	241.100
166.300	168.900	169.100	187.000	231.800	246.100	121.700
113.500	73.600	136.700	264.700	320.600	123.400	67.900
163.200	72.500	138.500	160.200	224.500	220.900	134.300
237.800	29.400	64.200	20.200	59.300	235.800	296.900
214.100	209.400	215.600	185.900	149.700	147.600	100.100
163.900	52.700	97.700	161.600	352.400	180.200	176.600
72.900	194.600	177.200	228.500	350.500	201.000	293.600
150.600	245.900	241.600	174.700	293.900	141.400	128.700
166.900	219.500	172.100	239.200	171.400	195.800	197.600
263.400	171.400	141.700	153.300	186.600	108.500	132.600
153.700	184.800	227.300	158.100	141.000	162.700	30.400
111.200	104.800	50.500	63.600	141.400	200.600	187.900
133.300	209.300	129.100	198.600	122.500	129.100	213.100
305.500	273.900	272.700	98.700	187.900	171.700	173.600
41.000	19.667	8.000	31.700	141.800	144.700	169.600
223.600	69.500	164.200	240.200	168.500	205.800	224.500
247.300	319.700	57.500	48.700	55.300	57.700	125.700
193.000	145.000	125.700	217.100	151.900	111.500	138.400
98.700	121.700	147.900	183.800	103.200	90.200	111.400
122.800	292.600	259.200	380.800	204.400	425.429	425.571
407.667	626.800	418.700	402.200	382.600	225.400	227.500
250.900	232.200	384.400	433.600	65.500	62.900	61.300
78.700	183.700	118.600	234.000	201.500	363.333	204.300
171.300	172.200	178.900	169.000	127.200	170.000	133.500
95.333	128.400	103.000	86.300	98.600	440.400	451.250
431.750	325.000	342.714	159.000	172.600	369.200	360.000
245.600	248.000	275.000	230.833	277.167	169.429	253.143
372.143	258.167	282.833	425.833	150.400	352.200	608.800
245.000	91.600	59.429	301.333	324.500	307.000	750.800
759.600	231.250	141.571	52.000	370.750	265.000	181.800
189.200	255.667	5.333	74.000	243.143	435.667	490.667
241.143	422.000	259.000	181.250	390.200	379.500	327.500
334.333	161.857	109.667	588.286	578.000	281.400	240.750
266.667	294.333	252.833	331.200	167.000	296.250	259.250
366.600	327.286	223.167	184.000	230.167	281.333	263.000
174.000	49.167	12.167	82.400	453.000		

data 11Nitrachek-metingen in het veld (gemiddelde van 12 individuele waarnemingen, eerste meting, mg.l⁻¹ nitraat)

MTB > Print 'Nitrathek metingen in het veld II'. (gemiddelde van 12)

NCveld II						
128.000	101.000	122.364	102.667	119.917	153.750	157.000
147.583	61.250	140.000	182.000	179.727	187.300	141.455
185.500	262.167	161.500	123.750	104.667	112.250	254.333
159.750	190.333	160.667	456.400	309.400	78.500	38.500
45.917	53.250	199.583	179.000	144.583	174.909	201.833
125.333	126.000	170.143	149.600	*	*	*
*	*	195.917	120.083	123.667	111.333	82.333
105.250	92.250	119.750	200.833	183.333	173.250	229.167
137.750	69.750	76.583	41.833	114.583	121.250	90.500
169.000	113.583	61.417	111.500	97.083	165.333	153.500
135.500	142.083	39.667	53.583	38.000	48.833	169.917
176.083	108.417	167.583	161.917	160.917	173.833	124.583
160.667	264.750	215.083	231.833	110.333	120.083	110.833
137.250	99.250	133.000	131.833	106.917	141.583	161.917
160.583	165.917	223.750	310.667	259.417	410.250	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	278.222	369.000	315.857	261.625	188.667	210.143
98.000	181.167	*	*	*	*	*
*	316.000	154.727	137.250	108.182	137.300	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	206.083	270.250	217.500
193.083	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	81.583
123.083	117.000	177.750	*	*	*	*
290.833	320.667	320.500	207.750	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	383.000	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	211.900	274.300
198.800	198.700	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	85.000	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	227.222	198.125
259.375	207.571	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
108.000	120.889	163.222	155.778	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	257.556	280.000
246.778	263.667	425.600	429.000	74.667	41.222	32.125
80.000	177.111	117.444	245.667	160.111	359.667	179.889
144.222	175.889	189.222	*	127.600	150.400	101.167
86.667	143.333	109.889	90.556	93.444	257.000	10.000
463.000	291.286	*	152.800	160.600	378.800	361.500
268.600	220.500	255.333	204.000	250.833	130.143	244.000

data 12 Nitrathek-metingen in het veld (gemiddelde van 12 waarnemingen, duplo metingen, mg.l⁻¹ nitraat)

MTB > Print 'Nitrachek I'.

Nitrachek I

169.75	117.37	98.94	102.82	97.97	131.92	154.23	122.22
56.26	120.28	152.29	184.30	214.37	153.26	248.32	252.20
212.43	230.86	113.49	145.50	255.11	183.33	213.40	222.13
216.31	393.82	68.00	54.00	43.00	58.00	220.19	152.29
124.16	171.69	211.46	229.00	258.00	364.00	332.00	384.00
279.00	265.00	394.00	233.00	233.00	154.00	153.00	180.00
89.00	123.50	125.40	140.00	210.00	175.00	156.00	243.00
141.00	82.00	73.00	43.00	112.10	123.50	76.95	146.30
*	*	*	*	163.40	145.35	134.90	137.75
43.00	57.00	38.00	41.00	165.00	186.00	121.00	155.00
*	*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	149.00	143.00	114.00	118.00
*	*	*	*	224.20	264.10	257.45	348.65
133.00	88.00	109.00	100.00	248.32	342.41	228.92	296.82
174.00	110.00	197.00	205.00	139.00	145.00	118.00	121.00
260.30	375.25	352.45	387.60	258.40	317.30	281.20	266.95
10.00	10.00	8.00	169.26	167.40	73.47	70.68	237.00
230.00	202.00	251.00	150.00	188.00	199.00	231.00	215.34
304.58	182.36	189.15	188.00	172.00	148.00	142.00	138.00
187.00	182.00	234.00	71.00	78.00	66.00	122.00	253.89
310.62	418.50	268.77	89.00	95.00	104.00	119.00	171.00
162.00	125.00	139.00	166.25	98.80	201.40	163.40	129.00
35.00	113.00	65.00	225.15	272.65	226.10	173.85	45.60
48.00	64.00	95.00	252.00	267.00	242.00	298.00	191.58
136.71	212.04	213.90	93.12	236.22	175.77	211.11	362.00
516.00	355.00	313.00	250.17	300.39	287.37	213.90	116.00
318.00	204.00	375.00	249.00	254.00	206.00	200.00	292.11
199.95	217.62	357.12	190.00	175.75	244.15	225.15	324.00
107.00	80.51	201.76	137.74	122.22	214.70	262.20	213.75
237.50	210.90	266.00	237.50	243.20	113.46	86.49	62.31
104.16	233.77	226.98	98.94	64.99	130.00	70.00	106.00
141.00	203.00	216.00	150.00	168.00	33.00	58.00	19.00
62.00	193.44	210.18	189.72	173.91	209.95	161.50	153.90
166.25	147.00	134.00	57.00	79.00	258.40	394.25	207.10
203.30	174.84	199.02	233.43	259.47	315.27	220.41	288.30
190.65	234.84	223.10	157.14	304.58	132.99	111.60	156.24
172.05	171.12	220.41	135.78	187.86	189.52	261.90	186.24
221.16	236.00	197.00	145.00	199.00	218.55	193.44	213.40
153.26	117.00	160.00	40.00	97.00	114.95	97.85	73.15
132.05	208.55	156.17	145.50	191.09	109.61	148.41	104.76
118.34	211.46	358.90	230.86	253.17	85.36	129.01	165.87
193.03	58.00	34.00	16.00	35.00	98.00	136.00	125.00
201.00	64.00	150.00	190.00	149.00	263.15	235.60	269.80
287.85	131.00	65.00	70.00	75.00	137.64	196.23	148.80
101.37	230.00	187.00	157.00	194.00	119.70	98.80	149.15
157.70	94.09	72.75	139.68	151.32	171.00	242.00	338.00
186.00	379.00	411.00	407.00	554.00	399.00	404.00	392.00
270.00	212.00	318.00	272.00	384.00	502.00	100.00	135.00
57.00	95.00	205.64	110.58	217.28	148.41	308.46	230.00
171.00	212.00	166.00	248.00	207.00	202.00	189.00	95.95
168.00	118.00	103.00	119.00	307.80	320.15	490.20	276.45
293.55	165.30	174.80	294.81	465.00	323.00	266.00	236.22
197.16	224.13	179.49	335.73	286.15	237.65	261.90	327.86
161.99	267.72	398.67	202.73	75.33	51.41	327.86	279.36
267.72	662.00	566.00	197.00	143.00	46.00	305.00	294.00
187.21	200.79	213.00	30.69	82.77	203.70	352.47	379.44
250.17	509.64	266.91	195.30	362.70	362.78	228.92	302.25
205.53	127.41	509.20	393.82	308.75	239.40	256.50	219.00
237.00	330.00	136.00	265.00	221.00	410.00	220.00	236.00
149.00	249.00	216.00	193.00	206.00	45.00	11.00	75.00
375.00							

data 13

Nitrachek metingen in het laboratorium (mengmonster), t.b.v. vergelijking met duplo metingen (eerste meting, mg.l⁻¹ nitraat)

MTB > Print 'Nitrachek II'.

Nitrachek II

165.87	119.31	100.88	98.94	106.70	145.50	160.05	124.16
62.08	122.22	164.90	173.63	232.80	153.26	241.53	254.14
212.43	217.28	142.59	132.89	244.44	193.03	187.21	212.43
210.49	368.60	76.00	41.00	49.00	65.00	224.07	135.80
125.13	181.39	184.30	231.00	244.00	390.00	349.00	415.00
285.00	232.00	385.00	203.00	200.00	160.00	132.00	156.00
79.00	121.60	119.70	157.00	194.00	168.00	185.00	248.00
125.00	70.00	79.00	45.00	114.00	132.05	71.25	149.15
*	*	*	*	167.20	154.85	144.40	140.60
45.00	58.00	40.00	39.00	180.00	185.00	115.00	154.00
*	*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	130.00	135.00	106.00	110.00
*	*	*	*	218.50	264.10	259.35	323.00
129.00	86.00	108.00	91.00	228.92	310.40	226.01	271.60
200.00	121.00	208.00	238.00	129.00	147.00	120.00	114.00
282.15	345.80	380.00	389.50	276.45	287.85	248.90	327.75
8.00	6.00	7.00	161.82	139.50	63.24	86.49	232.00
230.00	183.00	236.00	147.00	180.00	180.00	237.00	248.32
283.24	167.81	176.54	220.00	164.00	181.00	136.00	158.00
157.00	171.00	211.00	64.00	60.00	66.00	119.00	239.01
274.35	411.06	248.31	98.00	85.00	115.00	120.00	156.00
167.00	119.00	129.00	149.15	100.70	195.70	176.70	116.00
38.00	123.00	69.00	196.65	269.80	231.80	171.95	46.55
44.00	72.00	82.00	227.00	270.00	232.00	277.00	205.53
117.18	244.59	227.85	103.79	227.85	179.49	196.23	370.00
460.00	344.00	333.00	257.61	326.43	271.56	204.60	123.00
382.00	197.00	399.00	220.00	259.00	243.00	207.00	304.95
176.70	238.08	304.11	182.40	145.35	221.35	204.25	344.00
104.00	91.18	181.39	133.86	139.68	256.50	250.80	190.95
244.15	198.55	212.80	293.55	271.70	110.67	89.28	62.31
99.51	229.89	230.86	94.09	72.75	130.00	68.00	110.00
160.00	189.00	202.00	149.00	197.00	31.00	61.00	19.00
67.00	184.14	204.60	212.04	171.12	190.00	145.35	148.20
152.95	120.00	122.00	60.00	76.00	241.30	394.25	211.85
232.75	159.03	202.74	257.61	243.66	293.88	217.62	244.59
179.49	229.69	185.27	168.78	256.08	118.11	120.90	130.20
174.84	172.05	195.30	132.06	183.21	154.50	211.46	177.51
217.28	233.00	250.00	153.00	216.00	179.49	170.19	196.91
153.26	120.00	142.00	41.00	93.00	113.05	77.90	74.10
143.45	228.92	169.75	149.38	191.09	123.19	147.44	114.46
116.40	225.04	291.97	252.20	258.99	67.90	144.53	174.60
166.84	69.00	32.00	13.00	40.00	112.00	125.00	133.00
198.00	78.00	153.00	180.00	148.00	240.35	196.65	280.25
283.10	117.00	63.00	69.00	81.00	136.71	187.86	147.87
112.53	200.00	170.00	140.00	180.00	126.35	90.25	145.35
175.75	91.18	76.63	151.32	132.89	181.00	258.00	320.00
214.00	346.00	410.00	353.00	514.00	370.00	384.00	355.00
268.00	243.00	300.00	270.00	401.00	508.00	91.00	137.00
57.00	102.00	214.37	116.40	265.78	167.81	327.86	218.00
180.00	209.00	162.00	270.00	198.00	214.00	197.00	103.55
130.00	115.00	83.00	118.00	282.15	354.35	509.20	247.00
278.35	196.65	157.70	372.00	483.60	304.00	247.00	228.78
208.32	232.50	186.00	343.17	300.70	225.04	260.93	345.32
142.59	268.69	402.55	204.67	74.40	56.26	340.47	310.40
300.70	656.00	660.00	190.00	139.00	47.00	315.00	270.00
193.03	201.76	250.00	18.60	82.77	226.98	358.98	381.30
245.52	498.48	332.01	203.67	346.89	343.38	282.27	319.92
229.71	138.57	554.80	403.52	285.00	231.80	257.45	247.00
265.00	354.00	120.00	258.00	239.00	350.00	250.00	240.00
140.00	235.00	232.00	193.00	182.00	49.00	13.00	78.00
382.00							

data 14

Nitrachek metingen in het laboratorium (mengmonster), t.b.v. vergelijking met duplo metingen (duplo meting, mg.l⁻¹ nitraat)

```

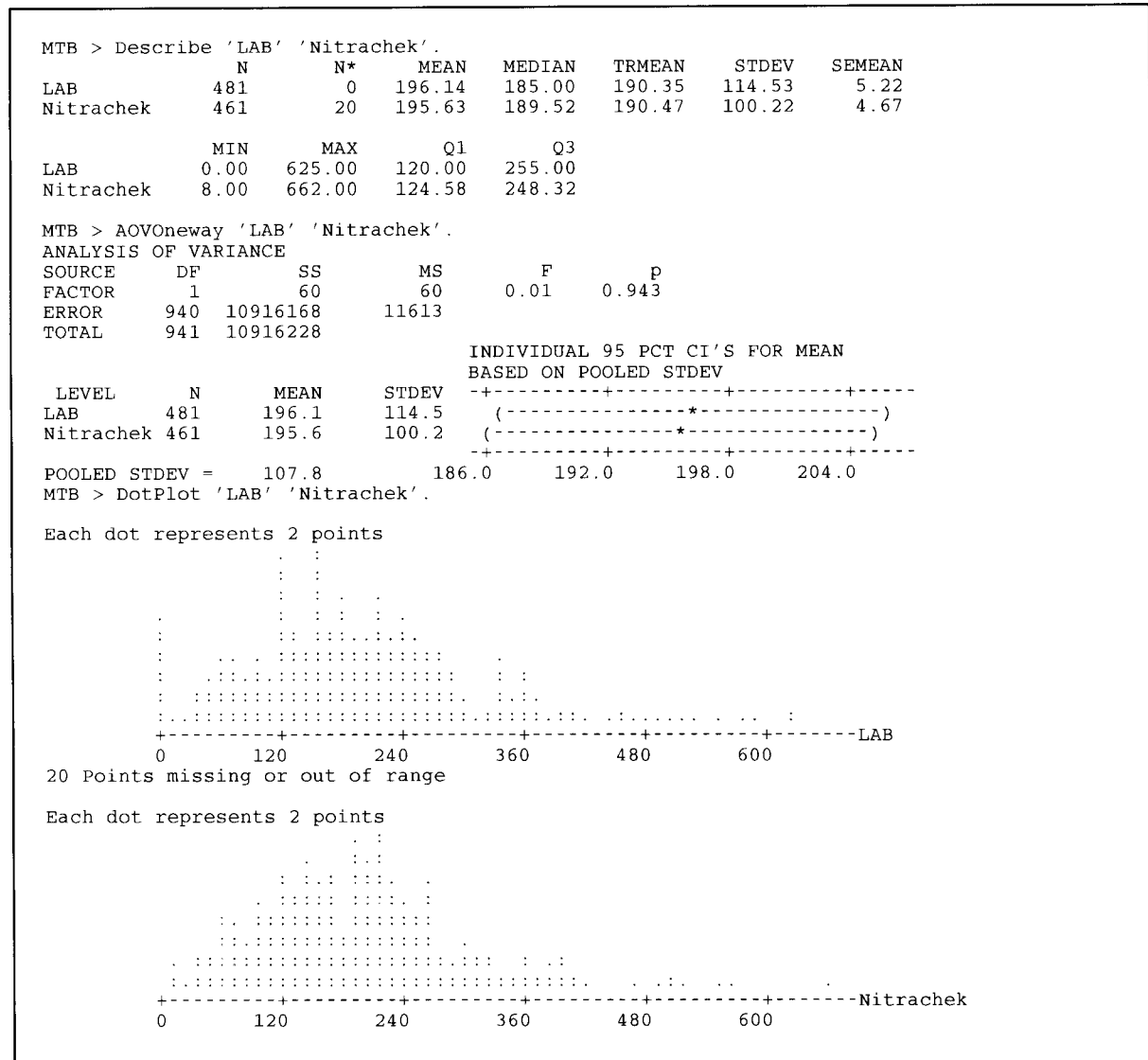
MTB > Print 'LAB'.
LAB
155 120 115 98 110 150 160 150 58 140 165
170 200 165 250 260 250 230 175 175 275 160
225 195 525 350 75 45 40 50 205 145 115
170 185 200 280 370 390 590 270 265 410 210
210 179 155 145 92 113 115 160 230 180 190
260 135 69 77 42 120 120 79 170 116 64
140 98 165 165 135 140 36 50 30 39 185
195 115 180 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 115 140 125 115 0 0 0
0 225 300 280 365 130 96 120 99 240 395
235 280 190 115 200 225 130 155 130 135 335
410 395 425 340 335 330 320 4 3 4 155
150 61 74 213 195 175 225 170 180 195 235
245 300 190 205 185 165 160 135 145 175 155
245 58 72 68 125 245 325 365 250 97 95
108 120 180 200 125 165 175 115 245 195 120
31 110 68 235 330 265 215 44 34 62 82
240 240 250 300 205 130 255 210 110 200 170
210 450 570 410 190 265 330 295 200 140 350
210 275 250 290 260 220 290 185 255 310 170
205 240 260 390 95 80 215 135 135 260 280
225 240 215 235 280 285 115 86 64 120 230
265 105 78 125 69 120 155 200 210 170 200
25 61 15 64 195 215 195 170 215 165 155
155 115 150 63 91 230 425 225 210 155 220
250 260 360 230 275 160 200 220 160 250 155
130 180 210 180 245 125 215 160 255 180 215
235 230 135 210 290 195 175 210 150 175 44
120 115 82 71 135 215 160 135 180 115 150
105 120 160 255 260 355 72 145 185 185 59
28 4 32 115 145 155 225 79 155 195 155
255 270 275 345 125 57 62 70 140 205 150
120 190 185 140 190 130 98 160 165 105 93
145 150 315 290 370 200 455 470 490 505 335
340 340 255 245 275 280 440 450 73 114 53
94 210 130 260 190 330 170 150 180 140 250
170 210 155 100 130 105 85 115 365 365 520
320 340 180 155 380 365 350 285 240 115 240
205 330 355 235 290 370 160 280 550 240 62
51 235 340 290 620 625 230 130 45 330 290
195 205 250 1 75 265 350 475 285 520 280
225 365 385 285 375 220 135 625 500 305 260
255 250 265 370 170 295 230 360 240 230 145
230 280 205 160 49 9 82 360
    
```

data 15 Laboratorium-resultaten t.b.v. vergelijking met Nitrachek (mg.l⁻¹ nitraat)

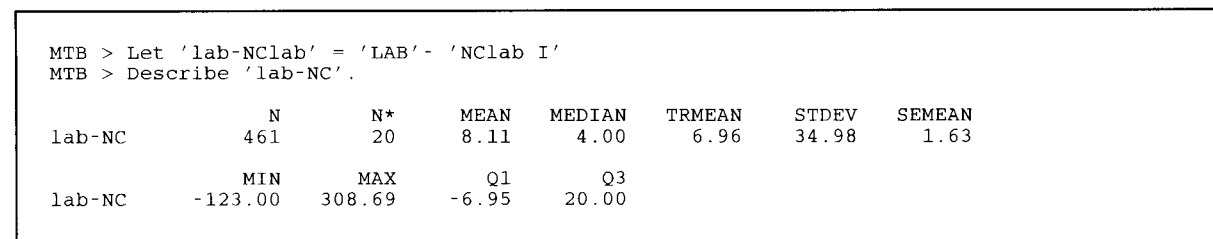
```

MTB > Let 'lab-NCveld' = 'LAB' - 'NCveld I'
MTB > Describe 'lab-NCveld'.
lab-NCveld      N      MEAN  MEDIAN  TRMEAN  STDEV  SEMEAN
lab-NCveld      481     -4.11   -0.17   -0.79   48.34    2.20
lab-NCveld      MIN      MAX      Q1      Q3
lab-NCveld     -241.50  136.30  -18.45   20.42
    
```

data 16 MINITAB-uitvoer, verschillen tussen laboratorium-bepalingen en Nitrachek metingen in het veld (veldmetingen gemiddelde van 12)



data 17 MINITAB-uitvoer, resultaten van metingen met de Nitrachek en volgens een spectrofotometrische laboratoriumbepaling (gemiddelde, standaard afwijking en frequentie-verdeling)



data 18 MINITAB-uitvoer, verschillen tussen laboratorium-bepalingen en Nitrachek metingen in het laboratorium

BIJLAGE F Vergelijkingsonderzoek, tussen duplo-bepalingen

```

MTB > AOVOneway 'Nitrachek I' 'Nitrachek II'.

ANALYSIS OF VARIANCE
SOURCE      DF      SS      MS      F      P
FACTOR      1      290      290     0.03   0.866
ERROR      920    9299096   10108
TOTAL      921    9299386

                                INDIVIDUAL 95 PCT CI'S FOR MEAN
                                BASED ON POOLED STDEV
LEVEL      N      MEAN    STDEV  -----+-----+-----+-----
Nitrachek I  461    195.6    100.2  (-----*-----)
Nitrachek II 461    194.5    100.9  (-----*-----)
-----+-----+-----+-----
POOLED STDEV =      100.5      186.0      192.0      198.0      204.0
MTB > Let 'delta NC' = 'Nitrachek I' - 'Nitrachek II'
MTB > Describe 'delta NC'.

delta NC      N      N*      MEAN    MEDIAN  TRMEAN  STDEV  SEMEAN
delta NC      461     20     1.122   1.000   1.429   19.535  0.910

delta NC      MIN     MAX     Q1      Q3
delta NC     -94.000  66.930  -8.460  12.610

```

data 19 MINITAB-uitvoer, resultaten van de bepaling van de verschillen tussen de duplo-metingen (metingen in het laboratorium uitgevoerd met de Nitrachek)

BIJLAGE G Vergelijkingsonderzoek, dip-methode met druppel-methode

```
MTB > Print 'dip'.
```

```
dip
  85    85    97    87    93    77    101    96    94    99    104
  97   102    96    98    97   100    85    93    88    76    76
  94    87    99   103   101    98   102    97    96    98   102
  103   101    94    90    89   100    76    89    93    85    79
  84    88    88    84    98    88
```

```
MTB > Print 'druppel'.
```

```
druppel
  108   119   106   108   117   105   120   121   118   120   119
  121   120   123   116   114   120   117   119   120   116   125
  120   118   119   121   111   120   111   119   114   126   132
  120   119   114   120   118   113   120   114   126   118   114
  112   118   112   105   108   122    *
```

data 20 Gegevens van de bepaling van de verschillen tussen de dip- en de druppel-methode (display uitlezingen)

Opmerking: * = geen waarneming of het resultaat is LOW of HIGH.

```
MTB > Describe 'druppel' 'dip'.
```

	N	N*	MEAN	MEDIAN	TRMEAN	STDEV	SEMEAN
druppel	50	1	117.12	118.50	117.18	5.56	0.79
dip	50	0	92.64	94.00	93.05	7.91	1.12

	MIN	MAX	Q1	Q3
druppel	105.00	132.00	114.00	120.00
dip	76.00	104.00	87.00	99.00

```
MTB > AOVOneway 'druppel' 'dip'.
```

ANALYSIS OF VARIANCE

SOURCE	DF	SS	MS	F	p
FACTOR	1	14981.8	14981.8	320.65	0.000
ERROR	98	4578.8	46.7		
TOTAL	99	19560.6			

INDIVIDUAL 95 PCT CI'S FOR MEAN
BASED ON POOLED STDEV

LEVEL	N	MEAN	STDEV
druppel	50	117.12	5.56
dip	50	92.64	7.91

POOLED STDEV = 6.84

96.0 104.0 112.0

data 21 MINITAB-uitvoer, de vergelijking van de dip-methode met de druppel-methode

BIJLAGE H Invloed van de matrix

```

MTB > Print 'kalibratiepunten'.

kalibratiepunten
  0      0      0      20      20      20      20      40      40      40
  40     60     60     60     80     80     80     80    100    100
 100    100    120    120    120    120    140    140    140    160
 160    160    160    180    180    180    180    200    200    200

MTB > Print 'voor filtratie over actiefkool'.

voor filtratie over actiefkool
 10.897    9.687    10.897    10.897    25.427    23.006    23.006
 16.952    44.800    42.379    43.590    41.168    62.963    64.174
 65.384    66.595    85.968    81.125    78.703    82.336    102.920
 104.131   100.498    93.233   127.136   127.136   134.401   123.504
 147.720   148.931   147.720   154.985   188.888   180.413   169.515
 164.672   199.786   228.845   210.683   204.629   181.623   187.677
 191.310   184.045

MTB > Print 'na filtratie over actief kool'.

na filtratie over actief kool
  6.054    7.265    7.265    6.054    16.952    12.108    16.952
 14.530   30.271   30.271   27.849   29.060   46.011   48.433
 47.222   48.433   56.909   66.595   64.174   60.541   75.071
 82.336   75.071   78.703   88.390   94.444   87.179   84.758
 118.661  107.763  118.661  111.396  127.136  135.612  136.823
 135.612  171.937  176.780  168.304  171.937  161.039  154.985
 151.353  158.618
    
```

data 22 Gegevens voor de bepaling van de invloed van filtratie over actief kool, ter verwijdering van organische componenten (mg.l⁻¹ nitraat)

```

MTB > Describe 'verschil'. Toetsing op significante verschillen tussen ongefiltreerde
monsters en monsters gefiltreerd over actief kool.

verschil      N      MEAN    MEDIAN  TRMEAN  STDEV    SEMEAN
verschil      44     24.52    23.61   24.00    14.51     2.19

verschil      MIN     MAX      Q1      Q3
verschil      2.42   61.75   14.53   32.69
    
```

data 23 MINITAB-uitvoer, bepaling van significante verschillen bij filtratie over actief kool

```

MTB > Print 'humus'.

humus (1 g.l-1, humuszuur)
  32    25    27    28

humus (0,1 g.l-1, humuszuur)
  6    *    *    4
    
```

data 24 Interferentie van humuszuur (display uitlezingen)


```

MTB > Describe 'humus'.

humus >>   humuszuur oplossing (1 g.l-1)
humus <    humuszuur oplossing (0,1 g.l-1)

          N      N*    MEAN  MEDIAN  TRMEAN  STDEV  SEMEAN
humus >>   4      0    28.00  27.50   28.00   2.94   1.47
humus <    2      2     5.00   5.00    5.00    1.41   1.00

          MIN    MAX     Q1    Q3
humus >>  25.00  32.00  25.50  31.00
humus <   4.00   6.00   *      *
    
```

data 25 MINITAB-uitvoer, de bepaling van humuszuur als interferent

```

MTB > Print 'NO3'.

NO3
  50   50   50   50   50   50  100  100  100  100  100
 100  150  150  150  150  150  150  300  300

MTB > Print 'NO2'. toevoeging aan de oplossingen met bovenstaande nitraatconcentraties

NO2
  0    1    2    3    4    5    0    2    4    6    8    10    0
  3    6    9   12   15   0    6

MTB > Print '(1)'-'(4)'. de resultaten metingen in 4-voud uitgevoerd

(1)
  70   73   78   73   88   80  133  147  153  162  165
 183  215  205  228  224  269  273  407  413

(2)
  77   69   73   87   80   78  121  138  125  165  168
 180  190  194  224  262  233  261  305  408

(3)
  69   67   69   82   82   83  117  124  146  165  156
 163  192  191  205  170  248  241   *  392

(4)
  64   64   76   78   87   87  135  131  148  165  160
 169  185  178  217  203  223  267   *  419
    
```

data 26 Interferentie van van nitriet, verschillende oplossingen van nitraat en nitriet gemeten (display uitlezingen)

```

MTB > Describe 'bijdrage'. de bijdrage van nitriet aan de nitraat concentratie per mg.l-1 nitriet.

bijdrage      N      N*    MEAN  MEDIAN  TRMEAN  STDEV  SEMEAN
bijdrage      16      4    3.386  3.588   3.495   1.019   0.255

          MIN    MAX     Q1    Q3
bijdrage    0.368  4.877  3.126  3.985
    
```

data 27 MINITAB-uitvoer, bepaling van de interferentie van nitriet op de nitraatbepaling met de Nitrachek (de bepaling van de bijdrage van nitriet, 1 mg.l⁻¹ nitriet ≈ x mg.l⁻¹ nitraat)

BIJLAGE I Interferentie van de Merck nitraat teststrookjes, volgens opgave van Merck B.V.

De interferentie van de teststrookjes is volgens de opgave van de fabrikant getest met nitraat-oplossingen van 0 en 100 mg.l⁻¹, de volgende componenten gaven geen interferentie op bij de aangegeven concentratie (mg.l⁻¹).

acetaat	1000	Fe ³⁺	250	PO ₄ ³⁻	1000
Ag ⁺	50	[Fe(CN) ₆] ³⁻ . .	100	Rb ⁺	1000
Al ³⁺	1000	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ . .	100	S ²⁻	25
As ³⁺	1000	Hg ⁺	50	SCN ⁻	100
ascorbaat . .	1000	Hg ²⁺	100	SO ₃ ²⁻	500
Ba ²⁺	1000	I ⁻	1000	SO ₄ ²⁻	1000
Be ²⁺	1000	IO ₃ ⁻	500	S ₂ O ₃ ²⁻	250
Br ⁻	1000	IO ₄ ⁻	500	S ₂ O ₄ ²⁻	100
BrO ₃ ⁻	1000	K ⁺	1000	S ₂ O ₅ ²⁻	250
CN ⁻	1000	Li ⁺	1000	S ₂ O ₈ ²⁻	100
Ca ²⁺	1000	Mg ²⁺	1000	Sb ³⁺	1000
citraat	1000	Mn ²⁺	1000	SeO ₃ ⁺	1000
Cl ⁻	1000	MnO ₄ ⁻	10	Sn ²⁺	1000
ClO ₃ ⁻	1000	MoO ₄ ²⁻	1000	succinaat . . .	1000
ClO ₄ ⁻	1000	N ₃ ⁻	1000	tartaraat . . .	1000
Co ²⁺	1000	NO ₂ ⁻	0,5	Tl ⁺	1000
Cr ³⁺	1000	Na ⁺	1000	Ti ⁴⁺	1000
CrO ₄ ²⁻	20	Ni ²⁺	1000	VO ₃ ⁻	25
Cu ²⁺	1000	OCN ⁻	1000	WO ₄ ²⁻	1000
F ⁻	1000	oxalaat	1000	Zn ²⁺	1000
Fe ²⁺	500	Pb ²⁺	1000	Zr ⁴⁺	500