

Afd. Meststoffen en Veevoeders

VERSLAG 82.98

Pr.nr. 505.1000

Onderwerp: De toepassingsmogelijkheden
van de auto-analyzer in het
stikstofonderzoek.

Bijlagen: 4.

Verzendlijst: directeur, sektorhoofd (2x), direktie VKA, afd.
Meststoffen en Veevoeders (4x), afd. Normalisatie
(Humme), Projektbeheer, Projektleider (Hollman).

Afdeling Meststoffen en Veevoeders.

Datum: 1982-12-03

VERSLAG 82.98

Pr.nr. 505.1000

Project: Ontwikkeling methoden voor het identificeren en bepalen van de samenstelling van meststoffen, mengmest en bodemverbeterende middelen.

Onderwerp: De toepassingsmogelijkheden van de auto-analyzer in het stikstofonderzoek.

Bijlagen: 4

Doel:

Nagaan of het meettechnisch mogelijk is om de gangbare handmethoden voor het bepalen van stikstof in meststoffen te vervangen door auto-analyzer methoden.

Samenvatting:

Gedurende langere tijd zijn zowel met de auto-analyzer methoden voor NH_3 en NO_3^- als met de gangbare methoden "Destillatie" (NH_4^+), "Conway" (NH_4^+), "Ford" (N-totaal), "Devarda" (N-totaal) en "Xylenol" (NO_3^-) meststoffen onderzocht.

In dit verslag worden de meetresultaten beoordeeld qua herhaalbaarheid en meetniveau.

Conclusie:

Meettechnisch gezien is het mogelijk de methoden "Devarda", "Destillatie" en "Xylenol" te vervangen door auto-analyzer methoden. Bij de methoden "Devarda" en "Destillatie" is er een gering niveauverschil ($\pm 0,1\%$ N) geconstateerd t.o.v. de auto-analyzer, terwijl de herhaalbaarheid van de auto-analyzer in vergelijking met deze bepalingen minder goed is. Bij de "Xylenol" bepaling is er geen sprake van een niveauverschil, terwijl tevens de herhaalbaarheid van de auto-analyzer beter is.

Momenteel wordt niet overgegaan op deze geautomatiseerde methoden, omdat het monsteraanbod te gering is.

Verantwoordelijk: ir P. Hollman *PH*
Medewerker/Samensteller: ing. P. Kienhuis *PK*
Projectleider: ir P. Hollman *PH*

1. Inleiding

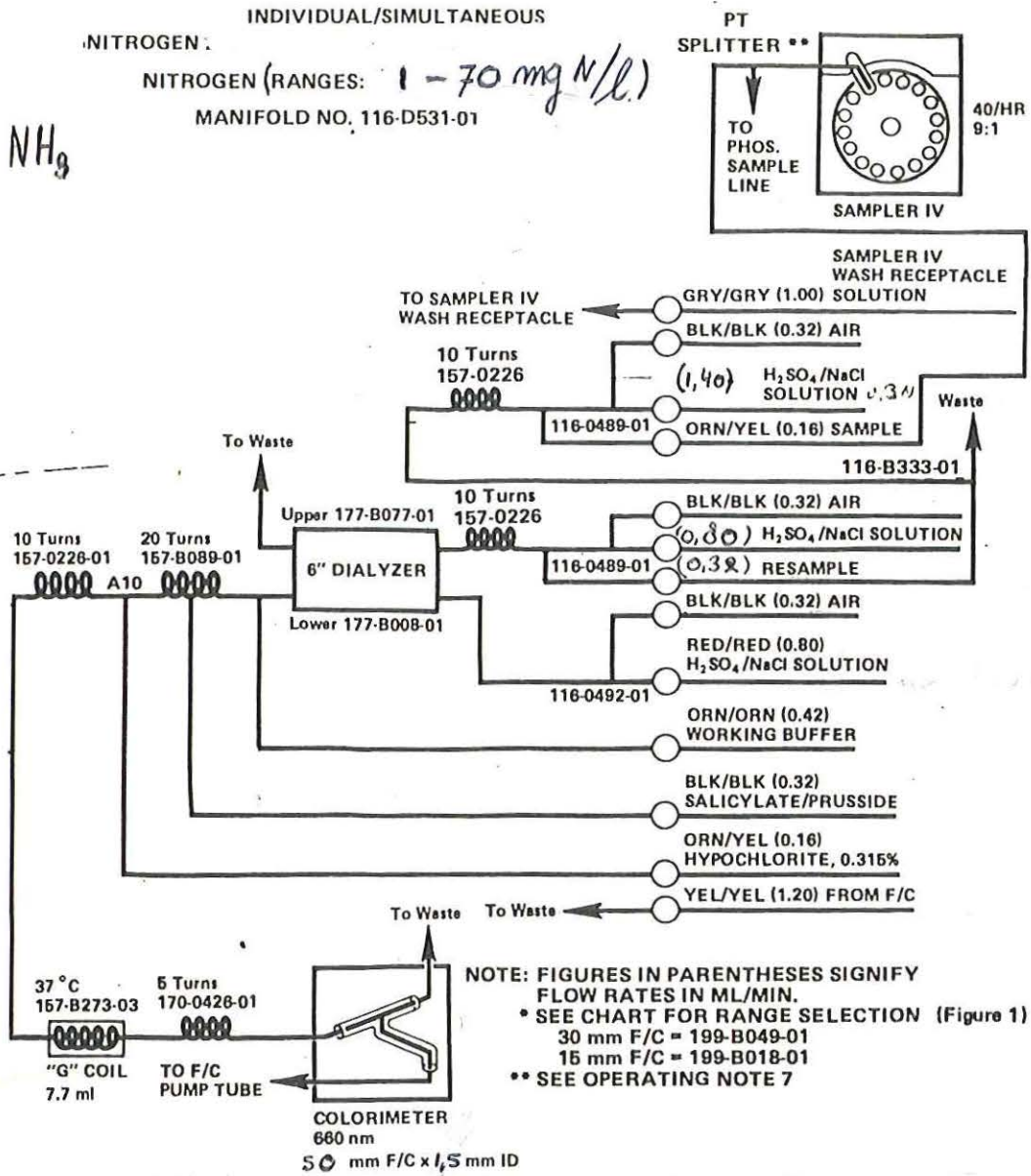
Voor de bepaling van ammoniak-N en nitraat-N in meststoffen zijn een aantal officiële methoden voorgeschreven.

Bij het toepassen van een auto-analyzer in het meststoffenonderzoek moet de eis gesteld worden, dat de meetresultaten gelijk zijn aan die, verkregen via de officiële methoden.

In het onderstaande verslag worden een aantal van deze meetresultaten onderling vergeleken, zowel qua niveau als herhaalbaarheid. Tevens wordt aangegeven welke auto-analyzer methoden zijn toegepast.

2. De NH_3 -N bepaling

2.1 Toegepast stroomschema:



De bepaling van het NH_3 -gehalte is gebaseerd op een colorimetrische methode, waarbij een emerald-groene kleur gevormd wordt tijdens de reactie van NH_4^+ met Na-salicylaat, Na-nitro prusside (Dinatriumpentacyanonitrosylferraat (II)) en Na-hypochloriet in een gebufferd basisch medium bij een pH van 12,8 - 13,0. De meting vindt plaats bij 660 nm.

2.2 Eigenschappen van de bepaling

- Uitgaande van voornoemd schema is de ijklijn recht tot een conc van 100 mg N/l.
- De zuurgevoeligheid van de bepaling is gering gezien het sterk gebufferde medium. Monsters met 0,2 tot 0,5 N zuur kunnen zonder problemen vergeleken worden met standaarden opgelost in water. Boven de 0,5 N zullen echter toevoegingen van zuur aan wasvloeistof en standaard nodig zijn voor het verkrijgen van een juiste meetwaarde.

2.3 Ter vervanging van de "Destillatie" methode (2)

Gangbare methode:

De methode is alleen geschikt voor anorganische meststoffen. 5 gram monster wordt met 20 ml HCl (1-1) en \pm 400 ml water in een 500 ml kolf geroteerd gedurende een 1/2 uur. Na aanvullen, mengen en filtreren wordt uit een aliquot deel de ammoniak vrij gemaakt door een overmaat natriumhydroxide. De NH_3 wordt overgedestilleerd en opgevangen in een gestelde zwavelzuuroplossing, waarna een terugtitratie plaatsvindt.

Auto-analyzer methode:

Bij de AA methode wordt uitgegaan van de bovengenoemde, afgefiltreerde oplossing.

De 500 ml bevat 10 gram monster/l en 0,24 N HCl.

Onverdund komt een standaard van 70 mg N/l overeen met:

$$\frac{70 \text{ mg/l}}{10.000 \text{ mg/l}} \times 100\% = 0,7\% \text{ N.}$$

Het niveau van de gangbare monsters ligt rond de 10% N, waardoor een verdunning met een faktor 20 nodig is. De verdunde oplossing bevat dan 0,012 N HCl, wat geen problemen oplevert. Zelfs het onverdunde monster kan zonder aanpassing van standaard en wasvloeistof gemeten worden. Meetresultaat: zie bijlage 1 en 2.

Statistische verwerking (1):

Uit de meetresultaten vermeld in bijlage 1 en 2 zijn meerdere gegevens te halen.

In bijlage 1 zijn de resultaten vermeld van 33 monsters, waarvan per monster één meetoplossing is gemaakt. Hierin zijn op 2 opeenvolgende dagen de gehalten bepaald. Uit deze gegevens is de herhaalbaarheid van het auto-analyzerdeel van de gehele bepaling te halen. Het gemiddelde verschil tussen de meetwaarden is 0,07% N. De standaard deviatie is 0,068% N.

In bijlage 2 zijn de gegevens vermeld, die gedurende een langere periode zijn verkregen. Hierin zijn de duplo resultaten van zowel de autoanalyser, als van de "destillatie" methode vermeld. Daarmee is het mogelijk de nauwkeurigheid van de beide bepalingsmethoden op zich te bekijken.

	Auto-Analyzer	"Destillatie"
het gemiddelde verschil	0,078% N	0,032% N
de st.dev. $s = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{2n}}$	0,076% N	0,030% N
N	34	44

Hieruit blijkt duidelijk, dat de "destillatie" methode nauwkeuriger is dan de auto-analyzermethode.

Bij de auto-analyzermeting zonder voorbereiding werd een st.dev. van 0,068% N gevonden. In het bovenstaande resultaat van 0,076% N zit de voorbereiding wel verwerkt. Hieruit blijkt, dat de bijdrage van de voorbereiding aan de spreiding zeer gering is.

Met behulp van de gegevens van bijlage 2 is het ook mogelijk na te gaan of er een niveauverschil is tussen de meetresultaten verkregen via de "destillatie" of de auto-analyzermethode.

Daartoe worden de duplowaarden per monster gemiddeld en van elkaar afgetrokken via de formule: $\Delta_1 = (\bar{x}_1 \text{ NH}_3\text{-N AA}) - (\bar{x}_1 \text{ NH}_3\text{-N destillatie})$ [1] met als resultaat $\bar{\Delta} = -0,06\% \text{ N}$ (N = 33 monsters).

De standaarddeviatie S_Δ is

$$S_\Delta = \frac{1}{N-1} (\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2 - n\bar{\Delta}^2) = 0,069\% \text{ N.}$$

Het verschil van -0,06% N wordt volgens de t-test niet veroorzaakt door toevallige fouten in de beide meetresultaten aangezien

$$t = \frac{\bar{\Delta} \sqrt{N}}{S_{\Delta}} = 4,99 \quad , \quad \text{terwijl deze t niet groter mag zijn dan 2,04 bij een zekerheid van 95\%}.$$

Dit duidt op een significant verschil tussen de beide meetmethoden.

Indien voor één monster de Δ bepaald wordt m.b.v. de bovenstaande formule [1], dan zal Δ maximaal 0,2% N zijn met een zekerheid van 95%.

Resumerend kan gezegd worden, dat de auto-analyzermethode gemiddeld iets lager uitkomst, terwijl het maximale verschil tussen de beide methoden, elk in duplo uitgevoerd, bij een monster met een zekerheid van 95% niet groter is dan 0,2% N.

2.4 Ter vervanging van de "Ford" bepaling (3)

Deze bepaling wordt gebruikt om het totaal N gehalte in organische meststoffen te bepalen.

Hierbij worden de nitraten gereduceerd m.b.v. ijzerpoeder en verdund zwavelzuur.

De organisch gebonden N wordt omgezet in NH_4^+ d.m.v. een destructie. Door de NH_3 over te destilleren in een gestelde zuuroplossing wordt het totaal N-gehalte bepaald.

De taak van de auto-analyzer zou moeten liggen in het bepalen van het NH_4^+ gehalte na de destructie. Dit is echter niet mogelijk, omdat de ijzertzouten in het monster blijken neer te slaan op het moment dat de NH_3 moet reageren met de salicylaat, hetgeen in basisch milieu (pH~13) gebeurt. Het neerslag van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ verstopt de leidingen en maakt meten onmogelijk.

Op grond hiervan is een vervanging van de Fordbepaling m.b.v. de AA niet mogelijk.

2.5 Ter vervanging van de "Conway" bepaling (3)

Bepaling van het vrij NH_3 gehalte in organische meststoffen en veevoeders.

Bij deze bepaling wordt het monster in oplossing gebracht d.m.v. roteren, waarbij de eiwitten worden neergeslagen m.b.v. TCA.

Vervolgens wordt er aangevuld, gemengd en gefiltreerd.

In een aliquot deel wordt de ammoniak met kaliumcarbonaat uitgedreven, opgevangen in een boorzuoroplossing en getitreerd met zwavelzuur.

Bij de auto-analyzer is uitgegaan van bovengenoemde gefiltreerde oplossing. Het TCA blijkt de bepaling niet te storen.

Voor meetresultaten zie bijlage 3.

Uit de tabel blijkt, dat de resultaten van de auto-analyzer \pm 10% hoger liggen dan die van de Conway bepaling.

De oorzaak van dit verschil ligt ingesloten in de bepalingmethoden.

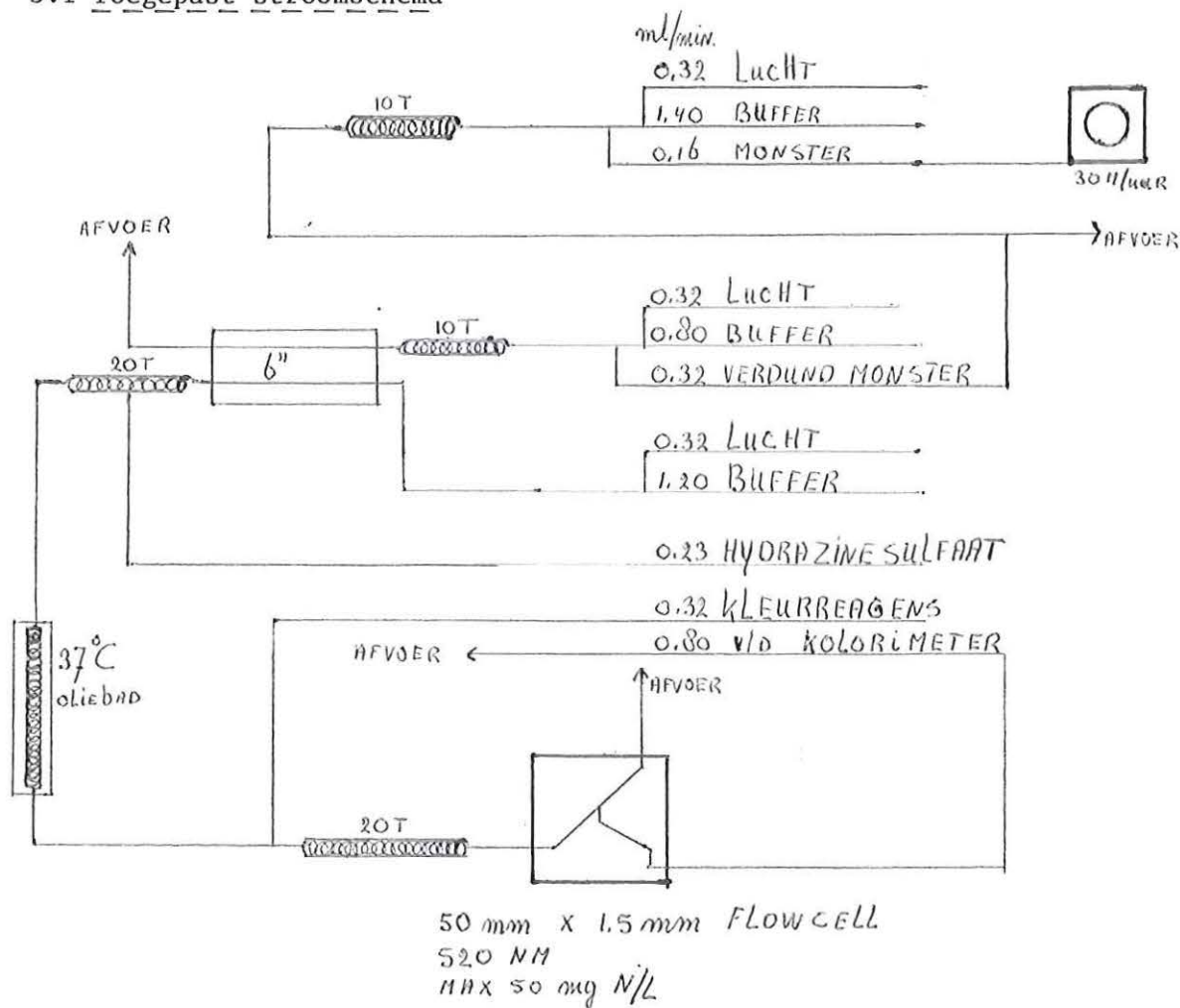
Bij de Conway wordt de vrije ammoniak via een milde reactie uitgedreven uit de matrix en bepaald in het "destillaat".

Bij de auto-analyzer vindt geen scheiding van de matrix plaats en wordt NH_3 rechtstreeks bepaald, waarbij niet alleen de vrijgemaakte ammoniak, maar ook voor een deel de in gebonden toestand aanwezige ammoniak wordt meebepaald.

Op grond hiervan is de Conwaybepaling niet te vervangen door een auto-analyzermethode.

3. De NO_3^- bepaling (hydrazine reductie)

3.1 Toegepast stroomschema



Nitrat wordt m.b.v. hydrazine gereduceerd tot nitriet, dat weer een diazoniumzout vormt met sulfanilamide. Vervolgens reageert dit met N-(1-Naphthyl) ethylene diamine tot een rood gekleurde azo-verbinding. De meting vindt plaats bij 520 NM.

3.2 Eigenschappen van de bepaling

Bij gebruik van het weergegeven stroomschema is de ijklijn recht van 0-100 mg N/l.

In de praktijk is gekozen voor 50 mg N/l als standaard.

In het oorspronkelijke schema van Technicon bestond de onder- en bovenstroom uit 0,05 N NaOH, terwijl in de voorverduunningsstap water met brij werd toegepast.

Dit leverde een sterk zuurgevoelige bepaling op. Door over te stappen op een buffer van 0,05 M Na_3PO_4 en 0,05 M NaOH is de zuurgevoeligheid beduidend verminderd.

Desondanks moeten bij zure monsters de standaard en de wasvloeistof aangepast worden aan de zuurgraad van de monsters.

3.3 Ter vervanging van de "Devarda" methode (2)

Met behulp van de Devarda methode wordt het totaal N-gehalte bepaald in anorganische meststoffen.

Om het NO_3 gehalte te verkrijgen, wordt bij de officiële methode het resultaat van de "Destillatie" bepaling afgetrokken van het resultaat van de "Devarda" bepaling.

Met behulp van de auto-analyzer is het mogelijk een rechtstreekse nitraatbepaling uit te voeren.

Gangbare methode

5 gram monster wordt met 20 ml HCl (1-1) in \pm 400 ml water in een 500 ml kolf geroteerd gedurende een half uur. Na aanvullen, mengen en filtreren wordt in een aliquot deel het nitraat en de eventueel aanwezige nitriet in sterk alkalisch milieu gereduceerd tot NH_4^+ m.b.v. de Devarda legering (mengsel van Cu, Zn en Al).

Vervolgens wordt de NH_3 overgedestilleerd en bepaald zoals beschreven bij de destillatiemethode.

Auto-analyzermethode - NO_3 gedeelte

De monsteroplossing bevat 10 gram monster/liter. Bij een conc. van 50 mg N/l (de gebruikte standaard) in deze oplossing bevat het monster 0,5% N. Aangezien de gangbare gehalten variëren van 5-15% N is een verdunning met een factor 20 gebruikelijk. De monsters bevatten dan 0,012 N HCl.

Gezien de zuurgevoeligheid van de bepaling moet de standaard van 50 mg N/l ongeveer 0,01 N HCl bevatten.

Meetresultaten: zie bijlage 1 en 2.

Statistische verwerking (1)

Uit de meetresultaten vermeld in bijlage 1 en 2 zijn meerdere gegevens te halen.

In bijlage 1 zijn de resultaten vermeld van 33 monsters, waarvan per monster één meetoplossing is gemaakt. Hierin zijn op 2 opeenvolgende dagen de gehalten bepaald met behulp van de auto-analyzer.

Uit deze gegevens is de nauwkeurigheid van het auto-analyzerdeel van de gehele bepaling te halen.

Het gemiddelde verschil tussen de meetwaarden is 0,065%. De st.dev. is 0,059% N. Deze waarde komt overeen met die van de NH_3 bepaling.

In bijlage 2 zijn de gegevens vermeld, die gedurende een langere periode zijn verkregen. Het gemiddelde verschil tussen de duplo's van de AA methode is 0,1378% N. De standaarddeviatie voor de bepaling is 0,1262% N.

Bij de officiële methode wordt het NO_3 gehalte bepaald, door zowel een Devarda als een Destillatiemethode uit te voeren en deze van elkaar af te trekken.

Om de AA-methode te vergelijken met de officiële verkregen resultaten moet daarom de volgende formule toegepast worden.

$$\bar{x}_i \text{ DEV} - \bar{x}_i \text{ DEST} - \bar{x}_i \text{ AA} = \Delta_i \quad [2]$$

\bar{x}_i = het gemiddelde van 2 meetwaarden voor monster i.

Het gemiddelde verschil $\bar{\Delta}$ is 0,0308% N.

De standaarddeviatie van dit verschil $S_{\Delta} = 0,0892\%$ N.

Het verschil van 0,0308% N wordt volgens de t-test voornamelijk veroorzaakt door toevallige fouten in de meetresultaten aangezien

$$t = \frac{\bar{\Delta} \sqrt{n}}{S_{\Delta}} = 2,13 \quad , \quad \text{terwijl deze } t \text{ } 2,02 \text{ moet zijn bij een zekerheid van } 95\%.$$

Daarmee is er geen duidelijk significant verschil tussen de officiële en de AA methode aanwezig.

Indien voor één monster de Δ bepaald wordt m.b.v. formule [2], dan zal de Δ max. $S_{\Delta} \times 2 + 0,03 = 0,2\%$ N zijn.

Resumerend kan gezegd worden dat er geen niveauverschil aanwezig is tussen de beide bepalingmethoden, terwijl het maximale verschil bij één monster bepaald volgens formule [2] met een zekerheid van 95% niet groter is dan 0,2% N.

3.4 Ter vervanging van de "Xylenol" bepaling (3)

Deze methode wordt toegepast in organische meststoffen en veevoeders.

Gangbare methode

5 gram monster wordt in een maatkolf van 500 ml gedurende een half uur geroteerd met 25 ml TCA 10% (Trichloorazijnzuur) en \pm 350 ml water. Na aanvullen, mengen en filtreren wordt aan een aliquot deel xylenol toegevoegd. Het gevormde nitro-xylenol wordt overgedestilleerd en spectrofotometrisch bepaald.

A.A.-methode

De gefiltreerde oplossing van de gangbare methode wordt als monster voor de auto-analyzer genomen.

Deze oplossingen bevatten 10 g monster/l en 0,5% TCA (komt overeen met 0,03 N).

Deze conc. blijkt van invloed te zijn op de meetwaarde. Een standaard, die 0,5% TCA bevat komt \pm 1% rel. hoger uit dan een standaard zonder TCA.

Op grond hiervan is voor een standaard gekozen van 50 mg N/l aan NO₃, waarin 5 ml TCA 10%/500 ml zit. Ze wordt gebruikt voor zowel onverdunde als verdunde meetoplossingen.

Meetresultaten: zie bijlage 4.

Statistische verwerking (1)

bereik	AA			Xylenol		
	aantal	gem.	st.	aantal	gem.	st.
% N in de monst.	monst.	verschil	dev.	monst.	verschil	dev.
0 - 10%	12	0,0208	0,024	17	0,047	0,053
0 - 1%	8	0,01	0,01	11	0,032	0,038
1 - 10%	4	0,0425	0,039	6	0,075	0,073

Bovenstaande tabel toont de standaarddeviatie van zowel de AA-methode als van de xylenolmethode. Gezien het grote niveauverschil van deze monsters is er een splitsing in 2 meetniveau's aan toegevoegd.

Voor een niveauvergelijking tussen de 2 bepalingen wordt uitgegaan van de formule:

$$\bar{x}_i \text{ xylenol} - \bar{x}_i \text{ AA} = \Delta_i \quad (\text{N in \%})$$

Aangezien slechts voor 10 van de 25 monsters zowel van de AA als van de xylenolbepaling duplowaarden aanwezig zijn, zijn ook de simple waarden als \bar{x}_i meegenomen.

Mede daarom is er ook geen splitsing in het niveau gemaakt.

Het gemiddelde verschil wordt daarmee

$$\bar{\Delta} = -0,0075\% \text{ N}$$

De standaarddeviatie van dit verschil is 0,065% N.

Aangezien de t ($t = \frac{\bar{\Delta} \sqrt{n}}{S_{\Delta}} = 0,578$) beduidend lager ligt dan de t_{24} ($= 2,06$) is er statistisch gezien geen verschil in niveau aanwezig.

Uit deze gegevens kan geconcludeerd worden, dat de AA methode een goede vervanging is van de xylenolmethode met zelfs nog een betere herhaalbaarheid.

Het maximaal absolute verschil tussen 2 meetresultaten verkregen via resp. de AA en de xylenolbepaling in één monster is $2 \times 0,065 + 0,0075 = 0,14\% \text{ N}$ met een zekerheid van 95%.

Opmerking:

Het bovenstaande over de NO_3 bepaling met de Auto-Analyzer heeft betrekking op de reductie met behulp van hydrazine.

Momenteel wordt voor de NO_3 bepaling in groente gebruik gemaakt van de reductie met behulp van een cadmium-kolom.

In hoeverre de Cd-reduktie geschikt is voor de Devarda en de xylenol-bepaling is niet bekend, maar ze zal zeer waarschijnlijk voldoen. Een probleem is echter wel, dat TCA de Cd-reduktie sterk stoort, waardoor de voorbereiding aangepast zal moeten worden. Daarbij bestaat de mogelijkheid, dat de TCA toevoeging eenvoudig achterwege gelaten kan worden, omdat het membraam de eiwitmoleculen niet doorlaat.

4. De gecombineerde NH₃ en NO₃ bepaling

Zoals reeds vermeld is wordt bij de Devarda bepaling het totaal gehalte aan N verkregen. Bij de auto-analyzer daarentegen moet zowel het NH₃-N en het NO₃-N gehalte bepaald en vervolgens gesommeerd worden.

Om de betrouwbaarheid hiervan te onderzoeken zijn de meetresultaten uit bijlage 2 gebruikt.

Statistische verwerking: (1)

Voor het vergelijken van de beide methoden wordt de volgende formule gebruikt.

$$\Delta_i = \bar{x}_i \text{ Devarda} - (\bar{x}_i \text{ NO}_3 + \bar{x}_i \text{ NH}_3) \quad (\% \text{ in N})$$

Het gemiddelde niveauverschil $\bar{\Delta} = +0,1043\% \text{ N}$. De standaarddeviatie van de verschillen is $S_{\Delta} = 0,1024\% \text{ N}$.

$$t = \frac{\bar{\Delta} \sqrt{V_N}}{S_{\Delta}} = \frac{0,1043 \sqrt{30}}{0,1024} = 5,579$$

$$t_{29} = 2,05 \text{ bij } 95\%.$$

Hieruit blijkt, dat er een significant verschil aanwezig is.

De Devarda bepaling komt gemiddeld 0,104% N hoger uit, dan de som van de AA-NH₃ en de AA-NO₃ methoden.

Wanneer één monster, met de AA methoden wordt geanalyseerd, dan is het verschil Δ_i maximaal 0,3% N met een zekerheid van 95% ($0,1043 + 2 \cdot S_{\Delta}$).

5. Discussie

De methoden, die meettechnisch gezien in aanmerking komen, zijn voor de NH_3 -bepaling de "destillatie"-methode en voor de NO_3 -bepaling de "Devarda" (gedeeltelijk) en de "Xylenol"-methode.

Tevens is het mogelijk het N-totaal gehalte te bepalen door de "Devarda" methode te vervangen door een gezamenlijke NO_3 en NH_3 bepaling met de auto-analyzer.

Hierbij is er alleen bij de Xylenolbepaling sprake van een verbetering van de betrouwbaarheid. Het niveauverschil bij de andere methoden is echter relatief gezien erg klein, terwijl tevens de mogelijkheid bestaat het te verminderen door een geringe aanpassing van de standaard.

Bij de beslissing om over te stappen op een andere bepalingsmethode spelen een groot aantal factoren een rol. Buiten de meettechnische kanten, die in dit verslag bekeken zijn, gelden ook andere factoren zoals tijdwinst, verbetering werkklimaat, een aangepaste monsterstroom, benodigde betrouwbaarheid enz.

Op dit moment is het beperkte monsteraanbod de doorslaggevende faktor waardoor bij gebruik van de auto-analyzer geen tijdwinst behaald kan worden.

6. Conclusie

Meettechnisch gezien is het mogelijk de methoden "Devarda", "Destillatie" en "Xylenol" te vervangen door auto-analyzer methoden. Momenteel wordt niet overgegaan op deze geautomatiseerde methoden, omdat het monsteraanbod te gering is.

7. Literatuur

1. Statistische verwerking:

J. Bonnema, De Ware(n)-Chemicus 9 (1979) 201-211.

2. Publikatieblad van de EEG nr. L 213 van 22-8-'77

Destillatie blz. 9, Devarda blz. 19.

3. Publikatieblad van de Benelux 1979-2

Conway blz. 11, Xylenol blz. 21, Ford blz. 26.

Bijlage 1

Duplo-meetwaarden verkregen met de Auto-Analyzer voor het beoordelen van de meetmethode op zich.

meetwaarden in %

Monster- nummer	NH ₃ -N		NO ₃ -N		
347	14,44	14,43	13,74	13,74	NH ₃ -N als vervanging van de "Destillatie"methode
323	1,13	1,07	14,05	14,12	
345	12,81	13,02	12,97	13,10	
555	14,28	14,44	14,30	14,44	
291	15,08	15,32	14,96	15,14	
657	12,92	12,97	13,01	13,05	NO ₃ -N als vervanging van de Devarda-Destillatie methode
243	10,24	10,29	8,87	8,86	
333	10,89	10,88	10,86	10,89	
241	9,01	9,09	6,39	6,43	
353	11,37	11,39	8,19	8,09	
362	13,53	13,59	7,97	7,94	
446	15,79	15,86	8,85	8,85	
256	8,63	8,73	6,93	7,01	
331	14,58	14,59	9,30	9,38	
352	11,69	11,62	8,18	8,27	
322	11,81	11,86	0,0	0,16	
363	11,30	11,45	8,15	8,23	
350	11,34	11,38	8,17	8,34	
348	11,66	11,72	8,08	8,14	
346	10,53	10,55	10,46	10,56	
391	5,81	15,98	10,42	10,29	
351	11,39	11,37	8,11	8,24	
382	14,39	14,42	11,79	11,85	
349	11,72	11,70	8,16	8,17	
332	15,48	15,61	8,96	8,97	
292	16,01	15,93	10,08	10,07	
318	8,22	8,24	5,71	5,69	
360	9,69	9,70	6,00	6,00	
431	4,60	4,65	1,875	1,94	
395	6,87	6,90	5,29	5,28	
359	9,10	9,23	6,07	6,04	
432	10,05	10,02	6,33	6,35	
430	7,34	7,46	5,24	5,29	

Van de 33 monsters is per monster één oplossing gemaakt. Hierin zijn op 2 opeenvolgende dagen de bovenstaande gehalten bepaald.

Het gemiddelde verschil ($\bar{\Delta}$) tussen de meetwaarden is
 NH₃-N : 0,0736% NO₃-N : 0,065%

Dit leidt tot een standaarddeviatie van

$$s = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{2N}} \Rightarrow \text{NH}_3\text{-N} : 0,068\% \text{ en } \text{NO}_3\text{-N} : 0,059$$

Mon- ster- nr.	Auto-Analyzer						Officiële methode			
	NO ₃ -N		NH ₃ -N		NO ₃ +NH ₃ -N		Destillatie NH ₃ -N		Devarda NO ₃ + NH ₃ -N	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
137	12,10	12,26	12,35	12,36	24,45	24,62	12,34	12,34	24,51	24,53
149							12,90	12,85	25,82	25,78
150							11,67	11,65	23,42	23,39
155	8,58	8,79	14,68	14,90	23,26	23,69	14,83	14,88	23,39	23,60
157	15,75	15,90	0,10	afw.	15,85	15,90	afw.	afw.	15,71	15,89
158	15,90	16,20	0,18	afw.	16,08	16,20	afw.	afw.	15,98	15,95
159	14,63	15,08	0,08	afw.	14,71	15,08	afw.	afw.	14,77	14,86
160	14,67	15,02	0,14	afw.	14,81	15,02	afw.	afw.	14,88	14,78
161	15,34	15,61	0,27	afw.	15,61	15,61	afw.	afw.	15,52	15,46
162	15,30	15,64	0,10	afw.	15,40	15,64	afw.	afw.	15,50	15,39
163	15,11	15,32	0,20	afw.	15,31	15,32	afw.	afw.	15,25	15,12
185	11,81	12,07	14,75	14,65	26,56	26,72	14,58	14,62	26,53	26,58
187	14,00	14,32	1,36	1,05	15,36	15,37	1,11	1,11	15,39	15,44
188	13,22	13,49	13,30	13,31	26,52	26,80	13,23	13,25	26,59	26,64
189	5,04	5,12	6,70	6,78	11,74	11,90	6,70	6,68	11,70	11,90
190	10,47	10,62	10,54	10,70	21,01	21,32	10,62	10,64	21,25	21,31
203	6,41	6,56	8,91	8,98	15,32	15,54	8,95	8,94	15,28	15,23
209	5,23	5,31	7,46	7,63	12,69	12,94	7,50	7,54		
213	11,99	11,99	14,76	14,66	26,75	26,65	14,60	14,62	26,58	26,51
64							11,43	11,34	20,26	20,21
241	6,26	6,41	9,02	9,05	15,28	15,46	9,12	9,10	15,50	15,60
243	8,92	8,87	10,21	10,27	19,23	19,14	10,29	10,38	19,14	19,22
256	6,95	6,97	8,57	8,68	15,52	15,65	8,67	8,67	15,62	15,68
291	14,92	15,05	15,18	15,20	30,10	30,25	15,26	15,18	30,42	30,42
292	10,24	10,09	16,07	15,97	26,31	26,06	16,17	16,13	26,27	26,22
318	5,75	5,72	8,24	8,23	13,99	13,95	8,26	8,14	14,03	13,92
322	0,06	0,08	11,89	11,84	11,95	11,92	11,92	11,88		
323	13,81	14,09	1,11	1,10	14,92	15,19	1,04	1,10	15,22	15,42
331	9,38	9,34	14,74	14,58	24,12	23,92	14,74	14,69	24,18	24,05
332	9,07	8,96	15,80	15,54	24,87	24,50	15,84	15,84	24,88	24,90
333	10,77	10,88	10,93	10,89	21,70	21,77				
345	12,98	13,04	12,97	12,89	25,95	25,93	13,02	13,02	26,05	26,26
346	10,48	10,51	10,58	10,54	21,06	21,05	10,61	10,56	21,20	20,94
347	13,48	13,74	14,30	14,44	27,78	28,18	14,45	14,51	27,92	28,37
348	8,05	8,11	11,64	11,69	19,69	19,80	11,80	11,80	19,98	20,02
349	8,13	8,16	11,73	11,71	19,86	19,87	11,84	11,83	20,02	20,05
350	8,21	8,26	11,36	11,36	19,57	19,62	11,43	11,43	19,71	19,78
351	8,14	8,18	11,33	11,38	19,47	19,56	11,42	11,45	19,63	19,71
352	8,17	8,23	11,76	11,76	19,93	19,99	11,86	11,84	20,03	20,16
353	8,19	8,14	11,34	11,38	19,53	19,52	11,46	11,41	19,68	19,74
359	6,11	6,06	9,20	9,17	15,31	15,23	9,33	9,30	15,28	15,44
360	5,98	6,00	9,70	9,70	15,68	15,70	9,86	9,80	15,68	15,76
362	7,99	7,96	13,53	13,56	21,52	21,52	13,64	13,62	21,52	21,44
363	8,26	8,19	11,25	11,37	19,51	19,56	11,43	11,42	19,81	19,70

De gemiddelden van de meetresultaten vermeld in tabel 1 zijn in deze tabel vermeld. De daarbij behorende duplowaarden zijn verkregen via een aparte inweeg enz.

Bijlage 3 Resultaten Conway

N in %

Monster- nummer	Auto-analyzer			Conway		Aard monster
	A	B	C	A	B	
997	1,58	1,58	1,52	1,44	1,46	samengestelde meststof
1329	0,47	0,48	0,49	0,41	0,42	" "
1003	0,87	0,89	0,90	0,76	0,70	" "
1205	0,23	0,24		0,19	0,22	" "
1002	0,67	0,69	0,69	0,61	0,58	" "
1180	2,00	2,06	2,01	1,62	1,99	" "
385	0,70			0,58	0,63	koemest
388	1,64			1,57	1,69	plantenmix
408	0,74			0,61	0,65	koemest
429	0,66			0,55	0,58	samengestelde meststof

De metingen zijn op meerdere dagen verricht en voor elk meetgegeven is een afzonderlijke monsteroplossing gemaakt.

Indien $\Delta_i = \bar{x}_i \text{ AA} - \bar{x}_i \text{ Conway}$

dan is $\bar{\Delta} = 0,10\% \text{ N}$

De AA ligt $\pm 10\%$ te hoog

Gemiddeld meetniveau is $\sim 1\%$

Bijlage 4 Resultaten Xylenol

N in %

Monster- nummer	Auto-Analyzer		Xylenol	
	A	B	A	B
688	4,00		x = 4,0	
687	3,48		x = 3,4	
697	0,424		x = 0,4	
698	0,302		x = 0,3	
699	0,280		x = 0,3	
701	0,360		x = 0,3	
997	0,64		0,64	0,62
1002	0,386		0,39	0,37
1003	0,613		0,58	0,57
1180	0,016		0,01	0,02
1249	9,54		9,50	9,36
1251	2,56		2,53	2,52
1329	0,325		0,32	0,31
210	2,76	2,66	2,60	
211	0,11	0,07	0,10	
212	0,79		0,87	
257	1,75	1,77	1,79	1,59
184	0,026	0,031		
258	1,76	1,77	1,78	1,80
320	0,246	0,245	0,22	0,25
366	0,849	0,847	0,82	0,76
385	0,301	0,314	0,30	0,31
388	0,837	0,851	0,84	0,85
408	0,310	0,320	0,32	0,48
429	0,274	0,280	0,28	0,29
529	1,27	1,31	1,34	1,29
891			216	2,19