

A  
2  
S  
74

251

Stamboek nr.  
0720

Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt onder Glas,  
Naaldwijk

---

DE MONSTERFOUT EN DE ANALYSEFOUT VAN HET  
CHEMISCH GRONDONDERZOEK UITGEVOERD MET  
BEHULP VAN HET 1 : 2 VOLUME-EXTRACT

door :

C. Sonneveld &  
E. van Voorthuizen

Naaldwijk, juni 1977

No. 31/6-1977

2233914 - opnie...

INHOUD

Inleiding

Statistische verwerking

Foutenanalyse

Invloed monsternemers

De nauwkeurigheid van het grondonderzoek

Conclusies.

## Inleiding

In voorgaande jaren is regelmatig studie gemaakt van de monsterfout en de analysefout van het chemisch grondonderzoek. Deze onderzoeken werden veelal uitgevoerd aan de hand van controlemonsters die bij het routine chemische grondonderzoek werden genomen. De werkwijze hierbij was als volgt. Uit de monsters die op een bepaalde dag door de monsternemers werden binnengebracht, werden willekeurig enkele adressen gelicht. Op deze adressen werd een reeds bemonsterd perceel de volgende dag opnieuw bemonsterd.

Het onderzoek in voorgaande jaren werd steeds uitgevoerd met het toen gebruikelijke 1 : 5 gewichtsextract. In 1973 is overgeschakeld op het 1 : 2 volume-extract. Een foutenanalyse voor deze methode van grondonderzoek was nog niet uitgevoerd. Om deze reden is eind 1975 opnieuw begonnen met het nemen van controlemonsters. Het controlesteken werd steeds door dezelfde persoon gedaan. Tot eind 1976 zijn circa 200 objecten in duplo bemonsterd. In dit verslag wordt aan de hand van deze objecten een foutenanalyse gemaakt.

## Statistische verwerking

Per object zijn vier cijfers bekend en wel de duplo analysecijfers van het laboratorium van de beide monsters door verschillende personen genomen. Op basis van het gemiddelde per object werden de resultaten in niveau-klassen ingedeeld. Per niveau-klasse werden het gemiddelde en de spreiding tussen de duplo laboratorium uitkomsten en tussen de duplo uitkomsten van de monsters berekend. De monsters werden ingedeeld in 10 niveau-klassen. Voor elke bepaling werd een nieuwe indeling gemaakt.

Nadat de spreidingen waren berekend in een bepaalde niveau-klasse werd nagegaan of verschillen aanwezig waren tussen duplo uitkomsten groter dan 3  $\sigma$  (overschrijdingskans 0,003). Deze waarnemingen werden uit het materiaal verwijderd. Daarna werd in de desbetreffende klasse opnieuw de spreiding berekend.

De volgende aanduidingen worden bij de verslaggeving gebruikt.

- $x$  - een enkelvoudige analyse uitkomst  
 $x_a$  - het gemiddelde van twee bepalingen in hetzelfde monster  
 $x_m$  - het gemiddelde van de uitkomsten ( $x_a$ ) van twee duplo monsters  
 $d_a$  - het verschil tussen duplo uitkomsten in hetzelfde monster  
 $d_m$  - het verschil tussen de gemiddelde duplo uitkomsten van twee duplo monsters  
 $s_t$  - de totale spreiding  
 $s_a$  - de spreiding veroorzaakt door onderzoek op het laboratorium (analysefout)  
 $s_m$  - de spreiding veroorzaakt door de monstername  
 $vc_t$  - de variatiecoëfficiënt van de totale fout  
 $vc_a$  - de variatiecoëfficiënt van de analyse fout  
 $vc_m$  - de variatiecoëfficiënt van de monsterfout  
 $n$  - het aantal waarnemingen  
 $n_v$  - het aantal waarnemingen verwijderd uit het cijfermateriaal op grond van te grote afwijkingen  
 $M$  - het gemiddelde van een aantal waarnemingen.

De berekeningen zijn als volgt uitgevoerd :

$$s_t = \sqrt{\frac{\sum d_m^2}{2n}}$$

$$s_a = \sqrt{\frac{\sum d_a^2}{2n}}$$

$$s_m = \sqrt{s_t^2 - \frac{1}{2} s_a^2}$$

Naast de hier genoemde traditionele berekeningen is ook een foutenanalyse per monsternemer uitgevoerd. De hierbij gebruikte reken technieken zullen nader worden toegelicht bij de bespreking van de resultaten.

### Foutenanalyse

In bijlage 1 zijn de resultaten van de berekeningen van de totale fout, de analysefout en de monsterfout opgenomen. Zoals blijkt, werden slechts weinig waarnemingen uit het cijfermateriaal verwijderd op grond van te grote verschillen tussen de duplo-waarden.

Totale spreiding.

In tabel 1 zijn de regressievergelijkingen opgenomen voor het verband tussen het gemiddelde per niveauklasse en de totale spreiding.

Bepaling	Regressievergelijking	r
E.C.	$y = 0,120 x + 0,01$	0,789
Chloor	$y = 0,116 x + 0,06$	0,900
Stikstof	$y = 0,227 x + 0,02$	0,971
Fosfaat	$y = 0,205 x + 0,16$	0,931
Kali	$y = 0,176 x - 0,01$	0,937
Magnesium	$y = 0,188 x + 0,05$	0,916

Tabel 1. Het verband tussen gehalte (x) en totale spreiding (y).

Zoals blijkt is de spreiding relatief het grootst bij stikstof en fosfaat. In vergelijking met resultaten verkregen met behulp van het 1 : 5 gewichtsextract zijn de spreidingen bij de verschillende bepalingen in het algemeen niet groter.

Analysefout

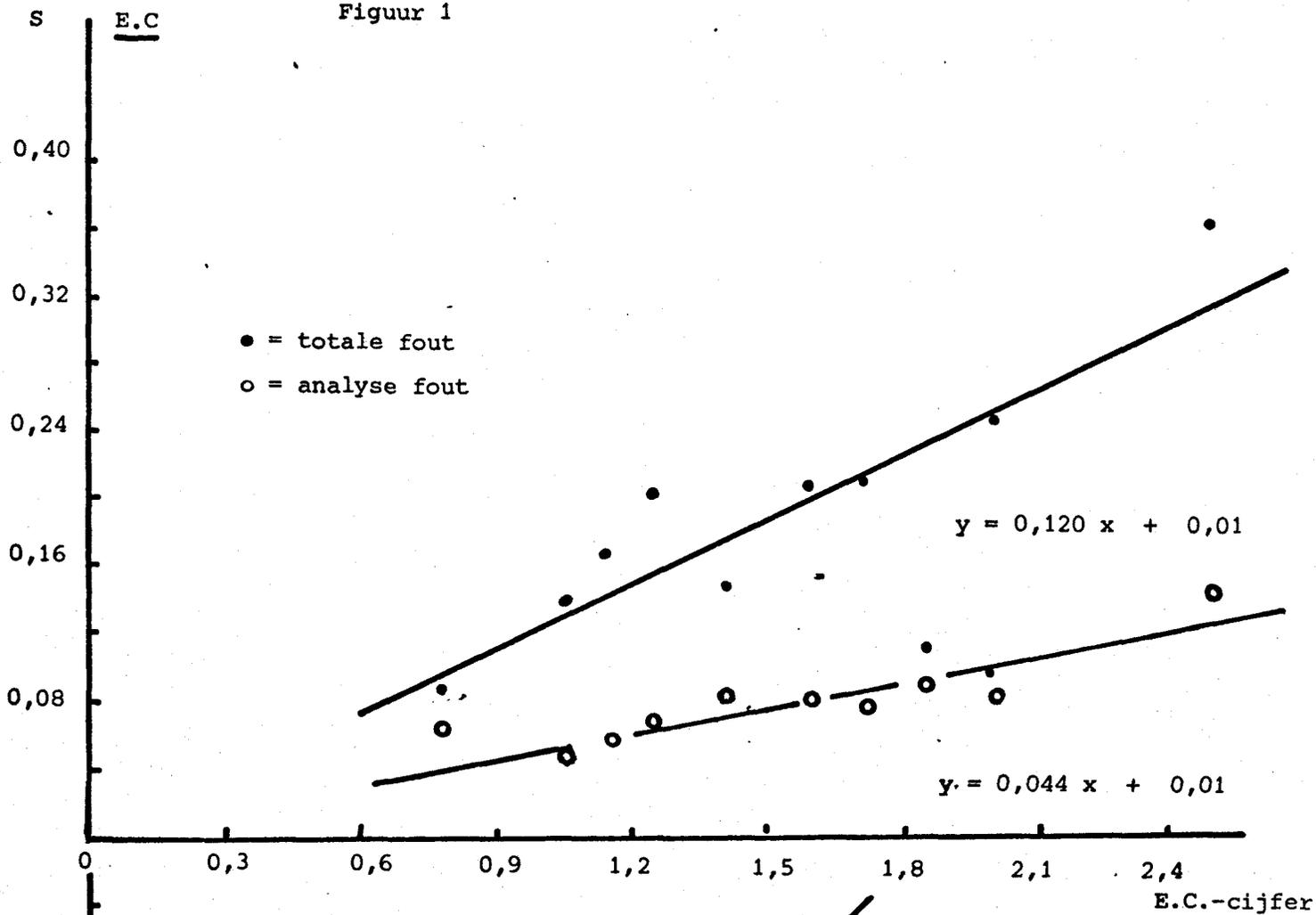
De regressievergelijkingen voor het verband tussen het gehalte en de analysefout zijn weergegeven in tabel 2.

Bepaling	Regressievergelijking	r
E.C.	$y = 0,044 x + 0,01$	0,882
Chloor	$y = 0,038 x + 0,09$	0,888
Stikstof	$y = 0,044 x + 0,11$	0,937
Fosfaat	$y = 0,043 x + 0,18$	0,864
Kali	$y = 0,057 x + 0,05$	0,691
Magnesium	$y = 0,043 x + 0,11$	0,889

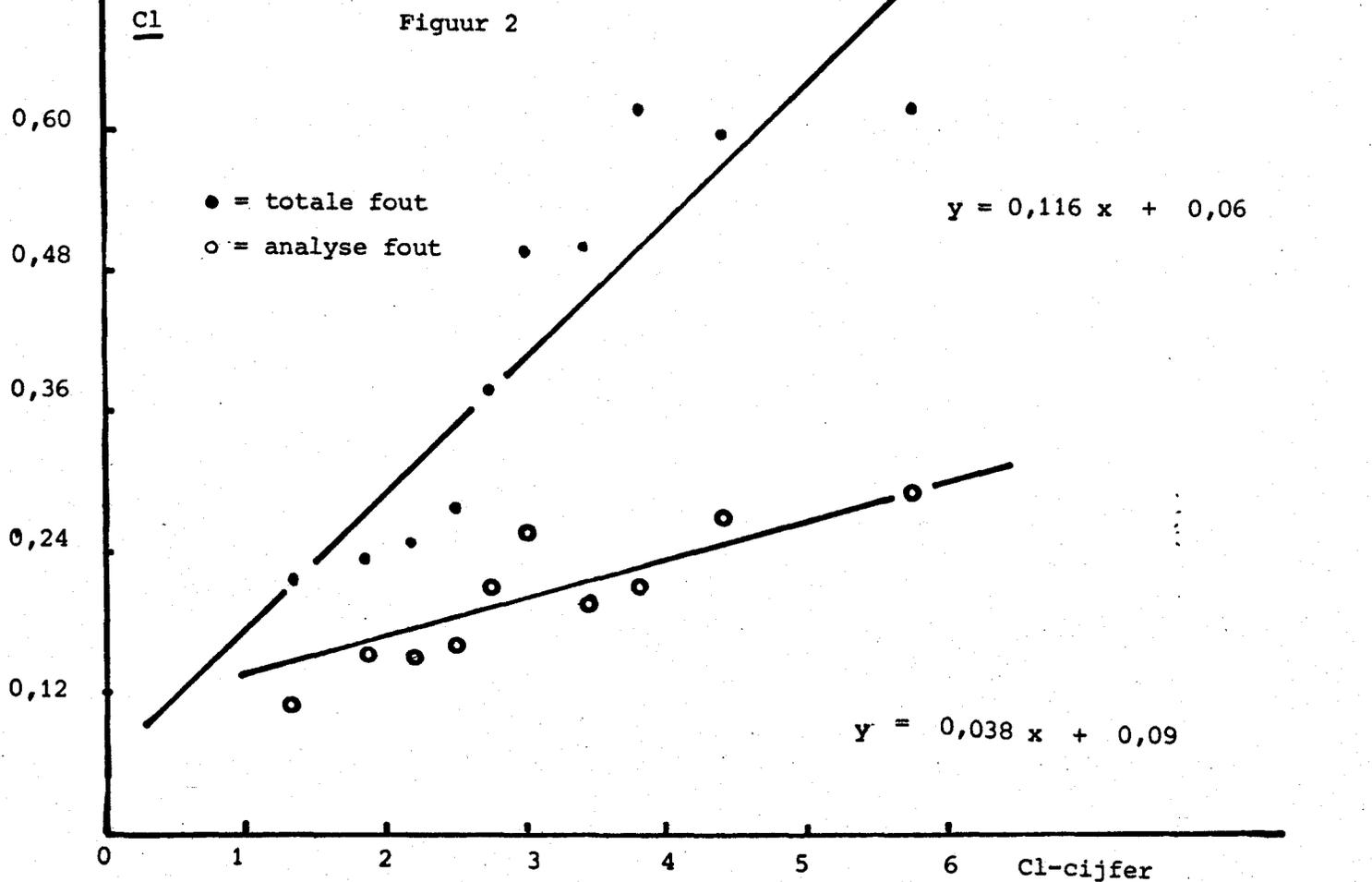
Tabel 2. Het verband tussen gehalte (x) en analysefout (y).

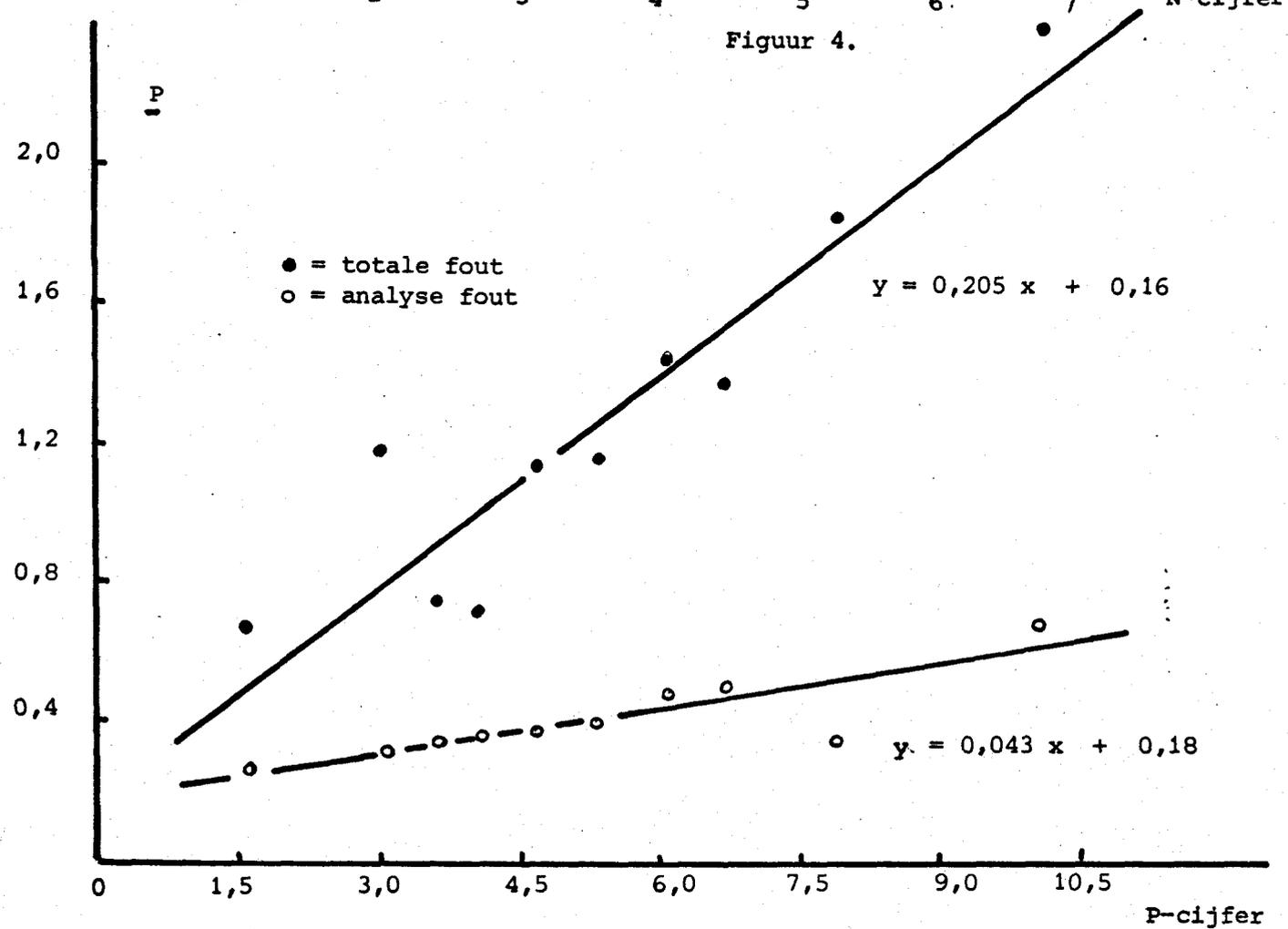
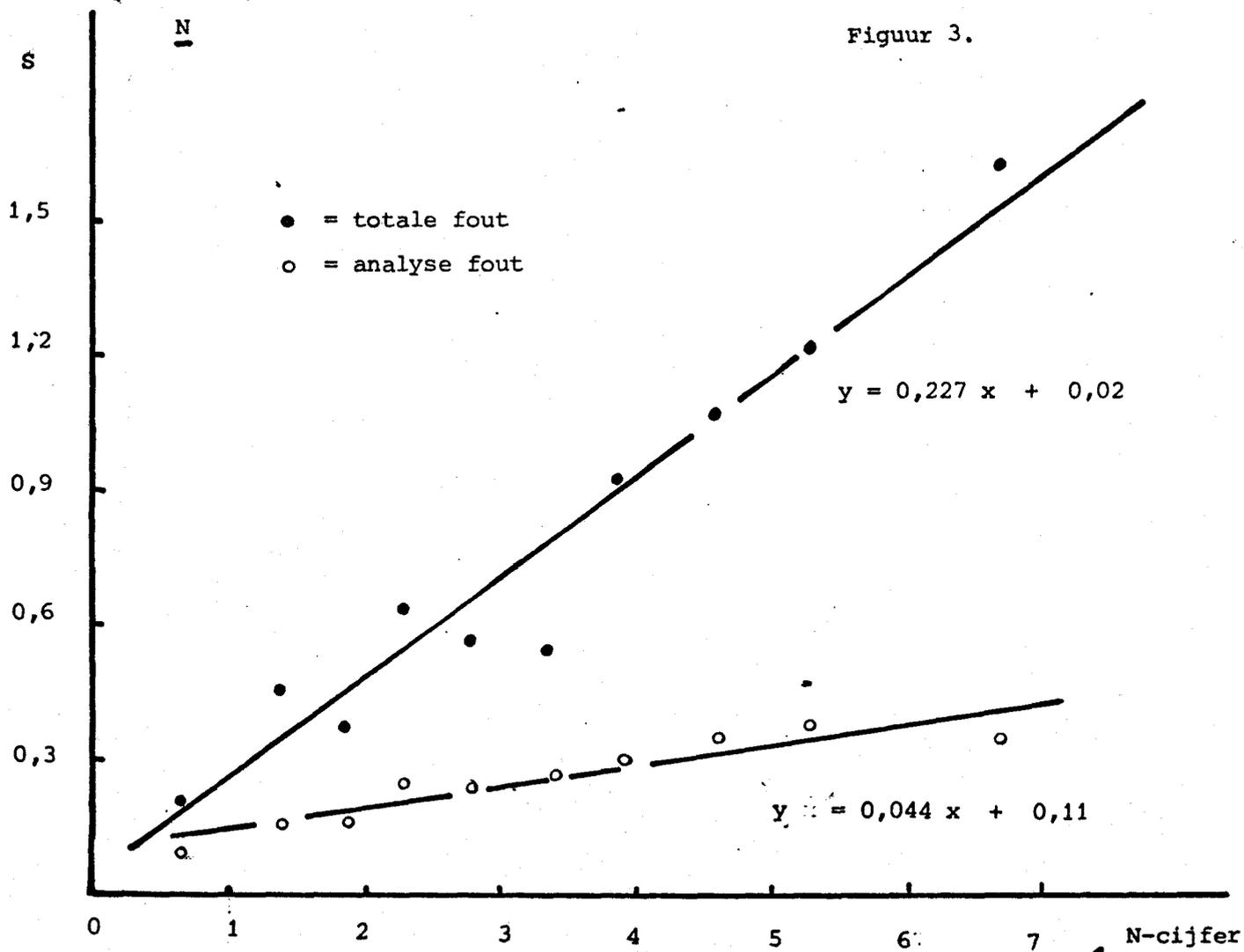
Het niveau van de analysefout is vergelijkbaar met eerder gevonden resultaten bij het 1 : 5 gewichtsextract. In de figuren 1 t/m 6 zijn de spreidingsdiagrammen voor het verband tussen gehalte, totale spreiding en analysefout weergegeven.

Figuur 1

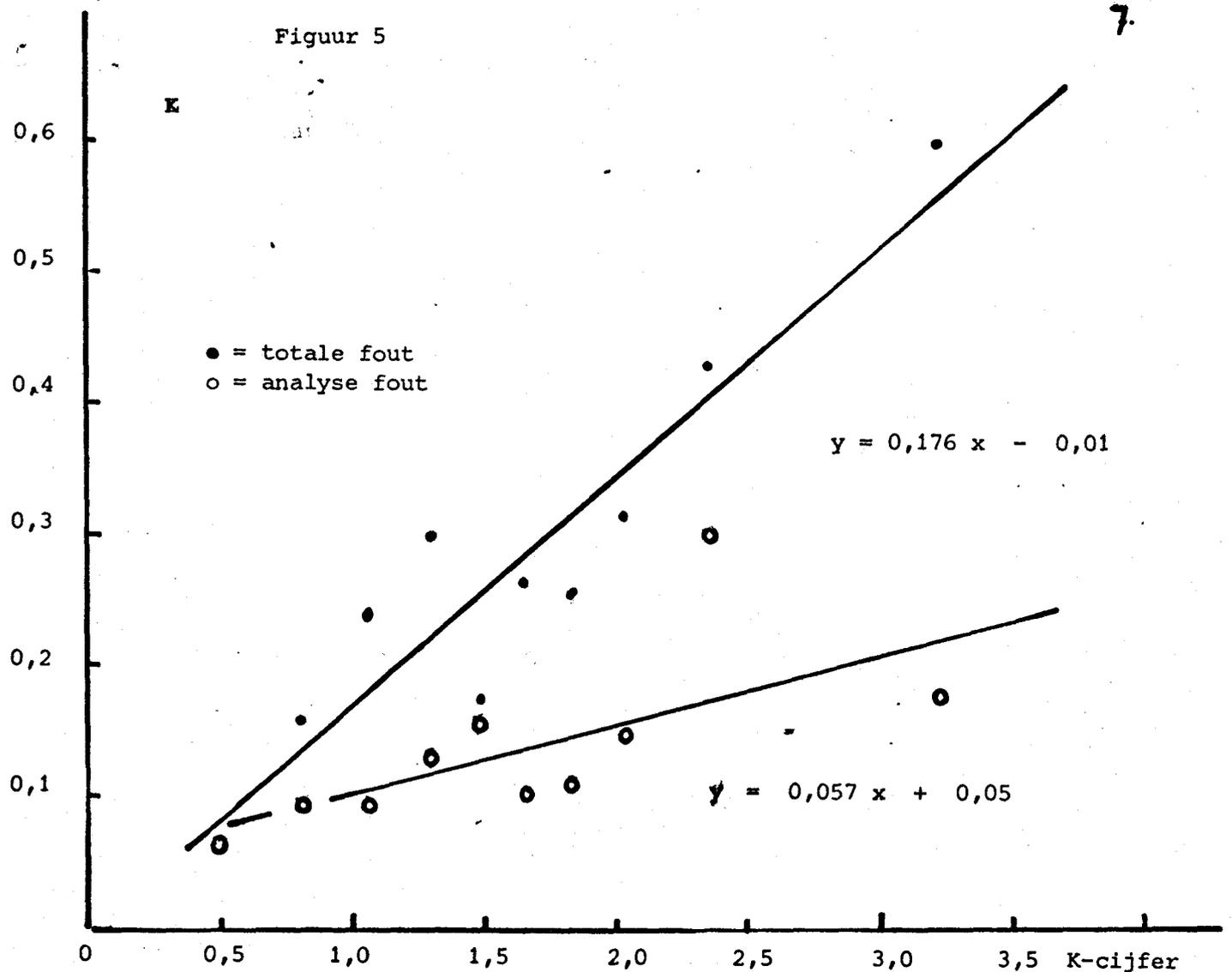


Figuur 2

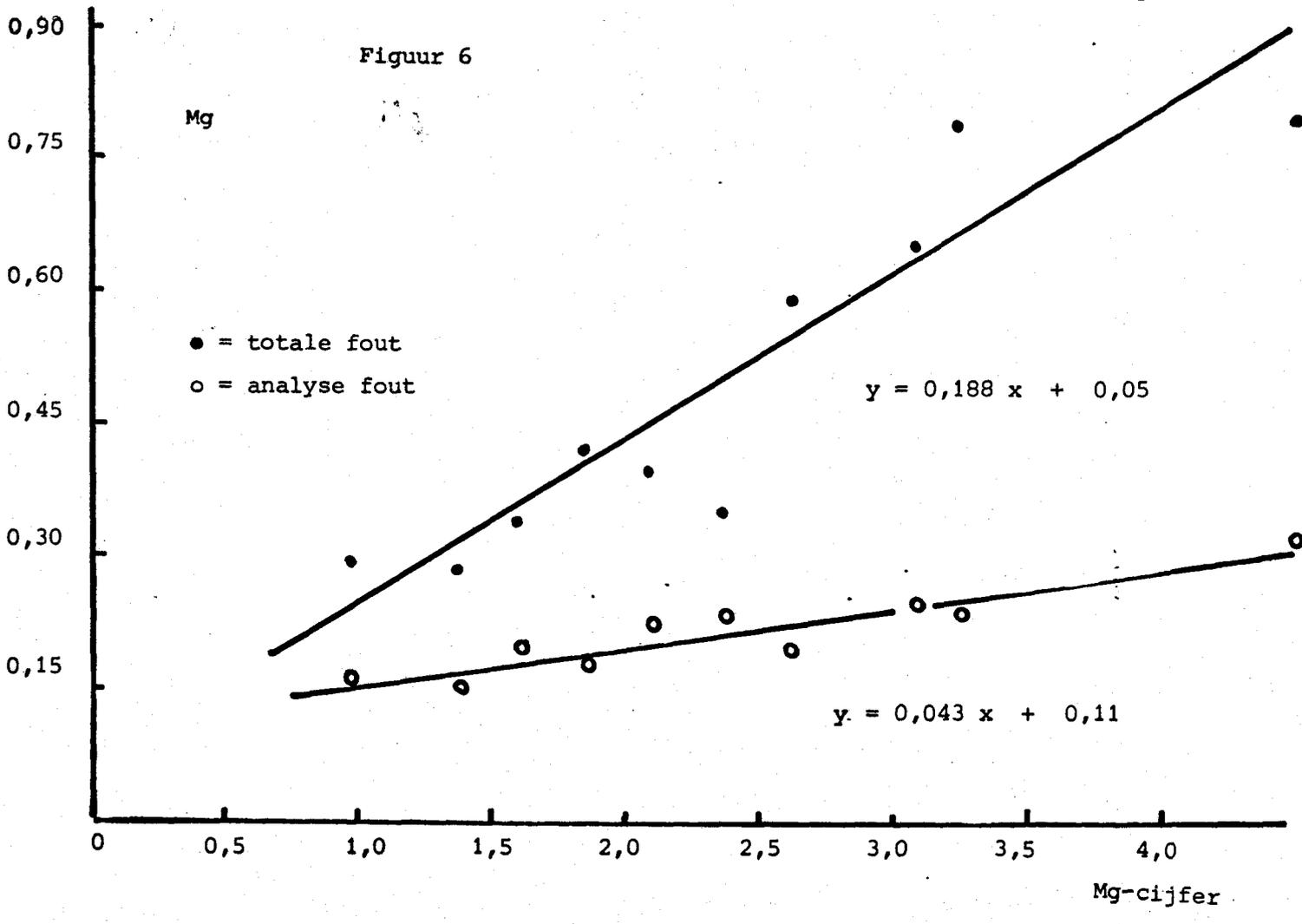




Figuur 5



Figuur 6





Monsterfout

In tabel 3 zijn de regressievergelijkingen weergegeven voor het verband tussen gehalte en monsterfout.

Bepaling	Regressievergelijking	r
E.C.	$y = 0,120 x - 0,00$	0,766
Chloor	$y = 0,111 x + 0,05$	0,886
Stikstof	$y = 0,226 x - 0,00$	0,969
Fosfaat	$y = 0,203 x + 0,13$	0,926
Kali	$y = 0,180 x - 0,04$	0,922
Magnesium	$y = 0,188 x + 0,03$	0,901

Tabel 3. Het verband tussen gehalte (x) en monsterfout (y).

## Invloed monsternemers.

De controle-monsters in dit onderzoek zijn alle door dezelfde persoon genomen. Het is daardoor mogelijk de monsternemers onderling te vergelijken.

Hierbij is de volgende procedure gevolgd.

De monsters werden ingedeeld naar monsternemer. Per monsternemer zijn twee groepen gemaakt en wel de monsters met hoog en met laag niveau. Per groep werden daarna het gemiddeld van  $\bar{d}_m$  ( $\bar{d}_m$ ) en  $s_t$  berekend. In tabel 4 zijn de resultaten van deze berekeningen samengevat.

Monster- nemer	Laagste niveau				Hoogste niveau			
	n	M	$\bar{d}_m$	$s_t$	n	M	$\bar{d}_m$	$s_t$
E.C.								
A	21	1,19	- 0,01	0,142	22	1,92	+ 0,08	0,256
B	18	1,01	- 0,05	0,131	18	1,80	+ 0,17	0,230
C	20	1,34	- 0,06	0,172	20	1,98	- 0,03	0,157
D	20	1,04	+ 0,04	0,185	20	1,66	- 0,13	0,226
E	20	1,18	- 0,07	0,181	18	2,03	+ 0,02	0,279
Chloor								
A	22	2,37	+ 0,02	0,238	21	4,24	+ 0,07	0,561
B	18	1,86	- 0,01	0,203	18	3,68	+ 0,22	0,559
C	19	2,32	- 0,02	0,258	20	4,65	- 0,27	0,476
D	21	2,07	+ 0,11	0,404	20	3,87	- 0,01	0,692
E	20	2,13	+ 0,16	0,315	19	3,54	- 0,00	0,497
Stikstof								
A	22	1,93	+ 0,05	0,403	21	4,78	+ 0,48	0,946
B	18	1,62	+ 0,11	1,063	17	4,38	+ 0,64	1,246
C	20	2,04	- 0,29	0,497	20	4,71	+ 0,04	0,537
D	21	1,62	- 0,04	0,424	21	4,39	+ 0,03	1,124
E	20	1,87	- 0,09	0,582	19	5,29	+ 0,61	1,309
Fosfaat								
A	22	3,4	+ 1,08	1,083	21	6,7	+ 1,53	1,895
B	18	3,6	+ 0,91	0,907	18	7,6	+ 1,36	2,102
C	20	2,9	+ 0,24	0,702	20	7,7	+ 0,20	1,183
D	21	4,1	+ 0,57	0,924	20	7,8	+ 1,00	1,373
E	20	3,4	+ 0,90	0,866	19	6,8	+ 1,61	1,399
Kali								
A	22	1,01	+ 0,02	0,206	20	2,29	+ 0,22	0,342
B	18	0,87	+ 0,00	0,190	18	2,00	+ 0,36	0,356
C	20	1,16	+ 0,00	0,180	20	2,24	+ 0,06	0,232
D	21	1,00	+ 0,06	0,234	21	2,11	+ 0,14	0,445
E	20	1,16	+ 0,02	0,233	19	2,36	+ 0,38	0,524
Magnesium								
A	22	1,65	+ 0,07	0,334	21	3,33	- 0,21	0,798
B	17	1,55	+ 0,04	0,280	18	3,17	+ 0,07	0,717
C	20	1,75	- 0,27	0,390	20	3,05	- 0,29	0,352
D	21	1,53	- 0,04	0,366	21	2,98	- 0,05	0,722
E	20	1,65	- 0,02	0,247	19	3,68	+ 0,27	0,827

Tabel 4. De resultaten van de verwerking van de analyse-  
resultaten per monsternemer.

Met behulp van  $s_t$  (zie tabel 1) kan worden nagegaan of  $\bar{d}_m$  betrouwbaar afwijkt van nul. Hiervoor mag voor een overschrijdingskans van 5% en een steekproefgrootte van n de volgende formule worden toegepast :

$$|\bar{d}_m| \leq 2 \cdot \frac{s_t \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{n}}$$

De steekproefgrootte kan globaal op 20 worden gesteld. In tabel 5 zijn de waarden van  $|\bar{d}_m|$  bij  $P = 0.05$  weergegeven.

Bepaling	Laagste niveau		Hoogste niveau	
	Gehalte	P(0,05)	Gehalte	P(0,05)
E.C.	1,15	0,09	1,88	0,15
Chloor	2,15	0,19	4,00	0,33
Stikstof	1,82	0,27	4,71	0,69
Fosfor	3,5	0,55	7,3	1,04
Kali	1,04	0,11	2,20	0,24
Magnesium	1,63	0,22	3,24	0,42

Tabel 5. Het betrouwbaarheidsgebied van de afwijkingen van de monsternemers.

Voor de bepalingen E.C., Cl, N, K en Mg komen slechts incidenteel verschillen voor die betrouwbaar van nul afwijken. Bij fosfaat wijken bijna alle waarden van  $\bar{d}_m$  af van nul en wel in die zin dat ze alle positief zijn. Monsternemer C heeft duidelijk een geringere afwijking dan de anderen.

Uit het bovenstaande kan de conclusie worden getrokken dat ten aanzien van het overgrote deel van de bepalingen geen aanleiding bestaat te veronderstellen dat zich tussen de monsternemers verschillen voordoen wat niveau van de uitkomsten betreft.

Voor fosfaat bestaat echter een duidelijk verschil tussen monsternemers en controlesteker.

De oorzaak van dit verschil zal mogelijk berusten op de wijze van monsternemen. Fosfaat verplaatst zich moeilijk in de grond en dientengevolge zijn de verschillen van plaats tot plaats zeer groot. Geringe afwijkingen in werkwijze kunnen daardoor flinke afwijkingen met zich brengen. Zo zou kunnen worden verondersteld dat door het zeer routinematig werken van de monsternemer deze er toe komt de boringen meer aan de rand van de teeltbedden of teeltstroken te steken dan de controlesteker. Voorts is het denkbaar dat de paden — in bepaalde gevallen als met fosfaat wordt bijgemest — veel rijker aan fosfaat zijn dan de teeltbedden. Fosfaat wordt namelijk nogal eens met de hand bijgemest en de andere voedingselementen meestal niet. Het bijmesten met de hand brengt grote verschillen tussen paden en teeltbedden met zich (zie VAN DEN ENDE & KNOPPERS, 1959). Door wat dichterbij de paden te steken kunnen dus

systematisch hogere cijfers worden verkregen.

Een andere oorzaak voor het verschil tussen monsternemers en controlesteker is mogelijk de monsterdiepte. Zoals gezegd, is fosfaat moeilijk verplaatsbaar in de grond en dientengevolge kunnen zich tussen de grondlagen nogal verschillen voordoen. Een gering verschil in monsterdiepte kan dan aanleiding geven tot flinke verschillen in fosfaatgehalte. Een gevolg van de afwijking van  $\bar{d}_m$  van nul brengt met zich mee dat een te grote toevalsfout (totale fout) is berekend voor deze bepaling. In  $s_t$  is een systematische component aanwezig. Berekening van  $s_t$  met behulp van de formule :

$$s_t = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}}$$

gaat uit van een waarde van  $\bar{d}_m \approx 0$ . Correctie op de systematische component is mogelijk door  $s_t$  als volgt te berekenen.

$$s_t = \sqrt{\frac{\sum d^2 - (\sum d)^2/n}{2(n-1)}}$$

Voor fosfaat worden dan de in tabel 6 opgenomen waarden verkregen bij de verschillende monsternemers.

Monsternemer	Laagste	Hoogste
A	0,788	1,590
B	0,653	1,923
C	0,699	1,205
D	0,852	1,210
E	0,602	0,829

Tabel 6. Berekening van de totale fout na correctie op niveau verschillen van de monsternemers.

Door de correctie daalt de totale fout gemiddeld over de monsternemers van 26% naar 21% bij het laagste niveau en van 22% naar 19% bij het hoogste niveau. De toevals component blijft dus duidelijk overheersen.

De nauwkeurigheid van het grondonderzoek

Voor het berekenen van de nauwkeurigheid van het grondonderzoek aan de hand van de gegevens in dit verslag opgenomen, wordt verwezen naar een voorgaand verslag (SONNEVELD, 1966). In tabel 7 is een overzicht gegeven van de totale spreiding in procenten bij de gemiddelde waarde van het hoogste en het laagste niveau van tabel 4. Aangenomen mag worden dat veel waarden tussen deze gemiddelden liggen. Tevens is in

deze tabel de verhouding opgenomen tussen de bijdrage van de monstername en de bijdrage van de analysefout tot de totale fout. Dus de verhouding tussen  $s_m$  en  $s_a / \sqrt{2}$ .

Bepaling	Laagste niveau			Hoogste niveau		
	gemiddelde	$vc_t$	$s_m \cdot \sqrt{2} / s_a$	gemiddelde	$vc_t$	$s_m \cdot \sqrt{2} / s_a$
E.C.	1,15	12,9	3,4	1,88	12,5	3,6
Chloor	2,15	14,4	2,5	4,00	13,1	3,1
Stikstof	1,82	23,8	3,2	4,71	23,1	4,8
Fosfaat	3,5	25,1	3,8	7,3	22,7	4,7
Kali	1,04	16,6	2,2	2,20	17,2	3,0
Magnesium	1,63	21,9	2,8	3,24	20,3	3,7

Tabel 7. De totale spreiding in procenten en de verhouding van de bijdrage van de monsterfout en de analysefout tot de totale spreiding bij twee veel voorkomende waarden van elke bepaling.

Globaal kan worden gezegd dat de totale fout bij het grondonderzoek ligt tussen 10 en 25%. Als zodanig wijken de resultaten niet sterk af van de nauwkeurigheid gevonden voor het 1 : 5 gewichtsextract (zie SONNEVELD, 1976). De bijdrage van de monsterfout tot de totale fout is globaal 3 à 4 maal zo groot als de analysefout. Ook dit is goed in overeenstemming met de resultaten van voorgaand onderzoek.

### Conclusies

De totale fout bij het chemisch grondonderzoek met behulp van het 1:2 volume-extract ligt globaal tussen 10 en 25%. De grootste bijdrage aan deze fout wordt geleverd door de monsternamen. Deze gegevens zijn redelijk goed in overeenstemming met de resultaten verkregen bij het grondonderzoek met behulp van het 1 : 5 gewichtsextract.

De uitkomst van de fosfaatbepaling werd duidelijk beïnvloed door de monsternemer. De oorzaak hiervan zal nog nader moeten worden vastgesteld.

## Literatuur

ENDE, J. VAN DEN & J.P.C. KNOPPERT, 1959

Grondonderzoek ten behoeve van het bijmesten.

Groenten en Fruit, 14, 769.

SONNEVELD, C., 1976

De monsterfout en de analysefout van het chemisch grond-  
onderzoek.

Intern rapport Proefstation Naaldwijk.

SONNEVELD, C., 1966.

De monsterfout en de analysefout van het chemisch grond-  
onderzoek.

Intern rapport Proefstation Naaldwijk.

## Bijlage 1 A

## RESULTATEN.

## E.C.

M	n	n <sub>v</sub>	s <sub>t</sub>	s <sub>a</sub>	s <sub>m</sub>
0,783	19	1	0,094	0,065	0,069
1,058	20	0	0,139	0,053	0,134
1,141	21	0	0,174	0,058	0,169
1,261	21	0	0,207	0,069	0,201
1,420	20	0	0,147	0,084	0,134
1,605	19	0	0,209	0,082	0,201
1,717	21	0	0,213	0,079	0,205
1,840	19	1	0,115	0,093	0,095
2,014	20	0	0,247	0,084	0,240
2,494	17	1	0,362	0,144	0,347

## Chloor

1,34	20	0	0,219	0,113	0,204
1,86	20	0	0,234	0,165	0,203
2,20	20	0	0,253	0,160	0,226
2,50	20	0	0,282	0,183	0,251
2,76	18	3	0,383	0,213	0,353
3,03	21	0	0,498	0,258	0,463
3,43	21	0	0,517	0,197	0,498
3,82	18	0	0,622	0,209	0,604
4,35	20	0	0,600	0,270	0,526
5,75	19	1	0,621	0,292	0,586

## RESULTATEN

M	n	n <sub>v</sub>	s <sub>t</sub>	s <sub>a</sub>	s <sub>m</sub>
Stikstof					
0,69	20	0	0,203	0,104	0,189
1,46	20	0	0,458	0,165	0,443
1,89	20	0	0,388	0,174	0,368
2,35	21	0	0,668	0,252	0,643
2,84	20	0	0,582	0,237	0,557
3,43	19	0	0,563	0,274	0,529
3,94	20	0	0,919	0,299	0,894
4,65	20	0	1,089	0,349	1,061
5,35	21	0	1,231	0,370	1,203
6,75	18	1	1,631	0,350	1,612
Fosfaat					
1,85	20	0	0,673	0,270	0,645
3,12	24	0	1,178	0,312	1,157
3,75	20	0	0,744	0,348	0,702
4,20	22	0	0,726	0,357	0,680
4,78	21	0	1,140	0,383	1,107
5,50	22	0	1,164	0,402	1,129
6,22	18	0	1,444	0,480	1,404
6,84	18	0	1,395	0,496	1,350
7,93	17	0	1,862	0,360	1,845
10,22	17	1	2,405	0,702	2,353



## RESULTATEN

M	n	n <sub>v</sub>	s <sub>t</sub>	s <sub>a</sub>	s <sub>m</sub>
Kali					
0,49	19	0	0,054	0,061	0
0,80	20	0	0,164	0,095	0,150
1,05	20	0	0,237	0,095	0,227
1,28	20	0	0,298	0,134	0,282
1,48	21	0	0,175	0,163	0,132
1,64	19	1	0,264	0,111	0,252
1,82	20	0	0,254	0,115	0,241
2,02	20	0	0,316	0,156	0,297
2,34	20	0	0,428	0,297	0,373
3,22	20	0	0,598	0,177	0,584
Magnesium					
0,97	18	1	0,290	0,160	0,267
1,37	20	0	0,272	0,153	0,250
1,60	19	0	0,346	0,187	0,320
1,84	20	0	0,415	0,174	0,397
2,09	19	0	0,396	0,227	0,362
2,37	20	0	0,346	0,239	0,302
2,63	20	0	0,592	0,193	0,577
3,11	23	0	0,689	0,252	0,666
3,26	20	0	0,834	0,210	0,821
4,57	20	0	0,836	0,324	0,804