

ENIGE ASPECTEN VAN DE NAUWKEURIGHEID EN BETROUWBAARHEID  
VAN WATERANALYSES

W.H. Diemont en J. Bierling

Rijksinstituut voor Natuurbeheer  
Arnhem

juli 1979  
RIN-rapport 79/6

BIBLIOTHEEK  
RIJKSINSTITUUT VOOR NATUURBEHEER  
KEMPERBERGERWEG 67  
6816 RM ARNHEM-NEDERLAND

225937

R.I.N.-RAPPORT

Ten geleide

RIN-rapporten hebben tot doel een ruimere verspreiding te geven aan informatie die ook voor derden van belang kan zijn. Dit oriënterende rapport draagt er mogelijk toe bij dat er in de toekomst meer moeite en tijd wordt besteed aan de nauwkeurigheid en betrouwbaarheid van wateranalyses.

De directie

1. Inleiding

2. Opzet onderzoek

3. Resultaten

3.1 Betrouwbaarheidsintervallen

3.2 Hach-test en autoanalyzer

3.3 Betrouwbaarheid

4. Conclusies

5. Verantwoording

Bijlage 1 . Analyseresultaten en methoden

2a. Additieproeven laboratorium D

2b. Toegevoegde standaardoplossingen laboratorium D

3 . Ionenbalans van de verrijkte en gefiltreerde watermonsters  
laboratorium E.

## 1. Inleiding

Bij de interpretatie van resultaten van chemische analyses wordt veelal terecht door de onderzoeker de vuistregel gehanteerd dat de fouten die bij de analyse gemaakt zijn in het niet vallen bij de fouten die gemaakt zijn in de fase van de monsternamen en voorbehandeling. Het is dan ook effectiever om het aantal monsters dat genomen wordt te vergroten dan te proberen de analysemethode en de procedure in het laboratorium te verbeteren.

Wanneer echter analyseresultaten van verschillende laboratoria met elkaar vergeleken worden, kunnen aanzienlijke variaties ontstaan. Gezien de vloedgolf van analyseresultaten uit verschillende laboratoria en de kwantitatieve interpretatie die aan de uitkomsten veelal gegeven wordt, is vergelijkend onderzoek dan ook dringend gewenst.

Dit vergelijkend onderzoek is niet meer dan een oriëntatie en is beperkt van opzet. Het bemonsterde water dat aan verschillende laboratoria is aangeboden heeft betrekking op oligotrofe tot hypertrofe plassen; milieus die bij het RIN in onderzoek zijn. Het doel van het onderzoek is drieledig:

1. een vergelijking van de uitkomsten van verschillende laboratoria, inclusief de uitkomsten van een autoanalyzer, die bediend wordt door een niet-chemisch onderlegde operateur.
2. vervolgens wordt nader ingegaan op de bruikbaarheid van de Hach-test en van de autoanalyzer.

3. tenslotte is een ionenbalans opgesteld en zijn additieproeven gedaan om een inzicht te krijgen in de 'ware' betrouwbaarheid van wateranalyses. Fouten worden veroorzaakt door variatie van toevallige of systematische aard. Hoe minder variatie van toevallige aard, hoe nauwkeuriger het eindresultaat zal zijn. De mate van nauwkeurigheid wordt weergegeven door de dispersie rond een gemeten gemiddelde; een uitdrukking hiervan is de standaardafwijking. Zijn de fouten van systematische aard, dan spreken we van betrouwbaarheid; het verschil tussen het gemeten gemiddelde van een beperkt en van een in principe onbeperkt aantal monsters. Verwarring kan ontstaan omdat de nauwkeurigheid en de betrouwbaarheid niet altijd los gezien kunnen worden (Massart et al. 1978). We volstaan hier met op te merken dat het al dan niet systematische karakter van variatie pas kan blijken wanneer een voldoende mate van nauwkeurigheid is bereikt. Ook is het mogelijk dat de toevallige variatie binnen een laboratorium een systematische component blijkt te hebben bij vergelijking tussen laboratoria.

Bij de eerste doelstelling van ons onderzoek kunnen we nu enige kanttekeningen plaatsen. De nauwkeurigheid van ons cijfermateriaal zal groter zijn dan in een praktijksituatie, doordat de monsters op maar één tijdstip, door één analist en met één ijkreeks bepaald zijn. De aan ieder laboratorium aangeboden deelmonsters (§ 2) zijn dan ook in die zin niet als onafhankelijke waarnemingen te beschouwen. Het is daarom niet uitgesloten dat bij

een vergelijking van analyses van een zelfde ven of meer, maar geanalyseerd op verschillende tijdstippen door verschillende laboratoria, te snel tot significante verschillen besloten wordt op grond van de door ons berekende betrouwbaarheidsintervallen in § 3.1. Om alle mogelijk variatie na te kunnen gaan en deze terug te kunnen voeren op toevallige dan wel systematische variatie binnen of tussen laboratoria is een veel uitvoeriger onderzoek nodig. Het zal duidelijk zijn dat we na ons beperkte onderzoek geen uitspraken doen in de trant van "Laboratorium A is beter dan laboratorium B".

Wat de derde doelstelling betreft zijn wij niet alleen geïnteresseerd in de hiervoor gedefinieerde betrouwbaarheid die m.b.v. statistische procedures benaderd kan worden. Het gaat ons tenslotte om de werkelijk ('ware') hoeveelheden ionen die in het venwater aanwezig zijn. Een ionenbalans en additieproeven, waarbij geen gedemineraliseerd water, maar venwater aan de ijkreeks wordt toegevoegd kan enig inzicht geven in het fundamentele probleem of de gemeten hoeveelheden ionen overeenkomen met de werkelijkheid.

2. Opzet van het onderzoek

Uit plassen en vennen met een verschillende waterkwaliteit (tabel 1) is in oktober 1978 per object een watermonster van ongeveer 50 liter gehaald. Ieder monster werd verdeeld in 10 deelmonsters van ongeveer 4 liter

Tabel 1. Waterkwaliteit van de aangeboden vennen, bepalingen 1977 (mg/l).

		nr.	NH <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub> (N)	NO <sub>2</sub> (N)	PO <sub>4</sub> ortho	Fe	K	Na	Mg	Ca	Cl	SO <sub>4</sub>	Mn	COD ongef.	COD gef.	pH
Maarsseveensepl.	mesotroof	1	0,7	2,2	0,11	3,8	0,07	7,2	58		74	105	56		27		7,6
Maarsseveensepl.	eutroof	2	0,2	0,2	0,01	0,02	0,07	2,1	16,5		60	36	14		16		8,0
Kast. Broekhuizen	mesotroof	3															
Kiezelven	oligotroof	4	0,35	0,11	spoor	0,01	0,09	3	4	3	11	9	20	0,4		10	7
Bevven	mesotroof	5	1,25	0,43	spoor	0,02	0,18	10	11	5	20	24	40	4		9	5

die in duplo tussen de vijf laboratoria werden verdeeld. Vervolgens werden de submonsters voor een deel gefiltreerd (3 µ membraamfilters) waarna HgCl werd toegevoegd. Het andere deel werd ongefiltreerd bewaard. Alle monsters werden bij 0°C opgeslagen en op dezelfde dag aangeboden aan de deelnemende laboratoria. Tabel 2 geeft een overzicht van de verrichte bepalingen. De gebruikte analysemethoden, die per laboratorium verschillen, zijn opgenomen in bijlage 1.

Tabel 2. Overzicht van de uitgevoerde bepalingen.

CODE	Laboratorium	gefiltreerd (3µ-membraamfilter)													ongefiltreerd			Additie proeven	Kat-Anl. balans				
		COD	Portho	Ptotaal	NH <sub>4</sub>	Kjehld.	NO <sub>3</sub>	Mg	NO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Fe	Mn	Na	Cl	K	Ca	pH			COD	Ptot.	Kjehld.	pH
A	W.M. Gelderland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
B	W.M. Nederland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C	Oosterbeek	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
D	K.U. Nijmegen autoanalyzer	+	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+							+
E	RIN	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
F	RIN: Hachttest				+		+	+	+	+	+	+	+	+									

Bij de verwerking van de resultaten in §3.1 is gebruik gemaakt van de formule:

$$\bar{x} \pm 2 \sqrt{s^2_{\text{binnenven, binnenlab.}} + s^2_{\text{binnenven, tussenlab.}}}$$

$\bar{x}$  = gemiddelde waarde

$s^2$  = variantie

De formule is een benadering (2 i.p.v. 1,96) van een 95% betrouwbaarheidsinterval van een normale verdeling van een meting die gebaseerd is op een enkelvoudige ijking met één analist, voor één monster uit één ven.

In § 3.2 is gebruik gemaakt van de variatiecoëfficiënt:

$$vc. = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

vc. = de variatiecoëfficiënt

$\bar{x}$  = gemiddelde waarde

s = standaardafwijking

### 3. Resultaten

#### 3.1 Betrouwbaarheidsintervallen

In tabel 3 zijn de gemiddelde gehalten opgenomen per ven en de bijbehorende 95% betrouwbaarheidsintervallen (§ 2). Voor de COD, NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, P-ortho en P-totaal vinden wij een tweezijdig betrouwbaarheidsinterval (95%) dat in de orde van grootte van de gemiddelde waarde ligt. Dat wil zeggen dat voor significante verschillen, de verschillen tussen 2 monsters groter moeten zijn dan de gemiddelde waarde, in het geval dat de monsters door twee verschillende laboratoria zijn onderzocht.

Zoals in de inleiding gesteld, is verder onderzoek nodig, wanneer uitgemakt zou moeten worden of er binnen of tussen laboratoria sprake is van systematische fouten. Voor het ogenblik nemen we aan dat de verkregen betrouwbaarheidsintervallen als het best mogelijke praktijk-resultaat beschouwd kunnen worden.



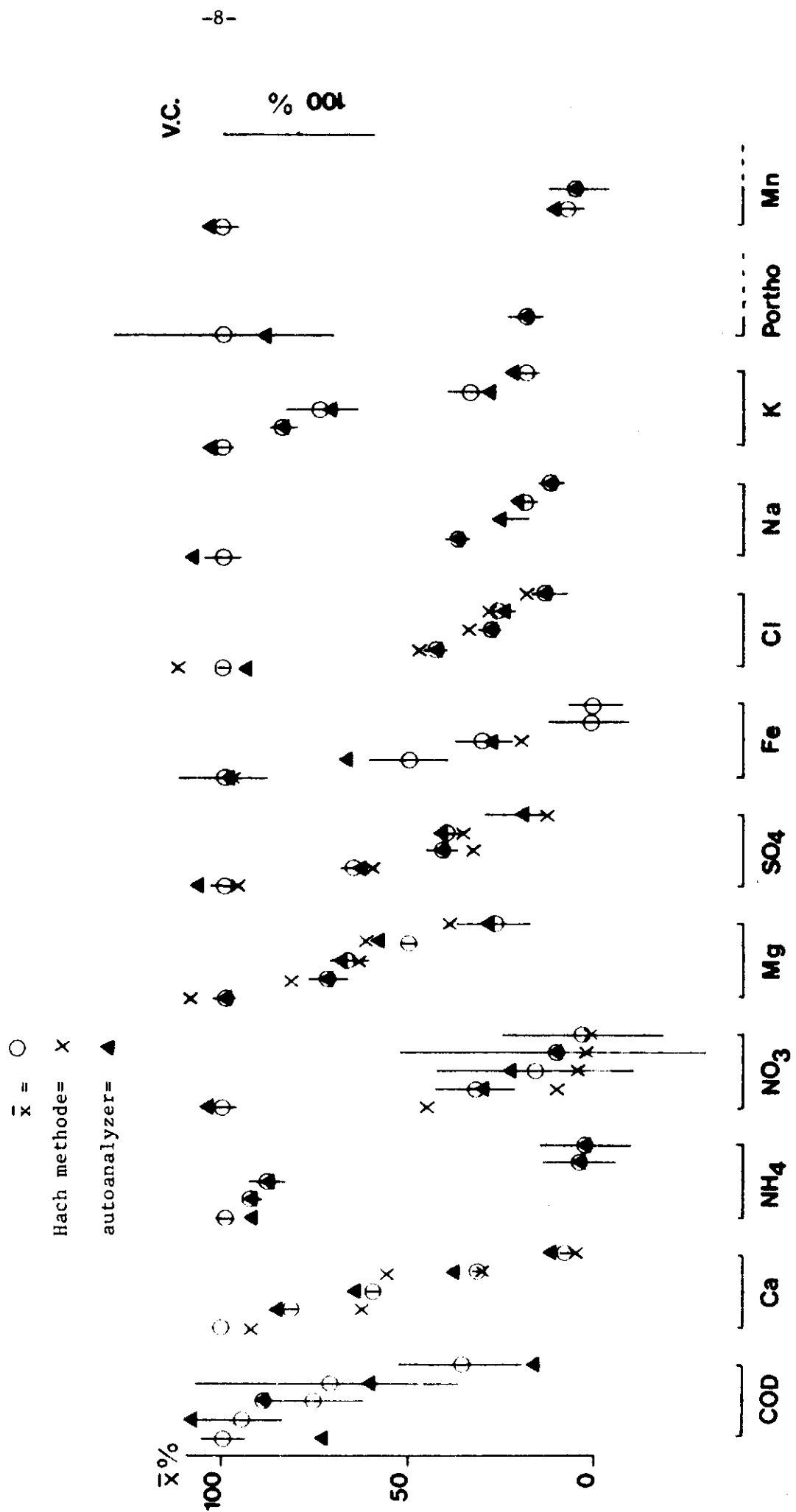
Tabel 3. De over de laboratoria gemiddelde waarden per ven en de bijbehorende cursief veergegeven 95% betrouwbaarheidsintervallen.

Ven	gefiltreerd (3 u filter)														ongefiltreerd			
	COD	Portho	P-tot	NE <sub>4</sub> (N)	NO <sub>3</sub> +orgN(N)	NO <sub>3</sub> (N)	Mg	NO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Fe	Mn	Na	Cl	K	Ca	COD	P-tot	NO <sub>3</sub> +orgN(N)
Maarseveense plassen 1	30	1,01 1,41	1,06 0,80	0,95 0,86	1,99 0,81	2,0 0,77	8,3 1,6	0,11 10,7	51,3 10,7	0,05	<0,02	54,2 17,9	87,5 10,4	8,4 2,6	71,9 3,0	31	1,08	2,08 1,9
Maarseveense plassen 2	24	<0,01	0,01	0,06	0,72	0,3	6,0	<0,01	16,4	0,02	<0,02	19,4 3,4	38,3 7,2	2,0 0,9	59,8 4,0	23	0,01	0,67 0,3
Vijver kas- teel Broek- huizen	29	0,27 0,6	0,21 0,00	0,90 0,28	1,76 0,27	0,1 0,40	5,6 1,7	<0,01	32,1 10,0	0,16 0,18	0,13 0,08	13,1 2,8	25,4 6,6	7,2 4,0	43,6 4,9	31	0,23	1,96 1,3
Kiezelven	10	<0,01	0,01	0,04	0,42	<0,1	2,3	<0,01	31,7	0,30	0,24	6,5	12,4	3,4	6,0	12	0,02	0,37 0,5
Beuven	21	<0,01	0,02	0,80	1,56	0,6	4,3	<0,01	79,1	0,08	2,76	10,4	22,1	9,8	23,6	25	0,07	2,01 0,8
	33			0,11		0,42	2,4	20,0		0,08	0,58	0,0	5,3	2,4	4,1	22	0,09	

### 3.2 Hach-test en autoanalyzer

Hoewel het op grond van het verzamelde cijfermateriaal niet mogelijk is om een betrouwbaar beeld te krijgen van de resultaten van een laboratorium kunnen de gevonden waarden wel met de Hach-test en de autoanalyzer voorgesteld worden in een figuur waarin de gemiddelde waarden en de bijbehorende variatiecoëfficiënt over de drie andere laboratoria zijn uitgezet (fig. 1). Uit de figuur kan geconcludeerd worden dat de Hach-test veelbelovend lijkt en nader onderzoek rechtvaardigt. De autoanalyzer, bediend door een niet-chemisch onderlegd operateur, levert resultaten die niet onder lijken te doen voor conventioneel werkende laboratoria waar de analyses worden uitgevoerd door getrainde analisten.

Fig. 1. Gemiddelde waarde per ven ( $\bar{x}$ ), berekend over de laboratoria A, B, C en E en de bijbehorende variatie-coëfficiënt (v.c.). De gemiddelde waarden van de vijf venen zijn gerangschikt van hoog naar laag. De hoogste gemiddelde waarde is in de figuur op 100% gesteld en de vier andere gemiddelde waarden zijn uitgedrukt als percentage van de hoogste waarde. Ingeplot zijn de resultaten van de Hack-methode en van de autoanalyzer.



### 3.3 Betrouwbaarheid

De ionenbalans geeft een indicatie van de betrouwbaarheid van de metingen. Klopt de ionenbalans niet, dan is er iets mis met de betrouwbaarheid of eventueel de nauwkeurigheid. Ook hier kan de betrouwbaarheid niet groter zijn dan de individuele metingen toelaten. Uit tabel 4 blijkt dat de som van de kationen in overeenstemming is met die van de anionen.

Tabel 4. Ionenbalans van de gefiltreerde watermonsters.

Codering vennen		1	2	3	4	5
analyses	gehalten in	gefiltr.	gefiltr.	gefiltr.	gefiltr.	gefiltr.
pH	-log (H <sup>+</sup> )	7,8	8,0	7,7	3,9	4,7
E.C.	mmhos/cm, 25°C	0,67	0,40	0,32	0,14	0,26
Kationen	me Ca/l	3,60	2,96	2,16	0,28	1,12
	me Fe/l	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
	me K/l	0,18	0,04	0,14	0,07	0,22
	me Mg/l	0,66	0,46	0,40	0,15	0,30
	me Mn/l	0,00	0,00	0,01	0,01	0,10
	me Na/l	2,14	0,81	0,57	0,28	0,44
	me NH <sub>4</sub> <sup>-</sup> /l	<u>0,07</u>	<u>0,00</u>	<u>0,07</u>	<u>0,00</u>	<u>0,06</u>
	SOM	6,65	4,27	3,36	0,80	2,24
Anionen	me Cl/l	2,54	1,18	0,78	0,40	0,71
	me HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l	3,00	2,96	2,01	0,00	0,07
	me NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/l	0,16	0,04	0,04	0,00	0,06
	me NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N/l	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	me PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l	0,10	0,00	0,01	0,00	0,00
	me SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l	<u>0,94</u>	<u>0,29</u>	<u>0,60</u>	<u>0,65</u>	<u>1,60</u>
	SOM	6,75	4,47	3,44	1,05	2,44

De additieproeven geven enig inzicht in de 'ware' betrouwbaarheid. Uit tabel 5 blijkt dat er geen invloed van het venwater is op de standaardreeksen die normaal gesproken met gedemineraliseerd water worden gemaakt. De orthofosfaatbepaling levert echter wel problemen op.

Tabel 5 Additieproeven (voor de uitwerking en toevoegingen: bijlage 2 en 3)

codering laboratoria	C					D	
	2	3	5	1	4	1	4
teruggevonden in %							
analyses (mg/C)							
NH <sub>4</sub> (N)	103	102	102	100	101	99	101
NO <sub>3</sub> (N)	102	100	102	98	101	100	101
Ca	101	104	101	101	99	106	101
Fe	95	96	98	94	96	101	98
K	83	88	89	104	83	98	99
Mg	91	101	100	99	91	101	100
Mn	89	94	98	104	91	100	99
Na	105	86	102	93	99	99	99
Cl	90	101	89	78	96	95	96
NO <sub>2</sub>	102	100	102	97	96	104	100
SO <sub>4</sub>	95	90	100	78	103	100	99
PO <sub>4</sub> ortho	105	140	78	80	113	77	91
PO <sub>4</sub> totaal	115	100	108	100	105		
N totaal	95	95	100	102	97		

#### 4. Conclusies

In dit onderzoek zijn enige aspecten van de nauwkeurigheid en de betrouwbaarheid van de resultaten van wateranalyses uit vennen en plassen belicht. Uit het onderzoek blijkt dat wanneer gegevens van verschillende laboratoria worden vergeleken er voor fosfaat, ammonium, nitraat en COD rekening moet worden gehouden met aanzienlijke verschillen tussen de laboratoria. In concreto wil dat voor genoemde bepalingen zeggen dat er pas significante verschillen zijn te verwachten tussen 2 monsters wanneer de verschillen groter zijn dan de gemiddelde waarde, in het geval de monsters in verschillende laboratoria zijn onderzocht.

Een tweede conclusie is dat de Hach-test nader onderzoek verdient als mogelijk eenvoudig en goedkoop alternatief van laboratoriumbepalingen. Er zijn geen aanwijzingen verkregen dat een autoanalyser die door een niet-chemisch onderlegde operateur wordt bediend, minder betrouwbare resultaten geeft dan conventionele laboratoria.

Uit de ionenbalans en additieproeven komt geen informatie, op grond waarvan de al dan niet 'ware' betrouwbaarheid van wateranalyses in twijfel getrokken kan worden, behalve voor orthofosfaat.

#### 5. Verantwoording

De aan het onderzoek deelnemende laboratoria zijn in bijlage 1 genoemd. De analyses op het RIN zijn uitgevoerd in samenwerking met de RAAD. De ionenbalansen zijn door het Bedrijfslaboratorium voor grond- en gewas-onderzoek opgesteld. Additieproeven zijn door het RIN uitgevoerd en geanalyseerd met behulp van de autoanalyser en analysemethoden van de K.U. te Nijmegen en het Bedrijfslaboratorium. Statistische adviezen werden verstrekt door drs. J.B. van Biezen. Bijzondere dank zijn wij verschuldigd aan de K.U. te Nijmegen voor het gebruik van de autoanalyser.

Bijlage 1. Analysereslutaten en methoden

Samenvatting van de resultaten van de verschillende laboratoria:

- A. Waterleiding Maatschappij Gelderland.
- B. Waterleiding Maatschappij Midden-Nederland.
- C. Bedrijfslab. voor grond- en gewasonderzoek Mariëndaal - Oosterbeek.
- D. R.I.N. waarbij gebruik gemaakt wordt van Analysemethode en Autoanalyser van de K.U. op de afdeling: Gemeenschappelijk Instrumentarium.
- E. Lab. Chemische Sectie RIN Arnhem.
- F. R.I.N.: Hach-test

Watermonsters gefiltreerd en ongefiltreerd:

(ontvangen door elk lab. op 18-10-1978)

1 t/m 5 A en B:

- 1 = Maarsseveense plassen 1 : hypertroof
- 2 = Maarsseveense plassen 2 : eutroof
- 3 = Vijver kasteel Broekhuizen: mesotroof
- 4 = Kiezelveen : oligotroof
- 5 = Beuven : hypertroof

A en B zijn duplo-monsters.

## Opmerkingen

### I. Mariëndaal (Oosterbeek):

1. De C.O.D.-gehalten zijn gemiddelden van:

- a. een bepaling d.d. 19-10-'78 uit fles A, na oxydatie met een dichromaat-opl. 0,25N.
- b. een bepaling d.d. 20-10-'78 uit fles B, na oxydatie met een dichromaat-opl. 0,10N.
- c. een bepaling d.d. 27-10-'78 uit fles A, na oxydatie met een dichromaat-opl. 0,10N.

De waarden via a. en b. klopten vrij matig, vandaar de herhaling via c.

De standaardafwijkingen ( $\frac{S}{\sqrt{3}}$ ) van de drie waarnemingen bedroegen voor de ongefiltreerde monsters resp. 4,6 - 5,7 - 5,7 - 6,1 en 8,9, voor de gefiltreerde monsters resp. 8,5 - 8,3 - 9,7 - 2,7 en 18,6.

2. Alle andere gehalten zijn gemiddelden van een bepaling uit fles A en een bepaling uit fles B van hetzelfde merknummer. In praktisch alle gevallen lagen deze waarden binnen de gehanteerde spreidingsgrenzen.

3. De ammonium-, nitraat-, en nitrietbepalingen van de gefiltreerde monsters zijn verricht op 19, 20 en 23-10-'78.

### II. R.I.N. (K.U. Nijmegen)

1. De monsters zijn gedurende het onderzoek van 18 t/m 24-10-'78 niet in de ijskast geweest.

2. De nitraat- en nitrietbepalingen zijn verricht op 19-10, de ammoniumbepalingen op 20-10, de C.O.D. op 23-10-'78.

### III. R.I.N.

1. De nitraat- en nitrietbepalingen zijn verricht op 19 en 20-10-'78, de C.O.D. op 23 en 24-10-'78, de  $\text{NH}_4$ -bepalingen op 21-11-'78.



C.O.D.

mg/l O

gefiltreerd water						
code	A	B	C	D	E	F
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Marlëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach wateres- kit
1A	27	25	30	32,6	32	
1B	26	27	41	33,4	31	
2A	19	16	33	28,0	24	
2B	19	18	43	26,6	21	
3A	27	28	42	21,6	27	
3B	29	30	43	22,8	29	
4A	3	7	28	4,8	7	
4B	5	5	24	4,8	9	
5A	14	12	41	18,4	26	
5B	14	18	44	18,4	23	

Methoden:

1. NEN 3235 - 5.3
2. Standard Methods 13<sup>e</sup> editie 1971 blz.495
3. NEN 3235 - 5.3 (0,25 en 0,10N Dichromaat-opl.)
4. Autoanalyzer: destructie met dichromaatzwavelzuur en zilversulfaat in de helix van de digester bij temp. van 150°-160°C
5. NEN 3235 - 5.3 (0,05N kaliumdichromaatopl.)

Magnesium

mg/l Mg

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	8,5	7,5	8,14	8,2	9	8,5
1B	8,3	7,6	8,01	8,1	9	9,7
2A	6,7	5,1	5,59	6,1	6,5	6,3
2B	6,4	5,1	5,58	6,1	6,5	7,0
3A	5,5	4,9	4,90	6,0	6	5,3
3B	5,7	4,9	4,84	6,0	6	5,1
4A	3,0	2,0	1,81	2,4	2	2,9
4B	3,2	2,0	1,81	2,4	2	3,4
5A	5,7	3,5	3,62	4,9	4	4,6
5B	5,7	3,5	3,55	4,9	4	5,6

Methoden:

1. NEN 1056 - VI - 1 (bepaling totale hardheid)
2. via A.A.S.
3. via A.A.S., na aanzuren met zoutzuur tot 0,05N en verdunning met water
4. A.A.S. via Autoanalyzer , na toevoeging van lanthaanchloride
5. via A.A.S., na toevoeging van lanthaanchloride (5000 ppm)  
La

Calcium

mg/l Ca

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	71,4	72	71,5	72	71	66
1B	72,4	73	72,6	72	71	66
2A	58,5	59	59,8	62	60	45
2B	58,8	59	58,9	62	59,5	44
3A	43,6	42,5	42,7	46,5	42,5	40
3B	43,2	42,5	43,6	46,5	42,5	40
4A	5,4	5,5	5,8	8	5,5	4
4B	5,4	5,5	5,6	8	5,5	4
5A	23,2	22,5	22,8	28	22	23
5B	23,0	22,5	22,1	28	22	20

Methoden:

1. NEN 1056 - III - 8
2. via A.A.S.
3. Vlamfotometrisch, na aanzuren met zoutzuur tot 0,05N en verdunning met een NaCl-bevattende ammoniumacetaatbuffer
4. Autoanalyser gemeten in alkalisch milieu na rood kleuring met murexide
5. via A.A.S., na toevoeging van lanthaanchloride (5000 ppm)

Kalium

mg/l K

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	8,8	7,5	7,6	8,9	8,8	
1B	8,9	8,0	6,8	9,1	8,9	
2A	2,0	1,8	1,5	2,3	2,2	
2B	2,0	1,8	1,5	2,3	2,2	
3A	7,0	9,5	5,9	7,1	7,0	
3B	7,0	9,5	5,3	7,1	7,0	
4A	3,6	3,3	2,7	3,7	3,6	
4B	3,8	3,4	2,6	3,7	3,6	
5A	10,5	9,5	9,1	10,3	10,0	
5B	10,6	9,8	8,3	10,3	10,0	

Methoden:

1. Vlamfotometrisch
2. Vlamfotometrisch
3. Vlamfotometrisch, na aanzuren met zoutzuur tot 0,05N.
4. Auto analyzer : monster vermengd met lithiumnitraat, verstoven en verbrand in propaanluchtmengsel
5. Vlamfotometrisch na toevoeging van lanthaanchloride (5000 ppm)  
la

Natrium

mg/l Na

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	61	46	49,4	56,0	58,0	
1B	62	47	49,0	56,0	58,0	
2A	21,3	18,5	18,4	18,4	20,4	
2B	21,1	18,5	18,7	18,2	20,4	
3A	14,4	11,5	13,0	12,9	13,6	
3B	14,4	11,5	13,3	12,9	13,6	
4A	7,0	5,5	6,3	6,7	6,7	
4B	7,0	6,0	6,6	6,7	6,7	
5A	11,1	9,5	9,6	10,4	10,8	
5B	11,2	10,0	10,3	10,4	10,8	

Methoden:

1. Vlamfotometrisch
2. Vlamfotometrisch
3. Vlamfotometrisch, na aanzuren met zoutzuur tot 0,05N en verdunning met een fosfaatoplossing
4. Autoanalyzer : monster vermengd met lithiumnitraat, verstoven en verbrand in propaanluchtmengsel
5. Vlamfotometrisch, na toevoeging van lanthaanchloride (5000 ppm)

Mangaan

mg/l Mn

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	<0,02	0,02	0,008	0,02	0,02	<0,5
1B	<0,02	0,02	0,030	0,02	0,02	<0,5
2A	<0,02	<0,01	0,011	0,01	<0,01	<0,5
2B	<0,02	<0,01	0,014	<0,01	<0,01	<0,5
3A	0,23	0,11	0,160	0,13	0,14	<0,5
3B	0,17	0,14	0,156	0,08	0,15	<0,5
4A	0,23	0,22	0,257	0,24	0,26	<0,5
4B	0,27	0,22	0,216	0,24	0,26	<0,5
5A	2,9	2,4	2,814	2,88	2,80	3,2
5B	2,9	2,4	2,839	2,88	2,80	3,4

Methoden:

1. Standard Methods (oxydatie m.b.v. amm.persulfaat in zuur milieu tot  $MnO_4'$  - daarna fotometrisch bepalen)
2. via A.A.S.
3. via A.A.S., na aanzuren met zwavelzuur tot 1,8N
4. A.A.S. via Auto Analyzer, in het monster als zodanig
5. via A.A.S. in het monster als zodanig

IJzer  
mg/l Fe

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach waterent kit
1A	0,07	0,03	0,060	<0,02	0,06	<0,05
1B	0,07	0,04	0,049	<0,02	0,07	<0,05
2A	<0,02	0,02	0,011	<0,02	0,02	<0,05
2B	<0,02	0,02	0,019	<0,02	0,02	<0,05
3A	0,17 D <sup>±</sup>	0,11	0,138	0,20	0,16	<0,05
3B	0,24 D <sup>±</sup>	0,11	0,146	0,20	0,16	<0,05
4A	0,29	0,21	0,232	0,30	0,27	0,30
4B	0,28	0,21	0,262	0,34	0,30	0,28
5A	0,11	0,06	0,082	0,09	0,10	0,05
5B	0,10	0,06	0,090	0,07	0,09	0,07

Methoden:

1. NEN 1056 - III - 7 (fotometrisch)
2. via A.A.S.
3. via A.A.S., na aanzuren met zwavelzuur tot 1,8N
4. A.A.S. via Autoanalyzer , in het monster als zodanig
5. via A.A.S., aangezuurd met HNO<sub>3</sub> (0,1 ml HNO<sub>3</sub> 65% per 100 ml water)

Chloride

mg/l Cl

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	90	86	90,5	82,6	87	98
1B	90	89	89,7	82,6	88	99
2A	37	36	42,6	37,1	40	40
2B	37	36	40,9	37,1	39	40
3A	24	24	29,1	24,9	27	29
3B	24	24	25,8	24,9	26	30
4A	11	11	13,8	11,0	16	15
4B	10	11	14,4	11,0	15	16
5A	21	21	25,5	21,3	21,5	25
5B	21	21	24,7	21,3	23	24

Methoden:

1. NEN 1056 - IV -1
2. potentiometrische titratie met zilvernitraat
3. via een coulometrische titratie
4. Autoanalyzer : het chloride-ion geeft met mercurithiocyanide mercuri-chloride, ferri-ionen geven met het vrijgekomen thiocyanide-ion een intensief gekleurd complex
5. volgens Mohr



Sulfaat  
mg/l SO<sub>4</sub>

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach water test kit
1A	53,8	57	44	53,4	49,5	47
1B	53,5	54	46	53,4	48	48
2A	15,1	24	15	15,1	15	11
2B	15,6	21	12	15,3	15	9
3A	32,7	39	29	30,1	31,5	25
3B	32,7	36	28	30,1	31	26
4A	33,7	27	32	32,8	31,5	29
4B	34,2	30	30	33,1	33	27
5A	82,9	69	78	84,2	82,5	74
5B	80,5	69	76	84,6	84	77

Methoden:

1. Waterleidingwet 1961
2. NEN 1056 - IV . 5
3. neerslag vormen door toevoeging van een barium-Tween mengsel,  
extinctie van de suspensie meten
4. Autoanalyzer : meten van de troebeling door bariumsulfaat, gesuspenseerd  
in gelatine
5. Turbidimetrisch volgens Butters and Chenery: meten van de troebeling  
na toevoeging van salpeterzuur, azijnzuur, fosforzuur, bariumchloride  
en acaciagum

Berekend Totaal-N (Kjeldahl-N + NO<sub>3</sub>-N + NO<sub>2</sub>-N)  
mg/l N

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	4,04	4,02	4,235		3,85	
1B	4,25	4,12			3,87	
2A	0,85	1,3	1,21		0,84	
2B	0,75	1,3			0,84	
3A	1,9	1,9	2,32		1,66	
3B	1,9	1,9			1,66	
4A	0,28	0,9	0,32		0,22	
4B	0,24	0,9			0,28	
5A	2,3	2,0	2,22		2,19	
5B	2,3	2,1			2,24	

Nitriet

mg/l N

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	0,14	0,02	0,125	0,13	0,12	0,05
1B	0,15	0,02	h.b.	0,14	0,12	0,05
2A	<0,01	<0,01	0,006	0,01	0,01	<0,005
2B	<0,01	<0,01	0,006	0,01	0,01	<0,005
3A	<0,01	<0,01	0,003	0,01	0,01	<0,005
3B	<0,01	<0,01	h.b.	0,01	0,01	<0,005
4A	<0,01	<0,01	0,001	0,01	0,01	<0,005
4B	<0,01	<0,01	0,000	0,01	0,01	<0,005
5A	<0,01	<0,01	0,002	0,01	0,01	<0,005
5B	<0,01	<0,01	0,001	0,01	0,01	<0,005

Methoden:

1. NEN 1056 - IV - 2
2. NEN 1056 - IV - 2
3. kleuring via alfa-naftylamine, sulfanilzuur, natriumchloride en citroenzuur
4. auto analyzer: kleuring via sulfanilamide en N-1-naphtylethyleen-diaminedichloride
5. volgens Shinn: kleuring via sulfanilamide, ammoniumsulfamaat, N-(1-naphtyl)-ethyleendiaminedihydrochloride

Nitraat  
mg/l N

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	2,0	1,6	2,14	2,1	2,00	0,9
1B	2,1	1,7	2,37	2,05	2,00	0,9
2A	0,2	0,2	0,58	0,25	0,22	0,1
2B	0,2	0,2	0,65	0,25	0,22	0,1
3A	0,1	0,1	0,56	0,02	0,06	0,03
3B	0,1	0,1	0,42	0,02	0,06	0,03
4A	<0,1	<0,1	0,03	0,02	0,02	0,04
4B	<0,1	<0,1	0,06	0,02	0,02	0,04
5A	0,6	0,4	0,91	0,6	0,66	0,20
5B	0,6	0,5	0,80	0,6	0,66	0,19

Methoden:

1. NEN 3235 - 6.4
2. Vom Wasser 22 247 (1955)
3. reductie van nitraat en nitriet tot ammonium vlgs. Devarda, kleuring van ammonium via indofenol ( $\text{NO}_3\text{-N} = \text{gevonden N-gehalte minus amm.-N en nitriet-N}$ )
4. auto analyzer: reductie van nitraat → nitriet door alkalische opl. van hydrazinesulfaat met koper(2)-ion als katalysator. Nitraat vormt met sulfanilamide in zuur milieu diazoniumcomplex, wat met N-1-naphtylethyleendiaminedichloride een rood gekleurd complex geeft. Verminderd met nitriet-N wordt nitraat-N verkregen.
5. NEN 3235 - 6.4

Kjeldahl-N ( $\text{NH}_4\text{-N}$  + organisch N)  
mg/l N

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nij- megen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	1,9	2,4	1,70		1,73	
1B	2,0	2,4	1,79		1,75	
2A	0,65	1,1	0,62		0,61	
2B	0,55	1,1	0,53		0,61	
3A	1,8	1,8	1,76		1,60	
3B	1,8	1,8	1,90		1,60	
4A	0,28	0,9	0,34		0,20	
4B	0,24	0,9	0,20		0,26	
5A	1,7	1,6	1,29		1,53	
5B	1,7	1,6	1,43		1,58	

Methoden:

1. NEN 3235 - 6.5 (in plaats van titratie kolorimetrische bepaling vlg. chloorfenolaatmethode)
2. NEN 3235 - 6.5
3. NEN 3235 - 6.5
4. niet bepaald
5. NEN 3235 - 6.5; indampen en destructie, daarna kleuring met Nessler's reagens volgens 6.1.1

Ammonium

mg/l N

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5 <sup>1)</sup>	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	0,80	0,74	0,99	0,81	0,93	0,78
1B	0,80	0,74	0,92	0,84	0,93	0,86
2A	0,02	0,04	0,05	0,04	0,15	0,06
2B	0,03	0,04	0,05	0,04	0,10	0,08
3A	0,80	0,86	0,92	0,82	0,98	1,01
3B	0,90	0,86	0,93	0,84	0,98	1,01
4A	0,02	0,02	0,04	0,04	0,07	0,08
4B	0,02	0,04	0,04	0,04	0,07	0,08
5A	0,75	0,78	0,78	0,76	0,87	0,93
5B	0,80	0,78	0,81	0,76	0,87	0,93

Methoden:

1. m.b.v. destillatie, daarna kolorimetrische bepaling vlgs. chloor-fenolaat methode
2. ontwerp NEN 3130  $\text{NH}_4^+$
3. kleuring via indofenol bij pH 12, nitroprusside als katalysator
4. autoanalyser: kleuring via natriumfenolaat en natriumhypochloriet
5. NEN 3235 6.1.1 - m.b.v. destillatie, daarna kleuring met Nessler's reagen

Opmerking

- 1) Zie opmerking onder III

P-totaal  
mg/l P

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	1,0	1,3	1,02		0,93	
1B	1,0	1,3	1,01		0,95	
2A	0,02	0,01	0,01		0,01	
2B	0,01	0,01	0,02		0,01	
3A	0,21	0,20	0,20		0,20	
3B	0,22	0,23	0,22		0,20	
4A	0,01	0,01	0,01		0,01	
4B	0,01	0,01	0,01		0,01	
5A	0,02	0,03	0,01		0,02	
5B	0,02	0,03	0,01		0,03	

Methoden:

1. NEN 3235 - 8.2 (hydrolyse uitgevoerd in autoclaaf)
2. Standard Methods 13<sup>e</sup> editie 1971 blz. 526
3. NEN 3235 - 8.2 (6,2 en 7,1)
4. niet bepaald
5. destructie vlg. I.B.P. Handbook no.8 (Golterman) 5.7.1,  
meting NEN 3235 - 8.2

Orthofosfaat

mg/l P

gefiltreerd water						
code	1	2	3	4	5	6
	W.M. Gelderland	W.M. M. Neder- land	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N. K.U. Nijme- gen	R.I.N.	Hach watertest kit
1A	0,98	1,0	1,00	1,17	0,84	
1B	1,00	0,9	1,01	1,24	0,85	
2A	<0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	
2B	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	
3A	0,19	0,20	0,13	0,65	0,17	
3B	0,19	0,20	0,17	0,62	0,17	
4A	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	
4B	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	
5A	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	
5B	<0,01	0,01	0,03	<0,01	<0,01	

Methoden:

1. NEN 3235 - 8.2
2. NEN 1056 IV.7
3. NEN 3235 - 8.2 (6.1 en 7.1)
4. Autoanalyser: kleuring via ammoniummolybdaat, antimoon, kaliumnatriumtartraat, ascorbinezuur.
5. NEN 3235 - 8.2



C.O.D.

mg/l 0

ongefiltreerd water				
code	1	2	3	5
	W.M. Gelderland	W.M. M. Nederland	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N.
1A	28	28	35	26
1B	27	33	42	27
2A	19	24	28	20
2B	19	23	31	24
3A	32	33	34	32
3B	33	29	33	37
4A	5	5	25	11
4B	5	8	33	9
5A	24	19	27	26
5B	24	21	39	28

Methoden:

zie gefiltreerd water

P-totaal

mg/l P

ongefiltreerd water				
code	1	2	3	5
	W.M. Gelderland	W.M. M. Nederland	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N.
1A	1,1	1,3	1,01	0,92
1B	1,0	1,3	1,01	0,93
2A	0,02	0,01	0,02	0,02
2B	0,02	0,01	0,01	0,00
3A	0,24	0,23	0,23	0,20
3B	-	0,25	0,25	0,19
4A	0,01	0,02	0,01	0,00
4B	0,02	0,03	0,01	0,00
5A	0,07	0,08	0,07	0,034
5B	0,08	0,09	0,07	0,034

Methoden:

zie gefiltreerd water

Kjeldahl N ( $\text{NH}_4\text{-N}$  + organisch N)  
mg/l N

ongefiltreerd water				
code	1	2	3	5
	W.M. Gelderland	W.M. M. Nederland	Mariëndaal Oosterbeek	R.I.N.
1A	1,9	2,8	1,82	mislukt
1B	2,0	1,9	1,88	"
2A	0,65	0,6	0,59	0,64
2B	0,65	0,9	0,59	0,63
3A	1,9	2,0	1,79	1,80
3B	2,0	2,2	2,02	1,85
4A	0,29	0,3	0,42	0,31
4B	0,31	0,6	0,25	0,39
5A	1,9	1,9	1,40	2,28
5B	2,0	2,2	1,82	2,33

Methoden:

zie gefiltreerd water



bijlage 2b: toegevoegde standaardoplossingen. (mg /l)

	1	2	3	4	5	6	7
$\text{NH}_4^+$	0,27	0,54	1,08	1,62	2,16	2,70	
$\text{NO}_3^-$ (N)	0,28	0,56	1,12	1,68	2,24	2,80	
$\text{Ca}^{2+}$	8,02	16,04	32,08	48,12	64,16	80,20	96,24
COD (O)	16,0	32,0	64,0	96,0	128,0	160,0	
$\text{K}^+$	1,95	3,91	7,82	11,73	15,64	19,55	
$\text{Na}^+$	2,30	4,60	9,20	13,80	18,40	23,0	
$\text{PO}_4^{3-}$ (P)	0,031	0,062	0,124	0,186	0,248	0,310	
$\text{Mg}^{2+}$	2,43	4,86	7,29	9,72	12,15		
$\text{SO}_4^{2-}$	19,22	38,44	76,88	115,32	153,76	192,200	
$\text{NO}_2^-$ (N)	0,07	0,14	0,28	0,42	0,56	0,70	
$\text{Cl}^-$	3,55	7,10	14,20	21,30	28,40	35,50	
$\text{Fe}^{2+}$	0,279	0,559	0,838	1,18	1,397		
$\text{Mn}^{2+}$	0,109	0,219	0,329	0,439	0,549		

Ionenbalans van de verrijkte en gefiltreerde watermonsters.

Onderzoek-nr		Z123247	Z123248	Z123249	Z123250	Z123251
Merk-nr		Z123242	Z123243	Z123244	Z123245	Z123246
		+ toe-voeging	+ toe-voeging	+ toe-voeging	+ toe-voeging	+ toe-voeging
<b>Analyses gehalten in</b>						
pH	- log (H <sup>+</sup> )	7,8	8,0	7,6	4,0	4,6
E.C.	mmhos/cm, 25°C	0,76	0,53	0,46	0,31	0,41
Kationen	me Ca/l	4,15	3,60	2,88	1,15	1,92
	me Fe/l	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	me K/l	0,22	0,08	0,17	0,10	0,25
	me Mg/l	0,80	0,60	0,56	0,32	0,47
	me Mn/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10
	me Na/l	2,12	0,94	0,69	0,45	0,60
	me NH <sub>4</sub> -N/l	<u>0,26</u>	<u>0,21</u>	<u>0,26</u>	<u>0,20</u>	<u>0,26</u>
	SOM	7,61	5,49	4,62	2,28	3,65
Anionen	me Cl/l	2,67	1,49	1,17	0,82	1,07
	me HCO <sub>3</sub> /l	2,75	2,60	1,79	0,00	0,04
	me NO <sub>3</sub> -N/l	0,34	0,22	0,21	0,21	0,25
	me NO <sub>2</sub> -N/l	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
	me PO <sub>4</sub> -/l	0,09	0,01	0,03	0,01	0,01
	me SO <sub>4</sub> /l	<u>1,60</u>	<u>1,17</u>	<u>1,39</u>	<u>1,58</u>	<u>2,39</u>
	SOM	7,46	5,50	4,60	2,62	3,77