

A
2
S
74

251

Stamboek nr. 7857

Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt onder Glas, Naaldwijk

De monsterfout en de analysefout
van het chemisch grondonderzoek

door :

ing. C. Sonneveld

No. 727/3/1976

Naaldwijk, maart 1976

2237153

I n h o u d

Inleiding

Statistische verwerking

Resultaten

De nauwkeurigheid van het grondonderzoek

Conclusies

Voortzetting van het onderzoek

Literatuur

Bijlagen

INLEIDING

In de jaren 1963 en 1965 werden vrij regelmatig controle monsters gestoken bij het routine chemisch grondonderzoek. De werkwijze was als volgt. Uit de monsters die op een bepaalde dag door de monsternemers werden binnengebracht werden willekeurig enkele adressen gelicht. Op deze bedrijven werd het reeds bemonsterde perceel opnieuw bemonsterd.

In 1966 werden de resultaten van ongeveer 400 objecten, verzameld in de jaren 1963-1965, samengevat ¹⁾. In de eerste jaren na 1965 zijn van tijd tot tijd eveneens nog controle monsters gestoken, hoewel wat minder regelmatig als in het begin. In totaal waren gegevens van 350 objecten beschikbaar. De resultaten zijn verwerkt en worden in dit verslag samengevat.

STATISTISCHE VERWERKING

Per object waren vier cijfers bekend. Te weten de duplo analysecijfers van het laboratorium van twee monsters. De resultaten werden op basis van het gemiddelde per object in niveau-klassen ingedeeld. Per niveau-klasse werd het gemiddelde en de spreiding tussen duplo-bepalingen en duplo-monsters berekend. De monsters werden onderverdeeld in 10 niveau-klassen.

De indeling vond steeds per bepaling plaats. Indien de spreidingen waren berekend en in een niveau-klasse een verschil tussen duplo-uitkomsten werd gevonden groter dan 3σ (overschrijdingskans 0,003) dan werd deze waarneming uit het materiaal verwijderd en werd opnieuw de spreiding in de betreffende klasse berekend.

In navolging van voorgaande verslaggeving ¹⁾ wordt de onderstaande nomenclatuur gebruikt.

x	-	een enkelvoudige analyse uitkomst
x_a	-	het gemiddelde van twee bepalingen in hetzelfde monster
x_m	-	het gemiddelde van de uitkomsten (x_a) van twee duplo monsters
d_a	-	het verschil tussen duplo uitkomsten in hetzelfde monster
d_m	-	het verschil tussen de gemiddelde duplo uitkomsten van twee duplo monsters
s_t	-	de totale spreiding van de uitkomsten
s_a	-	de spreiding veroorzaakt door onderzoek op het laboratorium (analysefout)

s_m	-	de spreiding veroorzaakt door de monsternamen (monsterfout)
vc_t	-	de variatie-coëfficiënt van de totale fout
vc_a	-	de variatie-coëfficiënt van de analysefout
vc_m	-	de variatiecoëfficiënt van de monsterfout
n	-	het aantal waarnemingen
n_t	-	het aantal waarnemingen verwijderd voor berekening van de totale fout
n_a	-	het aantal waarnemingen verwijderd voor berekening van de analysefout
M	-	het gemiddelde van een verzameling waarnemingen

De berekeningen werden als volgt uitgevoerd :

$$\text{Totale fout} : s_t = \sqrt{\frac{\sum d_m^2}{2n}}$$

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

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

Voor nadere toelichting op de verwerking wordt verwezen naar het vorige verslag ¹⁾.

RESULTATEN

In bijlage 1 zijn de resultaten van de berekening van de totale fout, analysefout en monsterfout opgenomen.

Totale spreiding. In tabel 1 zijn de regressievergelijkingen opgenomen voor het verband tussen het gemiddelde en de totale spreiding per niveau-klasse.

Bepaling	Regressie vergelijking	Correlatie coëfficiënt
Keukenzout	$y = 0,129 x + 0,63$	0,949
Gloeirest	$y = 0,066 x + 0,014$	0,902
Stikstof	$y = 0,170 x + 0,38$	0,983
Rosfor	$y = 0,150 x + 0,05$	0,900
Kali	$y = 0,233 x - 1,52$	0,981

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

Zoals blijkt, wordt een goede correlatie gevonden tussen niveau en spreiding. In vergelijking met voorgaande resultaten ¹⁾ zijn vergelijkbare resultaten gevonden. Het negatieve intercept bij de kalibepaling doet wat merkwaardig aan, maar is ook vorige maal gevonden.

Analysefout. In tabel 2 zijn de regressievergelijkingen gevonden voor het verband tussen het gehalte en de analysefout per niveau klasse.

Bepaling	Regressievergelijking	Correlatie coëfficiënt
Keukenzout	$y = 0,037 x + 0,99$	0,867
Gloeirest	$y = 0,060 x - 0,006$	0,970
Stikstof	$y = 0,038 x + 0,32$	0,990
Fosfor	$y = 0,047 x + 0,17$	0,880
Kali	$y = 0,050 x - 0,05$	0,951

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

De analysefout is kleiner dan de totale fout, zoals begrijpelijk is. Het niveau is vergelijkbaar met eerder gevonden uitkomsten, In de figuren 1a t/m 1e zijn de spreidingsdiagrammen opgenomen voor de totale fout en de analysefout.

Monsterfout. In tabel 3 zijn de regressievergelijkingen weergegeven voor het verband tussen het gehalte en de monsterfout per niveau klasse.

Bepaling	Regressievergelijking	Correlatie coëfficiënt
Keukenzout	$y = 0,127 x + 0,40$	0,947
Gloeirest	$y = 0,053 x + 0,017$	0,819
Stikstof	$y = 0,169 x + 0,32$	0,981
Fosfor	$y = 0,148 x + 0,00$	0,898
Kali	$y = 0,230 x - 1,55$	0,982

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

DE NAUWKEURIGHEID VAN HET GRONDONDERZOEK

Voor berekening van de nauwkeurigheid van het grondonderzoek aan de hand van de in dit verslag opgenomen gegevens wordt verwezen naar het voorgaande verslag ¹⁾. In tabel 4 is een onderzoek gegeven van de totale spreiding in procenten bij de meestvoorkomende waarde van een bepaling. Zie voor

het vaststellen van de meestvoorkomende waarde het voorgaande verslag¹⁾. Tevens is in deze tabel de verhouding tussen de monsterfout en de analysefout opgenomen. Dus de verhouding s_m en $s_a/\sqrt{2}$ bij reeds genoemde waarde.

Bepaling	v	vc_t bij v in %	Verhouding $s_m : s_a/\sqrt{2}$
Keukenzout	30	15,0	2,8
Gloeirest	0,30	11,3	3,9
Stikstof	8	21,8	3,8
Fosfor	4	16,3	2,3
Kali	15	13,2	3,8

Tabel 4. De totale spreiding in procenten bij de meest voorkomende waarden (v) van enkele bepalingen. Tevens is de verhouding monsterfout : analysefout bij deze waarde weergegeven.

Zoals blijkt uit tabel 4, ligt de totale fout bij de waterfiltraat-bepalingen ongeveer tussen 10 en 20%. De bijdrage van de monsterfout is globaal 3 à 4 maal zo groot als van de analysefout.

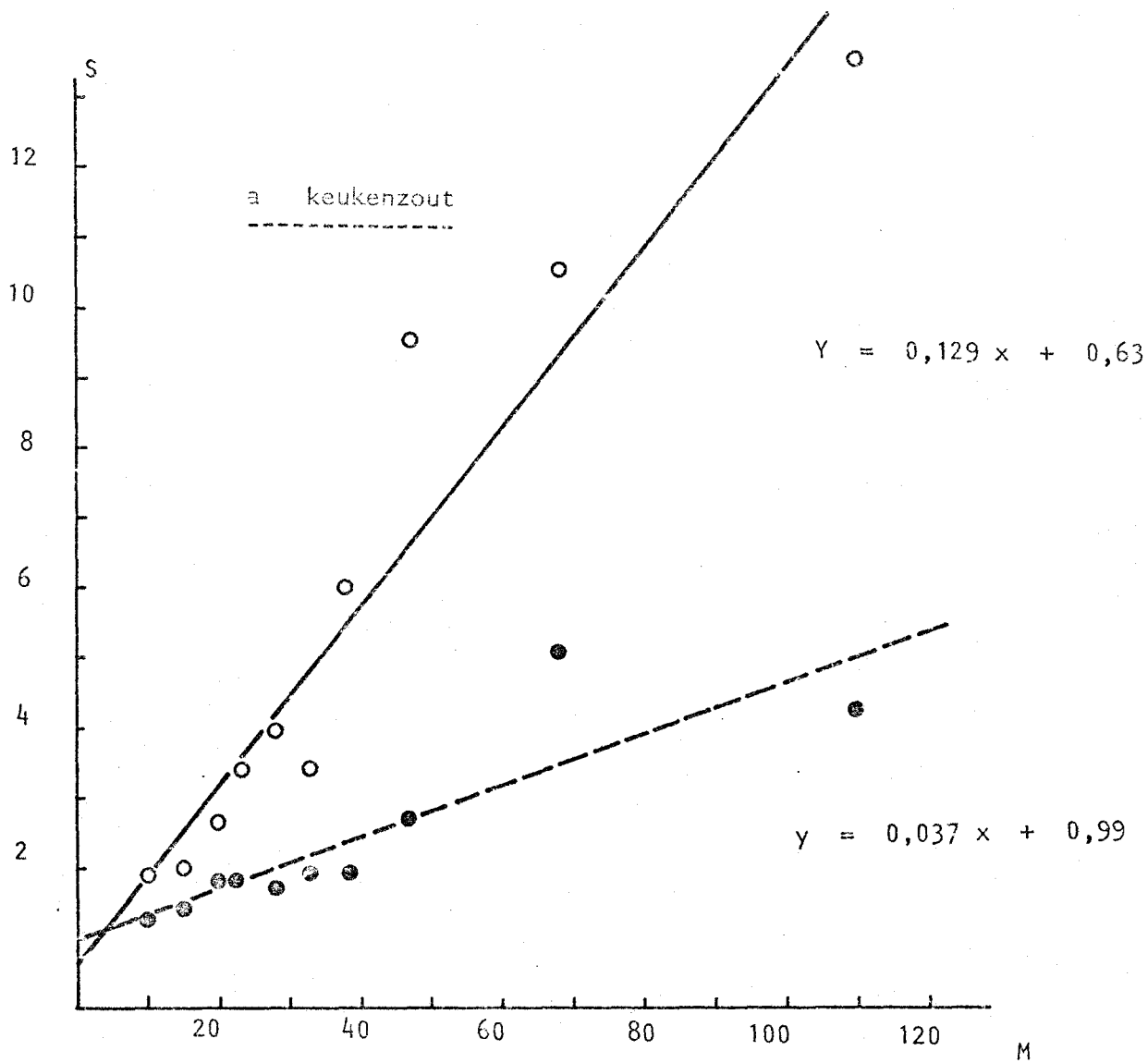
CONCLUSIES

De totale fout bij chemisch grondonderzoek met behulp van het 1 : 5 gewichtsextract hangt nauw samen met het niveau van het gehalte. Voor veel waarden ligt de fout tussen 10 en 20%. De bijdrage van de monsterfout aan de totale fout is doorgaans 3 tot 4 maal zo groot als de bijdrage van de analysefout.

VOORTZETTING VAN HET ONDERZOEK

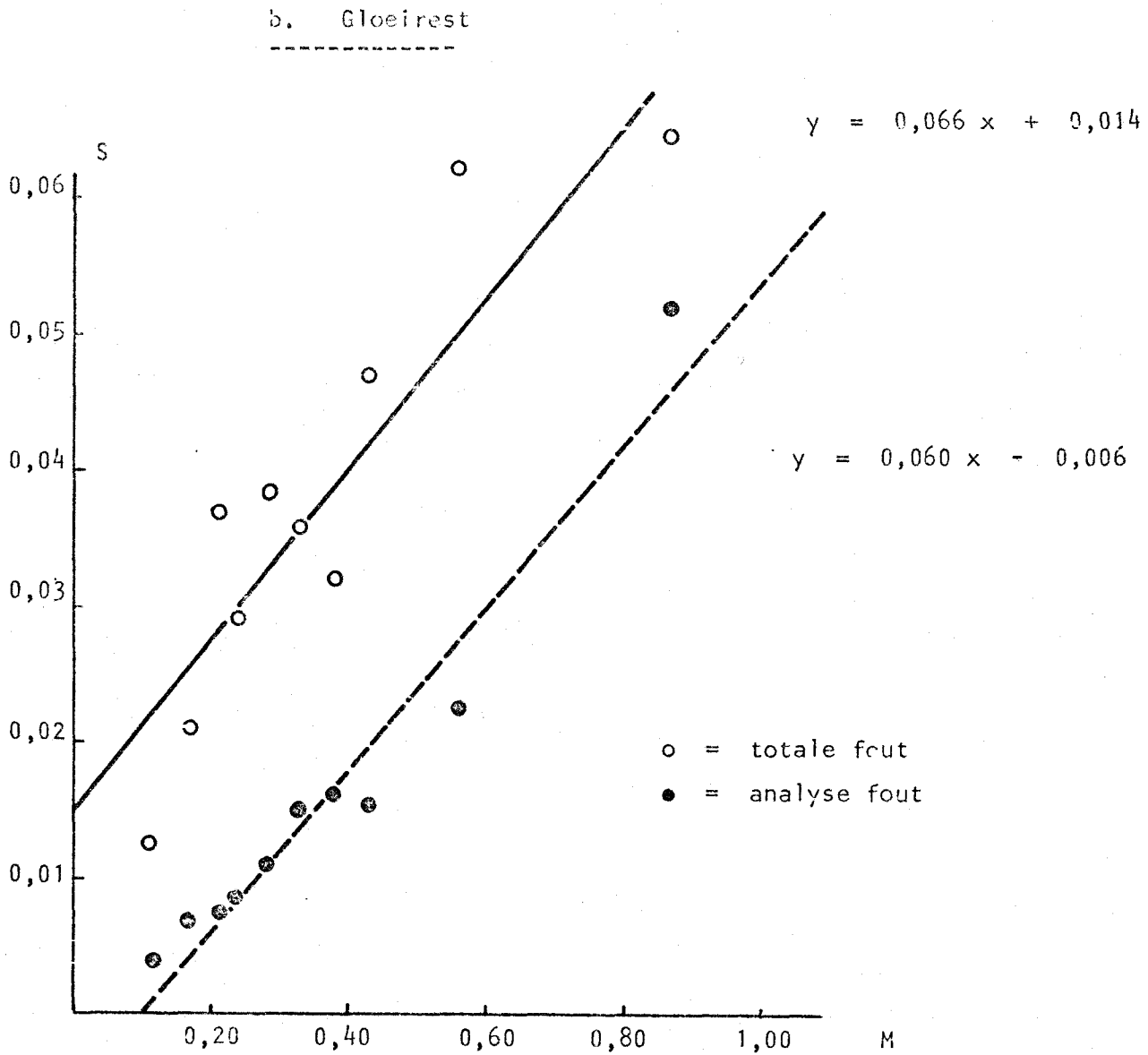
Sinds de analyseresultaten in dit verslag samengevat werden verzameld, is de extractiemethode bij de waterfiltratie gewijzigd. Inplaats van het 1 : 5 gewichtsextract wordt nu het 1 : 2 volume-extract toegepast. Uiteraard kan deze wijziging van invloed zijn op de nauwkeurigheid van het grondonderzoek. Daarom is in 1975 opnieuw begonnen met het steken van controle-monsters. Indien voldoende cijfermateriaal voorhanden is, zal opnieuw de nauwkeurigheid van het grondonderzoek, met behulp van de gewijzigde extractiemethode, worden berekend.

FIGUUR 1. Het verband tussen gehalte en spreiding per niveau-klasse



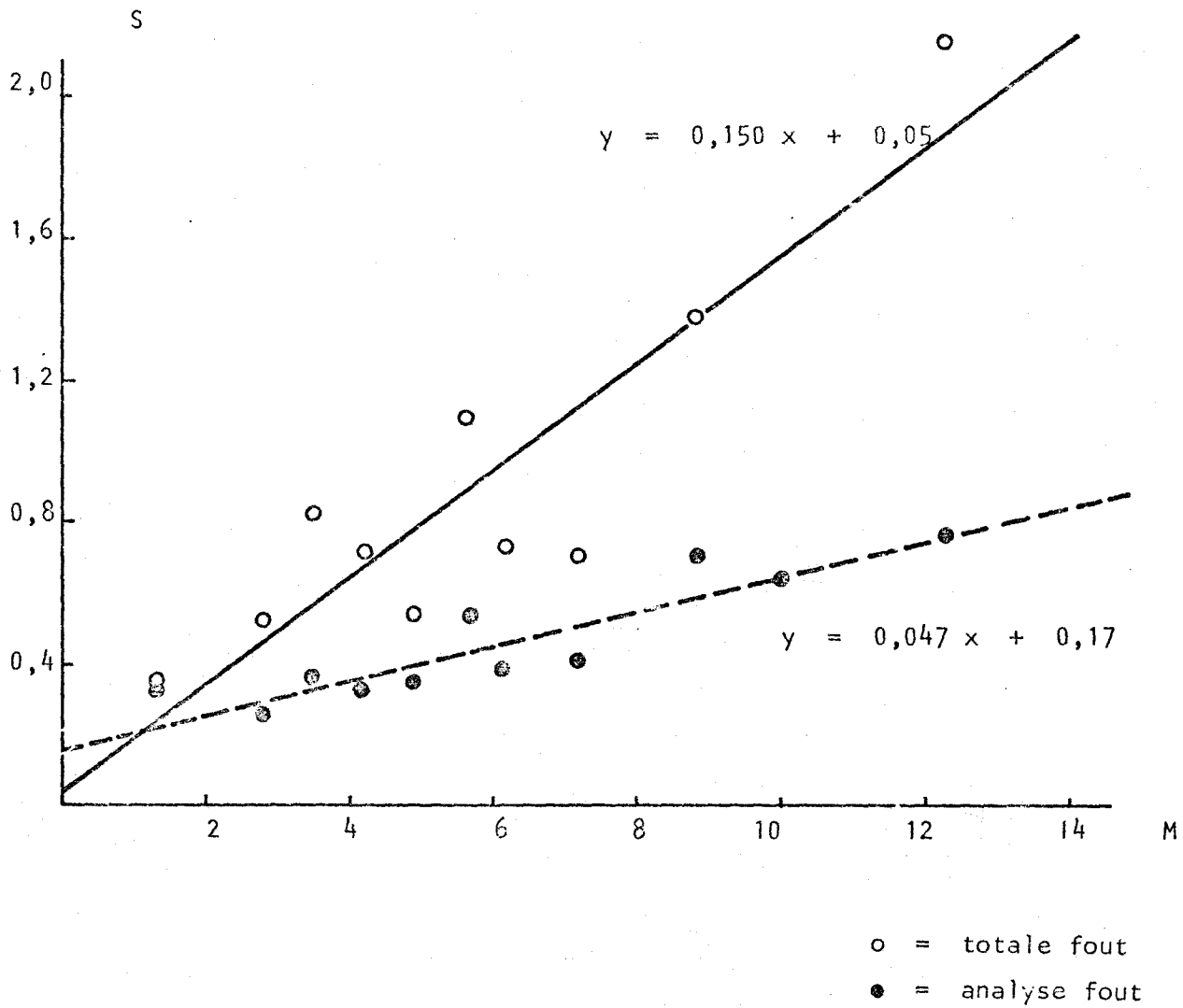
o = totale fout
 ● = analyse fout

FIGUUR 1. Het verband tussen gehalte en spreiding per niveau-klasse



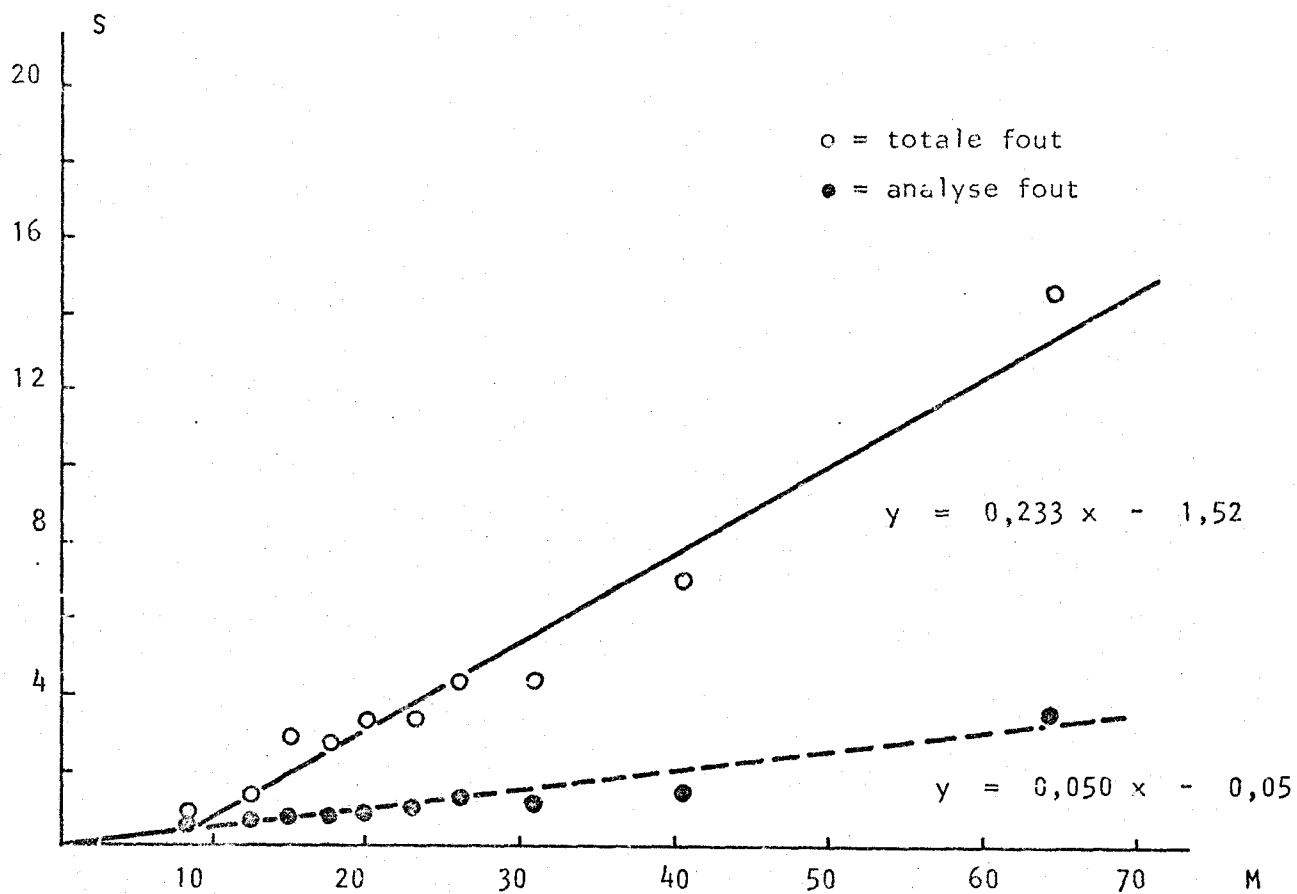
FIGUUR 1. Het verband tussen gehalte en spreiding
per niveau-klasse

d. Fosfaat



FIGUUR 1. Het verband tussen gehalte en spreiding per niveau-klasse

e. Kali



LITERATUUR

- SONNEVELD, C. : De monsterfout en de analysefout van het chemisch
grondonderzoek.
Intern verslag Proefstation Naaldwijk (1966).

R E S U L T A T E N

KEUKENZOUT						
M	n	n _t	n _a	s _t	s _a	s _m
10,2	31	0	0	1,93	1,31	1,693
15,3	29	1	0	1,95	1,47	1,650
19,5	32	1	0	2,65	1,84	2,309
23,2	32	0	0	3,36	1,85	3,095
28,2	40	0	2	3,95	1,77	3,746
32,9	23	1	0	3,40	1,97	3,102
37,5	49	0	1	6,05	1,95	5,891
47,3	55	0	0	9,63	2,71	9,437
67,5	33	0	0	10,46	5,13	9,811
110,0	18	0	0	13,47	4,29	13,124

GLOEIREST

M	n	n _t	n _a	s _t	s _a	s _m
0,11	18	0	1	0,0125	0,0040	0,0122
0,17	52	1	1	0,0211	0,0069	0,0205
0,21	44	0	0	0,0370	0,0074	0,0366
0,24	23	0	0	0,0290	0,0085	0,0284
0,28	53	1	0	0,0385	0,0109	0,0377
0,33	43	0	1	0,0357	0,0150	0,0341
0,38	24	0	0	0,0321	0,0162	0,0300
0,43	33	0	1	0,469	0,0153	0,0456
0,56	36	0	1	0,0622	0,0224	0,0601
0,87	17	0	0	0,0546	0,0521	0,0531

R E S U L T A T E N

STIKSTOF						
M	n	n _t	n _a	s _t	s _a	s _m
2,1	24	0	0	0,441	0,445	0,309
3,7	25	0	1	0,853	0,386	0,808
4,9	30	0	1	1,059	0,533	0,990
6,4	41	0	0	1,832	0,552	1,790
7,8	31	0	0	2,216	0,598	2,175
9,3	33	0	1	1,856	0,722	1,784
11,7	44	1	0	2,490	0,675	2,444
14,2	33	0	1	2,860	0,921	2,785
18,8	52	1	0	3,129	1,062	3,038
33,0	30	0	1	6,069	1,567	5,967

FOS FAAT						
M	n	n _t	n _a	s _t	s _a	s _m
1,3	20	0	0	0,353	0,342	0,257
2,8	19	1	0	0,521	0,246	0,491
3,5	34	0	1	0,817	0,357	0,777
4,2	37	1	1	0,720	0,315	0,685
4,9	44	1	1	0,543	0,339	0,487
5,6	28	0	1	1,103	0,532	1,037
6,2	41	2	0	0,726	0,386	0,673
7,1	46	0	1	0,703	0,413	0,639
8,8	44	0	2	1,381	0,695	1,291
12,3	31	1	0	2,148	0,762	2,079

R E S U L T A T E N

KALI						
M	n	n _t	n _a	s _t	s _a	s _m
8,4	36	1	1	0,974	0,537	0,897
12,6	41	1	0	1,670	0,756	1,582
14,9	29	1	0	2,792	0,852	2,726
17,3	42	1	0	2,674	0,824	2,610
19,8	36	0	0	3,143	0,908	3,077
22,9	38	0	0	3,344	1,024	3,265
26,4	31	1	0	4,311	1,257	4,218
30,8	34	0	1	4,380	1,201	4,297
40,5	29	0	0	6,964	1,431	6,890
64,4	27	0	2	14,579	3,584	14,357