

cb

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
S
74

m/pap/csmafout

Bib

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS NAALDWIJK

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION VOOR TUINBOUW
ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Monsterfout en analysefout bij het chemisch onderzoek
van voedingsoplossingen in steenwolmatten

C. Sonneveld
E. Voorthuyzen

Naaldwijk, juni 1988

Intern verslag nr. 10

2233081

A
2
S
74

INHOUD

Samenvatting

Inleiding

Statistische verwerking

Foutenanalyse

Totale fout

Analysefout

Discussie

Bijlagen

SAMENVATTING

Door op 100 bedrijven duplo monsters te nemen bij teelten in steenwol en deze in duplo op het laboratorium te onderzoeken zijn de monsterfout en de analysefout bepaald. De samenhang tussen de standaardafwijking (fout) en het niveau van het gehalte was in veel gevallen duidelijk, evenals dit bij onderzoek van kasgronden het geval is. Soms was genoemde samenhang bij de analysefout niet zo duidelijk. Veronderstellingen voor de verklaring hiervoor zijn gegeven.

De totale fout ligt veelal tussen 10 en 20% en de analysefout tussen 5 en 10%. Doorgaans is de monsterfout aanzienlijk groter dan de analysefout.

INLEIDING

In de jaren 1982 - 1984 zijn regelmatig controlemonsters genomen bij teelten in steenwol. Dat wil zeggen dat per object twee monsters werden genomen, die op het laboratorium in duplo werden onderzocht. In totaal werden ruim 100 objecten bemonsterd op deze wijze. De gegevens zijn in de computer gebracht en verwerkt op dezelfde wijze als dit is gedaan voor het chemisch grondonderzoek (Sonneveld en Voorthuyzen, 1979).

STATISTISCHE VERWERKING

Per bemonsterd object zijn voor elke bepaling vier cijfers beschikbaar en wel de duplo bepalingen van beide monsters. De resultaten werden op basis van het gemiddelde per object in 7 niveaueklassen ingedeeld; per klasse ongeveer een gelijk aantal objecten. Per klasse werden gemiddelde, spreiding tussen duplo analyses en spreiding tussen duplo monsters berekend.

Nadat spreidingen en gemiddelde per klasse waren verkregen, werden lineaire vergelijkingen berekend tussen gemiddelden en spreidingen. Voorts werd nagegaan of uitbijters in het materiaal aanwezig waren, door die verschillen aan te merken die groter waren dan 3σ (overschrijdingskans 0.003). Deze waarnemingen werden apart bekeken en eventueel uit het materiaal verwijderd als de uitkomsten te excentrisch waren. Slechts een zeer beperkt aantal werd verwijderd.

De volgende terminologie wordt gehanteerd in dit verslag.

- x - waarnemingsuitkomst
- X_a - gemiddelde van twee bepalingen in eenzelfde monster
- X_m - gemiddelde van twee uitkomsten (X_a) van duplo monsters
- d_a - het verschil van duplo uitkomsten in eenzelfde monster
- d_m - het verschil tussen duplo uitkomsten (X_a) van twee monsters
- S_t - totale spreiding
- S_a - analyse fout
- S_m - monster fout
- VC_t - S_t in % van het gemiddelde
- VC_a - S_a in % van het gemiddelde
- VC_m - S_m in % van het gemiddelde
- N - aantal waarnemingen
- NV - aantal verwijderde waarnemingen
- M - gemiddelde

De berekeningen van de spreiding zijn als volgt uitgevoerd.

$$S_t = \sqrt{\frac{\sum d_m^2}{2N}}$$

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum d_a^2}{2N}}$$

$$S_m = \sqrt{S_t^2 - 1/2 S_a^2}$$

Eventuele andere afkortingen zullen ter plaatse worden toegelicht.

FOUTENANALYSE

Berekeningen van de totale fout (S_t) en de analysefout (S_a) zijn uitgevoerd volgens beschreven formules voor alle bepalingen. Bij deze berekeningen zijn echter eerst zeven klassen gemaakt naar niveau van de uitkomsten. Per klasse waren dus 14 a 15 waarnemingen beschikbaar. Het aantal is niet voor iedere bepaling gelijk, omdat bij enkele monsters niet alle bepalingen waren uitgevoerd. Daarna werden per klasse de spreidingen berekend. Tussen gemiddelde en spreiding per klasse werd het verband berekend. Het materiaal werd daarna op uitbijters getoetst. Niet alle waarnemingen met verschillen tussen duplo-uitkomsten met een overschrijdingskans < 0.003 werden uit het materiaal verwijderd. Alleen die welke naast genoemde overschrijdingskans technisch onwaarschijnlijk leken werden verwijderd. Na het verwijderen van de uitbijters werden gemiddelde en spreidingen per klasse opnieuw berekend. De uitkomsten daarvan zijn opgenomen in bijlage 1.

Tussen gemiddelde en spreidingen werden lineaire vergelijkingen berekend. De resultaten daarvan voor de totale spreiding zijn opgenomen in bijlage 2 en voor de spreiding veroorzaakt door het laboratorium in bijlage 3.

TOTALE FOUT

Voor wat betreft de totale fout kan worden opgemerkt dat voor vrijwel alle bepalingen een betrouwbaar verband werd gevonden tussen gemiddelde en spreiding. Een uitzondering vormt de pH bepaling. Het verband is voor deze bepaling niet betrouwbaar. Daarom werd voor de pH-waarde een spreiding berekend over alle uitkomsten. Deze was 0.166.

Voor de overige bepalingen ligt de richtingscoëfficiënt doorgaans tussen 0.10 en 0.20. Hoge waarden zijn gevonden voor Mg en HCO_3 . Opvallend laag is de waarde voor NO_3 . Het effect van het intercept is soms vrij groot. Dit verschilt naar

bepaling. Teneinde een goed overzicht te verkrijgen van de nauwkeurigheid is de variatiecoëfficiënt berekend voor een lage en een hoge waarde per bepaling. De waarden zijn echter zo gekozen dat ze geacht worden regelmatig voor te komen. In tabel 1 is een overzicht gegeven.

Tabel 1. Variatiecoëfficiënten voor de totale fout bij een hoge en een lage waarde van het analysecijfer.

Bepaling	Lage waarde		Hoge waarde	
	x	vc	x	vc
NH ₄	0.3	18.6	1.0	16.3
K	4.0	9.2	12.0	10.2
Na	1.0	12.5	6.0	16.5
Ca	3.0	3.7	10.0	11.5
Mg	1.5	7.3	5.0	17.2
NO ₃	7.0	7.6	30.0	8.1
Cl	1.0	16.4	6.0	13.1
SO ₄	1.0	12.2	5.0	16.5
HCO ₃	0.1	64.9	1.0	40.6
P	0.5	19.6	3.0	13.3
EC	2.0	4.0	5.0	11.5
Fe	5.0	7.7	50.0	16.9
Mn	3.0	34.7	15.0	18.1
Zn	3.0	15.7	25.0	12.2
B	25.0	11.8	100.0	12.4
Cu	0.5	17.1	2.0	12.3

ANALYSE FOUT

Bij het verband tussen analysefout en gehalte werd in een aantal gevallen geen betrouwbare relatie gevonden. Zoals uit bijlage 3 blijkt is dit het geval voor NH₄, K, Ca, Mg, Cl, HCO₃, EC, pH en Cu. Een overzicht van de variatiecoëfficiënten bij hoge en lage waarden is opgenomen in tabel 2. In de gevallen waarbij geen betrouwbaar verband bestaat tussen spreiding en gehalte is een waarde S_a berekend voor alle waarden.

Tabel 2. Variatiecoëfficiënten voor de analysefout bij een hoge en een lage waarde van het analysecijfer.

Bepaling	S _a alle waarden	Lage waarde		Hoge waarde	
		x	vc	x	vc
NH ₄	0.0840	0.3	28.0	1.0	8.4
K	0.3598	4.0	9.0	12.0	3.0
Na		1.0	5.5	6.0	6.4
Ca	0.2682	3.0	8.9	10.0	2.7
Mg	0.1615	1.5	10.8	5.0	3.2
NO ₃		7.0	6.2	30.0	3.5
Cl	0.1194	1.0	11.9	6.0	2.0
SO ₄		1.0	25.4	5.0	9.9
HCO ₃	0.1411	0.1	141.1	1.0	14.1
P		0.5	7.9	3.0	5.6
EC	0.0587	2.0	2.9	5.0	1.2
pH	0.1230	5.0	2.5	7.0	1.8
Fe		5.0	12.8	50.0	3.0
Mn		3.0	6.0	15.0	3.3
Zn		3.0	20.3	25.0	3.8
B		25.0	6.3	100.0	5.2
Cu	0.0952	0.5	19.0	2.0	4.8

Uit de variatiecoëfficiënten blijkt, dat bij sommige bepalingen de waarde hoog is bij de lage waarde. Bij enkele bepalingen, zoals NH₄, SO₄ en HCO₃ is de waarde ook bij hoge waarden hoog. Blijkbaar is de bepalingsmethode dan minder nauwkeurig.

In tabel 3 is een overzicht gegeven van de verhouding tussen de monsterfout en de analysefout. Hierbij is gerekend, dat de cijfers op het laboratorium in duplo zijn bepaald. Na middelen wordt de analysefout dus $(\sqrt{2})^{-1}$ maal zo groot. De berekening vindt dus als volgt plaats.

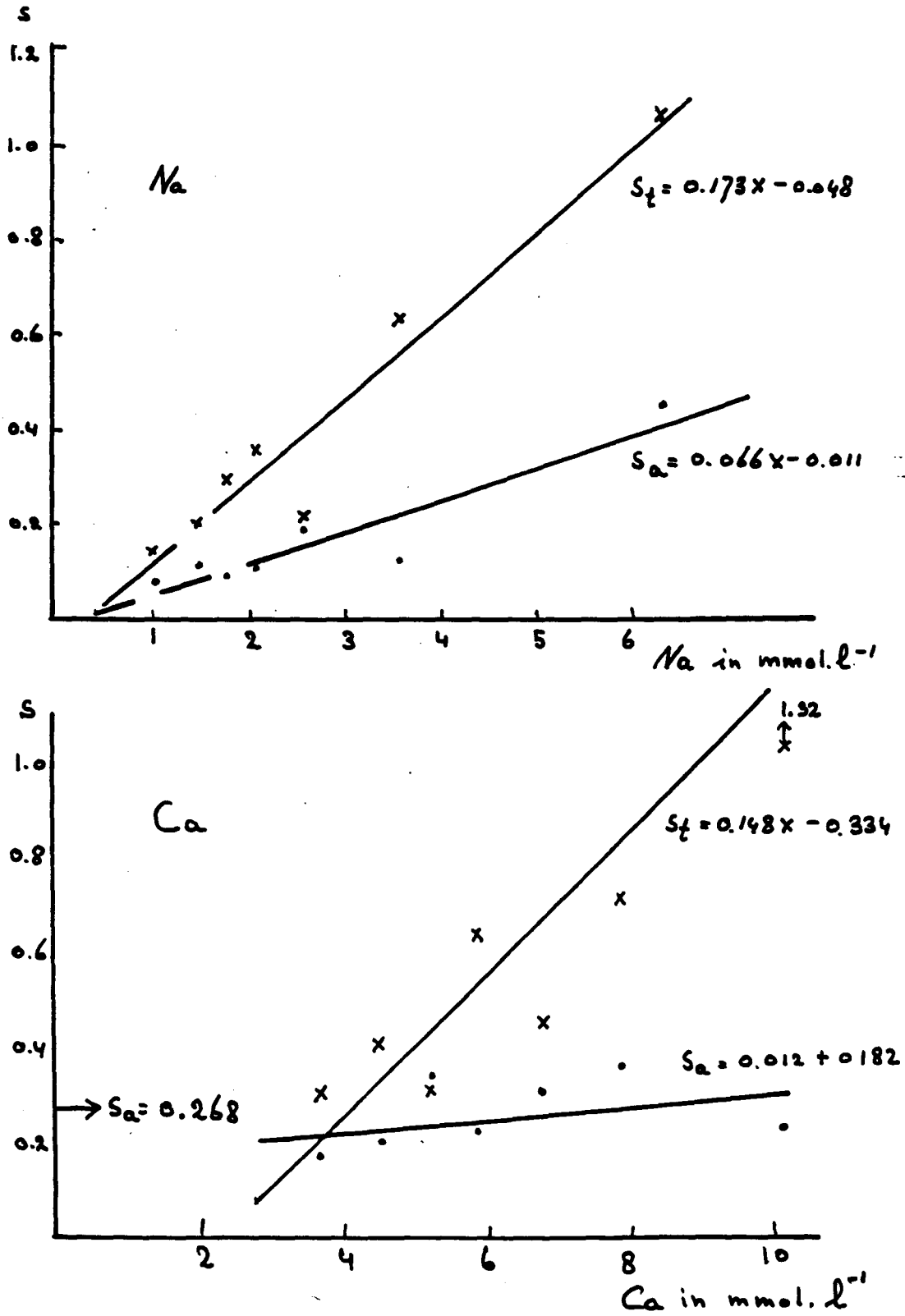
$$\frac{S_m \cdot \sqrt{2}}{S_a} = \frac{\sqrt{S_t^2 - 1/2 S_a^2} \cdot \sqrt{2}}{S_a}$$

Momenteel worden de bepalingen op het laboratorium niet meer in duplo uitgevoerd en wordt de verhouding tussen de bijdrage van de monsterfout en de analysefout $\sqrt{2}$ maal zo klein.

Tabel 3. Verhouding tussen de bijdrage van de monsterfout en de analysefout aan de totale fout.

Bepaling	Lage waarden		Hoge waarden	
	X	$S_m \cdot \sqrt{2} \cdot S_a^{-1}$	X	$S_m \cdot \sqrt{2} \cdot S_a^{-1}$
NH ₄	0.3	-	1.0	2.56
K	4.0	1.03	12.0	4.73
Na	1.0	3.06	6.0	3.50
Ca	3.0	-	10.0	5.96
Mg	1.5	-	5.0	7.46
NO ₃	7.0	1.39	30.0	3.07
Cl	1.0	1.66	6.0	9.23
SO ₄	1.0	-	5.0	2.14
HCO ₃	0.1	-	1.0	3.94
P	0.5	3.36	3.0	3.22
EC	2.0	1.62	5.0	13.79
pH	voor alle waarden		1.66	
Fe	5.0	-	50.0	7.92
Mn	3.0	8.07	15.0	7.74
Zn	3.0	0.44	25.0	4.47
B	25.0	2.47	100.0	3.19
Cu	0.5	0.78	2.0	3.52

Soms kon geen berekening worden gemaakt, omdat de bijdrage van de analysefout groter werd berekend dan de totale fout. Dit wordt veroorzaakt door afwijkingen in de schattingen met behulp van de regressieanalyse. Uit de berekeningen bij de hoge waarden blijkt wel, dat de monsterfout doorgaans veel groter is dan de analysefout. In figuur 1 zijn voor twee bepalingen de totale fout en de analysefout in beeld gebracht. Bij Na is de ligging van de punten zodanig, dat goede schattingen worden verkregen. Bij Ca is de ligging van de punten voor S_a (toevalligerwijs?) zodanig dat een minder goede schatting wordt^a verkregen. In dergelijke gevallen is dus één waarde voor S_a berekend.



Figuur 1. Het verband tussen gehalte enerzijds en analyse- en monitorfout anderzijds.

DISCUSSIE

Dit onderzoek naar de grootte van de monsterfout en de analysefout geeft duidelijk aanwijzingen omtrent de grootte van afwijkingen die mogen worden verwacht. Voor wat de totale fout betreft werd voor alle bepalingen met uitzondering van de pH-bepaling een duidelijk verband gevonden tussen het niveau van het gehalte en de afwijking. Dit is ook gevonden voor de totale fout bij het chemisch grondonderzoek (zie Intern verslag 1979 nr. 11.).

Voor de analysefout leek het verband tussen niveau van het gehalte en standaarddeviatie niet zo duidelijk te liggen. Voor een aantal bepalingen was de correlatiecoëfficiënt niet betrouwbaar en voor enkele zelfs zeer laag. Bij het chemisch grondonderzoek werd in het verleden echter wel een nauw gecorreleerd verband gevonden. De oorzaak van dit verschil kan verband houden met de volgende punten:

- het aantal monsters (100 objecten) is vrij gering, waardoor de schattingen wat minder nauwkeurig zijn dan in vorig onderzoek bij kasgrondmonsters toen met 200 objecten werd gewerkt;
- niet alle bepalingen die in steenwol worden uitgevoerd werden in het onderzoek bij grond meegenomen, dus hiervoor is geen vergelijking mogelijk;
- de methoden van de bepalingen op het laboratorium zijn veranderd. Sinds het laatste onderzoek voor grond is uitgevoerd is het "continuous flow" systeem ingevoerd.

Samengevat kan worden geconcludeerd dat de totale fout voor de diverse bepalingen ligt tussen 10 en 20%. De analysefout ligt veelal tussen 5 en 10%. De verhouding tussen de monsterfout en de analysefout (bij duplo onderzoek op het laboratorium) is zeer uiteenlopend, maar ligt veelal boven 3. Indien niet in duplo wordt onderzocht op het laboratorium wordt de verhouding $\sqrt{2}$ maal zo klein.

Bijlage 1A

NH ₄				K			
M	S _a	S _t	n	M	S _a	S _t	n
0.022	0.0265	0.0130	13	3.68	0.3038	0.4136	15
0.048	0.0349	0.0253	13	4.95	0.2698	0.4170	14
0.072	0.0265	0.0243	13	5.95	0.3958	0.5367	15
0.142	0.0492	0.0263	13	7.20	0.3278	0.7013	14
0.192	0.1303	0.0338	13	8.42	0.4625	0.7493	15
0.287	0.1599	0.0481	13	9.31	0.3145	1.0403	14
0.548	0.0427	0.0988	13	11.56	0.4053	1.1861	14
nv = 10				nv = 1			
Na				Ca			
1.02	0.0836	0.1480	14	3.65	0.1729	0.3050	15
1.44	0.1119	0.1990	14	4.45	0.1978	0.4078	14
1.76	0.0981	0.2860	14	5.20	0.3353	0.3212	15
2.04	0.1010	0.3651	13	5.86	0.2154	0.6408	14
2.55	0.1909	0.2171	14	6.77	0.3062	0.4538	15
3.57	0.1252	0.6299	14	7.86	0.3555	0.7271	14
6.35	0.4501	1.0560	13	10.12	0.2356	1.3226	14
nv = 1				nv = 2			
Mg				NO ₃			
1.32	0.0802	0.1151	15	9.61	0.4460	0.7016	15
1.68	0.1648	0.1417	14	12.19	0.5988	0.9394	14
2.00	0.1580	0.2493	14	14.60	0.8069	1.5253	14
2.30	0.1882	0.2931	15	17.04	0.5099	1.7553	15
2.69	0.2052	0.2626	14	19.80	0.7148	0.9587	14
3.18	0.1272	0.4225	14	22.91	1.0354	1.1051	14
4.34	0.1741	0.7781	14	27.82	0.9166	2.8307	14
nv = 2				nv = 1			

Bijlage 1B

Cl				SO ₄			
M	S _a	S _t	n	M	S _a	S _t	n
0.209	0.0618	0.0877	15	1.37	0.2356	0.3606	15
0.576	0.1265	0.0958	14	1.91	0.3513	0.3442	14
0.870	0.1424	0.2529	15	2.36	0.3262	0.3115	15
1.153	0.1037	0.1457	14	2.79	0.4586	0.3304	14
1.565	0.0856	0.1556	15	3.24	0.2935	0.4297	15
2.508	0.0892	0.3250	14	3.99	0.4479	0.4764	14
4.716	0.1836	0.6551	14	5.64	0.5362	1.1252	14
nv = 1				nv = 1			
HCO ₃				P			
0.030	0.0265	0.0195	14	0.62	0.0508	0.1389	15
0.059	0.0327	0.0269	14	0.89	0.0483	0.1567	14
0.115	0.0668	0.0682	14	1.09	0.0661	0.1486	15
0.155	0.1133	0.0947	13	1.43	0.0909	0.1094	14
0.219	0.1504	0.1269	14	1.80	0.1082	0.2601	15
0.324	0.2484	0.1810	14	2.15	0.1338	0.4129	14
1.088	0.1899	0.4279	13	2.89	0.1531	0.3384	14
nv = 0				nv = 1			
EC				pH			
1.94	0.0531	0.1229	15	5.50	0.120	0.156	14
2.18	0.0492	0.1516	14	5.96	0.116	0.160	14
2.55	0.0284	0.2108	15	6.10	0.113	0.133	13
2.85	0.0789	0.1088	14	6.20	0.112	0.168	14
3.13	0.0729	0.1464	15	6.32	0.117	0.148	13
3.46	0.0627	0.3229	14	6.43	0.133	0.205	14
4.22	0.0512	0.5345	14	6.78	0.146	0.179	13
nv = 1				nv = 0			

Bijlage 1C

Fe				Mn			
M	S _a	S _t	n	M	S _a	S _t	n
8.83	0.723	1.764	13	2.76	0.264	0.809	13
12.54	0.782	0.855	13	4.90	0.143	1.534	13
16.73	1.096	3.844	13	6.22	0.232	1.547	13
20.18	0.647	2.837	13	7.47	0.293	1.881	12
23.66	1.165	2.768	13	8.87	0.423	1.575	13
29.07	0.900	4.290	13	11.03	0.308	2.141	13
47.23	1.526	8.427	12	15.70	0.556	2.850	12
nv = 1				nv = 2			
Zn				B			
3.85	0.673	0.603	13	30.8	1.73	5.40	14
6.17	0.510	0.524	13	38.6	2.11	5.34	13
7.83	0.612	0.714	13	44.5	2.12	5.72	13
10.09	0.849	1.357	13	51.7	3.22	6.63	14
11.81	0.870	1.912	13	60.2	4.26	4.74	13
15.58	0.696	2.398	13	70.6	3.36	4.18	13
25.22	0.932	2.730	12	90.7	4.64	15.15	13
nv = 1				nv = 4			
Cu							
0.49	0.076	0.093	13				
0.71	0.100	0.100	12				
0.88	0.102	0.095	13				
1.02	0.092	0.204	12				
1.17	0.118	0.103	13				
1.32	0.096	0.195	12				
1.94	0.076	0.239	12				
nv = 4							

Bijlage 2

Bepaling	Regressievergelijking	r
NH ₄	$S_t = 0.153 x + 0.010$	0.980
K	$S_t = 0.108 x - 0.066$	0.972
Na	$S_t = 0.173 x - 0.048$	0.968
Ca	$S_t = 0.148 x - 0.334$	0.916
Mg	$S_t = 0.214 x - 0.211$	0.968
NO ₃	$S_t = 0.082 x - 0.044$	0.710
Cl	$S_t = 0.124 x + 0.040$	0.955
SO ₄	$S_t = 0.176 x - 0.054$	0.873
HCO ₃	$S_t = 0.379 x + 0.027$	0.990
P	$S_t = 0.120 x + 0.038$	0.814
EC	$S_t = 0.165 x - 0.251$	0.844
pH	$S_t = 0.027 x - 0.005$	0.468
Fe	$S_t = 0.179 x - 0.511$	0.936
Mn	$S_t = 0.140 x + 0.621$	0.952
Zn	$S_t = 0.117 x + 0.121$	0.925
B	$S_t = 0.126 x - 0.200$	0.680
Cu	$S_t = 0.107 x + 0.032$	0.802

Bijlage 3

Bepaling	Regressievergelijking	r
NH ₄	S _a = 0.086 x + 0.051	0.290
K	S _a = 0.013 x + 0.257	0.529
Na	S _a = 0.066 x - 0.011	0.924
Ca	S _a = 0.012 x + 0.182	0.379
Mg	S _a = 0.016 x + 0.118	0.383
NO ₃	S _a = 0.027 x + 0.248	0.778
Cl	S _a = 0.017 x + 0.085	0.633
SO ₄	S _a = 0.060 x + 0.194	0.818
HCO ₃	S _a = 0.139 x + 0.079	0.613
P	S _a = 0.051 x + 0.014	0.982
EC	S _a = 0.005 x + 0.043	0.221
pH	S _a = 0.020 x - 0.004	0.658
Fe	S _a = 0.019 x + 0.544	0.795
Mn	S _a = 0.026 x + 0.103	0.834
Zn	S _a = 0.015 x + 0.565	0.690
B	S _a = 0.049 x + 0.339	0.898
Cu	S _a = - 0.004 x + 0.099	- 0.140

P 0.10 - r = 0.67

P 0.05 - r = 0.75

P 0.01 - r = 0.87