

Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA



**Laboratoriumevaluerend onderzoek;**

Project 212(2) - Onopgeloste bestanddelen in Afvalwater -18 februari 2002

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

Datum 5 april 2002  
Afdeling IMLK  
Werkdocumentnr: 2001.022x

C24529

Rijkswaterstaat

Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA

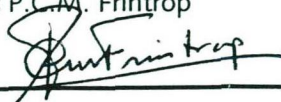


Rijkswaterstaat/RIZA  
Rijksinstituut voor  
Integraal Zoetwaterbeheer en  
Afvalwaterbehandeling  
Documentatie  
Postbus 17  
8200 AA Lelystad

## Laboratoriumevaluerend onderzoek;

Project 212(2) - Onopgeloste bestanddelen in Afvalwater -18 feb 2002

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

Afdeling	IMLK	Accoord namens hoofd IMLK:
Datum	5 april 2002	Drs P.C.M. Frintrop
		

1.	DOEL VAN HET ONDERZOEK .....	7
2.	OPZET VAN HET ONDERZOEK .....	7
3.	GEGEVENSVERWERKING.....	7
4.	DEELNEMERS.....	9
5.	LABORATORIUM EVALUATIE .....	11
6.	SAMENVATTING .....	13
7.	STATISTISCHE EVALUATIE.....	15
8.	BEREIDING VAN DE ANALYSEMONSTERS .....	35
9.	HOMOGENITEITSONDERZOEK.....	37
10.	TOELICHTING OP HET ONDERZOEK .....	43
11.	GEBRUIKTE STATISTIEK EN SYMBOLEN .....	45
12.	METHODE-INFORMATIECODES .....	47



# Verslag van ringonderzoek project 212(2), 18 februari 2002

## Onopgeloste bestanddelen in Afvalwater

### 1. DOEL VAN HET ONDERZOEK

Het doel van dit onderzoek is 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.

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

### 2. OPZET VAN HET ONDERZOEK

Voor dit project hebben zich 23 laboratoria opgegeven. Op bovengenoemde datum ontvingen de laboratoria 2 monsters afvalwater. De bereiding van de monsters wordt beschreven in hoofdstuk 8. Met de monsters ontvingen de laboratoria een toelichting op onderzoek en een lijst met methode-informatiecodes, zie respectievelijk hoofdstuk 11 en 13.

### 3. GEGEVENSVERWERKING

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 ( $S_r$ ), de tussenlaboratoriumspreiding ( $S_L$ ) en reproduceerbaarheid ( $S_R$ ) 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.

#### 4. DEELNEMERS

Analytico	Barneveld	Dhr. Dr. G.J. Kreuning
Centraal Laboratorium ZHEW	Rotterdam	Mevr. J.C.P. Vork
Corus Strip Products IJmuiden	IJmuiden	Dhr. P.T.C. Burger CSPY PAR ANA
DWR	Amsterdam	Dhr. W.A.J. van den Berg
GTD	Boxtel	Dhr. M. van Strien
Hoogheemraadschap van Rijnland	Leiden	Mevr. A.A.M. de Groot
Hoogheemraadschap van West-Brabant	Breda	Dhr. H.W. van Leest
Laboratorium Uitwaterende Sluizen	Edam	Dhr. E. van Bavel
Laboratorium Zeeuwse Waterschappen	Sluiskil	Mevr.drs. E.M.A. Verbraeken-Lambert
Mavom BV	Alphen a/d Rijn	Dhr. A. van Leeuwen
NV Afvalverbranding Zuid-Nederland	Moerdijk	Mevr. A.P.G. Oome
OMEGAM	Amsterdam	Mevr. Ing. L.J. Landwehr Johann
RIZA Lelystad	Lelystad	Dhr. Drs. M. C. Kotte
SGS Laboratory Services	s-Gravenpolder	Dhr. W. Kok
TAUW Laboratorium	Deventer	Mevr.ing. R. Hoomans
Waterschap Groot Salland	Zwolle	Dhr. H. van den Berg
Waterschap Hunze en Aa's	Assen	Dhr. R. Dilling
Waterschap Regge en Dinkel	Almelo	Dhr. B. Eshuis
Waterschap Rijn en IJssel	Doetinchem	Dhr. Th. C. Boonman
Wetterskip Fryslan	Leeuwarden	Dhr. ing. R. Herweyer
Hydron Advies & Diensten	Utrecht	Dhr. H.F.M. Gruter
Zuiveringschap Limburg	Roermond	Mevr. ing. E. Trines-Bongers
Waterschap Rivierenland	Tiel	Dhr. ing. J. van Rooij



## 5. LABORATORIUM EVALUATIE

De analyse-uitkomsten zijn, aan de hand van de klassering beschreven onder paragraaf 3.1, opgenomen in het hierna volgende overzicht laboratoriumevaluatie. 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 terechtkomen, 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 de bereiding van de monsters ten behoeve van de uitvoering van dit ringonderzoek is een extra validatie uitgevoerd. Deze validatie wordt beschreven in hoofdstuk 8, Bereiding van de analysemonsters.

De resultaten voor de parameters onopgeloste bestanddelen (OBD) en Gloeirest (GR) zijn naast de evaluatie van alle resultaten ook geevalueerd op basis van het gebruikte soort filter. Middels de aanvullende methodeinformatie van de deelnemers zijn de datasets van OBD en GR opgesplitst. Onderstaand overzicht geeft aan welke jobs welke resultaten bevatten op basis van het soort filter.

Opmerking: De aanvullende methodeinformatie gerapporteerd door de deelnemers wordt alleen gegeven bij de jobs 1 en 2, dus niet bij de a en b jobs.

Job	Parameter	Soort filter
1	GR	Alle
1a	GR	Papier
1b	GR	Glas en membraan
2	OBS	Alle
2a	OBS	Papier
2b	OBS	Glas en membraan

Wanneer de gemiddelden van de bovengenoemde datasets, zie hoofdstuk 6, met elkaar worden vergeleken valt voor OBS op dat de gemiddelden van job 2a en b duidelijk van elkaar afwijken. Dit is een te verwachten afwijking op basis van het soort filter. Voor de jobs 1a en 1b zou ook een verschil in het gemiddelde verwacht kunnen worden op basis van het asrest van het papierfilter.

De herhaalbaarheid (Sr) is voor de twee parameters voor de verschillende soorten filters vergelijkbaar. De reproduceerbaarheid (SR) daarin tegen vertoont wel grote verschillen tussen de soorten filters. Blijkbaar neemt de nauwkeurigheid van het analyseresultaat voor zowel OBS als GR toe met de poriëwijdte van het filter. Daarbij dient opgemerkt te worden dat de invloed van de analysefout van GR klein is, omdat de toename van de SR zeer minimaal is.

Met betrekking tot de gerapporteerde methodeinformatie moet opgemerkt worden dat twee laboratoria, die membraanfilters gebruiken, opgeven dat ze volgens NEN 6621 werken. NEN 6621 schrijft echter papierfilters voor. De door beide labs opgegeven poriënwijdttes – 5 en 12  $\mu\text{m}$  – komen overeen met het opgegeven bereik van de poriënwijdte van het in NEN 6621 aanbevolen filter 589/2: (4-12  $\mu\text{m}$ ). Twee laboratoria geven aan het filter 589/2-zwartband toe te passen. Volgens de leverancier heeft het zwartband filter 589/1 een retentiebereik van >12-25  $\mu\text{m}$ ; dit valt buiten het bereik van NEN 6621. Een van beide labs geeft echter aan NEN 6621 toe te passen. Lab 8 geeft aan volgens NEN 6484 te werken (0.45  $\mu\text{m}$  cellulose-acetaat), maar gebruikt papierfilters.

Op basis van het homogeniteitsonderzoek kan worden geconcludeerd dat de aangeboden monsters voor de uitvoering van dit ringonderzoek voldoende homogeen zijn geweest. Zie hoofdstuk 9.

Dataset	1	1a	1b	2	2a	2b
Parameter	GR	GR	GR	OBD	OBD	OBD
1	A	A	-	A	A	-
2	G	G	-	C	B	-
3	A	-	B	B	-	B
4	C	B	-	B	B	-
5	A	-	A	A	-	A
6	G	G	-	A	A	-
7	G	-	G	A	-	A
8	C	B	-	C	C	-
9	G	G	-	A	A	-
10	G	G	-	A	A	-
11	A	-	B	A	-	B
12	A	-	A	A	-	A
13	A	A	-	A	A	-
14	A	A	-	A	A	-
15	A	A	-	A	A	-
16	A	-	A	A	-	A
17	A	A	-	A	A	-
18	A	-	A	A	-	A
19	A	-	A	A	-	B
20	G	-	-	G	-	-
21	G	G	-	A	B	-
22	G	-	G	A	-	B
23	G	G	-	B	A	-

Legenda:

- \* klasse A: resultaten binnen 1 SK vanaf het gemiddelde
- \* klasse B: resultaten tussen 1 SK en 2 SK vanaf het gemiddelde
- \* klasse C: resultaten tussen 2 SK en 3 SK vanaf het gemiddelde
- \* klasse D: resultaten verder dan 3 SK vanaf het gemiddelde

- \* W : verworpen door Cochran-test
- \* R : verworpen door Grubbs-test
- \* N : niet statistisch verwerkt
- \* G : Verworpen door KS, handmatig, geen resultaat of resultaat = 0



## 6. SAMENVATTING

Samenvatting van de resultaten van project 212(2), 18 februari 2002.  
Onopgeloste bestanddelen in Afvalwater.

Job	Param	Man	W	R	N	Mean	Sr	%	SR	%	SR/Sr
1	GR		0	0	14	75.211786	3.592057	4.78	9.140971	12.15	2.5448
1a	GR		0	0	7	75.038571	3.748947	5.00	12.444398	16.58	3.3194
2a	GR		0	0	7	75.385000	3.427995	4.55	5.003264	6.64	1.4595
2	OBD		0	0	22	66.413636	4.875495	7.34	10.344473	15.58	2.1217
2a	OBD		0	0	13	63.046154	5.654134	8.97	11.986825	19.01	2.1200
2b	OBD		0	0	9	71.277778	3.453662	4.29	4.366659	6.58	1.3255

Legenda:

Param = gemeten parameter.

Man = het aantal analyse-uitkomsten dat door het RIZA is verwijderd uit de dataset.

W = het aantal analyse-uitkomsten verwijderd door de Cochran-toets op herhaalbaarheid.

R = het aantal analyse-uitkomsten verwijderd door de Grubbs-toets op reproduceerbaarheid.

N = het aantal overgebleven laboratoria.

Value = de werkelijk toegevoegde waarde.

Beschrijving van de verschillende parameters (jobs):

1: Gloeirest, GR in %/- Afvalwater

1a: Gloeirest papierfiltratie, GR in %/- Afvalwater

1b: Gloeirest glas of membraanfiltratie, GR in %/- Afvalwater

2: Onopgeloste bestanddelen, OBD in mg/L Afvalwater

2a: Onopgeloste bestanddelen papierfiltratie, OBD in mg/L Afvalwater

2b: Onopgeloste bestanddelen glas of membraanfiltratie, OBD in mg/L Afvalwater

## 7. STATISTISCHE EVALUATIE

In het eerste overzicht van resultaten van een job wordt de afkorting N.V. gebruikt. Deze afkorting staat voor "Niet Verwerkt" en betekent dat de betreffende resultaten niet meegenomen zijn in de statistische evaluatie. Een resultaten set kan om diverse redenen de term N.V. krijgen, nl.

- Een of beide resultaten zijn kleiner dan;
- Een of beide resultaten zijn groter dan;
- De resultaten set is manueel verwijderd. De reden van manuele verwijdering wordt aangegeven in hoofdstuk 5.



Job 1 :21201 en 21202  
Gloeirest, GR in %/- Afvalwater

Lab ID	Dataset	Average	%Variance
1	* 76.500000 * 78.100000	77.300000	1.463610
2	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
3	* 64.000000 * 76.000000	70.000000	12.121831
4	* 87.500000 * 99.800000	93.650000	9.287147
5	* 73.340000 * 73.650000	73.495000	0.298256
6	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
7	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
8	* 52.510000 * 52.630000	52.570000	0.161409
9	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
10	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
11	* 84.000000 * 81.000000	82.500000	2.571297
12	* 76.200000 * 78.300000	77.250000	1.922232
13	* 75.400000 * 69.900000	72.650000	5.353183
14	* 77.000000 * 79.000000	78.000000	1.813094
15	* 74.150000 * 71.350000	72.750000	2.721511
16	* 72.000000 * 72.000000	72.000000	0.000000
17	* 78.800000 * 77.900000	78.350000	0.812248
18	* 73.700000 * 73.200000	73.450000	0.481352
19	* 80.300000 * 77.700000	79.000000	2.327187
20	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
21	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
22	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
23	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.

## Analysis

Analysis:

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution, 1 % unreliability;

14 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0,190732857143, Critical value: 0,418, KS-test passed

## Cochran

Cycle	Lab ID	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	---------	----------------	------------------	----------------

## Grubbs

Cycle	Lab ID	D/S	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	-----	---------	----------------	------------------	----------------

## Samenvatting

1. Eliminations due to

1.1 Repeatability 0

1.2 Reproducibility 0

1.3 Manual rejected

2. General Mean = 75.2118

3. Repeatability

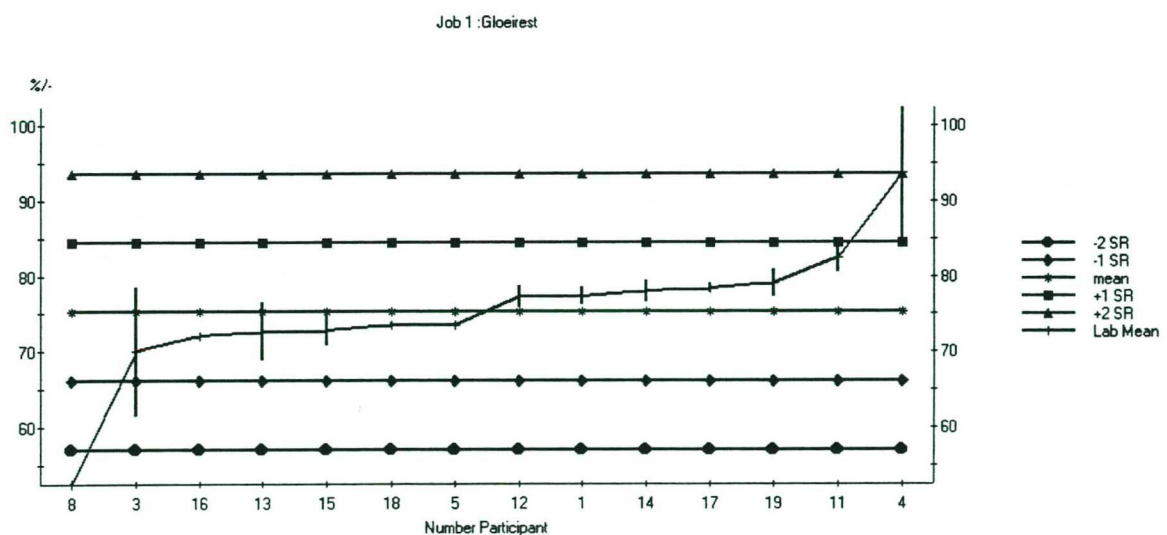
3.1. Standard deviation Sr = 3.5921

3.2 Coefficient of variation = 4.78 %

4. Reproducibility

4.1 Standard deviation SR = 9.1410

4.2 Coefficient of variation = 12.15 %





### Job classification

Lab ID	Average	Z-score	klass	Filter	Merk	Type	Voorschrift
2	0.000000		G	FP	S&S	589/2 rond 100mm	-
6	0.000000		G	FP	S&S	Witband 100 mm	-
7	0.000000		G	FG	S&S	GF6	-
9	0.000000		G	FP	S&S	Witband 589/2	-
10	0.000000		G	FP	S&S	Witband 589/2	-
20	0.000000		G	-	-	-	-
21	0.000000		G	FG	-	-	-
22	0.000000		G	FG	Whatman	GF/A 47 mm	-
23	0.000000		G	FP	S&S	589/2	-
8	52.570000	-2.578498	C	FP	S&S	Witband 589/2	6484
3	70.000000	-0.593530	A	FM	S&S	5 µm	6621
16	72.000000	-0.365765	A	FG	Whatman	GFA/A 90 mm	6620
13	72.650000	-0.291742	A	FG	S&S	Witband	-
15	72.750000	-0.280354	A	FP	S&S	Witband 589/2	6621
18	73.450000	-0.200636	A	FG	Proweigh	F93447 mm	6621
5	73.495000	-0.195511	A	FG	T.J.Envir.	F93490mm-x	Eigen
12	77.250000	0.232116	A	FM	S&S	12 µm	6621
1	77.300000	0.237811	A	FP	S&S	Witband 589/2	-
14	78.000000	0.317528	A	FP	S&S	Zwartband 589/2	Eigen
17	78.350000	0.357387	A	FP	S&S	Zwartband 589/2	6621
19	79.000000	0.431410	A	FG	S&S	GF52/50mm	6621
11	82.500000	0.829998	A	FG	Whatman	GF/A 4.7cm/1.7 µm	Eigen
4	93.650000	2.099786	C	FP	S&S	Witband 589/2	6621

General Mean	= 75.2118
Between Lab standard deviation SL	= 8.4056
Coefficient of variation	= 11.18 %
Number of Laboratories	= 14

- A: Number of laboratories with IZI-scores between 0 and 1 ; 12  
 B: Number of laboratories with IZI-scores between 1 and 2 ; 0  
 C: Number of laboratories with IZI-scores between 2 and 3 ; 2  
 D: Number of laboratories with IZI-scores larger then 3 ; 0

Lab ID	Dataset	Average	%Variance
1	* 76.500000 * 78.100000	77.300000	1.463610
4	* 87.500000 * 99.800000	93.650000	9.287147
6	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
8	* 52.510000 * 52.630000	52.570000	0.161409
9	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
10	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
13	* 75.400000 * 69.900000	72.650000	5.353183
14	* 77.000000 * 79.000000	78.000000	1.813094
15	* 74.150000 * 71.350000	72.750000	2.721511
17	* 78.800000 * 77.900000	78.350000	0.812248
21	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
23	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.

## Analysis

Analysis:

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution, 1 % unreliability;

7 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0,250722857143, Critical value: 0,576, KS-test passed

## Cochran

Cycle	Lab ID	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	---------	----------------	------------------	----------------

## Grubbs

Cycle	Lab ID	D/S	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	-----	---------	----------------	------------------	----------------

## Samenvatting

1. Eliminations due to

1.1 Repeatability 0

1.2 Reproducibility 0

1.3 Manual rejected

2. General Mean = 75.0386

3. Repeatability

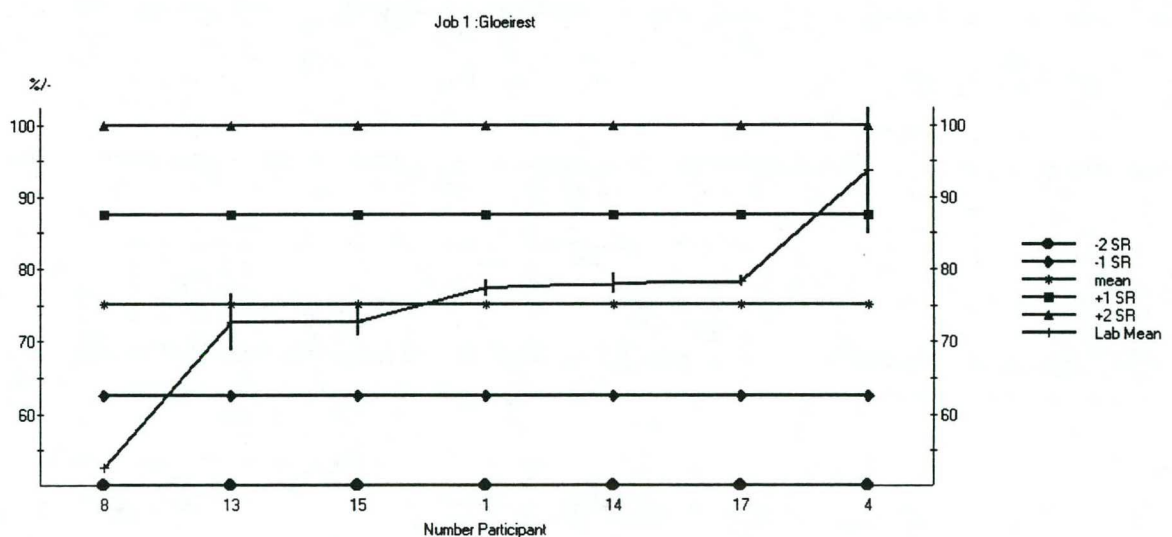
3.1. Standard deviation Sr = 3.7489

3.2 Coefficient of variation = 5.00 %

4. Reproducibility

4.1 Standard deviation SR = 12.4444

4.2 Coefficient of variation = 16.58 %





### Job classification

Lab ID	Average	Z-score	klass
21	0.000000		G
6	0.000000		G
23	0.000000		G
10	0.000000		G
9	0.000000		G
8	52.570000	-1.847931	B
13	72.650000	-0.196448	A
15	72.750000	-0.188224	A
1	77.300000	0.185992	A
14	78.000000	0.243563	A
17	78.350000	0.272349	A
4	93.650000	1.530700	B

General Mean	= 75.0386
Between Lab standard deviation SL	= 11.8663
Coefficient of variation	= 15.81 %
Number of Laboratories	= 7

---

A: Number of laboratories with IZI-scores between 0 and 1 ; 5  
B: Number of laboratories with IZI-scores between 1 and 2 ; 2  
C: Number of laboratories with IZI-scores between 2 and 3 ; 0  
D: Number of laboratories with IZI-scores larger then 3 ; 0

Job 1b :21201 en 21202  
 Gloeirest, GR in %/- Afvalwater

Lab ID	Dataset	Average	%Variance
3	* 64.000000 * 76.000000	70.000000	12.121831
5	* 73.340000 * 73.650000	73.495000	0.298256
7	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
11	* 84.000000 * 81.000000	82.500000	2.571297
12	* 76.200000 * 78.300000	77.250000	1.922232
16	* 72.000000 * 72.000000	72.000000	0.000000
18	* 73.700000 * 73.200000	73.450000	0.481352
19	* 80.300000 * 77.700000	79.000000	2.327187
22	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.

## Analysis

### Analysis:

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution, 1 % unreliability;

7 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0,237838571429, Critical value: 0,576, KS-test passed

### Cochran

Cycle	Lab ID	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	---------	----------------	------------------	----------------

### Grubbs

Cycle	Lab ID	D/S	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	-----	---------	----------------	------------------	----------------

## Samenvatting

1. Eliminations due to

1.1 Repeatability 0

1.2 Reproducibility 0

1.3 Manual rejected

2. General Mean = 75.3850

3. Repeatability

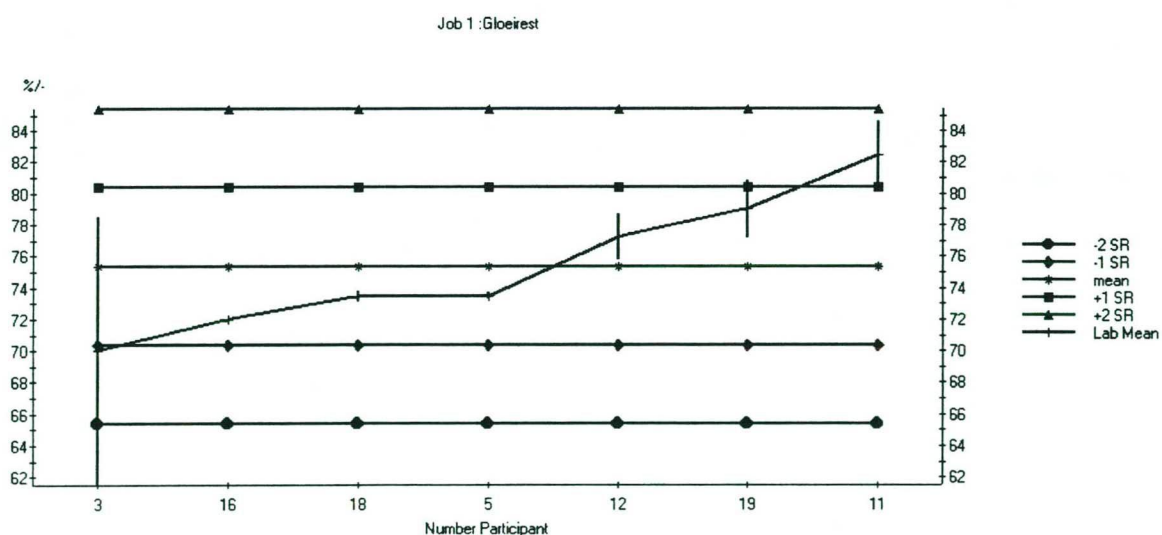
3.1. Standard deviation Sr = 3.4280

3.2 Coefficient of variation = 4.55 %

4. Reproducibility

4.1 Standard deviation SR = 5.0033

4.2 Coefficient of variation = 6.64 %



### Job classification

Lab ID	Average	Z-score	klass
7	0.000000		G
22	0.000000		G
3	70.000000	-1.230329	B
16	72.000000	-0.773382	A
18	73.450000	-0.442096	A
5	73.495000	-0.431814	A
12	77.250000	0.426103	A
19	79.000000	0.825931	A
11	82.500000	1.625587	B

General Mean	= 75.3850
Between Lab standard deviation SL	= 3.6444
Coefficient of variation	= 4.83 %
Number of Laboratories	= 7

---

A: Number of laboratories with IZI-scores between 0 and 1 ; 5  
B: Number of laboratories with IZI-scores between 1 and 2 ; 2  
C: Number of laboratories with IZI-scores between 2 and 3 ; 0  
D: Number of laboratories with IZI-scores larger then 3 ; 0



Job 2 :21201 en 21202

Onopgeloste bestanddelen, OBD in mg/L Afvalwater

Lab ID	Dataset	Average	%Variance
1	* 58.400000 * 56.400000	57.400000	2.463787
2	* 53.900000 * 32.800000	43.350000	34.417423
3	* 72.000000 * 82.000000	77.000000	9.183205
4	* 52.000000 * 49.400000	50.700000	3.626189
5	* 72.400000 * 72.100000	72.250000	0.293608
6	* 64.500000 * 52.000000	58.250000	15.173965
7	* 71.200000 * 72.100000	71.650000	0.888201
8	* 89.500000 * 85.500000	87.500000	3.232488
9	* 68.000000 * 66.000000	67.000000	2.110767
10	* 62.100000 * 68.800000	65.450000	7.238526
11	* 63.000000 * 71.000000	67.000000	8.443066
12	* 69.000000 * 69.000000	69.000000	0.000000
13	* 69.000000 * 70.200000	69.600000	1.219150
14	* 65.000000 * 65.000000	65.000000	0.000000
15	* 61.900000 * 69.100000	65.500000	7.772777
16	* 75.000000 * 72.200000	73.600000	2.690080
17	* 63.300000 * 62.400000	62.850000	1.012563
18	* 68.900000 * 69.700000	69.300000	0.816285
19	* 72.000000 * 78.400000	75.200000	6.017930
20	* 0.000000 * 0.000000	0.000000	0.000000 - N.V.
21	* 80.000000 * 70.000000	75.000000	9.428090
22	* 66.200000 * 66.800000	66.500000	0.637991
23	* 52.000000 * 52.000000	52.000000	0.000000

## Analysis

Analysis:

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution, 1 % unreliability;

22 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0,126148181818, Critical value: 0,337, KS-test passed

## Cochran

Cycle	Lab ID	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	---------	----------------	------------------	----------------

## Grubbs

Cycle	Lab ID	D/S	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	-----	---------	----------------	------------------	----------------

## Samenvatting

1. Eliminations due to

1.1 Repeatability 0

1.2 Reproducibility 0

1.3 Manual rejected

2. General Mean = 66.4136

3. Repeatability

3.1. Standard deviation Sr = 4.8755

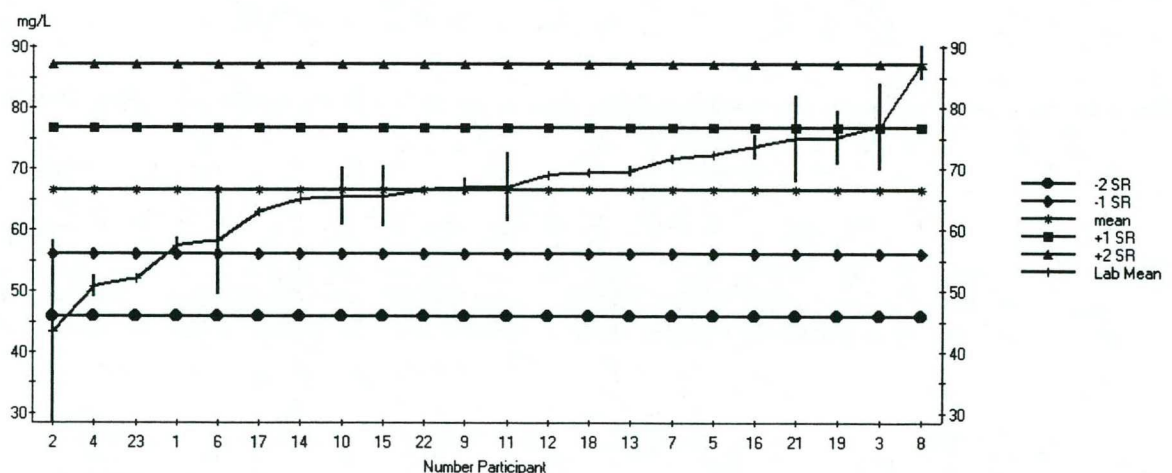
3.2 Coefficient of variation = 7.34 %

4. Reproducibility

4.1 Standard deviation SR = 10.3445

4.2 Coefficient of variation = 15.58 %

Job 2 : Onopgeloste bestanddelen



### Job classification

Lab ID	Average	Z-score	klass	Filter	Merk	Type	Voorschrift
20	0.000000		G	-	-	-	-
2	43.350000	-2.364750	C	FP	S&S	589/2 rond 100mm	-
4	50.700000	-1.611143	B	FP	S&S	Witband 589/2	6621
23	52.000000	-1.477852	B	FP	S&S	589/2	-
1	57.400000	-0.924182	A	FP	S&S	Witband 589/2	-
6	58.250000	-0.837030	A	FP	S&S	Witband 100 mm	-
17	62.850000	-0.365385	A	FP	S&S	Zwartband 589/2	6621
14	65.000000	-0.144942	A	FP	S&S	Zwartband 589/2	Eigen
10	65.450000	-0.098803	A	FP	S&S	Witband 589/2	-
15	65.500000	-0.093677	A	FP	S&S	Witband 589/2	6621
22	66.500000	0.008855	A	FG	Whatman	GF/A 47 mm	-
9	67.000000	0.060121	A	FP	S&S	Witband 589/2	-
11	67.000000	0.060121	A	FG	Whatman	GF/A 4.7cm/1.7 µm	Eigen
12	69.000000	0.265184	A	FM	S&S	12 µm	6621
18	69.300000	0.295943	A	FG	Proweigh	F93447 mm	6621
13	69.600000	0.326703	A	FG	S&S	Witband	-
7	71.650000	0.536892	A	FG	S&S	GF6	-
5	72.250000	0.598411	A	FG	T.J.Envir.	F93490mm-x	Eigen
16	73.600000	0.736829	A	FG	Whatman	GFA/A 90 mm	6620
21	75.000000	0.880373	A	FG	-	-	-
19	75.200000	0.900879	A	FG	S&S	GF52/50mm	6621
3	77.000000	1.085436	B	FM	S&S	5 µm	6621
8	87.500000	2.162017	C	FP	S&S	Witband 589/2	6484

General Mean	= 66.4136
Between Lab standard deviation SL	= 9.1235
Coefficient of variation	= 13.74 %
Number of Laboratories	= 22

A: Number of laboratories with IZI-scores between 0 and 1 ; 17  
B: Number of laboratories with IZI-scores between 1 and 2 ; 3  
C: Number of laboratories with IZI-scores between 2 and 3 ; 2  
D: Number of laboratories with IZI-scores larger then 3 ; 0

Job 2a :21201 en 21202  
 Onopgeloste bestanddelen, OBD in mg/L Afvalwater

Lab ID	Dataset	Average	%Variance
1	* 58.400000 * 56.400000	57.400000	2.463787
2	* 53.900000 * 32.800000	43.350000	34.417423
4	* 52.000000 * 49.400000	50.700000	3.626189
6	* 64.500000 * 52.000000	58.250000	15.173965
8	* 89.500000 * 85.500000	87.500000	3.232488
9	* 68.000000 * 66.000000	67.000000	2.110767
10	* 62.100000 * 68.800000	65.450000	7.238526
13	* 69.000000 * 70.200000	69.600000	1.219150
14	* 65.000000 * 65.000000	65.000000	0.000000
15	* 61.900000 * 69.100000	65.500000	7.772777
17	* 63.300000 * 62.400000	62.850000	1.012563
21	* 80.000000 * 70.000000	75.000000	9.428090
23	* 52.000000 * 52.000000	52.000000	0.000000



Analysis

Analysis:

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution, 1 % unreliability;

13 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0.136150769231, Critical value: 0.432, KS-test passed

Cochran

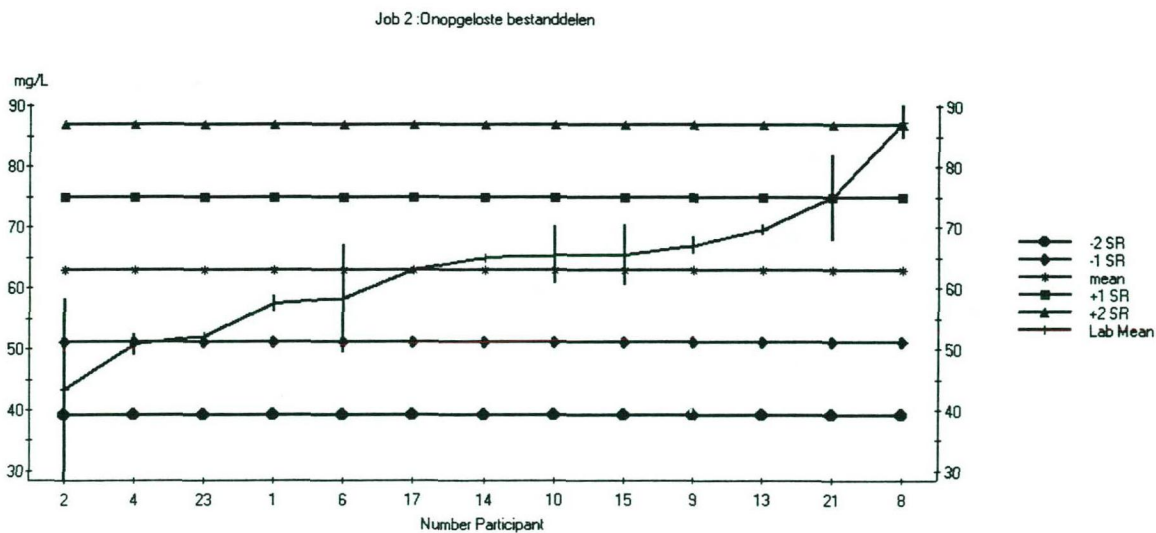
Cycle      Lab ID      Average      Std. deviation      Calculated value      Critical value

Grubbs

Cycle      Lab ID      D/S      Average      Std. deviation      Calculated value      Critical value

Samenvatting

- 1. Eliminations due to
  - 1.1 Repeatability      0
  - 1.2 Reproducibility      0
  - 1.3 Manual rejected
- 2. General Mean      = 63.0462
- 3. Repeatability
  - 3.1. Standard deviation Sr      = 5.6541
  - 3.2 Coefficient of variation      = 8.97 %
- 4. Reproducibility
  - 4.1 Standard deviation SR      = 11.9868
  - 4.2 Coefficient of variation      = 19.01 %



### Job classification

Lab ID	Average	Z-score	klass
2	43.350000	-1.742959	B
4	50.700000	-1.092540	B
23	52.000000	-0.977500	A
1	57.400000	-0.499641	A
6	58.250000	-0.424423	A
17	62.850000	-0.017358	A
14	65.000000	0.172900	A
10	65.450000	0.212722	A
15	65.500000	0.217147	A
9	67.000000	0.349885	A
13	69.600000	0.579965	A
21	75.000000	1.057824	B
8	87.500000	2.163978	C

General Mean	= 63.0462
Between Lab standard deviation SL	= 10.5695
Coefficient of variation	= 16.76 %
Number of Laboratories	= 13

---

A: Number of laboratories with IZI-scores between 0 and 1 ; 9  
B: Number of laboratories with IZI-scores between 1 and 2 ; 3  
C: Number of laboratories with IZI-scores between 2 and 3 ; 1  
D: Number of laboratories with IZI-scores larger then 3 ; 0

Job 2b :21201 en 21202  
Onopgeloste bestanddelen, OBD in mg/L Afvalwater

Lab ID	Dataset	Average	%Variance
3	* 72.000000 * 82.000000	77.000000	9.183205
5	* 72.400000 * 72.100000	72.250000	0.293608
7	* 71.200000 * 72.100000	71.650000	0.888201
11	* 63.000000 * 71.000000	67.000000	8.443066
12	* 69.000000 * 69.000000	69.000000	0.000000
16	* 75.000000 * 72.200000	73.600000	2.690080
18	* 68.900000 * 69.700000	69.300000	0.816285
19	* 72.000000 * 78.400000	75.200000	6.017930
22	* 66.200000 * 66.800000	66.500000	0.637991



## Analysis

Analysis:

Kolmogorov-Smirnov test on assuming a Normal distribution, 1 % unreliability;

9 laboratory observations

Maximum absolute difference from Normal distribution: 0,149854444444, Critical value: 0,513, KS-test passed

## Cochran

Cycle	Lab ID	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	---------	----------------	------------------	----------------

## Grubbs

Cycle	Lab ID	D/S	Average	Std. deviation	Calculated value	Critical value
-------	--------	-----	---------	----------------	------------------	----------------

## Samenvatting

1. Eliminations due to

1.1 Repeatability 0

1.2 Reproducibility 0

1.3 Manual rejected

2. General Mean = 71.2778

3. Repeatability

3.1. Standard deviation Sr = 3.4537

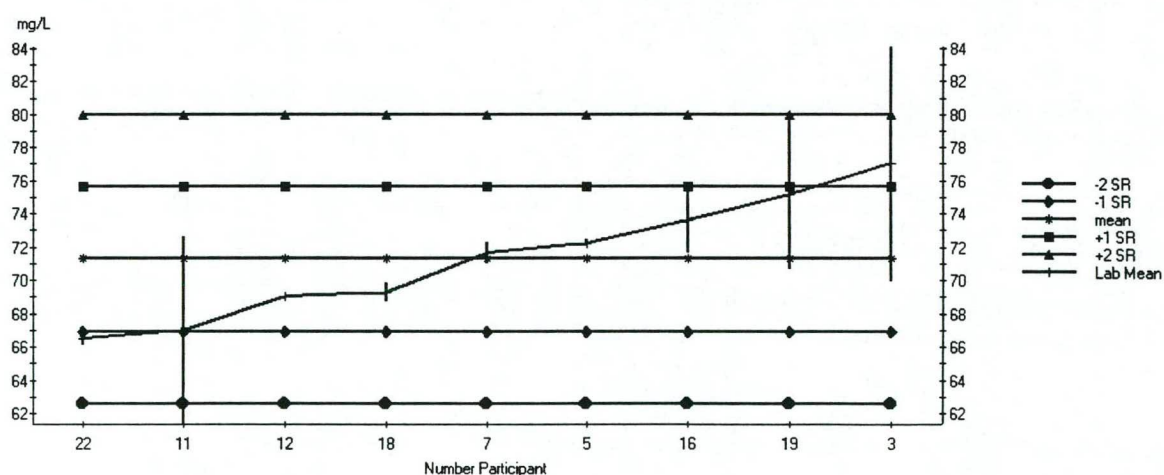
3.2 Coefficient of variation = 4.85 %

4. Reproducibility

4.1 Standard deviation SR = 4.3667

4.2 Coefficient of variation = 6.13 %

Job 2 : Onopgeloste bestanddelen



### Job classification

Lab ID	Average	Z-score	klass
22	66.500000	-1.319857	B
11	67.000000	-1.181733	B
12	69.000000	-0.629234	A
18	69.300000	-0.546360	A
7	71.650000	0.102826	A
5	72.250000	0.268576	A
16	73.600000	0.641512	A
19	75.200000	1.083511	B
3	77.000000	1.580759	B

General Mean	= 71.2778
Between Lab standard deviation SL	= 2.6721
Coefficient of variation	= 3.75 %
Number of Laboratories	= 9

---

A: Number of laboratories with IZI-scores between 0 and 1 ; 5  
B: Number of laboratories with IZI-scores between 1 and 2 ; 4  
C: Number of laboratories with IZI-scores between 2 and 3 ; 0  
D: Number of laboratories with IZI-scores larger then 3 ; 0

## 8. BEREIDING VAN DE ANALYSEMONSTERS.

Voor de bereiding van de monsters voor het ringonderzoek 'Onopgeloste bestanddelen in Afvalwater' is gebruik gemaakt van water afkomstig van een afvalwaterzuivering. Aan dit water is een sedimentsuspensie toegevoegd om een voldoende concentratie aan onopgeloste bestanddelen te krijgen. Het water, met de sedimentadditie, is onder voortdurende menging overgebracht in de flessen. Het afvullen van de flessen is niet in een keer uitgevoerd, maar in 4 porties van 250 ml. Hiermee wordt eventuele uitzinking van onopgeloste bestanddelen tot een minimum beperkt. Bovendien zijn alle flessen genummerd.

Alvorens de monsters aan te bieden aan de deelnemers is de hierboven beschreven werkwijze gevalideerd. Daartoe zijn volgens de werkwijze van het homogeniteitsonderzoek (zie hoofdstuk 9) controlemonsters uit de serie geanalyseerd. De resultaten van de controlemonsters zijn weergegeven in onderstaande tabel.

Monster	OBS (mg/L)
1	41.33
2	39.60
3	41.20
4	39.07
5	42.27
6	38.53
7	37.60
8	38.80
gem	39.80
sd	1.62
RSD (%)	4.07

Het criterium voor de RSD was gesteld op kleiner of gelijk aan vijf procent ( $RSD \leq 5\%$ ). Aan dit criterium werd voldaan.

Opmerking: De gemiddelde concentratie in bovenstaande tabel is afwijkend van de gemiddelde concentratie in het ringonderzoek. Dit komt omdat het afvullen van de monsters voor het ringonderzoek een andere batch-serie betreft.

## 9. HOMOGENITEITSONDERZOEK

Ten bate van het interlaboratoriumonderzoek 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

### 9.1. 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 9.1. In de kolom C1 wordt aangegeven of de prestaties voor een parameter niet voldoen aan de gestelde criteria.

### 9.2. 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 9.1. In de kolom C2 wordt aangegeven of de prestaties voor een parameter niet voldoen aan de gestelde criteria.

### 9.3. 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 9.2) 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.

**Opmerking:**

Het kan voorkomen dat de resultaten van het homogeniteitsonderzoek zodanig zijn dat de binnenfles-herhaalbaarheid (Sb) groter is dan de tussenfles-herhaalbaarheid (St). Dit is in principe niet mogelijk, maar (sterk) afwijkende resultaten in de reeks kunnen dit veroorzaken. Het is echter niet toegestaan om uitschieters te verwijderen, omdat deze een indicatie kunnen zijn van monsterongelijkheid. Aangezien het homogeniteitsonderzoek niet als doel heeft de homogeniteit in één monster te bepalen, maar tussen de monsters, wordt er naast de St en de Sb ook een zogenaamde Sgem bepaald. Deze Sgem wordt vastgesteld middels de berekening van de standaard deviatie van de gemiddelden van de twee waarnemingen uit één fles. De Sgem wordt, in het geval dat  $Sb > St$ , als beste schatting voor de Si beschouwt.

Het is niet altijd mogelijk om een monster in twee fracties op te delen, bijvoorbeeld omdat het monster in zijn geheel in bewerking genomen dient te worden. Er worden dan maar 8 enkelvoudige analyses per monster uitgevoerd en kan het vaststellen van de inhomogeniteit niet uitgevoerd worden middels de St pooled en de Sb pooled. Ook in dit geval wordt gebruik gemaakt van de Sgem, zoals deze onder 1. is gedefinieerd.

Voor de verhouding Si/Sr en Si/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 Grubbs toets onrechtmatig worden uitgesloten van evaluatie.

#### 9.4. 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 9.5. Zowel de eerste als de tweede serie zijn op de zelfde dag bemonsterd en geanalyseerd. Er kan dus geen uitspraak gedaan worden over de stabiliteit van de aangeboden monsters.

## 9.5. Resultaten en uitwerking homogeniteitsonderzoek gidsparemeter onopgeloste bestanddelen

### 9.5.1. Eerste serie

In de onderstaande tabel 9.5.1 worden de resultaten weergegeven van de gidsparemeter. Tevens wordt de uitwerking van de resultaten in de tabel weergegeven.

Tabel 9.5.1, Resultaten gidsparemeter

fles	I	II	Xb	Sb	Sb <sup>2</sup>
1	49.730	-	49.730	-	-
2	52.000	-	52.000	-	-
3	52.530	-	52.530	-	-
4	52.670	-	52.670	-	-
5	51.470	-	51.470	-	-
6	50.800	-	50.800	-	-
7	46.530	-	46.530	-	-
8	49.330	-	49.330	-	-
Xt	50.633	-			
St	2.060	-			
	Xt gem	50.6325	Sgem	Xb gem	
	St pooled	2.0596	2.0596	Sb pooled	

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.

$Si^2 = (St \text{ pooled})^2 - (Sb \text{ pooled})^2$   
 $Si^2 = 4.24185 - 0$   
 $Si^2 = 4.24185$   
 $Si = 2.059575199$

In onderstaande tabel 9.5.2 wordt een finaal oordeel gegeven over de vastgestelde monsterongelijkheid aan de hand van de in dit project verkregen Sr en SL.

Tabel 9.5.2 Finaal oordeel

	Sr	SL	waarde	criterium	oordeel
Si/Sr =	4.875495		0.422434071	< 0.71	voldoet
Si/SL =		9.1235	0.22574398	< 0.3	voldoet



### 9.5.2. Tweede serie

In de onderstaande tabel 9.5.3 worden de resultaten weergegeven van de gidsparemeter. Tevens wordt de uitwerking van de resultaten in de tabel weergegeven.

Tabel 9.5.3, Resultaten gidsparemeter

fles	I	II	Xb	Sb	Sb <sup>2</sup>
1	54.800	-	49.730	-	-
2	52.130	-	52.000	-	-
3	53.730	-	52.530	-	-
4	50.800	-	52.670	-	-
5	48.930	-	51.470	-	-
6	51.600	-	50.800	-	-
7	56.130	-	46.530	-	-
8	56.670	-	49.330	-	-
Xt	53.099	-			
St	2.701	-			
	Xt gem	53.0988	Sgem	Xb gem	-
	St pooled	2.7014	2.7014	Sb pooled	-

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.

$Si^2 = (St \text{ pooled})^2 - (Sb \text{ pooled})^2$   
 $Si^2 = 7.297498214 - 0$   
 $Si^2 = 7.297498214$   
 $Si = 2.701388201$

In onderstaande tabel 9.5.4 wordt een finaal oordeel gegeven over de vastgestelde monsterongelijkheid aan de hand van de in dit project verkregen Sr en SL.

Tabel 9.5.4 Finaal oordeel

	Sr	SL	waarde	criterium	oordeel
Si/Sr =	4.875495		0.554074653	< 0.71	voldoet
Si/SL =		9.1235	0.296091215	< 0.3	voldoet

## 9.6. Discussie

Op basis van de criteria voor de RSDr en de verhouding RSDr/RSDr blijkt dat de resultaten van het ringonderzoek voor de parameter onopgeloste bestanddelen (job 2) niet voldoen. Zie bijlage 9.1. De resultaten van de controlemonsters voor het homogeniteitsonderzoek, zie paragraaf 9.5, voldoen wel aan de gestelde criteria.

## 9.7. Conclusie

Op basis van het homogeniteitsonderzoek kan worden geconcludeerd dat de aangeboden monsters voor de uitvoering van dit ringonderzoek voldoende homogeen zijn geweest.



## Bijlage 9.1, Samenvatting van de resultaten van project 212(2)

Samenvatting van de resultaten van project 212(2), 18 februari 2002.  
Onopgeloste bestanddelen in Afvalwater.

Job	Param	Man	W	R	N	Mean	Sr	%	C1	SR	%	SR/Sr	C2
1	GR		0	0	14	75.211786	3.592057	4.78		9.140971	12.15	2.5448	
1a	GR		0	0	7	75.038571	3.748947	5.00		12.444398	16.58	3.3194	
2a	GR		0	0	7	75.385000	3.427995	4.55		5.003264	6.64	1.4595	X
2	OBD		0	0	22	66.413636	4.875495	7.34	X	10.344473	15.58	2.1217	X
2a	OBD		0	0	13	63.046154	5.654134	8.97	X	11.986825	19.01	2.1200	X
2b	OBD		0	0	9	71.277778	3.453662	4.29		4.366659	6.58	1.3255	X

### Legenda:

Param = gemeten parameter.

Man = het aantal analyse-uitkomsten dat door het RIZA is verwijderd uit de dataset.

W = het aantal analyse-uitkomsten verwijderd door de Cochran-toets op herhaalbaarheid.

R = het aantal analyse-uitkomsten verwijderd door de Grubbs-toets op reproduceerbaarheid.

N = het aantal overgebleven laboratoria.

Value = de werkelijk toegevoegde waarde.

### Beschrijving van de verschillende parameters (jobs):

1: Gloeirest, GR in %/- Afvalwater

1a: Gloeirest papierfiltratie, GR in %/- Afvalwater

1b: Gloeirest glas of membraanfiltratie, GR in %/- Afvalwater

2: Onopgeloste bestanddelen, OBD in mg/L Afvalwater

2a: Onopgeloste bestanddelen papierfiltratie, OBD in mg/L Afvalwater

2b: Onopgeloste bestanddelen glas of membraanfiltratie, OBD in mg/L Afvalwater

## 10. TOELICHTING OP HET ONDERZOEK

Onderzoeksprotocol project 212(2)

*Onopgeloste bestanddelen en gloeirest in Afvalwater*

Pagina 43 van 2

Startdatum: 18 – 02 – 2002  
Sluitingsdatum: 15 - 03 – 2002

Geachte deelnemer,

Hierbij ontvangt u van ons de documentatie bij de monsters voor het RIZA Ringonderzoek project 212(2) "Onopgeloste bestanddelen en gloeirest in afvalwater". Dit is een extra ringonderzoek wat is georganiseerd naar aanleiding van de resultaten van het eerste ringonderzoek project 212.

Voorafgaand aan dit ringonderzoek is er een extra validatie uitgevoerd op basis waarvan de monsterbereiding is verbeterd. Ook is voor het rondsturen van de monsters de homogeniteit vastgesteld en goed bevonden voor de uitvoering van dit ringonderzoek.

### Doelstelling van het onderzoek.

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

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

### Beschrijving van de monsters.

De zending bestaat uit 2 monsters afvalwater met RIZA-identificatienummers 21201 en 21202. Het water is een effluent van de afvalwaterstroom van een industrie.

U wordt verzocht de monsters met identificatienummers 21201 en 21202 in enkelvoud te analyseren op de volgende parameter:

Parameter	Hoedanigheid	Eenheid	Beschrijving
OBD	OBD	mg/L	Onopgeloste bestanddelen
GR	GR	%/-	Gloeirest van onopgeloste bestanddelen

*Monstervolume: ca. 1000 mL, glazen fles, niet geconserveerd.*

### Nadere instructies

- Van de individuele parameters worden enkelvoudige resultaten van het totaalgehalte gevraagd.  
Opmerking: Er is bij de bereiding van de monsters uitgegaan van het vaststellen van het OBD-gehalte middels NEN 6621.
- Met het onderzoek dient zo spoedig mogelijk te worden begonnen. De monsters moeten tot aan het begin van het onderzoek bij 2-5 °C in het donker worden opgeslagen.
- De aangeboden monsters dienen onder herhaalbaarheidscondities te worden gemeten (dezelfde analist, apparatuur, etcetera, zonder dat hercalibratie plaatsvindt, tenzij dit een integraal onderdeel van de analysemethode is).

### Extra informatie

Ten bate van de evaluatie van de resultaten willen wij u vragen om de volgende extra informatie:

- Het soort filter: papier, glasvezel, membraan of anders. Graag onder vermelding van merk en type;
- Het flesnummer; naast de algemene codering (21201 en 21202) staat op de fles ook een flesnummer.

Deze extra informatie kunt u opgeven middels de optie 'Opmerkingen' in het menu 'Bewerken' van Deelapp. Als u op papier rapporteert kunt u dit vermelden op het rapportageblad.

#### Rapportage

- Voor de rapportage van de resultaten van dit onderzoek dient u gebruik te maken van de bijgeleverde bestanden, deelnemer.mdb en deelnemer.hsh, die u middels de deelnemersapplicatie van het Ringonderzoek Ondersteunend Systeem (ROOS) kunt lezen. Deze twee bestanden zijn onlosmakelijk met elkaar verbonden.
- Indien u de bestanden via email terugstuurt verzoeken wij u de namen van de bestanden als volgt te wijzigen. . Vervang 'deelnemer' in deelnemer.mdb en deelnemer.hsh door de naam van uw bedrijf/instelling gevolgd door het nummer van het project. Bijvoorbeeld RIZA212(2).mdb en RIZA212(2).hsh.
- Stuurt u s.v.p. een door u gevalideerde uitvoer (print) van de, middels Deelapp en de u toegestuurde bestanden, 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 bestanden te gebruiken. Ten behoeve van deze noodsituatie is bij het rapportageblad een overzicht van methode-informatiecodes gevoegd.
- 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-IMLK*

*Postbus 17,*

*8200 AA Lelystad.*

Wilt u alstublieft op de envelop "project 212" vermelden?

**De uiterste datum dat de resultaten binnen dienen te zijn is voor dit onderzoek 15 april 2002.**

Resultaten die wij ontvangen na deze datum worden uitgesloten van evaluatie!



## 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

### Overzicht Voorbehandeling

Code	Omschrijving
-	No clean-up
A	Removal of Polar compounds using Florisil.
AC	Acidified with HCl
AN	Acidified with HNO <sub>3</sub>
AP	Acidified with H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
AS	Acidified with H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
C	Column chromatography
D	Derivate
DS	Distillation
F	Filtration
FG	Filtratie glasvezelfilter
FM	Filtratie membraanfilter
FP	Filtratie papierfilter
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 chromato
N	Neutralisation
S	Sulphur removal.
SC	Sulphur removal, column chromatography.
ST	Addition of salt
Z	Other method.

### Overzicht Extractie

Code	Omschrijving
-	None specified
B	Real Total X-Ray Fluorescence with material melted.
E	Evaporate
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> .
H	Static headspace
L	Liquid (Liquid) Extraction.
LA	LLE using Acetone.
LAT	LLE using a mixture of Acetone and Toluene.
LCH	LLE using cyclohexane
LD	LLE using DichloroMethane
LDE	LLE using diethylether
LE	LLE using PetroleumEther.
LEA	LLE using ethylacetate
LF	LLE using Freon.
LH	LLE using Hexane.
LP	LLE using Pentane.
LS	Liquid Solid Extraction

## Overzicht Extractie (vervolg)

Code	Omschrijving
LSA	LS ASE using DCM
LT	LLE using Toluene.
LTC	LLE using trichloormethane
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.

## Overzicht Detectie

Code	Omschrijving
-	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.
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.

## Overzicht Detectie (vervolg)

Code	Omschrijving
BA	AAS-Graphite furnace 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.
CBA	- with standard nebulizer
CBB	- with ultasonic nebulizer
CC	Other excitation source.
CVA	Cold Vapour Atomic absorption method
D	ICP-MS.
DA	- with standard nebulizer
DB	- with ultrasonic nebulizer
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
IO	Ionchromatography using AC/EGV-detection
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.

**Overzicht Detectie (vervolg)**

LU	LC using a univariate detection method.
LUF	LC using a Fluorescent detector.
LUU	LC using a single wavelength UV detector.
OC	Conductivity
OG	Gravimetry
OH	pH Electrode
OI	Ionselective electrode
OM	Microcoulometry
OP	Potentiometry
OT	Titrimetry
Z	Other method.



