



Rapport 680721001/2009

K.W. van der Hoek | B.G. van Elzakker | A.L.M. Dekkers | Th.L. Hafkenscheid

Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit

Vergelijking analyseresultaten van RIVM en TNO in 2004

RIVM Rapport 680721001/2009

Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit

Vergelijking analyseresultaten van RIVM en TNO in 2004

K.W. van der Hoek
B.G. van Elzakker
A.L.M. Dekkers
Th.L. Hafkenscheid

Contact:
Klaas van der Hoek
Centrum voor MilieuMonitoring
klaas.van.der.hoek@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu, in het kader van project 680721, Monitoring Bodem en Grondwater

© RIVM 2009

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave'.

Rapport in het kort

Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit

Vergelijking analyseresultaten van RIVM en TNO in 2004

In 2004 hebben zowel het RIVM als TNO 70 grondwatermonsters geanalyseerd op 22 stoffen. Een vergelijking van de analyseresultaten van de laboratoria laat een gevarieerd beeld zien. Voor zes geanalyseerde stoffen zijn de verschillen tussen beide laboratoria binnen de marges van de meetonzekerheid. Voor nog vijf andere stoffen zijn de verschillen iets groter dan deze marge. Voor de overige elf stoffen kan onvoldoende overeenkomst worden aangetoond.

In het onderzoek zijn de afwijkingen bij variërende concentraties vervolgens statistisch getoetst. De gebleken statistische verschillen zijn, afgezet tegen de meetonzekerheden, voor een aantal stoffen verwaarloosbaar klein.

In 2003 heeft het RIVM de bemonstering en analyse van de monsters van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) overgedragen aan TNO. In dat jaar heeft TNO hiervoor zijn analysemethoden aangepast om de uitkomsten zo veel mogelijk overeen te laten komen met die van het RIVM.

De consequenties van de gevonden verschillen voor een trendanalyse moeten nader worden onderzocht. Het onderzoek geeft ook aan dat het noodzakelijk is een protocol op te stellen als zich wijzigingen voordoen in een meetnet, zoals in het onderhavige geval.

Trefwoorden:

grondwaterkwaliteit, meetnet, chemische analyse

Abstract

Dutch National Groundwater Quality Monitoring Network

Comparison of results from RIVM and TNO laboratories in 2004

In 2004, the RIVM and TNO laboratories each independently analysed the same set of 70 groundwater samples for 22 components. Subsequent comparison of the results from the two laboratories revealed a varied picture. The differences in the measurements obtained by the two laboratories fell within the margins of the measurement uncertainty for six components and just outside these margins for five components. The agreement between the measurements for the remaining eleven components was insufficient.

Statistical tests were used to detect systematic differences between both sets of results. Compared with the measurement uncertainty, the observed differences appear to be negligible for a number of the components.

The RIVM transferred the responsibility for sampling and analysing groundwater samples from the Dutch National Groundwater Quality Monitoring Network (LMG) to TNO in 2003. In that same year, TNO modified their analytical methods so as to obtain results comparable with those of the RIVM.

The consequences of these findings on a trend analysis have to be studied in more detail. This study also shows that it is necessary to have an established protocol in the case of modifications in a monitoring network, such as the LMG.

Key words:

groundwater quality, monitoring, chemical analysis

Voorwoord

De grondwatermonsters van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) zijn tot en met 2003 geanalyseerd door het RIVM-laboratorium en daarna heeft het TNO-laboratorium de analyses uitgevoerd. Om een indruk te krijgen van de vergelijkbaarheid van de resultaten van beide laboratoria is een subset van de grondwatermonsters van het jaar 2004 in beide laboratoria geanalyseerd.

Het ontbreken van een evaluatie van de vergelijkbaarheid van de resultaten heeft de beschikbaarstelling van de LMG-data voor derden belemmerd. Verschillende interne en externe oorzaken liggen hieraan ten grondslag. Een belangrijke oorzaak is dat bij de wisseling van analyselaboratorium niet vooraf werd afgesproken op welke wijze de vergelijkbaarheid zou worden vastgesteld.

Hierdoor heeft een juiste interpretatie van de subset van de grondwatermonsters (te)veel tijd gekost. Naarmate dit dan langer duurt, kost het veel tijd om de achtergronden van de resultaten uit die periode boven tafel te krijgen. Hoe zat dat ook alweer in 2004?

Uiteindelijk hebben wij vrijwel alles kunnen reproduceren en met deze rapportage wordt de vergelijkbaarheid inzichtelijk gemaakt, waardoor het gebruik van de data voor bijvoorbeeld trendanalyses beter op waarde geschat kan worden.

De auteurs bedanken Gerard Boom, Bert Baumann (RIVM) en Gerard Klaver (TNO) voor de verstrekte achtergrondinformatie en de gevoerde discussie over de gebruikte analysemethoden en hun kenmerken, Leo Boumans, Ronald Hoogerbrugge en José Ferreira (RIVM) voor hun bijdrage in en discussie over de uitvoering en interpretatie van de verschillende toetsen.

Klaas van der Hoek
Bernard van Elzakker
Arnold Dekkers
Theo Hafkenscheid

Inhoud

Samenvatting	11
1 Inleiding	13
1.1 Doelstelling Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit	13
1.2 Opzet van het vergelijkingsonderzoek	13
1.3 Aanpak vergelijking analyseresultaten	14
1.4 Opzet van dit rapport	15
2 Analysemethoden RIVM en TNO	17
3 Resultaten chemische analyses	21
4 Interlaboratoriumvariatie	27
4.1 Inleiding	27
4.2 Berekening	28
4.3 Resultaten	29
5 Statistische toetsing	33
5.1 Inleiding	33
5.2 Orthogonale lineaire regressie	34
5.3 Bland-Altman-toets	35
5.4 Toetsresultaten	37
6 Discussie	41
7 Conclusies en aanbevelingen	49
Literatuur	53
Bijlage A Overzicht Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit	55
Bijlage B Analyseresultaten RIVM en TNO	57
Bijlage C Data bemonstering tot en met analyse	81
Bijlage D Box-Cox-transformatie	89
Bijlage E Meetonzekerheid en statistische toets	93

Samenvatting

Het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit, afgekort als LMG, is één van de landelijke meetnetten van het RIVM en heeft als taak de kwaliteit van het grondwater te monitoren.

In 2003 is de exploitatie van het LMG overgedragen van RIVM aan TNO Bouw en Ondergrond. In 2003 werden de analyses door beide laboratoria uitgevoerd, voor de rapportage over 2003 zijn de RIVM-metgegevens gebruikt. De analysemethodes zijn aangepast ten einde een betere vergelijkbaarheid te bewerkstelligen. In 2004 is een set van 70 monsters door zowel RIVM als TNO geanalyseerd om deze te kunnen vergelijken. Dit rapport gaat over de resultaten van deze vergelijking. De monsters voor het RIVM en TNO zijn direct na elkaar genomen in de waterstroom uit een meetput, nadat voldaan was aan de criteria die in het bemonsteringsprotocol genoemd zijn om te komen tot een stabiele samenstelling van het opgepompte grondwater. Het monster voor het RIVM werd opgevangen in een monsterfles die vervolgens in het veld aangezuurd is en het monster voor TNO werd opgevangen in een monsterfles die vooraf in het laboratorium was aangezuurd. Vervolgens zijn de monsters naar de betreffende laboratoria vervoerd. De vergelijking heeft dus niet alleen betrekking op de laboratoriumanalyses, maar zal ook beïnvloed zijn door verschillen in conservering, transport en opslag van de monsters.

De door het RIVM en TNO verkregen datasets van 70 monsters met in totaal 22 geanalyseerde componenten is als volgt onderling vergeleken:

Interlaboratoriumvariatie. Wanneer eenzelfde monster door verschillende laboratoria geanalyseerd wordt, zal een zekere spreiding bestaan tussen de analyseresultaten. Dit is de interlaboratoriumvariatie en wordt uitgedrukt in de interlaboratoriumvariatiecoëfficiënt. Nagegaan wordt in hoeverre de RIVM- en TNO-resultaten binnen deze variatie met elkaar overeenkomen. Er wordt getoetst in hoeverre de resultaten overeenkomen met wat tussen laboratoria redelijkerwijs verwacht kan worden.

Statistische toetsing. Met de statistische toetsing wordt nagegaan of er systematische afwijkingen bestaan tussen de datasets van het RIVM en TNO. Hiervoor worden orthogonale lineaire regressie en de Bland-Altman-toets gebruikt.

De verkregen toetsresultaten zijn weergegeven in de Tabellen 4.2, 5.1, 5.2 en 6.1 en worden samengevat in Tabel 6.2.

De toetsen op de meetonzekerheid laten zien dat voor 6 van de 22 componenten het verschil tussen het RIVM en TNO binnen de interlaboratoriumvariatie valt. Voor 5 andere componenten is er sprake van een lichte overschrijding van de interlaboratoriumvariatie. Voor de resterende 11 componenten zijn de verschillen duidelijk groter dan de verwachte interlaboratoriumvariatie.

De statistische toetsen laten voor iets meer componenten systematische verschillen zien tussen het RIVM en TNO. In vergelijking met de meetonzekerheid zijn deze verschillen in de praktijk voor een aantal stoffen echter verwaarloosbaar klein.

Het rapport geeft als aanbeveling de consequenties voor verder gebruik van de meetdata na te gaan. Om te illustreren wat de impact is van de gevonden verschillen is in de Figuren 6.1 tot en met 6.5 het concentratieverloop in de tijd weergegeven. De verschillen lijken echter vaak gering te zijn als ze worden vergeleken met de variaties over het concentratieverloop van monsterpunten in de tijd.

1 Inleiding

Het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit, afgekort als LMG, is een van de landelijke meetnetten van het RIVM en heeft als taak de kwaliteit van het grondwater te monitoren.

In 2003 is de exploitatie van het LMG overgedragen aan TNO Bouw en Ondergrond. In dat jaar hebben zowel het RIVM als TNO alle monsters geanalyseerd. Beide partijen zijn overeengekomen het jaar 2003 als een aanloopjaar te beschouwen en daarom worden de RIVM-data voor LMG 2003 opgenomen in de DINO-database en gebruikt voor nationale rapportages. TNO heeft een rapport opgesteld over de analyseresultaten van beide laboratoria in dat jaar en tevens voorstellen voor verbetering gedaan (Buijs en Van Os, 2005).

Met ingang van het jaar 2004 worden de analyses alleen door het TNO-laboratorium uitgevoerd. In 2004 is een aantal monsters door zowel het RIVM als TNO geanalyseerd.

In dit hoofdstuk komen achtereenvolgens aan de orde: de doelstelling van het LMG, de opzet van het vergelijkingsonderzoek en een toelichting over de opbouw van het rapport.

1.1 Doelstelling Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit

Het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) is ingericht in de periode van 1978 tot en met 1984. Het doel van het meetnet is (citaat uit Van Duijvenbooden et al., 1985):

1. inventarisatie van de kwaliteit van het grondwater in het afdekkende en bovenste watervoerend pakket, gerelateerd aan grondsoort, grondgebruik en geohydrologische situatie;
2. het onderkennen van kwaliteitsveranderingen in het grondwater op langere termijn;
3. het verschaffen van informatie, nodig om een wetenschappelijk verantwoord kwalitatief beheer van de bodem mogelijk te maken en in verband hiermee;
4. het aangeven van de omvang van de menselijke invloeden op de grondwaterkwaliteit;
5. het inbrengen van kwaliteitsgegevens bij het gebruik van operationele beheersmodellen.

Sinds 1989 is een aantal Provinciale Meetnetten Grondwaterkwaliteit (PMG) ingericht. De constructie van de putten is identiek terwijl de methode van bemonsteren nagenoeg gelijk is. Per 1997 is de bemonstering van het LMG geoptimaliseerd, waarbij zowel het aantal meetlocaties als de meetfrequentie is verminderd (Wever en Bronswijk, 1997).

Bijlage A geeft een overzicht van onder meer de meetlocaties, bemonsteringsmethoden en op welke componenten wordt geanalyseerd in het LGM.

Voor de meetresultaten van het LMG wordt verwezen naar een overzichtspublicatie over de jaren 1984-2000 (Reijnders et al., 2004).

1.2 Opzet van het vergelijkingsonderzoek

Om een indruk te krijgen van de gevolgen van wisseling van laboratoria is in 2004 een deel van de monsters eveneens in het RIVM-laboratorium geanalyseerd. Het betreft een zeventigtal monsters, dit komt overeen met 20% van alle monsters die in dat jaar genomen zijn. In dit rapport worden alleen die componenten behandeld die door beide laboratoria geanalyseerd zijn. Veldwaarnemingen zoals pH en geleidingsvermogen zijn alleen door TNO gedaan en worden dus niet behandeld in dit rapport. Bij de

keuze van de 20% monsters is op pragmatische gronden de keuze gevallen op de provincie Noord-Brabant. Wel is als voorwaarde gesteld dat de deelpopulatie van 20% een grote variatie in concentraties moest hebben. Voor de goede orde wordt hier vermeld dat zowel bemonsteringsmethoden (inclusief conservering van de monsters) als analysemethoden vastgelegd zijn in protocollen die in 2003 overgedragen zijn aan TNO. Dit met als doel om verschillen in de uitvoering van het meetnet te minimaliseren.

De monsters voor het RIVM en TNO zijn direct na elkaar genomen in de waterstroom uit een meetput, nadat voldaan was aan de criteria die in het bemonsteringsprotocol genoemd zijn om te komen tot een stabiele samenstelling van het opgepompte grondwater. Het monster voor het RIVM werd opgevangen in een monsterfles die vervolgens in het veld aangezuurd is en het monster voor TNO werd opgevangen in een monsterfles die vooraf in het laboratorium was aangezuurd. Vervolgens zijn de monsters naar de betreffende laboratoria vervoerd.

Vergeleken worden dus het totale traject van monsterneming, conservering, transport, opwerking en analyse.

1.3 Aanpak vergelijking analyseresultaten

De door het RIVM en TNO verkregen datasets van 70 monsters met in totaal 22 geanalyseerde componenten worden als volgt onderling vergeleken:

Interlaboratoriumvariatie

Wanneer eenzelfde monster door verschillende laboratoria geanalyseerd wordt, zal een zekere spreiding bestaan tussen de analyseresultaten. Dit is de interlaboratoriumvariatie, deze wordt uitgedrukt in de interlaboratoriumvariatiecoëfficiënt. Nagegaan wordt in hoeverre de RIVM- en TNO-resultaten binnen deze variatie met elkaar overeenkomen. Er wordt dus getoetst in hoeverre de resultaten overeenkomen met wat tussen laboratoria redelijkerwijs verwacht kan worden. Deze methode wordt verder uitgelegd in hoofdstuk 4.

Statistische toetsing

Met de statistische toetsing wordt, geheel los van de vraag hoe de datasets tot stand zijn gekomen, nagegaan of er statistisch significante systematische verschillen bestaan tussen de datasets van het RIVM en TNO. Hiervoor worden orthogonale lineaire regressie en de Bland-Altman-toets gebruikt. Deze methoden worden in hoofdstuk 5 verder uitgelegd.

Het rapport kan geen uitspraak doen over welk laboratorium de meest juiste analyseresultaten oplevert. Dat kan ook niet. Net zoals met ringonderzoeken is dit moeilijk vast te stellen. Hier kan de waarneming van het eigen laboratorium alleen met die van andere laboratoria vergeleken worden. Het gemiddelde resultaat van alle laboratoria noemen we consensuswaarde die bij een onderzoek met veel deelname soms als 'juist' is aan te merken.

1.4 Opzet van dit rapport

In dit rapport worden de volgende onderwerpen achtereenvolgens besproken:

Hoofdstuk 2. Analysemethoden RIVM en TNO

Per component worden enkele kenmerken gepresenteerd van de analysemethoden die het RIVM en TNO in dit onderzoek gebruikt hebben.

Hoofdstuk 3. Resultaten chemische analyses

Hier worden per component de analyseresultaten van het RIVM en TNO in grafiekvorm gepresenteerd met enkele kentallen van de analyseresultaten in tabelvorm.

Bijlage B geeft alle achterliggende analysedata voor alle 22 componenten in tabelvorm.

Bijlage C geeft informatie over de data van bemonstering en analyse van NH_4 en NO_3 .

Hoofdstuk 4. Interlaboratoriumvariatie

In dit hoofdstuk wordt het begrip interlaboratoriumvariatie uitgelegd. Vervolgens wordt nagegaan in hoeverre het RIVM- en TNO-resultaat binnen die verwachte variatie met elkaar overeenkomen.

In Bijlage E (linker pagina's) worden de resultaten grafisch weergegeven - voor het volledige concentratiegebied en voor het lagere concentratiegebied.

Hoofdstuk 5. Statistische toetsing

In dit hoofdstuk worden de orthogonale lineaire regressie en de Bland-Altman-toets uitgelegd.

Vervolgens worden de datasets middels deze methoden vergeleken en geconcludeerd of er al dan niet significante systematische afwijkingen optreden.

Bijlage D geeft een uitleg van de Box-Cox-transformatie.

In Bijlage E (rechter pagina's) worden de resultaten van de orthogonale regressie en de Bland-Altman-toets grafisch weergegeven.

Hoofdstuk 6. Discussie

De resultaten van de vergelijking op grond van de interlaboratoriumvariatie en van de statistische toetsen worden hier per component in Tabel 6.2 samengevat en bediscussieerd. Ook wordt nagegaan in hoeverre de gevonden verschillen zich verhouden tot de variatie die monsterpunten in de tijd vertonen.

Hoofdstuk 7. Conclusies en aanbevelingen

Op basis van het voorgaande worden hier de conclusies en aanbevelingen geformuleerd.

2 Analysemethoden RIVM en TNO

In dit hoofdstuk worden de analysemethoden vermeld die het RIVM en TNO in 2004 gebruikt hebben bij de analyse van de LMG-monsters. Tabellen 2.1 en 2.2 geven per component informatie over de analysemethode en het daarbij gebruikte apparaat.

Verder is informatie opgenomen over:

AG_r aantonbaarheidsgrens op basis van intralaboratoriumherhaalbaarheid.
 AG_w aantonbaarheidsgrens op basis van intralaboratoriumreproduceerbaarheid.
 De aantonbaarheidsgrens heeft betrekking op het lagere concentratiebereik in de orde van 3 à 4 keer de aantonbaarheidsgrens. AG_r heeft betrekking op herhaalde analyses binnen één run, terwijl AG_w afgeleid is van herhaalde analyses op verschillende dagen.

RSD_r (%) relatieve standaarddeviatie voor herhaalbaarheid, met RSD_r (%) = $100 VC_r$
 waarbij VC_r = intralaboratoriumherhaalbaarheidsvariatiecoëfficiënt.
 RSD_w (%) relatieve standaarddeviatie voor reproduceerbaarheid, met RSD_w (%) = $100 VC_w$
 waarbij VC_w = intralaboratoriumreproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt.

De relatieve standaarddeviatie (of variatiecoëfficiënt) heeft betrekking op het hogere concentratiebereik. In de tabel is tussen haakjes vermeld bij welke concentratie de RSD_r respectievelijk RSD_w bepaald is.

Zie NNI (2003) voor de definities van AG_r , AG_w , VC_r en VC_w .

Conservering geeft aan of het monster bijvoorbeeld aangezuurd en/of gekoeld wordt.

SOP of Norm de gevolgde analyseprocedure (SOP of Norm).

Beschouwing van de Tabellen 2.1 en 2.2 laat zien dat de conserveringsmethoden bij beide laboratoria in grote lijnen overeenkomen. Er zijn echter twee uitzonderingen:

1. bij TNO vond de aanzuring plaats in de monsterflessen voorafgaande aan de bemonstering en bij RIVM werd na monsternamen in het veld aangezuurd;
2. bij de analyse van NO_3 vindt wel aanzuring plaats bij het RIVM-laboratorium en bij het TNO-laboratorium niet.

In 2003 werd ISO 5667-3 van kracht waarin de conservering en bewaartermijn van watermonsters worden voorgeschreven. Deze norm was in 2004 nog niet geheel geïmplementeerd.

Verklaring van enkele afkortingen in Tabellen 2.1 en 2.2

ICP-HRMS = Inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry
 ICP-MS = Inductively coupled plasma mass spectrometry
 ICP-OES = Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

Tabel 2.1 Kenmerken analysemethoden RIVM. Het aanzuren van de monsters vindt plaats in het veld.

Component	Analysemethode	Apparaat	AG _r (µg/l)	AG _w (µg/l)	RSD _r %*	RSD _w %*	Conservering	SOP of Norm
Al	ICP-MS	HP4500	-	10	-	3,2 (2,2mg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
As	ICP-HRMS	Thermo Element 2	0,1	-	14,8	10,4	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P373
Ba	ICP-MS	HP4500	-	1	-	1,4 (72µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
Ca	ICP-MS	HP4500	-	150	-	1,7 (50mg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
Cd	ICP-HRMS	Thermo Element 2	0,05	-	10,5	8,5	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P373
Cl	Ion-Chrom	DIONEX	-	200	5,5 (0,5mg/l)	11,8 (0,5mg/l)	koelen	LVM-AC-P492
Cr	ICP-HRMS	Thermo Element 2	0,1	-	4,7	5,3	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P373
Cu	ICP-HRMS	Thermo Element 2	0,2	-	5,1	7,3	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P373
DOC	Infra Rood	Dohrman	300	-	-	11,1 (1mg/l)	H ₃ PO ₄ pH<2 + koelen	LVM-AC-P402
Fe	ICP-HRMS	Thermo Element 2	10	-	3,1	7,4	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P373
K	ICP-MS	HP4500	-	200	-	1,1 (5,5mg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
Mg	ICP-MS	HP4500	-	50	-	3,1 (9,4mg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
Mn	ICP-MS	HP4500	-	5	-	1,6 (1250µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
Na	ICP-MS	HP4500	-	250	-	2,4 (42mg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
NH ₄	Fotometrie	FIA	20	-	1,2 (1,3mg/l)	3,1 (1,3mg/l)	H ₂ SO ₄ pH<3 + koelen	LVM-AC-P396
Ni	ICP-MS	HP4500	-	0,5	-	2,2 (8µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
NO ₃	Ion-Chrom	DIONEX	-	300	5,5 (0,7mg/l)	10,2 (0,7mg/l)	pH 1-2 (HCl) + koelen	LVM-AC-P492
Pb	ICP-MS	HP4500	-	0,2	-	2,0 (4,3µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
P-totaal	ICP-MS	HP4500	-	60	-	4,5 (3,0 mg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
SO ₄	Ion-Chrom	DIONEX	-	500	6,7 (1,4mg/l)	7,3 (1,4mg/l)	koelen	LVM-AC-P492
Sr	ICP-MS	HP4500	-	1,5	-	2,0 (240µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419
Zn	ICP-MS	HP4500	-	5	-	1,6 (220µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	LVM-AC-P419

* RSD_r en RSD_w zijn bepaald bij de tussen haakjes vermelde concentratie

Tabel 2.2 Kenmerken analysemethoden TNO. Monsters worden verzameld in flessen die vooraf in het laboratorium zijn aangezuurd.

Component	Analyse methode	Apparaat	AG _r (µg/l)	AG _w (µg/l)	RSD _r %*	RSD _w %*	Conservering	SOP of Norm
Al	ICP-OES	Spectro Ciros	-	5	-	2,4	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-017
As	ICP-MS	Agilent7500a	-	0,1	-	-	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
Ba	ICP-MS	Agilent7500a	-	0,2	1,9 (14,9µg/l)	5,3 (14,9µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
Ca	ICP-OES	Spectro Ciros	-	1000	-	3,4	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-017
Cd	ICP-MS	Agilent7500a	-	0,05	1,3 (9,14µg/l)	3,6 (9,14µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
Cl	Ion-Chrom	DIONEX	-	500	0,4 (0,85mg/l)	1,3 (0,85mg/l)	koelen	GL-WV-008
Cr	ICP-MS	Agilent7500a	-	0,1	1,6 (16,5µg/l)	4,1 (16,5µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
Cu	ICP-MS	Agilent7500a	-	0,25	1,7 (21,1µg/l)	3,9 (21,1µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
DOC		Shimazu	-	100	-	-	koelen	GL-WV-014
Fe	ICP-OES	Spectro Ciros	-	10	-	2,2	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-017
K	ICP-OES	Spectro Ciros	-	500	-	2,5	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-017
Mg	ICP-OES	Spectro Ciros	-	100	-	2,6	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-017
Mn	ICP-MS	Agilent7500a	-	1	-	-	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
Na	ICP-OES	Spectro Ciros	-	1000	-	2,6	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-017
NH ₄	Fotometrie	AA3	-	500	-	-	HNO ₃ pH<3 + koelen	GL-WV-012
Ni	ICP-MS	Agilent7500a	-	0,1	1,3 (26,7µg/l)	4,3 (26,7µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
NO ₃	Ion-Chrom	DIONEX	-	10	0,7 (2mg/l)	1,1 (2mg/l)	koelen	GL-WV-008
Pb	ICP-MS	Agilent7500a	-	0,2	0,5 (36,4µg/l)	3,2 (36,4µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
P-totaal	ICP-MS	Agilent7500a	-	-	-	-	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
SO ₄	Ion-Chrom	DIONEX	-	100	1,7 (2mg/l)	2,3 (2mg/l)	koelen	GL-WV-008
Sr	ICP-MS	Agilent7500a	-	0,5	1,2 (29,1µg/l)	4,2 (29,1µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009
Zn	ICP-MS	Agilent7500a	-	2	1,3 (25,2µg/l)	4,5 (25,2µg/l)	pH 1-2 (HNO ₃) + koelen	GL-WV-009

* RSD_r en RSD_w zijn bepaald bij de tussen haakjes vermelde concentratie

3 Resultaten chemische analyses

De analyseresultaten van de 70 geanalyseerde monsters kunnen op verschillende manieren worden gepresenteerd. Ter wille van de leesbaarheid van het rapport is er voor gekozen alle analysedata in tabelvorm weer te geven in Bijlage B.

In dit hoofdstuk worden de analyseresultaten in grafiekvorm gepresenteerd. Per component zijn in Figuur 3.1 de concentraties zoals TNO die gemeten heeft, uitgezet tegen de door het RIVM gemeten concentraties. Tevens is de 1:1-lijn weergegeven. In Bijlage E zijn deze grafieken nogmaals opgenomen, maar dan in vergrote vorm en met de bijbehorende meetonzekerheid. Verder is in Bijlage E ook ingezoomd op het lagere concentratiebereik.

In Tabel 3.1 zijn per component enkele kentallen samengevat voor de resultaten van de RIVM-analyses, zoals het percentage resultaten dat kleiner is dan de met de analysedata gerapporteerde aantoonbaarheidsgrens (AG_{rap}), gemiddelde, minimum, mediaan en het maximum. Voor de berekening van de kentallen zijn de waarnemingen kleiner dan AG_{rap} gelijkgesteld aan AG_{rap} .

Als er voor een component geen analysedata met “<” gerapporteerd is, is de in de betreffende Standard Operating Procedure vermelde aantoonbaarheidsgrens in de tabel weergegeven.

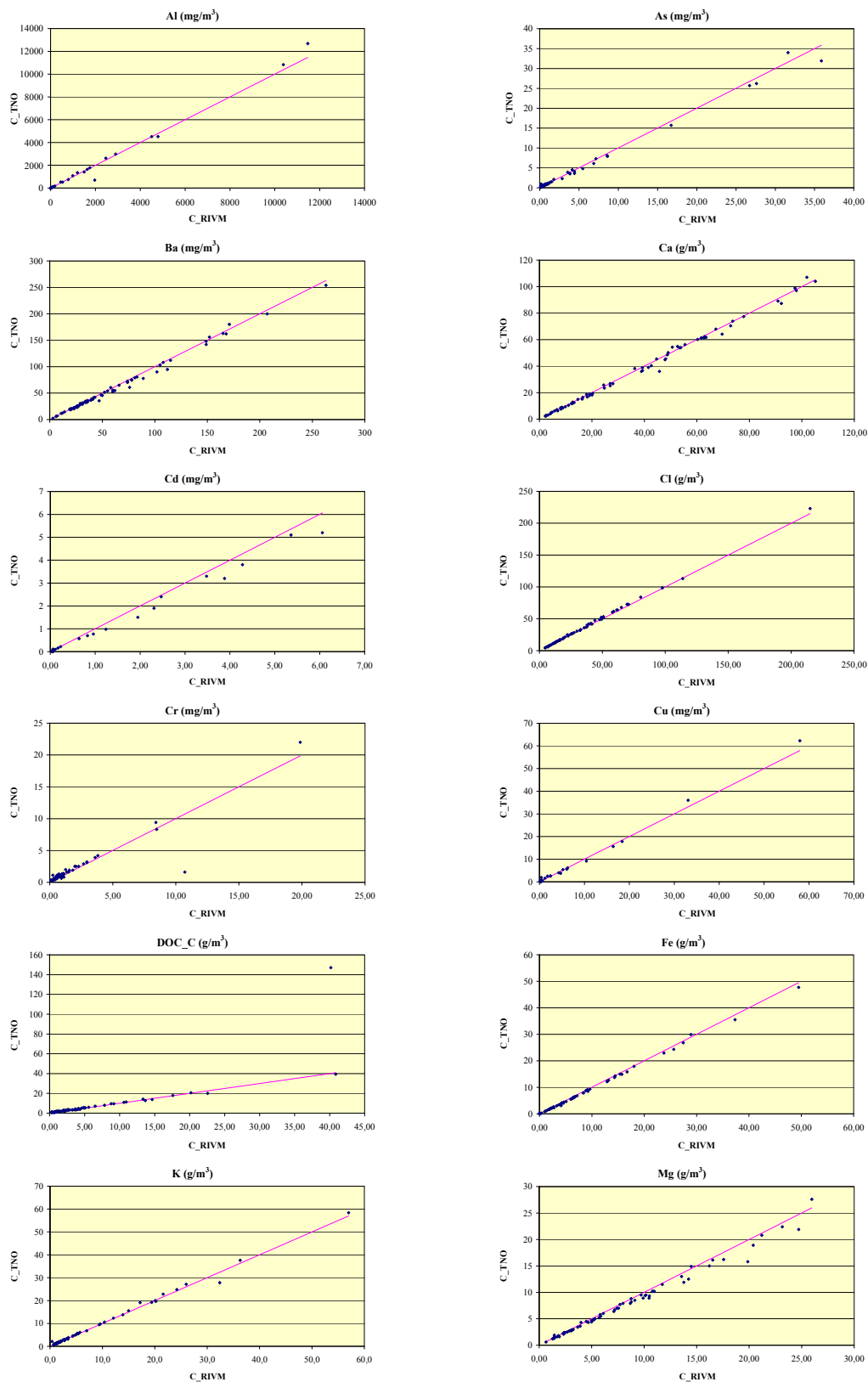
Tabel 3.2 presenteert dezelfde kentallen voor de TNO-analyses. Als er voor een component geen analysedata met “<” gerapporteerd is, is de in Tabel 2.2 vermelde aantoonbaarheidsgrens AG_w weergegeven.

In Bijlage C zijn voor het RIVM en TNO tevens samengevat:

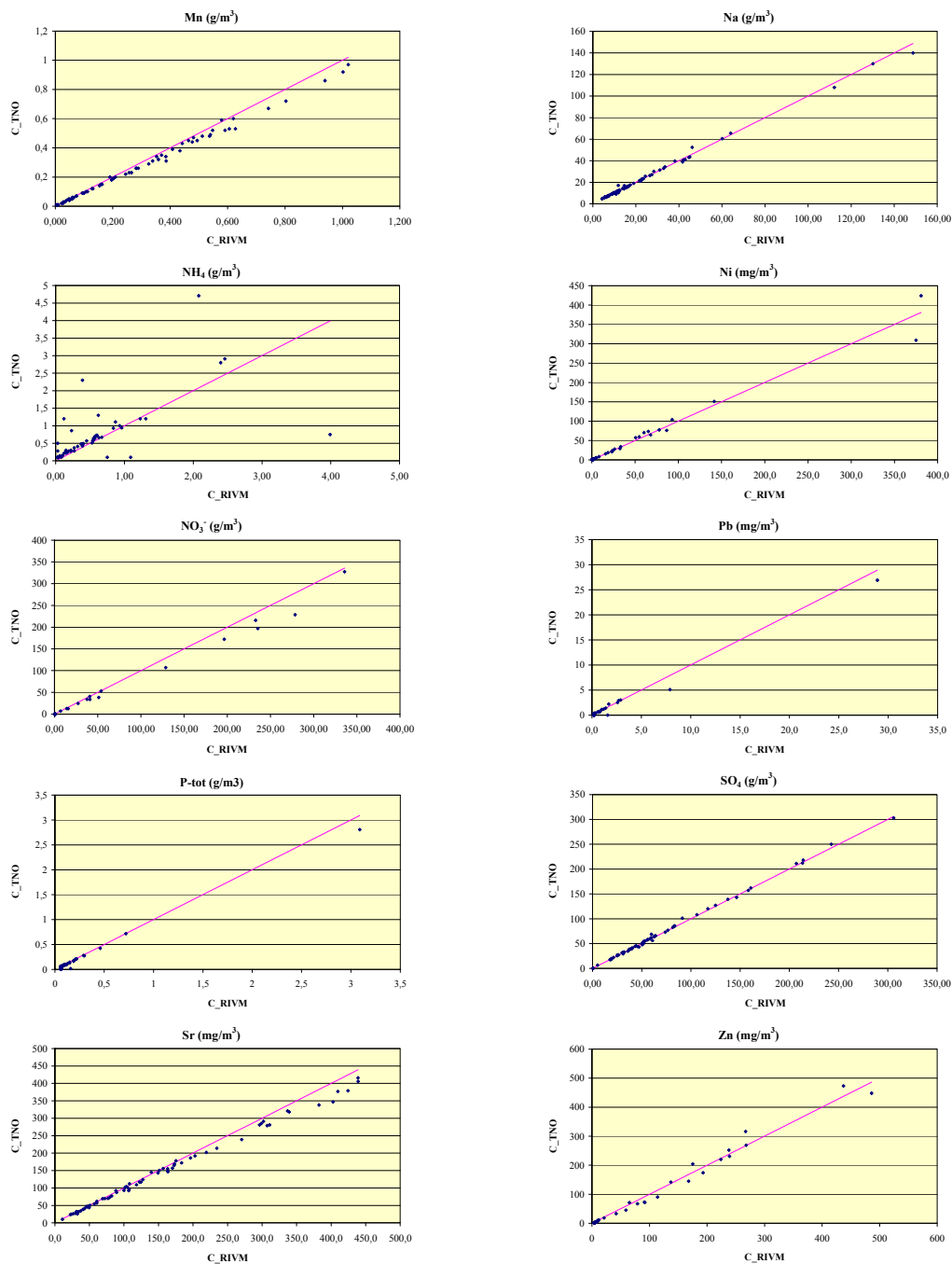
- datum monsterneming;
- datum aanlevering bij het laboratorium;
- datum analyse NH_4 respectievelijk NO_3 ;
- aantal dagen tussen monsterneming en analyse NH_4 respectievelijk NO_3 .

Alleen de bewaarperiode voor NH_4 , respectievelijk NO_3 is weergegeven omdat deze voor die componenten kritisch is (7 dagen voor NO_3 , respectievelijk 28 dagen voor NH_4).

Bij beide laboratoria zijn voor enkele monsters de maximale bewaartermijnen overschreden.



Figuur 3.1 Concentraties gemeten door TNO (C_TNO) versus concentraties RIVM (C_RIVM)



Figuur 3.1 Concentraties gemeten door TNO (C_{TNO}) versus concentraties RIVM (C_{RIVM})
- vervolg -

Tabel 3.1 Enkele kentallen van de RIVM-analyses.

Component	AG _{rap} [*]	%< AG _{rap} ^{**}	Gemiddelde	Minimum	Mediaan	Maximum	Eenheid
Al	10	47	693	10	10	11470	mg/m ³
As	0,1	4	3,28	0,1	0,56	35,87	mg/m ³
Ba	1	0	60	3	39,5	263	mg/m ³
Ca	0,15	0	36,56	2,30	27,50	105,16	g/m ³
Cd	0,05	71	0,53	0,05	0,05	6,06	mg/m ³
Cl	0,21	0	34,67	4,55	25,83	215,08	g/m ³
Cr	0,1	1	1,53	0,10	0,61	19,86	mg/m ³
Cu	0,25	74	2,65	0,25	0,25	57,94	mg/m ³
DOC	0,29	4	5,19	0,29	2,62	40,87	g/m ³
Fe	0,01	3	7,28	0,01	4,23	49,48	g/m ³
K	0,2	0	6,7	0,4	2,4	57,0	g/m ³
Mg	0,05	0	7,79	0,65	5,84	25,97	g/m ³
Mn	0,004	1	0,29	0,004	0,21	1,02	g/m ³
Na	0,25	0	23,39	4,27	14,62	148,74	g/m ³
NH ₄	0,03	20	0,46	0,03	0,23	3,99	g/m ³
Ni	0,5	43	24,7	0,5	0,7	380,8	mg/m ³
NO ₃	0,31	79	24,48	0,31	0,31	335,82	g/m ³
Pb	0,2	71	1,0	0,2	0,2	28,9	mg/m ³
P-totaal	0,06	57	0,15	0,06	0,06	3,09	g/m ³
SO ₄	0,48	9	64,95	0,48	50,40	306,03	g/m ³
Sr	1,2	0	148,9	11,0	107,8	439,0	mg/m ³
Zn	4	64	52	4	4	486	mg/m ³

* Uitgaande van "<" teken in de gerapporteerde data. Indien dit "<" teken niet aanwezig is, dan is de aantoonbaarheidsgrens overgenomen uit de betreffende Standard Operating Procedure.

** Percentage data met "<" teken

Tabel 3.2 Enkele kentallen van de TNO-analyses.

Component	AG _{rap} [*]	%< AG _{rap} ^{**}	Gemiddelde	Minimum	Mediaan	Maximum	Eenheid
Al	5	0	701	2	11	12686	mg/m ³
As	0,1	0	3,21	0,10	0,66	34,00	mg/m ³
Ba	0,2	0	58	2	36	254	mg/m ³
Ca	1	0	35,95	2,20	26,80	107,00	g/m ³
Cd	0,001/0,002	10	0,44	0,001	0,004	5,20	mg/m ³
Cl	0,5	0	35,63	4,30	26,75	223,00	g/m ³
Cr	0,1	0	1,62	0,19	0,83	22,00	mg/m ³
Cu	0,07	10	2,66	0,03	0,16	62,30	mg/m ³
DOC	0,6	3	7,00	0,60	3,10	147,00	g/m ³
Fe	0,002	19	6,95	0,002	3,95	47,70	g/m ³
K	0,5	0	6,9	0,6	2,5	58,4	g/m ³
Mg	0,1	0	7,33	0,59	5,65	27,60	g/m ³
Mn	0,001	0	0,27	0,01	0,20	0,97	g/m ³
Na	1	0	23,40	4,60	15,20	140,00	g/m ³
NH ₄	0,1	27	0,57	0,10	0,30	4,71	g/m ³
Ni	0,1	0	24,9	0,1	1,3	424,0	mg/m ³
NO ₃	0,04	77	21,53	0,04	0,04	327,36	g/m ³
Pb	0,02/0,11/0,2	51	0,8	0,02	0,2	26,9	mg/m ³
P-totaal	-	0	0,12	0,001	0,05	2,81	g/m ³
SO ₄	0,12	7	65,72	0,12	48,80	303,00	g/m ³
Sr	0,5	0	139,6	10,2	106,5	416,0	mg/m ³
Zn	0,56	4	49	0,5	1	473	mg/m ³

* Uitgaande van "<" teken in de gerapporteerde data. Indien dit "<" teken niet aanwezig is, dan is de aantoonbaarheidsgrens overgenomen uit Tabel 2.2.

** Percentage data met "<" teken

4 Interlaboratoriumvariatie

4.1 Inleiding

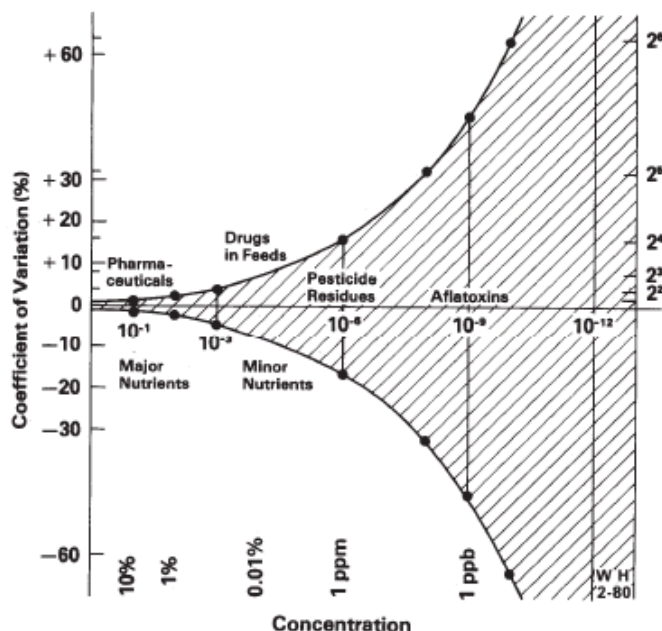
Een monster kan binnen één laboratorium herhaaldelijk geanalyseerd worden. De analyseresultaten zullen een zekere spreiding vertonen. Dit is de intralaboratoriumherhaalbaarheid en wordt veroorzaakt door bijvoorbeeld het analyseapparaat, laboratoriumcondities, de analist, de samenstelling van het monster, de detectielimiet en de stabiliteit van het monster. Als dit monster ook op andere dagen, dus in verschillende runs wordt geanalyseerd, zal het resultaat ook steeds verschillen. Dit is de intra-laboratoriumreproduceerbaarheid. De verschillen zullen groter zijn dan bij analyses op dezelfde dag. Als het monster tevens geanalyseerd wordt in een ander laboratorium, dan zullen de verschillen nog groter zijn. We spreken dan over de interlaboratoriumvariatie en deze wordt uitgedrukt door de interlaboratoriumvariatiecoëfficiënt.

Op basis van bijna 10.000 datasets van vergelijkende onderzoeken tussen laboratoria werd door Horwitz een verband gevonden tussen deze variantiecoëfficiënt en de concentratie van de geanalyseerde component. Dit verband bleek min of meer onafhankelijk van het type component, de matrix en de analysemethode (Horwitz et al., 1980; Albert en Horwitz, 1997; Garfield et al., 2000; Horwitz en Albert, 2006). Figuur 4.1 geeft de grafische weergave van deze zogenaamde Horwitz-curve en in formulevorm luidt de relatie:

$$RSD_R = 2 * C^{-0,15}$$

RSD_R = relatieve standaard deviatie, uitgedrukt in procenten

C = concentratie, uitgedrukt in dimensieloze massa fractie, dus mg/mg



Om nu na te gaan of de analyseresultaten van TNO en het RIVM passen binnen wat tussen laboratoria verwacht mag worden, vergelijken we deze resultaten met elkaar, rekening houdend met de interlaboratoriumvariatiecoëfficiënt. Hierbij gaan we niet uit van de Horwitz-curve, maar van de meetonzekerheden van beide analyselaboratoria.

4.2 Berekening

Voor de berekening van de meetonzekerheden wordt uitgegaan van de concentratieafhankelijke intralaboratoriumreproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt VC_w (zie ook hoofdstuk 2). Hiervoor wordt gebruikgemaakt van de voor het analyselaboratorium van het RIVM bekende gegevens. Voor een eerste orde benadering worden vervolgens de prestaties van het TNO-laboratorium gelijk verondersteld aan die van het RIVM-laboratorium.

De VC_w is component afhankelijk en wordt als volgt berekend.

Al, Ba, Ca, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, P-totaal, Sr en Zn:

$$VC_w = 0,045 \quad (C \geq 50 \times AG_{\max})$$

$$VC_w = \sqrt{((AG_{\max}^2 / 9 C^2) + 0,045^2)} \quad (C < 50 \times AG_{\max})$$

Zie ook RIVM (2007).

As, Cd, Cr, Cu en Fe:

$$VC_w = 0,05 \quad (C \geq 50 \times AG_{\max})$$

$$VC_w = \sqrt{((AG_{\max}^2 / 9 C^2) + 0,05^2)} \quad (C < 50 \times AG_{\max})$$

Zie ook RIVM (2003).

$AG_{\max}$ is de aantoonbaarheidsgrens voor de betreffende component in een realistische matrix op basis van reproduceerbaarheid (RIVM, 2003), (RIVM, 2007). Indien $AG_w > AG_{\max}$ wordt AG_w genomen. Dit is het geval voor Mn, Sr en Zn (RIVM, 2007).

$AG_{\max}$ is niet bekend voor As, Cd, Cr, Cu en Fe. Voor die componenten is daarom de waarde van AG_w gebruikt (zie Tabel 2.1). Indien echter ook AG_w niet bekend is wordt AG_w geschat met $AG_w = 2 AG_r$ (Boom, 2003).

Cl, NO₃ en SO₄:

$$VC_w = 0,17746 C^{-0,4073} \quad (Cl)$$

$$VC_w = 0,20944 C^{-0,3968} \quad (NO_3)$$

$$VC_w = 0,24917 C^{-0,3968} \quad (SO_4)$$

C in mg/l. Zie ook (RIVM, 2006a).

DOC:

$$VC_w = 0,29/3C + 0,0145$$

C in mg/l. Zie ook RIVM (2006b).

$$\frac{\text{NH}_4}{\text{VC}_w} = \sqrt{((\text{AG}_w^2 / (9 \text{ C}^2) + 0,06^2)}$$

C in mg/l. Zie ook (RIVM, 2006c)

Omdat AG_w niet bekend is voor NH_4 wordt deze geschat op $\text{AG}_w = 2 \text{ AG}_r$.

De uitgebreide relatieve meetonzekerheid W volgt vervolgens uit (RIVM, 2005):

$$W = 2 \sqrt{(\text{VC}_w^2 + \text{T}_c)}$$

$$\text{Waarbij } \text{T}_c = (\text{TV}_g - 1)^2 + \text{VC}_{t, \text{corr}}^2 + \text{VC}_{\text{std}}^2 + \text{RA}_{\text{model}}^2$$

met

TV_g = gemiddelde gevonden terugvinding

$\text{VC}_{t, \text{corr}}$ = gecorrigeerde variatiecoëfficiënt van de terugvinding

VC_{std} = variatiecoëfficiënt van de geconcentreerde standaard

RA_{model} = relatieve modelafwijking

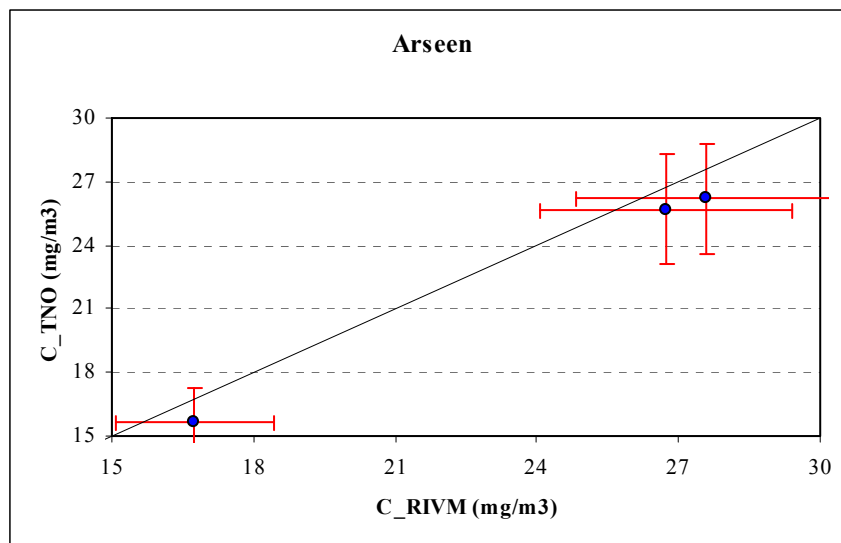
T_c is slechts voor een paar componenten (deels) bekend, zie Tabel 4.1. Indien niet bekend wordt T_c op 0 gesteld en geeft in die gevallen dus een onderschatting van de uitgebreide meetonzekerheid.

Tabel 4.1 Waarden voor de T_c .

Component	T_c	Opmerking
As	0,000009	
Cd	0,0004	
Cr	0,003721	
Cu	0,000049	
Fe	0,000025	
NH_4	0,0022	$= (\text{TV}_g - 1)^2$

4.3 Resultaten

In Bijlage E (linker pagina's) zijn voor iedere component de analyseresultaten van TNO uitgezet tegen die van het RIVM, samen met de 1:1-lijn. De analyseresultaten van de beide laboratoria zijn voorzien van 'error bars' die de uitgebreide onzekerheden (95%-betrouwbaarheid) van de meetwaarden weergeven. Deze zijn voor alle resultaten berekend op grond van de gegevens uit paragraaf 4.2. Omdat voor het TNO-laboratorium geen onzekerheden bekend zijn, is aangenomen dat deze gelijk zijn aan die van het RIVM. De gepresenteerde meetonzekerheden hebben uitsluitend betrekking op de meetonzekerheid van de laboratoriumanalyse, onzekerheden geassocieerd aan monsternamen, transport en conservering zijn niet meegenomen. Wanneer minimaal een van de error bars de 1:1-lijn kruist is sprake van overeenkomst van de resultaten bij 95%-waarschijnlijkheid. Ter illustratie wordt in Figuur 4.2 een uitvergroot voorbeeld gegeven. In dit voorbeeld vallen alle resultaten binnen het 95%-betrouwbaarheidsinterval.



Figuur 4.2 Resultaten van TNO en het RIVM uitgezet met error bars (95%-betrouwbaarheid).

De mate van overeenkomst tussen de resultaten van de beide laboratoria zoals die is weergegeven in Bijlage E kan worden uitgedrukt in een zogenaamde En-score. Deze wordt gegeven door (ISO, 1997; ISO, 2005):

$$En = \frac{|C_TNO_i - C_RIVM_i|}{\sqrt{U_{TNO,i}^2 + U_{RIVM,i}^2}}$$

waarbij:

C_TNO_i	= analyseresultaat van TNO voor monster i
C_RIVM_i	= analyseresultaat van RIVM voor monster i
$U_{TNO,i}$	= uitgebreide meetonzekerheid van analyseresultaat van TNO voor monster i
$U_{RIVM,i}$	= uitgebreide meetonzekerheid van analyseresultaat van RIVM voor monster i

Wanneer $En \leq 1$ is sprake van overeenkomst bij 95%-waarschijnlijkheid.

De mate van verschil tussen alle resultaten kan per component worden berekend als het percentage resultaten waarbij $En > 1$ is. Dit percentage wordt aangeduid als p en wanneer $p \leq 5\%$ is er sprake van overeenkomst tussen de beide datasets.

Het percentage resultaten waarbij $En > 1$ is met het resultaat van de toetsing samengevat in Tabel 4.2. Hierbij zijn alle paren van waarnemingen meegenomen waarvoor geldt dat beide waarnemingen boven de aantoonbaarheidsgrens van het betreffende laboratorium liggen. Voor de scoring van de toets worden de volgende criteria gehanteerd voor het percentage p:

blanco	: $0 < p \leq 5$
-	: $5 < p \leq 10$
x	: $p > 10$

Bij bovenstaande beschouwing van En-scores wordt alleen gekeken naar de verschillen tussen individuele paren meetresultaten.

Om tevens een indruk te krijgen van de ‘gemiddelde’ mate van overeenkomst/verschil tussen alle resultaten van het RIVM en TNO is tevens per component het gemiddelde van alle En-scores berekend. De gemiddelde En-scores zijn eveneens samengevat in Tabel 4.2 waarbij alle paren van waarnemingen meegenomen zijn waarvoor geldt dat beide waarnemingen boven de aantoonbaarheidsgrens van het betreffende laboratorium liggen.

De gemiddelde En-scores worden getoetst door vergelijking met de eenzijdige 95%-betrouwbaarheidsgrens UCI (Upper Confidence Interval) van de verwachte waarde van $\overline{En}$.

Uitgaande van een standaard normale verdeling van $\overline{En}$ bedraagt deze waarde:

$$UCI = 0,5 * \left[1,645 \sqrt{\frac{\left(1 - \frac{2}{\pi}\right)}{n}} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right]$$

waarbij n het aantal waarden van En is (Johnson en Kotz, 1970). Voorts wordt bij deze test onafhankelijkheid van individuele waarden van En verondersteld.¹

Voor de scoring van de toets worden de volgende criteria gehanteerd:

- blanco : $\overline{En} \leq UCI$
- : $UCI < \overline{En} \leq 0,5$
- x : $\overline{En} > 0,5$

¹ Omdat in de praktijk niet geheel aan deze voorwaarden zal worden voldaan, is deze test gevoeliger dan de test op percentages.

Tabel 4.2 Resultaten van toetsen op p en $\overline{En}$ uitgaande van alle paren van waarnemingen waarvoor geldt dat beide waarnemingen boven de aantoonbaarheidsgrens van het betreffende laboratorium liggen (zie tekst voor toelichting).

Component	N = obs	p	Toetsing	$\overline{En}$	UCI	Toetsing
Al	37	8%	-	0,52	0,48	x
As	67	5%		0,41	0,46	
Ba	70	7%	-	0,40	0,46	
Ca	70	1%		0,36	0,46	
Cd	20	30%	x	0,60	0,51	x
Cl	70	0%		0,24	0,46	
Cr	69	23%	x	0,75	0,46	x
Cu	18	17%	x	0,66	0,52	x
DOC	66	52%	x	1,13	0,46	x
Fe	57	12%	x	0,59	0,46	x
K	70	6%	-	0,47	0,46	-
Mg	70	9%	-	0,55	0,46	x
Mn	69	13%	x	0,60	0,46	x
Na	70	7%	-	0,34	0,46	
NH ₄	49	40%	x	0,89	0,47	x
Ni	40	18%	x	0,60	0,48	x
NO ₃	15	53%	x	1,17	0,53	x
Pb	19	11%	x	0,55	0,51	x
P-totaal	30	3%		0,27	0,49	
SO ₄	64	2%		0,21	0,46	
Sr	70	4%		0,47	0,46	-
Zn	25	36%	x	0,78	0,50	x

5 Statistische toetsing

5.1 Inleiding

Met behulp van statistische toetsen zijn eventuele systematische verschillen tussen de TNO- en RIVM-analyseresultaten op te sporen die niet naar voren komen door paren van metingen met hun bijbehorende meetfouten met elkaar te vergelijken. Men kan hierbij denken aan:

- a. een systematische constante afwijking (bias) tussen beide meetmethoden;
- b. een systematische afwijking die varieert afhankelijk van de meetwaarde.

Omdat de meetfouten in de TNO- en RIVM-metingen aanwezig zijn, wordt in plaats van een gewone lineaire regressie de orthogonale regressie gebruikt, waarbij wordt uitgegaan van een even grote meetfout voor de RIVM-metingen als de TNO-metingen. Omdat de variantie van de metingen afhankelijk is van de meetwaarde zelf wordt eerst een Box-Cox-transformatie toegepast om de variantie constant te maken voor alle meetwaarden. Vervolgens wordt de orthogonale regressie per component uitgevoerd. Een tweede toets die uitermate geschikt is om twee meetmethoden met elkaar te vergelijken is de Bland-Altman-toets, waarmee beide genoemde systematische afwijkingen getoetst kunnen worden.

Bij deze statistische toetsen wordt ervan uitgegaan dat de monsters voor beide analyselaboratoria hetzelfde zijn. De invloed van de eventuele systematische afwijkingen op het trendmeetnet, dus op de metingen over de tijd, zijn bewust uit deze studie gelaten. Voor stoffen waarbij een Box-Cox-transformatie nodig bleek, zal de relatie tussen beide meetmethoden niet meer lineair zijn. De gevonden relaties zijn overigens alleen geldig in het bereik van de metingen.

Zoals aangegeven in hoofdstuk 3 vallen voor sommige componenten veel waarnemingen onder de aantoonbaarheidsgrens van het RIVM en/of van TNO. Het RIVM en TNO hanteren verschillende aantoonbaarheidsgrenzen voor dezelfde stof. Zowel in de evaluatie van de gegevens als in de statistische verwerking is de omgang met data onder de aantoonbaarheidsgrens altijd een bron van discussie. Voor de statistische toetsing worden in dit rapport alleen die paren van waarnemingen gebruikt waarvoor geldt dat beide waarnemingen boven de aantoonbaarheidsgrens van het betreffende laboratorium liggen.

Voor zowel de orthogonale regressie als de Bland-Altman-toets dienen de waarnemingen soms getransformeerd te worden. Hiervoor wordt de Box-Cox-transformatie gebruikt. Het hoe en waarom van deze transformatiemethode wordt verder toegelicht in Bijlage D.

Tot slot dienen uitbijters en hefboompunten verwijderd te worden. Uitbijters en hefboompunten worden in eerste instantie gedetecteerd aan de hand van de orthogonale regressie. In dat geval worden zowel de orthogonale lineaire regressie als de Bland-Altman-toets opnieuw uitgevoerd. Nu zonder de uitbijters en de hefboompunten. Voor de Bland-Altman-toets kan het vervolgens nog noodzakelijk zijn om een enkele uitbijter (outlier) te verwijderen.

5.2 Orthogonale lineaire regressie

In het ideale geval zullen alle analyseresultaten van het RIVM en TNO wanneer tegen elkaar uitgezet in een xy-plot op de 1:1-lijn vallen. Het ligt dus voor de hand om met lineaire regressie een rechte lijn door deze analyseresultaten te fitten. Met ‘gewone’ lineaire regressie wordt of de RIVM- of de TNO-waarneming als foutloos verondersteld. Bij orthogonale regressie wordt verondersteld dat de afwijkingen bij zowel de variabele op de x-as als bij de variabele op de y-as aanwezig zijn. Ze worden beide even groot verondersteld. Zie als voorbeeld Figuur 5.1 (links) waarbij fictieve waarnemingen C_TNO zijn uitgezet tegen fictieve waarnemingen C_RIVM. De afwijkingen worden zowel aan x als aan y toegekend en staan loodrecht op de getekende orthogonale regressielijn.

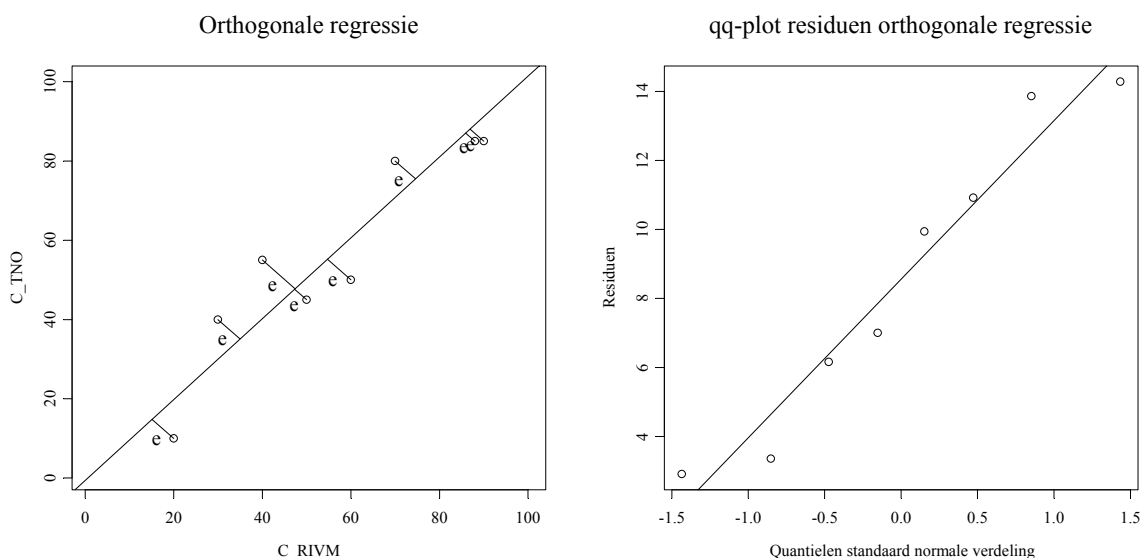
Bij de orthogonale regressie moeten de residuen normaal verdeeld zijn. Dit wordt geverifieerd met een zogenaamde qq-plot waarbij de geordende residuen van het gefitte model worden uitgezet tegen de quantielen van de standaard normale verdeling (zie als voorbeeld Figuur 5.1, rechts). In het ideale geval liggen de residuen op een rechte lijn. Indien er grote afwijkingen zijn, dan duidt dit meestal op uitbijters. Dit zijn waarnemingen die veel meer afwijken van de verwachte regressielijn dan de overige waarnemingen.

Door deze uitbijters weg te laten wordt de onverklaarde variantie beduidend kleiner en in bepaalde gevallen veranderen de geschatte parameters van de regressielijn.

Daarnaast wordt op basis van de orthogonale regressiefiguur (zoals Figuur 5.1, links) gekeken of er hefboompunten zijn. Dit zijn paren waarnemingen die ver verwijderd liggen van de overige waarnemingen. Dat deze punten ook echte hefboompunten zijn, kan worden nagegaan door ze weg te laten en vervolgens de regressie opnieuw uit te voeren. De parameterschattingen veranderen dan aanzienlijk. Juist om deze grote invloed op de resultaten worden ze weggelaten.

Met de orthogonale lineaire regressie wordt de asafsnede berekend met de bijbehorende standaardfout (s.e.) en de helling met het 95%-betrouwbaarheidsinterval. Vervolgens wordt geconcludeerd of de asafsnede significant afwijkt van 0 en of de helling significant afwijkt van 1.

Zie paragraaf 5.4 voor de toetsresultaten.



Figuur 5.1 Minimalisering van de residuen (weergegeven met e) bij de orthogonale lineaire regressie (links) en de residuen uitgezet tegen de quantielen van de normale verdeling, de zogenaamde qq-plot (rechts).

5.3 Bland-Altman-toets

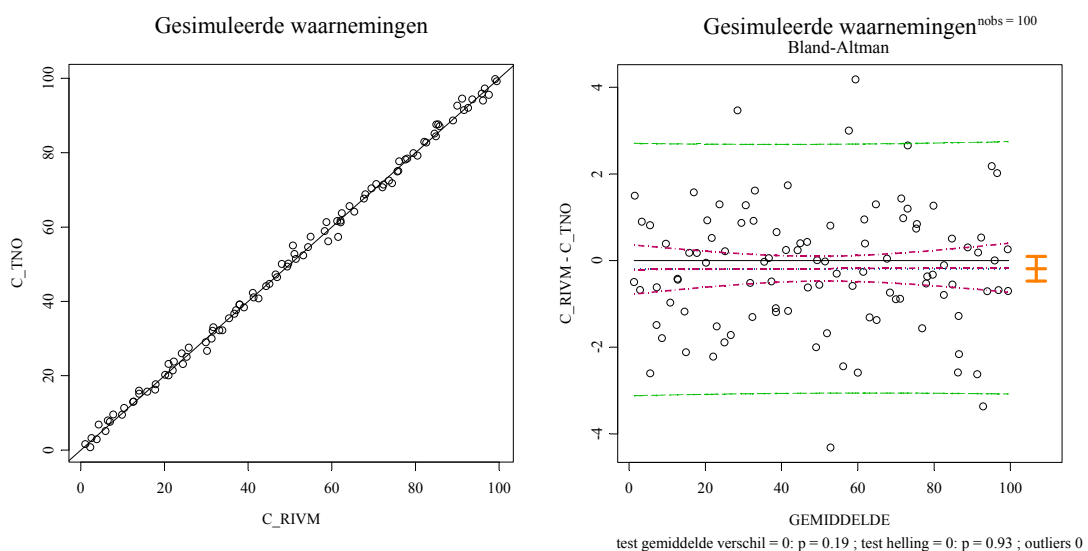
De Bland-Altman-toets is ontwikkeld door statistici die werkzaam zijn binnen de medische wereld om twee verschillende meetmethoden met elkaar te kunnen vergelijken (Bland en Altman, 1995; Bland en Altman, 2003). Samengevat houdt de Bland-Altman-toets het volgende in voor de vergelijking. Voor ieder meetpaar van TNO en het RIVM wordt het verschil berekend en uitgezet tegen het gemiddelde van de twee waarnemingen. Vervolgens worden twee toetsen uitgevoerd.

1. Toets op het gemiddelde verschil. Dit gemiddelde verschil zou in het ideale geval 0 moeten zijn.
2. Toets op de verwachtingen van de verschillen als functie van de overeenkomstige gemiddelden via een lineair regressiemodel. De helling van deze fit zal in het ideale geval gelijk aan nul zijn. Indien de helling significant van nul afwijkt, nemen de verschillen systematisch toe (of af) naarmate het gemiddelde hoger wordt.

Voorbeeld Bland-Altman-toets

Als voorbeeld zijn in Figuur 5.2 (links) twee gesimuleerde meetmethoden tegen elkaar uitgezet. Beide betreffen metingen van 1 tot en met 100, met een standaard verdeelde ruis, $\text{ruis} \sim N(0,1)$, eromheen. In Figuur 5.2 (rechts) is de bijbehorende Bland-Altman-plot weergegeven. Deze wordt hierna verder toegelicht.

De getrokken zwarte lijn is de nul-lijn. Helemaal rechts staat het gemiddelde van alle paarsgewijze verschillen uitgezet (middelste oranje dwarsstreep), met erom heen het 95%-betrouwbaarheidsinterval. Merk op dat nul in het oranje betrouwbaarheidsinterval ligt en dus is het gemiddelde verschil niet significant van nul verschillend. Dit wordt in de tekst bij de figuur aangegeven met: ‘testgemiddelde verschil = 0, $p = 0,19$ ’. Indien de p -waarde kleiner dan 0,05 is, wordt de nulhypothese dat het gemiddelde verschil nul is, verworpen. Voorwaarde voor deze test is dat de paarsgewijze gemiddelden normaal verdeeld zijn. Indien dit niet het geval is, dan dienen de gegevens getransformeerd te worden. Hiervoor wordt de Box-Cox-transformatie gebruikt, zie Bijlage D.



Figuur 5.2 Gesimuleerde waarnemingen
C_RIVM en C_TNO tegen elkaar uitgezet (links) met de bijbehorende Bland-Altman-plot (rechts).
Toelichting: zie tekst.

Voor een goed afgewogen beeld worden uitbijters niet afgebeeld in de Bland-Altman-plot. Een uitbijter is een waarneming die meer dan vier keer de standaardafwijking (van de verschillen) verwijderd is van het gemiddelde verschil. Deze uitbijters worden niet meegenomen in de figuren en in de toetsen.

Doordat de verschillen uitgezet worden als functie van het gemiddelde kunnen systematische afwijkingen in de verschillen als functie van het gemiddelde ontdekt worden. Een verandering van de grootte van de fout, afhankelijk van de gemeten concentratie, wordt hiermee zichtbaar gemaakt. Naast het vergelijken van het gemiddelde verschil met de nul-lijn wordt daarom tevens een regressielijn gefit aan de paarsgewijze verschillen als functie van hun gemiddelden. Uitgangspunt is dat de residuen van de gefitte regressielijn normaal verdeeld zijn. Dit wordt weer via een qq-plot nagegaan.

Het lineaire regressiemodel van de verschillen als functie van hun gemiddelden geeft de mogelijkheid te toetsen of de verschillen een systematische trend bevatten. De p-waarde betreft dan de toets of de richtingscoëfficiënt (slope) van de regressielijn van de verschillen significant van nul afwijkt of niet. Als de slope significant van nul afwijkt ($p < 0,05$) dan betekent dit dat de verschillen groter (of kleiner worden) naarmate de gemiddelde waarneming groter wordt.

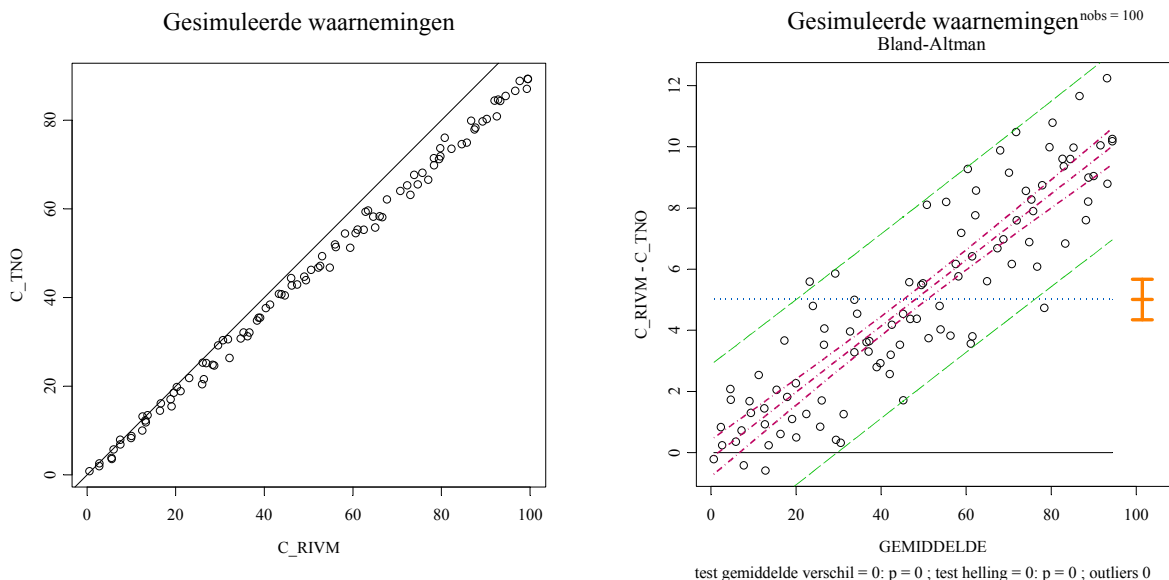
In Figuur 5.2 (rechts) is de rode gestippelde lijn de regressielijn van het gemiddelde verschil tussen de paarsgewijze waarnemingen met daar omheen het 95%-betrouwbaarheidsinterval van deze fit zijnde twee keer de standaardfout (eveneens de rode gestreepte lijnen).

Merk op dat de groene curven, de betrouwbaarheidsintervallen voor nieuwe waarnemingen niet horizontaal lopen, maar parallel aan de gefitte lijn. Het zijn de 95%-betrouwbaarheidsintervallen voor nieuwe waarnemingen rondom deze lijn. De gefitte lijn geeft het verwachte verschil weer tussen de RIVM- en TNO-metingen als functie van hun gemiddelde.

In formule vorm:

$$C_RIVM - C_TNO = a + b (C_RIVM + C_TNO)/2 + \varepsilon$$

waarbij $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$.



Figuur 5.3 Gesimuleerde waarnemingen van TNO en RIVM met toenemende meetfout tegen elkaar uitgezet (links) met de bijbehorende Bland-Altman-plot (rechts). Toelichting: zie tekst.

In Figuur 5.3 zijn nog als voorbeeld de 1:1-plot (links) en de Bland-Altman-plot (rechts) voor twee gesimuleerde meetmethoden (RIVM en TNO) gegeven waarbij de verschillen wel toenemen naarmate de meetwaarden toenemen. De spreiding in de verschillen als functie van de gemiddelde concentratie (Figuur 5.3, rechts) neemt echter niet toe.

5.4 Toetsresultaten

De resultaten van de orthogonale lineaire regressie en de Bland-Altman-toets zijn grafisch weergegeven in Bijlage E (rechter pagina's).

In Tabel 5.1 zijn per component de uitgangspunten voor de statistische toetsing samengevat met het resultaat van de orthogonale lineaire regressie en de Bland-Altman-toets.

Toelichting op de tabel:

Data infodeel

$N=obs$ = het aantal waarnemingen dat uiteindelijk voor de analyses gebruikt is. Deze zijn dus afkomstig van de 70 putfilters minus:

- het aantal waarnemingsparen beneden de aantoonbaarheidsgrens
- uitbijters en hefboompunten

λ = de gebruikte Box-Cox parameter (zie Bijlage D).

Orthogonale regressie

a = de asafsnede met standaard fout (s.e.)

b = de helling (met 95%-betrouwbaarheidsinterval).

De nulhypothese is: asafsnede = 0 en de helling = 1

De conclusie bestaat uit vier mogelijke antwoorden:

- de nulhypothese wordt niet verworpen, d.w.z. de aanname dat $a = 0$ en $b = 1$
- de nulhypothese wordt verworpen met a significant van 0 verschillend en b niet significant van 1 verschillend
- de nulhypothese wordt verworpen met a niet significant van 0 en met b significant van 1 verschillend
- de nulhypothese wordt verworpen met zowel a significant van 0 als b significant van 1 verschillend

Bland-Altman-toets

Deze test bestaat uit een test op het gemiddelde verschil Δ en een test op de helling b van de regressielijn van de verschillen tegen de gemiddelden. Bij deze toets worden de bijbehorende p-waarden gegeven met $\alpha = 0,05$.

De nulhypothese is: gemiddelde verschil $\Delta = 0$ en de helling = 0

De conclusie bestaat uit vier mogelijke antwoorden:

- de nulhypothese wordt niet verworpen, d.w.z. geen significant verschil van 0 voor gem. Δ en helling b
- de nulhypothese wordt verworpen, waarbij gem. Δ significant van 0 verschilt en b niet significant van 0 verschilt
- de nulhypothese wordt verworpen met gem. Δ niet significant van 0 en b wel significant van 0 verschillend
- de nulhypothese wordt verworpen met zowel gem. Δ als b significant van 0 verschillend.

Tabel 5.1 Resultaten van de Orthogonale regressie en de Bland-Altman-toets.

Component	N ≥AG	Data info voor beide methoden		Orthogonale regressie				Bland-Altman-toets				
		weggelaten putnr. filter	λ	N = obs	a (s.e.)	helling b (95% B.I.)	conclusie	N = obs	outliers putnr filter	gem. Δ = 0 p-waarde	helling b p-waarde	conclusie
Al	37	144-1 hef 144-3 hef 273-3 uitb	---	34	13,3 (13,5)	0,99 (0,97 ; 1,01)	asafsnode = 0 helling = 1	34	---	p = 0,56	0,00 p = 0,35	gem. Δ = 0 helling = 0
As	67	144-1 uitb	0,30	66	0,05 (0,02)	0,96 (0,94 ; 0,98)	asafsnode ≠ 0 helling ≠ 1	66	---	p = 0,04	0,03 p = 0,00	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0
Ba	70	108-1 hef 109-3 hef	0,15	68	-0,06 (0,05)	1,00 (0,98 ; 1,02)	asafsnode = 0 helling = 1	67	273-3	p = 0,00	0,00 p = 0,64	gem. Δ ≠ 0 helling = 0
Ca	70	124-1 uitb	0,30	69	-0,04 (0,03)	1,00 (0,99 ; 1,01)	asafsnode = 0 helling = 1	69	---	p = 0,00	0,00 p = 0,83	gem. Δ ≠ 0 helling = 0
Cd	20	419-1 uitb	ln	19	-0,12 (0,02)	0,97 (0,95 ; 0,99)	asafsnode ≠ 0 helling ≠ 1	19	---	p = 0,00	0,02 p = 0,02	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0
Cl	70	150-1 hef 109-1 uitb	---	68	-0,20 (0,17)	1,04 (1,03 ; 1,04)	asafsnode = 0 helling ≠ 1	68	---	p = 0,00	-0,02 p = 0,00	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0
Cr	69	142-1 uitb 273-3 hef 125-1 hef 419-1 hef	---	65	0,12 (0,04)	1,07 (1,02 ; 1,13)	asafsnode ≠ 0 helling ≠ 1	64	273-1	p = 0,00	-0,04 p = 0,00	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0
Cu	18	116-1 hef	---	17	-0,20 (0,30)	1,04 (0,99 ; 1,10)	asafsnode = 0 helling = 1	17	---	p = 0,71	-0,02 p = 0,14	gem. Δ = 0 helling = 0
DOC	66	273-3 uitb 125-3 uitb	ln	64	0,34 (0,03)	0,85 (0,81 ; 0,88)	asafsnode ≠ 0 helling ≠ 1	64	---	p = 0,00	0,08 p = 0,00	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0
Fe	57	147-1 uitb 413-3 uitb 273-3 uitb	---	54	-0,11 (0,03)	0,96 (0,96 ; 0,97)	asafsnode ≠ 0 helling ≠ 1	52	116-3 147-3	p = 0,00	0,17 p = 0,00	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0
K	70	124-1 uitb 114-1 uitb	ln	68	0,04 (0,01)	1,00 (0,98 ; 1,01)	asafsnode ≠ 0 helling = 1	68	---	p = 0,00	0,00 p = 0,65	gem. Δ ≠ 0 helling = 0
Mg	70	---	0,10	70	-0,042 (0,019)	0,99 (0,97 ; 1,00)	asafsnode ≠ 0 helling = 1	70	---	p = 0,00	0,01 p = 0,11	gem. Δ ≠ 0 helling = 0

Component	N ≥AG	Data info voor beide methoden		Orthogonale regressie				Bland-Altman-toets				
		weggelaten putnr. filter	λ	N = obs	a (s.e.)	helling b (95% B.I.)	conclusie	N = obs	outliers putnr filter	gem. Δ = 0 p-waarde	helling b p-waarde	conclusie
Mn	69	---	0,25	69	-0,09 (0,01)	0,97 (0,96 ; 0,98)	asafsnode ≠ 0 helling ≠ 1	69	---	p = 0,00	0,016 p = 0,00	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0
Na	70	413-3 uitb 129-1 uitb	ln	68	0,08 (0,02)	0,98 (0,96 ; 0,99)	asafsnode ≠ 0 helling ≠ 1	68	---	p = 0,18	0,12 p = 0,00	gem. Δ = 0 helling ≠ 0
NH ₄ ²	49	147-1 uitb 148-1 uitb 147-3 uitb 273-3 uitb 413-1 uitb 185-1 uitb 146-3 uitb	ln	42	0,058 (0,031)	0,81 (0,77 ; 0,85)	asafsnode = 0 helling ≠ 1	42	---	p = 0,00	0,11 p = 0,00	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0
Ni	40	---	0,25	40	0,22 (0,06)	0,98 (0,95 ; 1,00)	asafsnode ≠ 0 helling = 1	40	---	p = 0,01	0,01 p = 0,05	gem. Δ ≠ 0 helling = 0
NO ₃	15	---	0,25	15	-0,11 (0,17)	0,97 (0,93 ; 1,01)	asafsnode = 0 helling = 1	15	---	p = 0,00	0,02 p = 0,14	gem. Δ ≠ 0 helling = 0
Pb	19	116-1 hef 273-3 hef	ln	17	0,077 (0,041)	0,91 (0,83 ; 1,01)	asafsnode = 0 helling = 1	17	---	p = 0,04	0,05 p = 0,09	gem. Δ ≠ 0 helling = 0
P totaal	30	273-3 hef 114-1 uitb	---	28	-0,01 (0,00)	0,99 (0,96 ; 1,01)	asafsnode ≠ 0 helling = 1	28	---	p = 0,00	0,01 p = 0,25	gem. Δ ≠ 0 helling = 0
SO ₄	64	148-1 uitb 151-3 uitb	---	62	0,18 (0,38)	1,01 (1,00 ; 1,01)	asafsnode = 0 helling = 1	62	---	p = 0,02	0,00 p = 0,14	gem. Δ ≠ 0 helling = 0
Sr	70	115-1 uitb. 145-3 hef	0,15	68	0,10 (0,045)	0,97 (0,96 ; 0,98)	asafsnode ≠ 0 helling ≠ 1	68	---	p = 0,00	0,015 p = 0,00	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0
Zn	25	---	0,25	25	-0,86 (0,21)	1,07 (1,03 ; 1,12)	asafsnode ≠ 0 helling ≠ 1	25	---	p = 0,01	-0,03 p = 0,00	gem. Δ ≠ 0 helling ≠ 0

² Het gros van de NH₄-waarnemingen vertoont een kleine variantie; maar er zijn een achttal waarnemingsparen met een heel groot verschil; waarbij het RIVM een keer veel hoger meet dan TNO en zeven maal meet TNO veel hoger dan het RIVM. Bovenstaand beeld blijft hetzelfde bij het niet verwijderen van alle uitbijters.

Bij de resultaten van de beide statistische toetsen doet zich de vraag voor naar de mate van overschrijding in geval van significante verschillen (hoe groot is de overschrijding?). Om een indruk hiervan te krijgen is bij beide toetsen berekend hoe groot de percentuele afwijking tussen de RIVM- en TNO-meetwaarden is bij de minimale en de maximale RIVM-meetwaarde.

De berekeningen bij de orthogonale regressie en de Bland-Altman-toets zijn uitgevoerd met getransformeerde RIVM- en TNO-waarnemingen. Hierbij is gebruik gemaakt van de λ -waarden die vermeld zijn in Tabel 5.1. Vervolgens is per component met deze getransformeerde waarnemingen een lineaire regressielijn berekend en is de percentuele afwijking bij minimale en maximale RIVM-meetwaarden uitgerekend. Daarna zijn de verkregen resultaten teruggetransformeerd en de uitkomsten daarvan zijn weergegeven in de kolommen 2 tot en met 5 van Tabel 5.2.

Voor die componenten waarbij de nulhypothese niet verworpen wordt (dus als er geen significante verschillen zijn) is de percentuele afwijking bij minimale en maximale RIVM-meetwaarden nul.

Tabel 5.2 Resultaten van de statistische toetsen: percentuele afwijking tussen RIVM- en TNO-meetwaarden bij minimale en maximale afwijking van de RIVM-meetwaarden. Zie tekst voor verdere toelichting.

Component	Orthogonale regressie		Bland-Altman toets	
	% afw. bij minimale RIVM meetwaarde	% afw. bij maximale RIVM meetwaarde	% afw. bij minimale RIVM meetwaarde	% afw. bij maximale RIVM meetwaarde
Al	0	0	0	0
As	23	- 7	17	- 3
Ba	0	0	- 6	- 3
Ca	0	0	- 3	- 1
Cd	- 3	- 16	- 7	- 13
Cl	0	4	-3	2
Cr	93	10	79	6
Cu	0	0	0	0
DOC	67	- 19	56	6
Fe	- 157	- 4	- 506	- 1
K	4	4	4	3
Mg	- 3	- 7	-7	- 5
Mn	- 2	- 9	- 12	- 9
Na	5	- 2	6	2
NH ₄	82	- 11	40	- 3
Ni	31	- 1	16	3
NO ₃	0	0	- 20	- 3
Pb	0	0	10	10
P-totaal	- 13	- 1	- 17	- 1
SO ₄	0	0	12	0
Sr	- 1	- 8	3	- 2
Zn	- 43	- 4	- 45	- 7

6 Discussie

In dit hoofdstuk worden de resultaten van de uitgevoerde toetsen op de RIVM- en TNO-datasets per component naast elkaar gezet. Dit betreft a) de interlaboratoriumvariatie en b) de orthogonale regressie en Bland-Altman-toets als statistische toetsen.

Bij de statistische toetsen doet zich de vraag voor naar de mate van overschrijding in geval van significante verschillen (hoe groot is de overschrijding?). Tabel 5.2 geeft hiervan een indruk. Voor beide toetsen is daar berekend hoe groot de percentuele afwijking tussen RIVM- en TNO-metwaarden is bij de minimale en de maximale RIVM-metwaarde. De resultaten van deze berekeningen zijn tevens vermeld in de kolommen orthogonale regressie en Bland-Altman-toets van Tabel 6.1.

Deze resultaten zijn vervolgens vergeleken met de meetonzekerheden die optreden bij een chemische analyse. Hiertoe is bij zowel de minimale als de maximale RIVM-metwaarde de intralaboratoriumvariatie berekend. De uitkomsten hiervan zijn vermeld in de gelijknamige kolommen van Tabel 6.1. Daarna is gekeken of de berekende percentuele afwijking groter (= rood) of kleiner (= groen) is dan de bijbehorende intralaboratoriumvariatie. De resultaten van deze laatste exercitie zijn tevens opgenomen in de Tabel 6.2 (laatste 4 kolommen).

De resultaten van de toets op overschrijding van de interlaboratoriumvariatie zijn in Tabel 4.2 weergegeven. Daarbij is per component het percentage waarnemingen vermeld dat buiten het 95%-betrouwbaarheidsinterval van de interlaboratoriumvariatie ligt. Het weergegeven getal geeft een indruk van de ernst van de overschrijding. Bij getallen ≤ 5 is er geen significante overschrijding van de interlaboratoriumvariatie. Per component is ook het gemiddelde van alle En-scores berekend. Hierbij geldt dat voor $\overline{En} \leq UCI$ er geen significante overschrijding plaatsvindt. De resultaten van de toets op de interlaboratoriumvariatie zijn tevens weergegeven in de Tabel 6.2 (kolommen 2 en 3).

De resultaten van de statistische toetsen zijn in Tabel 5.1 weergegeven. Bij de orthogonale regressie en de Bland-Altman-toets wordt statistisch getoetst op de aanwezigheid van systematische afwijkingen. De resultaten van de statistische toetsen zijn tevens weergegeven in de Tabel 6.2 (kolommen 4 en 5). Hierbij is de kleur groen gebruikt als er geen statistisch significante verschillen waren en de kleur rood bij significante verschillen.

Bij de beoordeling van Tabel 6.2 moet aandacht geschonken worden aan de systeemgrenzen van de vergelijking. In principe zijn er vier oorzaken voor eventuele verschillen tussen de beide laboratoria. In de eerste plaats is dat het monster zelf. In deze vergelijking zijn de monsters voor het RIVM en TNO na elkaar genomen in de waterstroom uit een meetput, nadat voldaan was aan de criteria die in het bemonsteringsprotocol genoemd zijn om te komen tot een stabiele samenstelling van het opgepompte grondwater.

In de tweede plaats is dat de conservering van het monster. In dit vergelijkingsonderzoek is het monster voor het RIVM opgevangen in een monsterfles die vervolgens in het veld aangezuurd is, terwijl het monster voor TNO werd opgevangen in een monsterfles die vooraf in het laboratorium was aangezuurd.

In de derde plaats is dat de bewaartermijn. De geconserveerde monsters dienen binnen een bepaalde tijd geanalyseerd te worden. Voor ammonium is dit binnen 28 dagen en voor nitraat geldt een maximale bewaarduur van 7 dagen. De gerealiseerde bewaartermijnen kunnen bij het RIVM en TNO verschillen (zie verder Bijlage C).

Tabel 6.1 Resultaten van de statistische toetsen in relatie met de intralaboratoriumvariatie. Zie tekst voor verdere toelichting. (hieronder)

Tabel 6.2 Overzicht van de resultaten van interlaboratoriumvariatie en statistische toetsen. Zie tekst voor verdere toelichting. (hiernaast)

Component	Orthogonale regressie		Bland-Altman-toets		Intralaboratoriumvariatie	
	% afw. bij minimale RIVM-meetwaarde	% afw. bij maximale RIVM-meetwaarde	% afw. bij minimale RIVM-meetwaarde	% afw. bij maximale RIVM-meetwaarde	bij minimale RIVM-meetwaarde	bij maximale RIVM-meetwaarde
Al	0	0	0	0	33,6	4,5
As	23	- 7	17	- 3	55,8	5,0
Ba	0	0	- 6	- 3	12,0	4,5
Ca	0	0	- 3	- 1	5,0	4,5
Cd	- 3	- 16	- 7	- 13	55,8	5,0
Cl	0	4	-3	2	9,6	2,7
Cr	93	10	79	6	47,9	5,3
Cu	0	0	0	0	34,6	5,0
DOC	67	- 19	56	6	32,6	1,7
Fe	- 157	- 4	- 506	- 1	10,5	5,0
K	4	4	4	3	10,5	4,5
Mg	- 3	- 7	-7	- 5	5,2	4,5
Mn	- 2	- 9	- 12	- 9	21,3	4,5
Na	5	- 2	6	2	4,9	4,5
NH ₄	82	- 11	40	- 3	23,5	7,6
Ni	31	- 1	16	3	33,6	4,5
NO ₃	0	0	- 20	- 3	9,7	2,1
Pb	0	0	10	10	33,6	5,1
P-totaal	- 13	- 1	- 17	- 1	33,6	5,3
SO ₄	0	0	12	0	13,0	2,6
Sr	- 1	- 8	3	- 2	5,0	4,5
Zn	- 43	- 4	- 45	- 7	41,9	4,5

Groen = % afwijking bij de statistische toetsen is kleiner dan de intralaboratoriumvariatie

Rood = % afwijking is groter dan de intralaboratoriumvariatie.

Component	p	$\overline{En}$	Orthogonale regressie	Bland-Altman	Orth. Regr.		Bl-Altman	
					min	max	Min	max
Bron: Tabel 4.2			Bron: Tabel 5.1		Bron: Tabel 6.1			
Al	8%	0,52	Asafsnede = 0 Helling = 1	gem. Δ = 0 helling = 0				
As	5%	0,41	Asafsnede $\neq$ 0 Helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				
Ba	7%	0,40	Asafsnede = 0 Helling = 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling = 0				
Ca	1%	0,36	Asafsnede = 0 Helling = 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling = 0				
Cd	30%	0,60	Asafsnede $\neq$ 0 Helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				
Cl	0%	0,24	Asafsnede = 0 Helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				
Cr	23%	0,75	Asafsnede $\neq$ 0 Helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				
Cu	17%	0,66	Asafsnede = 0 helling = 1	gem. Δ = 0 helling = 0				
DOC	52%	1,13	Asafsnede $\neq$ 0 helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				
Fe	12%	0,59	Asafsnede $\neq$ 0 helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				
K	6%	0,47	Asafsnede $\neq$ 0 helling = 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling = 0				
Mg	9%	0,55	Asafsnede $\neq$ 0 helling = 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling = 0				
Mn	13%	0,60	Asafsnede $\neq$ 0 helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				
Na	7%	0,34	Asafsnede $\neq$ 0 helling $\neq$ 1	gem. Δ = 0 helling $\neq$ 0				
NH ₄	40%	0,89	Asafsnede = 0 helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				
Ni	18%	0,60	Asafsnede $\neq$ 0 helling = 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling = 0				
NO ₃	53%	1,17	Asafsnede = 0 helling = 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling = 0				
Pb	11%	0,55	Asafsnede = 0 helling = 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling = 0				
P-totaal	3%	0,27	Asafsnede $\neq$ 0 helling = 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling = 0				
SO ₄	2%	0,21	Asafsnede = 0 helling = 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling = 0				
Sr	4%	0,47	Asafsnede $\neq$ 0 helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				
Zn	36%	0,78	Asafsnede $\neq$ 0 helling $\neq$ 1	gem. $\Delta \neq$ 0 helling $\neq$ 0				

In de vierde plaats is dat de analysemethode van het laboratorium, inclusief de eventuele gebruikte opwerkmethoden.

Het totaaleffect van deze vier mogelijke oorzaken voor eventuele verschillen wordt nu in Tabel 6.2 getoond. Met andere woorden, de waargenomen verschillen kunnen meer zijn dan alleen door de meetonzekerheden van de analysemethoden kunnen worden verklaard.

Nadere beschouwing van Tabel 6.2 geeft aanleiding tot de volgende constatering.

- a. Voor een aantal componenten zijn de gevonden verschillen in analyseresultaten groter dan op basis van de interlaboratoriumvariatie mag worden verwacht. Een mogelijke reden hiervoor is dat de meetonzekerheden van de resultaten te optimistisch zijn geschat. Deze zijn in principe gebaseerd op analytische prestatiekenmerken en houden geen rekening met de eerste drie bovengenoemde factoren.
- b. Bij toepassing van statistische toetsen op systematische verschillen tussen de resultaten van de beide laboratoria blijken deze voor een aantal componenten significant te zijn. De als zodanig gemarkeerde componenten zijn niet per definitie dezelfde als die waarvoor de interlaboratoriumvariatie significant is. De resultaten van de orthogonale regressie-analyses en Bland-Altman-toetsen komen over het algemeen overeen.
- c. De verschillen in onder a. en b. geïdentificeerde componenten kunnen worden verklaard uit het verschillende karakter van de gebruikte toetsen. Dit kan impliceren dat er significante systematische afwijkingen zijn, maar dat deze toch binnen de interlaboratoriumvariatie vallen, zie bijvoorbeeld de componenten As en Cl. Het omgekeerde komt echter ook voor, zie bijvoorbeeld de componenten Al en Cu.
- d. Bij de statistische toetsing met de orthogonale regressie en de Bland-Altman-toets wordt geen rekening gehouden met de meetonzekerheden van beide laboratoria. Die meetonzekerheden zijn in te schatten aan de hand van de intralaboratoriumvariatie. Als deze meetonzekerheden worden afgezet tegen de afwijkingen die gevonden worden bij de statistische toetsing dan blijkt dat die meetonzekerheid soms (aanzienlijk) groter is. Feitelijk is de afwijking die uit de statistische toetsing volgt dan niet significant te noemen, zie bijvoorbeeld de componenten K en Ni.

Al met al laat Tabel 6.2 zien dat het totaal beeld van de 22 geanalyseerde componenten niet eenduidig is. In de conclusie wordt het resultaat daarom ook per component gespecificeerd.

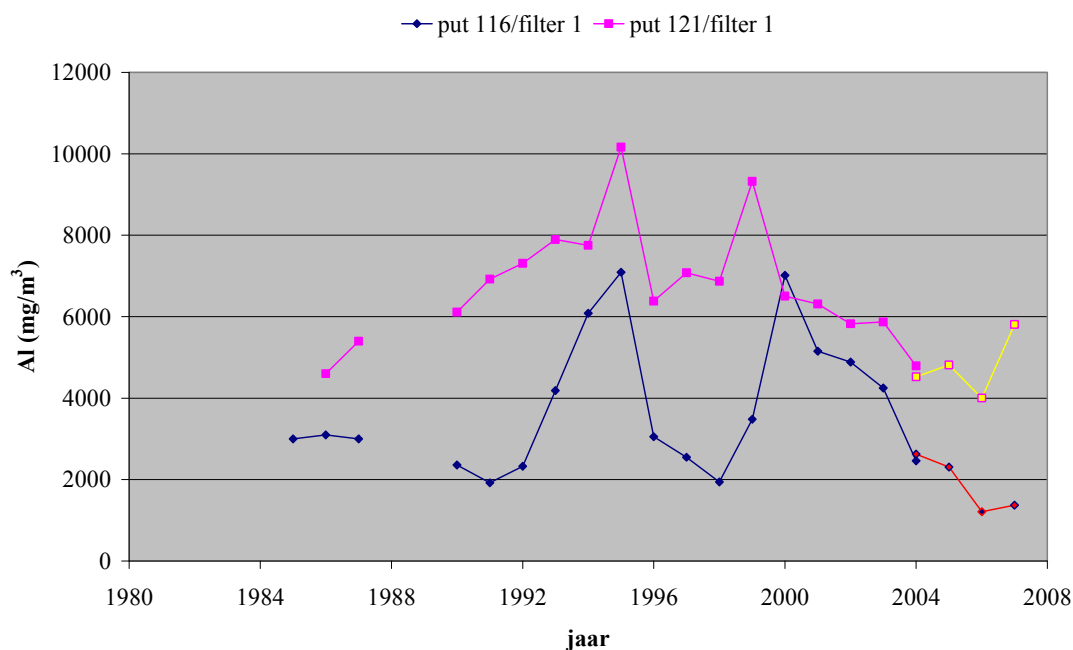
De vraag of de overgang van het RIVM- naar TNO-laboratorium gevolgen heeft voor het optreden van een eventuele trendbreuk wordt in dit rapport niet behandeld. Om de resultaten van de toetsen op basis van interlaboratoriumvariatie en de statistische toetsing toch in het perspectief te plaatsen van wat er binnen het LMG aan concentratieverloop gevonden wordt, is voor een tweetal putten (bovenste filter) uit het LMG het verloop in de tijd (1980-2007) van een aantal componenten uitgezet. Hierbij is gekozen voor de putten 116 en 121 met grote, respectievelijk kleine jaarlijkse fluctuaties. De volgende componenten zijn hierbij geselecteerd:

- | | |
|------------------------------|---|
| Al (Figuur 6.1) | lichte overschrijding van de interlaboratoriumvariatie
geen systematische afwijkingen |
| Cd (Figuur 6.2) | overschrijding van de interlaboratoriumvariatie
systematische afwijking in het hogere concentratiegebied |
| Mg (Figuur 6.3) | lichte overschrijding van de interlaboratoriumvariatie
systematische afwijkingen |
| NO ₃ (Figuur 6.4) | overschrijding van de interlaboratoriumvariatie
systematische afwijking volgens de Bland-Altman-toets |
| Zn (Figuur 6.5) | overschrijding van de interlaboratoriumvariatie
systematische afwijkingen. |

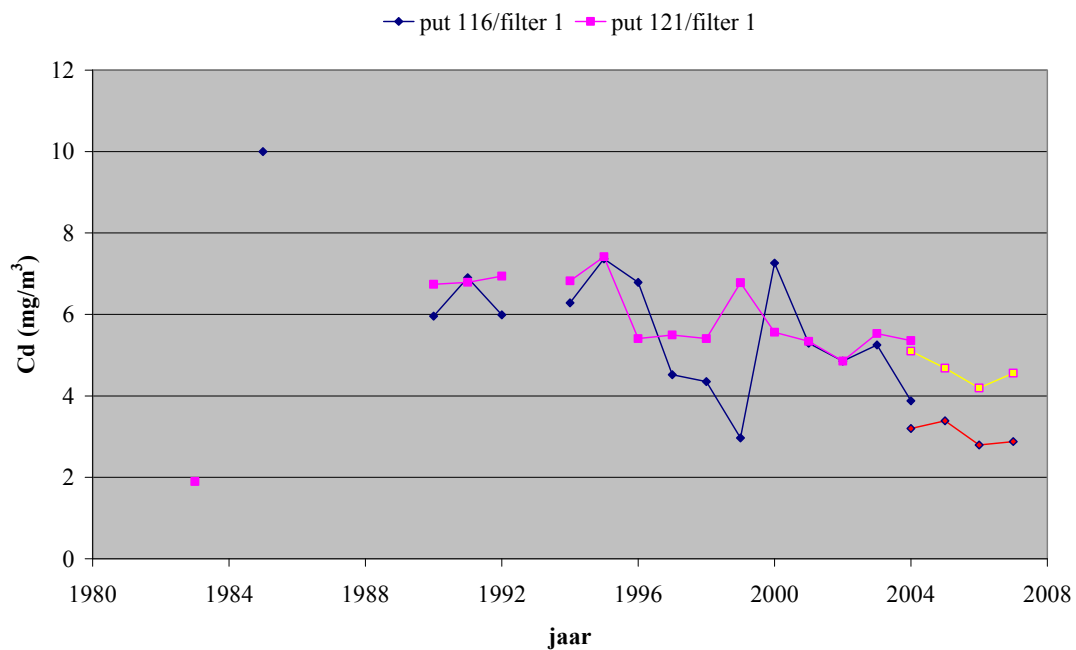
Voor deze putten geldt dat de analyses tot en met 2004 door het RIVM zijn uitgevoerd en analyses vanaf 2004 door TNO. In het jaar 2004 zijn de monsters dus door beide laboratoria geanalyseerd. Verschillen in de figuren bij het jaartal 2004 zijn dus de in dit onderzoek gevonden verschillen tussen TNO en RIVM.

Als die verschillen afgezet worden tegen de variaties die in beide LMG-putten gevonden worden dan blijkt dat de verschillen tussen het RIVM en TNO in het jaar 2004 vaak marginaal zijn in vergelijking met de soms grote jaarlijkse fluctuaties van een meetput.

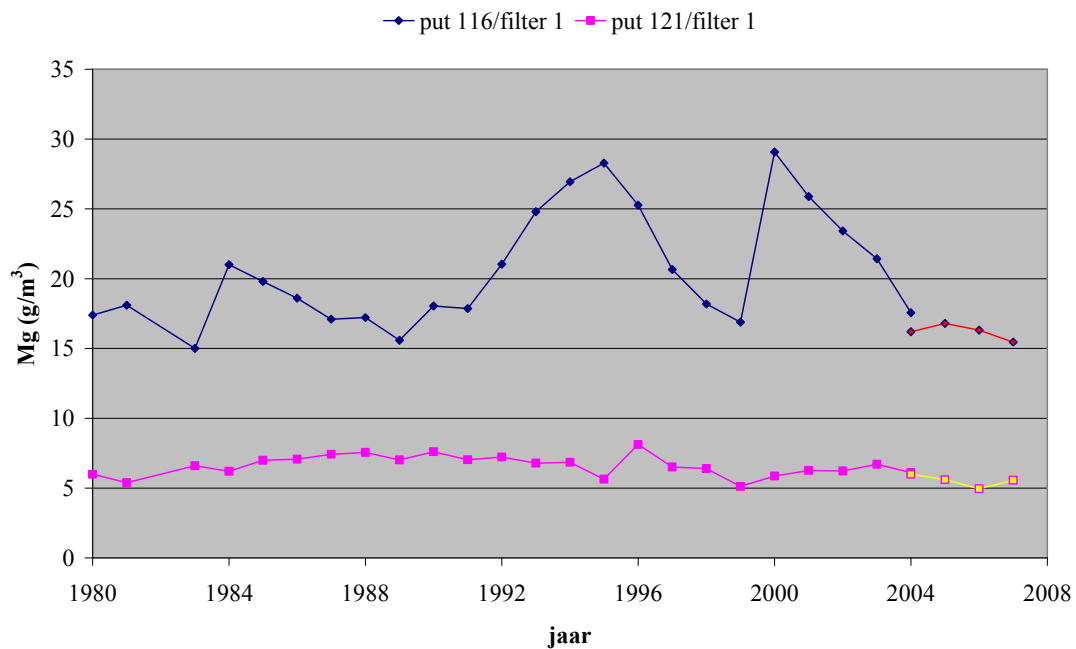
Het LMG is echter opgebouwd uit een groot aantal putten die wat betreft concentratieniveau en de variatie daarin sterk kunnen verschillen. Zo zijn er ook putten waar de gevonden concentraties vlak boven of zelfs onder de aantoonbaarheidsgrens liggen. Deze verscheidenheid aan put-typen betekent dat onderzocht zou moeten worden of het beeld dat uit de Figuren 6.1 tot en met 6.5 naar voren komt, mogelijk ook voor het gehele meetnet of voor homogene clusters daaruit geldt. Een vervolgstudie zal dus moeten aangeven of er al dan niet sprake is van een trendbreuk (Reijnders et al., 2004; Boumans et al., 2008).



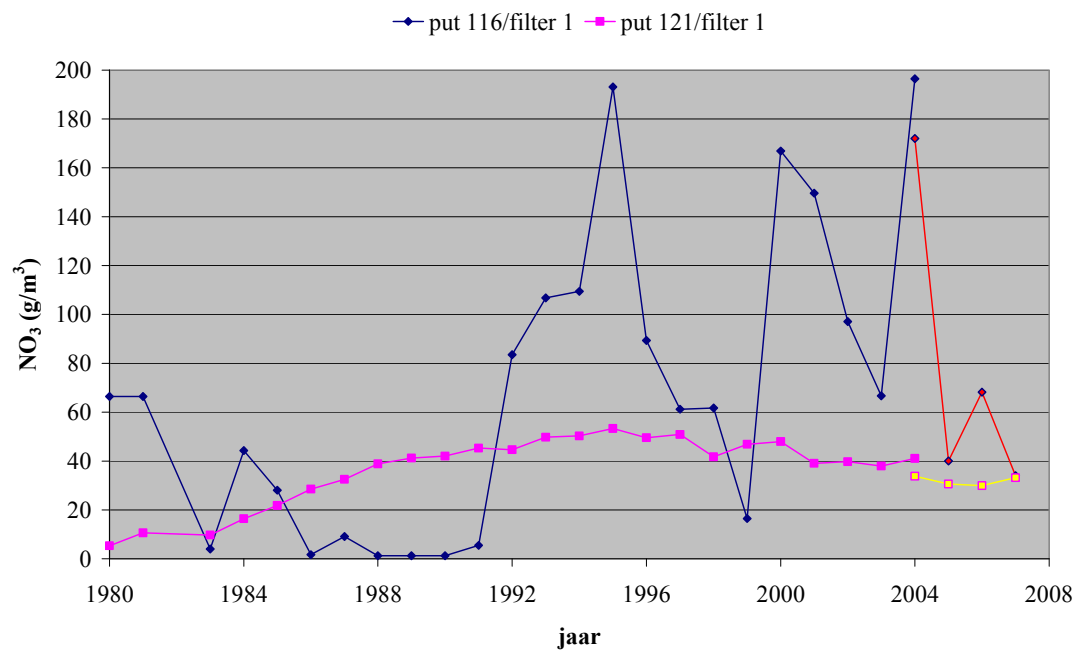
Figuur 6.1 Concentratieverloop Al
(1985 t/m 2004 analyses RIVM, 2004 t/m 2007 analyses TNO)



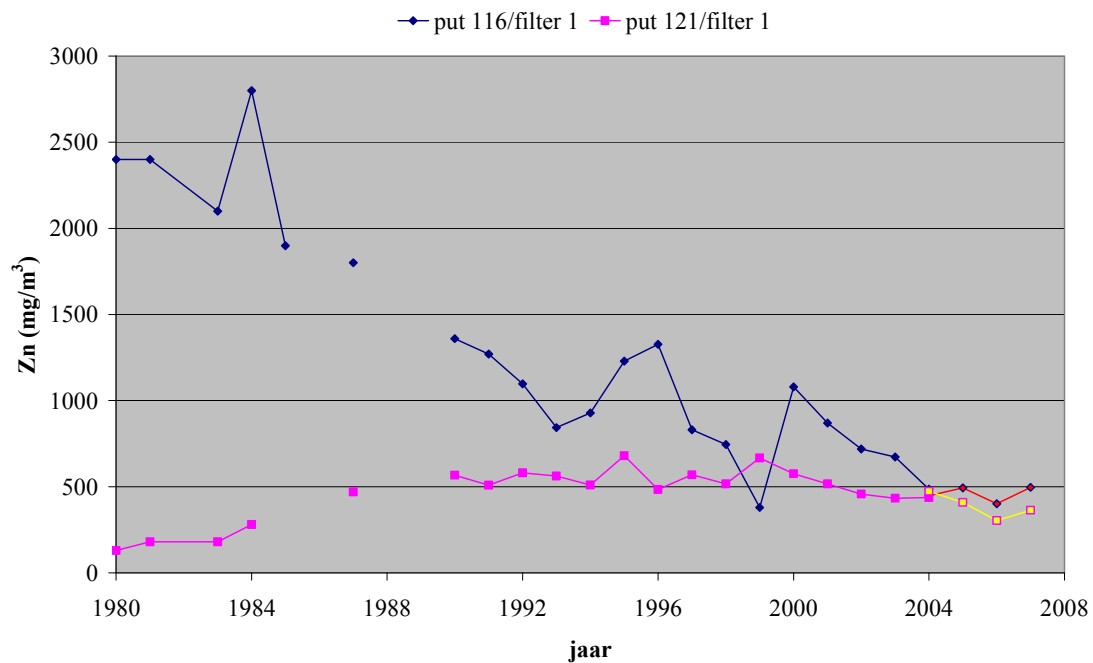
Figuur 6.2 Concentratieverloop Cd
(1983 t/m 2004 analyses RIVM, 2004 t/m 2007 analyses TNO)



Figuur 6.3 Concentratieverloop Mg
(1980 t/m 2004 analyses RIVM, 2004 t/m 2007 analyses TNO)



Figuur 6.4 Concentratieverloop NO₃
(1980 t/m 2004 analyses RIVM, 2004 t/m 2007 analyses TNO)



Figuur 6.5 Concentratieverloop Zn
(1980 t/m 2004 analyses RIVM, 2004 t/m 2007 analyses TNO)

7 Conclusies en aanbevelingen

In dit hoofdstuk worden de conclusies en aanbevelingen gepresenteerd die uit dit onderzoek naar voren komen.

CONCLUSIES

De conclusies van het uitgevoerde onderzoek naar de vergelijkbaarheid van de RIVM- en TNO-analyseresultaten luiden als volgt:

1. De toets op de interlaboratoriumvariatie laat zien dat voor 6 van de 22 componenten het verschil tussen het RIVM en TNO binnen die variatie valt. Voor 5 andere componenten is er sprake van een lichte overschrijding van de verwachte interlaboratoriumvariatie. Voor de resterende 11 componenten zijn de verschillen duidelijk groter dan de verwachte interlaboratoriumvariatie.
2. De statistische toetsen laten voor iets meer componenten verschillen tussen het RIVM en TNO zien. Dit komt omdat deze toetsen tot doel hebben systematische afwijkingen tussen beide meetmethoden op te sporen. Hierbij zijn twee soorten afwijkingen te onderscheiden:
 - a) een systematische verschuiving (bias) tussen beide meetmethoden, die onafhankelijk is van de hoogte van de meetwaarde
 - b) een systematische verandering van de afwijkingen tussen beide meetmethoden, die afhankelijk is van de waarde van de metingen.
3. Gelet op de intralaboratoriumvariatie blijkt bij sommige componenten dat significante systematische afwijkingen in de praktijk verwaarloosbaar zijn.
4. De gevonden verschillen hebben betrekking op de totale procesgang van bemonstering tot en met de chemische analyse in het laboratorium. Dit omvat de totale variantie, veroorzaakt door de totstandkoming van de duplo's, methode van aanzuren, bewaarduur, voorbewerking en analysemethode.
5. Het verkregen beeld varieert per onderzochte component. Dit wordt hieronder per component gespecificeerd.
6. De aantoonbaarheidsgrenzen van het RIVM en TNO verschillen voor sommige componenten aanzienlijk. Omdat in sommige putten van het LMG vaak lage concentraties worden gevonden, kunnen verschillen in aantoonbaarheidsgrenzen de verdere interpretatie van de meetgegevens bemoeilijken.
7. De relevantie van de gevonden verschillen tussen het RIVM en TNO kan betrekkelijk zijn in relatie tot de jaarlijkse fluctuatie van de concentraties in een meetput.

Per gemeten component kunnen de conclusies van dit onderzoek als volgt worden samengevat (AG = aantoonbaarheidsgrens).

De vergelijkbaarheid per component is voor de prioritaire stoffen (2006/118/EC):

- As (arsen): geen overschrijding van de interlaboratoriumvariatie,
statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen. In de praktijk is dit alleen relevant in het hogere concentratiegebied.
- Cd (cadmium): 71% van de waarnemingen < AG,
overschrijding van de interlaboratoriumvariatie,
statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen. In de praktijk is dit alleen relevant in het hogere concentratiegebied.

- Cl (chloride): geen overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen, behalve bij de asafsnede van de orthogonale regressie. In de praktijk zijn de waargenomen verschillen alleen relevant in het hogere concentratiegebied.
- NH₄ (ammonium): 30% van de waarnemingen < AG, overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen, behalve bij de asafsnede van de orthogonale regressie.
- NO₃ (nitraat): 79% van de waarnemingen < AG, overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien is er alleen een systematische afwijking bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets.
- Pb (lood): 73% van de waarnemingen < AG, overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien is er alleen een systematische afwijking bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets.
- SO₄ (sulfaat): geen overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien is er alleen een systematische afwijking bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets. In de praktijk is dit waargenomen verschil niet relevant.

De vergelijkbaarheid per component is voor de overige stoffen:

- Al (aluminium): 47% van de waarnemingen < AG, lichte overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er geen systematische afwijkingen.
- Ba (barium): lichte overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien is er alleen een systematische afwijking bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets. In de praktijk is dit waargenomen verschil niet relevant.
- Ca (calcium): geen overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien is er alleen een systematische afwijking bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets. In de praktijk is dit waargenomen verschil niet relevant.
- Cr (chromium): overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen.
- Cu (koper): 74% van de waarnemingen < AG, overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er geen systematische afwijkingen.
- DOC (dissolved organic carbon): overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen.
- Fe (ijzer): 19% van de waarnemingen < AG, overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen. In de praktijk is dit alleen relevant in het lagere concentratiegebied.
- K (kalium): lichte overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er alleen systematische afwijkingen bij de asafsnede van de orthogonale regressie en bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets. In de praktijk zijn de waargenomen verschillen niet relevant.
- Mg (magnesium): lichte overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er alleen systematische afwijkingen bij de asafsnede van de orthogonale regressie en bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets.

- Mn (mangaan): overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen. In de praktijk is dit alleen relevant in het hogere concentratiegebied.
- Na (natrium): lichte overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen, behalve bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets. In de praktijk zijn de waargenomen verschillen alleen relevant in het lagere concentratiegebied.
- Ni (nikkel): 43% van de waarnemingen < AG, overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er alleen systematische afwijkingen bij de asafsnede van de orthogonale regressie en bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets. In de praktijk is dit waargenomen verschil niet relevant.
- P-totaal (totaal fosfor): 57% van de waarnemingen < AG, geen overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er alleen systematische afwijkingen bij de asafsnede van de orthogonale regressie en bij het gemiddelde verschil van de Bland-Altman-toets. In de praktijk is dit waargenomen verschil niet relevant.
- Sr (strontium): geen overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen. In de praktijk is dit alleen relevant in het hogere concentratiegebied.
- Zn (zink): 64% van de waarnemingen < AG, overschrijding van de interlaboratoriumvariatie, statistisch gezien zijn er systematische afwijkingen bij alle toetsen.

AANBEVELINGEN

Voor de in dit rapport uitgevoerde vergelijking van analyseresultaten wordt aanbevolen de consequenties voor verder gebruik van de meetdata na te gaan, bijvoorbeeld voor trendanalyses.

Veranderingen in meetnetten zijn onvermijdelijk omdat de wereld om ons heen niet stil staat. Verandering kan optreden door nieuwe wetenschappelijke inzichten, veranderende regelgeving, het voortschrijden der techniek of organisatorische veranderingen. Bij voorzienbare wijzigingen in de configuratie of uitvoering van een meetnet lijkt het voor de hand te liggen om op voorhand de consequenties van zo'n wijziging goed in kaart te brengen en waar mogelijk het proces zo nauwkeurig mogelijk te volgen.

Ook uit dit onderzoek blijkt dat een protocol voor veranderingen in een meetnet noodzakelijk is. Zo'n protocol zou de volgende elementen kunnen omvatten.

1. Vooronderzoek naar referenties/prestaties van het veranderen object.
2. Toetsen van eventueel effect van de verandering aan de meetnetdoelstelling.
3. Procedure tijdens de verandering:
 - a) vaststellen van een overlapperiode waarin bestaande en nieuwe situatie naast elkaar bestaan
 - b) evaluatie van de ervaringen tijdens de overlapperiode met eventuele bijstelling
 - c) consequenties nagaan van waargenomen effecten in relatie tot de meetnetdoelstelling.
4. Documenteren van de aangebrachte wijzigingen en waargenomen effecten.

Literatuur

- Albert R. en Horwitz W. (1997). A heuristic derivation of the Horwitz Curve. *Anal. Chem.* 69, 789-790
- Bland J.M. en Altman, D.G. (1995) Comparing methods of measurement: why plotting difference against standard method is misleading. *Lancet* 346, 1085-1087
- Bland J.M. en Altman D.G. (2003) Applying the right statistics: analyses of measurement studies. *Ultrasound in Obstetrics and Gynecology*, 22, 85-93
- Boom G.J.F.L. (2003). Ontwikkeling van een reconstitutieprotocol voor de bereiding van referentiematerialen voor organische componenten in grond- en oppervlaktewater. *Tauw Laboratorium, Deventer. ANVM-project 242*
- Boumans L.J.M., Reijnders H.F.R., Verweij W. (2008) KRW en GWR: Handreiking trend en trendomkering. *Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven. RIVM rapport 607300006*
- Buijs E.A. en Os B.J.H. van. (2005) Vergelijking analyses Landelijk Meetnet Grondwater 2003: TNO-NITG versus RIVM. *Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen, Utrecht, TNO-rapport NITG 05-099-B*
- Duijvenbooden, W. van, Taat, J., Gast, L.F.L. (1985). Landelijk Meetnet Grondwater: Eindrapport van de Inrichtingsfase. *Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven. RIVM rapport 840382001*
- Garfield E.M., Klesta E., Hirsch J., (2000) *Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories*, 3^e Edition, AOAC, Gaithersburg, MD 20877-2417 USA
- Horwitz W., Kamps L.R., Boyer K.W. (1980) Quality assurance in the analysis of foods and trace constituents. *J. Assoc Off Anal Chem.* 63, 1344-1354
- Horwitz W. en Albert R. (2006) The Horwitz Ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision. *Journal of AOAC International* 89, 1095-1109
- ISO/IEC Guide 43-1:1997. Proficiency testing by inter-laboratory comparisons - Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. *ISO, Geneva.*
- ISO 13528:2005. Statistical methods for use in proficiency testing by inter-laboratory comparisons. *ISO, Geneva.*
- Johnson N.L en Kotz S. (1970) *Continuous univariate distributions*. Wiley & Sons, New York, 1970.
- NNI (2003). *Nederlandse Norm Milieu- Prestatie kenmerken van meetmethoden*, Nederlands Normalisatie-instituut, Delft, NEN 7777

- Reijnders H.F.R., Drecht G. van, Prins H.F., Bronswijk J.J.B., Boumans L.J.M. (2004). De kwaliteit van ondiep en middeldiep grondwater in Nederland in het jaar 2000 en verandering daarvan in de periode 1984-2000. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, RIVM rapport 714801030
- RIVM (2003) De bepaling van As, Cd, Cr, Cu en Fe in water met behulp van HR-ICP-MS. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, Standard Operating Procedure LAC/M373/01, Kwaliteitssysteem Laboratorium voor Milieumetingen
- RIVM (2005) Validatie van de bepaling van het ammoniumgehalte in water met een continuous flow analyser van Skalar. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, Validatierapport LVM-AC-V505A, Kwaliteitssysteem Laboratorium voor Milieumetingen
- RIVM (2006a) Automatische ionchromatografische bepaling van chloride, nitraat en sulfaat in water met een DX-120 systeem. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, Standard Operating Procedure LVM-AC-P492, Kwaliteitssysteem Laboratorium voor Milieumetingen
- RIVM (2006b) Bepaling van totaal organisch koolstof (TOC) en opgelost organisch koolstof (DOC) in water. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, Standard Operating Procedure LVM-AC-P402, Kwaliteitssysteem Laboratorium voor Milieumetingen
- RIVM (2006c) De bepaling van het ammoniumgehalte in water met een continuous flow analyser van Skalar. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, Standard Operating Procedure LVM-AC-P505, Kwaliteitssysteem Laboratorium voor Milieumetingen
- RIVM (2007) De bepaling van Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Tl, V en Zn met behulp van ICP-MS (HP4500P). Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, Standard Operating Procedure LVM-AC-P419, Kwaliteitssysteem Laboratorium voor Milieumetingen
- Stoline (1991) An Examination of the LogNormal and Box and Cox Family of Transformations in Fitting Environmental Data. *Environmetrics* 2 (1), 85-106.
- Wever, D. en Bronswijk, J.J.B. (1997). Optimalisatie van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven. RIVM rapport 714851002

Bijlage A Overzicht Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit

Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit

Inleiding

Het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) is opgebouwd uit circa 350 vaste meetpunten verspreid over geheel Nederland. Binnen het LMG wordt de kwaliteit van het ondiep en middeldiep grondwater in Nederland vastgesteld. Daartoe kan op elk meetpunt via een permanent geïnstalleerde grondwaterput het grondwater opgepompt worden vanaf een diepte van circa 10, 15 en 25 meter onder maaiveld. Het LMG is ingericht tussen 1979 en 1984 door het toenmalige Rijks Instituut voor de Drinkwatervoorziening (RID). In 1990 werd het RID onderdeel van het RIVM dat sinds die tijd het meetnet beheert. Met ingang van 2003 wordt de monsterneming en de analyse van de grondwatermonsters uitgevoerd door TNO. Het RIVM is verantwoordelijk voor de meetstrategie, de interpretatie van de data en de rapportage.

Samen met de provincies zijn na de inrichting van het LMG ook provinciale meetnetten grondwaterkwaliteit (PMG) ingericht. De PMG's komen wat betreft doelstelling, inrichting en gebruik overeen met het LMG, maar hebben vaak ook nog aanvullende doelstellingen, zoals de bewaking van de grondwaterkwaliteit in bijzondere gebieden.

Het LMG wordt uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu (VROM).

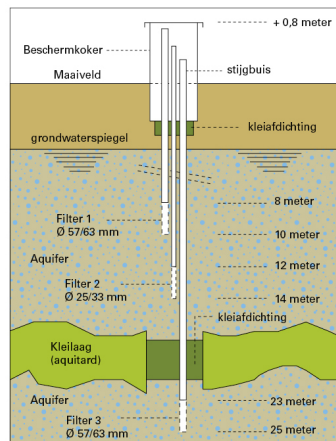
Doelstelling

- Het vaststellen van veranderingen van de kwaliteit van het ondiep en middeldiep grondwater in Nederland.
- Het beschrijven en verklaren van de waargenomen toestand en/of verandering in relatie tot milieudruk en beleidsmaatregelen.

Methode

Globale aanpak

Ieder meetpunt is voorzien van drie filters op diepten van circa 10 m, 15 m en 25 meter onder maaiveld.



Dwarsdoorsnede van een LMG-put met de drie filters (niet op schaal)

De bemonsteringsfrequentie is, afhankelijk van de kwetsbaarheid van het grondwater op het meetpunt, tussen de één en

vier jaar voor de filters op 10 m en 25 m diepte. Het filter op 15 m diepte is een reservefilter. Meetresultaten van het LMG en de PMG's worden opgeslagen bij het RIVM en in DINO, de nationale grondwaterdatabase die beheerd wordt door TNO-Bouw en Ondergrond.

Bemonsteringsstrategie

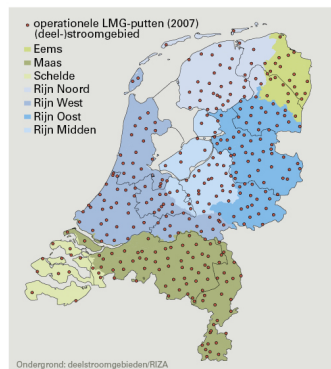
- De ondiepe filters in de zandgebieden worden 1 maal per jaar bemonsterd.
- De ondiepe filters in de overige gebieden eens per 2 jaar.
- Alle diepe filters 1 maal per 4 jaar.
- Ondiepe filters die een chlorideconcentratie groter dan 1000 mg/l te zien geven worden 1 maal per 4 jaar bemonsterd, ongeacht het bodemtype.

Monsternemingsmethode

Alle putten van het LMG zijn permanent geïnstalleerd. Voor de monsterneming wordt de beschermkap verwijderd waardoor de filterbuizen van de put bereikbaar worden. Daarna kan het grondwater in de verschillende filters bemonsterd worden.

Meetlocaties

Het aantal meetlocaties van het LMG bedraagt met de huidige bemonsteringsstrategie 345. De ligging van deze operationele locaties is weergegeven in onderstaande figuur.



Meetlocaties van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit

Analysepakket

In het grondwater wordt een groot aantal analyses uitgevoerd zowel direct in het veld als later in het laboratorium.

In het veld

Zuurgraad (pH), temperatuur, elektrisch geleidingsvermogen (EC), zuurstof en HCO_3^- .

In het laboratorium

- Macrocomponenten NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, totaal-P en DOC
- Anorganische microcomponenten Ba, Sr, Zn, Al, Cd, Ni, Cr, Cu, As en Pb

Daarnaast worden er ook incidentele meetprogramma's uitgevoerd waarbij o.a. bestrijdingsmiddelen, lanthaniden, selen, beryllium en borium geanalyseerd worden.



Het doorspoelen van een grondwaterput van het LMG

Resultaten

Algemeen

Per combinatie van landgebruik en bodemtype worden gemiddelde gehalten (plus betrouwbaarheid) van de geanalyseerde componenten berekend, en veranderingen daarvan. Per regio worden percentages oppervlakte boven de streefwaarde berekend.

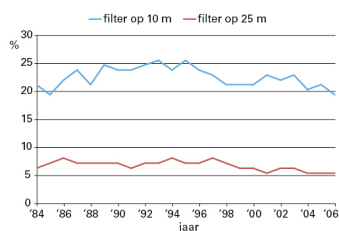
Toestand

Normoverschrijdingen in het ondiepe grondwater (5-15 m diepte) voor de concentraties van:

- Kalium en nitraat onder landbouw in de zandgebieden door vermisting.
 - Sulfaat en aluminium in de zandgebieden door verzuring.
 - Kalium, ammonium en fosfaat onder stedelijk gebied op zand door o.a. lekkende riolen.
- Normoverschrijdingen in het middeldiep grondwater (15-25 m) zijn er nauwelijks.

Significante veranderingen

- Stijging van de nitraatconcentratie in het centrale zandgebied.
- Stijging van kaliumconcentratie in heel Nederland.
- Daling van de chlorideconcentratie onder landbouw op zand.



Nitraat in grondwater onder landbouwgebieden in zandgebieden, 1984 - 2006. Weergegeven is voor de beide bemonsteringsdiepten het percentage van de waarnemingen dat boven de nitraatnorm van 50 mg/l NO_3^- ligt.

Ontwikkeling van het meetnet

De opbouw van het LMG is gestart in 1978 en werd afgerond in 1984. Het meetnet bestond toen uit 370 meetlocaties. In de loop der tijd zijn er putten vervallen en nieuwe putten geplaatst. In 1997 en 1998 is het LMG geoptimaliseerd wat met name geleid heeft tot een aanpassing van de bemonsteringsfrequentie. Daarbij heeft ook een nadere afstemming plaatsgevonden met de provinciale meetnetten grondwaterkwaliteit. Op dit moment zijn er 345 LMG-putten operationeel in gebruik.

Meer weten? www.rivm.nl/milieuportal

Bijlage B Analyseresultaten RIVM en TNO

De resultaten zijn gesorteerd op put- en filternummer. Deze informatie spreekt verder voor zich, met uitzondering van de betekenis van het “<” teken welke voor het RIVM en TNO verschilt.

Een “<” teken bij een analyseresultaat van het RIVM betekent dat het analyseresultaat beneden de aantoonbaarheidsgrens ligt.

Een “< “ teken bij een analyseresultaat van TNO betekent dat deze waarde beneden de detectiewaarde ligt. Voor een component kunnen verschillende detectiewaarden voorkomen omdat deze bepaald wordt per meetserie van circa 60 monsters.

Component : Al (mg/m³)

put	filter		RIVM	TNO	put	filter		RIVM	TNO
94	1	<	10	6,3	129	1		50	53
94	3	<	10	9,7	129	3		10	10,9
97	1	<	10	7,3	135	1	<	10	8,2
97	3	<	10	6,4	135	3	<	10	3,8
98	1	<	10	5,3	136	1		990	1088
98	3	<	10	4,7	136	3		30	27,9
99	1	<	10	4,5	139	3	<	10	4,1
99	3	<	10	4	142	1		10	10
103	1	<	10	8,6	142	3		10	11,7
103	3	<	10	7,7	143	1		80	82,4
108	1		20	21,1	143	3		10	10,2
108	3		20	15	144	1		10380	10832
109	1	<	10	4,9	144	3		11470	12686
109	3	<	10	7,6	145	3		10	11,4
113	1		790	752	146	1		530	521
113	3		20	20,9	146	3		10	10,7
114	1		450	529	147	1		1500	1412
114	3	<	10	9,5	147	3	<	10	7,6
115	1	<	10	5,4	148	1		60	62,4
115	3	<	10	4,2	148	3		20	24,8
116	1		2460	2625	149	1	<	10	8,2
116	3		50	51,6	149	3	<	10	1,7
119	2		130	126	150	1		4510	4515
119	3	<	10	12	151	1		1630	1640
120	1		40	48,8	151	3	<	10	2,9
120	3		20	27,3	184	1		190	177
121	1		4790	4525	185	1	<	10	8,3
121	3		10	11,3	273	1	<	10	6,6
123	1	<	10	3,9	273	3		1970	698
123	3	<	10	4,2	413	1	<	10	11,4
124	1		2900	2981	413	3	<	10	6
124	3		1750	1788	419	1		1200	1355
125	1		30	30,8	420	1	<	10	7,8
125	3		60	47,3	420	3	<	10	5,7
126	1	<	10	7,1					
126	3	<	10	7,8					

Component : As (mg/m³)

put	filter	RIVM	TNO	put	filter	RIVM	TNO
94	1	1,14	1,2	129	1	1,12	1,1
94	3	< 0,1	0,1	129	3	0,74	0,84
97	1	0,18	0,28	135	1	35,87	31,9
97	3	0,48	0,58	135	3	0,18	0,3
98	1	0,25	0,28	136	1	4,14	4,5
98	3	0,15	0,22	136	3	1,79	2,1
99	1	4,42	4,1	139	3	0,49	0,58
99	3	0,39	0,46	142	1	0,56	0,5
103	1	0,98	0,94	142	3	1,04	1,1
103	3	0,99	1	143	1	1,52	1,5
108	1	0,54	0,75	143	3	0,13	0,12
108	3	8,62	7,9	144	1	0,17	0,94
109	1	3,82	3,6	144	3	< 0,1	0,59
109	3	0,33	0,4	145	3	0,91	0,84
113	1	0,25	0,3	146	1	26,72	25,7
113	3	0,56	0,5	146	3	0,7	0,91
114	1	31,63	34	147	1	2,86	2,3
114	3	0,19	0,24	147	3	0,12	0,12
115	1	0,7	0,7	148	1	3,84	3,5
115	3	1,34	1,4	148	3	5,48	4,8
116	1	0,39	0,57	149	1	0,57	0,66
116	3	8,57	8,1	149	3	1,1	1
119	2	0,14	0,17	150	1	0,16	0,3
119	3	0,45	0,45	151	1	0,33	0,3
120	1	0,13	0,15	151	3	0,25	0,29
120	3	0,32	0,31	184	1	0,39	0,47
121	1	< 0,1	0,17	185	1	27,6	26,2
121	3	16,74	15,7	273	1	0,29	0,42
123	1	0,4	0,4	273	3	3,56	3,9
123	3	0,33	0,38	413	1	6,87	6,1
124	1	0,3	0,44	413	3	0,58	0,66
124	3	0,8	1	419	1	7,15	7,3
125	1	0,92	0,9	420	1	0,3	0,33
125	3	4,41	3,6	420	3	0,23	0,23
126	1	0,35	0,34				
126	3	0,32	0,39				

Component : Ba (mg/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	31	28,9
94	3	25	24,2
97	1	81	79,2
97	3	168	162
98	1	29	28,4
98	3	31	31,4
99	1	27	24,8
99	3	78	74,3
103	1	58	60,6
103	3	29	30,6
108	1	263	254
108	3	115	112
109	1	49	46,5
109	3	207	200
113	1	89	77,8
113	3	102	90,1
114	1	76	60,8
114	3	26	22,9
115	1	14	14,4
115	3	19	19,7
116	1	52	51,6
116	3	74	72,6
119	2	31	29,6
119	3	36	36
120	1	34	34,8
120	3	20	20,6
121	1	42	41,7
121	3	32	31,4
123	1	12	12,1
123	3	20	19,8
124	1	60	52,5
124	3	23	20,3
125	1	62	54,8
125	3	112	94,8
126	1	28	26,5
126	3	11	11,7

put	filter	RIVM	TNO
129	1	20	18,6
129	3	34	32,5
135	1	149	148
135	3	55	54,2
136	1	43	42
136	3	40	39,2
139	3	35	32,5
142	1	50	45,7
142	3	34	33,2
143	1	74	70,1
143	3	26	25,7
144	1	39	36,3
144	3	78	75,2
145	3	6	5,9
146	1	66	64,9
146	3	35	34,1
147	1	83	80,6
147	3	24	22,1
148	1	60	55,7
148	3	36	33,7
149	1	152	156
149	3	41	38,2
150	1	149	142
151	1	105	103
151	3	23	22,6
184	1	7	6,6
185	1	3	2,4
273	1	19	19,2
273	3	47	35,5
413	1	165	163
413	3	108	108
419	1	171	180
420	1	27	26
420	3	21	20,4

Component : Ca (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	12,67	12,8
94	3	6,64	7
97	1	67,22	67,9
97	3	73,63	73,9
98	1	63,51	61,7
98	3	62,75	61,3
99	1	53,87	54
99	3	105,16	104
103	1	20,24	19,4
103	3	39,29	38,8
108	1	97,9	97
108	3	48,12	45,5
109	1	42,64	40,3
109	3	61,67	61,3
113	1	38,87	36
113	3	28,03	26,7
114	1	4,36	4,7
114	3	9,9	9,3
115	1	44,63	45,3
115	3	62,9	62,2
116	1	49,03	50,2
116	3	60,26	60,1
119	2	26,96	26,9
119	3	8,58	8,9
120	1	2,55	2,8
120	3	4,85	5,2
121	1	8,06	8,5
121	3	2,3	2,4
123	1	36,31	38,2
123	3	17,96	18,6
124	1	45,72	36
124	3	39,29	36,6
125	1	72,84	70,4
125	3	61,76	61,3
126	1	6,74	7,1
126	3	14,67	14,9

put	filter	RIVM	TNO
129	1	5,8	6,2
129	3	24,49	25,7
135	1	55,46	56,2
135	3	101,88	107
136	1	11,07	10,4
136	3	12,64	11,9
139	3	97,35	98,8
142	1	26,97	25,2
142	3	16,3	15,1
143	1	8,22	7,5
143	3	8,93	8,4
144	1	4,17	4
144	3	3,31	3,1
145	3	2,33	2,2
146	1	18,25	16,7
146	3	41,51	39
147	1	12,22	11,7
147	3	24,77	23,4
148	1	19,15	17,9
148	3	20,08	18,3
149	1	47,88	44,8
149	3	90,89	89,1
150	1	13,21	12,4
151	1	16,53	16,4
151	3	77,82	77,4
184	1	19,14	19
185	1	92,18	87,3
273	1	69,64	64,1
273	3	2,61	2,4
413	1	50,64	54,3
413	3	52,65	54,8
419	1	7	6,3
420	1	48,74	48,5
420	3	53,48	53,8

Component : Cd (mg/m³)

put	filter		RIVM	TNO
94	1	<	0,05	0,01
94	3	<	0,05	0,01
97	1		0,08	0,08
97	3	<	0,05	0,01
98	1	<	0,05	0,002
98	3	<	0,05	0,01
99	1	<	0,05	0,003
99	3	<	0,05	0,004
103	1	<	0,05	0,002
103	3	<	0,05	0,003
108	1		0,83	0,7
108	3	<	0,05	0,002
109	1	<	0,05	0,003
109	3	<	0,05	0,003
113	1		0,96	0,77
113	3	<	0,05	0,03
114	1		0,11	0,1
114	3	<	0,05	0,03
115	1	<	0,05	0,004
115	3	<	0,05	0,003
116	1		3,88	3,2
116	3	<	0,05	0,01
119	2		4,28	3,8
119	3	<	0,05	0,004
120	1	<	0,05	< 0,001
120	3	<	0,05	0,002
121	1		5,36	5,1
121	3	<	0,05	0,003
123	1	<	0,05	0,003
123	3	<	0,05	< 0,001
124	1		1,95	1,5
124	3		6,06	5,2
125	1		2,31	1,9
125	3	<	0,05	0,004
126	1		0,17	0,16
126	3	<	0,05	0,002

put	filter		RIVM	TNO
129	1	<	0,05	0,001
129	3	<	0,05	0,01
135	1	<	0,05	0,004
135	3	<	0,05	0,003
136	1	<	0,05	0,01
136	3	<	0,05	0,004
139	3	<	0,05	0,003
142	1	<	0,05	0,004
142	3	<	0,05	< 0,001
143	1	<	0,05	< 0,001
143	3	<	0,05	0,003
144	1		3,48	3,3
144	3		2,47	2,4
145	3	<	0,05	0,002
146	1		0,64	0,57
146	3	<	0,05	0,003
147	1		0,06	0,06
147	3	<	0,05	< 0,002
148	1		0,06	0,06
148	3	<	0,05	0,003
149	1		0,08	0,08
149	3	<	0,05	< 0,002
150	1		1,24	0,98
151	1		0,23	0,22
151	3	<	0,05	< 0,001
184	1	<	0,05	0,01
185	1	<	0,05	0,005
273	1	<	0,05	0,002
273	3	<	0,05	0,02
413	1	<	0,05	0,02
413	3	<	0,05	0,003
419	1		0,06	0,11
420	1	<	0,05	0,004
420	3	<	0,05	0,02

Component : Cl (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	16,56	16,7
94	3	12,71	12,5
97	1	22,84	22,9
97	3	47,89	48,7
98	1	14,21	14,9
98	3	14,47	14,8
99	1	15,7	15,8
99	3	70,91	72,6
103	1	37,25	36,7
103	3	41,77	41,6
108	1	37,78	37,7
108	3	61,46	63,8
109	1	113,85	113
109	3	62,05	63,6
113	1	97,72	98,5
113	3	50,92	53,3
114	1	12,77	13,3
114	3	11,48	11,8
115	1	18,94	19,2
115	3	32,8	33
116	1	32,11	31,8
116	3	49,34	49,3
119	2	24,81	25,6
119	3	12,25	12,2
120	1	4,55	4,3
120	3	6,36	6,2
121	1	9,68	9,7
121	3	10,82	11,1
123	1	7,51	7,7
123	3	13,49	14,1
124	1	20,32	21,4
124	3	27,46	28,3
125	1	26,34	27
125	3	39,06	41,9
126	1	4,66	4,6
126	3	5,79	5,8

put	filter	RIVM	TNO
129	1	7,03	6,1
129	3	35,61	35,9
135	1	32,44	32
135	3	50,82	51,7
136	1	12,24	12,7
136	3	16,59	17,2
139	3	40,93	42
142	1	49,84	51,7
142	3	29,77	30,5
143	1	25,75	26,8
143	3	16,25	16,8
144	1	25,9	26,7
144	3	15,86	16,6
145	3	10,56	10,7
146	1	18,95	19,6
146	3	18,43	18,5
147	1	69,84	72,6
147	3	37,94	40,2
148	1	22,29	25
148	3	22,67	23,6
149	1	49,25	52,2
149	3	40,92	42,9
150	1	215,08	223
151	1	14,33	14,8
151	3	44,02	47,3
184	1	65,16	67,9
185	1	69,71	72,7
273	1	80,47	83,9
273	3	49,46	52
413	1	57,99	60,2
413	3	58,99	61,6
419	1	16	16,5
420	1	8,72	8,6
420	3	8,47	8,3

Component : Cr (mg/m³)

put	filter	RIVM	TNO	put	filter	RIVM	TNO
94	1	0,93	0,63	129	1	1,83	1,9
94	3	0,45	0,44	129	3	0,71	0,91
97	1	0,45	0,46	135	1	2,3	2,5
97	3	0,27	0,31	135	3	0,34	0,45
98	1	0,52	0,6	136	1	0,93	1,2
98	3	0,51	0,67	136	3	0,3	0,34
99	1	0,59	0,63	139	3	0,62	0,69
99	3	0,56	0,72	142	1	10,71	1,6
103	1	0,56	0,81	142	3	0,44	0,73
103	3	0,57	0,79	143	1	1,12	1,3
108	1	0,36	0,65	143	3	0,27	0,44
108	3	< 0,1	0,37	144	1	1,99	2,5
109	1	0,54	1	144	3	3,6	3,9
109	3	0,91	1,1	145	3	0,39	0,63
113	1	1,35	1,6	146	1	3,82	4,2
113	3	0,38	0,47	146	3	2,09	2,5
114	1	1,1	1,3	147	1	1,26	2
114	3	0,34	0,46	147	3	0,96	1,3
115	1	0,19	0,34	148	1	1,06	1,1
115	3	0,23	0,38	148	3	0,31	0,55
116	1	2,95	3,1	149	1	0,98	1,2
116	3	0,84	0,98	149	3	0,32	0,57
119	2	0,99	1	150	1	0,59	1,1
119	3	0,38	0,45	151	1	2,68	2,9
120	1	0,22	0,25	151	3	0,46	0,66
120	3	0,54	0,61	184	1	2,95	3,2
121	1	1,56	1,9	185	1	0,73	1,3
121	3	0,29	0,41	273	1	0,25	1,1
123	1	0,14	0,19	273	3	19,86	22
123	3	0,2	0,23	413	1	0,77	0,85
124	1	1,08	1,4	413	3	1,12	0,81
124	3	0,34	0,4	419	1	8,42	9,4
125	1	8,48	8,3	420	1	0,86	1,1
125	3	0,26	0,34	420	3	0,42	0,65
126	1	1,49	1,6				
126	3	1,05	1				

Component : Cu (mg/m³)

put	filter		RIVM	TNO	put	filter		RIVM	TNO
94	1	<	0,25	0,07	129	1	<	0,25	0,03
94	3	<	0,25	0,07	129	3	<	0,25	0,06
97	1		0,51	0,54	135	1	<	0,25	0,18
97	3	<	0,25	0,22	135	3	<	0,25	0,18
98	1	<	0,25	0,1	136	1	<	0,25	0,09
98	3	<	0,25	0,14	136	3	<	0,25	0,08
99	1	<	0,25	0,09	139	3	<	0,25	0,21
99	3	<	0,25	0,15	142	1	<	0,25	0,13
103	1	<	0,25	0,14	142	3	<	0,25	0,07
103	3	<	0,25	0,1	143	1	<	0,25	0,09
108	1		2,45	2,6	143	3	<	0,25	0,1
108	3	<	0,25	0,38	144	1		16,4	15,6
109	1	<	0,25	0,16	144	3		18,4	17,8
109	3	<	0,25	0,22	145	3	<	0,25	< 0,07
113	1		2,43	2,5	146	1		1,22	1,6
113	3	<	0,25	0,16	146	3	<	0,25	0,08
114	1	<	0,25	0,15	147	1		0,64	0,56
114	3	<	0,25	0,07	147	3	<	0,25	0,08
115	1	<	0,25	0,11	148	1	<	0,25	0,16
115	3	<	0,25	0,13	148	3	<	0,25	< 0,07
116	1		57,94	62,3	149	1		4,7	3,8
116	3	<	0,25	0,31	149	3	<	0,25	0,16
119	2		6,23	6,1	150	1		4,27	4
119	3	<	0,25	< 0,07	151	1		5,2	5,4
120	1	<	0,25	< 0,07	151	3	<	0,25	0,17
120	3	<	0,25	< 0,07	184	1	<	0,25	0,12
121	1		33,07	36	185	1	<	0,25	0,25
121	3	<	0,25	< 0,07	273	1	<	0,25	0,23
123	1	<	0,25	0,24	273	3		0,39	1,9
123	3	<	0,25	< 0,07	413	1	<	0,25	0,35
124	1		10,44	9,2	413	3	<	0,25	0,11
124	3	<	0,25	0,28	419	1		1,78	2,5
125	1		6,1	5,6	420	1	<	0,25	0,25
125	3	<	0,25	0,21	420	3	<	0,25	0,07
126	1		0,53	0,59					
126	3	<	0,25	0,07					

Component : DOC (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO	put	filter	RIVM	TNO
94	1	0,72	1,1	129	1	2,21	2,1
94	3	0,92	1,1	129	3	1,46	1,9
97	1	1,36	1,6	135	1	10,62	10,9
97	3	1,27	1,7	135	3	6,5	7,1
98	1	3,76	3,3	136	1	2,06	2
98	3	3,57	3,4	136	3	1,25	1,3
99	1	3,27	3,3	139	3	4,56	5,2
99	3	4,19	4,2	142	1	5,58	5,9
103	1	8,78	9,6	142	3	2,65	3,1
103	3	4,97	5,3	143	1	3,65	4,2
108	1	4,11	4,8	143	3	0,59	0,95
108	3	1,9	2,4	144	1	2,67	3,1
109	1	2,85	3,2	144	3	2,31	2,7
109	3	5,08	5,4	145	3	0,31	0,62
113	1	2,58	3,5	146	1	20,19	20,6
113	3	1	2	146	3	10,93	11,3
114	1	2,67	3,6	147	1	17,59	17,9
114	3	< 0,29	1,1	147	3	2,4	2,7
115	1	1,69	2	148	1	2,02	2,5
115	3	1,48	1,7	148	3	2,24	2,6
116	1	13,34	14,2	149	1	7,84	8
116	3	4,84	5,7	149	3	3,73	4,1
119	2	0,67	1,1	150	1	3,21	3,4
119	3	1,04	1,4	151	1	9,18	9,6
120	1	0,58	0,76	151	3	3,76	3,9
120	3	1,4	1,8	184	1	13,66	12,7
121	1	0,84	1,4	185	1	22,57	20
121	3	0,42	0,95	273	1	14,64	13,8
123	1	0,72	< 0,6	273	3	40,16	147
123	3	< 0,29	0,79	413	1	4,85	5,3
124	1	2,02	3,1	413	3	2,37	3
124	3	1,2	2,2	419	1	40,87	39,4
125	1	0,91	1,9	420	1	4,34	3,9
125	3	0,33	1,3	420	3	4,04	3,8
126	1	< 0,29	< 0,6				
126	3	0,62	1,1				

Component : Fe (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO	put	filter	RIVM	TNO
94	1	2,355	2,2	129	1	8,846	8,7
94	3	2,133	2,1	129	3	12,991	12,4
97	1	0,021	< 0,002	135	1	4,645	4,4
97	3	9,628	9,3	135	3	16,712	15,8
98	1	8,336	7,9	136	1	1,884	1,7
98	3	7,176	6,8	136	3	6,39	6,2
99	1	4,252	4	139	3	1,514	1,4
99	3	4,542	4	142	1	27,451	26,8
103	1	13,196	12,7	142	3	6,752	6,3
103	3	14,335	13,7	143	1	14,447	14,3
108	1	0,012	< 0,002	143	3	5,965	5,5
108	3	15,378	15	144	1	0,045	< 0,002
109	1	0,997	0,82	144	3	0,025	< 0,002
109	3	6,242	5,7	145	3	3,698	3,4
113	1	0,032	< 0,002	146	1	9,241	8,5
113	3	23,765	22,9	146	3	15,728	14,9
114	1	6,526	6	147	1	28,913	29,9
114	3	3,276	3	147	3	37,333	35,5
115	1	2,346	2,1	148	1	8,425	7,9
115	3	1,829	1,7	148	3	5,091	4,6
116	1	0,283	0,2	149	1	0,034	< 0,002
116	3	49,483	47,7	149	3	9,254	8,6
119	2	0,065	< 0,002	150	1	0,031	< 0,002
119	3	4,216	3,9	151	1	0,049	< 0,002
120	1	6,731	6,5	151	3	9,112	9,1
120	3	4,279	4,1	184	1	2,689	2,6
121	1	0,015	< 0,002	185	1	1,996	1,8
121	3	25,64	24,3	273	1	0,072	0,003
123	1	0,376	0,29	273	3	4,122	3,1
123	3	1,212	1,1	413	1	1,879	1,8
124	1	0,08	< 0,002	413	3	18,041	17,9
124	3	1,148	0,97	419	1	2,796	2,3
125	1	< 0,01	< 0,002	420	1	4,272	4,1
125	3	12,898	12,1	420	3	2,653	2,5
126	1	< 0,01	< 0,002				
126	3	3,994	3,7				

Component : K (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	2,1	2,3
94	3	1,3	1,6
97	1	5,2	5,7
97	3	5,7	6,1
98	1	1,2	1,1
98	3	1,2	1,1
99	1	3,2	3,4
99	3	1,9	1,9
103	1	2,8	2,6
103	3	1,8	1,9
108	1	24,2	24,8
108	3	3,5	3,8
109	1	15	15,5
109	3	21,6	22,8
113	1	9,4	9,5
113	3	7	6,8
114	1	0,4	2,1
114	3	1,3	1,6
115	1	0,8	0,74
115	3	0,7	0,62
116	1	57	58,4
116	3	9,6	9,8
119	2	4,8	4,9
119	3	1,4	1,4
120	1	1,7	1,7
120	3	1,2	1,3
121	1	2,2	2,3
121	3	2	1,9
123	1	0,9	1,1
123	3	1,5	1,6
124	1	32,4	27,8
124	3	20,1	20
125	1	13,9	13,8
125	3	4,4	4,6
126	1	1,6	1,8
126	3	0,8	0,97

put	filter	RIVM	TNO
129	1	1,6	1,8
129	3	1,9	2
135	1	36,3	37,6
135	3	2,7	2,7
136	1	2,8	2,9
136	3	2	2,1
139	3	1,4	1,4
142	1	2,1	2,3
142	3	2	2,1
143	1	3,4	3,4
143	3	1,7	1,8
144	1	1,4	1,6
144	3	2,2	2,2
145	3	1,2	1,3
146	1	20,2	19,6
146	3	1,6	1,7
147	1	2,8	2,9
147	3	0,8	0,89
148	1	10,4	10,6
148	3	4,3	4,4
149	1	19,4	19,2
149	3	1,4	1,5
150	1	5,4	5,5
151	1	26	27,1
151	3	1,4	1,3
184	1	2,7	3
185	1	3,3	3,3
273	1	12,1	12,3
273	3	3,4	3,1
413	1	17,2	19,1
413	3	2,5	2,8
419	1	5	5,2
420	1	1,4	1,2
420	3	1,2	1,1

Component : Mg (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	1,27	1,2
94	3	2,27	2,2
97	1	19,87	15,8
97	3	10,1	9,4
98	1	4,99	4,6
98	3	4,99	4,4
99	1	3,04	2,7
99	3	9,91	8,9
103	1	13,78	11,9
103	3	5,7	5,2
108	1	23,16	22,4
108	3	25,97	27,6
109	1	10,84	10,2
109	3	13,56	13
113	1	3,67	3,4
113	3	9,71	9,5
114	1	3,99	4,3
114	3	1,84	1,8
115	1	5,86	5,5
115	3	7,55	7
116	1	17,57	16,2
116	3	20,39	18,9
119	2	16,21	15
119	3	1,39	1,3
120	1	2,38	2,4
120	3	1,4	1,4
121	1	6,11	6
121	3	1,4	1,4
123	1	5,81	5,8
123	3	2,39	2,3
124	1	10,96	10,2
124	3	8,78	8,2
125	1	16,53	16,1
125	3	21,2	20,8
126	1	2,33	2,1
126	3	1,52	1,5

put	filter	RIVM	TNO
129	1	1,45	1,9
129	3	4,49	4,5
135	1	14,23	12,5
135	3	8,76	8,8
136	1	2,67	2,5
136	3	5,32	5
139	3	8,68	7,9
142	1	7,42	7
142	3	2,37	2,2
143	1	5,19	4,9
143	3	1,42	1,3
144	1	2,87	2,7
144	3	1,72	1,6
145	3	0,65	0,59
146	1	3,13	2,8
146	3	7,2	6,7
147	1	5,2	4,8
147	3	3,07	2,9
148	1	9,11	8,5
148	3	3,24	3
149	1	10,17	9,5
149	3	10,5	9,3
150	1	2,45	2,4
151	1	7,7	7,7
151	3	10,79	10,2
184	1	11,73	11,5
185	1	10,47	8,9
273	1	24,72	21,9
273	3	1,92	1,6
413	1	14,48	14,9
413	3	7,98	7,9
419	1	7,12	6,4
420	1	4,68	4,3
420	3	3,91	3,6

Component : Mn (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	0,049	0,04
94	3	0,057	0,05
97	1	0,008	0,01
97	3	0,385	0,34
98	1	0,54	0,49
98	3	0,477	0,44
99	1	0,359	0,32
99	3	0,245	0,22
103	1	0,283	0,26
103	3	0,512	0,48
108	1	0,434	0,38
108	3	0,803	0,72
109	1	0,537	0,48
109	3	1,002	0,92
113	1	0,265	0,23
113	3	0,591	0,52
114	1	0,047	0,05
114	3	0,05	0,05
115	1	0,464	0,45
115	3	0,408	0,39
116	1	0,203	0,19
116	3	0,939	0,86
119	2	0,257	0,23
119	3	0,129	0,12
120	1	0,063	0,06
120	3	0,074	0,07
121	1	0,62	0,6
121	3	0,548	0,52
123	1	0,201	0,19
123	3	0,008	0,01
124	1	0,039	0,04
124	3	0,059	0,05
125	1	0,627	0,53
125	3	0,386	0,31
126	1	< 0,004	0,01
126	3	0,154	0,14

put	filter	RIVM	TNO
129	1	0,128	0,12
129	3	0,196	0,18
135	1	0,325	0,29
135	3	0,742	0,67
136	1	0,19	0,2
136	3	0,131	0,12
139	3	0,107	0,1
142	1	0,606	0,53
142	3	0,095	0,09
143	1	0,112	0,1
143	3	0,1	0,09
144	1	0,064	0,06
144	3	0,073	0,07
145	3	0,028	0,03
146	1	0,059	0,06
146	3	0,481	0,47
147	1	0,579	0,59
147	3	1,02	0,97
148	1	0,159	0,15
148	3	0,094	0,09
149	1	0,209	0,2
149	3	0,37	0,35
150	1	0,022	0,02
151	1	0,01	0,01
151	3	0,353	0,34
184	1	0,034	0,03
185	1	0,494	0,45
273	1	0,06	0,06
273	3	0,027	0,02
413	1	0,289	0,26
413	3	0,339	0,31
419	1	0,442	0,43
420	1	0,281	0,26
420	3	0,163	0,15

Component : Na (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	12,43	12,9
94	3	11,22	11,9
97	1	11,89	10,3
97	3	23,01	23,2
98	1	10,76	10,7
98	3	10,29	10,2
99	1	15,85	15,6
99	3	60,14	60,5
103	1	44,69	43
103	3	16,63	16,3
108	1	21,66	21,6
108	3	24,4	25,6
109	1	112,2	108
109	3	64,03	65,5
113	1	42,93	41,1
113	3	26,55	26,3
114	1	7,1	7,5
114	3	11,36	11,2
115	1	5,7	6,3
115	3	10,38	10,6
116	1	22,94	22,8
116	3	27,42	27,1
119	2	11,99	12,2
119	3	11,65	12
120	1	4,27	4,6
120	3	8,63	9,1
121	1	5,41	5,9
121	3	7,51	8
123	1	5,57	6,4
123	3	9,61	10,5
124	1	10,81	8,9
124	3	22,25	21,1
125	1	15,64	15
125	3	23,45	23,2
126	1	4,4	5
126	3	6,45	6,9

put	filter	RIVM	TNO
129	1	11,83	17,1
129	3	14,66	16,9
135	1	32,93	33
135	3	33,53	34,3
136	1	6,91	6,9
136	3	12,17	12
139	3	19,07	19,1
142	1	22,77	23
142	3	17,4	17,6
143	1	16,7	16,5
143	3	12,44	12,2
144	1	15,08	15,5
144	3	9,41	9,4
145	3	6,33	6,2
146	1	5,44	5,6
146	3	9,68	10
147	1	31,13	31,4
147	3	16,09	16,1
148	1	13,89	14,3
148	3	7,71	7,8
149	1	45,05	43,6
149	3	14,57	14
150	1	130,12	130
151	1	7,04	7,4
151	3	15,46	15,4
184	1	38,1	39,7
185	1	41,71	38,9
273	1	42,06	40,8
273	3	148,74	140
413	1	46,19	52,4
413	3	28,35	30,1
419	1	8,96	9,1
420	1	7,27	7,2
420	3	7,37	7,3

Component : NH₄ (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	0,06	0,14
94	3	0,27	0,28
97	1	< 0,03	< 0,1
97	3	0,22	0,3
98	1	0,55	0,6
98	3	0,57	0,64
99	1	0,96	0,94
99	3	1,23	1,2
103	1	0,4	0,49
103	3	0,84	0,93
108	1	< 0,03	< 0,1
108	3	0,15	0,22
109	1	0,06	0,13
109	3	2,4	2,8
113	1	< 0,03	< 0,1
113	3	0,09	0,13
114	1	0,08	0,12
114	3	0,06	0,13
115	1	0,39	0,45
115	3	0,63	0,66
116	1	0,54	0,57
116	3	0,58	0,71
119	2	< 0,03	< 0,1
119	3	0,15	0,27
120	1	0,27	0,37
120	3	0,4	0,49
121	1	< 0,03	< 0,1
121	3	0,15	0,3
123	1	0,04	< 0,1
123	3	0,12	0,21
124	1	< 0,03	< 0,1
124	3	0,93	1
125	1	< 0,03	< 0,1
125	3	0,08	< 0,1
126	1	< 0,03	< 0,1
126	3	0,15	0,24

put	filter	RIVM	TNO
129	1	0,45	0,57
129	3	0,57	0,69
135	1	1,31	1,2
135	3	0,67	0,67
136	1	< 0,03	< 0,1
136	3	0,04	< 0,1
139	3	0,53	0,51
142	1	0,6	0,73
142	3	0,19	0,28
143	1	0,87	1,11
143	3	0,04	< 0,1
144	1	< 0,03	< 0,1
144	3	< 0,03	< 0,1
145	3	< 0,03	0,28
146	1	1,09	< 0,1
146	3	0,62	1,3
147	1	3,99	0,75
147	3	2,08	4,71
148	1	0,39	2,3
148	3	0,37	0,48
149	1	< 0,03	0,5
149	3	0,75	< 0,1
150	1	< 0,03	< 0,1
151	1	0,03	< 0,1
151	3	0,17	0,24
184	1	0,22	0,27
185	1	0,23	0,86
273	1	2,46	2,91
273	3	0,12	1,2
413	1	0,1	0,15
413	3	0,32	0,41
419	1	0,39	0,42
420	1	0,6	0,72
420	3	0,55	0,64

Component : Ni (mg/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	0,5	0,34
94	3	< 0,5	0,16
97	1	8,3	8,3
97	3	< 0,5	0,58
98	1	< 0,5	0,59
98	3	< 0,5	0,55
99	1	0,9	1,3
99	3	0,7	1,3
103	1	< 0,5	0,64
103	3	< 0,5	0,42
108	1	23,5	22,9
108	3	< 0,5	0,46
109	1	1,3	1,6
109	3	< 0,5	0,7
113	1	23,5	22
113	3	1,6	1,9
114	1	60,3	70,3
114	3	< 0,5	0,19
115	1	< 0,5	0,47
115	3	< 0,5	0,61
116	1	141,6	151
116	3	5,3	5,4
119	2	92,9	104
119	3	0,5	0,7
120	1	5	5,7
120	3	< 0,5	0,14
121	1	50,7	57,4
121	3	< 0,5	0,12
123	1	< 0,5	0,47
123	3	< 0,5	0,2
124	1	86,6	76,2
124	3	77,9	77,5
125	1	67,9	64,6
125	3	375	309
126	1	23,9	23,9
126	3	< 0,5	0,22

put	filter	RIVM	TNO
129	1	1,8	1,9
129	3	< 0,5	0,43
135	1	2,3	2,4
135	3	0,7	1,5
136	1	380,8	424
136	3	< 0,5	0,21
139	3	0,8	1,2
142	1	0,6	0,8
142	3	< 0,5	0,24
143	1	< 0,5	0,36
143	3	< 0,5	0,23
144	1	33,4	34,2
144	3	54,8	59,6
145	3	< 0,5	0,5
146	1	65,3	73,7
146	3	1,2	1,8
147	1	32,6	29,4
147	3	< 0,5	0,32
148	1	2,9	3,4
148	3	< 0,5	0,45
149	1	15,9	15,7
149	3	< 0,5	0,91
150	1	2,4	2,3
151	1	26,3	28
151	3	< 0,5	0,75
184	1	< 0,5	0,39
185	1	0,9	1,6
273	1	< 0,5	1,2
273	3	4,4	4,4
413	1	23,1	21
413	3	0,7	0,83
419	1	18,6	18,8
420	1	< 0,5	0,65
420	3	< 0,5	0,45

Component : NO₃ (g/m³)

put	filter		RIVM		TNO
94	1	<	0,31	<	0,04
94	3	<	0,31	<	0,04
97	1		278,51		228,56
97	3	<	0,31	<	0,04
98	1	<	0,31	<	0,04
98	3	<	0,31	<	0,04
99	1	<	0,31	<	0,04
99	3	<	0,31	<	0,04
103	1	<	0,31	<	0,04
103	3	<	0,31	<	0,04
108	1		335,82		327,36
108	3	<	0,31	<	0,04
109	1	<	0,31	<	0,04
109	3	<	0,31	<	0,04
113	1		51,24		38,4
113	3	<	0,31	<	0,04
114	1	<	0,31	<	0,04
114	3	<	0,31	<	0,04
115	1	<	0,31	<	0,04
115	3	<	0,31	<	0,04
116	1		196,45		172,01
116	3	<	0,31	<	0,04
119	2		53,98		53,36
119	3	<	0,31	<	0,04
120	1	<	0,31	<	0,04
120	3	<	0,31	<	0,04
121	1		41,05		33,83
121	3	<	0,31	<	0,04
123	1	<	0,31	<	0,04
123	3	<	0,31	<	0,04
124	1		235,38		196,81
124	3		15,81		12,67
125	1		232,85		215,67
125	3	<	0,31		0,18
126	1		6,95		7,04
126	3	<	0,31	<	0,04

put	filter		RIVM		TNO
129	1	<	0,31	<	0,04
129	3	<	0,31	<	0,04
135	1	<	0,31	<	0,04
135	3	<	0,31	<	0,04
136	1	<	0,31	<	0,04
136	3	<	0,31	<	0,04
139	3	<	0,31	<	0,04
142	1	<	0,31	<	0,04
142	3	<	0,31	<	0,04
143	1	<	0,31	<	0,04
143	3	<	0,31	<	0,04
144	1		27,28		24,58
144	3		37,73		33,92
145	3	<	0,31	<	0,04
146	1	<	0,31	<	0,04
146	3	<	0,31	<	0,04
147	1	<	0,31	<	0,04
147	3	<	0,31	<	0,04
148	1	<	0,31	<	0,04
148	3	<	0,31	<	0,04
149	1		14,22		12,93
149	3	<	0,31	<	0,04
150	1		40,83		40,52
151	1		128,65		106,86
151	3	<	0,31	<	0,04
184	1	<	0,31	<	0,04
185	1	<	0,31	<	0,04
273	1	<	0,31	<	0,04
273	3	<	0,31	<	0,04
413	1	<	0,31	<	0,04
413	3	<	0,31	<	0,04
419	1	<	0,31	<	0,04
420	1	<	0,31	<	0,04
420	3	<	0,31	<	0,04

Component : Pb (mg/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	1,6	< 0,02
94	3	< 0,2	0,29
97	1	< 0,2	< 0,02
97	3	< 0,2	0,27
98	1	< 0,2	< 0,02
98	3	< 0,2	< 0,02
99	1	< 0,2	< 0,02
99	3	< 0,2	0,2
103	1	< 0,2	< 0,02
103	3	< 0,2	< 0,02
108	1	0,3	0,31
108	3	< 0,2	< 0,2
109	1	< 0,2	< 0,2
109	3	< 0,2	< 0,2
113	1	1	1,1
113	3	< 0,2	< 0,2
114	1	0,3	0,44
114	3	< 0,2	< 0,2
115	1	< 0,2	< 0,02
115	3	< 0,2	< 0,02
116	1	28,9	26,9
116	3	< 0,2	0,22
119	2	0,8	0,63
119	3	< 0,2	< 0,2
120	1	< 0,2	< 0,2
120	3	< 0,2	< 0,2
121	1	2,9	3
121	3	< 0,2	< 0,2
123	1	< 0,2	< 0,2
123	3	< 0,2	< 0,2
124	1	2,6	2,5
124	3	0,6	0,58
125	1	0,6	0,66
125	3	< 0,2	< 0,2
126	1	< 0,2	0,22
126	3	< 0,2	< 0,2

put	filter	RIVM	TNO
129	1	< 0,2	0,05
129	3	< 0,2	0,05
135	1	< 0,2	< 0,02
135	3	< 0,2	< 0,02
136	1	< 0,2	< 0,2
136	3	< 0,2	< 0,2
139	3	< 0,2	< 0,02
142	1	< 0,2	< 0,2
142	3	< 0,2	< 0,2
143	1	< 0,2	< 0,2
143	3	< 0,2	< 0,2
144	1	1,2	1,2
144	3	1,4	1,4
145	3	< 0,2	0,15
146	1	0,2	0,32
146	3	0,7	0,72
147	1	0,3	0,31
147	3	< 0,2	0,12
148	1	0,2	0,3
148	3	< 0,2	0,24
149	1	< 0,2	0,16
149	3	< 0,2	< 0,11
150	1	2,7	2,9
151	1	1	1,1
151	3	< 0,2	< 0,2
184	1	< 0,2	0,27
185	1	< 0,2	0,14
273	1	< 0,2	< 0,11
273	3	7,9	5,1
413	1	< 0,2	0,09
413	3	< 0,2	0,04
419	1	1,7	2,2
420	1	< 0,2	< 0,2
420	3	< 0,2	< 0,2

Component : P-totaal (g/m³)

put	filter		RIVM	TNO
94	1	<	0,06	0,0163
94	3	<	0,06	0,0392
97	1	<	0,06	0,0196
97	3	<	0,06	0,0261
98	1		0,21	0,2056
98	3		0,21	0,2023
99	1		0,46	0,4242
99	3		0,19	0,1632
103	1	<	0,06	0,0424
103	3		0,13	0,1207
108	1		0,07	0,062
108	3	<	0,06	0,0261
109	1	<	0,06	0,0196
109	3		0,09	0,0881
113	1	<	0,06	0,0065
113	3		0,09	0,0751
114	1		0,16	0,0163
114	3	<	0,06	0,0392
115	1		0,08	0,0718
115	3		0,09	0,0914
116	1	<	0,06	0,0065
116	3	<	0,06	0,0294
119	2	<	0,06	0,0033
119	3	<	0,06	0,0424
120	1	<	0,06	0,0359
120	3	<	0,06	0,0522
121	1	<	0,06	0,0033
121	3		0,1	0,0979
123	1	<	0,06	0,0555
123	3	<	0,06	0,0261
124	1	<	0,06	0,0033
124	3	<	0,06	0,0033
125	1	<	0,06	0,0131
125	3	<	0,06	0,0261
126	1	<	0,06	0,0033
126	3		0,11	0,1012

put	filter		RIVM	TNO
129	1		0,1	0,0881
129	3	<	0,06	0,0522
135	1		0,15	0,1305
135	3		0,19	0,1762
136	1	<	0,06	0,0065
136	3	<	0,06	0,0196
139	3		0,12	0,0946
142	1		0,08	0,0718
142	3	<	0,06	0,0522
143	1	<	0,06	0,0294
143	3	<	0,06	0,0392
144	1	<	0,06	0,0033
144	3	<	0,06	0,0033
145	3		0,07	0,0718
146	1	<	0,06	0,0065
146	3		0,22	0,2121
147	1	<	0,06	0,0555
147	3		0,11	0,1012
148	1	<	0,06	0,0033
148	3	<	0,06	0,0033
149	1	<	0,06	0,0294
149	3		0,15	0,1436
150	1	<	0,06	0,0013
151	1	<	0,06	0,0033
151	3		0,09	0,0783
184	1		0,09	0,0881
185	1		0,07	0,0587
273	1		0,72	0,7179
273	3		3,09	2,8063
413	1	<	0,06	0,0196
413	3		0,06	0,0555
419	1	<	0,06	0,0653
420	1		0,3	0,2741
420	3		0,29	0,2806

Component : SO₄ (g/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	40,26	41,1
94	3	30,89	31,5
97	1	50,31	50,2
97	3	213,36	212
98	1	< 0,48	< 0,12
98	3	< 0,48	< 0,12
99	1	17,96	17,8
99	3	21,36	22,1
103	1	40,38	40,7
103	3	39,71	39,2
108	1	82,89	84,6
108	3	207,09	211
109	1	64,13	65,6
109	3	214,06	218
113	1	51,71	53,7
113	3	125	127
114	1	43,17	44,4
114	3	37,62	38,2
115	1	25,02	25,4
115	3	19,38	19,8
116	1	137,51	139
116	3	306,03	303
119	2	83,55	85,3
119	3	35,88	34,6
120	1	32,18	32,9
120	3	30,87	32,1
121	1	45,99	44
121	3	55,51	57,2
123	1	37,05	38,1
123	3	50,95	51,6
124	1	50,49	47,7
124	3	160,83	162
125	1	83,29	85,6
125	3	242,62	250
126	1	25,23	26,8
126	3	30,01	31,5

put	filter	RIVM	TNO
129	1	47,23	43,2
129	3	73,93	73
135	1	76,55	76,9
135	3	106,1	108
136	1	44,28	45,4
136	3	63,51	65,1
139	3	117,13	120
142	1	63,08	64,4
142	3	38,46	38,8
143	1	62,37	64,2
143	3	37,57	38,2
144	1	60,89	56,1
144	3	51,82	49,9
145	3	5,14	6,4
146	1	59,5	61,6
146	3	< 0,48	< 0,12
147	1	56,2	58,2
147	3	81,51	82,5
148	1	91,28	101
148	3	53,22	54,8
149	1	58,41	59,4
149	3	52,73	55,1
150	1	31,23	29,5
151	1	17,87	17,4
151	3	59,87	68,7
184	1	18,89	18,1
185	1	31,78	32,7
273	1	26,41	27,2
273	3	< 0,48	< 0,12
413	1	158,29	157
413	3	146,38	143
419	1	19,45	19,7
420	1	< 0,48	0,6
420	3	< 0,48	< 0,12

Component : Sr (mg/m³)

put	filter	RIVM	TNO
94	1	49,6	43,8
94	3	32,8	30,8
97	1	310,9	281
97	3	270,5	239
98	1	151,1	150
98	3	156,8	156
99	1	163,5	148
99	3	382,5	338
103	1	173,3	169
103	3	108,1	112
108	1	439	406
108	3	409,7	377
109	1	170,4	157
109	3	219,3	202
113	1	106,9	92,3
113	3	163,8	147
114	1	82,2	77,1
114	3	42,9	40,9
115	1	139,7	145
115	3	175,4	178
116	1	103,3	104
116	3	296,3	281
119	2	302	291
119	3	45,6	46,5
120	1	31,2	32
120	3	22,4	23,7
121	1	88,4	92,4
121	3	23,7	24,7
123	1	101,5	101
123	3	60,8	61,5
124	1	100,1	93,2
124	3	107,5	96
125	1	424,4	379
125	3	402,8	347
126	1	47,6	47,1
126	3	48,4	47,6
129	1	32,4	30,5

put	filter	RIVM	TNO
129	3	105	102
135	1	196,3	186
135	3	307,4	279
136	1	69,2	69,3
136	3	89,4	87,1
139	3	339,3	318
142	1	79,2	72,7
142	3	60,8	57
143	1	76,8	69,9
143	3	40,9	38,6
144	1	37,4	34,2
144	3	29,4	27,3
145	3	11	10,2
146	1	34,5	32,1
146	3	127,4	124
147	1	118,1	109
147	3	57,2	54,5
148	1	124,6	117
148	3	72,3	69,8
149	1	172,7	165
149	3	299	285
150	1	26,4	25,8
151	1	51	50,2
151	3	202,9	192
184	1	122,5	117
185	1	337	321
273	1	438,9	416
273	3	32,5	25,7
413	1	234,6	214
413	3	183,5	172
419	1	46,8	45,7
420	1	149,4	143
420	3	163,4	155

Component : Zn (mg/m³)

put	filter	RIVM	TNO	put	filter	RIVM	TNO
94	1	< 4	0,75	129	1	< 4	0,91
94	3	< 4	1	129	3	< 4	0,89
97	1	< 4	2,7	135	1	< 4	0,71
97	3	< 4	0,97	135	3	< 4	0,49
98	1	< 4	0,57	136	1	65	71,1
98	3	< 4	1,2	136	3	< 4	1,2
99	1	< 4	0,74	139	3	< 4	1,5
99	3	< 4	0,49	142	1	< 4	0,9
103	1	< 4	0,86	142	3	< 4	0,64
103	3	< 4	0,97	143	1	< 4	0,65
108	1	59	45	143	3	< 4	0,79
108	3	< 4	2,3	144	1	239	231
109	1	< 4	0,7	144	3	238	252
109	3	< 4	1	145	3	< 4	1
113	1	42	33,2	146	1	137	142
113	3	10	8,1	146	3	268	269
114	1	175	204	147	1	168	145
114	3	< 4	0,84	147	3	< 4	< 0,56
115	1	< 4	0,6	148	1	10	9,9
115	3	< 4	0,82	148	3	< 4	1,6
116	1	486	448	149	1	7	5,5
116	3	< 4	1,6	149	3	< 4	< 0,56
119	2	224	220	150	1	91	72,6
119	3	< 4	0,6	151	1	21	18,4
120	1	< 4	0,75	151	3	< 4	0,76
120	3	< 4	0,56	184	1	< 4	0,8
121	1	437	473	185	1	< 4	0,67
121	3	< 4	1,8	273	1	< 4	< 0,56
123	1	< 4	0,48	273	3	4	1,2
123	3	< 4	0,55	413	1	9	4,8
124	1	79	67,3	413	3	< 4	0,55
124	3	193	174	419	1	267	316
125	1	92	71,6	420	1	< 4	2,2
125	3	114	90,2	420	3	< 4	0,59
126	1	12	11,1				
126	3	< 4	0,54				

Bijlage C Data bemonstering tot en met analyse

Put	Filter	Datum monsterneming		RIVM	RIVM	RIVM	RIVM	TNO	TNO	TNO
			NH ₄ / NO ₃	Ontvangst monsters	Datum analyse	Invoer LIMS	Dagen conservering ³	Ontvangst monsters	Datum analyse	Dagen conservering
94	1	5-1-2005	NH ₄	6-1-2005	onbekend	3-2-2005	<28	onbekend	13-1-2005	8
94	3	5-1-2005	NH ₄	6-1-2005	onbekend	3-2-2005	<28	onbekend	13-1-2005	8
97	1	5-1-2005	NH ₄	6-1-2005	onbekend	3-2-2005	<28	onbekend	13-1-2005	8
97	3	5-1-2005	NH ₄	6-1-2005	onbekend	3-2-2005	<28	onbekend	13-1-2005	8
98	1	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
98	3	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
99	1	5-1-2005	NH ₄	6-1-2005	onbekend	3-2-2005	<28	onbekend	13-1-2005	8
99	3	5-1-2005	NH ₄	6-1-2005	onbekend	3-2-2005	<28	onbekend	13-1-2005	8
103	1	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
103	3	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
108	1	18-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<9	onbekend	28-1-2005	10
108	3	18-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<9	onbekend	28-1-2005	10
109	1	18-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<9	onbekend	28-1-2005	10
109	3	18-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<9	onbekend	28-1-2005	10
113	1	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
113	3	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
114	1	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
114	3	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
115	1	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
115	3	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
116	1	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
116	3	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
119	1	11-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<16	onbekend	13-1-2005	2
119	3	11-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<16	onbekend	13-1-2005	2

³ Als de datum van de analyse onbekend is, is uitgegaan van de datum invoer resultaat in het LIMS waardoor aangeduid met "<".

Put	Filter	Datum monsterneming		RIVM	RIVM	RIVM	RIVM	TNO	TNO	TNO
			NH ₄ / NO ₃	Ontvangst monsters	Datum analyse	Invoer LIMS	Dagen conservering ³	Ontvangst monsters	Datum analyse	Dagen conservering
120	1	11-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<16	onbekend	13-1-2005	2
120	3	11-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<16	onbekend	13-1-2005	2
121	1	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
121	3	10-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<17	onbekend	13-1-2005	3
123	1	11-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<16	onbekend	13-1-2005	2
123	3	11-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<16	onbekend	13-1-2005	2
124	1	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
124	3	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
125	1	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
125	3	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
126	1	11-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<16	onbekend	13-1-2005	2
126	3	11-1-2005	NH ₄	12-1-2005	onbekend	27-1-2005	<16	onbekend	13-1-2005	2
129	1	20-12-2004	NH ₄	22-12-2004	onbekend	27-1-2005	<37	onbekend	28-1-2005	38
129	3	20-12-2004	NH ₄	22-12-2004	onbekend	27-1-2005	<37	onbekend	28-1-2005	38
135	1	7-1-2005	NH ₄	7-1-2005	onbekend	3-2-2005	<26	onbekend	13-1-2005	6
135	3	7-1-2005	NH ₄	7-1-2005	onbekend	3-2-2005	<26	onbekend	13-1-2005	6
136	1	7-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<20	onbekend	13-1-2005	6
136	3	7-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<20	onbekend	13-1-2005	6
139	3	5-1-2005	NH ₄	6-1-2005	onbekend	3-2-2005	<28	onbekend	13-1-2005	7
142	1	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
142	3	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
143	1	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
143	3	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
144	1	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
144	3	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
145	3	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11

Put	Filter	Datum monsterneming		RIVM	RIVM	RIVM	RIVM	TNO	TNO	TNO
			NH ₄ / NO ₃	Ontvangst monsters	Datum analyse	Invoer LIMS	Dagen conservering ³	Ontvangst monsters	Datum analyse	Dagen conservering
146	1	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
146	3	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
147	1	18-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<9	onbekend	28-1-2005	10
147	3	18-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<9	onbekend	28-1-2005	10
148	1	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
148	3	17-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<10	onbekend	28-1-2005	11
149	1	18-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<9	onbekend	28-1-2005	10
149	3	18-1-2005	NH ₄	19-1-2005	onbekend	27-1-2005	<9	onbekend	28-1-2005	10
150	1	13-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<14	onbekend	28-1-2005	15
151	1	13-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<14	onbekend	28-1-2005	15
151	3	13-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<14	onbekend	28-1-2005	15
184	1	5-1-2005	NH ₄	5-1-2005	onbekend	3-2-2005	<28	onbekend		
185	1	19-1-2005	NH ₄	21-1-2005	onbekend	27-1-2005	<8	onbekend	28-1-2005	9
273	1	20-1-2005	NH ₄	21-1-2005	onbekend	27-1-2005	<7	onbekend	28-1-2005	8
273	3	20-1-2005	NH ₄	21-1-2005	onbekend	27-1-2005	<7	onbekend	28-1-2005	8
413	1	20-12-2004	NH ₄	22-12-2004	onbekend	27-1-2005	<37	onbekend	13-1-2005	23
413	3	20-12-2004	NH ₄	22-12-2004	onbekend	27-1-2005	<37	onbekend	13-1-2005	23
419	1	20-1-2005	NH ₄	21-1-2005	onbekend	27-1-2005	<7	onbekend	28-1-2005	8
420	1	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
420	3	12-1-2005	NH ₄	14-1-2005	onbekend	27-1-2005	<15	onbekend	28-1-2005	16
94	1	5-1-2005	NO ₃	6-1-2005	6-1-2005	7-1-2005	1	onbekend	7-1-2005	2
94	3	5-1-2005	NO ₃	6-1-2005	6-1-2005	7-1-2005	1	onbekend	7-1-2005	2
97	1	5-1-2005	NO ₃	6-1-2005	6-1-2005	7-1-2005	1	onbekend	7-1-2005	2
97	3	5-1-2005	NO ₃	6-1-2005	6-1-2005	7-1-2005	1	onbekend	7-1-2005	2
98	1	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2
98	3	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2

Put	Filter	Datum monsterneming		RIVM	RIVM	RIVM	RIVM	TNO	TNO	TNO
			NH ₄ / NO ₃	Ontvangst monsters	Datum analyse	Invoer LIMS	Dagen conservering ³	Ontvangst monsters	Datum analyse	Dagen conservering
99	1	5-1-2005	NO ₃	6-1-2005	6-1-2005	7-1-2005	1	onbekend	7-1-2005	2
99	3	5-1-2005	NO ₃	6-1-2005	6-1-2005	7-1-2005	1	onbekend	7-1-2005	2
103	1	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2
103	3	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2
108	1	18-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	1	onbekend	19-1-2005	1
108	3	18-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	1	onbekend	19-1-2005	1
109	1	18-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	1	onbekend	19-1-2005	1
109	3	18-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	1	onbekend	19-1-2005	1
113	1	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5
113	3	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5
114	1	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5
114	3	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5
115	1	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2
115	3	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2
116	1	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2
116	3	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2
119	1	11-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	1	onbekend	12-1-2005	1
119	3	11-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	1	onbekend	12-1-2005	1
120	1	11-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	1	onbekend	12-1-2005	1
120	3	11-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	1	onbekend	12-1-2005	1
121	1	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2
121	3	10-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	2	onbekend	12-1-2005	2
123	1	11-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	1	onbekend	12-1-2005	1
123	3	11-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	1	onbekend	12-1-2005	1
124	1	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5
124	3	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5

Put	Filter	Datum monsterneming		RIVM	RIVM	RIVM	RIVM	TNO	TNO	TNO
			NH ₄ / NO ₃	Ontvangst monsters	Datum analyse	Invoer LIMS	Dagen conservering ³	Ontvangst monsters	Datum analyse	Dagen conservering
125	1	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5
125	3	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5
126	1	11-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	1	onbekend	12-1-2005	1
126	3	11-1-2005	NO ₃	12-1-2005	12-1-2005	13-1-2005	1	onbekend	12-1-2005	1
129	1	20-12-2004	NO ₃	22-12-2004	22-12-2004	22-12-2004	2	onbekend	22-12-2004	2
129	3	20-12-2004	NO ₃	22-12-2004	22-12-2004	22-12-2004	2	onbekend	22-12-2004	2
135	1	7-1-2005	NO ₃	7-1-2005	7-1-2005	10-1-2005	0	onbekend	7-1-2005	0
135	3	7-1-2005	NO ₃	7-1-2005	7-1-2005	10-1-2005	0	onbekend	7-1-2005	0
136	1	7-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	7	onbekend	17-1-2005	10
136	3	7-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	7	onbekend	17-1-2005	10
139	3	5-1-2005	NO ₃	6-1-2005	6-1-2005	7-1-2005	1	onbekend	7-1-2005	1
142	1	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
142	3	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
143	1	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
143	3	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
144	1	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
144	3	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
145	3	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
146	1	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
146	3	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
147	1	18-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	1	onbekend	19-1-2005	1
147	3	18-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	1	onbekend	19-1-2005	1
148	1	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
148	3	17-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	2	onbekend	19-1-2005	2
149	1	18-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	1	onbekend	19-1-2005	1
149	3	18-1-2005	NO ₃	19-1-2005	19-1-2005	21-1-2005	1	onbekend	19-1-2005	1

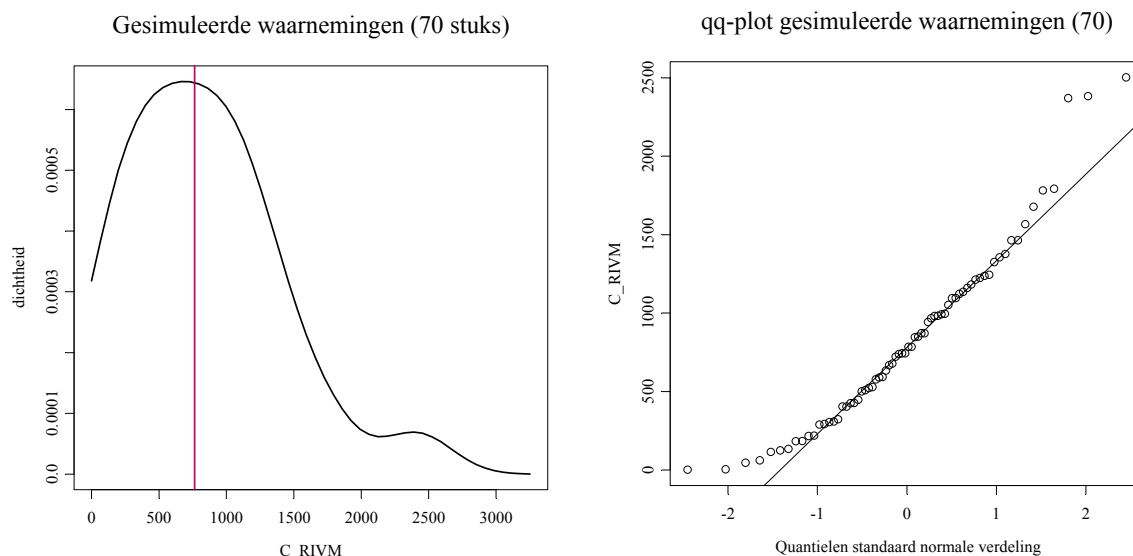
Put	Filter	Datum monstername		RIVM	RIVM	RIVM	RIVM	TNO	TNO	TNO
			NH ₄ / NO ₃	Ontvangst monsters	Datum analyse	Invoer LIMS	Dagen conservering ³	Ontvangst monsters	Datum analyse	Dagen conservering
150	1	13-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	1	onbekend	17-1-2005	4
151	1	13-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	1	onbekend	17-1-2005	4
151	3	13-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	1	onbekend	17-1-2005	4
184	1	5-1-2005	NO ₃	5-1-2005	5-1-2005	6-1-2005	0	onbekend		
185	1	19-1-2005	NO ₃	21-1-2005	21-1-2005	24-1-2005	2	onbekend	21-1-2005	2
273	1	20-1-2005	NO ₃	21-1-2005	21-1-2005	24-1-2005	1	onbekend	21-1-2005	1
273	3	20-1-2005	NO ₃	21-1-2005	21-1-2005	24-1-2005	1	onbekend	21-1-2005	1
413	1	20-12-2004	NO ₃	22-12-2004	22-12-2004	22-12-2004	2	onbekend	22-12-2004	2
413	3	20-12-2004	NO ₃	22-12-2004	22-12-2004	22-12-2004	2	onbekend	22-12-2004	2
419	1	20-1-2005	NO ₃	21-1-2005	21-1-2005	24-1-2005	1	onbekend	21-1-2005	1
420	1	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5
420	3	12-1-2005	NO ₃	14-1-2005	14-1-2005	18-1-2005	2	onbekend	17-1-2005	5

Bijlage D Box-Cox-transformatie

Inleiding

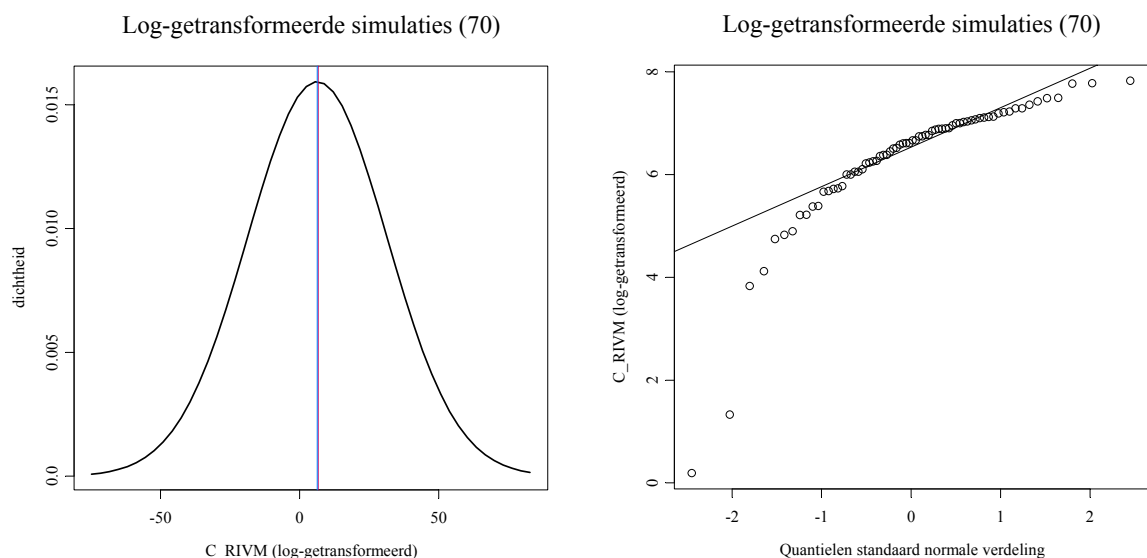
Voor de orthogonale regressie wordt verondersteld dat de residuen normaal verdeeld zijn. Voor de Bland-Altman-toets wordt verondersteld dat de paarsgewijze verschillen normaal verdeeld zijn. Indien niet aan de eis van normaliteit voldaan is, kan dit veroorzaakt worden door de aanwezigheid van uitbijters en/of hefboompunten. Door deze te verwijderen kan er wel aan de normaliteitsconditie worden voldaan. Maar het is ook mogelijk dat de gegevens (residuen, paarsgewijze verschillen of originele meetgegevens) scheef verdeeld zijn in plaats van symmetrisch. In dit laatste geval dienen de waarnemingen getransformeerd te worden.

Hiervoor wordt de Box-Cox-transformatie gebruikt. In Stoline (1991) worden 17 chemische stoffen in grondwater onderzocht. Hierbij bleek dat een aantal stoffen goed statistisch te analyseren was na een log-transformatie. Maar voor een aantal stoffen bleek dit niet de juiste transformatie te zijn. In het nu volgende voorbeeld van 70 gesimuleerde waarnemingen is dit ook het geval. In Figuur D.1 (links) staat de dichtheid van de 70 gesimuleerde waarnemingen. De (rode) verticale lijn geeft de mediaan weer, de concentratie waarbij 50% van de concentraties links en 50% rechts ervan ligt. De waarnemingen zijn scheef naar rechts verdeeld, wat te zien is aan de rechterstaart van de dichtheid. In Figuur D.1 (rechts) staat de bijbehorende qq-plot. Ook hier is te zien dat de waarnemingen scheef verdeeld zijn. De hoge uitschieters aan de uiteinden en de u-vorm boven de getrokken lijn geven aan dat de verdeling naar rechts scheef verdeeld is.



Figuur D.1 De dichtheid van de waarnemingen C_RIVM met de mediaan weergegeven door de verticale lijn (links) en de bijbehorende qq-plot (rechts).

Wanneer men nu de log-transformatie toepast dan blijkt de dichtheid scheef naar links te zijn. Helaas is dit niet zo goed te zien aan de dichtheid in Figuur D.2 (links). De bijbehorende qq-plot (D.2 rechts) vertoont echter wel weer een u-vorm maar dan aan de onderzijde van de getrokken lijn. Kortom, de log-transformatie lijkt te ver 'door te schieten'. Dit is goed te zien aan de twee laagste waarnemingen, die tussen 0 en 2 liggen.



Figuur D.2 De dichtheid van de log-getransformeerde waarnemingen C_RIVM (links) en de bijbehorende qq-plot (rechts).

Dit fenomeen is reeds lang bekend in de statistiek en heeft geleid tot de Box-Cox-transformatie. Het basis idee achter deze transformatie is om een functie met een extra parameter (vaak λ genoemd) te vinden die als het ware naadloos overgaat van niet transformeren ($\lambda=1$) naar log-transformeren ($\lambda = 0$). Het nadeel van de Box-Cox-transformatie is wel dat het niet eenvoudig is om de resultaten op de oorspronkelijke schaal terug te transformeren. Voor de toetsen in dit rapport is dat echter niet van belang, omdat alleen onderzocht wordt of de twee datasets al of niet statistisch significant verschillend/gelijk zijn.

Box-Cox-transformatie

Laat $x_1, x_2, \dots, x_n$ n positieve waarnemingen zijn, dan ziet een Box-Cox-getransformeerde waarneming eruit als:

$$\text{of:} \quad y = (x^\lambda - 1) / \lambda \quad \text{voor } \lambda \neq 0$$

$$y = \log(x) \quad \text{voor } \lambda = 0$$

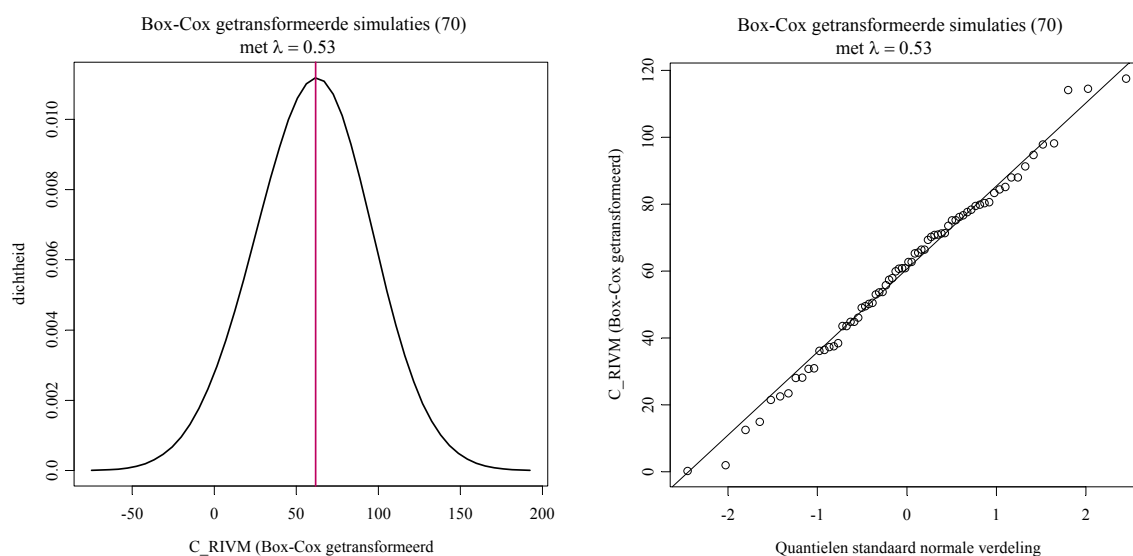
Voor $\lambda = 0$ gaat de Box-Cox-transformatie dus over in een log-transformatie. Voor $\lambda = 1$ geldt $y = x-1$ een verschuiving van de gegevens die de verdeling niet verandert.

Verschil log en Box-Cox-transformatie

De optimale Box-Cox-parameter voor de 70 gesimuleerde gegevens is gelijk aan 0.53 (met een theoretische λ gelijk aan 0.5), zoals uit onderstaande uitvoer van S-PLUS Environmentalstats blijkt.

Results of Box-Cox Transformation

Objective Name: Log-Likelihood
 Data: xx
 Sample Size: 70
 Bounds for Optimization: lower = -2
 upper = 2
 Optimal Value: lambda = 0.5274625
 Value of Objective: Log-Likelihood = -533.9538



Figuur D.3 De dichtheid van de Box-Cox-getransformeerde waarnemingen C_RIVM (links) en de bijbehorende qq-plot (rechts).

In Figuur D.3 is de dichtheid van de 70 Box-Cox-getransformeerde, gesimuleerde waarnemingen weergegeven en in Figuur D.3 (rechts) de bijbehorende qq-plot. De Box-Cox-getransformeerde waarnemingen vertonen in de qq-plot het ideale beeld.

Met de 'Shapiro-Francia goodness-of-fit' toets kan getoetst worden of de data normaal verdeeld zijn. Voor de originele data en de log-getransformeerde data wordt nulhypothese dat de gegevens normaal verdeeld zijn verworpen met $p = 0.006$ resp. $p = 0.000$. Voor de Box-Cox-getransformeerde gegevens is de p-waarde gelijk aan $p = 0.867$ en wordt de nulhypothese dus niet verworpen.

Bijlage E Meetonzekerheid en statistische toets

Voor iedere component worden steeds op de linker en rechter pagina's de volgende gegevens gepresenteerd.

Linker pagina

De TNO-waarnemingen (C_TNO) uitgezet tegen de RIVM-waarnemingen (C_RIVM) met de meetonzekerheden (95% betrouwbaarheid) als error bars voor het totale meetbereik en ingezoomd op de lagere concentraties. Zie hoofdstuk 4 voor meer details.

Rechter pagina

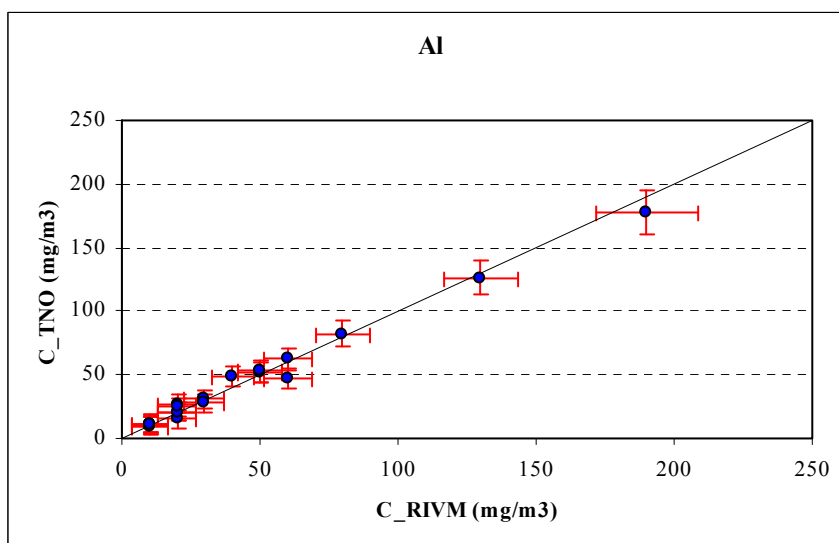
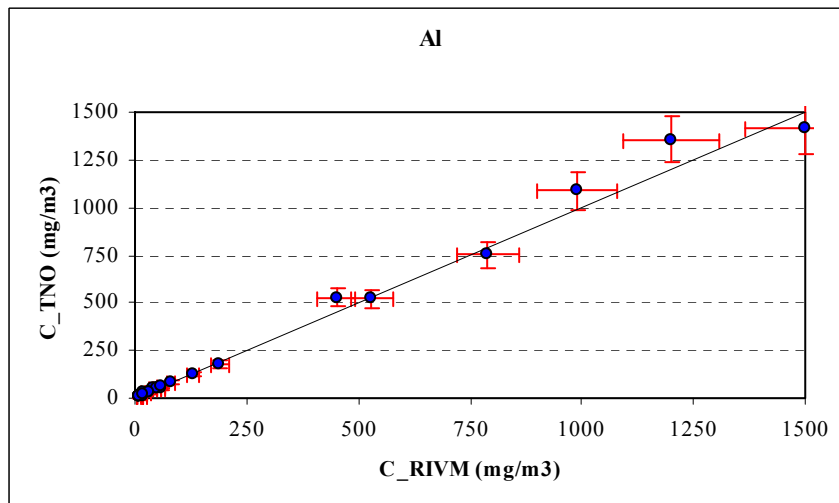
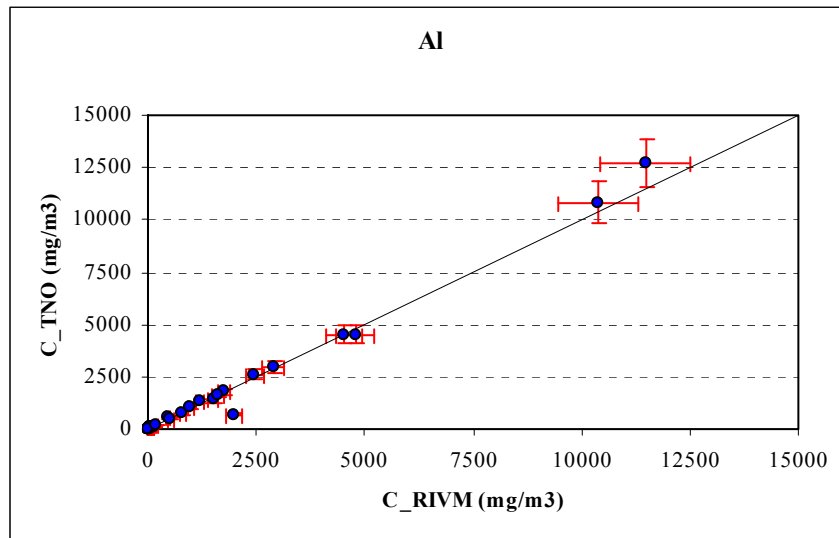
Bovenste figuur: de TNO-waarnemingen (C_TNO) uitgezet tegen de RIVM-waarnemingen (C_RIVM) met de 1:1-lijn en de resultaten van de orthogonale lineaire regressie:

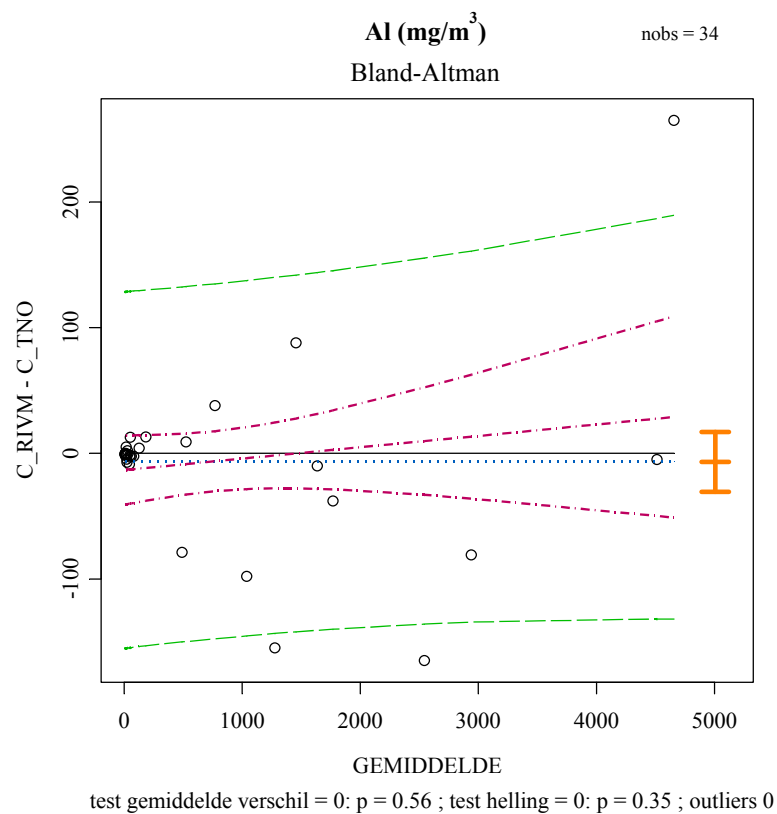
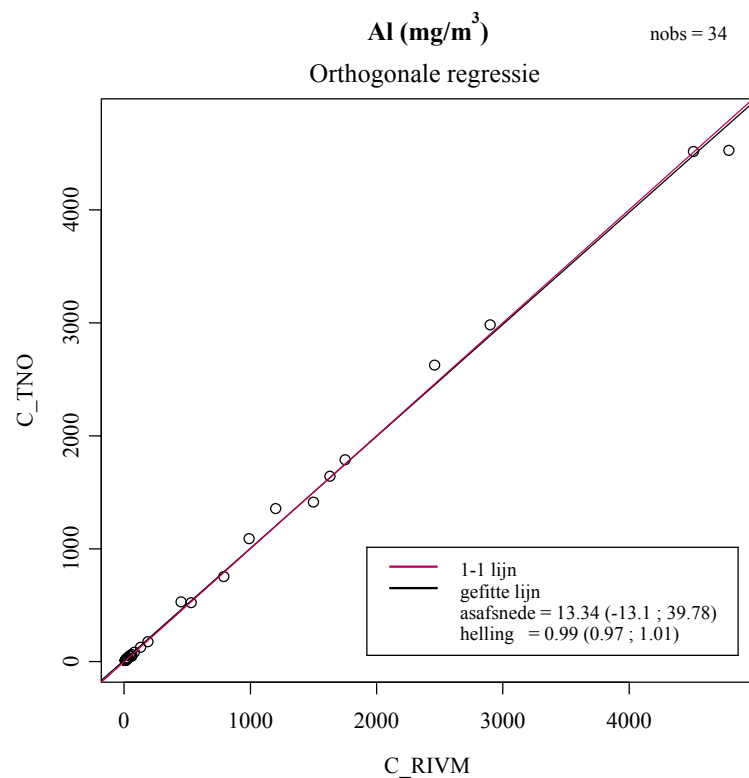
- Asafsnede ± 2 x de standaard fout
- Helling met 95%-betrouwbaarheidsinterval
- Nobs is het aantal meegenomen waarnemingen

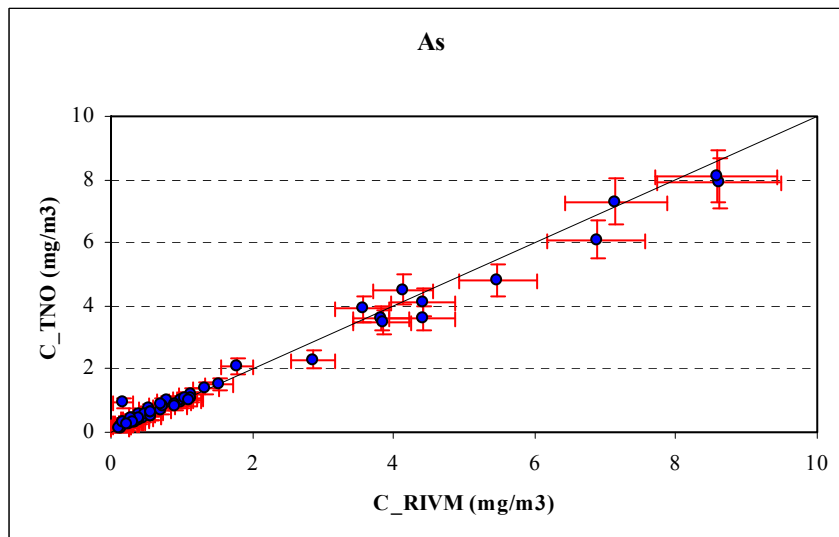
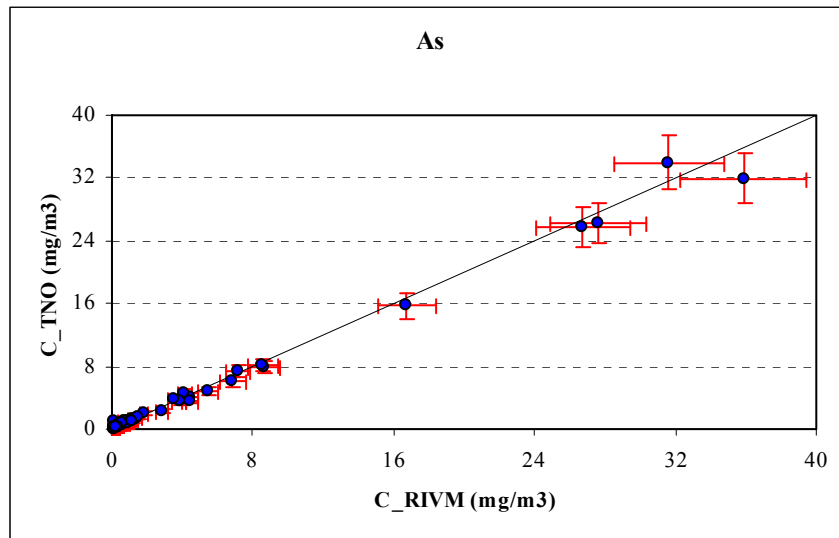
Onderste figuur: het verschil van de RIVM-waarnemingen met de TNO-waarnemingen (C_RIVM – C_TNO) uitgezet tegen het gemiddelde van de RIVM- en TNO-waarneming met de resultaten van de Bland-Altman-toets:

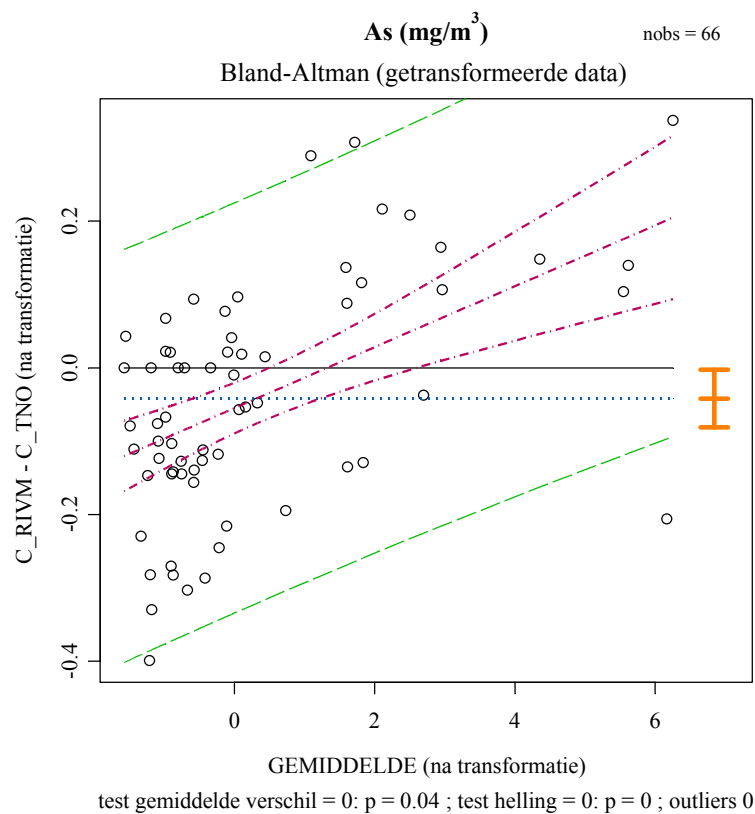
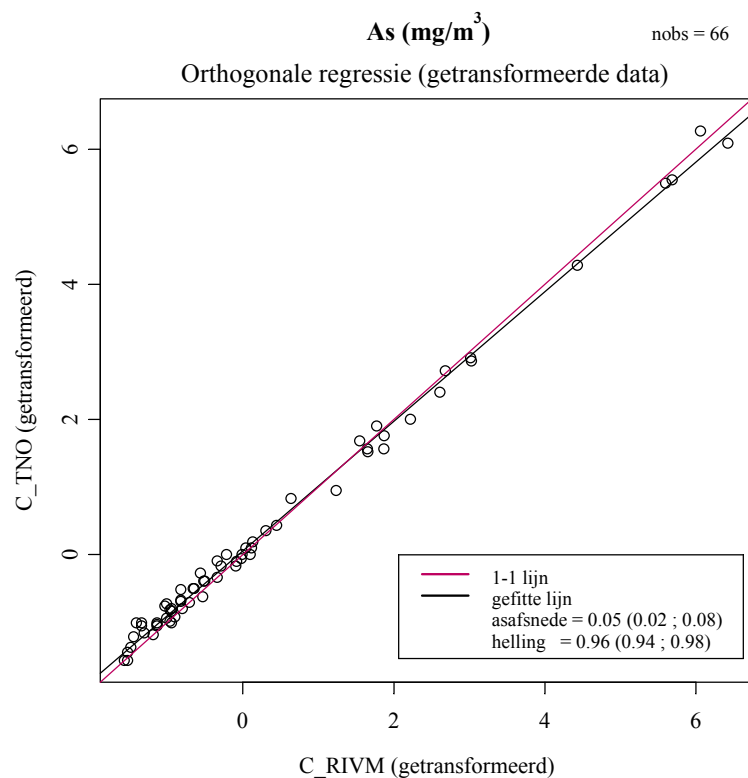
- Toets op het gemiddelde verschil = 0 (indien $p < 0,05$, dan is het gemiddelde verschil significant van 0 verschillend)
- Toets op de helling = 0 (indien $p < 0,05$, dan is de helling significant van 0 verschillend)
- Outliers is het aantal extra uitbijters ten opzichte van de orthogonale regressie

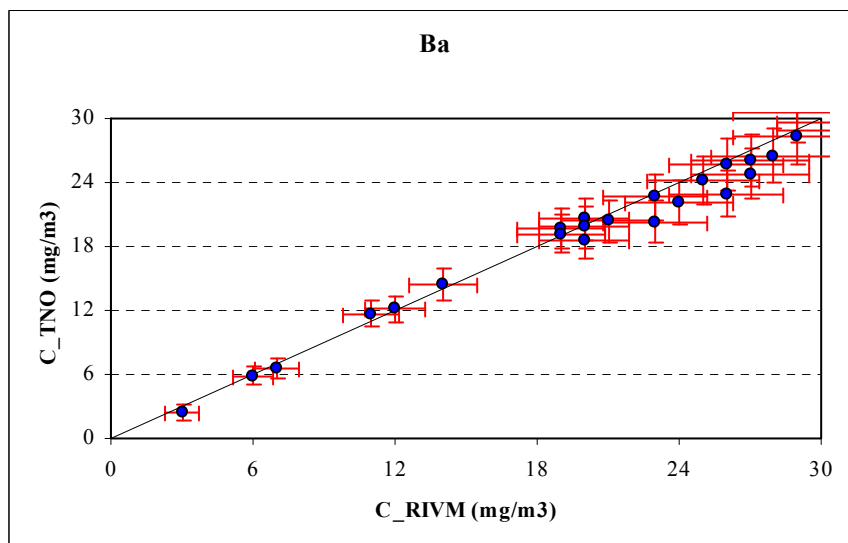
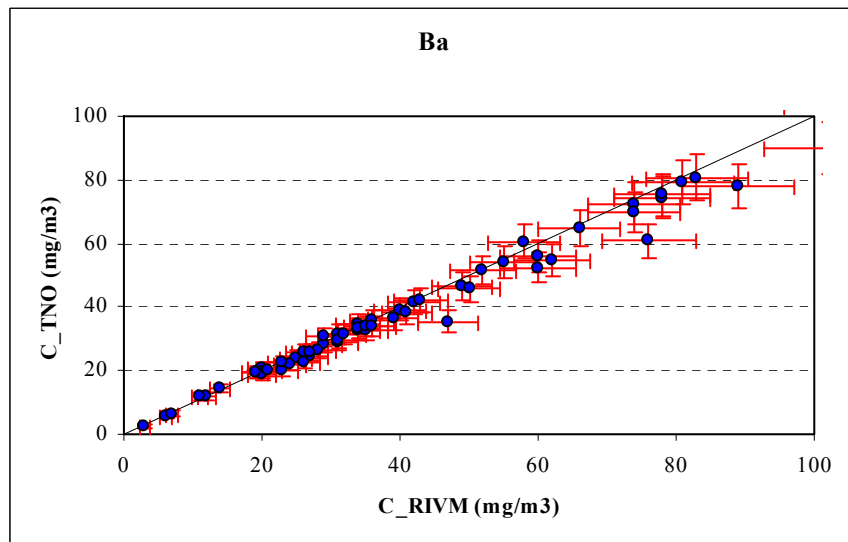
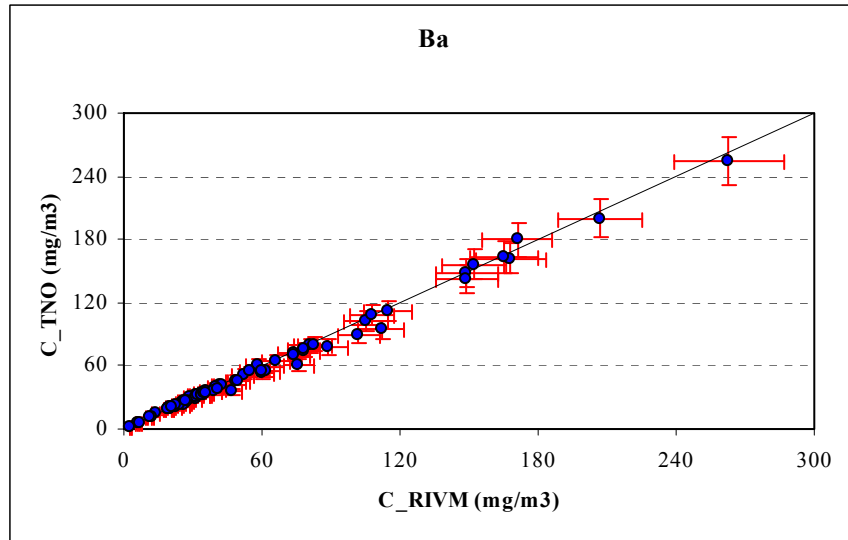
Zie hoofdstuk 5 voor meer details.

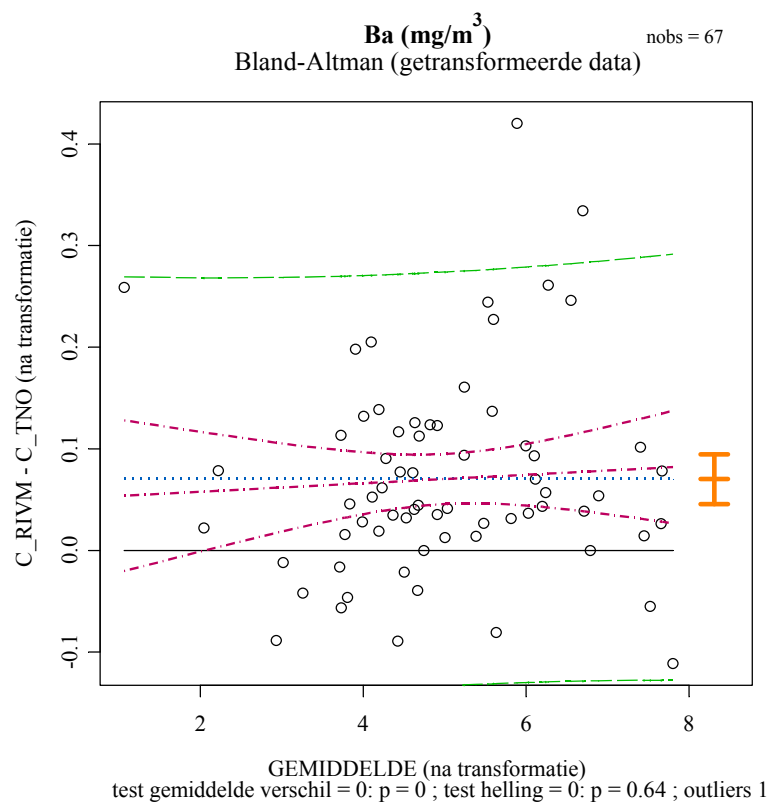
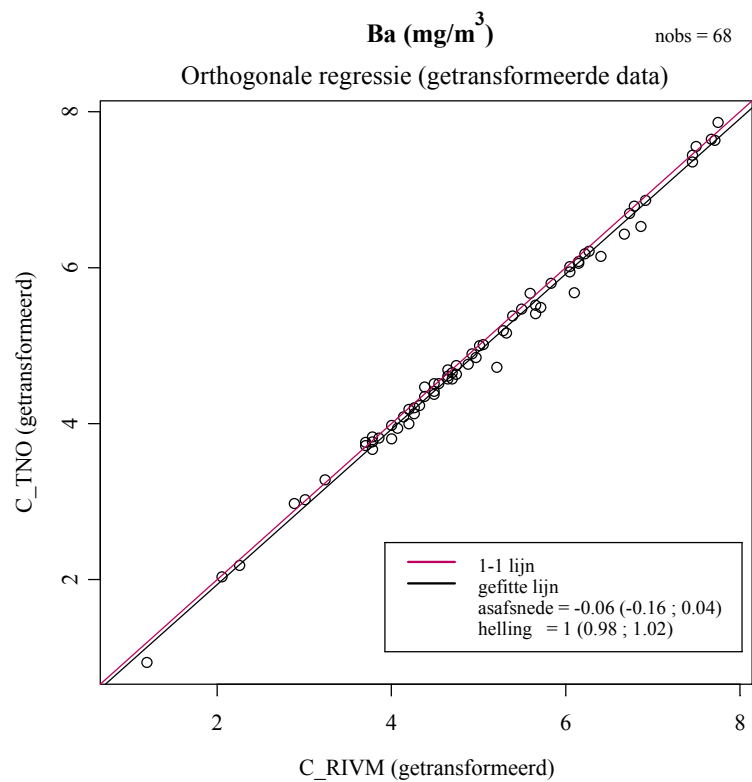


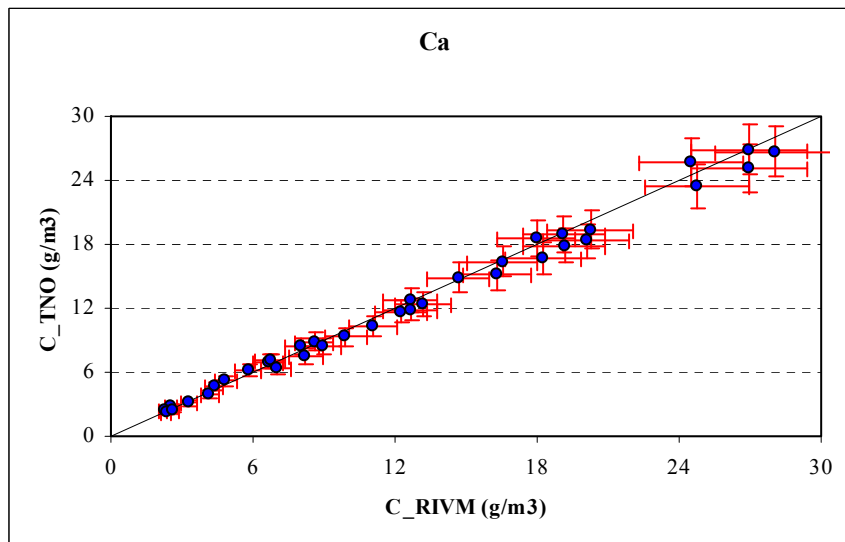
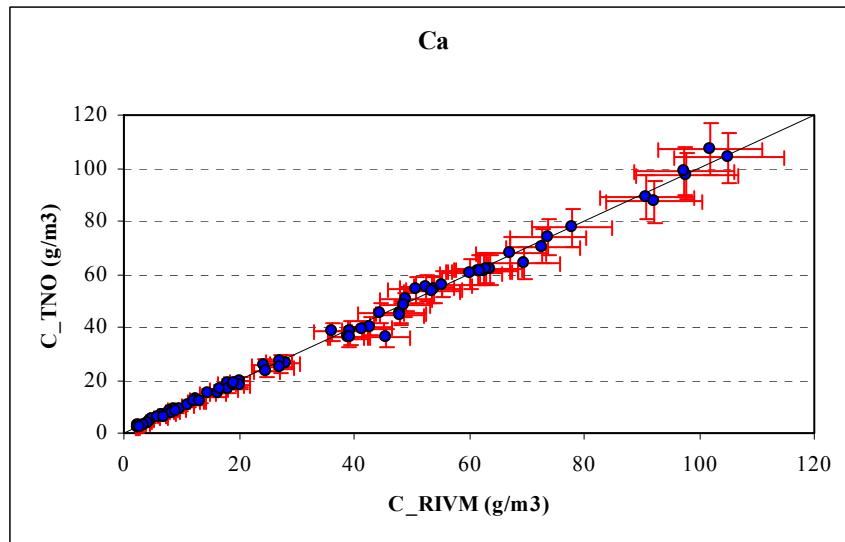


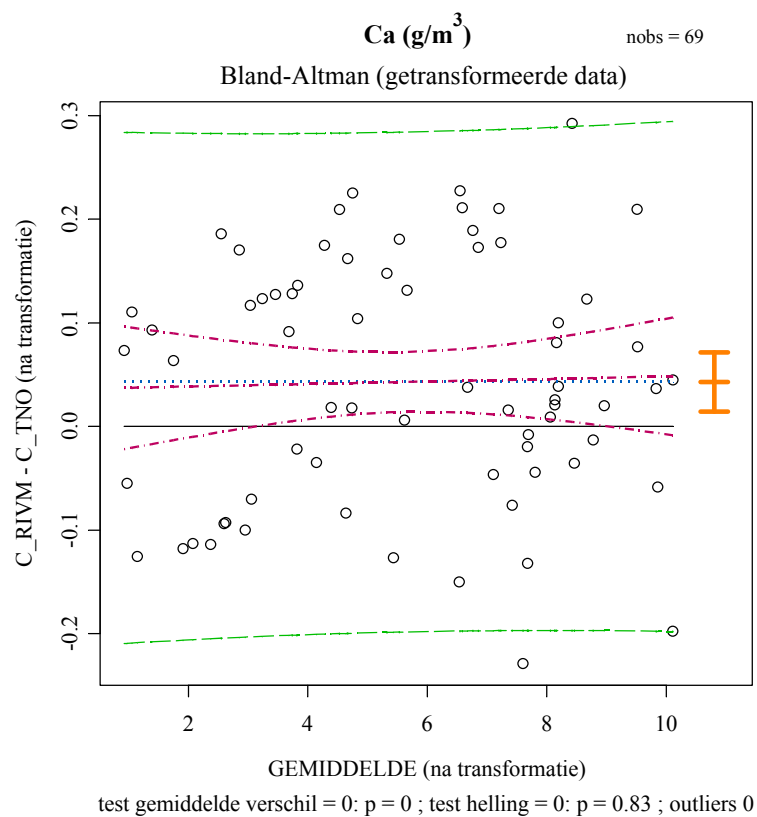
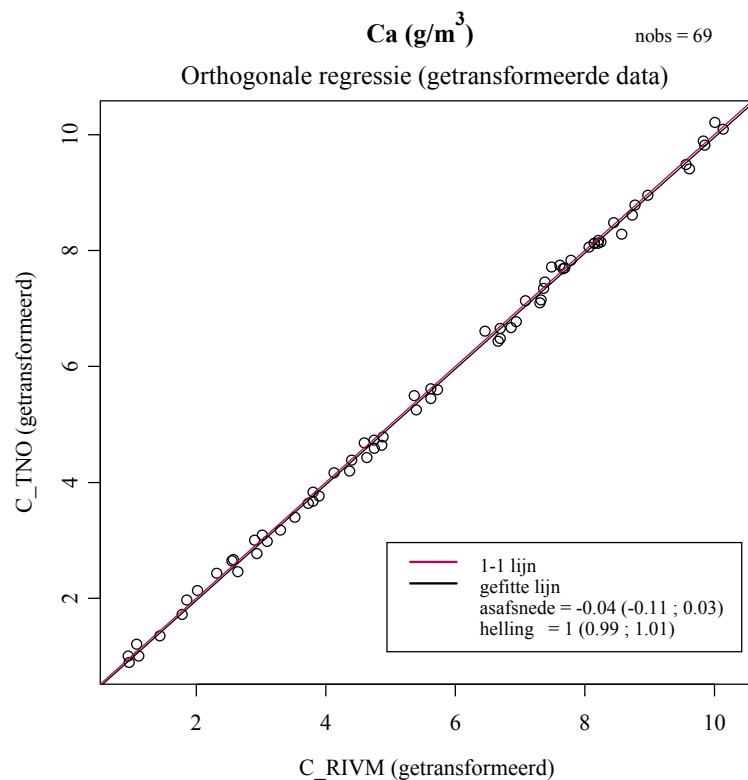


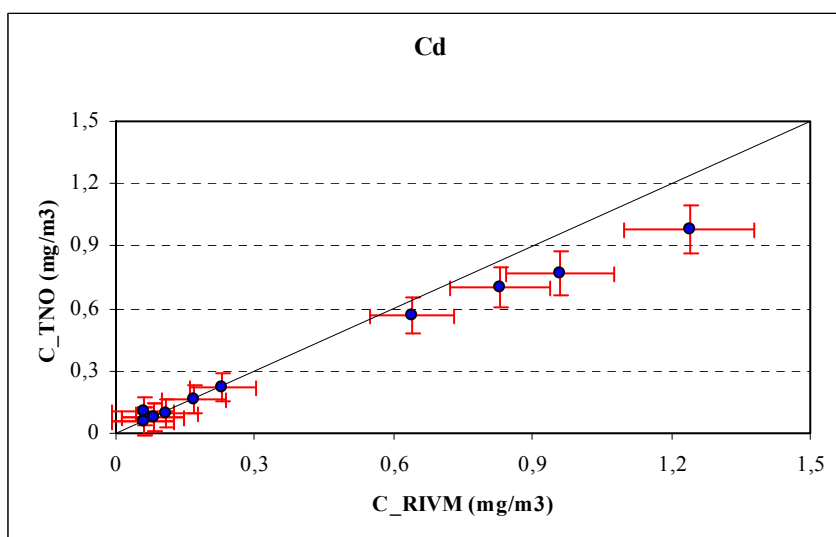
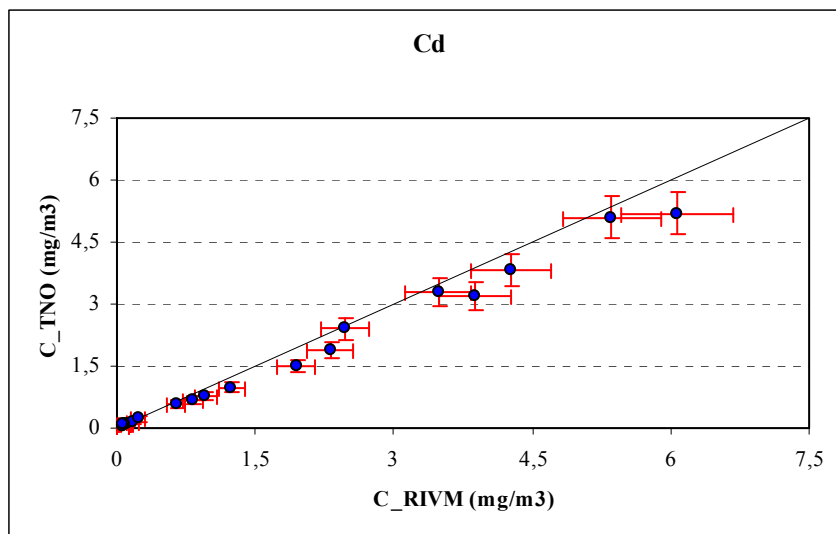


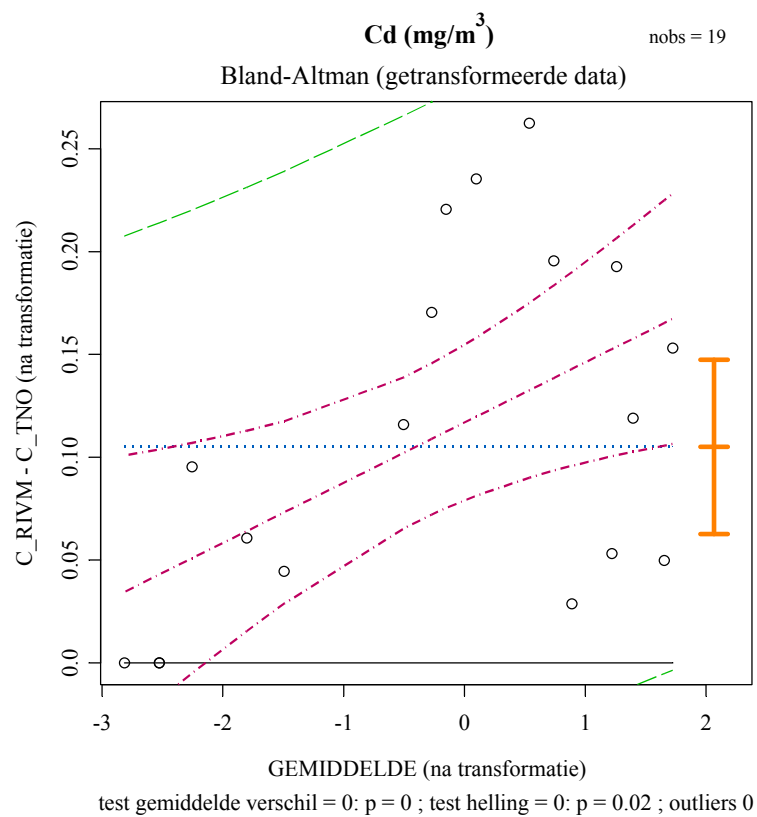
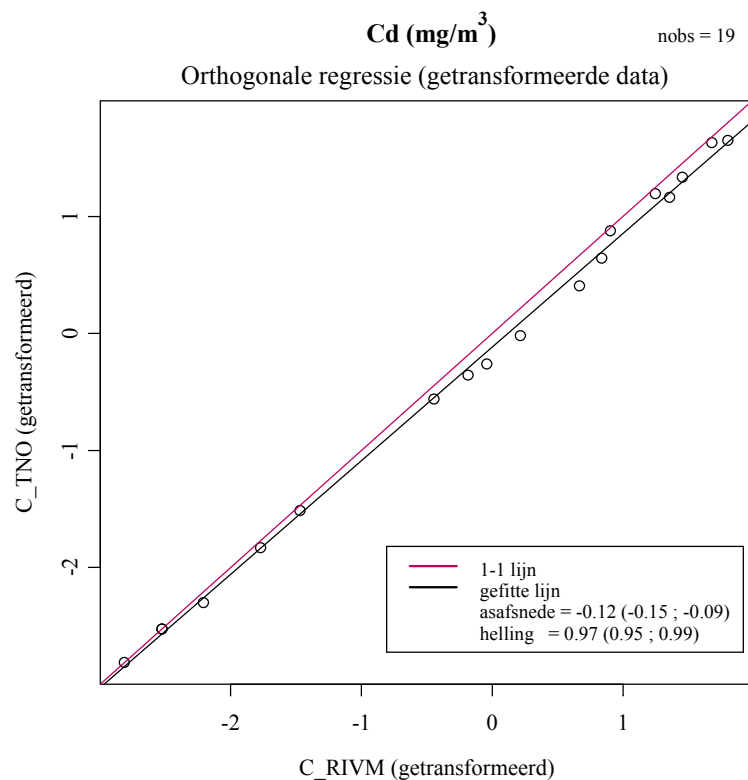


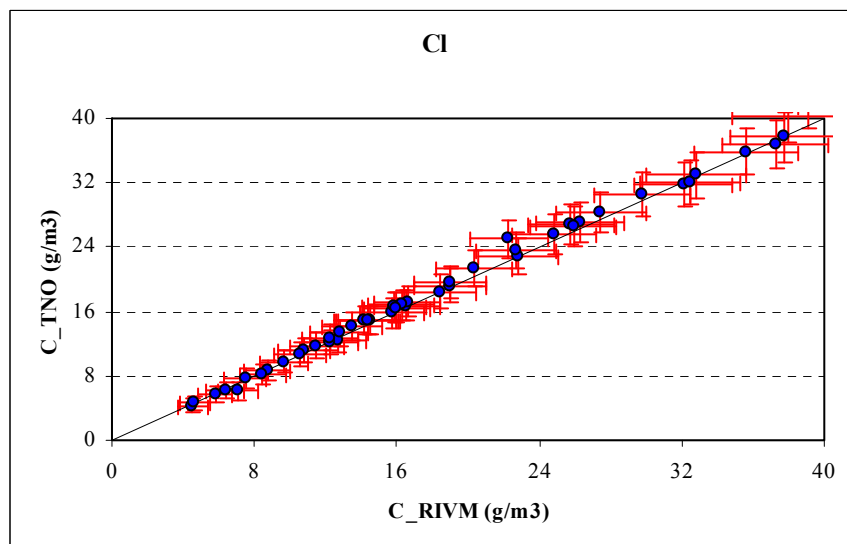
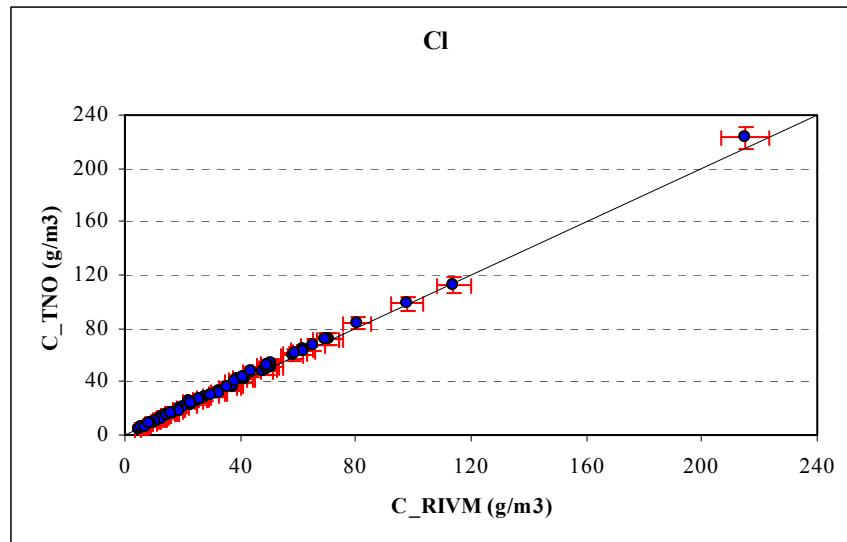


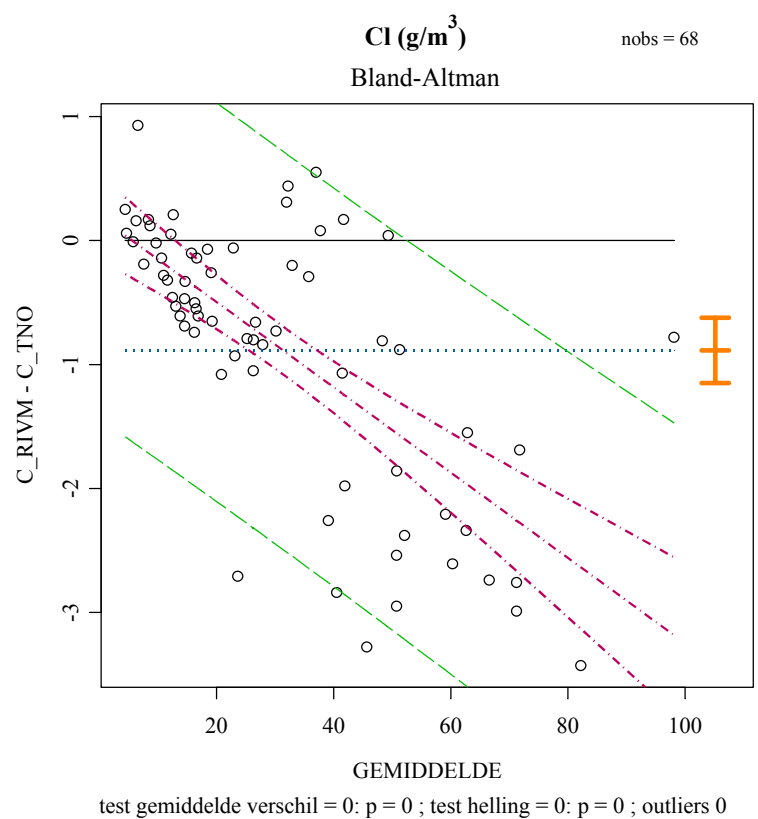
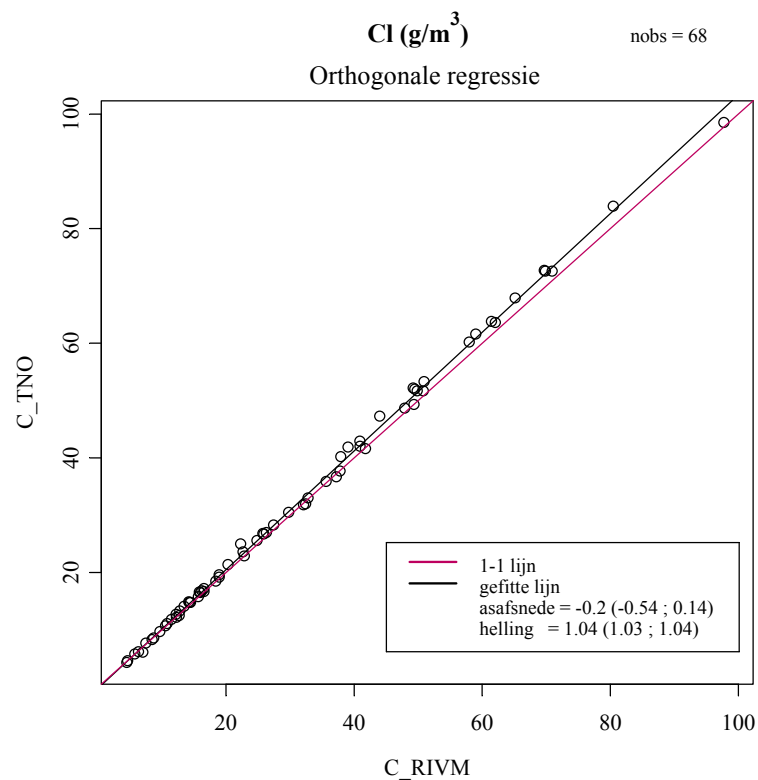


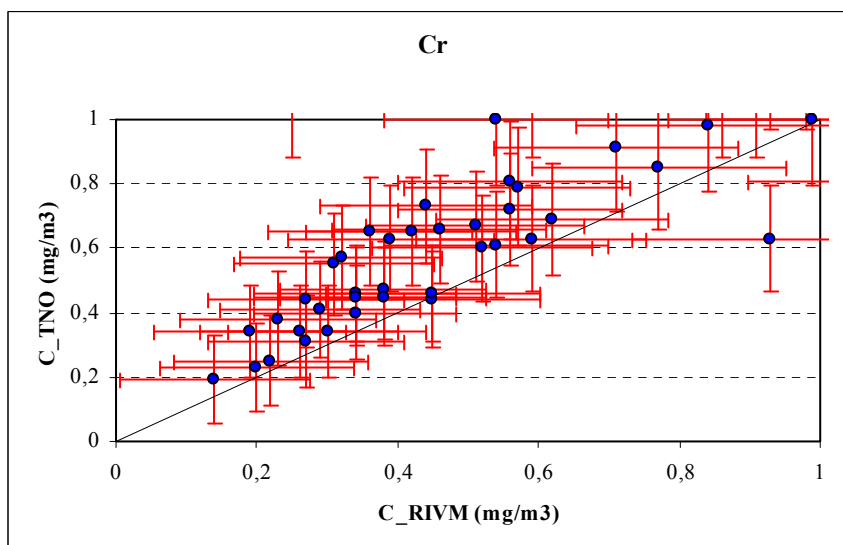
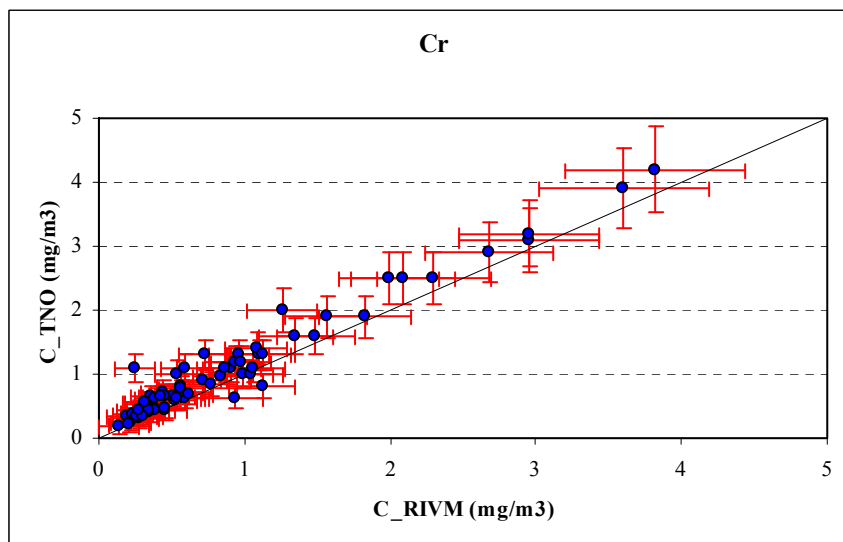
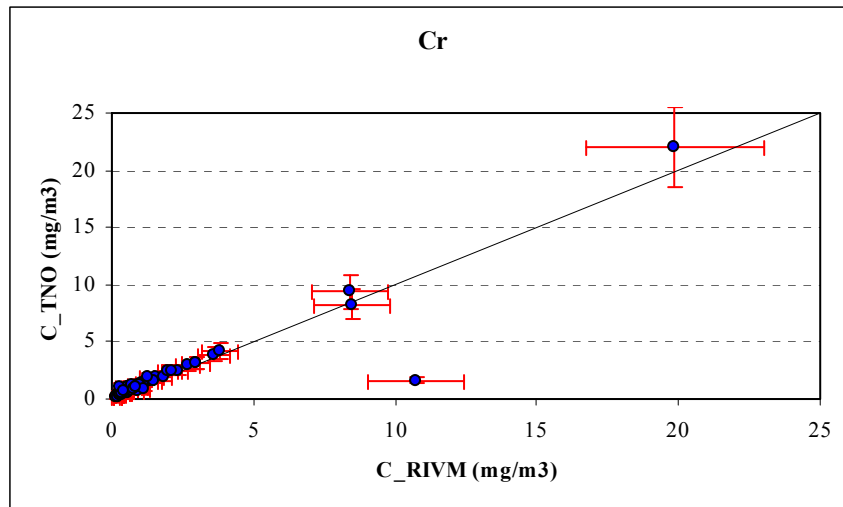


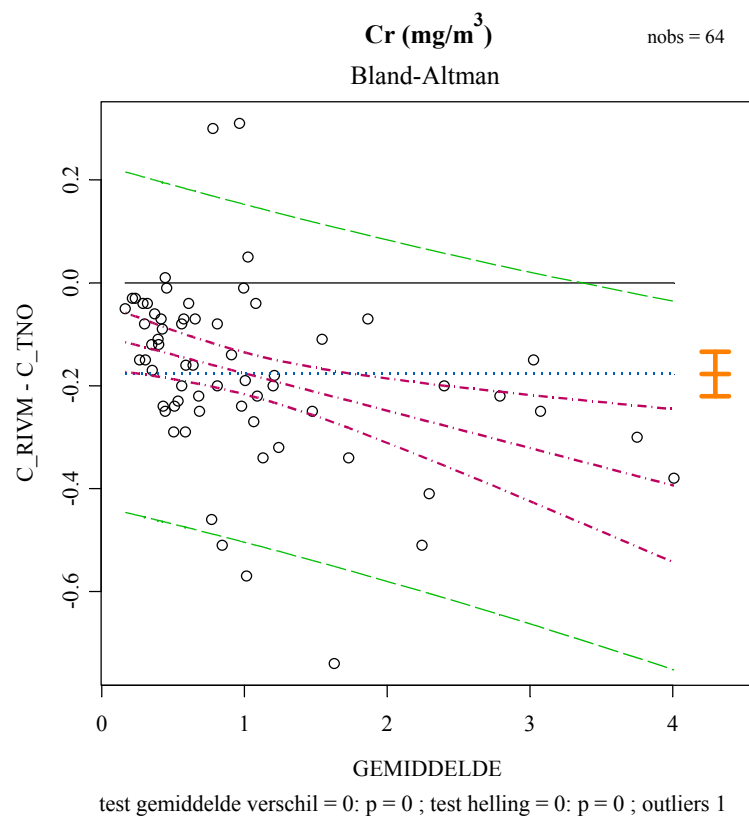
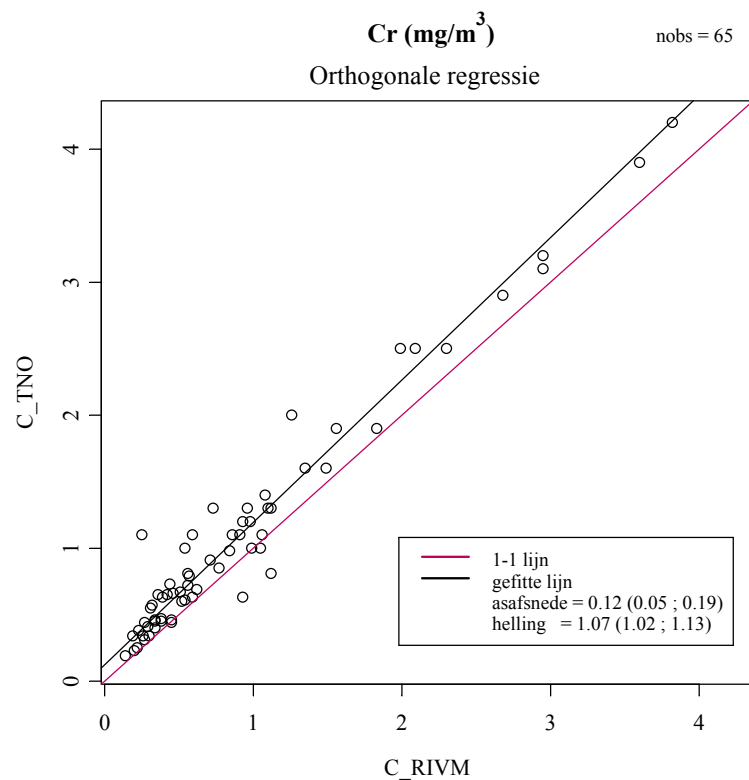


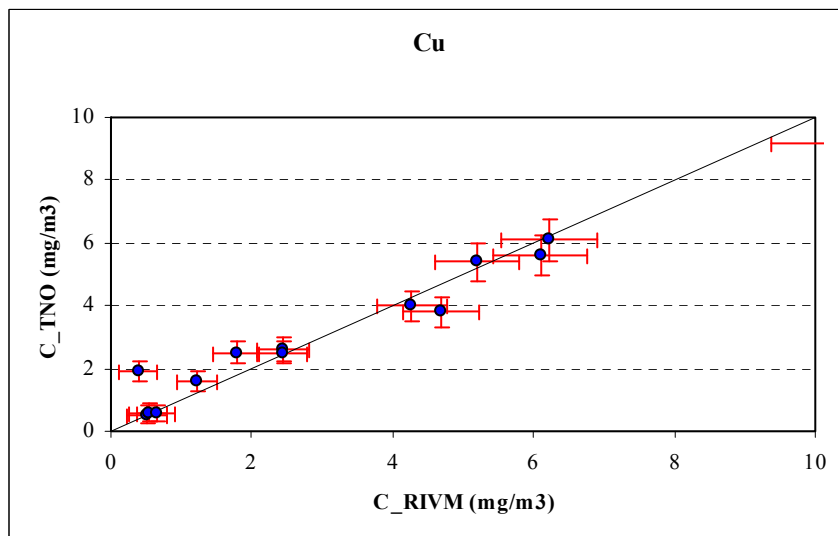
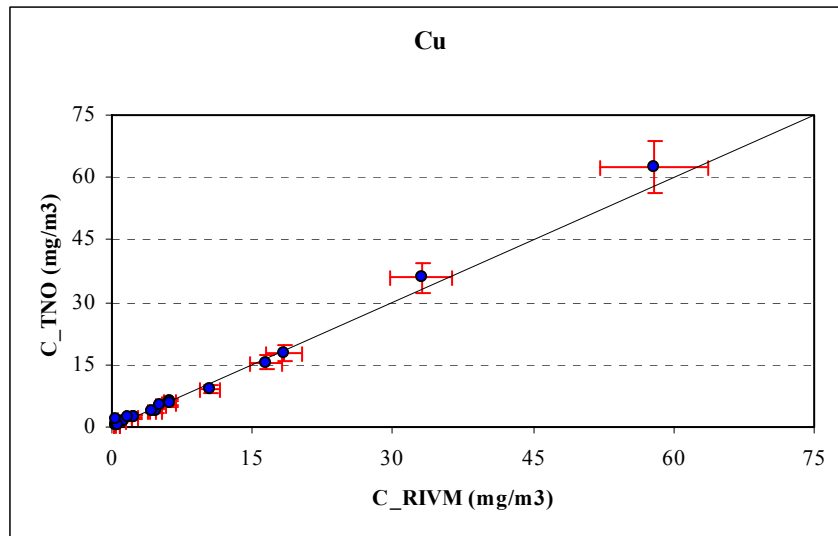


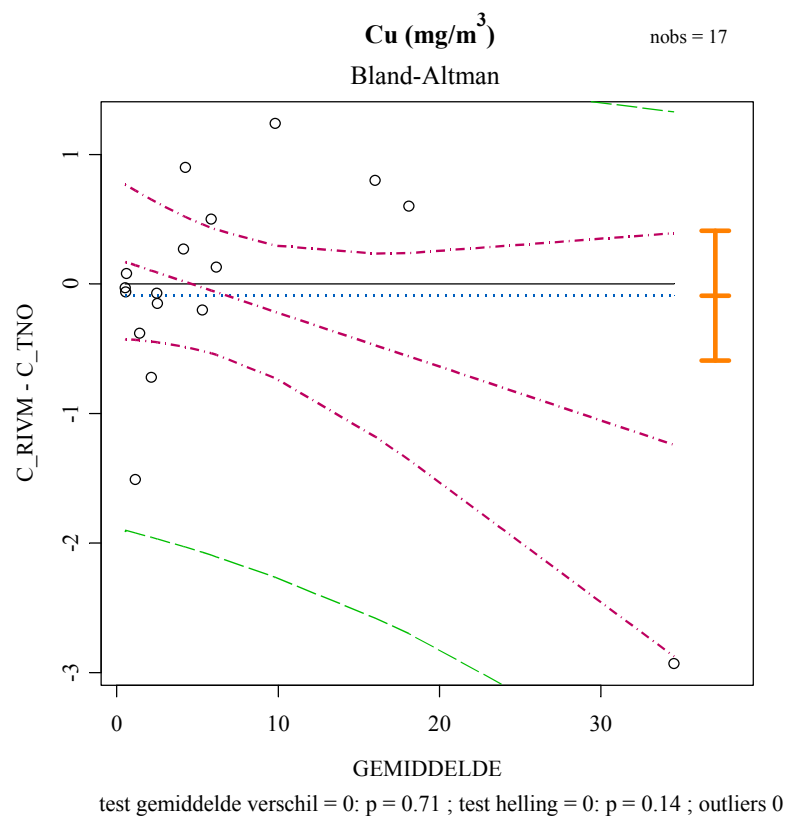
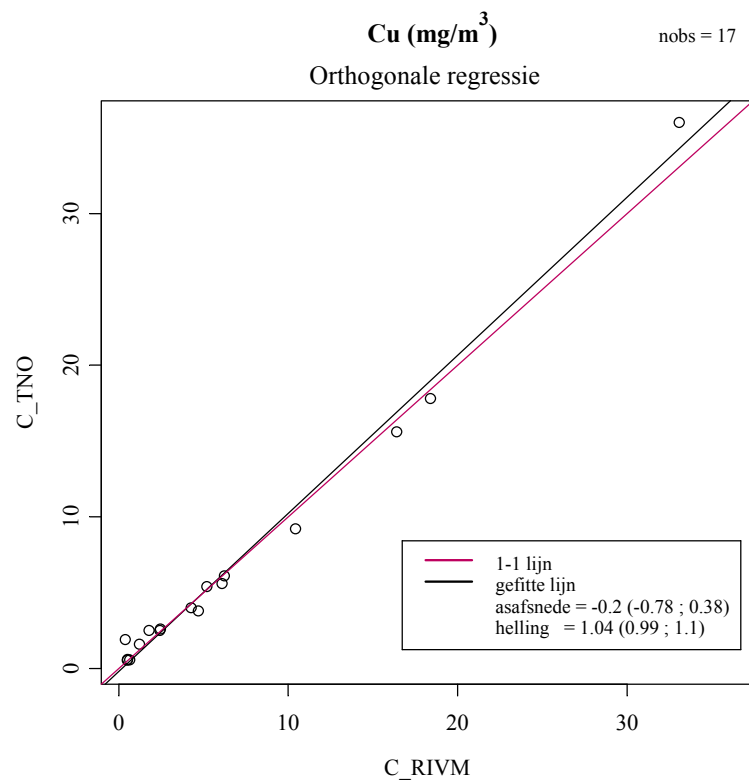


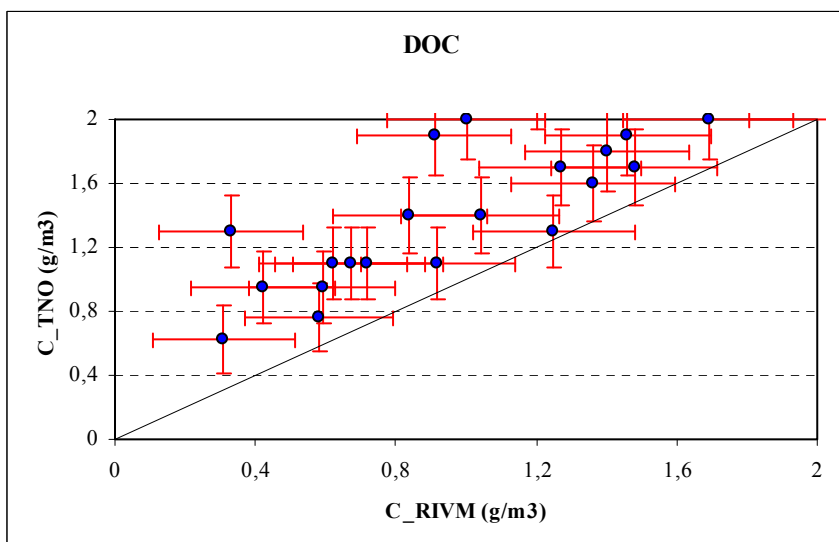
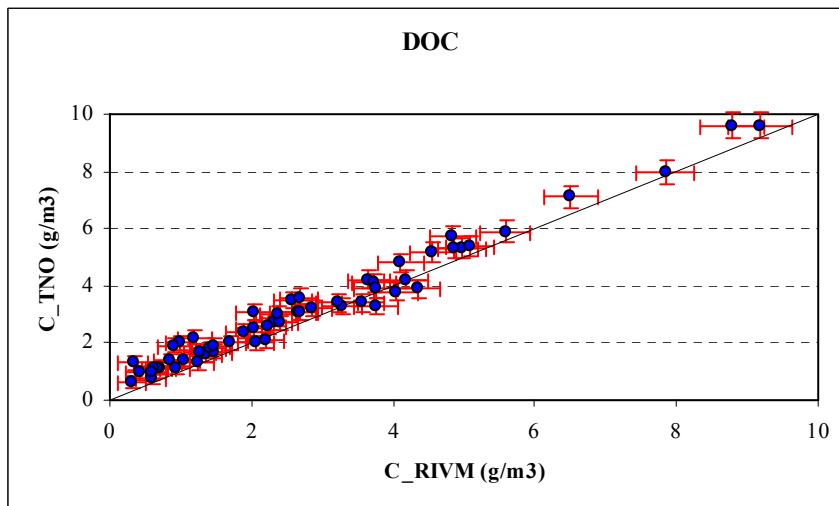
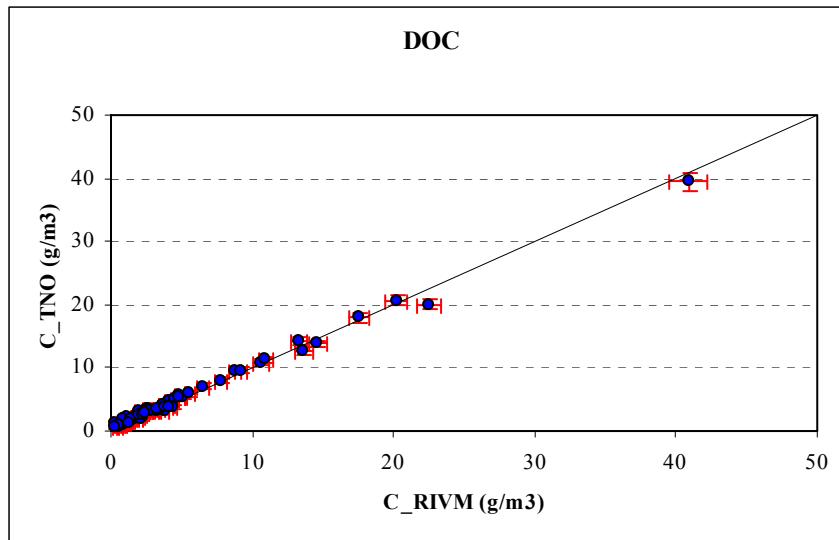


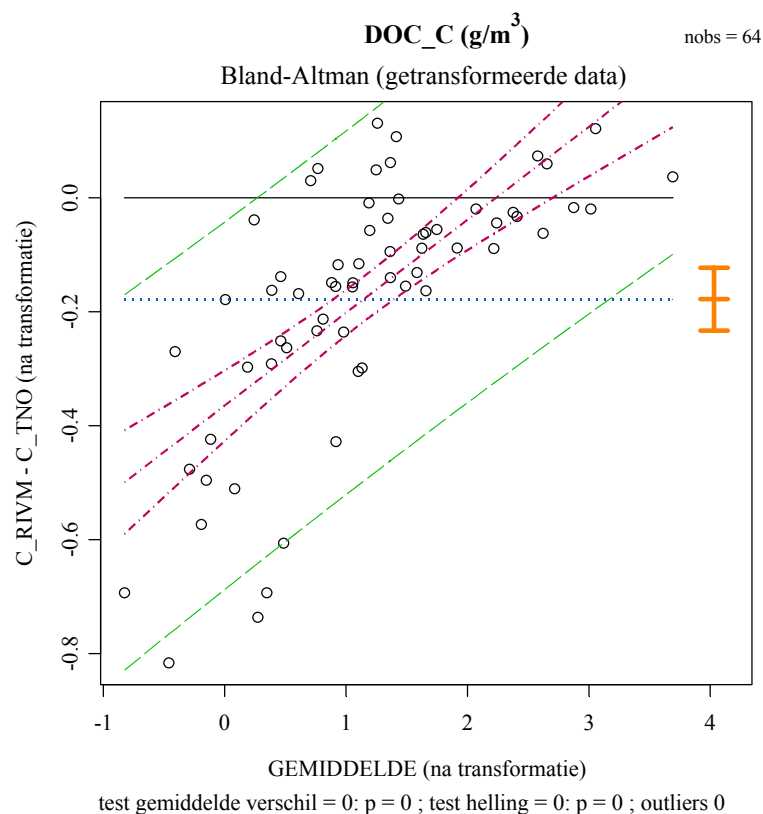
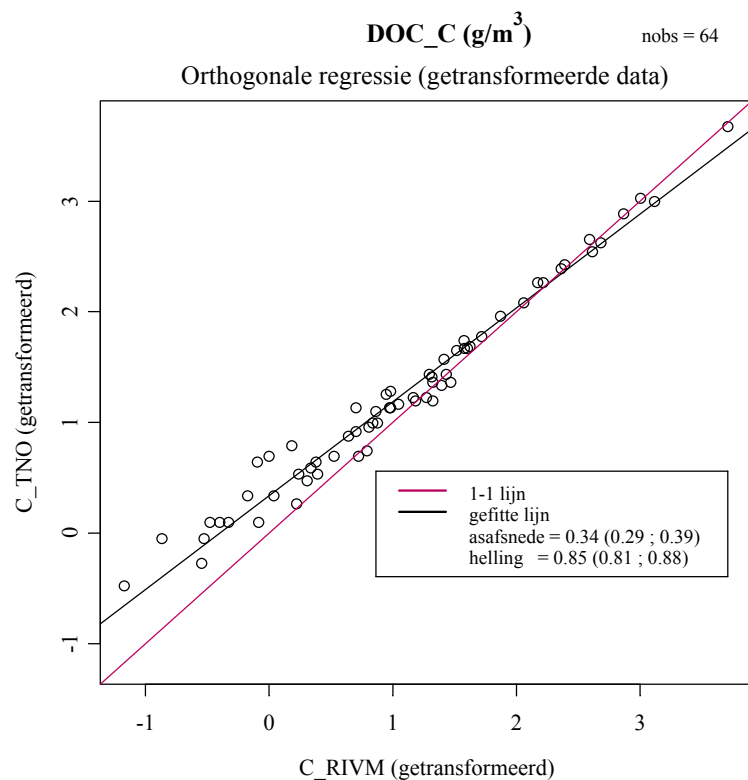


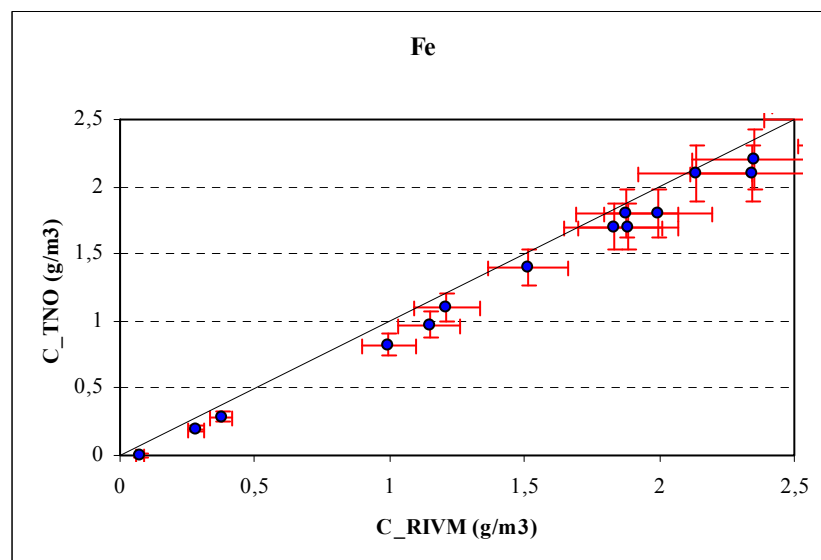
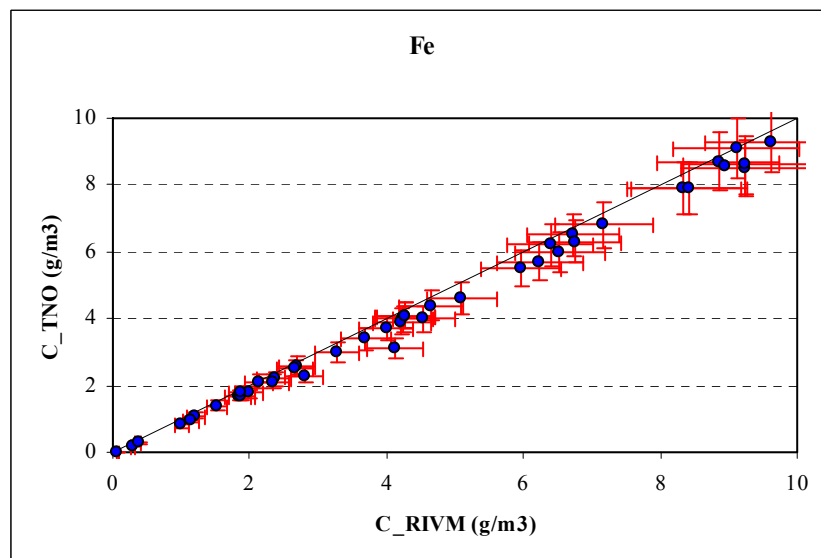
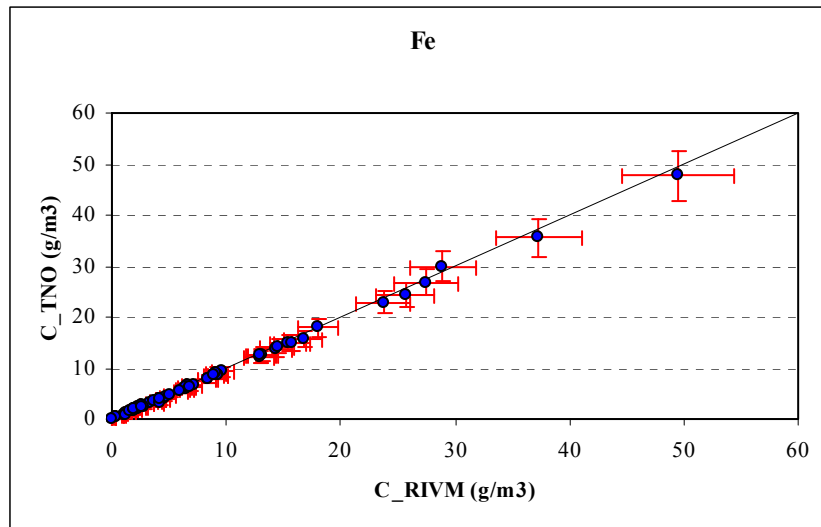


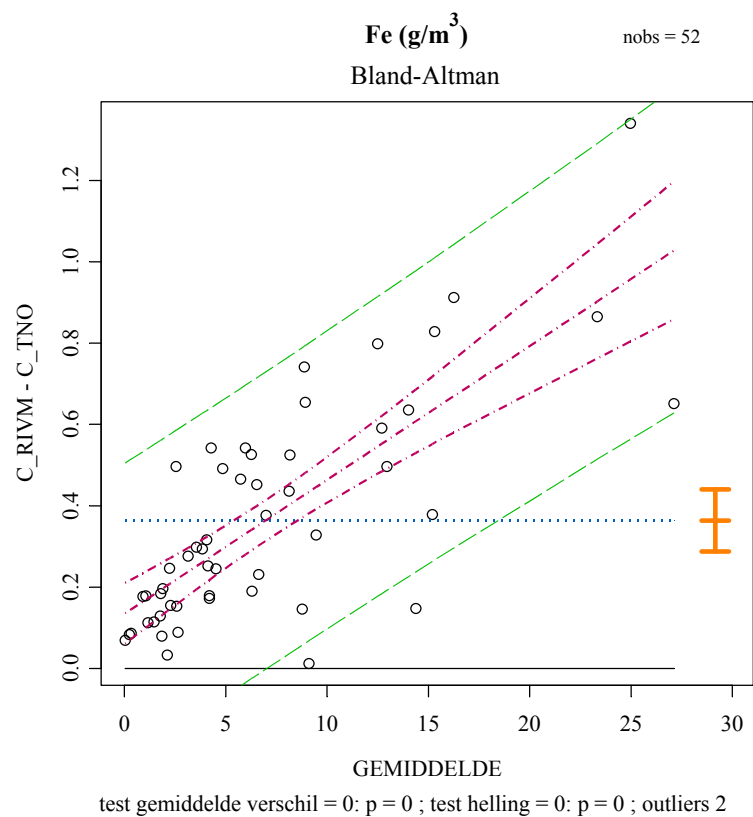
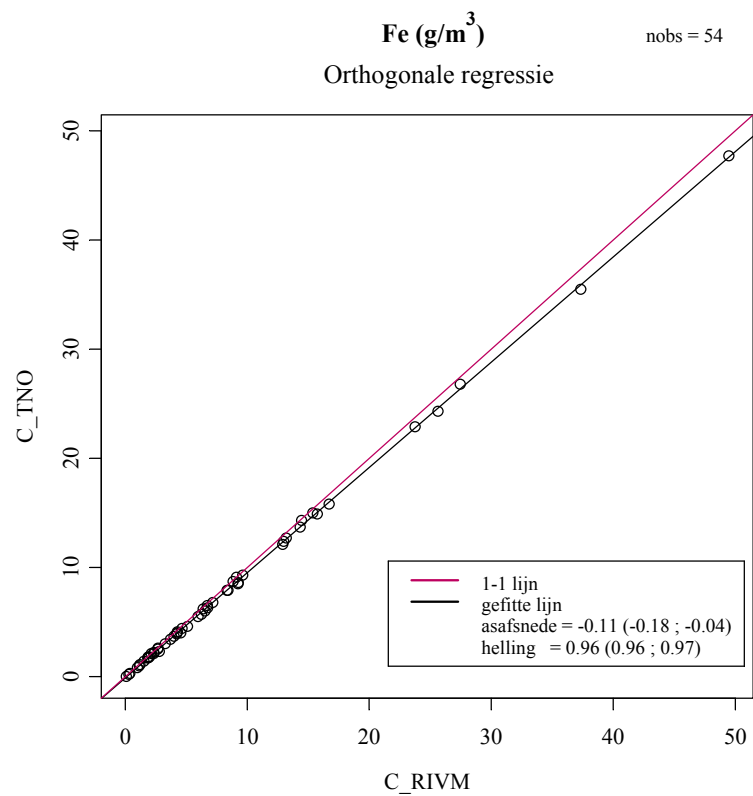


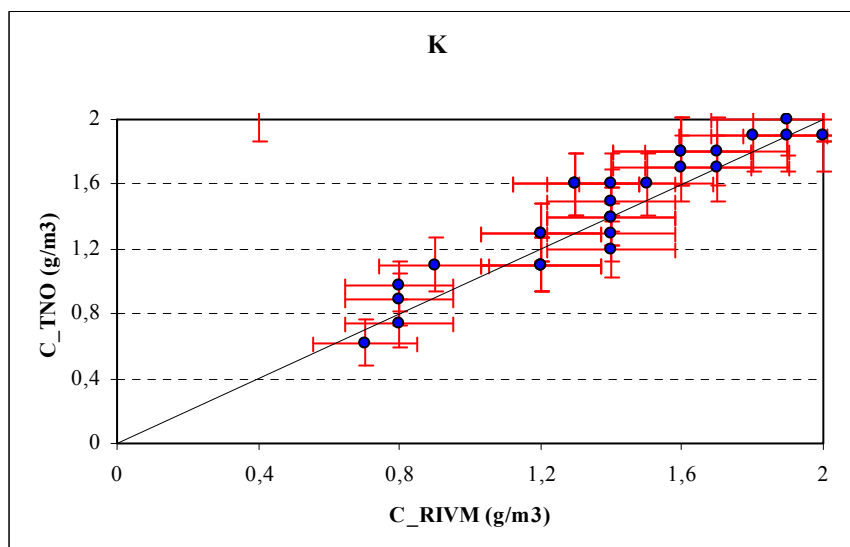
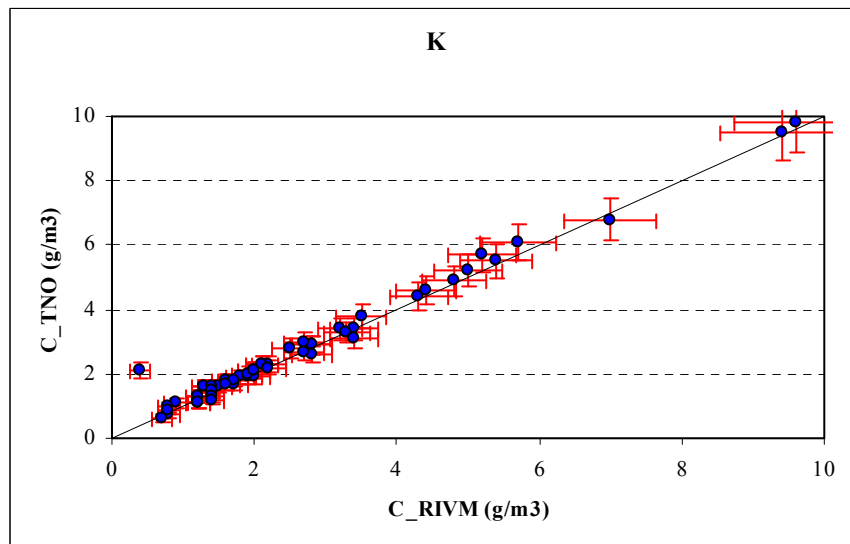
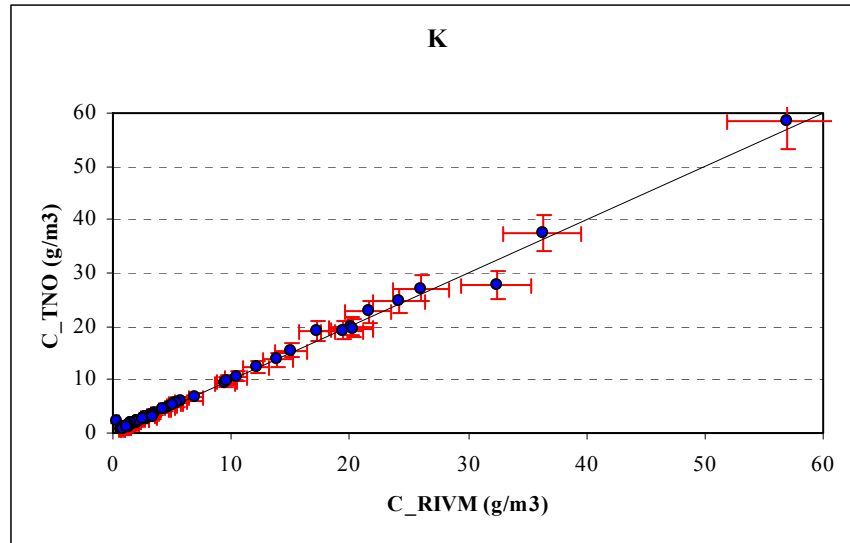


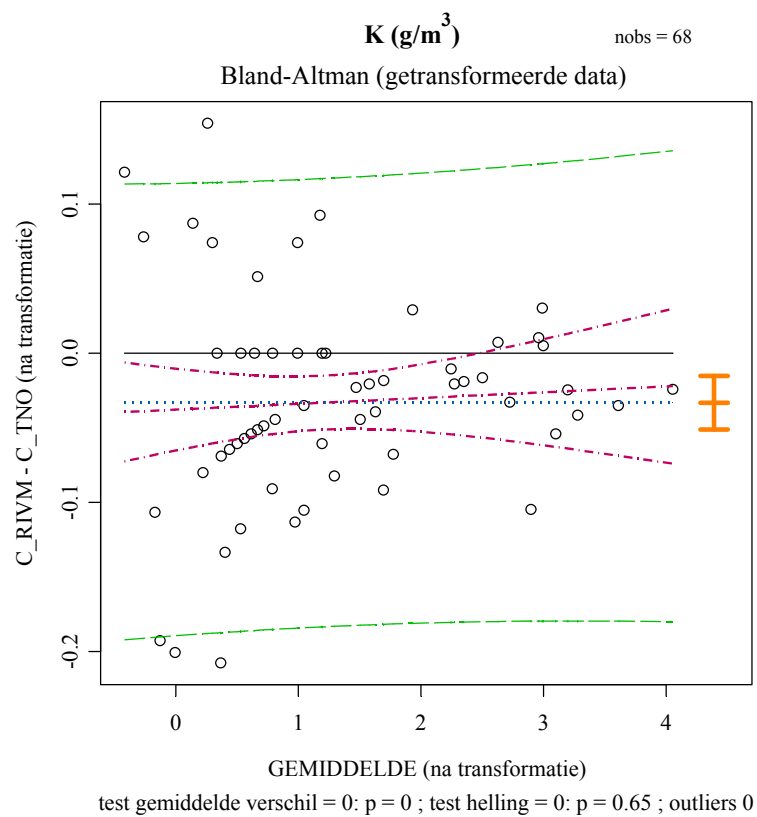
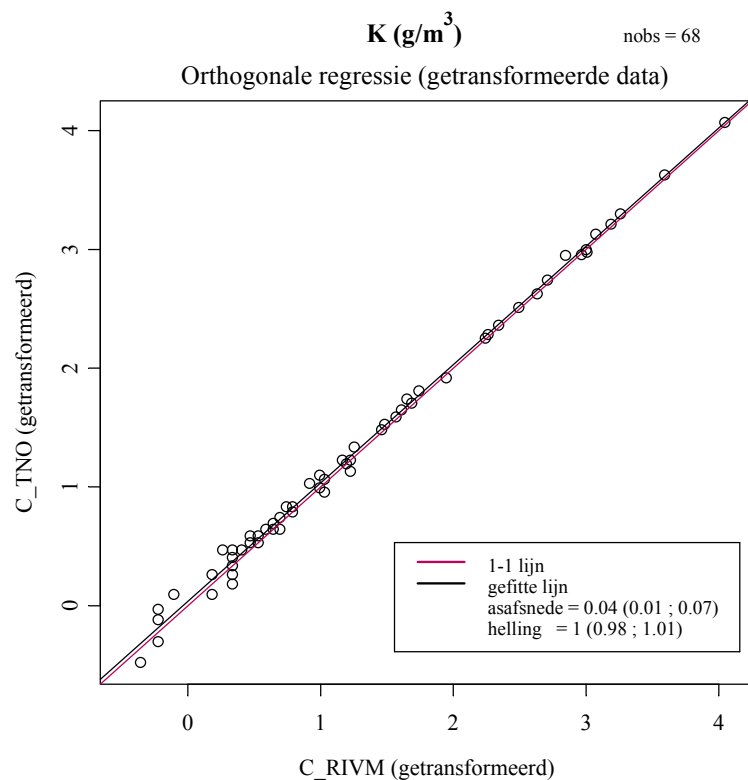


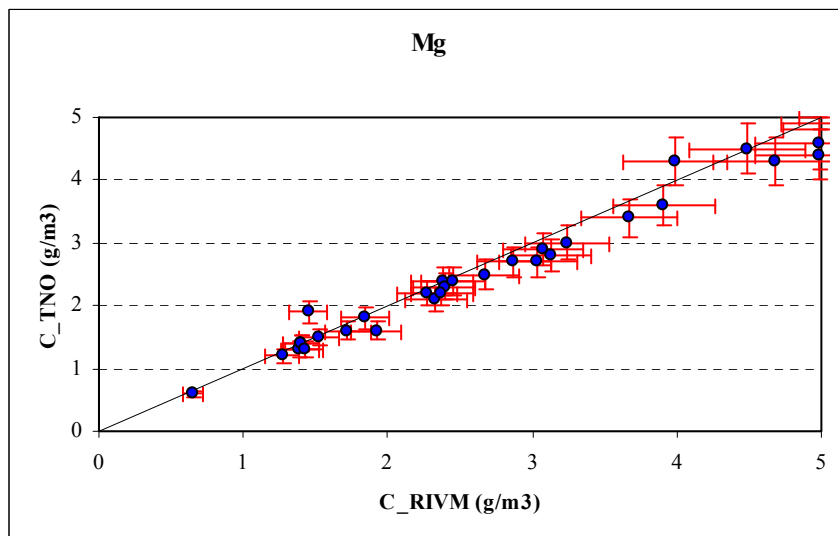
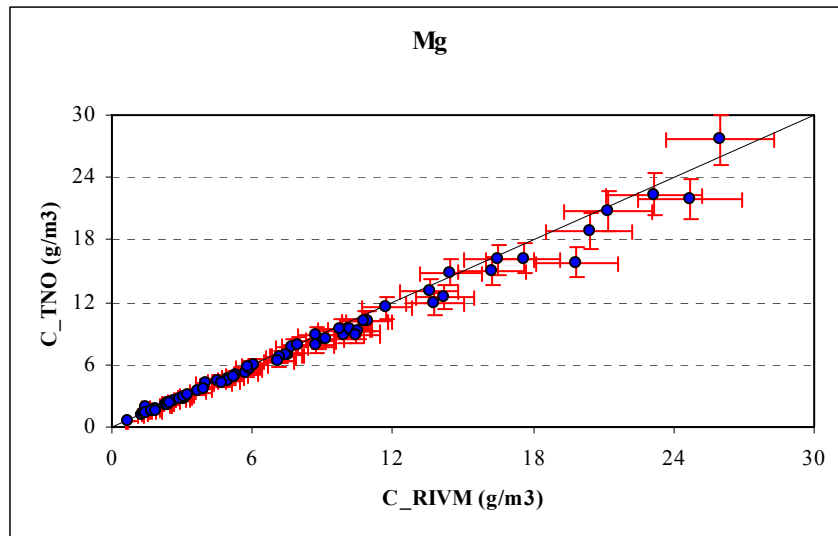


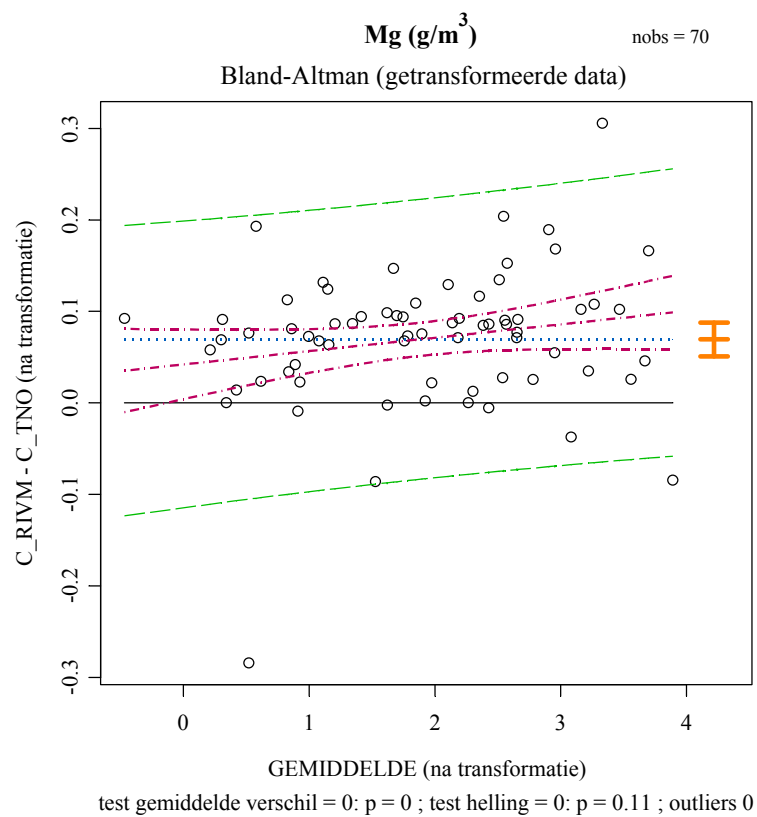
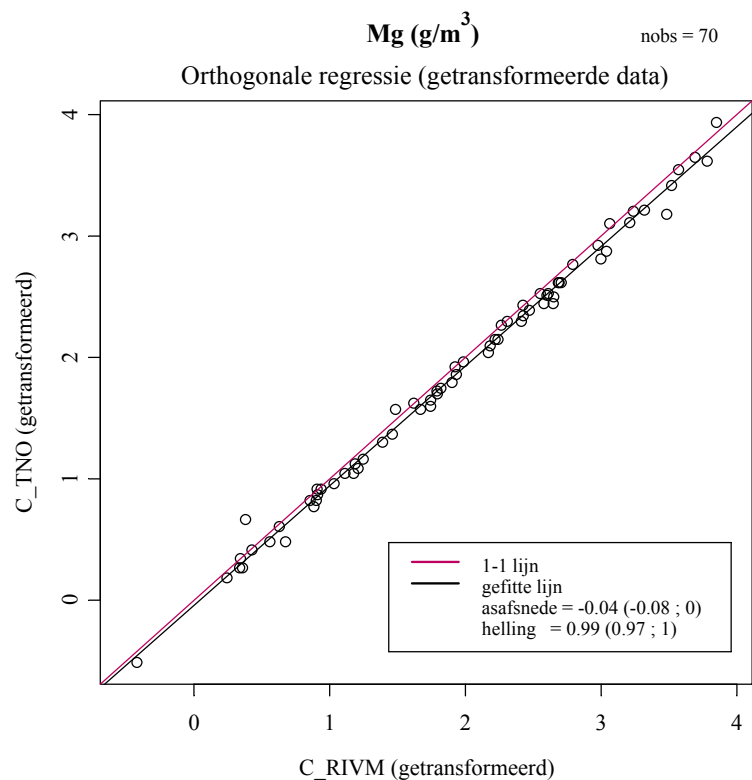


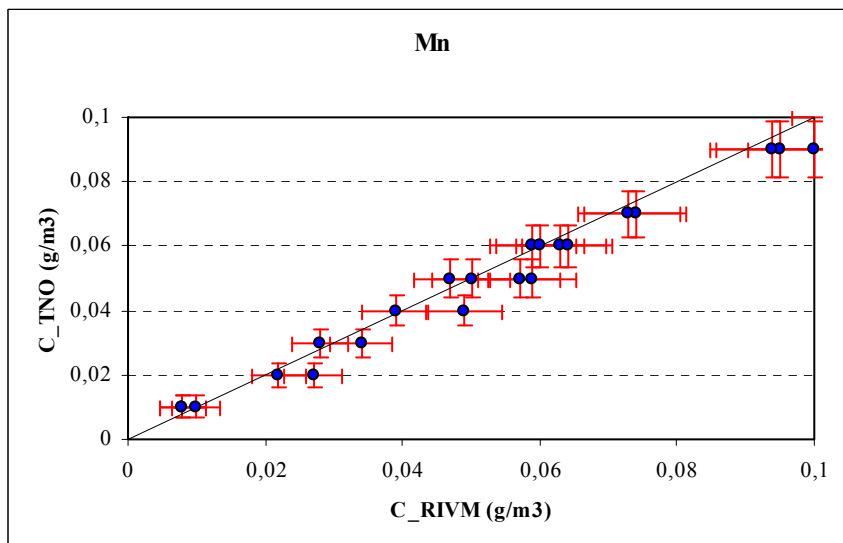
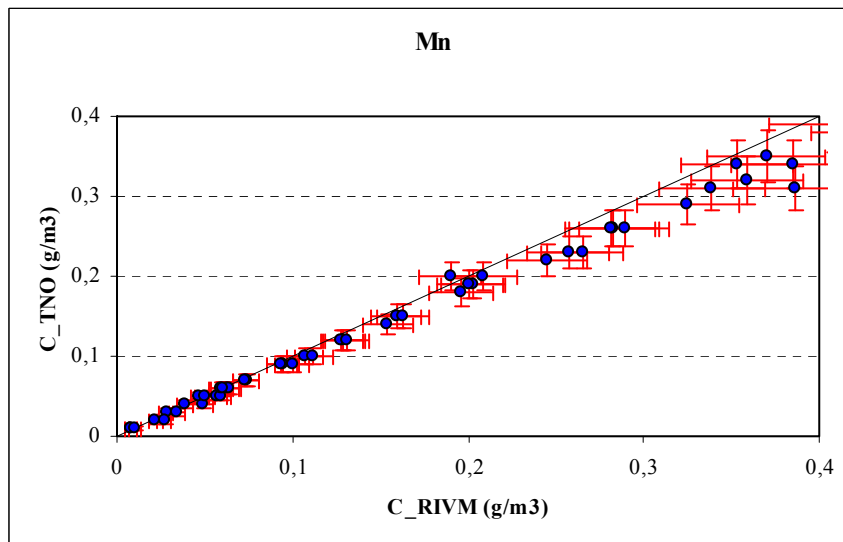
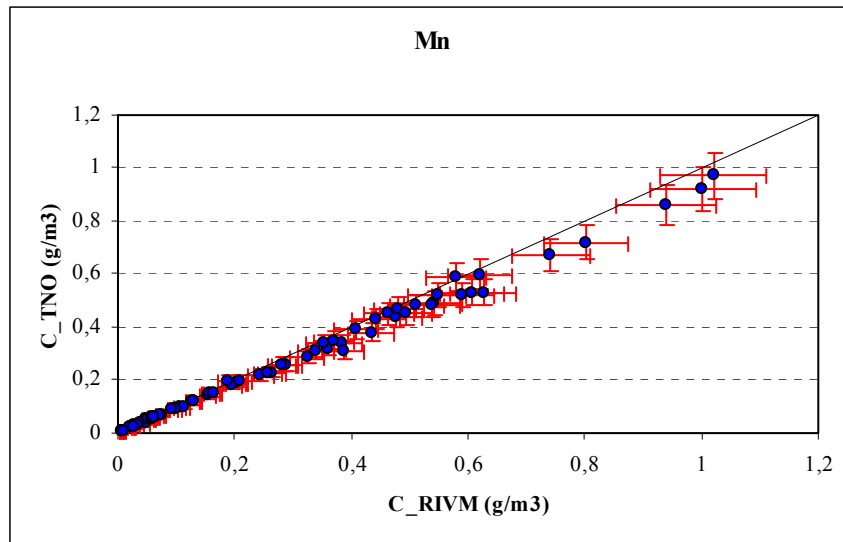


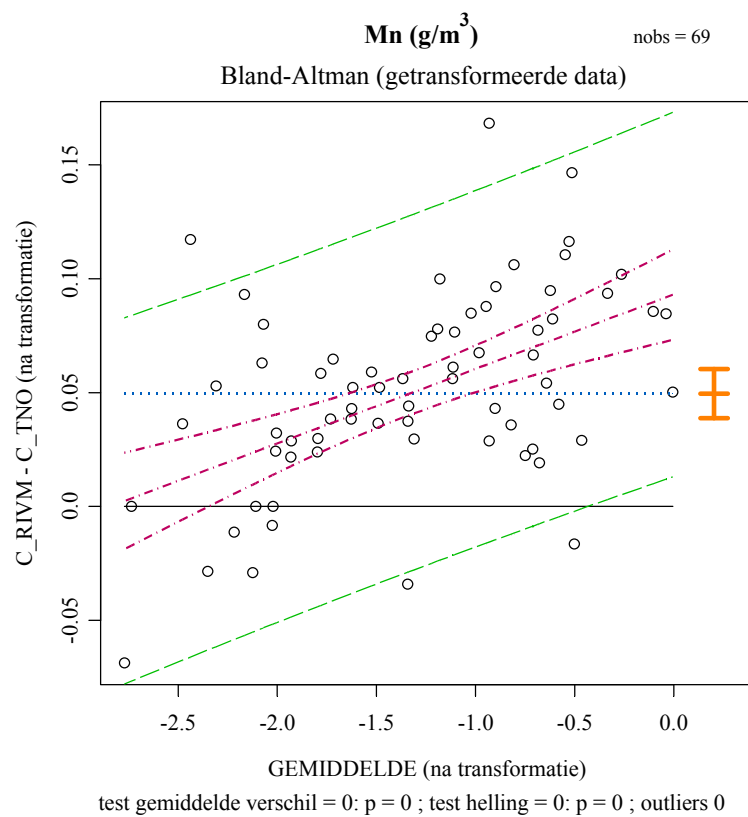
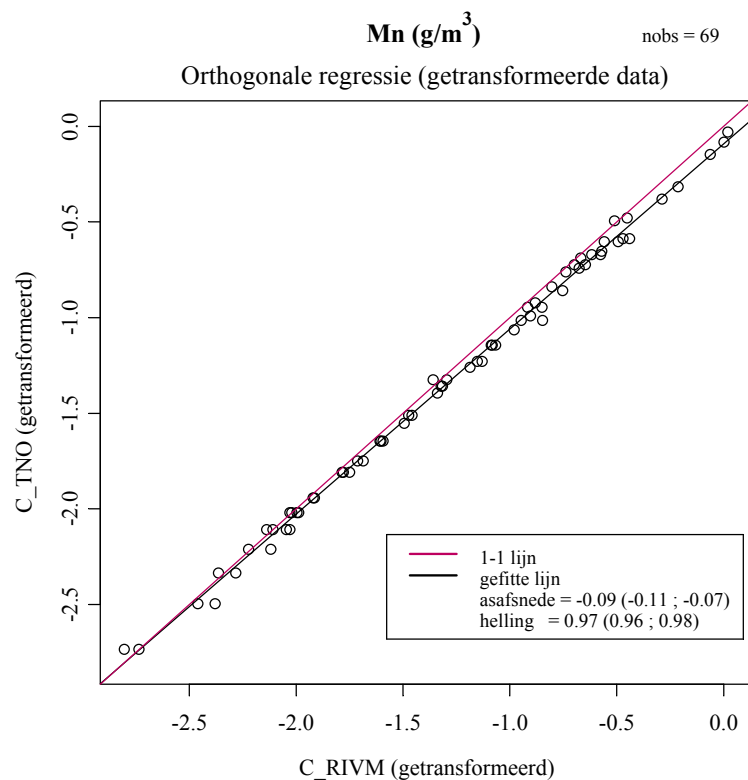


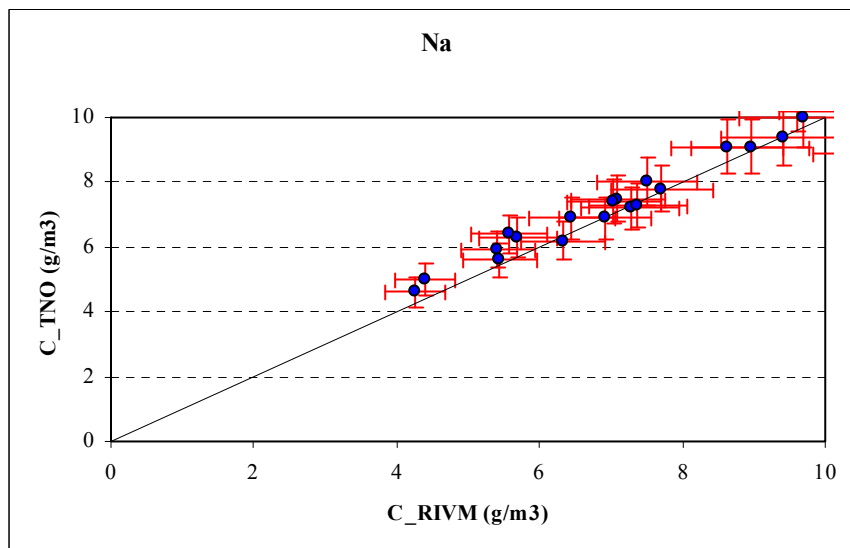
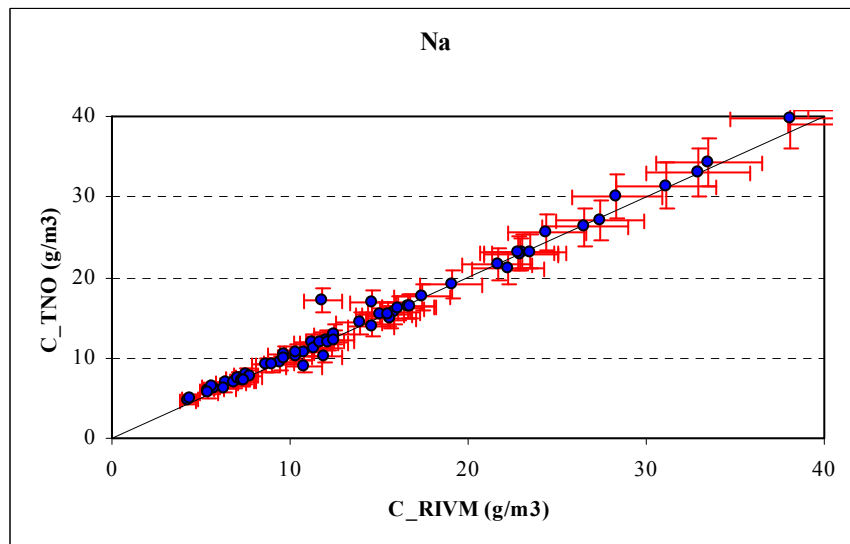
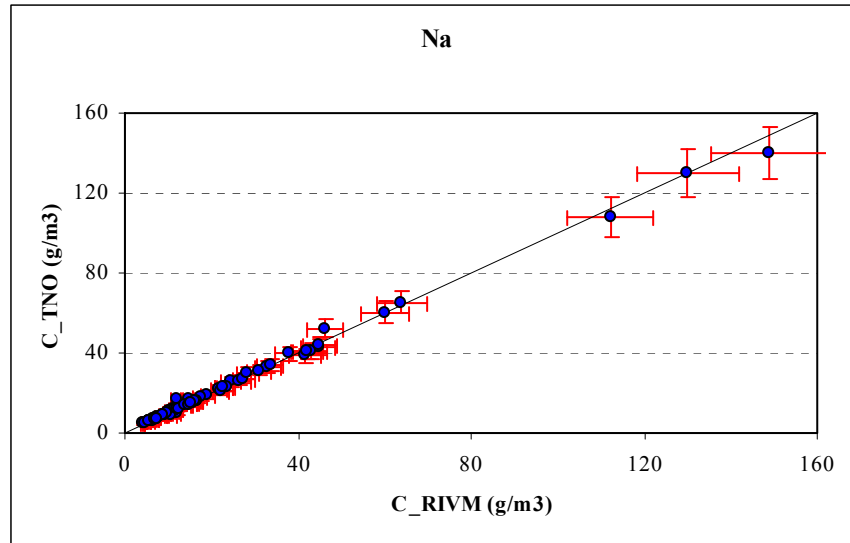


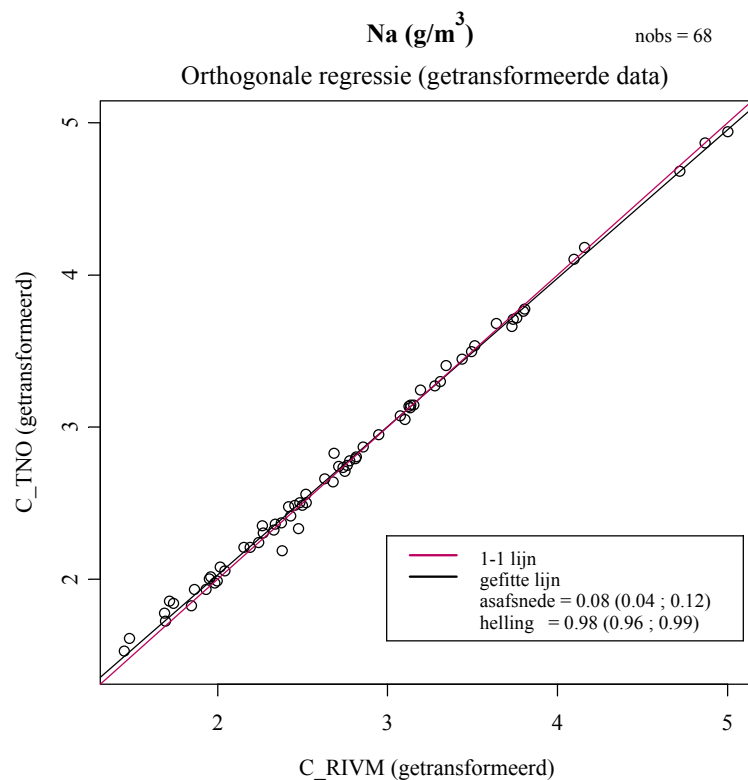


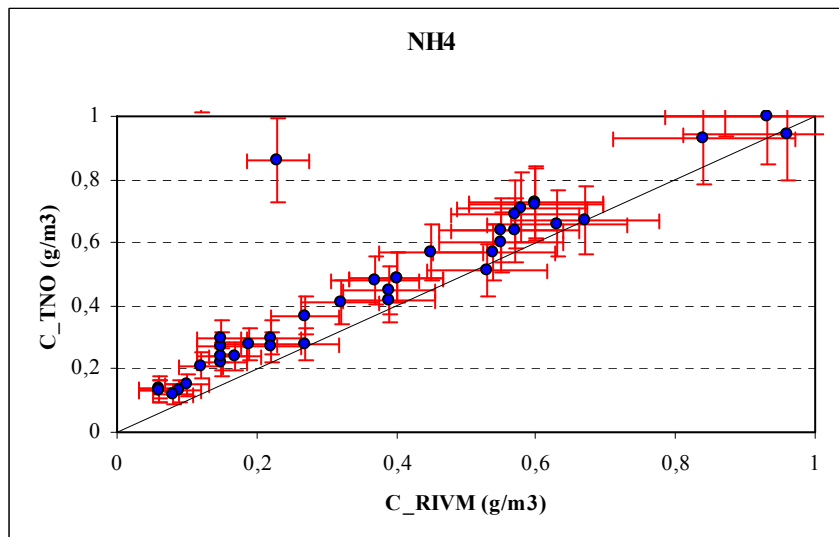
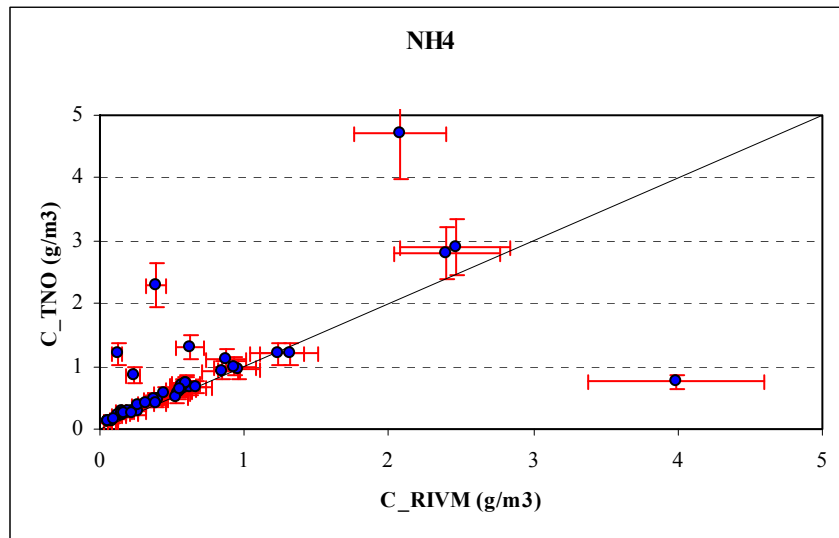


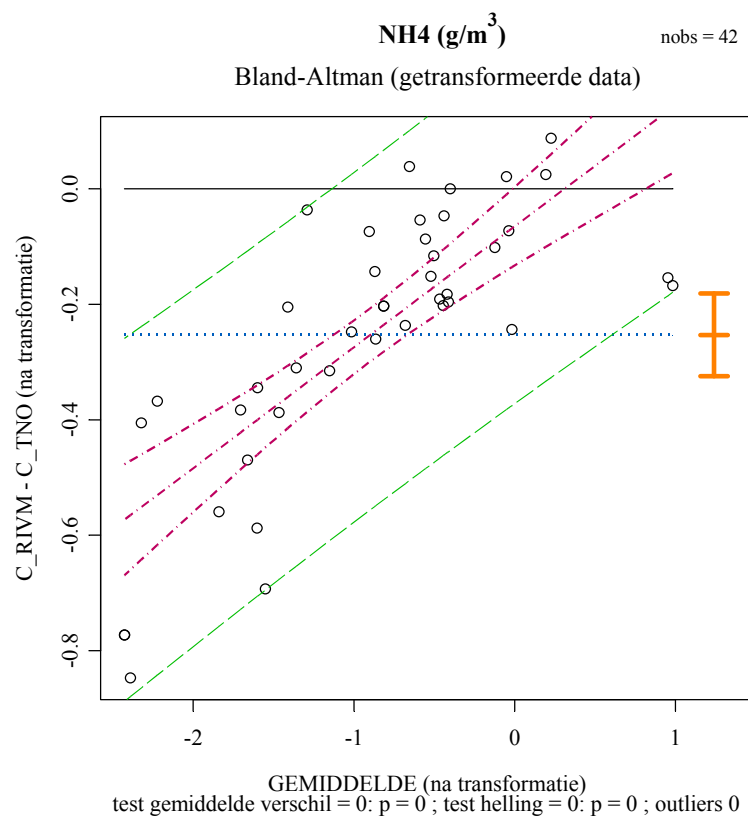
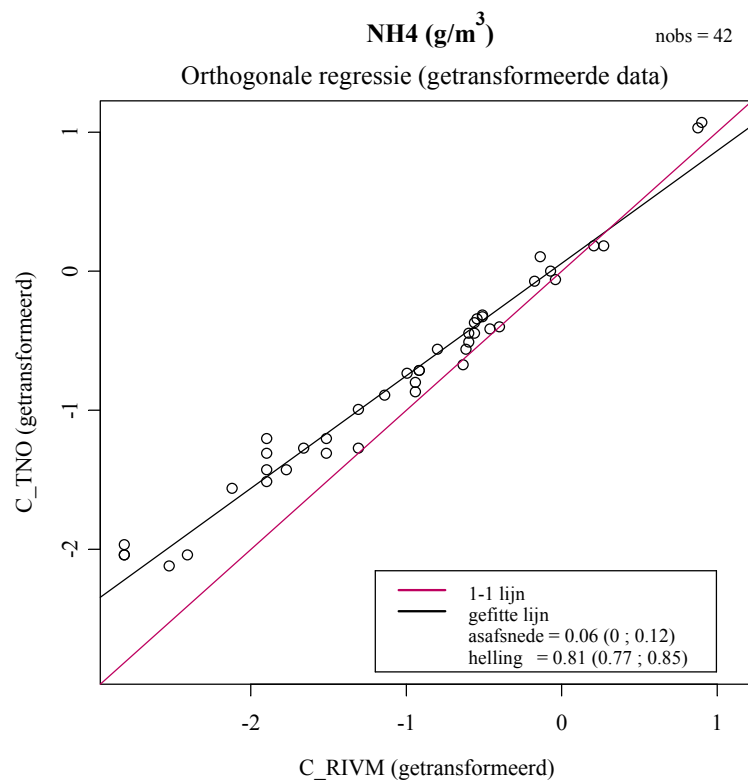


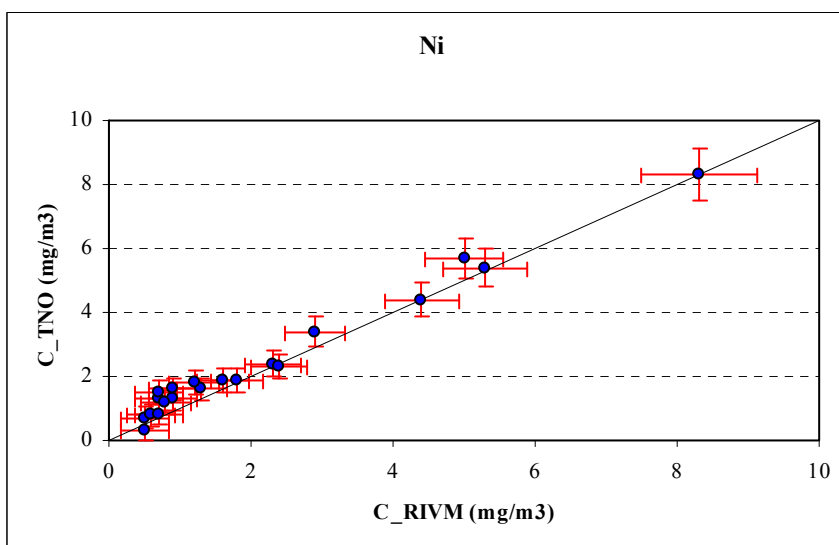
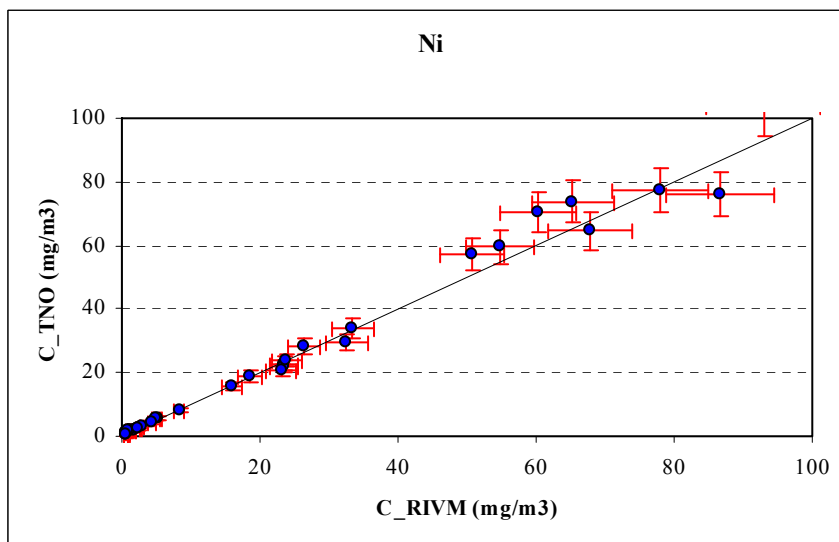
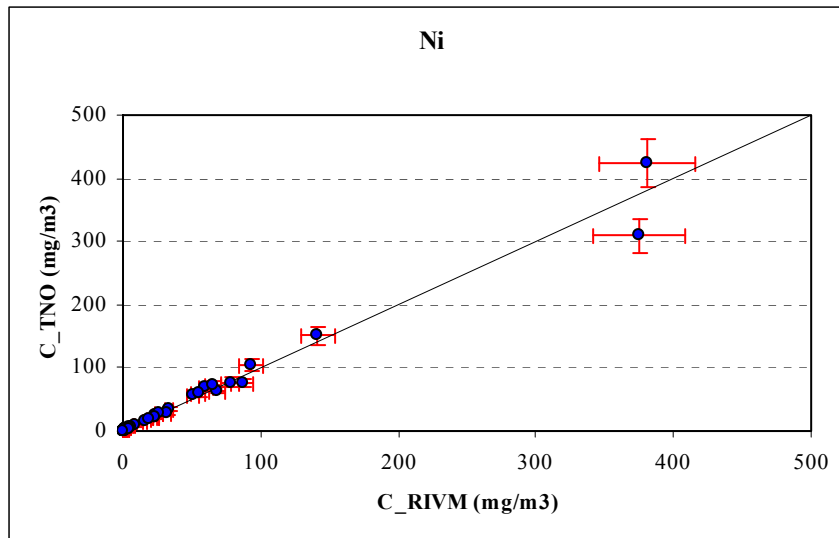


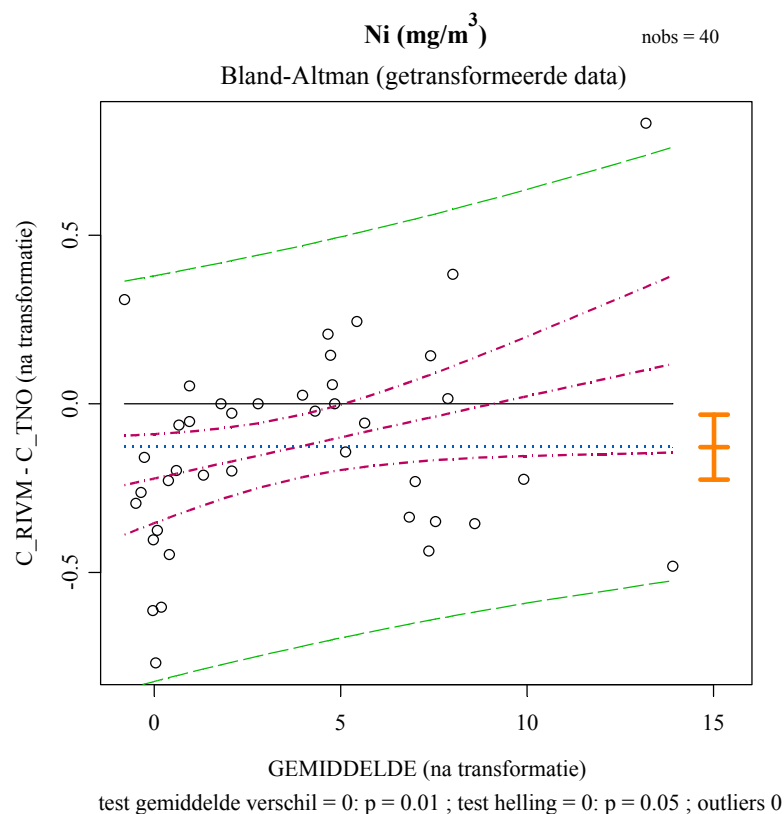
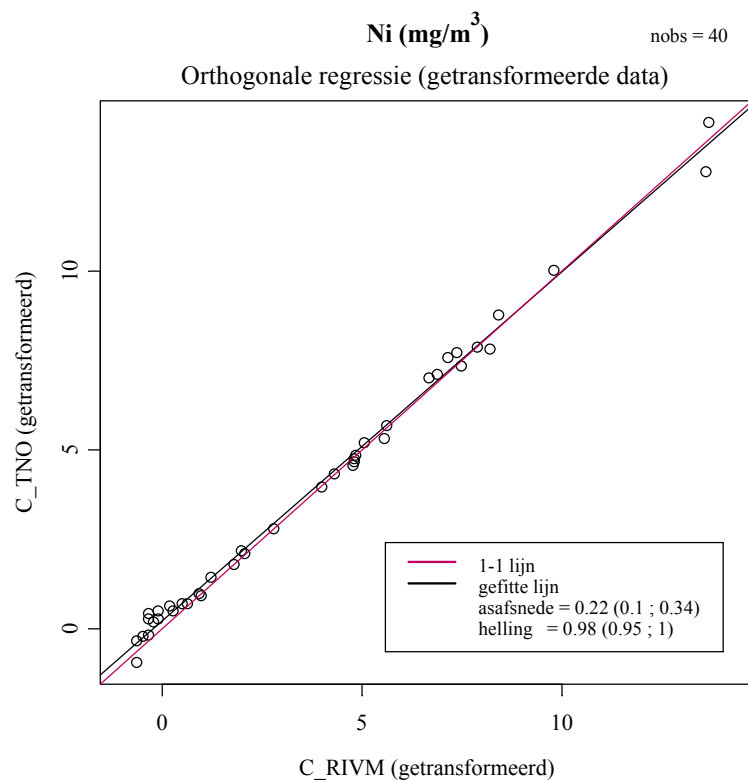


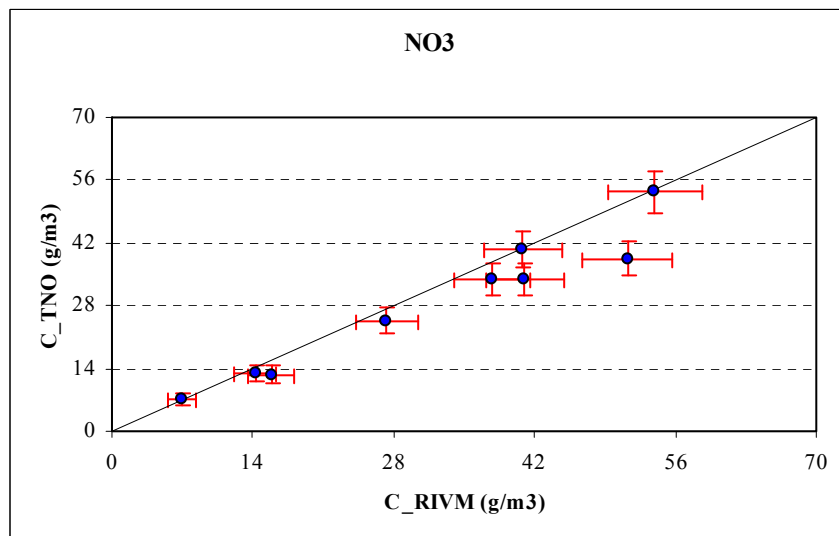
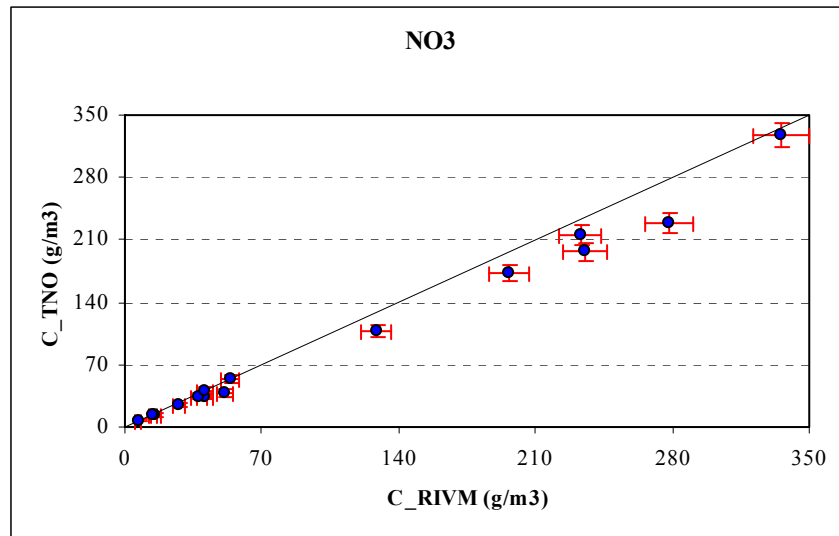


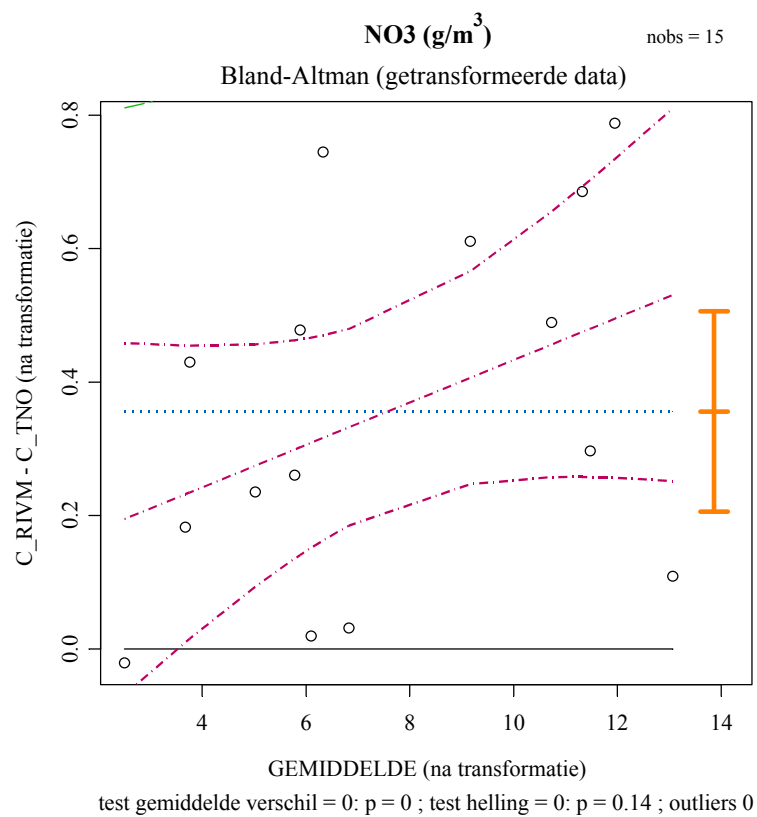
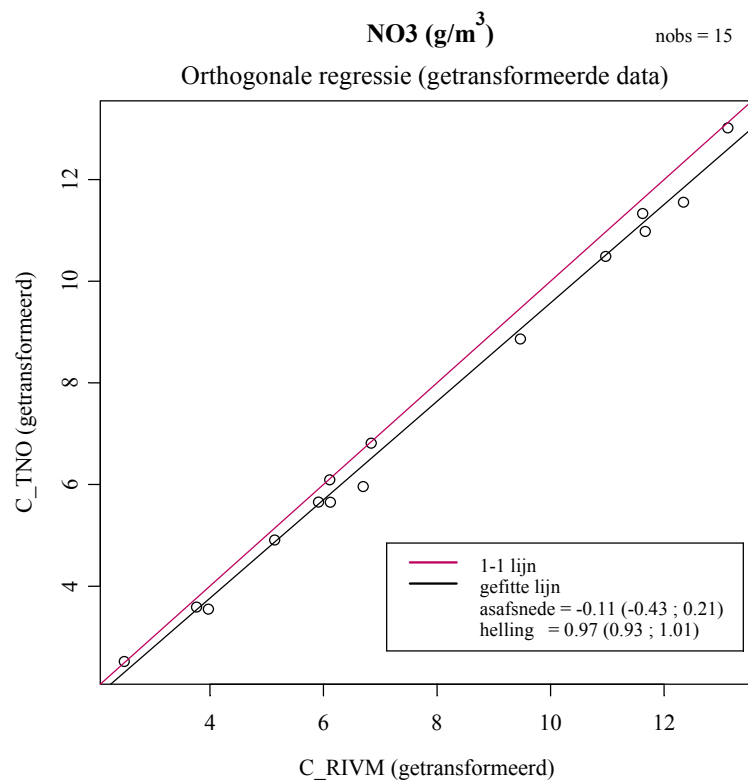


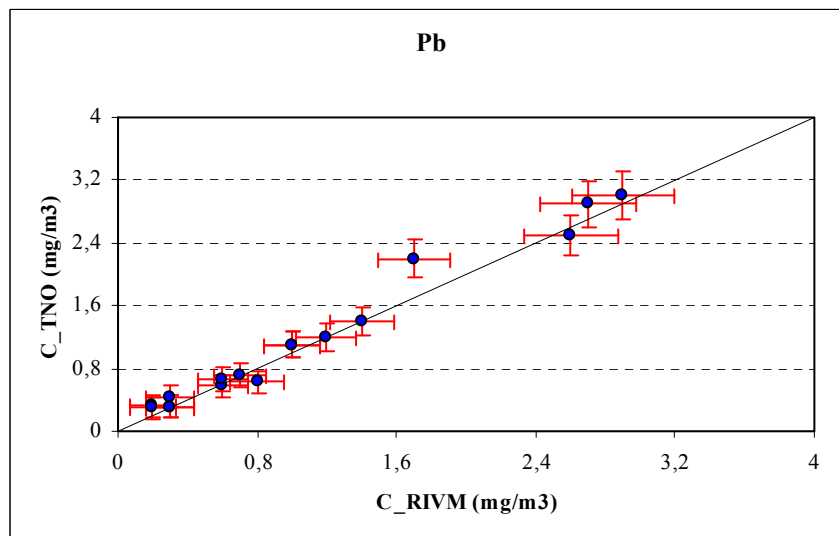
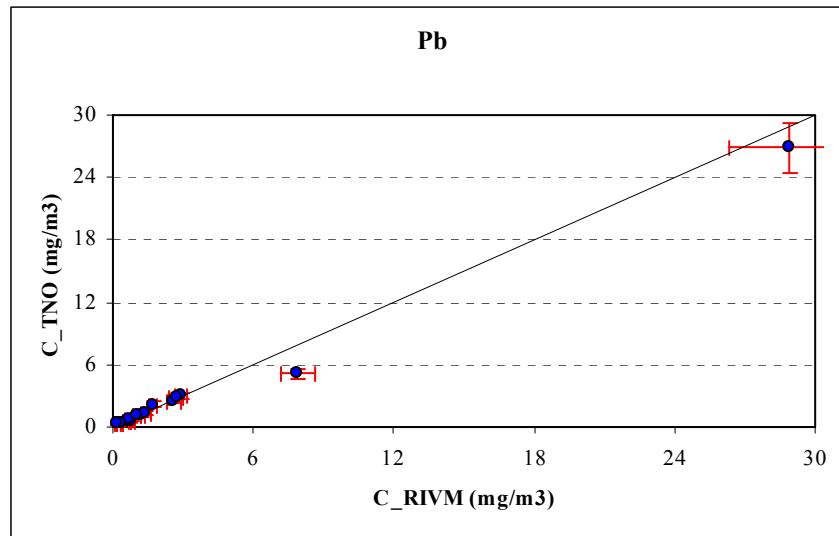


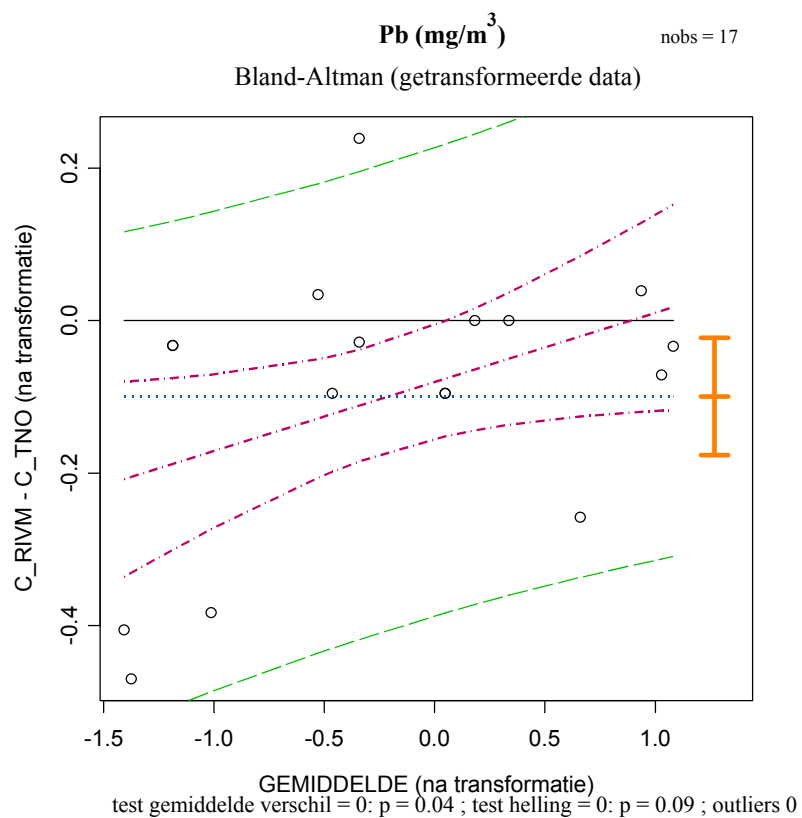
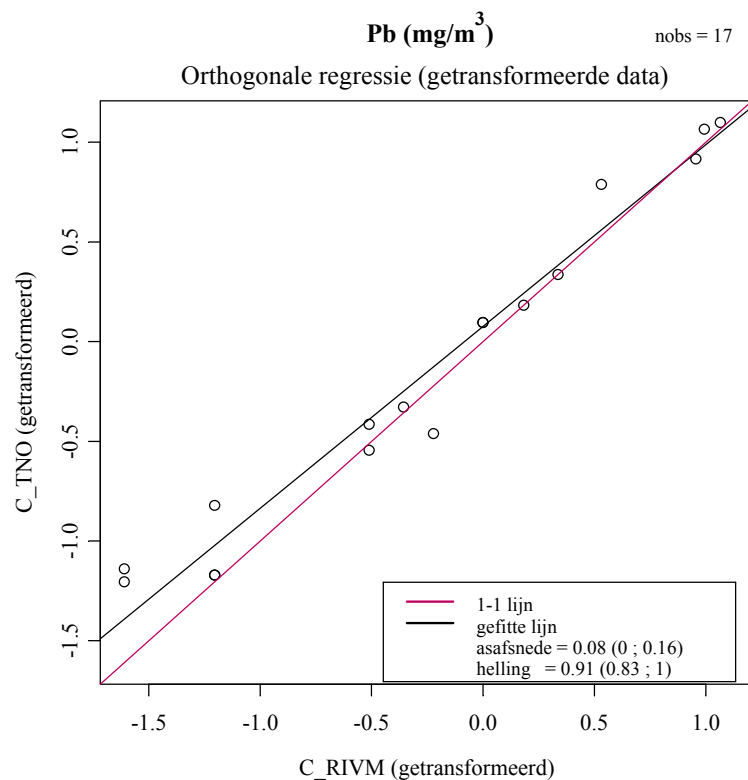


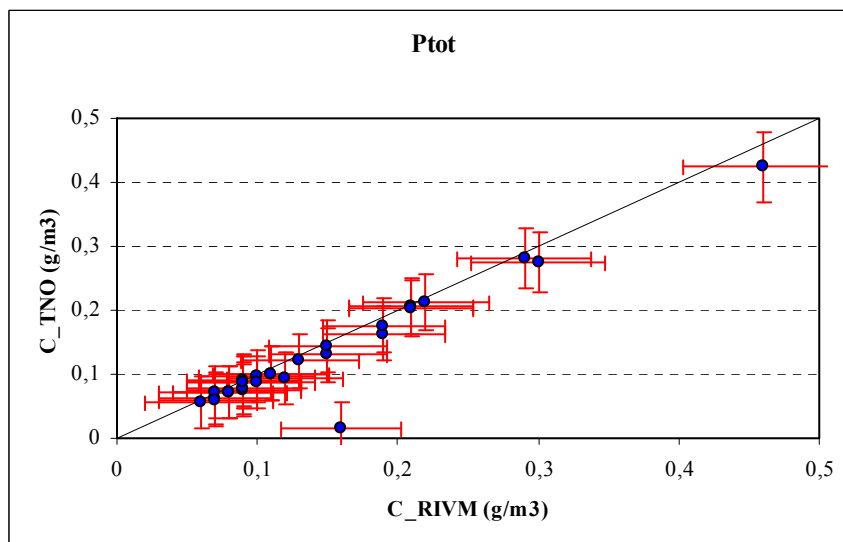
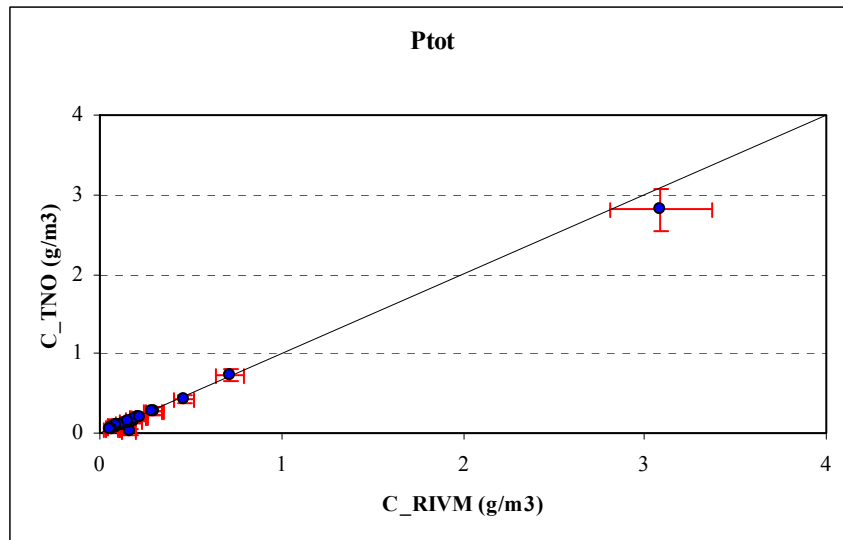


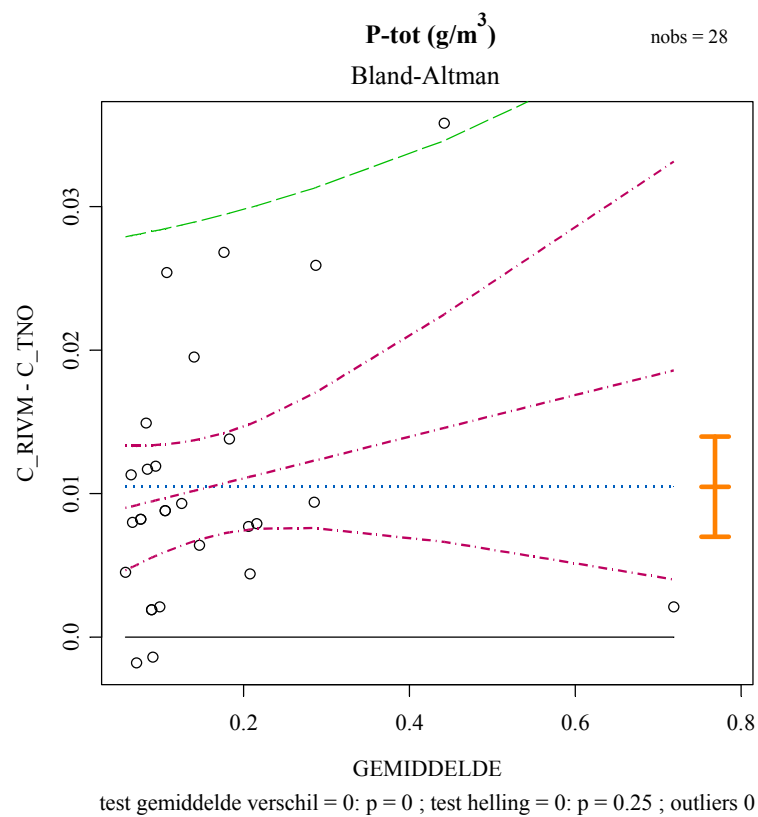
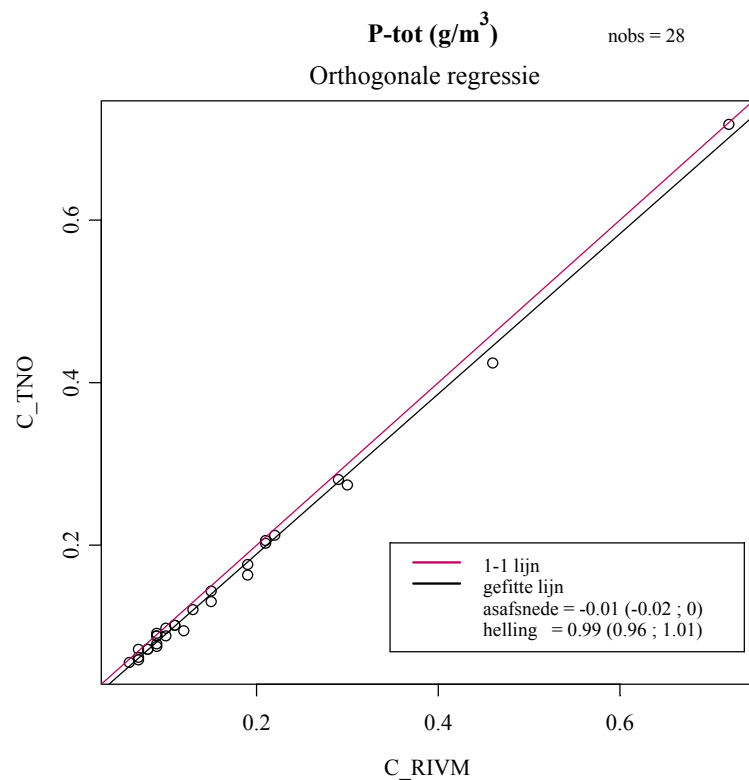


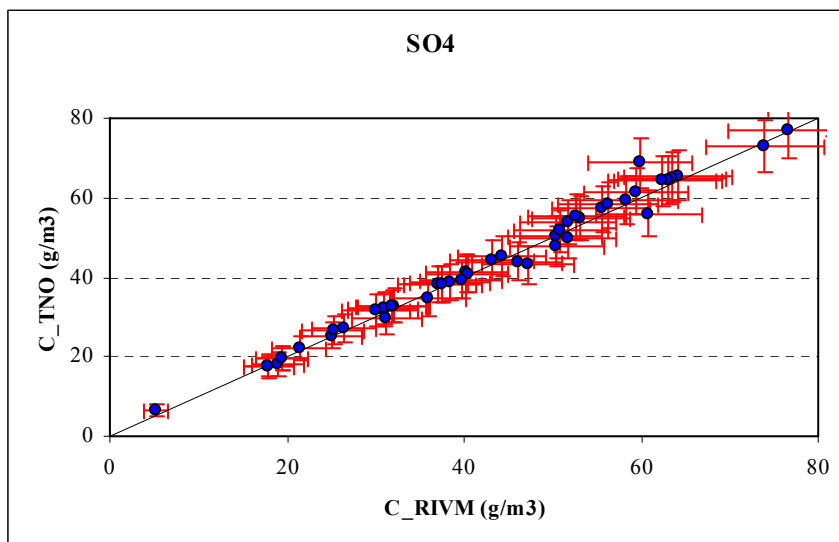
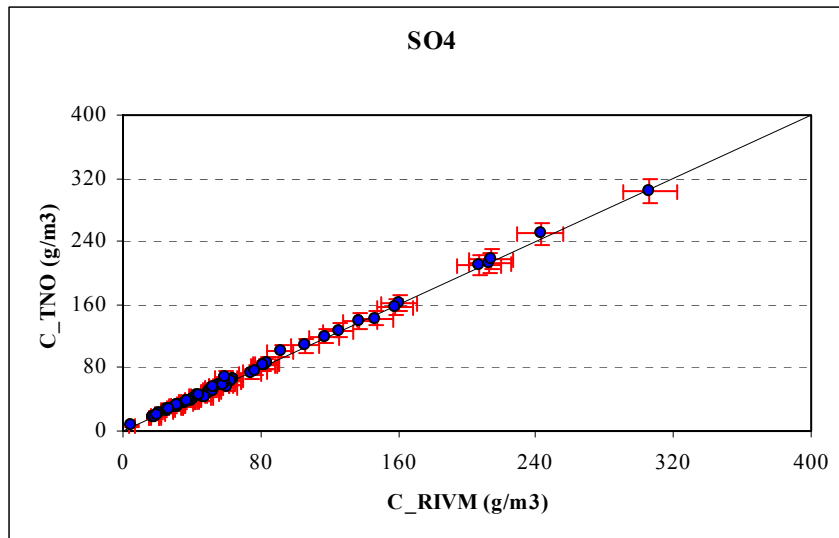


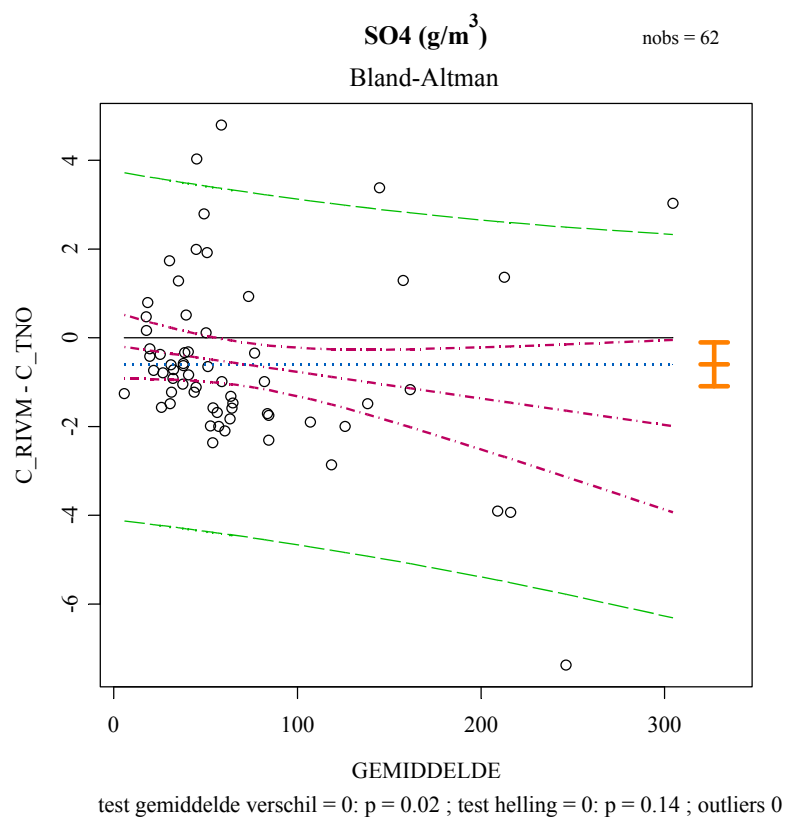
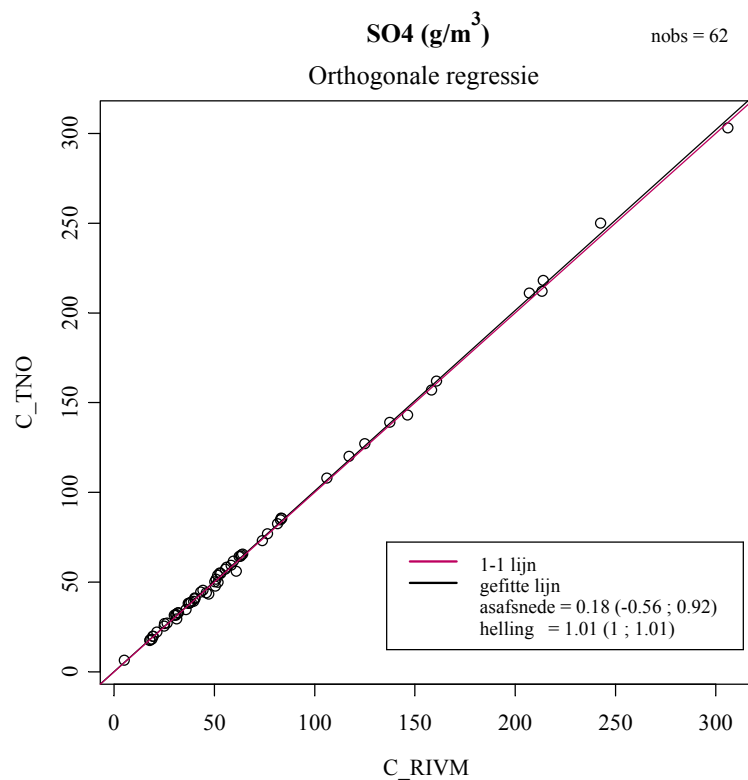


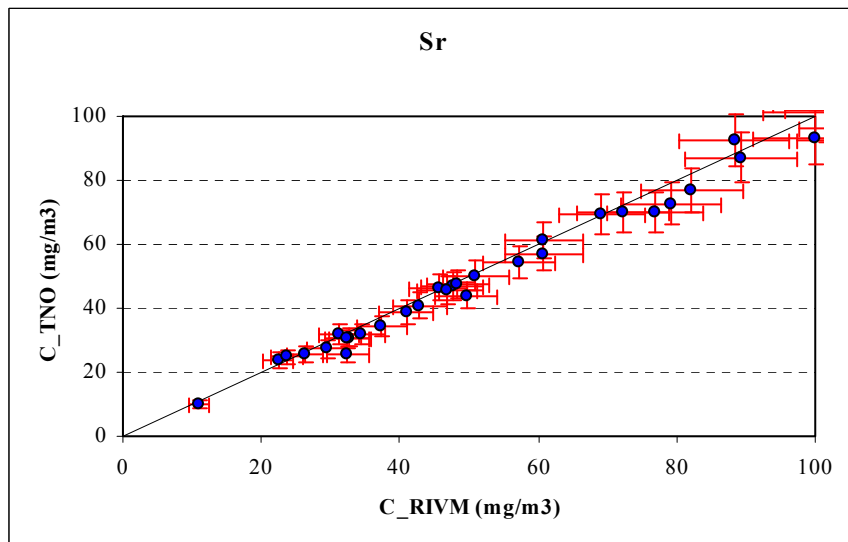
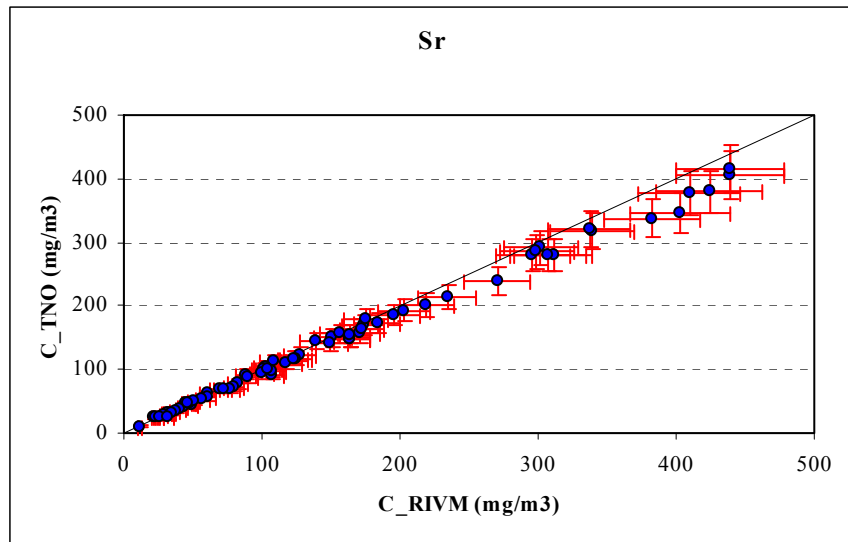


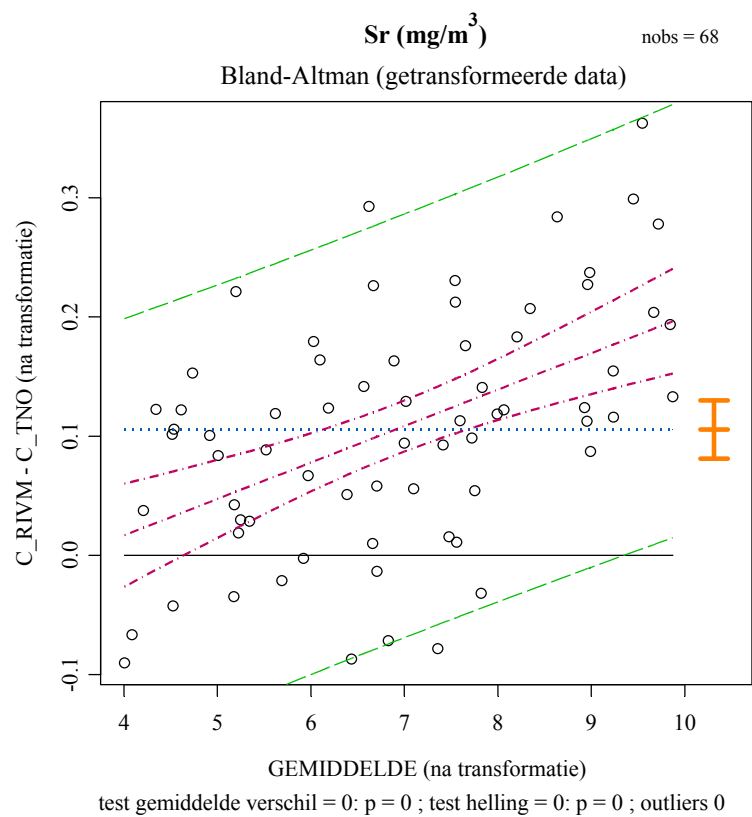
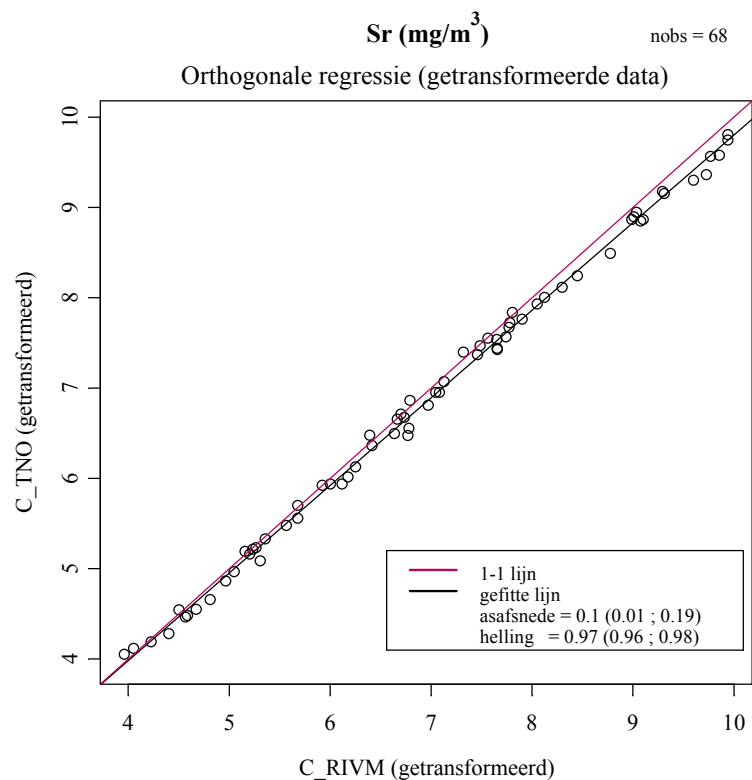


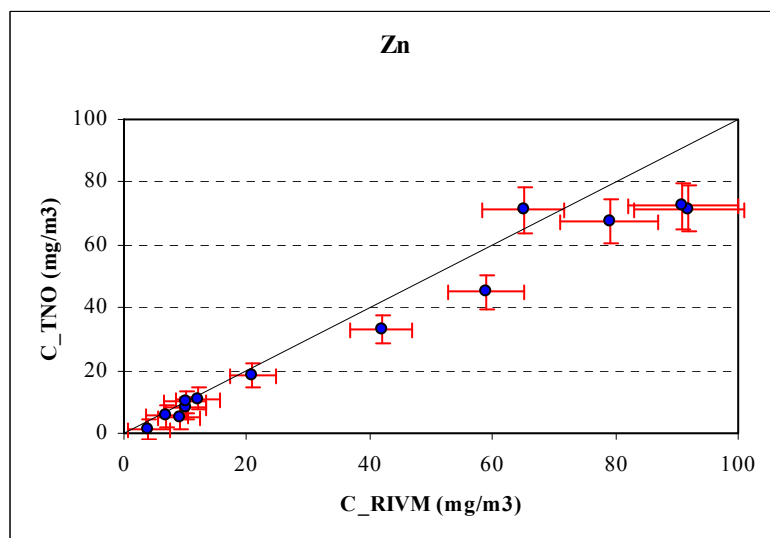
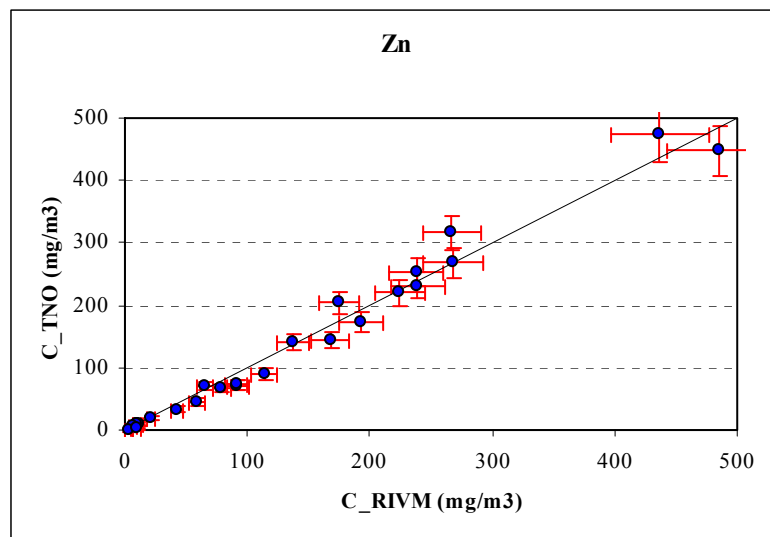


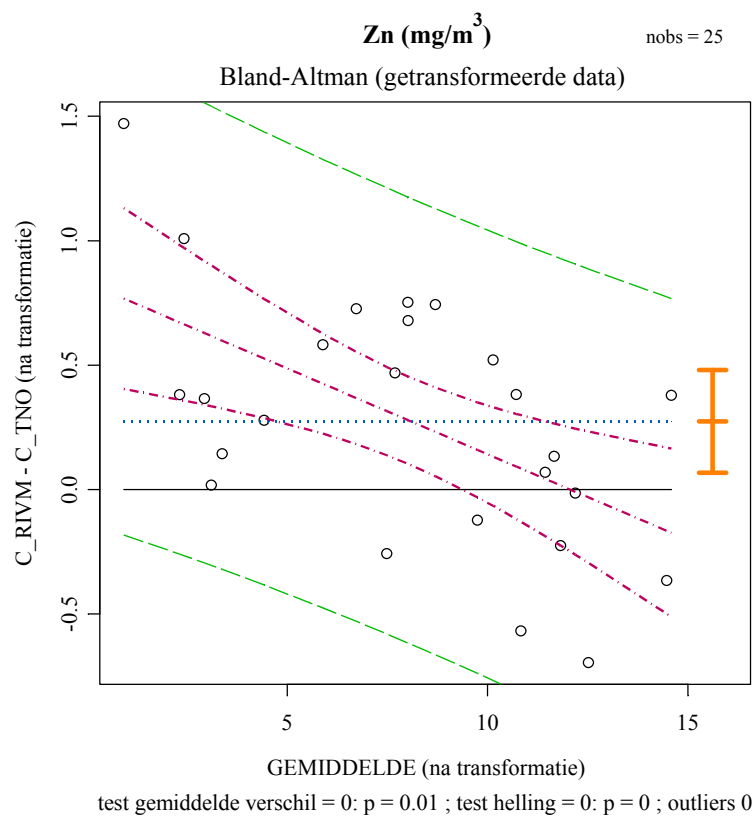
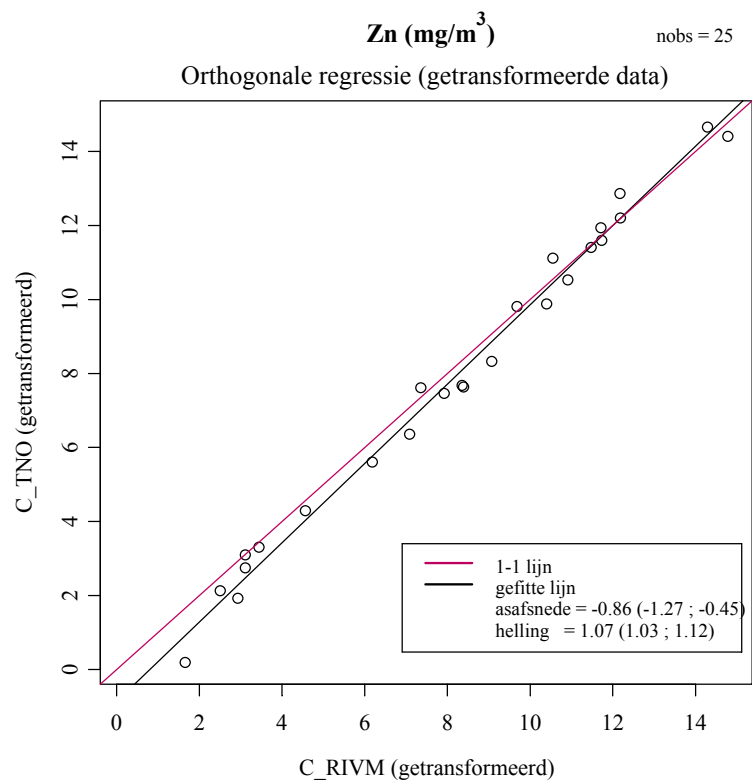












A solid yellow horizontal bar spanning the width of the page.

RIVM

Rijksinstituut
voor Volksgezondheid
en Milieu

Postbus 1
3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl