

Project 71 313 01

Projectleider: A.H. Roos

Rapport 98.008

februari 1998

**RESULTATEN RINGTEST 1997 ZWARE METALEN EN ARSEEN IN GROND EN
COMPOST IN HET KADER VAN DE REGELING "BEMONSTERING EN ANALYSE
OVERIGE ORGANISCHE MESTSTOFFEN" (BOOM).**

A.van Polanen, J.J. van Oostrom en A.H. Roos

Afdeling: Kwaliteitsbewaking

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 0317-475400

Telefax 0317-417717

Copyright 1998, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwproducten (RIKILT-DLO)
Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur

programmameiders (3x)

projectleider

auteurs

ing. J.J.M. Driessen

in- en externe communicatie (2x)

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek (ir. K.J.van Ast)

Directie Wetenschap en Kennisoverdracht (prof. dr. L. van Vloten-Doting)

Directie Milieu, Kwaliteit en Gezondheid (drs. P.H. Draaisma)

Directie Landbouw (T. Kampstra, ir. A.J.M. van Leeuwen)

Directie Juridische Zaken (J. Oudshoorn)

Werkgroep BOOM

NNI Werkgroep anorganische parameters

Intron, Sittard (U. Hofstra)

Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek, Oosterbeek (drs. A. Eijgenraam)

Centraal Bodemkundig Bureau Deventer-Breda B.V., Breda (H. van der Vleuten)

DLO-Staringcentrum, Wageningen (P. Bakkers)

SGS EcoCare B.V., 's-Gravenpolder (G.J.M. de Clerq)

Pro Analyse B.V., Barneveld (I. van Herpen)

Griffith milieu analyse, Rhooon (R.J. Pullen)

Pro Analyse Lelystad, Lelystad (I. van Herpen)

Milieulaboratorium de Punt, Glimmen (A. Los)

Alcontrol Heinrici, Hoogvliet (A. Hoogendoorn)

IWACO B.V., Rotterdam (E. Korver)

BCO Centrum voor Onderzoek B.V., Breda (E.M.D.T. Egberts)

CONEX B.V., EDE (F. Schonewille)

Grond, Gewas- en Milieulaboratorium "Zeeuws-Vlaanderen", Graauw (J. Heijens)

Laboratorium Waterschap Friesland, Leeuwarden (R. Herweyer)

Tauw Milieu B.V., Deventer (H. Roebersen)

Biochem Laboratorium B.V., Zoetermeer (J.W. Hutter)

Fugro Milieu laboratorium B.V., Maastricht (J.W.C.M. Lejeune)

C.C.L., Veghel (L. Verhoeven)

Envirolab Environmental Laboratories B.V., Moerdijk (R.J.B.M. Ubbink)

Hoogheemraadschap van Uitwaterende sluizen (R. Zander)

IKC Landbouw

Landbouwuniversiteit Wageningen (dr. V.J.G. Houba)

ABSTRACT

Resultaten ringtest 1997 zware metalen en arseen in grond en compost in het kader van de Regeling "Bemonstering en analyse overige organische meststoffen" (BOOM).

Results of an interlaboratory study in 1997 of heavy metals and arsenic in soil and compost according to Dutch regulation BOOM (in Dutch).

Report 98.008

February 1998

A.van Polanen, J.J. van Oostrom and A.H. Roos

DLO-State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)
P.O. Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands

6 tables, 4 annexes, 27 references

In The Netherlands a great quantity of organic substances are liberated by purification processes. These substances can be partially re-used as organic fertilizers on the condition that this does not lead to contamination of the environment. In the so called Dutch regulation "Besluit kwaliteit en gebruik Overige Organische Meststoffen" (BOOM) sewage sludge, soil and compost are considered as organic fertilizers. Maximum residue limits for the heavy metals and arsenic in these materials are given. In "BOOM", normalised methods (NEN) are prescribed for the determination of the heavy metals Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn and As.

A great number of laboratories do not meet all requirements of BOOM. Therefore RIKILT-DLO organized an interlaboratory study in soil and compost for the heavy metals and arsenic mentioned in the regulation "BOOM". RIKILT-DLO made a comparison of the destruction methods NEN 6465 (reflux) and NVN 5750 (magnetron) in soil and compost. RIKILT-DLO made also a comparison of the Flame-AAS data (methods according to the regulation BOOM) and ICP-AES (most used) data obtained in the study. In the test the laboratories were allowed to use their routine method.

The results of the experiments of both destruction methods used for compost and soil show no significant differences.

The means of the heavy metals content of the study shows a good similarity between the data obtained by The Department of Soil Science and Plant Nutrition of the Wageningen Agricultural University in there SETOC and MARSEP programs. The results of the AAS and ICP-AES data were similar, with exception of lead and zinc. With ICP 10% lower values were found.

Keywords: RIKILT-DLO, heavy metals, compost, soil, interlaboratory study.

INHOUD	<u>blz</u>
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 MATERIAAL EN METHODEN	8
2.1 Monstermateriaal	8
2.2 Analysemethoden	8
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	9
3.1 Vergelijking ontsluitingsmethoden	9
3.1.1 Resultaten vergelijking ontsluiting grond volgens NEN 6465 resp. NVN 5770	9
3.1.2 Resultaten vergelijking ontsluiting compost volgens NEN 6465 resp. NVN 5770	10
3.1.3 Resultaten kwaliteitscontrole	11
3.2 Resultaten ringtest zware metalen (BOOM)	12
3.2.1 Opzet van de ringtest	12
3.2.2 Resultaten en conclusies ringtest zware metalen (BOOM).	12
3.2.2.1 Resultaten en conclusies ringtest arseen in grond en compost	13
3.2.2.2 Resultaten en conclusies ringtest cadmium in grond en compost	14
3.2.2.3 Resultaten en conclusies ringtest chroom in grond en compost	15
3.2.2.4 Resultaten en conclusies ringtest koper in grond en compost	15
3.2.2.5 Resultaten en conclusies ringtest lood in grond en compost	16
3.2.2.6 Resultaten en conclusies ringtest nikkel in grond en compost	17
3.2.2.7 Resultaten en conclusies ringtest zink in grond en compost	18
3.2.2.8 Resultaten en conclusies ringtest kwik in grond en compost	18
4 CONCLUSIE	19
5 LITERATUUR	20
BIJLAGEN	
A. Resultaten ringtest zware metalen en arseen voor BOOM-laboratoria in grond, uitgedrukt in mg/kg droge stof.	
B. Resultaten ringtest zware metalen en arseen voor BOOM-laboratoria in compost, uitgedrukt in mg/kg droge stof.	
C. Resultaten statistische vergelijking ICP-AES en Vlam-AAS data van zware metalen en arseen in grond.	
D. Resultaten statistische vergelijking ICP-AES en Vlam-AAS data van zware metalen en arseen in compost.	

SAMENVATTING

In Nederland komt bij diverse (zuiverings)processen jaarlijks een grote hoeveelheid organische stof vrij die geheel of gedeeltelijk geschikt is om te worden gebruikt als meststof. In het *Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen* (BOOM) worden zuiveringsslib, compost en zwarte grond als overige organische meststoffen aangemerkt. Deze meststoffen bevatten naast nutriënten en organische stof ook zware metalen en arseen. In het kader van de regeling BOOM worden normen en methoden van onderzoek voorgeschreven. Het voornaamste doel van de regeling is de belasting van de bodem met zware metalen en arseen afkomstig van deze meststoffen te verminderen.

Het RIKILT-DLO fungeert als Rijkstoezichthouder. Bij een evaluatie van de naleving van het BOOM besluit, uitgevoerd door de Rijkstoezichthouder bij de geregistreerde laboratoria, bleek dat het merendeel niet voldoet aan de gestelde eisen. Om het een en ander te verbeteren zijn de volgende acties ondernomen:

Laboratoria zijn m.b.t. de omvang van de accreditatie door de Raad voor Accreditatie op tekortkomingen gewezen.

Het RIKILT-DLO heeft als Rijkstoezichthouder een ringtest georganiseerd om de performance van de analyseresultaten verkregen met de door de laboratoria toegepaste methode te toetsen.

Het RIKILT-DLO heeft de ontsluitingsmethoden volgens de voorgeschreven methode NEN 6465 en de in de praktijk meestal gebruikte magnetron ontsluiting NVN 5770 onderzocht. De metingen zijn uitgevoerd met behulp van vlam-AAS (FAAS), Flow Injection Mercury System (FIMS), Hydride-generatie techniek en Grafietoven-AAS (ETAAS).

Het RIKILT-DLO heeft met behulp van de resultaten van de ringtest onderzocht of tussen de twee meetmethoden vlam-AAS (voorgeschreven NEN-methoden) en de ICP-AES (meest toegepaste methode) significante verschillen worden gevonden. De ringtest en de vergelijking van de ontsluitingsmethoden zijn uitgevoerd met behulp van een monster grond en compost en gemeten volgens de in de regeling voorgeschreven meetmethoden. In het kader van de ringtest is ieder laboratorium vrijgelaten om de analysemethoden te gebruiken welke voor het desbetreffende laboratorium gebruikelijk is.

Uit de vergelijking volgt dat er tussen de twee ontsluitingsmethoden geen systematische verschillen gevonden zijn. De gemiddelden gevonden bij de ringtest komen overeen met de consensuswaarden, met uitzondering van het kwikgehalte bij compost. Er zijn geen systematische verschillen aangetoond tussen de twee meetmethoden, met uitzondering van het lood- en zinkgehalte bij grond en compost. De $VC(r)$ en de $VC(R_i)$ voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in het concept accreditatie programma wet bodembescherming genoemde variatiecoëfficiënten. Bij het onderzoek van het kwikgehalte in compost blijkt dat de $VC(r)$ hoger ligt dan het genoemde criterium.

1 INLEIDING

In Nederland wordt jaarlijks een grote hoeveelheid organische stoffen geproduceerd die geheel of gedeeltelijk geschikt zijn om te worden hergebruikt als meststof. Dit zijn bijvoorbeeld dierlijke mest, vloeibaar en steekvast zuiveringsslib, compost en zwarte grond. Deze stoffen komen bij diverse processen vrij (landbouw, industrie of huishouden).

In het *Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen* (1) worden als overige organische meststoffen aangemerkt, zuiveringsslib, compost en zwarte grond. De genoemde meststoffen kunnen naast nutriënten en organische stof ook zware metalen en arseen bevatten. In het kader van deze regeling worden in genoemd besluit normen en methoden van onderzoek voorgeschreven. De laboratoria moeten de analyses uitvoeren volgens in de Regeling vastgestelde methoden. Het voornaamste doel van de regeling is de belasting van de bodem met zware metalen en arseen afkomstig van deze meststoffen te verminderen.

Conform de regeling *Bemonstering en analyse overige organische meststoffen* (2) fungeert het RIKILT-DLO als Rijkstoezichthouder en moeten de laboratoria waar analyses op overige organische meststoffen worden uitgevoerd erkend zijn door de Raad voor Accreditatie. Tevens dienen de onderzoekslaboratoria zich te laten registreren bij de Rijkstoezichthouder. Bij een evaluatie van de stand van zaken uitgevoerd door de Rijkstoezichthouder bij de geregistreerde laboratoria bleek, dat het merendeel niet voldoet aan de gestelde eisen in de Regeling (1,2) namelijk:

- de bij de laboratoria aanwezige accreditatie slechts geldt voor een deel van de verrichtingen,
- de analysemethoden niet conform (geheel of gedeeltelijk) de regeling worden toegepast,
- de resultaten niet toegezonden worden aan de Rijkstoezichthouder.

Om het een en ander te verbeteren zijn de volgende acties ondernomen:

- laboratoria zijn m.b.t. de omvang van de accreditatie door de Raad voor Accreditatie op tekortkomingen geweest.
- het RIKILT-DLO als Rijkstoezichthouder organiseert jaarlijks een ringtest om de performance van de analyseresultaten verkregen met de door de laboratoria toegepaste methoden te toetsen.
- het RIKILT-DLO onderzocht met behulp van de monsters van de ringtest de ontsluitingsmethoden volgens de voorgeschreven methode NEN 6465 (3) en de in de praktijk meestal gebruikte magnetron ontsluiting NVN 5770 (4), de metingen zijn uitgevoerd met behulp van vlam-AAS (FAAS), Flow Injection Mercury System (FIMS), Hydride-generatie techniek en Grafietoven-AAS (ETAAS).
- het RIKILT-DLO onderzocht met behulp van de resultaten van de ringtest of tussen de twee meetmethoden vlam-AAS (voorgeschreven NEN-methode) en de ICP-AES (meest toegepaste methode) significante verschillen worden gevonden.

2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Monstermateriaal

De ringtest is uitgevoerd met behulp van twee monsters. Zowel voor grond als compost is gebruik gemaakt van de via Landbouw Universiteit Wageningen verkregen monsters. Het betreft een monster grond, sample 1 gecodeerd SETOC 723,1996 en een compost monster, sample 2 gecodeerd MARSEP 211, 1995. De monsters zijn gehomogeniseerd, verpakt en geëtiketteerd door de Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding van de Landbouw Universiteit Wageningen. Ten behoeve van de vergelijking van de ontsluitingsmethoden is eveneens gebruik gemaakt van bovengenoemde monsters.

2.2 Analysemethoden

In de regeling *Bemonstering en analyse overige organische meststoffen* (2) wordt als destructiemethode voorgeschreven NEN 6465 (3). Voor kwik wordt in het geval van grond NEN 6439 (5) toegepast en voor compost NEN 5764 (6). In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de voorgeschreven analysemethoden voor grond en compost.

Tabel 1. Overzicht van de in de "BOOM regeling" voorgeschreven methoden voor grond en compost.

Element	Methode grond	Methode compost	Techniek
Arseen	NVN 6432 (7)	NEN 5760 (15)	Hydride generatie
Cadmium	NEN 6452 (8)	NEN 5762 (16)	Vlam-AAS Cd > 2,5 mg/kg ds
Cadmium	RSV nr A0705(9)	NEN 6458 (17)	Grafietoven-AAS Cd < 2,5 mg/kg ds
Chroom	NEN 6448 (10)	NEN 5767 (18)	Vlam-AAS : als Cr-gehalte > 15 % afwijkt grenswaarde
Chroom	-	NEN 5763 (19)	Vlam-AAS : als Cr-gehalte < 15 % afwijkt grenswaarde
Koper	NEN 6451 (11)	NEN 5758 (20)	Vlam-AAS
Kwik	NEN 6439 (5)	NEN 5764 (6)	Koudedamp-AAS
Nikkel	NEN 6456 (12)	NEN 5765 (21)	Vlam-AAS
Lood	NEN 6453 (13)	NEN 5761 (22)	Vlam-AAS
Zink	NEN 6443 (14)	NEN 5759 (23)	Vlam-AAS

In het kader van de ringtest is ieder laboratorium vrijgelaten om de analysemethoden te gebruiken welke voor het desbetreffende laboratorium gebruikelijk is . Bij de vergelijking tussen de ontsluitingsmethoden is de magnetron ontsluiting volgens NVN 5770 (4) en de voorgeschreven methode

NEN 6465 (3) vergeleken. Bij de magnetron ontsluiting is 0.5 gram ingewogen terwijl bij de ontsluiting volgens NEN 6465 (3) 2 gram is ingewogen. De metingen zijn verricht volgens de voorgescreven methoden. De ontsluiting volgens NEN 6465 (3) is in achtvoud en de ontsluiting volgens NVN 5770 (4) in viervoud uitgevoerd.

De statistische verwerking is uitgevoerd met behulp van ISO 5725.

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Ontsluitingsmethoden

3.1.1 Resultaten vergelijking ontsluiting grond volgens NEN 6465 respectievelijk NVN 5770.

In tabel 2 worden de resultaten voor de zware metalen en arseen bij de ontsluiting van grond volgens NEN 6465 en NVN 5770 vermeld. De metingen zijn, met uitzondering van de elementen kwik en arseen, verricht met behulp van de Vlam-AAS (FAAS), kwik is gemeten met behulp van de FIMS (koudedamp AAS) en arseen met zowel Grafietoven-AAS, Hydride-generatie techniek als Vlam-AAS. De rede voor meting met grafietoven-techniek bij de ontsluiting met behulp van NVN 5770 is een gevolg van de lagere inweeg. Tijdens de metingen van kwik is gebleken dat ontsluiting met koningswater volgens NEN 6465 en NVN 5770 veel te hoge waarden oplevert in vergelijking met de waarden verkregen in de SETOC ringtest (24). Koningswater heeft een verlagend effect (onderdrukkend) op de absorptie, de grootte van dit effect hangt af van de zuurconcentratie. Bij de ontsluiting wordt door het monster materiaal zuur verbruikt daardoor is de concentratie van het zuur in de standaarden en monsters niet gelijk. De standaarden worden maximaal onderdrukt en de monsters voor een gedeelte. Hierdoor worden te hoge gehalten gemeten in de monsters. Dit onderdrukkend effect is te elimineren door zowel het grondmonster als de standaarden 10 maal met water te verdunnen.

Uit de vergelijking volgt dat er tussen de twee ontsluitingsmethoden bij het grondmonster geen systematische verschillen aantoonbaar zijn. De grotere standaarddeviatie bij de magnetron ontsluiting (NVN 5770) is waarschijnlijk toe te schrijven aan de lagere inweeg en het geringer aantal metingen. Voor een aantal metalen liggen de niveaus op het gehalte van de aantoonbaarheids-grens. Een algemeen gehanteerd uitgangspunt is dat de analysemethode 1/10 van de norm moet kunnen meten. Voor arseen met behulp van de hydride-generatie techniek is geen standaarddeviatie berekend. Het monster is bij deze methode in duplo geanalyseerd. Om de hogere standaarddeviatie bij de magnetronontsluiting te verbeteren zou de inweeg met een factor 2 verhoogd kunnen worden. De gevonden gehalten komen goed overeen met in tabel 2 vermelde consensuswaarden vastgesteld in het MARSEP programma (24).

Tabel 2. Resultaten van de vergelijking tussen de ontsluiting met koningswater volgens NEN 6465 en NVN 5770 in grond.

Element	gemiddelde NEN 6465	gemiddelde NVN 5770	Std NEN 6465	Std NVN 5770	Consensus waarde	Methode
mg/kg ds						
Arseen	16.3	*	*	*	15.9	Hydride Generatie
Arseen	15.0	*	0.39	*	15.9	Vlam-AAS
Arseen	*	17.2	*	2.85	15.9	Grafietoven-AAS
Cadmium	13.9	13.7	0.42	0.76	13.6	Vlam-AAS
Chroom	74.0	66.7	1.1	2.1	83.8	Vlam-AAS
Koper	106	107	1.3	2.8	102	Vlam-AAS
Kwik	1.80	1.72	0.07	0.034	1.82	Koudedamp (FIMS)
Nikkel	37.4	37.9	0.45	0.90	35.3	Vlam-AAS
Lood	233	218	1.7	11.4	210	Vlam-AAS
Zink	1073	1031	26	21	1129	Vlam-AAS

3.1.2 Resultaten vergelijking ontsluiting compost volgens NEN 6465 respectievelijk NVN 5770.

In tabel 3 worden de resultaten van de zware metalen en arseen bij de ontsluiting van compost volgens NEN 6465 en NVN 5770 vermeld. De metingen zijn met uitzondering van de elementen kwik en arseen verricht met behulp van de Vlam-AAS (FAAS). Kwik is gemeten met behulp van de FIMS en arseen met zowel Grafietoven-AAS, Hydride-generatie techniek en Vlam-AAS. De rede voor meting met grafietoven techniek bij de ontsluiting met behulp van NVN 5770 is een gevolg van de lagere inweeg.

Tijdens de metingen blijkt dat de ontsluiting met koningswater volgens NEN 6465 en NVN 5770 veel te hoge waarden opleverde (consensuswaarde). Koningswater heeft een verlagend effect op de absorptie, de grootte van dit effect hangt af van de zuurconcentratie. Bij de ontsluiting wordt door het monstermateriaal zuur verbruikt daardoor is de concentratie van het zuur in de standaarden en monsters niet gelijk. De standaarden worden maximaal onderdrukt en de monsters voor een gedeelte. Hierdoor worden te hoge gehalten gemeten in de monsters. Om dit onderdrukkend effect te verwijderen is het compostmonster gezien het lage kwikgehalte gemeten met de standaardadditie methode. Het cadmium- en arseengehalte ontsloten volgens NEN 6465 is met behulp van de vlam-AAS gemeten (voorzien van high sense nebulizer). Het gehalte aan cadmium en arseen volgens NVN 5770 is bepaald met behulp van de grafietoven-techniek (lage inweeg). Hierbij is tevens standaardadditie toegepast. Uit de vergelijking volgt dat er tussen de twee ontsluitingsmethoden bij het compostmonster geen systematische verschillen aantoonbaar zijn.

De grotere standaarddeviatie bij de magnetron ontsluiting is waarschijnlijk toe te schrijven aan de lagere inweeg en het geringer aantal metingen. Voor arseen met behulp van de hydride-generatie techniek is geen standaarddeviatie berekend. Het monster is bij deze methode in duplo geanalyseerd. Om de hogere standaarddeviatie bij de magnetronontsluiting te verbeteren zou de inweeg met een factor 2 verhoogd kunnen worden. De gevonden gehalten komen goed overeen met in tabel 3 vermelde consensuswaarden vastgesteld in het SETOC programma (25).

Tabel 3. Resultaten van de vergelijking tussen de ontsluiting met koningswater volgens NEN 6465 en NVN 5770 in compost.

Element	gemiddelde NEN 6465	gemiddelde NVN 5770	std NEN 6465	std NVN 5770	Consensus waarde	Methode
mg/kg ds						
Arseen	5.60	*	*	*	4.49	Hydride Generatie
Arseen	5.05	*	0.13	*	4.49	Vlam-AAS
Arseen	*	5.48	*	0.39	4.49	Grafietoven-AAS
Cadmium	0.46	*	0.10	*	0.52	Vlam-AAS
Cadmium	*	0.61	*	0.065	0.52	Grafietoven-AAS
Chroom	30.5	34.0	1.7	3.3	29.4	Vlam-AAS
Koper	59.1	57.8	1.7	1.4	56.3	Vlam-AAS
Kwik	0.10	0.088			0.09	Koudedamp (FIMS)
Nikkel	20.4	19.3	0.50	0.93	20.1	Vlam-AAS
Lood	45.9	40.8	2.5	2.8	47.2	Vlam-AAS
Zink	165	149	2.2	6.8	167	Vlam-AAS

3.1.3 Resultaten kwaliteitscontrole

In het kader van de kwaliteitscontrole is tijdens het onderzoek een blancobepaling en een gecertificeerd referentiemateriaal (26) meegenomen. Het betrof hier CRM 143R, sewage sludge amended soil. Het referentie materiaal is geanalyseerd conform de BOOM regeling (2). Het gehalte aan arseen in BCR 143R is niet vermeld. In tabel 4 en 5 worden respectievelijk de resultaten van de kwaliteitscontrole en de gecertificeerde gehalten vermeld. De gemeten gehalten stemmen in het algemeen goed overeen met het gecertificeerde gehalte.

Tabel 4. Resultaten Kwaliteitscontrole, in mg/kg drogestof.

Referentie monster BCR 143R	Gemeten gehalten in mg/kg drogestof							
	Arseen	Cadmium	Chroom	Koper	Kwik	Nikkel	Lood	Zink
	10.6	70.6	479.4	126.6	1.21	293.4	170.4	998

Tabel 5. Gecertificeerde metaalgehalten in mg/kg drogestof.

Referentie monster BCR 143R	Gecertificeerde gehalten in mg/kg drogestof							
	Arseen*	Cadmium	Chroom	Koper	Kwik	Nikkel	Lood	Zink
	*	72.0	426	130.6	1.10	299	174	1063

* niet gecertificeerd

3.2 Resultaten ringtest zware metalen (BOOM).

3.2.1 Opzet van de ringtest

Het ringonderzoek bestond uit de bepaling van de metaalgehalten en arseen die in de besluiten (1,2) worden genoemd. De deelnemende laboratoria zijn vrijgelaten in het gebruik van de analyse-methode. Aan de ringtest is door 22 deelnemers geparticipeerd. De ringtest is uitgevoerd met behulp van twee monsters. De monsters zijn in duplo geanalyseerd. Het betreft een monster grond, sample 1 (SETOC 723,1996) en een monster compost, sample 2 (Marsep 211, 1995). Bij de rapportage van de gevonden gehalten is tevens vermeld van welke ontsluitings- en meettechniek gebruik gemaakt is. De gehalten van de monsters zijn uitgedrukt in mg/kg drogestof. De statistische verwerking is met behulp van ISO 5725 uitgevoerd.

3.2.2 Resultaten en conclusies ringtest zware metalen (BOOM).

In bijlage A en B worden de resultaten gegeven van de ringtest. De bijlagen C en D geven een uitsplitsing naar Vlam-AAS en ICP-AES. Hierin is bekeken of er significante verschillen aanwezig zijn tussen beide meetmethoden.

In het concept Accreditatieprogramma "Wet Bodembescherming" wordt voor de zware metalen en arseen de variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid ($VC(r)$) en de variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid ($VC(R)$) vermeld. In tabel 6 worden deze weergegeven. De variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid kan indien onvoldoende informatie beschikbaar is op basis van duplobepalingen, geschat worden met de empirische formule (volgens Kragten), namelijk de variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid ($VC(R_i)$) is 1.6 maal de variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid (27).

Tabel 6 Variatiecoëfficiënten van de herhaalbaarheid (VC(r)) en de variatiecoëfficiënten van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid (VC(R)) volgens het concept Accreditatieprogramma “Wet Bodembescherming”.

Element	VC(r) (%)	VC(R) (%)
Zn	< 6	< 11
Pb	< 7	< 11
Cd	< 6	< 11
Ni	< 6	< 11
As	< 6	< 11
Cr	< 6	< 11
Cu	< 6	< 11
Hg	< 8	< 16

3.2.2.1 Resultaten en conclusies ringtest arseen in grond en compost.

Voor grond is een gemiddeld arseengehalte gemeten van 15.7 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 4.1 % VC(r) en 6.6 % VC (R_i). Laboratorium 21 is bij de “single grubbstest” als outlier verwijderd en laboratorium 7 is bij de vergelijking niet betrokken, i.v.m de mededeling “kleiner dan”. Het gemiddelde van 15.7 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 15.9 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en hydride-generatie techniek/vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 15.6 mg/kg ds en 15.3 mg/kg ds. Bij de ICP-AES meting is laboratorium 21 als “single grubbstest-outlier” verwijderd, bij de hydride-generatie techniek/vlam-AAS is laboratorium 2 als “single grubbstest-outlier” verwijderd. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 4.6 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 7.3 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de hydride-generatie techniek/vlam-AAS meetmethode bedraagt 6.3 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 10.1 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met hydride-generatie techniek/vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen .

Voor compost is een gemiddeld arseengehalte gemeten van 4.87 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 5.6 % VC(r) en 9.0 % VC (R_i). De laboratoria 3, 7 en 12 zijn bij de vergelijking niet betrokken, i.v.m de mededeling “kleiner dan”. De laboratoria zullen de metingen met een grotere gevoeligheid moeten gaan uitvoeren. Het gemiddelde van 4.9 mg/kg ds

komt overeen met de consensuswaarde van 4.5 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en hydride-generatie techniek/vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 5.3 mg/kg ds en 4.5 mg/kg ds. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 3.1 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 4.9 % VC(R_i).

De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de hydride-generatie techniek/vlam-AAS meetmethode bedraagt 7.8 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 12.5 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met hydride-generatie techniek/vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten, met uitzondering van de VC(R_i) van hydride-generatie techniek/vlam-AAS. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen.

3.2.2.2 Resultaten en conclusies ringtest cadmium in grond en compost.

Voor grond is een gemiddeld cadmiumgehalte gemeten van 13.0 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 4.6 % VC(r) en 7.4 % VC (R_i). Het gemiddelde van 13.0 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 13.6 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 12.6 mg/kg ds en 13.5 mg/kg ds. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 3.5 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 5.6 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor vlam-AAS meetmethode bedraagt 5.4 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 8.6 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met de vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen .

Voor compost is een gemiddeld cadmiumgehalte gemeten van 0.53 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 17.8 % VC(r) en 28.5 % VC (R_i). De laboratoria 15 en 21 zijn als "double grubbstest-outliers" niet bij de vergelijking betrokken. Het gemiddelde van 0.53 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 0.52 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 0.50 mg/kg ds en 0.53 mg/kg ds op. Bij de ICP-AES meting is laboratorium 21 als "single grubbstest-outlier" verwijderd. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 15.9 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 25.4 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de vlam-AAS meetmethode bedraagt 19.7 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 31.5 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen niet aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatie-

coëfficiënten. De hoge variatiecoëfficiënten worden onder ander veroorzaakt door het lage cadmiumgehalte, de meting vindt plaats op het niveau van de aantoonbaarheidsgrens. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen.

3.2.2.3 Resultaten en conclusies ringtest chroom in grond en compost.

Voor grond is een gemiddeld chroomgehalte gemeten van 82.0 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 2.5 % VC(r) en 4.0 % VC(R_i). Het gemiddelde van 82.0 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 83.8 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 78.3 mg/kg ds en 87.4 mg/kg ds. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 2.2 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 3.5 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor vlam-AAS meetmethode bedraagt 2.9 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 4.6 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met de vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen.

Voor compost is een gemiddeld chroomgehalte gemeten van 30.9 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 4.3 % VC(r) en 6.9 % VC (R_i). Het gemiddelde van 30.9 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 29.4 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 29.5 mg/kg ds en 32.8 mg/kg ds op. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 4.2 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 6.7 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de vlam-AAS meetmethode bedraagt 4.5 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 7.2 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen.

3.2.2.4 Resultaten en conclusies ringtest koper in grond en compost.

Voor grond is een gemiddeld kopergehalte gemeten van 101 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 3.0 % VC(r) en 4.8 % VC (R_i). Het gemiddelde van 101 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 102 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 99 mg/kg ds en 104 mg/kg ds. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 3.4 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid

5.4 % $VC(R_i)$. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor vlam-AAS meetmethode bedraagt 2.5 % $VC(r)$ en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 4.0 % $VC(R_i)$. Zowel de metingen met de ICP-AES als met de vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De $VC(r)$ en de $VC(R_i)$ voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen .

Voor compost is een gemiddeld kopergehalte gemeten van 59.2 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 4.8 % $VC(r)$ en 7.7 % $VC(R_i)$. Laboratorium 9 is als "cochran-outlier" niet bij de vergelijking betrokken. Het gemiddelde van 59.2 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 56.3 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 57.5 mg/kg ds en 61.5 mg/kg ds op. Bij de ICP-AES meting is laboratorium 9 als "cochran-outlier" verwijderd. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 5.6 % $VC(r)$ en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 9.0 % $VC(R_i)$. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de vlam-AAS meetmethode bedraagt 3.5 % $VC(r)$ en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 5.6 % $VC(R_i)$. Zowel de metingen met de ICP-AES als met vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De $VC(r)$ en de $VC(R_i)$ voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen.

3.2.2.5 Resultaten en conclusies ringtest lood in grond en compost.

Voor grond is een gemiddeld loodgehalte gemeten van 198 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 2.8 % $VC(r)$ en 4.5 % $VC(R_i)$. Het gemiddelde van 198 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 210 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 189 mg/kg ds en 210 mg/kg ds. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 3.3 % $VC(r)$ en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 5.3 % $VC(R_i)$. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor vlam-AAS meetmethode bedraagt 2.2 % $VC(r)$ en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 3.5 % $VC(R_i)$. De metingen met de ICP-AES geven lagere loodgehalten dan de consensuswaarde. De vlam-AAS metingen liggen op een vergelijkbaar niveau. De $VC(r)$ en de $VC(R_i)$ voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen **systematische** verschillen .

Voor compost is een gemiddeld loodgehalte gemeten van 44.4 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 5.7 % $VC(r)$ en 9.1 % $VC(R_i)$. Laboratorium 21 is als "single grubbs-outlier" niet bij de vergelijking betrokken. Het gemiddelde van 44.4 mg/kg ds komt

overeen met de consensuswaarde van 47.2 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 41.4 mg/kg ds en 48.4 mg/kg ds op. Bij de ICP-AES meting is laboratorium 21 als "single grubbs-outlier" verwijderd. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 7.5 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 12.0 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de vlam-AAS meetmethode bedraagt 2.9 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 4.6 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen, met uitzondering van compost ICP-AES, aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen **systematische** verschillen.

3.2.2.6 Resultaten en conclusies ringtest nikkel in grond en compost.

Voor grond is een gemiddeld nikkelgehalte gemeten van 33.8 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 2.8 % VC(r) en 4.5 % VC (R_i). Laboratorium 17 is als "cochran-outlier" niet bij de vergelijking betrokken. Het gemiddelde van 33.8 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 35.3 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 33.5 mg/kg ds en 36.5 mg/kg ds. Bij de vlam-AAS meting is laboratorium 15 als "single grubbstest-outlier" verwijderd. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 2.6 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 4.2 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor vlam-AAS meetmethode bedraagt 4.9 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 7.8 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met de vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen .

Voor compost is een gemiddeld nikkelgehalte gemeten van 19.3 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 4.2 % VC(r) en 6.7 % VC (R_i). Het gemiddelde van 19.3 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 20.1 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 19.0 mg/kg ds en 19.9 mg/kg ds op. Bij de vlam-meting zijn de laboratoria 6 en 15 als "double grubbstest-outliers" verwijderd. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 3.4 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 5.4 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de vlam-AAS meetmethode bedraagt 5.5 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 8.8 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen geen systematische verschillen.

3.2.2.7 Resultaten en conclusies ringtest zink in grond en compost.

Voor grond is een gemiddeld zinkgehalte gemeten van 1066 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 2.1 % VC(r) en 3.4 % VC (R_i). Het gemiddelde van 1066 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 1129 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 1013 mg/kg ds en 1141 mg/kg ds. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 2.2 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 3.5 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor vlam-AAS meetmethode bedraagt 1.9 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 3.0 % VC(R_i). Zowel de metingen met de ICP-AES als met de vlam-AAS geven vergelijkbare gemiddelden die overeenkomen met de consensuswaarde. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen **systematische** verschillen .

Voor compost is een gemiddeld zinkgehalte gemeten van 161 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 2.1 % VC(r) en 3.4 % VC (R_i). De laboratoria 1 en 19 zijn als "cochran-outliers" niet bij de vergelijking betrokken. Het gemiddelde van 161 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 167 mg/kg ds. Splitsing van de data in de meetmethoden ICP-AES en vlam-AAS levert respectievelijk gemiddelde resultaten op van 154 mg/kg ds en 172 mg/kg ds op. Bij de ICP-AES meting is laboratorium 19 als "cochran-outlier" verwijderd. De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de ICP-AES meetmethode bedraagt 3.3 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 5.3 % VC(R_i). De variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid voor de vlam-AAS meetmethode bedraagt 2.1 % VC(r) en de variatiecoëfficiënt van de berekende binnen-laboratorium reproduceerbaarheid 3.4 % VC(R_i). De metingen met de ICP-AES liggen lager dan de consensuswaarde terwijl de vlam-metingen hoger lagen. De VC(r) en de VC(R_i) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. De twee methoden vertonen **systematische** verschillen.

3.2.2.8 Resultaten en conclusies ringtest kwik in grond en compost.

Voor grond is een gemiddeld kwikgehalte gemeten van 1.90 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 5.9 % VC(r) en 9.4 % VC (R_i). Het gemiddelde van 1.90 mg/kg ds komt overeen met de consensuswaarde van 1.82 mg/kg ds. De VC(r) en de VC(R_i) voldoen aan de criteria van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten. Laboratorium 21 heeft geen kwik resultaten gerapporteerd.

Voor compost is een gemiddeld kwikgehalte gemeten van 0.11 mg/kg ds, met een variatiecoëfficiënt van de herhaalbaarheid en een berekende variatiecoëfficiënt van de binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van respectievelijk 7.3 % VC(r) en 11.7 % VC (R). Het gemiddelde van 0.11 mg/kg ds ligt hoger dan de consensuswaarde van 0.09 mg/kg ds. De VC(r) ligt hoger dan het criterium van de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten terwijl de VC (R) overeenkomt met de in tabel 6 genoemde variatiecoëfficiënten.

Laboratorium 21 levert geen kwikgehalten. De laboratoria 3, 9, 13 en 20 zijn bij de vergelijking niet betrokken, i.v.m de mededeling "kleiner dan". De laboratoria zullen de metingen met een grotere gevoeligheid moeten gaan uitvoeren. De reden voor de hogere gehalten ligt waarschijnlijk in de onder 3.1.2 vermelde redenen. Bij de analyse van het grondmonster treedt dit effect niet op vanwege het hoge gehalte, waardoor verdund moet worden.

4 CONCLUSIE

Uit de vergelijking volgt dat er tussen de twee ontsluitingsmethoden, namelijk de voorgeschreven reflux methode volgens NEN 6465 en de meest toegepaste magnetronmethode volgens NVN 5770 geen systematische verschillen gemeten zijn. De gemiddelden gemeten bij de ringtest komen overeen met de consensuswaarden, vastgesteld in het MARSEP en SETOC programma van de Landbouw Universiteit Wageningen, met uitzondering van het kwikgehalte bij compost. Er zijn geen systematische verschillen aangetoond tussen de Vlam-AAS (voorgeschreven NEN-methode) en de ICP-AES (meest toegepaste methode), met uitzondering van het lood- en zinkgehalte bij grond en compost. De VC(r) en de VC(R) voor beide meetmethoden voldoen aan de criteria van de in het concept accreditatie programma wet bodembescherming genoemde variatiecoëfficiënten. Bij het onderzoek van het kwikgehalte in compost bleek dat de VC(r) hoger lag dan het genoemde criterium. Tevens werd geconstateerd dat sommige laboratoria gehalten opgaven van "kleiner dan". Een algemeen gehanteerd uitgangspunt is dat de analysemethode 1/10 van de norm moet kunnen meten. De betreffende laboratoria zullen de metingen met een grotere gevoeligheid moeten gaan uitvoeren.

Wat betreft de meting van het kwikgehalte met behulp van de FIMS moet met beide ontsluitingsmethoden rekening gehouden worden met een verschil in zuurconcentratie tussen standaarden en monsters. De monsters verbruiken bij de ontsluiting zuur en de standaarden niet. Het onderdrukkend effect van het koningswater vindt daarom niet in gelijke mate plaats. Verdunnen met water of standaardadditie lost dit probleem op.

LITERATUUR

1. Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden, 1991, 613, Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen.
2. Staatscourant van het Koninkrijk der Nederlanden, 1992, 122, Regeling bemonstering en analyse overige organische meststoffen.
3. NEN 6465, Monstervoorbehandeling van slib, slibhoudend water, luchtstof en grond voor de bepaling van elementen met atomaire-absorptiespectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 2^e druk, november 1992, Nederlands Normalisatie Instituut.
4. NVN 5770, Monstervoorbehandeling van grond en slib voor de bepaling van elementen met tomaire-absorptiespectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur in een microgolfoven, 1^e druk, februari 1993, Nederlands Normalisatie Instituut.
5. NEN 6439, Bepaling van het totaal gehalte aan kwik in slib met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur in een PTFE-destructievat bij 140 °C onder druk, 1^e druk, september 1986, Nederlands Normalisatie Instituut.
6. NEN 5764, Bepaling van het gehalte aan kwik in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie na ontsluiting met salpeterzuur in een PTFE-destructievat bij 140 °C onder druk, februari 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.
7. NEN 6432, Bepaling van het gehalte aan arseen in water met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydride-generatietechniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 2^e druk , september 1993, Nederlands Normalisatie Instituut.
8. NEN 6452, Bepaling van het gehalte aan cadmium in water met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek), 1^e druk, september 1980, Nederlands Normalisatie Instituut.
9. RIKILT analysevoorschrift, A0705, september 1994, Grond, Slib en Compost. Bepaling van het gehalte aan cadmium na destructie met koningswater, grafietoven atomaire absorptie spectrometrie met Zeeman achtergrond correctie.
10. NEN 6448, Bepaling van het gehalte aan chroom in water met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek), 1^e druk , november 1981, Nederlands Normalisatie Instituut.
11. NEN 6451, Bepaling van het gehalte aan koper in water met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek), 1^e druk , september 1980, Nederlands Normalisatie Instituut.
12. NEN 6456, Bepaling van het gehalte aan nikkel in water met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek), 1^e druk , november 1981, Nederlands Normalisatie Instituut.

13. NEN 6453, Bepaling van het gehalte aan lood in water met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek), 1^o druk , november 1981, Nederlands Normalisatie Instituut.
14. NEN 6443, Bepaling van het gehalte aan zink in water met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (vlamtechniek), 1^o druk , februari 1977, Nederlands Normalisatie Instituut.
15. NEN 5760, Bepaling van het gehalte aan arseen in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydride-generatietechniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^o druk, mei 1991, Nederlands Normalisatie Instituut.
16. NEN 5762, Bepaling van het gehalte aan cadmium in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^o druk, augustus 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.
17. NEN 6458, Bepaling van het gehalte aan cadmium in water met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (grafietoven-techniek), 1^o druk , oktober 1983, Nederlands Normalisatie Instituut.
18. NEN 5767, Bepaling van het gehalte aan chroom in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^o druk, oktober 1991, Nederlands Normalisatie Instituut.
19. NEN 5763, Bepaling van het gehalte aan chroom in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zwavelzuur, 1^o druk, november 1991, Nederlands Normalisatie Instituut.
20. NEN 5758, Bepaling van het gehalte aan koper in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^o druk, augustus 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.
21. NEN 5765, Bepaling van het gehalte aan nikkel in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^o druk, mei 1991, Nederlands Normalisatie Instituut.
22. NEN 5761, Bepaling van het gehalte aan lood in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^o druk, augustus 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.
23. NEN 5759, Bepaling van het gehalte aan zink in grond met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlam-techniek) na ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur, 1^o druk , augustus 1990, Nederlands Normalisatie Instituut.

24. International Sediment Exchange for Tests on Organic Contaminants (SETOC), report 1996, 723, Department of soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.
25. International Manure and Refuse Sample Exchange Programme (MARSEP), report 1995, 211, Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.
26. Certification of Total Contents (Mass Fractions) of Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni and Zn and the Aqua Regia Soluble Contents (Mass Fractions) of Cd, Cr, Pb, Mn, Ni and Zn in a Sewage Sludge Amended. Soil, CRM 143R, Report EUR 15284 EN, Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference. BCR Information.
27. Initiële validatie van chemische en fysische onderzoeksmethoden, F0048, 1997, RIKILT-DLO.

Bijlage A. Resultaten ringtest zware metalen en arseen voor BOOM-laboratoria in grond, uitgedrukt in mg/kg droge stof.

Laboratorium	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink		Methode
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
1	17	19	13	14	88	88	98	100	1.8	1.8	210	230	36	38	1100	1100	a,f,g
2	21.3	19.2	16.2	15.2	83.0	77.9	101.2	101.2	2.02	2.02	212.5	202.4	36.4	36.4	1012	992	b,i,f,g
3	14.5	14.7	11.2	10.7	71.1	70.1	108.0	106.1	1.65	1.33	180.6	185	32.5	30.8	933.5	947.1	b,f,g
4	16	16	13	13	84	86	110	100	1.9	1.8	190	190	35	36	1100	1100	b,f,g
5	14.88	14.87	18.07	16.98	91.03	88.65	114.9	108.1	2.15	2.09	222.6	225.0	38.91	36.94	1183	1181	i,h,g
6	14.8	15.0	12.2	12.8	103	103	106	106	1.83	1.76	209	208	42.1	40.3	1130	1160	j,h,g
7	< 15	< 15	12.9	13.6	76.8	80.9	92.2	95.6	1.87	2.10	179	193	33.0	35.1	1003	1084	a,f,g
8	16.7	16.7	13.3	13.5	98.7	97.9	92.6	95.7	1.91	1.96	218	217	35.0	34.6	1170	1150	j,h,g
9	14.5	14.6	12.1	12.8	65.2	64.9	92.8	94.9	1.8	1.5	172	175	28.1	27.5	1050	1070	b,f,g
10	15	15	12	12	65	65	95	90	2.1	1.9	150	160	28	29	800	850	b,f,g
11	16	16	10.8	10.6	79	76	98	99	2.3	1.9	207	199	35	34	1066	1048	j,h,g
12	14	14	14	13	82	83	100	100	1.8	1.6	200	200	34	35	950	960	b,f,g
13	14.33	14.37	12.06	13.82	72.6	79.8	102.8	102.5	1.76	1.70	203.1	208.9	33.5	34.1	1105	1182	a,i,j,g,h
14	15.3	15.7	14.1	13.6	82.0	76.4	106	101	1.92	1.85	218	203	34.5	36.5	1234	1245	a,j,h,g
15	14.1	14.9	12.3	12.2	94	94	106	111	1.92	1.92	180	177	21	19	1113	1134	c,d,j,h,g,e
16	17.9	17.6	14.3	13.8	97.1	94.1	117	115	1.74	1.62	224	220	40.4	40.2	1101	1095	f,g
17	15.5	15.3	13.0	10.8	98	94	102	103	2.33	2.33	208	212	34 ^{Out}	40 ^{Out}	1137	1147	a,b,h,g
18	14	15	10.7	11.4	75	77	92	93	1.6	1.5	179	185	35	35	870	900	b,f,g
19	20	18	14	14	88	89	120	110	2.2	2.0	200	200	39	37	1000	970	b,f,g

Laboratorium	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink		Methode
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
20	12.1	13.1	10.9	11.1	71.0	73.7	79.1	84.3	2.1	2.3	172	180	29.4	30.1	878	86p	f,g
21	3.1 ^{Out}	2.8 ^{Out}	12.6	13.5	69.2	71.6	92.5	95.3	nb	nb	157.9	164.6	27.3	27.4	1317	1301	a,f
22	14.5	15.6	13.8	14.1	72.0	72.5	107	104	1.93	1.81	230	234	37.6	36.5	1088	1071	a,h,i

n	20	22	22	22	22	22	22	22	21	21	22	22	21	21	22	22	
gem.	15.7	13.0	13.0	82.0	82.0	101	101	1.90	1.90	198	198	33.8	33.8	1066	1066		
r	1.8	1.7	1.7	5.8	5.8	8.5	8.5	0.31	0.31	15.6	15.6	2.6	2.6	61	61		
VC (t)	4.1 %	4.6 %	4.6 %	2.5 %	2.5 %	3.0 %	3.0 %	5.9 %	5.9 %	2.8 %	2.8 %	2.8 %	2.8 %	2.1 %	2.1 %		
R	5.3	4.6	4.6	30.9	30.9	23.8	23.8	0.61	0.61	59.6	59.6	13.9	13.9	340	340		
VC (R)	12.1 %	12.6 %	12.6 %	13.5 %	13.5 %	8.4 %	8.4 %	11.5 %	11.5 %	10.8 %	10.8 %	14.7 %	14.7 %	11.4 %	11.4 %		

Statistische parameters na eliminatie van outliers volgens Cochran en Grubbs. Laboratoria met de vermelding 'kleiner dan' zijn buiten de statistische berekening gehouden.

- a = Ontsluiting volgens NEN 6465.
- b = Ontsluiting volgens NVN 5770.
- c = Verassing voor cadmium, chroom, lood en nikkel.
- d = Ontsluiting met HNO₃ en HClO₄ voor arseen en zink en met HNO₃, HClO₄ en H₂SO₄ voor koper.
- e = Ontsluiting met HNO₃.
- f = Detectie met behulp van ICP-AES.
- g = Detectie met behulp van Koude damp techniek voor kwik.
- h = Detectie met behulp van Vlam AAS.
- i = Detectie met behulp van Grafietoven AAS voor arseen en/of cadmium.
- j = Detectie met behulp van Hydride- generatietechniek.

Bijlage B. Resultaten proficiency test voor BOOM - laboratoria in compost, uitgedrukt in mg/kg droge stof.

Laboratorium	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink		Methode
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
1	7.6	7.4	0.59	0.51	35	36	62	54	0.10	0.10	50	45	22	20	180 ^{Out}	160 ^{Out}	a,f,g
2	5.7	5.1	0.57	0.53	28.2	28.2	52.2	53.2	0.069	0.073	41.8	31.3	20.9	19.8	157	157	b,i,f,g
3	< 5.0	< 5.0	0.5	< 0.5	32.3	32.5	60.2	61.8	<0.05	<0.05	38.3	39.7	19.7	19.0	156.4	157.0	b,f,g
4	5.5	5.6	0.48	0.54	33	33	53	53	0.10	0.09	45	40	19	19	160	160	b,f,g
5	4.867	4.295	0.513	0.512	30.95	29.11	56.55	58.08	0.170	0.177	51.41	53.83	18.51	20.54	163.0	166.5	i,h,g
6	5.22	5.10	0.59	0.59	38.2	38.6	71	73	0.20	0.22	59.6	60.0	25.3	24.0	180	180	j,h,g
7	< 15	< 15	0.440	0.387	24.7	27.0	55.0	56.7	0.130	0.117	41.0	42.0	19.6	20.7	159	161	a,f,g
8	4.46	4.31	0.59	0.34	28.8	31.4	62.4	62.8	0.08	0.08	47.9	45.7	19.2	19.1	174	172	j,h,g
9	4.5	4.6	0.7	0.5	18.6	19.5	85.4 ^{Out}	52.3 ^{Out}	<0.1	<0.1	41.8	38.7	15.0	15.6	148	137	b,f,g
10	5.0	5.0	0.5	0.4	27	25	55	55	0.1	0.1	34	37	17	16	140	140	b,f,g
11	5	4	0.6	0.6	33	33	60	63	0.16	0.17	47	46	21	20	168	173	j,h,g
12	< 10	< 10	0.45	0.42	25	29	57	58	0.15	0.12	41	40	19	19	150	150	b,f,g
13	3.46	3.50	0.79	0.47	26.5	27.7	57.8	54.4	<0.5	<0.5	41.1	42.1	18.7	18.8	195.5	194.6	a,i,j,g,h
14	4.61	3.89	0.76	0.60	33.1	33.7	58.7	61.9	0.08	0.06	56.2	56.9	19.3	22.3	208	197	a,i,j,g,h
15	3.9	3.9	0.26 ^{Out}	0.24 ^{Out}	39	39	67	64	0.06	0.06	40	39	14	15	143	140	c,d,j,h,g,e
16	6.42	6.01	0.57	0.53	36.1	37.9	75.5	63.1	0.079	0.079	47.9	45.2	20.5	21.1	164	159	f,g
17	3.9	3.6	<0.5	<0.5	36	33	57	63	0.13	0.13	49	39	21	20	159	167	a,b,h,g
18	6	6	0.6	0.7	34	35	57	57	0.1	0.1	44	47	20	21	152	157	b,f,g
19	7	7	0.4	0.4	31	30	57	59	0.12	0.12	43	38	21	20	190 ^{Out}	150 ^{Out}	b,f,g

Laboratorium	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Kwik		Lood		Nikkel		Zink		Methode
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
20	5.1	5.6	0.54	0.57	25.0	25.8	53.7	49.5	<0.1	<0.1	41.8	39.1	17.4	17.3	153	147	f,g
21	3.1	3.3	0.99 ^{Out}	0.93 ^{Out}	28.1	30.6	60.4	61.6	nb	nb	76.2 ^{Out}	76.7 ^{Out}	17.3	17.5	142.1	142.6	a,f,
22	4.92	5.22	0.50	0.46	27.7	32.0	57.8	59.0	0.10	0.10	43.1	47.3	19.5	20.7	165	163	a,h,i

n	20	19	22	21	19	21	21	22	20	20
gem.	4.87	0.53	30.9	59.2	0.11	44.4	44.4	19.3	161	
r	0.76	0.26	3.8	7.9	0.022	7.1	7.1	2.3	9.4	
CV (r)	5.6 %	17.8 %	4.3 %	4.8 %	7.3 %	5.7 %	5.7 %	4.2 %	2.1 %	
R	3.5	0.31	13.7	15.4	0.13	18.2	18.2	6.3	47.5	
CV (R)	25.7 %	20.9 %	15.9 %	9.3 %	43.4 %	14.7 %	14.7 %	11.6 %	10.5 %	

Statistische parameters na eliminatie van outliers volgens Cochran en Grubbs. Laboratoria met de vermelding 'kleiner dan' werden buiten de statistische berekening gehouden.

- a = Ontsluiting volgens NEN 6465.
- b = Ontsluiting volgens NVN 5770.
- c = Verassing voor cadmium, chroom, lood en nikkel.
- d = Ontsluiting met HNO₃ en HClO₄ voor arseen en zink en met HNO₃, HClO₄ en H₂SO₄ voor koper.
- e = Ontsluiting met HNO₃.
- f = Detectie met behulp van ICP-AES.
- g = Detectie met behulp van Koude damp techniek voor kwik.
- h = Detectie met behulp van Vlam AAS.
- i = Detectie met behulp van Grafietoven AAS voor arseen en/of cadmium.
- j = Detectie met behulp van Hydride generatietechniek.

Bijlage C. Statistische parameters verkregen bij de vergelijking ICP- en Vlammetingen in het kader ringtest BOOM, in soil

	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Lood		Nikkel		Zink	
	ICP	Hydride, ea	ICP	grafiet, vlam	ICP	Vlam	ICP	Vlam	ICP	Vlam	ICP	Vlam	ICP	Vlam
n	10	9	12	10	13	9	13	9	13	9	8	13	9	
gem. (mg/kg)	15.60	15.26	12.65	13.47	78.33	87.36	99.34	103.6	188.9	210	33.52	36.47	1013	1141
r	1.99	0.96	1.25	2.05	4.79	7.07	9.33	7.25	17.24	12.73	2.41	4.95	61.57	60.88
r (%)	12.8	6.3	9.9	15.2	6.1	8.1	9.4	7.0	9.1	6.1	7.2	13.6	6.1	5.3
CV (f)	4.56	2.24	3.54	5.44	2.18	2.89	3.36	2.50	3.26	2.16	2.56	4.85	2.17	1.91
R	5.87	2.19	3.34	5.70	26.77	31.79	27.74	15.35	58.62	42.91	11.77	7.54	359.7	155.9
R (%)	37.6	14.4	26.4	42.3	34.2	36.4	27.9	14.8	31.0	20.4	35.1	20.7	35.5	13.7
CV(R)	13.45	5.12	9.42	15.10	12.21	13.00	9.97	5.29	11.08	7.30	12.54	7.38	12.68	4.88
outliers	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
S kwadraat	4.15	0.550	1.32	3.87	89.98	125.7	92.57	26.69	419.37	224.50	17.29	5.68	16265	2864
standdev.		1.57		1.57		10.21		8.14		18.4776		3.6075		104.4248
Vrijheidsgraden		17		20		20		20		20		19		20
t		0.4784		1.2267		2.0394		1.2166		2.6305		1.8171		2.8299
kritieke t		2.1098		2.0860		2.0860		2.0860		2.0860		2.0930		2.0860
significant verschil		geen		geen		geen		geen		wel		geen		wel

Bijlage D. Statistische parameters verkregen bij de vergelijking ICP- en Vlammetingen in het kader ringtest BOOM, in compost.

	Arseen		Cadmium		Chroom		Koper		Lood		Nikkel		Zink	
	ICP	Hydride, ea	ICP	grafiet,vlam	ICP	Vlam	ICP	Vlam	ICP	Vlam	ICP	Vlam	ICP	Vlam
n	10	10	12	9	13	9	12	9	12	9	13	7	12	9
gem. (mg/kg)	5.286	4.448	0.499	0.528	29.5	32.8	57.5	61.5	41.4	48.4	19.0	19.9	153.7	172.2
r	0.451	0.974	0.222	0.291	3.4	4.2	9.0	6.0	8.7	3.9	1.80	3.04	14.2	10.2
r (%)	8.5	21.9	44.5	55.1	11.5	12.8	15.6	9.8	21.0	8.1	9.5	15.3	9.2	5.9
CV (t)	3.05	7.8	15.9	19.7	4.2	4.5	5.6	3.5	7.5	2.9	3.37	5.45	3.29	2.1
R	4.392	1.9	0.296	0.408	14.2	11.6	14.8	14.2	12.0	19.5	5.28	3.06	27.1	51.7
R (%)	83.1	42.7	59.3	77.3	48.1	35.4	25.7	23.1	29.0	40.3	27.8	15.4	17.6	30.0
CV(R)	29.7	15.2	21.2	27.6	17.1	12.6	9.2	8.2	10.4	14.4	9.9	5.5	6.3	10.7
outliers	-	-	1	-	-	-	1	-	1	-	-	2	1	-
S kwadraat	2.45	0.400	0.0080	0.0159	24.87	16.14	22.87	23.39	13.61	47.39	3.35	0.603	81.02	334.57
standdev.	1.19		0.1073		4.6238		4.8051		5.2757		1.5607		13.7032	
Vrijheidsgraden	18		18		20		19		19		18		19	
t	1.5718		0.6066		1.6474		1.9029		3.0245		1.2091		3.1467	
kritieke t	2.1009		2.1009		2.0860		2.0930		2.0930		2.1009		2.0930	
significant verschil	geen		geen		geen		geen		wel		geen		wel	