

Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA



**Laboratoriumevaluerend onderzoek;**

Project 205 - Uitgebreid pakket Organisch in Waterbodem -07 mei 2001

**Deel 2: Juistheids-evaluatie**

S.T van der Velde  
H.J. de la Paz  
D.J. Gastra  
H. Postma-Stiksmā

Datum 10 september 2001  
Afdeling IMLK  
Werkdocumentnr: 2001.015x

# Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA



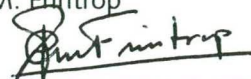
Rijkswaterstaat/RIZA  
Rijksinstituut voor  
Integraal Zoetwaterbeheer en  
Afvalwaterbehandeling  
Documentatie  
Postbus 17  
8200 AA Lelystad

## Laboratoriumevaluerend onderzoek;

Project 205 - Uitgebreid pakket Organisch in Waterbodem -07 mei 2001

### Deel 2: Juistheids-evaluatie

S.T van der Velde  
H.J. de la Paz  
D.J. Gaastra  
H. Postma-Stiksma

Afdeling	IMLK	Accoord namens hoofd IMLK:
Datum	10 september 2001	Drs P.C.M. Frintrop
		

## INHOUDSOPGAVE

---

1. DOEL VAN HET ONDERZOEK.....	7
2. OPZET VAN HET ONDERZOEK .....	7
3. GEGEVENSVERWERKING .....	7
4. DEELNEMERS.....	9
5. LABORATORIUM EVALUATIE.....	11
6. STATISTISCHE EVALUATIE .....	15
7. BEREIDING VAN DE ANALYSEMONSTERS. ....	29
8. HOMOGENITEITS- EN STABILITEITS-ONDERZOEK.....	31
9. SAMENVATTING RESULTATEN PROJECT 192.....	39
10. TOELICHTING OP HET ONDERZOEK .....	41
11. GEBRUIKTE STATISTIEK EN SYMBOLEN .....	45
12. METHODE-INFORMATIECODES .....	47

# Verslag van ringonderzoek project 205, 07 mei 2001

## Uitgebreid pakket Organisch in Waterbodembodem

### Deel 2, Juistheids-evaluatie

#### 1. DOEL VAN HET ONDERZOEK

Het doel van dit onderzoek is tweeledig:

1. Prestatie-evaluerend, de resultaten van de deelnemende laboratoria worden ten opzichte van elkaar beoordeeld, met als doel het bevorderen van vergelijkbare resultaten afkomstig van verschillende laboratoria. Zie hiervoor deel 1
2. Vaststelling juistheid, de resultaten van de deelnemende laboratoria worden beoordeeld ten opzichte van de theoretische waarde van de geanalyseerde parameter.

Met de resultaten van het prestatie-evaluerend en juistheids onderzoek kunnen laboratoria gericht acties initiëren ter verbetering van de eigen analyses. Hierdoor zal op langere termijn de vergelijkbaarheid en juistheid van analyseresultaten toenemen.

#### 2. OPZET VAN HET ONDERZOEK

Voor dit project hebben zich 20 laboratoria opgegeven. Op bovengenoemde datum ontvingen de laboratoria 4 monsters waterbodembodem (nat) en 1 standaard (droog). De bereiding van de monsters wordt beschreven in hoofdstuk 7. Met de monsters ontvingen de laboratoria een toelichting op onderzoek en een lijst met methode-informatiecodes, zie respectievelijk hoofdstuk 10 en 12.

#### 3. GEGEVENSVERWERKING

##### 3.1 Prestatie-evaluerend onderzoek

De analyse-uitkomsten zijn statistisch verwerkt, analoog aan de internationale norm ISO 5725-2. In deze norm wordt het model beschreven voor de bepaling van de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid van een meetmethode middels een uniform-level experiment. Per job (parameter/monsterset combinatie) worden de resultaten naar opklimmende grootte vermeld, tezamen met de relevante monsternummers.

Het minimum aantal laboratorium-resultaten (waarnemingen voor een parameter / monsterset combinatie) dat aanwezig moet zijn om een statistische analyse op uit te voeren is gezet op 5. Bij minder dan 5 waarnemingen wordt geen evaluatie uitgevoerd. Bij de statistische verwerking van de resultaten wordt wanneer een toetsing plaatsvindt, een onbetrouwbaarheid in acht genomen van 1%.

Voordat een dataset statistisch wordt verwerkt, wordt getoetst of de resultaten van de laboratoria afkomstig zijn van een normaal verdeelde dataset. Hiervoor wordt de Kolmogorov-Smirnov (KS) toets gebruikt, met als nulhypothese dat de dataset normaal verdeeld is. Indien de nulhypothese niet wordt verworpen, wordt de dataset verder statistisch verwerkt. In het geval dat de KS-toets op normaliteit als resultaat heeft dat de resultaten afkomstig zijn van een niet normale verdeling, dan worden de laboratoriumresultaten logaritmisches getransformeerd en nogmaals getoetst op (log)normaliteit. Van deze laatste toets wordt slechts de uitslag gepresenteerd. In verband met een zinvolle KS-toetsing, moeten grove uitschieters, die normaal via de Grubbs toets zouden worden verwijderd, nu handmatig worden verwijderd. Gebeurt dit niet, dan wordt ten onrechte de nulhypothese verworpen.

Het verwijderen van grove uitschieters, meestal resultaten in een andere eenheid dan binnen het ringonderzoek gevraagd gerapporteerd, gebeurt in de praktijk door de resultaten eerst een keer als zodanig te laten verwerken door de programmatuur, waarna een screening plaatsvindt van de ruwe gegevens en de voorlopige statistische verwerking. Hierna vindt aan de hand hiervan een expert-judgement plaats, worden laboratoria benaderd om hun resultaten nogmaals te herzien en vindt eventuele correctie of verwijdering van resultaten plaats. Hierna worden de resultaten opnieuw getoetst.

Na het uitvoeren van de toets op normaliteit worden de analyse-uitkomsten van de laboratoria getoetst op extreme waarnemingen. Hiervoor wordt de desbetreffende dataset getoetst volgens Cochran (voor herhaalbaarheid) en volgens Grubbs (voor reproduceerbaarheid). Van de overgebleven waarnemingen worden het rekenkundig gemiddelde en de standaard-afwijkingen van de herhaalbaarheid (Sr), de tussenlaboratoriumspreiding (SL) en reproduceerbaarheid (SR) berekend.

Na het berekenen van de statistische kengrootheden worden de waarnemingen vervolgens geklasseerd op grond van hun ligging van het rekenkundig gemiddelde, behoudens die welke zijn verwijderd middels de Cochran en Grubbs test.

De klassificering vindt plaats in klassen met behulp van de standaarddeviatie voor de klassering ( $S_k$ ) op basis van de standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid, gecorrigeerd voor het aantal replica's (zie hoofdstuk 12). De resultaten worden per job-verwerking grafisch weergegeven naar opklimmend laboratoriumgemiddelde, laboratoria welke zijn herkend als zijnde een uitbijter worden niet weergegeven. In de eerste grafiek worden de resultaten weergegeven in een zogenaamde high-low graph, waarbij als uitersten het gemiddelde plus/min eenmaal de standaarddeviatie wordt genomen. In de tweede grafiek wordt de samenhang van de gemiddelden van de individuele laboratoria duidelijk. Hierin worden de gemiddelden van de laboratoria verbonden met een lijn, waarbij tevens in de grafiek het generieke gemiddelde met plus/min een of tweemaal de standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid wordt weergegeven.

### 3.2 Juistheids-evaluerend onderzoek

Het juistheids-evaluerend onderzoek is, afhankelijk van de in het interlaboratoriumonderzoek gevraagde parameters, gebaseerd op een tweetal opties:

1. De analyse-uitkomsten van watermonsters waaraan een bekende additie is uitgevoerd en analyse-uitkomsten van blanco water-monsters. De analyse-uitkomsten van de water-monsters met additie worden ook gebruikt voor het prestatie-evaluerend onderzoek.

Opmerking: De resultaten van de blancomonsters worden niet geëvalueerd naar prestatie, omdat de datasets zeer waarschijnlijk niet normaal verdeel zijn. De door het RIZA toegepaste statistiek is daarvoor niet toereikend.

2. De analyse-uitkomsten van standaarden. Deze standaarden worden, indien beschikbaar, bereid met behulp van gecertificeerde referentiematerialen.

Voor het juistheids-onderzoek wordt de dataset van analyse-resultaten niet eerst statistisch verwerkt volgens de werkwijze zoals vermeld in 3.1. Alle analyse-resultaten worden getoetst, met uitzondering van kleiner of groter dan resultaten. Een toetsingsresultaat van een deelnemend laboratorium wordt, in geval van optie 1, verkregen uit het verschil van het gemiddelde resultaat met additie en zonder additie.

De klassering van een deelnemend laboratorium vindt plaats op basis van een berekende z-score uit het toetsingsresultaat, de theoretische concentratie en een standaard-deviatie. De standaard deviatie wordt verkregen uit het quotiënt van het analyseresultaat van het monster met additie en een percentage.

Dit percentage is afhankelijk van het soort parameter en als volgt vastgesteld:

- |                             |      |   |
|-----------------------------|------|---|
| 1. Anorganische parameters: | 12.5 | % |
| 2. Organische parameters:   | 25   | % |

#### 4. DEELNEMERS

Alcontrol  
Analytico  
Centraal Laboratorium ZHEW  
DWR  
GTD  
Hoogheemraadschap van Rijnland  
Inst. Scientifique Service Public  
Laboratorium Uitwaterende Sluizen  
Laboratorium Zeeuwse Waterschappen  
OMEGAM  
RIZA Lelystad  
SGS Laboratory Services  
TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie  
VMM Gent  
Waterschap Groot Salland  
Waterschap Hunze en Aa's  
Waterschap Regge en Dinkel  
Wetterskip Fryslan  
Zuiveringschap Limburg  
Zuiveringsschap Rivierenland

Hoogvliet  
Barneveld  
Rotterdam  
Amsterdam  
Boxtel  
Leiden  
Liege  
Edam  
Sluiskil  
Amsterdam  
Lelystad  
's-Gravenpolder  
Apeldoorn  
Gent  
Zwolle  
Assen  
Almelo  
Leeuwarden  
Roermond  
Tiel

Dhr. M. Groenewegen  
Dhr. Dr. G.J. Kreuning  
Mevr. J.C.P. Vork  
Dhr. W.A.J. van den Berg  
Dhr. M. van Strien  
Mevr. A.A.M. de Groot  
Dhr. P. van Damme  
Dhr. E. van Bavel  
Mevr.drs. E.M.A. Verbraeken-Lambert  
Mevr. Ing. L.J. Landwehr Johann  
Dhr. L. van der Velde  
Dhr. W. Kok  
Dr. R.J.B. Peters  
Mevr. I. Temmerman  
Dhr. H. van den Berg  
Dhr. R. Dilling  
Dhr. B. Eshuis  
Dhr. ing. R. Herweyer  
Mevr. ing. E. Trines-Bongers  
Dhr. ing. J. van Rooij

## 5. LABORATORIUM EVALUATIE

Algemeen:

Het rapport van dit project bestaat uit twee delen:

- Deel 1 bevat de prestatie-evaluatie.
- Deel 2 bevat de resultaten van het Juistheidsonderzoek en het homogeniteits- en stabiliteitsonderzoek.

De delen worden u niet gelijktijdig aangeboden!

Het homogeniteitsonderzoek kan geen uitsluitel geven over de homogeniteit van de aangeboden monsters. Het zou daarom mogelijk kunnen zijn dat resultaten van deelnemers onterecht verwijderd zijn. Bestudering van mogelijke onterechte uitbijters leert dat deze uitbijters terecht zijn. Er zijn geen resultaten onterecht verwijderd uit de dataset! Zie verder hoofdstuk 8.

Door analytische problemen is het, middels het gedefinieerde stabiliteitsonderzoek, niet mogelijk een uitspraak te doen over de stabiliteit van de aangeboden monsters. Wel kan op de basis van de verhouding SR/Sr geconcludeerd worden dat de monsters zeer waarschijnlijk homogeen genoeg zijn geweest. Zie ook hoofdstuk 8.

### 5.1 Prestatie-evaluatie

De analyse-uitkomsten zijn, aan de hand van de klassering beschreven onder paragraaf 3.1, opgenomen in deel 1. Uitgangspunt voor deze klassering is de vergelijkbaarheid van laboratoria. Laboratoria, waarvan een of meer analyse-uitkomsten worden geëlimineerd op grond van de Grubbs-test en/of waarvan de analyse-uitkomsten in de C-klasse terecht komen, wordt met nadruk aangeraden zelf na te gaan of er sprake is van systematische afwijkingen. Ook deelnemers die niet onder deze categorie vallen wordt aangeraden zelf hun uitkomsten op systematische afwijkingen te onderzoeken: een score van meerdere B's voor een parameter bijvoorbeeld kan eveneens wijzen op systematische afwijkingen.

Voor een groot aantal van de parameters geldt dat het aantal evalueerbare resultaten van deelnemers kleiner is dan 5.

De resultaten van dit project zijn voor de parametergroep PAK beter dan de resultaten van het vorige project, waarvan de resultaten worden weergegeven in hoofdstuk 9. Voor de parametergroep OCB/PCB is het beeld precies andersom. De resultaten in dit project zijn duidelijk slechter dan de resultaten behaald met het vorige project.

### 5.2 Juistheids-evaluatie

De analyse-uitkomsten zijn, aan de hand van de klassering beschreven onder punt 3.2, opgenomen in het hierna volgende overzicht laboratoriumevaluatie. Uitgangspunt voor deze klassering is de juistheid van het analyseresultaat van een deelnemer ten opzichte van de werkelijke concentratie in het apart aangeboden referentiemateriaal. Zie hiervoor hoofdstuk 7.

Dataset	52	53	54	56	57	59	60
Parameter	BkF	Naf	BaP	Flu	Ant	Chr	BbF
1	a	c	c	b	b	b	b
2	a	a	a	a	b	a	a
3	a	g	a	a	a	a	a
4	a	a	a	a	b	a	a
5	a	g	b	a	b	a	a
6	a	a	a	a	g	a	a
7	a	a	a	a	a	a	a
8	a	g	a	a	g	a	a
9	a	a	b	a	b	a	a
10	a	a	a	a	a	b	a
11	a	g	a	a	g	a	a
12	a	c	a	a	a	a	b
13	g	g	g	g	g	g	g
14	a	c	a	b	a	a	g
15	g	g	g	g	g	g	g
16	a	g	a	a	b	a	a
17	a	b	a	a	a	b	a
18	g	g	g	g	g	g	g
19	a	a	b	a	b	a	a
20	g	g	g	g	g	g	g

#### Legenda

- \*klasse a: afwijking resultaat binnen 1 RSD vanaf de werkelijke concentratie
- \*klasse b: afwijking resultaat tussen 1 RSD en 2 RSD vanaf de werkelijke concentratie
- \*klasse c: afwijking resultaat tussen 2 RSD en 3 RSD vanaf de werkelijke concentratie
- \*klasse d: afwijking resultaat groter dan 3 RSD vanaf de werkelijke concentratie

De gebruikte RSD voor dit ILO kunt u terugvinden in hoofdstuk 3

Dataset	61	63	64	65	66	67
Parameter	DBahA	BghiP	Phen	BaA	Pyr	InP
1	b	a	b	b	b	a
2	a	a	a	a	a	a
3	d	b	b	a	d	a
4	b	a	a	b	a	a
5	b	b	a	a	a	a
6	g	a	a	a	a	a
7	a	a	a	a	a	a
8	g	a	a	a	a	a
9	a	a	b	a	a	a
10	a	a	a	a	a	b
11	g	a	a	a	a	a
12	a	a	b	a	a	a
13	g	g	g	g	g	g
14	g	a	a	a	g	a
15	g	g	g	g	g	g
16	a	a	b	a	a	a
17	a	a	a	a	b	a
18	g	g	g	g	g	g
19	a	a	b	a	a	a
20	g	g	g	g	g	g

#### Legenda

- \*klasse a: afwijking resultaat binnen 1 RSD vanaf de werkelijke concentratie
- \*klasse b: afwijking resultaat tussen 1 RSD en 2 RSD vanaf de werkelijke concentratie
- \*klasse c: afwijking resultaat tussen 2 RSD en 3 RSD vanaf de werkelijke concentratie
- \*klasse d: afwijking resultaat groter dan 3 RSD vanaf de werkelijke concentratie

De gebruikte RSD voor dit ILO kunt u terugvinden in hoofdstuk 3

Beschrijving van de verschillende parameters (jobs):

- 52: Benzo(k)-Fluorantheen, BkF in mg/kg Waterbodem
- 53: Naftaleen, Naf in mg/kg Waterbodem
- 54: Benzo(a)-Pyreen, BaP in mg/kg Waterbodem
- 56: Fluorantheen, Flu in mg/kg Waterbodem
- 57: Anthraceen, Ant in mg/kg Waterbodem
- 59: Chryseen, Chr in mg/kg Waterbodem
- 60: Benzo(b)-Fluorantheen, BbF in mg/kg Waterbodem
- 61: Dibenz[a,h]anthraceen, DBahA in mg/kg Waterbodem
- 63: Benzo[ghi]peryleen, BghiP in mg/kg Waterbodem
- 64: Phenantreen, Phen in mg/kg Waterbodem
- 65: Benzo(a)Anthraceen, BaA in mg/kg Waterbodem
- 66: Pyreen, Pyr in mg/kg Waterbodem
- 67: Indeno[1,2,3-cd]Pyreen, InP in mg/kg Waterbodem

## 6. STATISTISCHE EVALUATIE

Job 52 :20505

Benzo(k)-Fluorantheen, BkF in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
1	0.079	0.6076	a	C	LE	LMC	Eigen
5	0.080	0.5500	a	-	LH	LMC	Eigen
4	0.080	0.5409	a	-	LE	LMC	Eigen
3	0.083	0.4015	a	-	-	-	-
19	0.084	0.3333	a	C	LE	LUF	5771
8	0.090	0.0444	a	-	LA	LMC	Eigen
12	0.094	0.1277	a	-	L	LMC	Eigen
7	0.094	0.1277	a	SC	LE	LMD	5771
2	0.097	0.2280	a	-	LA	LUF	5771
9	0.097	0.2350	a	-	-	LMC	5771
14	0.100	0.3600	a	-	-	-	-
6	0.100	0.3600	a	-	LA	LMC	Eigen
10	0.104	0.5034	a	-	S	LMC	5771
17	0.108	0.6140	a	-	-	-	-
11	0.110	0.6909	a	C	LE	LMC	5771
16	0.111	0.7207	a	-	Z	LUF	Eigen

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 16

b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 0

c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0

d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 53 :20505

Naftaleen, Naf in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
8	0.000		g	-	LA	LMC	Eigen
11	0.000		g	C	LE	LMC	5771
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
5	0.000		g	-	LH	LMC	Eigen
16	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
3	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
1	0.030	2.6667	c	C	LE	LMC	Eigen
19	0.041	0.8780	a	C	LE	LMC	5771
2	0.045	0.4444	a	-	LA	LUF	5771
9	0.047	0.2292	a	-	-	LMC	5771
4	0.050	0.0290	a	-	LE	LMC	Eigen
10	0.054	0.3195	a	-	S	LMC	5771
7	0.062	0.7742	a	SC	LE	LMD	5771
6	0.063	0.8000	a	-	LA	LMC	Eigen
17	0.098	1.9613	b	-	-	-	-
14	0.130	2.4615	c	-	-	-	-
12	0.130	2.4615	c	-	L	LMC	Eigen

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 7

b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 1

c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 3

d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 54 :20505

Benzo(a)-Pyreen, BaP in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
1	0.079	2.8861	c	C	LE	LMC	Eigen
5	0.100	1.4400	b	-	LH	LMC	Eigen
19	0.108	1.0370	b	C	LE	LUF	5771
4	0.118	0.6102	a	-	LE	LMC	Eigen
14	0.120	0.5333	a	-	-	-	-
2	0.120	0.5333	a	-	LA	LUF	5771
6	0.129	0.2171	a	-	LA	LMC	Eigen
8	0.130	0.1846	a	-	LA	LMC	Eigen
11	0.130	0.1846	a	C	LE	LMC	5771
12	0.130	0.1846	a	-	L	LMC	Eigen
7	0.142	0.1690	a	SC	LE	LMD	5771
16	0.145	0.2353	a	-	Z	LUF	Eigen
17	0.157	0.5284	a	-	-	-	-
10	0.159	0.5872	a	-	S	LMC	5771
3	0.167	0.7503	a	-	-	-	-
9	0.184	1.0435	b	-	-	LMC	5771

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 12

b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 3

c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 1

d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 56 :20505  
 Fluorantheen, Flu in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
1	0.200	1.7200	b	C	LE	LMC	Eigen
3	0.249	0.5981	a	-	-	-	-
5	0.270	0.2370	a	-	LH	LMC	Eigen
4	0.272	0.2090	a	-	LE	LMC	Eigen
7	0.272	0.2059	a	SC	LE	LMD	5771
19	0.276	0.1449	a	C	LE	LUF	5771
9	0.276	0.1404	a	-	-	LMC	5771
8	0.280	0.0857	a	-	LA	LMC	Eigen
6	0.308	0.2857	a	-	LA	LMC	Eigen
12	0.310	0.3097	a	-	L	LMC	Eigen
2	0.312	0.3286	a	-	LA	LUF	5771
11	0.320	0.4250	a	C	LE	LMC	5771
10	0.335	0.5871	a	-	S	LMC	5771
17	0.348	0.7136	a	-	-	-	-
16	0.373	0.9297	a	-	Z	LUF	Eigen
14	0.430	1.3395	b	-	-	-	-

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 14  
 b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 2  
 c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0  
 d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 57 :20505

Antraceen, Ant in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
8	0.000		g	-	LA	LMC	Eigen
11	0.000		g	C	LE	LMC	5771
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.0000		g	-	-	-	-
6	0.000		g	-	LA	LMC	Eigen
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
9	0.029	1.8394	b	-	-	LMC	5771
1	0.030	1.6000	b	C	LE	LMC	Eigen
5	0.030	1.6000	b	-	LH	LMC	Eigen
2	0.031	1.4194	b	-	LA	LUF	5771
4	0.031	1.3623	b	-	LE	LMC	Eigen
19	0.032	1.2500	b	C	LE	LUF	5771
17	0.035	0.8000	a	-	-	-	-
3	0.036	0.6667	a	-	-	-	-
10	0.037	0.4872	a	-	S	LMC	5771
14	0.038	0.4211	a	-	-	-	-
7	0.040	0.2000	a	SC	LE	LMD	5771
12	0.051	0.7059	a	-	L	LMC	Eigen
16	0.075	1.7648	b	-	Z	LUF	Eigen

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 6

b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 7

c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0

d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 59 :20505  
Chryseen, Chr in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
1	0.099	1.1717	b	C	LE	LMC	Eigen
19	0.103	0.9709	a	C	LE	GDE	5771
3	0.105	0.8577	a	-	-	-	-
2	0.113	0.5310	a	-	LA	LUF	5771
4	0.118	0.3390	a	-	LE	LMC	Eigen
8	0.120	0.2667	a	-	LA	LMC	Eigen
5	0.120	0.2667	a	-	LH	LMC	Eigen
12	0.120	0.2667	a	-	L	LMC	Eigen
7	0.128	0.0000	a	SC	LE	LMD	5771
14	0.130	0.0615	a	-	-	-	-
6	0.133	0.1504	a	-	LA	LMC	Eigen
9	0.137	0.2600	a	-	-	LMC	5771
11	0.140	0.3429	a	C	LE	LMC	5771
16	0.163	0.8492	a	-	Z	LUF	Eigen
17	0.176	1.0826	b	-	-	-	-
10	0.192	1.3306	b	-	S	LMC	5771

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 13  
b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 3  
c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0  
d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 60 :20505

Benzo(b)-Fluorantheen, BbF in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
14	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
1	0.160	1.0500	b	C	LE	LMC	Eigen
5	0.180	0.4889	a	-	LH	LMC	Eigen
19	0.183	0.4153	a	C	LE	LUF	5771
3	0.190	0.2639	a	-	-	-	-
6	0.192	0.2083	a	-	LA	LMC	Eigen
8	0.200	0.0400	a	-	LA	LMC	Eigen
9	0.200	0.0319	a	-	-	LMC	5771
4	0.201	0.0119	a	-	LE	LMC	Eigen
2	0.206	0.0777	a	-	LA	LUF	5771
7	0.213	0.2066	a	SC	LE	LMD	5771
11	0.220	0.3273	a	C	LE	LMC	5771
17	0.237	0.5922	a	-	-	-	-
10	0.246	0.7168	a	-	S	LMC	5771
16	0.250	0.7641	a	-	Z	LUF	Eigen
12	0.290	1.2138	b	-	L	LMC	Eigen

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 13

b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 2

c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0

d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 61 :20505

Dibenz[a,h]antracene, DBahA in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
8	0.000		g	-	LA	LMC	Eigen
11	0.000		g	C	LE	LMC	5771
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
14	0.000		g	-	-	-	-
6	0.000		g	-	LA	LMC	Eigen
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
3	0.009	7.1828	d	-	-	-	-
4	0.020	1.3251	b	-	LE	LMC	Eigen
1	0.020	1.2000	b	-	LE	LMC	Eigen
5	0.020	1.2000	b	-	LH	LMC	Eigen
12	0.021	0.9524	a	-	L	LMC	Eigen
9	0.021	0.8417	a	-	-	LMC	5771
19	0.027	0.1481	a	C	LE	LUF	5771
7	0.027	0.1481	a	SC	LE	LMD	5771
16	0.027	0.1708	a	-	Z	LUF	Eigen
17	0.028	0.2455	a	-	-	-	-
10	0.028	0.2657	a	-	S	LMC	5771
2	0.030	0.5333	a	-	LA	LUF	5771

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 8

b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 3

c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0

d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 1

Job 63 :20505  
Benzo[ghi]perylene, BghiP in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
3	0.088	1.4338	b	-	-	-	-
6	0.100	0.7600	a	-	LA	LMC	Eigen
1	0.110	0.3273	a	C	LE	LMC	Eigen
4	0.111	0.2999	a	-	LE	LMC	Eigen
9	0.118	0.0407	a	-	-	LMC	5771
14	0.120	0.0333	a	-	-	-	-
17	0.121	0.0758	a	-	-	-	-
19	0.124	0.1613	a	C	LE	LUF	5771
2	0.128	0.2813	a	-	LA	LUF	5771
8	0.130	0.3385	a	-	LA	LMC	Eigen
11	0.130	0.3385	a	C	LE	LMC	5771
7	0.131	0.3664	a	SC	LE	LMD	5771
16	0.137	0.5306	a	-	Z	LUF	Eigen
10	0.140	0.5927	a	-	S	LMC	5771
12	0.140	0.6000	a	-	L	LMC	Eigen
5	0.170	1.2000	b	-	LH	LMC	Eigen

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 14  
b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 2  
c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0  
d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 64 :20505

Phenantreen, Phen in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
3	0.092	1.9695	b	-	-	-	-
9	0.097	1.6425	b	-	-	LMC	5771
1	0.099	1.5354	b	C	LE	LMC	Eigen
19	0.099	1.5354	b	C	LE	LUF	5771
2	0.117	0.6958	a	-	LA	LUF	5771
11	0.120	0.5667	a	C	LE	LMC	5771
5	0.120	0.5667	a	-	LH	LMC	Eigen
4	0.120	0.5667	a	-	LE	LMC	Eigen
8	0.130	0.2154	a	-	LA	LMC	Eigen
6	0.133	0.1203	a	-	LA	LMC	Eigen
7	0.140	0.0857	a	SC	LE	LMD	5771
10	0.141	0.1162	a	-	S	LMC	5771
14	0.150	0.3467	a	-	-	-	-
17	0.156	0.4962	a	-	-	-	-
16	0.207	1.3488	b	-	Z	LUF	Eigen
12	0.210	1.3905	b	-	L	LMC	Eigen

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 10

b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 6

c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0

d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 65 :20505

Benzo(a)Anthracen, BaA in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
1	0.099	1.3737	b	C	LE	LMC	Eigen
4	0.103	1.1902	b	-	LE	LMC	Eigen
19	0.110	0.8364	a	C	LE	LUF	5771
14	0.110	0.8364	a	-	-	-	-
5	0.110	0.8364	a	-	LH	LMC	Eigen
3	0.116	0.5823	a	-	-	-	-
12	0.120	0.4333	a	-	L	LMC	Eigen
8	0.130	0.0923	a	-	LA	LMC	Eigen
11	0.130	0.0923	a	C	LE	LMC	5771
2	0.133	0.0000	a	-	LA	LUF	5771
7	0.135	0.0593	a	SC	LE	LMD	5771
9	0.136	0.0796	a	-	-	LMC	5771
17	0.137	0.1083	a	-	-	-	-
16	0.142	0.2482	a	-	Z	LUF	Eigen
6	0.146	0.3562	a	-	LA	LMC	Eigen
10	0.153	0.5115	a	-	S	LMC	5771

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 13

b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 2

c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0

d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

Job 66 :20505  
 Pyreen, Pyr in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
14	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
3	0.127	3.7226	d	-	-	-	-
1	0.190	1.1579	b	C	LE	LMC	Eigen
8	0.210	0.6667	a	-	LA	LMC	Eigen
4	0.217	0.5182	a	-	LE	LMC	Eigen
19	0.218	0.4954	a	C	LE	LUF	5771
11	0.220	0.4545	a	C	LE	LMC	5771
9	0.229	0.2739	a	-	-	LMC	5771
7	0.247	0.0324	a	SC	LE	LMD	5771
6	0.250	0.0800	a	-	LA	LMC	Eigen
2	0.254	0.1417	a	-	LA	LUF	5771
5	0.270	0.3704	a	-	LH	LMC	Eigen
12	0.270	0.3704	a	-	L	LMC	Eigen
10	0.289	0.6043	a	-	S	LMC	5771
16	0.325	0.9818	a	-	Z	LUF	Eigen
17	0.448	1.8135	b	-	-	-	-

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 12  
 b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 2  
 c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0  
 d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 1

Job 67 :20505

Indeno[1,2,3-cd]Pyreen, InP in mg/kg Waterbodem

Lab ID	Difference	Z-score	klass	clean	extr	det	Proc
18	0.000		g	-	-	-	-
20	0.000		g	-	-	-	-
15	0.000		g	-	-	-	-
13	0.000		g	-	-	-	-
1	0.120	0.8000	a	C	LE	LMC	Eigen
19	0.123	0.6829	a	C	LE	GDE	5771
5	0.130	0.4308	a	-	LH	LMC	Eigen
7	0.136	0.2353	a	SC	LE	LMC	5771
14	0.140	0.1143	a	-	-	-	-
2	0.143	0.0280	a	-	LA	LUF	5771
3	0.149	0.1264	a	-	-	-	-
8	0.150	0.1600	a	-	LA	LMC	Eigen
12	0.150	0.1600	a	-	L	LMC	Eigen
4	0.152	0.2055	a	-	LE	LMC	Eigen
9	0.157	0.3265	a	-	-	LMC	5771
17	0.162	0.4466	a	-	-	-	-
11	0.170	0.6118	a	C	LE	LMC	5771
6	0.171	0.6316	a	-	LA	LMC	Eigen
16	0.175	0.7086	a	-	Z	LUF	Eigen
10	0.207	1.2214	b	-	S	LMC	5771

a: Number of laboratories with RSDR-scores between 0 and 1 ; 15

b: Number of laboratories with RSDR-scores between 1 and 2 ; 1

c: Number of laboratories with RSDR-scores between 2 and 3 ; 0

d: Number of laboratories with RSDR-scores larger then 3 ; 0

## 7. BEREIDING VAN DE ANALYSEMONSTERS.

Ten bate van het RIZA Ringonderzoek project 205, Uitgebreid pakket organisch in waterbodem, is gebruik gemaakt van waterbodem uit het Ketelmeer. Dit materiaal is, alvorens te verdelen over de aan u beschikbaar gestelde potjes, gezeefd en gehomogeniseerd. Verdere bewerkingen zijn niet uitgevoerd.

De concentraties van de parameters voor de monsters met de identificatienummers 20501 t/m 20504 zijn "natuurlijk" aanwezige concentraties. Als gevolg hiervan is niet voor alle gevraagde parameters een meetbaar concentratieniveau aanwezig!

Met het ringonderzoek is ook een standaard aangeboden ten bate van het juistheidsonderzoek. Dit betreffen het monster met het identificatienummer 20505. De referentiestandaard die hiervoor gebruikt is, is PAKQIP RMa. In de onderstaande tabellen vindt u de concentraties van de te meten parameters met standaard deviatie of variatie coëfficiënt.

Tabel 1, Monster 20205 - PAKQIP RMa

Parameter	Eenheid	Gemiddelde	Variatie coëfficiënt (%)
Naftaleen	ug/kg	50	58
Fenantreen	ug/kg	137	24
Antraceen	ug/kg	42	30
Fluorantreen	ug/kg	286	19
Pyreen	ug/kg	245	21
Benz(a)antraceen	ug/kg	133	18
Chryseen	ug/kg	128	18
Benzo(b)fluoranteen	ug/kg	202	15
Benzo(k)fluoranteen	ug/kg	91	16
Benzo(a)pyreen	ug/kg	136	18
Dibenz(a,h)antraceen	ug/kg	26	29
Benzo(g,h,i)peryleen	ug/kg	119	24
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	ug/kg	144	19

## 8. HOMOGENITEITS- EN STABILITEITS-ONDERZOEK

### 8.1 HOMOGENITEITSONDERZOEK

Ten bate van het ringonderzoek dient gegarandeerd en daarom aangetoond te worden dat de aangeboden monsters voldoende homogeen zijn. Indien de aangeboden monsters niet voldoende homogeen zijn kan dit invloed hebben op de klassering van de deelnemende laboratoria.

Voor het toetsen van de homogeniteit van de monsters aangeboden aan de deelnemende laboratoria wordt de volgende werkwijze gehanteerd:

- Toetsen RSDr aan criteria;
- Toetsen verhouding RSDR/RSDr;
- Toetsen resultaten homogeniteit controlemonsters

In de hierna volgende paragrafen wordt deze toetsing verder toegelicht en uitgewerkt voor de in de titel genoemde project

#### 8.1.1 Toetsen RSDr aan criteria

Allereerst wordt de relatieve standaarddeviatie voor de herhaalbaarheidsspreiding  $S_r$  getoetst aan de gestelde criteria. Deze criteria zijn:

Anorganische parameters:	RSDr	=	5 %;
Organische/Biologische parameters:	RSDr	=	10 %.

De in dit project behaalde prestaties voor RSDr staan weergegeven in bijlage 8.1. De vetgedrukte parameters voldoen niet aan het bovenstaande criterium.

#### 8.1.2 Toetsen verhouding RSDR/RSDr

Indien niet aan de criteria onder 1 voldaan wordt dient toetsing plaats te vinden op basis van de verhouding tussen de standaarddeviaties van de reproduceerbaarheidsspreiding en de herhaalbaarheidsspreiding. De opgestelde criteria zijn:

		RSDR/RSDr	>	4,12	Uitstekend
3,16	<	RSDR/RSDr	<	4,12	Goed
2,23	<	RSDR/RSDr	<	3,16	Acceptabel
		RSDR/RSDr	<	2,23	Mogelijk niet acceptabel

Indien  $RSDR/RSDr < 2,23$  dient de variantieanalyse op basis van de resultaten van de controlemonsters uitspraak te doen over de homogeniteit van de monsters.

De in dit project behaalde prestaties voor de RSDR, RSDr en de verhouding hiertussen worden weergegeven in bijlage 8.1. De onderstreepte parameters voldoen niet aan het gestelde criterium.

#### 8.1.3 Homogeniteit-controlemonsters

Tijdens het afvullen en verpakken van de monsters wordt op equidistante afstand een monster uitgelicht en gekenmerkt als homogeniteit-controlemonster. Op deze wijze worden per monsterpartij acht monsters verzameld. Deze acht monsters worden geanalyseerd op een kritische parameter. Het laboratorium wordt expliciet geïnstrueerd om ieder monster in twee fracties te verdelen en de op deze wijze verkregen zestien monsters in random volgorde onder herhaalbaarheidscondities voor te behandelen en te meten.

*Opmerking:*

*Omdat het homogeniteits onderzoek wordt gecombineerd met het stabiliteits onderzoek (zie 8.2) worden er twee keer 8 monsters uitgelicht en aangeboden. De eerste serie op dag 0, de dag dat de monsters worden aangeboden aan de deelnemende laboratoria, en een keer zeven dagen na het aanbieden van de monsters.*

Op zestien, twee aan twee gepaarde, analyseresultaten wordt een variantie-analyse uitgevoerd. Middels deze variantie-analyse wordt een tweetal gepoolde standaard deviaties bepaald:

St pooled = gepoolde standaard deviatie van standaard deviaties "tussen de flessen";  
Deze gepoolde standaard deviatie bevat de analysefout, de fout door de inhomogeniteit binnen een monster en de fout door de inhomogeniteit tussen de monsters.

Sb pooled = gepoolde standaard deviatie van standaard deviaties "binnen de flessen";  
Deze gepoolde standaard deviatie bevat de analysefout en de fout door de inhomogeniteit binnen een monster.

Het verschil van de kwadraten van St pooled en Sb pooled geeft de inhomogeniteit veroorzaakt door de inhomogeniteit tussen de monsters, de monsterongelijkheid Si.

Voor de verhouding tussen Si en Sr en Si en SL zijn criteria opgesteld, nl.:

Si/Sr < 0.71; Indien de verhouding groter is dan is de mogelijkheid aanwezig dat resultaten van deelnemende laboratoria onrechtmatig door de Cochran toets worden uitgesloten van evaluatie.

Si/SL < 0.3; Indien de verhouding groter is dan is de mogelijkheid aanwezig dat resultaten op basis van de Grubs toets onrechtmatig worden uitgesloten van evaluatie.

## 8.2 STABILITEITSONDERZOEK

Ten bate van het interlaboratoriumonderzoek dient gegarandeerd en daarom aangetoond te worden dat de aangeboden monsters voldoende stabiel (houdbaar) zijn. Indien de aangeboden monsters niet voldoende houdbaar zijn kan dit invloed hebben op de klassering van de deelnemende laboratoria.

### 8.2.1 Voorwaarden voor het stabiliteitsonderzoek

Om de stabiliteit van de aangeboden monsters te garanderen zijn de volgende voorwaarden van belang:

- De monsters dienen volgens de geldende normen te zijn geconserveerd. Deze conservering is een verantwoordelijkheid van de organiserende instelling;
- De monsters dienen, tot het in bewerking nemen van het monster voor analyse, bij 2 - 5 °C in het donker bewaard te worden. Dit is een verantwoordelijkheid voor zowel de organiserende instelling als het deelnemende laboratorium;
- Voor een aantal parameters, zoals BZV5, kan geen garantie gegeven worden over de stabiliteit. Voor dergelijke parameters zal in het analyseprotocol een startdatum gegeven worden die minimaal 1 dag na het aanbieden van de monsters ligt.

### 8.2.2 Criteria voor het stabiliteitsonderzoek

Om te kunnen garanderen dat de aangeboden monsters voldoende stabiel zijn dient dit aangetoond te worden. Hiervoor zijn een aantal criteria opgesteld:

Een aangeboden monster is voldoende stabiel wanneer gedurende de tijd, tot het in bewerking nemen voor analyse, de concentratie niet meer afwijkt van de nulsituatie als één keer de standaard deviatie van de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid.

Omdat de preparatie van de monsters in de meeste gevallen vlak voor het weekend gebeurd is het nagenoeg onmogelijk om op dat moment de nulsituatie te bepalen. Daarom wordt de nulsituatie bepaald op het moment dat de monsters worden aangeboden. Dit is in de onderstaande tijdsbalk  $t = 3$ .

De tijd tussen het transport/aanbieden van de monsters ( $t = 3$ ) en het in bewerking nemen van de monsters door de deelnemers ( $t = 5$ ), dient maximaal zeven dagen te zijn.

$t = 0$	$t = 2$	$t = 3$	$t = 4$	$t = 5$
Preparatie	Opslag	Transport	Opslag	Bewerking
RIZA			Deelnemer	

*Opmerking:*

*Het stabiliteitsonderzoek wordt gecombineerd met het homogeniteitsonderzoek.*

### 8.2.3 Uitvoering van het stabiliteitsonderzoek

Het zou wenselijk zijn dat voor het stabiliteitsonderzoek in de periode van  $t = 3$  tot  $t = 5$  op meerdere dagen een gehaltebepaling van de gewenste parameter wordt uitgevoerd. Als gevolg van het te kleine aanbod aan de eigen laboratoria is dit irreëel. Er wordt daarom gekozen voor een gehaltebepaling aan het begin ( $t = 3$ ) en na 7 dagen.

Voor de gehaltebepaling op  $t = 3$  en na 7 dagen worden tijdens het afvullen en verpakken van de monsters op equidistante afstand monsters uitgelicht. Deze monsters worden gekenmerkt als stabiliteitscontrole-monsters. (Opmerking: Deze monsters zullen ook gebruikt worden als homogeniteitscontrolemonsters, in het vervolg van dit verhaal zullen deze monster daarom als controlemonsters aangemerkt worden.) Op deze wijze worden 2 keer 8 controlemonsters verzameld. Het laboratorium wordt expliciet geïnstrueerd om een eerste serie van acht controlemonsters op de dag van aanbieden in behandeling te nemen voor de analyse van een vastgestelde kritische parameter. De tweede serie van acht controlemonsters wordt een week later aangeboden.

#### 8.2.4 Toetsing van de resultaten van het stabiliteitsonderzoek.

Omdat het homogeniteits en stabiliteitsonderzoek gezamenlijk wordt uitgevoerd worden voor de twee series van acht monsters voor elke serie 16 resultaten verkregen. Van deze twee datasets wordt het gemiddelde en de standaard deviatie berekend, respectievelijk dataset 1 en dataset 2. Vervolgens wordt dataset 1 vergeleken met dataset 2 met behulp van de t-toets:

$$X2 = X1 \pm Sstab \times t / \sqrt{n}$$

waarin:

X1 = gemiddelde van dataset 1 (dag0)

X2 = gemiddelde van dataset 2 (dag7)

Sstab = standaard deviatie tbv toetsing stabiliteit

n = aantal waarnemingen

De standaard deviatie tbv de toetsing van de stabiliteit (Sstab) wordt gerelateerd aan het criterium voor de herhaalbaarheid voor het stabiliteitsonderzoek (zie 8.1.1). Gesteld wordt:

$$RSDstab = 2 \times RSDr$$

Hiermee kunnen de criteria voor de toetsing worden vastgesteld:

$RSDstab \leq 10\%$  voor anorganische parameters;

$RSDstab \leq 20\%$  voor organische parameters.

De toetsingsformule gaat hierdoor over in:

$$X2 \leq X1 \pm 5,3\% \text{ (anorganische parameters, } n=16, 95\% \text{ betrouwbaarheid)}$$

$$X2 \leq X1 \pm 10,6\% \text{ (organische parameters, } n=16, 95\% \text{ betrouwbaarheid)}$$

Op basis van de bovenstaande toetsingformules zijn er drie mogelijke conclusies:

- Dataset 2 valt buiten de gestelde grenzen, waarbij het gemiddelde van dataset 2 kleiner is dan de ondergrens. Er is waarschijnlijk sprake van instabiliteit;
- Dataset 2 valt binnen de gestelde grenzen. In de periode tussen aanbod en aanbod plus 7 dagen is de te bepalen parameter niet verlopen;
- Dataset 2 valt buiten de gestelde grenzen, waarbij het gemiddelde van dataset 2 groter is dan de bovengrens. Er kan sprake zijn van instabiliteit maar ook van een onverwacht grote binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid.

Middels het vaststellen van het criterium voor de standaard deviatie tbv de toetsing van de stabiliteit (Sstab) is het mogelijk eisen te stellen aan de binnenlaboratorium-reproduceerbaarheid van de bepalingsmethoden voor de gidsparameter:

Sblr (anorganische parameters)  $\leq 10\%$

Sblr (organische parameters)  $\leq 20\%$

### 8.3 KEUZE CONTROLEMONSTERS

Ten bate van dit project is gekozen de homogeniteit en stabiliteit van de aangeboden monsters te controleren middels de gidsparameter zoals weergegeven in de paragraaf 8.4 en 8.5.

**Als gevolg van analytische problemen bij de analyse van de PAK zijn de resultaten van dag nul niet beschikbaar. Hierdoor is het niet mogelijk het stabiliteitsonderzoek uit te voeren.**

## 8.4 RESULTATEN EN UITWERKINGEN HOMOGENITEITS EN STABILITEITSONDERZOEK GIDSPARAMETER ANTRACEEN

### 8.4.1. Resultaten dag 7

In de onderstaande tabel 8.4.3 worden de resultaten weergegeven van de gidsparameter antraceen. Tevens wordt de uitwerking van de resultaten in de tabel weergegeven.

Tabel 8.4.3, Resultaten gidsparameter

fles	I	II	Xb	Sb	Sb <sup>2</sup>
1	0.962	0.990	0.990	0.020	0.000
2	0.837	0.868	0.837	0.022	0.000
3	0.925	0.881	0.903	0.031	0.001
4	0.897	0.868	0.897	0.021	0.000
5	0.930	0.903	0.917	0.019	0.000
6	0.927	0.869	0.898	0.041	0.002
7	0.890	0.963	0.963	0.052	0.003
8	0.873	0.880	0.877	0.005	0.000
Xt	0.905	0.903			
St	0.039	0.047			
Xt gem		0.904	Sgem	Xb gem	0.904
St pooled		0.043492508	0.0479	Sb pooled	0.029573

Waarin,

Xt = Gemiddelde "tussen de flessen" van serie I of II  
 St = Standaard deviatie "tussen de flessen" van serie I of II  
 Xt gem = Gemiddelde van Xt,I en Xt,II  
 St pooled = Gepoolde standaard deviatie St,I en St,II  
 Xb = Gemiddelde "binnen de flessen"  
 Sb = Standaard deviatie "binnen de flessen"  
 Xb gem = Gemiddelde van kolom Xb  
 Sb pooled = Gepoolde standaard deviatie kolom Sb

De St pooled bevat de analysefout, de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen en de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen. Sb pooled bevat de analysefout en de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen. Op basis van de verkregen St pooled en Sb pooled kan dan de Si, de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen, de monsterongelijkheid, worden berekend.

$Si^2 = (St \text{ pooled})^2 - (Sb \text{ pooled})^2$   
 $Si^2 = 0.001891598 - 0.000874562$   
 $Si^2 = 0.001017036$   
 $Si = 0.031890997$

In onderstaande tabel 8.4.4 wordt een finaal oordeel gegeven over de vastgestelde monsterongelijkheid aan de hand van de in dit project verkregen Sr en SL.

Tabel 8.4.4, Finaal oordeel

	Sr	SL	waarde	criterium	oordeel
Si/Sr =	0.04242		0.751791546	< 0.71	voldoet niet
Si/SL =		0.1116	0.285761625	< 0.3	voldoet

## 8.5 RESULTATEN EN UITWERKINGEN HOMOGENITEITS GIDSPARAMETER BENZO(K)FLUORANTHEEN.

### 8.5.1. Resultaten dag 7

In de onderstaande tabel 8.5.3 worden de resultaten weergegeven van de gidsparameter benzo(k)fluorantheen. Tevens wordt de uitwerking van de resultaten in de tabel weergegeven.

Tabel 8.5.3, Resultaten gidsparameter

fles	I	II	Xb	Sb	Sb <sup>2</sup>
1	0.675	0.728	0.728	0.037	0.001
2	0.528	0.530	0.528	0.001	0.000
3	0.608	0.583	0.596	0.018	0.000
4	0.596	0.574	0.596	0.016	0.000
5	0.590	0.578	0.584	0.008	0.000
6	0.576	0.516	0.546	0.042	0.002
7	0.546	0.641	0.641	0.067	0.005
8	0.564	0.569	0.567	0.004	0.000
Xt	0.585	0.590			
St	0.045	0.067			
	Xt gem	0.588	Sgem	Xb gem	0.588
	St pooled	0.057119393	0.0627	Sb pooled	0.0323226

Waarin,

Xt = Gemiddelde "tussen de flessen" van serie I of II  
 St = Standaard deviatie "tussen de flessen" van serie I of II  
 Xt gem = Gemiddelde van Xt,I en Xt,II  
 St pooled = Gepoolde standaard deviatie St,I en St,II  
 Xb = Gemiddelde "binnen de flessen"  
 Sb = Standaard deviatie "binnen de flessen"  
 Xb gem = Gemiddelde van kolom Xb  
 Sb pooled = Gepoolde standaard deviatie kolom Sb

De St pooled bevat de analysefout, de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen en de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen. Sb pooled bevat de analysefout en de fout door de inhomogeniteit binnen de flessen. Op basis van de verkregen St pooled en Sb pooled kan dan de Si, de fout door de inhomogeniteit tussen de flessen, de monsterongelijkheid, worden berekend.

Si<sup>2</sup> = (St pooled)<sup>2</sup> - (Sb pooled)<sup>2</sup>  
 Si<sup>2</sup> = 0.003262625 - 0.00104475  
 Si<sup>2</sup> = 0.002217875  
 Si = 0.047094320

In onderstaande tabel 8.5.4 wordt een finaal oordeel gegeven over de vastgestelde monsterongelijkheid aan de hand van de in dit project verkregen Sr en SL.

Tabel 8.5.4, Finaal oordeel

	Sr	SL	waarde	criterium	oordeel
Si/Sr =	0.02389		1.971298462	< 0.71	voldoet niet
Si/SL =		0.0557	0.845499466	< 0.3	voldoet niet

## 8.6 DISCUSSIE

### 8.6.1 Homogeniteitsonderzoek

Het homogeniteitsonderzoek geeft op basis van de criteria voor de herhaalbaarheid (Sr) en de verhouding tussen de reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid (SR/Sr) reden tot twijfel aan de homogeniteit van een aantal parameters, m.n. de PCB's. Ook het onderzoek met behulp van de gidsparameters kan deze twijfel niet wegnemen. Er zouden resultaten van deelnemers onterecht op basis van de Cochran of de Grubbs-toets verwijderd kunnen zijn.

Bijlage 8.1 laat zien dat er voor de parameters 44DDD en HCB Grubbs uitbijters zijn die mogelijk onterecht verwijderd kunnen zijn. Nadere bestudering van de dataset leert dat de afwijking van de uitbijters t.o.v. het gemiddeld dusdanig is dat verwijdering uit de dataset rechtmatig is.

Uit de bijlage blijkt ook dat voor alle PCB's er een Cochran-uitbijter is. Dit blijkt in alle gevallen het zelfde laboratorium te betreffen, namelijk laboratorium 8. De absolute spreiding in de resultaten van deze deelnemer is dermate groot dat verwijdering rechtmatig is.

### 8.6.2 Stabiliteitsonderzoek

Door analytische problemen bij de analyse van de monsters op dag 0 zijn er geen resultaten beschikbaar. Hierdoor is het niet mogelijk het normale stabiliteitsonderzoek uit te voeren.

Een andere indicatie voor mogelijke instabiliteit is de verhouding SR/Sr zoals die in bijlage 8.1 wordt weergegeven. Indien er sprake zou zijn van instabiliteit zou dit in principe geen invloed hebben op de herhaalbaarheid (Sr, binnen één laboratorium), maar wel op de reproduceerbaarheid (SR, tussen de laboratoria). Dit zou dan resulteren in een hoge verhouding SR/Sr. Uit bijlage 8.1 blijkt dat de verhoudingen SR/Sr over het algemeen klein zijn. Hieruit wordt geconcludeerd dat de aangeboden monsters zeer waarschijnlijk stabiel genoeg zijn geweest.

## 8.7 CONCLUSIE

Het homogeniteitsonderzoek kan geen uitsluitsel geven over de homogeniteit van de aangeboden monsters. Het zou daarom mogelijk kunnen zijn dat resultaten van deelnemers onterecht verwijderd zijn. Bestudering van mogelijke onterechte uitbijters leert dat deze uitbijters terecht zijn. Er zijn geen resultaten onterecht verwijderd uit de dataset!

Door analytische problemen is het, middels het gedefinieerde stabiliteitsonderzoek, niet mogelijk een uitspraak te doen over de stabiliteit van de aangeboden monsters. Wel kan op de basis van de verhouding SR/Sr geconcludeerd worden dat de monsters zeer waarschijnlijk homogeen genoeg zijn geweest.

# Bijlage 8.1, Samenvatting van de resultaten van project 205

Samenvatting van de resultaten van 205, 07 mei 2001.

Uitgebreid pakket Organisch in Waterbodem.

Job	Param	Man	W	R	N	Mean	Sr	%	SR	%	SR/Sr
1	Ace		0	0	13	0.2391	0.0652	27.26	0.1538	64.32	2.36
2	Acy		0	0	0	-	-	-	-	-	-
3	Ant		0	0	16	0.7035	0.0424	6.03	0.1194	16.97	2.81
4	BaA		1	0	15	0.9774	0.0516	5.28	0.1032	10.55	2.00
5	BaP		1	0	15	0.9631	0.0542	5.63	0.1258	13.06	2.32
6	BbF		1	0	14	1.1098	0.0524	4.72	0.1636	14.74	3.12
7	BghiP		0	0	16	0.6580	0.0479	7.28	0.1170	17.78	2.44
8	BkF		1	0	15	0.5298	0.0239	4.51	0.0606	11.43	2.54
9	Chr		1	0	15	0.9781	0.0479	4.90	0.1882	19.24	3.93
10	DBaHA		0	0	15	0.1337	0.0111	8.28	0.0412	30.83	3.72
11	DW		0	2	13	46.0226	0.3416	0.74	0.3575	0.78	1.05
12	Flu		2	0	14	1.8730	0.0880	4.70	0.2432	12.99	2.76
13	Flur		2	0	12	0.2030	0.0091	4.48	0.0801	39.47	8.81
14	InP		0	0	16	0.7391	0.0581	7.86	0.1525	20.64	2.62
15	Naf		0	0	14	0.3665	0.0199	5.42	0.1720	46.92	8.65
16	PAK10		1	0	11	8.5717	0.4100	4.78	0.8907	10.39	2.17
17	Phen		0	0	16	0.9851	0.0734	7.45	0.2145	21.78	2.92
18	Pyr		1	0	14	1.4298	0.0763	5.33	0.1405	9.82	1.84
19	44DDD		0	2	6	2.7250	0.8500	31.19	0.8500	31.19	1.00
20	bHCH		0	0	0	-	-	-	-	-	-
21	44DDE		0	0	10	6.5517	0.9197	14.04	2.0590	31.43	2.24
22	cHCH		0	0	0	-	-	-	-	-	-
23	44DDT		0	0	0	-	-	-	-	-	-
24	1234TCB		0	0	0	-	-	-	-	-	-
25	dHCH		0	0	0	-	-	-	-	-	-
26	Diel		0	0	0	-	-	-	-	-	-
27	1235TCB		0	0	0	-	-	-	-	-	-
28	DW		0	2	13	46.1523	0.4305	0.93	0.4568	0.99	1.06
29	End		0	0	0	-	-	-	-	-	-
30	aEnd		0	0	0	-	-	-	-	-	-
31	aHCH		0	0	0	-	-	-	-	-	-
32	HCB		0	1	12	17.9078	8.3132	46.42	8.6472	48.29	1.04
33	HCBd		0	0	8	8.7613	1.3517	15.43	6.3433	72.40	4.69
34	HCEa		0	0	0	-	-	-	-	-	-
35	HepC		0	0	0	-	-	-	-	-	-
36	Hepo		0	0	0	-	-	-	-	-	-
37	Ald		0	0	0	-	-	-	-	-	-
38	Isd		0	0	0	-	-	-	-	-	-
39	1245TCB		0	0	0	-	-	-	-	-	-
40	24DDD		0	0	0	-	-	-	-	-	-
41	PCB101		1	0	12	45.4508	6.4679	14.23	12.9980	28.60	2.01
42	PCB118		1	0	12	29.4417	5.7379	19.49	9.7639	33.16	1.70
43	PCB138		1	0	12	30.6775	5.9861	19.51	9.9777	32.52	1.67
44	PCB153		1	0	12	42.3763	9.0290	21.31	15.9184	37.56	1.76
45	PCB180		1	0	12	19.8192	2.5958	13.10	3.8684	19.52	1.49
46	PCB28		1	0	11	77.1495	11.7323	15.21	22.8782	29.65	1.95
47	PCB52		1	0	12	42.8246	6.0713	14.18	11.0533	25.81	1.82
48	24DDE		0	0	0	-	-	-	-	-	-
49	24DDT		0	0	0	-	-	-	-	-	-
50	QCB		1	1	6	5.0408	0.1694	3.36	0.8195	16.26	4.84
51	Tot PCB		1	0	11	275.8182	44.4068	16.10	78.2418	28.37	1.76

## 9. SAMENVATTING RESULTATEN PROJECT 192

Samenvatting van de resultaten van ringonderzoek project 192, 11 november 2000.  
Uitgebreid pakket in waterbodem.

Job	Param	Man	W	R	N	Mean	Sr	%	SR	%	SR/Sr
25	DW		1	0	14	42.6475	0.2650	0.62	0.9601	2.25	3.62
26	End		0	0	0	-	-	-	-	-	-
27	44DDT		0	1	6	13.6167	3.8859	28.54	6.9525	51.06	1.79
28	AEnd		0	0	6	2.2088	0.4338	19.64	0.8162	36.95	1.88
29	AHCH		0	0	6	1.6878	0.3633	21.53	0.7565	44.82	2.08
30	HCB		2	0	12	27.7025	4.9013	17.69	6.9779	25.19	1.42
31	HCBd		0	0	9	15.2117	0.9398	6.18	3.3986	22.34	3.62
32	HCEa		0	0	0	-	-	-	-	-	-
33	HepC		0	0	0	-	-	-	-	-	-
34	Hepo		0	0	0	-	-	-	-	-	-
35	1234TCB		0	0	0	-	-	-	-	-	-
36	Isd		0	0	0	-	-	-	-	-	-
37	Ald		0	0	0	-	-	-	-	-	-
38	1235TCB		0	0	0	-	-	-	-	-	-
39	bHCH		0	0	0	-	-	-	-	-	-
40	1245TCB		0	0	0	-	-	-	-	-	-
41	cHCH		0	0	0	-	-	-	-	-	-
42	24DDD		0	0	0	-	-	-	-	-	-
43	24DDE		0	0	0	-	-	-	-	-	-
44	24DDT		0	0	0	-	-	-	-	-	-
45	dHCH		0	0	0	-	-	-	-	-	-
46	Diel		0	0	0	-	-	-	-	-	-
47	PCB101		0	0	15	119.9610	8.1096	6.76	30.4617	25.39	3.76
48	PCB118		0	0	15	78.4130	5.0981	6.5	14.9601	19.08	2.93
49	PCB138		0	1	14	77.2325	5.8022	7.51	19.3517	25.06	3.34
50	PCB153		0	1	14	112.7407	7.5471	6.69	15.0900	13.38	2.00
51	PCB180		0	1	14	37.7514	3.2063	8.49	5.9551	15.77	1.86
52	PCB28		0	0	15	173.3540	7.6275	4.4	37.1887	21.45	4.88
53	PCB52		0	0	15	110.2953	5.3710	4.87	24.4109	22.13	4.55
54	QCB		0	0	10	12.6205	0.8791	6.97	3.0767	24.38	3.50
55	Tot PCB		0	1	11	680.5364	43.7538	6.43	92.7856	13.63	2.12
56	44DDD		0	2	10	6.4891	1.0992	16.94	1.0992	16.94	1.00
57	44DDE		1	1	12	15.0738	1.1863	7.87	3.9751	26.37	3.35
58	Naf		0	1	13	0.6390	0.0336	5.26	0.2149	33.63	6.39
59	BghiP		0	0	16	1.0660	0.1180	11.07	0.2507	23.51	2.12
60	Acy		0	0	0	-	-	-	-	-	-
61	PAK10		1	0	11	15.7236	1.1394	7.25	2.3955	15.24	2.10
62	BkF		1	0	15	0.8663	0.0631	7.29	0.1452	16.76	2.30
63	Ant		2	0	14	1.2450	0.0878	7.05	0.2414	19.39	2.75
64	Ace		1	1	11	0.3267	0.0154	4.7	0.1451	44.41	9.45
65	InP		1	0	15	1.1629	0.0618	5.31	0.2762	23.76	4.47
66	DW		1	2	12	42.5058	0.4710	1.11	0.4710	1.11	1.00
67	Chr		1	0	15	1.8036	0.1304	7.23	0.3886	21.55	2.98
68	BaA		1	0	15	1.6503	0.1691	10.25	0.2922	17.71	1.73
69	BaP		1	0	15	1.6768	0.1041	6.21	0.2822	16.83	2.71
70	Phen		1	0	15	1.9849	0.1049	5.28	0.3729	18.79	3.55
71	Pyr		0	0	16	2.4953	0.1865	7.47	0.4180	16.75	2.24
72	Flu		0	0	16	3.3101	0.2171	6.56	0.4626	13.98	2.13
73	Flur		0	1	14	0.4972	0.0704	14.16	0.1110	22.32	1.58
74	BbF		1	0	15	1.8906	0.1213	6.41	0.3617	19.13	2.98
75	DBahA		1	0	14	0.2336	0.0168	7.2	0.0830	35.53	4.93

## 10. TOELICHTING OP HET ONDERZOEK

Onderzoeksprotocol project 205

*Uitgebreid pakket Organisch in Waterbodem*

Pagina 1 van 3

Startdatum: 07 - 05 – 2001  
Sluitingsdatum: 01 - 06 – 2001

Geachte deelnemer,

Naar aanleiding van uw inschrijving ontvangt u hierbij de monsters voor ringonderzoek project 205 "Uitgebreid pakket Organisch in Waterbodem".

### **Doelstelling van het onderzoek.**

Dit type ringonderzoek is prestatie-evaluerend. De resultaten van de deelnemende laboratoria worden ten opzichte van elkaar beoordeeld.

Tevens wordt op basis van de ware waarde van een meegestuurde standaard een uitspraak gedaan over de juistheid van de resultaten voor een aantal parameters.

De methode van analyse staat vrij ter keuze van het deelnemende laboratorium.

### **Beschrijving van de monsters.**

De zending bestaat uit 4 monsters waterbodem (nat) en 1 standaard (droog) met RIZA-identificatienummers 20501 tot en met 20505. Het gebruikte natte monstermateriaal is afkomstig uit het Ketelmeer bij de monding van de IJssel.

U wordt verzocht de monsters met identificatienummers 20501, 20502 enkelvoud te analyseren op de volgende parameter:

<u>Parameter</u>	<u>Hoedanigheid</u>	<u>Eenheid</u>	<u>Beschrijving</u>
DW	DW	%	Percentage drooggewicht

U wordt verzocht de monsters met identificatienummers 20501, 20502 en 20505(standaard) in enkelvoud te analyseren op de volgende parameters:

<u>Parameter</u>	<u>Hoedanigheid</u>	<u>Eenheid</u>	<u>Beschrijving</u>
Ace	Ace	ug/L	Acenafteen
Acy	Acy	ug/l	Acenafyleen
Ant	Ant	ug/L	Antraceen
BaA	BaA	ug/L	Benzo(a)-Antraceen
BaP	BaP	ug/L	Benzo(a)-Pyreen
BbF	BbF	ug/L	Benzo(b)-Fluoranteen
BghiP	BghiP	ug/L	Benzo(ghi)-Peryleen
BkF	BkF	ug/L	Benzo(k)-Fluoranteen
Chr	Chr	ug/L	Chryseen
DbahA	DbahA	ug/L	Dibenz(a,h)-Antraceen
Flu	Flu	ug/L	Fluorantheen
Flur	Flur	ug/L	Fluoreen
InP	InP	ug/L	Indeno(1,2,3-cd)-Pyreen
Naf	Naf	ug/L	Naftaleen
Phen	Phen	ug/L	Phenantreen
Pyr	Pyr	ug/L	Pyreen
PAK10	PAK10	ug/L	som PAK (10 van VROM)

U wordt verzocht de monsters met identificatienummers 20503 en 20504 in enkelvoud te analyseren op de volgende parameters:

<u>Parameter</u>	<u>Hoedanigheid</u>	<u>Eenheid</u>	<u>Beschrijving</u>
DW	DW	%	Percentage drooggewicht
Ald	Ald	ug/L	Aldrin
Diel	Diel	ug/L	Dieldrin
End	End	ug/L	Endrin
Isd	Isd	ug/L	Isodrin
24DDD	24DDD	ug/L	24'DDD (o,p=-DDD)
24DDE	24DDE	ug/L	24'DDE (o,p=-DDE)
24DDT	24DDT	ug/L	24'DDT (o,p=-DDT)
44DDD	44DDD	ug/L	44'DDD (p,p=-DDD)
44DDE	44DDE	ug/L	44'DDE (p,p=-DDE)
44DDT	44DDT	ug/L	44'DDT (p,p=-DDT)
Endosul	Endosul	ug/L	alpha-Endosulfan
HCB	HCB	ug/L	Hexachloorbenzeen
HCBd	HCBd	ug/L	Hexachloorbutadieen
HCEa	HCEa	ug/L	Hexachloorethaan
QCB	QCB	ug/L	Pentachloorbenzeen
1234TCB	1234TCB	ug/L	1,2,3,4 Tetrachloorbenzeen
1235TCB	1235TCB	ug/l	1,2,3,5 Tetrachloorbenzeen
1245TCB	1245TCB	ug/l	1,2,4,5 Tetrachloorbenzeen
aHCH	aHCH	ug/L	alpha-Hexachloorcyclohexaan
bHCH	bHCH	ug/L	beta-Hexachloorcyclohexaan
cHCH	cHCH	ug/L	gamma-Hexachloorcyclohexaan
dHCH	dHCH	ug/L	delta-Hexachloorcyclohexaan
HepC	HepC	ug/l	Heptachloor
Hepo	Hepo	ug/l	Heptachloorepoxide (isomeer b)
PCB101	PCB101	ug/L	2,2',4,5,5'-PentachloorbifenyI
PCB118	PCB118	ug/L	2,3',4,4',5'-PentachloorbifenyI
PCB138	PCB138	ug/L	2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyI
PCB153	PCB153	ug/L	2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyI
PCB180	PCB180	ug/L	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyI
PCB28	PCB28	ug/L	2,4,4'-trichloorbifenyI
PCB52	PCB52	ug/L	2,2',5,5'-tetrachloorbifenyI
Tot PCB	Tot PCB	ug/L	totaal gehalte PCB

**Nadere instructies**

- Van de individuele parameters worden enkelvoudige resultaten van het totaalgehalte gevraagd.
- Met het onderzoek dient zo spoedig mogelijk te worden begonnen. De monsters en standaard moeten tot aan het begin van het onderzoek bij 2-5 °C in het donker worden opgeslagen.
- De monsters die worden aangeboden voor gelijke parameters dienen onder herhaalbaarheidscondities te worden gemeten (dezelfde analist, apparatuur, etcetera, zonder dat hercalibratie plaatsvindt, tenzij dit een integraal onderdeel van de analysemethode is).

**Rapportage**

- Voor de rapportage van de resultaten van dit onderzoek dient u gebruik te maken van de bijgeleverde datadiskette. Stuurt u s.v.p. een door u gevalideerde uitvoer (print) van de op de diskette vastgelegde resultaten mee.
- Het rapportageblad, dat u aantreft bij dit protocol, dient u alleen in te vullen in het geval u er onverhoopt niet in slaagt de diskette te gebruiken. Ten behoeve van deze noodsituatie is bij het rapportageblad een overzicht van methode-informatiecodes gevoegd.
- Wanneer u resultaten middels Deelapp gaat invoeren krijgt u drie invoervelden, "Resultaat", "Onderste analysegrens", "Werkelijk gemeten waarde". In het 1<sup>e</sup> veld "Resultaat" kunt u, eventueel onder toevoeging van de codering "<" of ">" uw analyseresultaat invoeren. Indien het analyseresultaat kleiner of groter dan is, wordt u verzocht in het 3<sup>e</sup> veld "Werkelijk gemeten waarde" de werkelijke gemeten waarde in te vullen ook al is het kleiner of groter dan. Met name voor de bepaling van de juistheid is deze informatie van belang!
- Indien u bij defaultmethodecodes huidig ringonderzoek de onderste analysegrens heeft ingevuld hoeft u dat in het 2<sup>e</sup> veld "Onderste analysegrens" niet meer te doen. Anders zult u, uw onderste analysegrens, hier alsnog moeten invullen.
- Indien u geen resultaten voor een bepaalde analysemethode wilt rapporteren verzoeken wij u gebruik te maken van de codering "-".
- Om een goede indruk te kunnen krijgen van de prestatiekenmerken van de groep deelnemende laboratoria vragen wij u om de analyseresultaten met vier significante cijfers te rapporteren, dus: 0,1234; 1,234; 12,34; enz.
- Het is de gewoonte dat wij om aanvullende informatie vragen bij de verschillende ringonderzoeken. Het is de bedoeling dat enkel gebruik wordt gemaakt van de methode-informatiecodes, zoals die aanwezig zijn in het programma Deelapp van ROOS. Deze kunt u invullen via het keuzemenu beheer > defaultmethodecodes > huidig ringonderzoek. Het is niet mogelijk zelf keuzes toe te voegen.
- Indien u constateert dat de door u gebruikte methodiek niet te selecteren is, verzoeken wij u dit aan te geven op het meegeleverde rapportageblad. Wij zullen er dan zorg voor dragen dat deze informatie in de rapportage wordt opgenomen.

**Insturen van resultaten.**

De resultaten van dit onderzoek moeten worden opgestuurd naar:

RIZA,

t.a.v. mevr. H. Postma, IMLK

Postbus 17,

8200 AA Lelystad.

Wilt u alstublieft op de envelop "project 205" vermelden? De uiterste datum dat de resultaten **binnen** dienen te zijn is voor dit onderzoek 01 juni 2001.

## 11. GEBRUIKTE STATISTIEK EN SYMBOLEN

### Symbolen:

p	= het aantal overblijvende laboratoria
m	= het rekenkundig gemiddelde per laboratorium
M	= het rekenkundig gemiddelde van de overblijvende laboratoria
n	= het aantal resultaten per laboratorium (replicaten)
S	= standaarddeviatie
$S_r$	= standaarddeviatie binnen een laboratorium (herhaalbaarheid)
$S_L$	= standaarddeviatie tussen de laboratoria
$S_R$	= standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid

De samenhang tussen  $S_r$ ,  $S_L$  en  $S_R$  is als volgt:

$$SR = \sqrt{S_L^2 + S_r^2}$$

De variatie coëfficiënt, genoemd bij de diverse standaarddeviaties per job wordt als volgt berekend:

$$\frac{S}{M} \times 100\%$$

De voor de klassering gebruikte standaarddeviatie ( $S_R$  gecorrigeerd voor het aantal replicaten) is:  
Bij  $n=1$  is  $S_K$  gelijk aan  $S_R$ .

$$S_K = \sqrt{S_R^2 - \left(\frac{n-1}{n}\right) \times S_r^2} = \sqrt{S_L^2 + \frac{1}{n} \times S_r^2}$$

De klassering komt dan als volgt tot stand:

- A:  $|m - M| \leq 1 \times S_K$
- B:  $1 \times S_K < |m - M| \leq 2 \times S_K$
- C:  $2 \times S_K < |m - M| \leq 3 \times S_K$
- D:  $|m - M| > 3 \times S_K$

Deze klassering is analoog aan de berekening van een z-score, zoals aangegeven op elke derde pagina van de beschrijving van een job.

De berekening van de z-score voor het juistheidsonderzoek is in formule:

$$z = \frac{TR - TC}{TR * P}$$

Waarin:

TR	=	Toetsingresultaat
TC	=	Theoretische concentratie
P	=	Percentage voor bepaling standaard deviatie

De klassering komt dan als volgt tot stand:

- a:  $z \leq 1$
- b:  $1 < z \leq 2$
- c:  $2 < z \leq 3$
- d:  $z > 3$

## 12. METHODE-INFORMATIECODES

### Clean-Up coderingen.

-	No clean-up
A	Removal of Polar compounds using Florisil.
C	Column chromatography
CGPC	Gel Permeation Chromatography.
F	Filtration
G	Gel Permeation Chromatography.
H	SPE, following heart-cut.
L	Liquid-liquid partitioning.
LLSC	Liquid-liquid partition, sulphur removal, column chromatogr.
LS	Liquid liquid partitioning, sulphur removal.
LSC	Liquid-liquid partitioning, sulphur removal, column chromatogr.
S	Sulphur removal.
SC	Sulphur removal, column chromatography.
Z	Other method.

### Extractie/Destructie coderingen.

-	none specified
B	Real Total X-Ray Fluorescence with material melted.
F	Real Total Acid dig. with HF and final medium H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
G	Real Total Acid dig. with HF and final medium HNO <sub>3</sub> .
I	"Total Analysis" mixture of conc. HNO <sub>3</sub> /conc.HCl./ not in use
J	"Total Analysis" mixture others, specify./not in use
K	"Total Analysis" mixture of conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + conc. HNO <sub>3</sub> ./not in use
L	Liquid (Liquid) Extraction.
LA	LLE using Acetone.
LAT	LLE using a mixture of Acetone and Toluene.
LD	LLE using DichloroMethane
LE	LLE using PetroleumEther.
LF	LLE using Freon.
LH	LLE using Hexane.
LP	LLE using Pentane.
LT	LLE using Toluene.
M	Extraction with 1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1:2.5(w/v).
P	Purge and Trap.
S	Solid Phase Extraction.
SC	SPE using a cyanide bonded phase.
SD	SPE using a C18 bonded phase.
SO	SPE using a C8 bonded phase.
SP	SPE using a Phenyl bonded phase,
TA	"Total Analysis" mixture of conc. HNO <sub>3</sub> /conc. HCl.
TAM	as TA, using a Microwave.
TB	"Total Analysis" mixture of conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + conc. HNO <sub>3</sub> .
TBM	as TB, using a Microwave.
TC	"Total Analysis" conc. HNO <sub>3</sub> .
TCM	as TC, using a Microwave.
TD	"Total Analysis" conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + catalyst(s).
TDM	as TD, using a Microwave.
U	as I using a microwave./not in use.
Z	Others.

### Detectie coderingen.

-	none specified
AA	AAS-Flame without preconcentration
AAA	- without background correction using air-acetylene.
AAB	- without background correction using NO <sub>2</sub> -acetylene.
AAC	- with deuterium background correction using air-acetylene.
AAD	- with deuterium background correction using NO <sub>2</sub> -acetylene.
AAE	- with Zeeman background correction using air-acetylene.
AAF	- with Zeeman background correction using NO <sub>2</sub> -acetylene.

## Detectie coderingen (vervolg)

AAG	- with pulsed hollow cathode lamp b.c. using air-acetylene.
AAH	- with pulsed hollow cathode lamp b.c. using NO <sub>2</sub> -acetylene.
AB	AAS-Flame with preconcentration.
ABA	- without background correction using air-acetylene.
ABB	- without background correction using NO <sub>2</sub> -acetylene.
ABC	- with deuterium background correction using air-acetylene.
ABD	- with deuterium background correction using NO <sub>2</sub> -acetylene.
ABE	- with Zeeman background correction using air-acetylene.
ABF	- with Zeeman background correction using NO <sub>2</sub> -acetylene.
ABG	- with pulsed hollow cathode lamp b.c. using air-acetylene.
ABH	- with pulsed hollow cathode lamp b.c. using NO <sub>2</sub> -acetylene.
BA	AAS-ETA without preconcentration.
BAA	- without background correction without chemical modifier.
BAB	- without background correction with chemical modifier.
BAC	- with deuterium background correction without chem. modif.
BAD	- with deuterium background correction with chem. modif.
BAE	- with Zeeman background correction without chem. modif.
BAF	- with Zeeman background correction with chem. modif.
BAG	- with pulsed hollow cathode lamp without chem. modif.
BAH	- with pulsed hollow cathode lamp with chem. modif.
CA	Flame emission.
CB	ICP-AES.
CC	Other excitation source.
CVA	Cold Vapour Atomic absorption method
D	ICP-MS.
E	Spectrophotometry.
F	Flow injection system (FIA).
FM	FIA using a multivariate detection method.
FMD	FIA using a (UV-VIS) photodiode array detector.
FMM	FIA using a mass spectrometer as detector.
FU	FIA using a univariate detection method:
FUF	FIA using a fluorescent detector.
FUU	FIA using a single wavelength UV detector.
G	Gas Chromatography (GC).
GD.	GC using a double column identification system.
GDE	GC dual column, Electron capture detector.
GDF	GC dual column, Flame ionisation detector.
GDM	GC dual column, Mass Spectrometric detection technique.
GDN	GC dual column, Nitrogen-Phosphor selective detector.
GS.	GC using a single column identification system.
GSE	GC single column, Electron capture detector.
GSF	GC single column, Flame Ionisation Detector.
GSM	GC single column, Mass Spectrometric Technique.
GSN	GC single column, Nitrogen-Phosphor selective detector.
HGA	Hydride Generation Atomic absorption method
IR	Infrared Spectrometry
L	Liquid Column chromatography.
LM	LC using a multivariate detection method.
LMC	LC using an UV- and Fluorescent detector in tandem.
LMD	LC using a (UV-VIS) photodiode array detector.
LMM	LC using a Mass Spectrometric Detection Technique
LU	LC using a univariate detection method.
LUF	LC using a Fluorescent detector.
LUU	LC using a single wavelength UV detector.
Z	Other method.

Y		#VERW!	#VERW!
Rh			
Al	114.0814396	22834.55556	114.0814396
Al			
Ag	0.008426469	1.68664307	8.426468779
Ag			
Ba	1.74404169	349.0876081	1744.04169
Ba			
Be	0.006455482	1.292130067	0.006455482
Be			
Bi	0.117747136	23.56828185	0.117747136
Bi			
Ca	308.8606367	61821.58461	308860.6367
Ca			
Cd	0.219626511	43.9604706	0.219626511
Cd			
Co	0.090098197	18.03406659	90.09819666
Co			
Cr	0.810136252	162.1569761	0.810136252
Cr			
Cu	0.876954572	175.5313395	0.876954572
Cu			
Fe	193.6270431	38756.41375	193.6270431
Fe			
Mg	51.14586099	10237.36209	51.14586099
Mg			
Mn	9.180414437	1837.55293	9.180414437
Mn			
Mo	0.034922058	6.990003557	0.034922058
Mo			
Nb	0.020816088	4.166550911	0.020816088
Nb			
Nb			
Ni	0.305009586	61.05075773	0.305009586
Ni			
Pb	2.340641454	468.5030933	2.340641454
Pb			
Sn	0.353852713	70.82720442	0.353852713
Sn			
Sr	0.495125837	99.10445104	0.495125837
Sr			
Ti	2.101189388	420.5743371	2.101189388
Ti			
V	0.297948754	59.63746071	297.9487537
V			
W	0.018206683	3.644251996	0.018206683
W			
Zn	12.77835279	2557.716731	12.77835279

Zn			
Zr	0.043486731	8.704309724	0.043486731
Zr			

Y			
Rh			
Al	117.729931	23340.58902	117.729931
Al			
Ag	0.00830176	1.645868362	8.301760017
Ag			
Ba	1.721914775	341.3788214	1721.914775
Ba			
Be	0.006479705	1.284636158	0.006479705
Be			
Bi	0.120160894	23.82254036	0.120160894
Bi			
Ca	300.1973255	59515.7267	300197.3255
Ca			
Cd	0.217349899	43.09078091	0.217349899
Cd			
Co	0.091186726	18.07825656	91.18672607
Co			
Cr	0.803074277	159.2137741	0.803074277
Cr			
Cu	0.878805955	174.2279847	0.878805955
Cu			
Fe	190.2797376	37723.97653	190.2797376
Fe			
Mg	51.26136916	10162.84083	51.26136916
Mg			
Mn	9.248570723	1833.578652	9.248570723
Mn			
Mo	0.036836199	7.302973664	0.036836199
Mo			
Nb	0.020654464	4.094858103	0.020654464
Nb			
Nb			
Ni	0.303591388	60.18861778	0.303591388
Ni			
Pb	2.348674621	465.6373158	2.348674621
Pb			
Sn	0.361256538	71.62104241	0.361256538
Sn			
Sr	0.494249889	97.98768622	0.494249889
Sr			
Ti	2.139439498	424.1553327	2.139439498
Ti			
V	0.297040106	58.88979104	297.040106
V			
W	0.062559423	12.40274054	0.062559423
W			
Zn	12.36804847	2452.031814	12.36804847

Zn  
Zr  
Zr

0.048306719

9.577065589

0.048306719

Y			
Rh			
Al	122.0666071	24190.76637	122.0666071
Al			
Ag	0.008156316	1.616392375	8.156315926
Ag			
Ba	1.744591083	345.7374322	1744.591083
Ba			
Be	0.006686227	1.32505496	0.006686227
Be			
Bi	0.121689108	24.11595486	0.121689108
Bi			
Ca	298.6100603	59177.57834	298610.0603
Ca			
Cd	0.216070225	42.82009998	0.216070225
Cd			
Co	0.089494391	17.73570971	89.49439118
Co			
Cr	0.807412693	160.0104425	0.807412693
Cr			
Cu	0.871497593	172.7105812	0.871497593
Cu			
Fe	189.4919586	37552.90499	189.4919586
Fe			
Mg	50.35874966	9979.934534	50.35874966
Mg			
Mn	9.095492957	1802.515449	9.095492957
Mn			
Mo	0.037557742	7.443072148	0.037557742
Mo			
Nb	0.02201319	4.362503004	0.02201319
Nb			
Nb			
Ni	0.296932485	58.84512192	0.296932485
Ni			
Pb	2.302711442	456.3439243	2.302711442
Pb			
Sn	0.337974923	66.97877987	0.337974923
Sn			
Sr	0.492764587	97.65449594	0.492764587
Sr			
Ti	2.2740305	450.6600277	2.2740305
Ti			
V	0.303837136	60.21346328	303.8371357
V			
W	0.027849532	5.519130337	0.027849532
W			
Zn	12.34517902	2446.527749	12.34517902

Zn  
Zr  
Zr

0.056847102

11.2657753

0.056847102

Aan  
Waterschap Regge en Dinkel  
Dhr. B. Eshuis  
Postbus 5006  
7600GA Almelo

Contactpersoon  
S.T. van der Velde  
Datum  
29 augustus 2001  
Ons kenmerk  
RO 205  
Onderwerp  
RIZA Ringonderzoek project 205

Doorkiesnummer  
0320 - 298443  
Bijlage(n)  
1  
Uw kenmerk  
-

Geachte heer Eshuis,

Hierbij ontvangt u deel 2 van de rapportage van RIZA Ringonderzoek project 205;  
Uitgebreid pakket Organisch in Waterbodem.

Door technische problemen is de rapportage van dit project aanzienlijk vertraagd.  
Om de gevolgen hiervan zoveel mogelijk te beperken, is het rapport in twee delen  
gesplitst.:

Deel 1 bevat de prestatie-evaluatie.

Deel 2 bevat de juistheids-evaluatie, het homogeniteits- en stabiliteitsonderzoek, en  
de vergelijking met vorige onderzoeken.

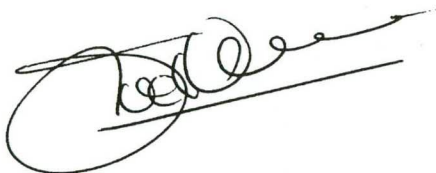
Het is mogelijk dat er overlap is in de rapportages.

De resultaten van Waterschap Regge en Dinkel kunt u terugvinden onder het  
random laboratoriumnummer :



Hopend u hiermee van dienst te zijn geweest.

Met vriendelijke groet,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Steven van der Velde', written over a horizontal line.

Steven van der Velde,  
Coördinator RIZA Ringonderzoek

AM ORIGINAL BINDOMATIC DFS COVER  
Classic 3 mm for 16-30 sheets