



# Ringtest nutriënten in meststoffen

WFSRPT\_MS01

Versie 2

B. van de Kooij, M. de Nijs



**WAGENINGEN**  
UNIVERSITY & RESEARCH



# Ringtest nutriënten in meststoffen

WFSRPT\_MS01

B. van de Kooi, M. de Nijs

Dit onderzoek is uitgevoerd door Wageningen Food Safety Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research en gesubsidieerd door het ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, in het kader van het Beleidsondersteunend onderzoekthema Duurzame voedselvoorziening & -productieketens & Natuur (projectnummer BO-43-120.01-014).

Wageningen, februari 2024

---

WFSR-rapport 2024.002  
(versie 2)

---

Van de Kooi, B., M. De Nijs, 2024. *Ringtest nutriënten in dierlijke mest; WFSRPT\_MS01*. Wageningen, Wageningen Food Safety Research, WFSR-rapport 2024.002. 28 blz.; 6 fig.; 5 tab.; 6 ref.

Projectnummer: 1237433601 (BO-43-120.01-014)

Projecttitel: Ringtest 2023 meststoffen

Projectleider: B. van de Kooi

Goedgekeurd door: A.M. Pustjens (teamleider Authenticiteit & Nutriënten)

Wijzigingen ten opzichte van de voorgaande versie:

- In de eerste versie stond "De Raad voor Accreditatie (RvA) is hiervan op de hoogte gebracht en akkoord gegaan voorafgaand aan de organisatie." dit was deels onterecht en daarom is de tekst gewijzigd naar: "De Raad voor Accreditatie (RvA) is hiervan op de hoogte gebracht voorafgaand aan de organisatie".
- In de hoofdstuk 2.4 aanwezige tekst: "De verkregen destruataten zijn conform NEN 7434 en NEN 7435:1998 onder accreditatie (L014 TESTEN) geanalyseerd voor de bepaling van het totaal stikstof en totaal fosforgehalte. Het totaal fosforgehalte is vervolgens door middel van de in NEN7435:1998 beschreven wijze uitgedrukt op oxidebasis, namelijk fosforpentoxide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)."

Naar aanleiding hiervan is bovenstaande zin gewijzigd naar:

"De verkregen destruataten zijn conform NEN 7434 onder accreditatie (L014 TESTEN) geanalyseerd voor de bepaling van het totaal stikstof. Het totaal fosforgehalte is bepaald conform NEN7435:1998 en vervolgens door middel van de in NEN7435:1998 beschreven wijze uitgedrukt op oxidebasis, namelijk fosforpentoxide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)."

De daaruit volgende wijzigingen zijn toegepast in de tabellen in bijlage 3. Tevens zijn in deze tabellen redactionele wijzigingen gedaan.

Dit rapport is gratis te downloaden op <https://doi.org/10.18174/649574> of op <http://www.wur.nl/food-safety-research> (onder WFSR publicaties).

© 2024 Wageningen Food Safety Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research. Hierna te noemen WFSR.

Het is de opdrachtgever toegestaan dit rapport integraal openbaar te maken en ter inzage te geven aan derden. Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van het WFSR is het niet toegestaan:

- dit door WFSR uitgebrachte rapport gedeeltelijk te publiceren of op andere wijze gedeeltelijk openbaar te maken;*
- dit door WFSR uitgebrachte rapport, c.q. de naam van het rapport of WFSR, geheel of gedeeltelijk te doen gebruiken ten behoeve van het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin;*
- de naam van WFSR te gebruiken in andere zin dan als auteur van dit rapport.*

Postbus 230, 6700 AE Wageningen, T 0317 48 02 56, E [info.wfsr@wur.nl](mailto:info.wfsr@wur.nl), [www.wur.nl/food-safety-research](http://www.wur.nl/food-safety-research). WFSR is onderdeel van Wageningen University & Research.

WFSR aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

WFSR-rapport 2024.002 (versie 2)

Verzendlijst:

- 5 deelnemende laboratoria
- Dhr. K. Dallinga, Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit
- Mw. Sandra Robat, Raad voor Accreditatie

---

# Inhoud

<b>Samenvatting</b>	<b>7</b>		
<b>1</b>	<b>Introductie</b>	<b>9</b>	
<b>2</b>	<b>Materialen en methoden</b>	<b>10</b>	
	2.1	Monstervoorbereiding	10
	2.2	Identificatie van de monsters	10
	2.3	Deelnemers	10
	2.4	Homogeniteitsstudie	10
	2.5	Monstertransport en instructies	11
	2.6	Stabiliteit	11
<b>3</b>	<b>Statistische evaluatie</b>	<b>12</b>	
	3.1	Berekening van de consensuswaarde ( $X$ )	12
	3.2	Berekening van de onzekerheid van de consensuswaarde ( $u$ )	12
	3.3	Berekening van de standaarddeviatie van de ringtest ( $\sigma_p$ )	13
	3.4	Berekening van de prestaties met betrekking tot de accuraatheid	13
<b>4</b>	<b>Resultaten en discussie</b>	<b>14</b>	
	4.1	Analysemethoden	14
	4.2	Evaluatie van de prestaties	14
<b>5</b>	<b>Conclusies</b>	<b>17</b>	
<b>Literatuur</b>		<b>18</b>	
<b>Bijlage 1</b>	<b>Identificatie van de monsters</b>	<b>19</b>	
<b>Bijlage 2</b>	<b>Uitnodigingsbrief</b>	<b>20</b>	
<b>Bijlage 3</b>	<b>Statistische analyse homogeniteit van de testmaterialen</b>	<b>22</b>	
<b>Bijlage 4</b>	<b>Instructiebrief</b>	<b>24</b>	
<b>Bijlage 5</b>	<b>Overzicht van de gebruikte methoden</b>	<b>25</b>	

---

---

# Samenvatting

In november 2023 heeft Wageningen Food Safety Research (WFSR), onderdeel van Wageningen University & Research, de hier beschreven ringtest, "Ringtest nutriënten in meststoffen" (WSRPT-MS01) uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit. Deze ringtest is uitgevoerd volgens de ISO/IEC 17043:2023 norm, voor de organisatie van interlaboratoriumonderzoeken, maar valt niet onder de accreditatie omdat de matrix vaste dierlijke mest buiten de huidige scope valt.

Voor deze ringtest zijn twee batches vaste dierlijke mest verzameld, gemengd en uitgevuld in potten met minimaal 500 g. De homogeniteit van elk van de twee monsters is bepaald voor zowel totaal stikstof als totaal fosfor. Vervolgens heeft elk deelnemend laboratorium twee monsterpotten ontvangen, namelijk één monster dikke fractie rundveedrijfmest en één monster dikke fractie varkensdrijfmest. Aan de deelnemende laboratoria is gevraagd om in beide monsters de gehalten totaal stikstof en totaal fosfor te bepalen met de eigen methode(s).

Er zijn vijf laboratoria die zich hebben geregistreerd voor deze ringtest. De resultaten van WFSR uit de homogeniteitsstudie zijn in de berekening als deelnemend laboratorium voor de berekening van de z'-scores meegenomen. Alle laboratoria hebben voor de sluitingsdatum hun resultaten ingediend.

Voor elk deelnemend laboratorium zijn vier z'-scores berekend. Vier van de 5 deelnemende laboratoria lieten een optimale prestatie zien, namelijk 4 van de 4 z'-scores als voldoende. Eén van de deelnemende laboratoria had drie z'-scores als voldoende één z'-score als twijfelachtige.





---

# 1 Introductie

Volgens Uitvoeringsregeling Meststoffenwet<sup>1</sup> moeten alle laboratoria die mest onderzoeken ook geaccrediteerd zijn volgens de laatste versie van de NEN-EN-ISO/IEC 17025 norm [1]. Een belangrijke tool voor laboratoria om de betrouwbaarheid van hun analysemethoden aan te tonen en één van de verplichtingen in de genoemde norm is deelname aan studies voor interlaboratoriumvergelijkingen. Omdat voor verse vaste dierlijke mest geen ringtesten voorhanden zijn is het hier beschreven onderzoek uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van Landbouw, Natuur en voedselkwaliteit. In dit rapport worden de resultaten beschreven van de totaal stikstof en totaal fosfor (uitgedrukt als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in verse vaste dierlijke mest, mestcode 13 en 43.

Het doel van deze ringtest is om laboratoria de mogelijkheid te geven om middels een interlaboratoriumvergelijking hun bekwaamheid te evalueren en te demonstreren met betrekking tot de bepaling van totaal stikstofgehalte en totaal fosforgehalte in verse dierlijke mest. Deze ringtest is georganiseerd door WFSR volgens de ISO 17043 [2] norm maar niet onder de accreditatie omdat verse vaste dierlijke mest niet in de huidige scope (R013) is opgenomen. De Raad voor Accreditatie (RvA) is hiervan op de hoogte gebracht voorafgaand aan de organisatie. Als de werkwijze voor deze ringtest afwijkt van de procedures zal dat aangegeven en gedocumenteerd worden. Het hier beschreven onderzoek wordt daarom beschreven als ringtest.

---

<sup>1</sup> [wetten.nl](https://wetten.nl) - Regeling - Uitvoeringsregeling Meststoffenwet - BWBR0018989 (overheid.nl).

---

## 2 Materialen en methoden

### 2.1 Monstervoorbereiding

Voor deze ringtest heeft iedere deelnemer twee materialen ontvangen, namelijk:

Materiaal I: Dikke fractie varkensdrijfmest (mestcode 43)

Materiaal II: Dikke fractie rundveedrijfmest (mestcode 13)

De verse vaste dierlijke mestmonsters, hierna te noemen mestmonsters, zijn van de boerderij opgehaald in week 42 van 2023 en opgeslagen bij  $2 \pm 3$  °C tot gebruik. Elk materiaal is gemengd en in porties van minimaal 500 g verdeeld over 1000 ml potten en opgeslagen bij  $2 \pm 3$  °C.

### 2.2 Identificatie van de monsters

Elk van de gebruikte potten en deksels is vanuit de fabriek voorzien van een uniek pot- en dekselnummer. Voor elk deelnemend laboratorium zijn er willekeurig twee potten geselecteerd, één pot die gevuld is met materiaal I en één pot gevuld met materiaal II. Van de overgebleven potten zijn willekeurig 10 potten per materiaal geselecteerd voor de bepaling van de homogeniteit.

Pot en dekselnummers staan weergegeven in Bijlage 1.

### 2.3 Deelnemers

De laboratoria ontvingen een brief met de uitnodiging voor deelname aan deze PT (Bijlage 2). Vijf laboratoria, exclusief het WFSR laboratorium, namen deel aan de ringtest. Bij aanmelding is aan elk laboratorium willekeurig een unieke laboratoriumcode toegewezen. In verband met het beperkt aantal deelnemers zijn de door WFSR gemiddeld gevonden gehalte totaal stikstof en totaal fosfor meegenomen als zesde deelnemer. Aan WFSR is de laboratoriumcode PT0106 toegewezen.

### 2.4 Homogeniteitsstudie

Beide materialen zijn getest voor homogeniteit volgens de standaard werkmethodes van WFSR. Kortweg, de 10 willekeurig geselecteerde monsters zijn voorbereid conform NEN 7431 en gedestruerd conform NEN 7433. De verkregen destruataten zijn conform NEN 7434 onder accreditatie (L014 TESTEN) geanalyseerd voor de bepaling van het totaal stikstof. Het totaal fosforgehalte is bepaald conform NEN7435:1998 en vervolgens door middel van de in NEN7435:1998 beschreven wijze uitgedrukt op oxidebasis, namelijk fosforpentoxide ( $P_2O_5$ ).

De homogeniteit van de materialen is getest volgens International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of Analytical Laboratories [3] en ISO 13528 [4].

Met deze procedure wordt de tussen-monster standaarddeviatie ( $\sigma_s$ ) en de binnen-monster standaarddeviatie ( $\sigma_w$ ) vergeleken met de verwachte standaarddeviatie van de ringtest verkregen met de Horwitz vergelijking ( $\sigma_H$ ) [3].

$$\sigma_H = 0.02\bar{x}^{0.8495}$$

FORMULE I

---

De materialen worden voldoende homogeen geacht indien  $\sigma_s < 0,3 * \sigma_H$  en de methode geschikt geacht indien  $s_w < 0,5 * \sigma_H$ . De resultaten van de homogeniteit studie en de statistische evaluatie staan weergegeven in Bijlage 3.

De resultaten gaven aan dat het totaal fosforgehalte in materiaal II niet voldoende homogeen was op basis van de bepaalde tussen-monster standaarddeviatie ( $\sigma_H$ ). Dit monster is alsnog aan de deelnemende laboratoria verstrekt voor bepaling van de totaal stikstof- en totaal fosforgehalten. Deze beslissing is gemaakt omdat dit materiaal wel voldoende homogeen was voor totaal stikstof. De variantiecoëfficiënt van 2,7% voor de door WFSR gemeten concentraties in de monsters wordt voldoende geacht om relevante verschillen aan te tonen.

## 2.5 Monstertransport en instructies

Elk deelnemend laboratorium ontving van beide materialen één willekeurig toegewezen monster. De monsters zijn op 7 december 2023 per koerier naar de deelnemers verstuurd. De monsters werden dezelfde dag afgeleverd bij de laboratoria. De deelnemers werden verzocht de monsters in behandeling te nemen als een regulier mestmonster.

Op de dag voor het transport is een e-mail naar alle deelnemers gestuurd met een instructiebrief met daarin het verzoek om elk monster te analyseren op totaal stikstof en totaal fosfor (Bijlage 4). Ook werd daarin aangegeven hoe de resultaten gerapporteerd konden worden. Alle deelnemers ontvingen per e-mail een Excel sheet waarop ze hun laboratoriumcode, monsterinformatie, voorbehandelingsmethode(n) en analysemethode(n) konden invullen.

De deadline voor het toesturen van de kwantitatieve resultaten was 18 januari 2024.

## 2.6 Stabiliteit

Op basis van ervaring met eerdere testmonsters die zijn verstuurd voor methode-ontwikkeling wordt ervan uitgegaan dat de totaal stikstof- en totaal fosforgehalten in vaste dierlijke mest stabiel zijn gedurende de periode van uitsturen van de monsters tot de inleverdatum van de resultaten. Om deze reden is er geen stabiliteitsstudie uitgevoerd.

---

## 3 Statistische evaluatie

In NEN-ISO-EN 17043:2023 wordt voorgeschreven dat WFSR als PT organisator op voorhand aan de deelnemers gedetailleerde informatie moet verstrekken met betrekking tot de ringtest met hierin onder andere de criteria voor het bepalen van de consensuswaarde en evaluatie van de prestatiekenmerken. Gezien dit de eerste keer is dat WFSR een ringtest organiseert voor de bepaling van totaal fosfor en totaal stikstof in meststoffen is dit deze keer nog niet op voorhand verstrekt. Daarom is, nadat alle deelnemers zowel hun resultaten als analysemethoden hadden doorgegeven, bepaald hoe de statistische verwerking uitgevoerd zal worden.

In verband met het beperkte aantal deelnemers is het door WFSR bepaalde gehalte - de gemiddelde gehalten op basis van de homogeniteitstest - in de monsters meegenomen als zijnde deelnemer aan deze ringtest. Omdat de hieruit berekende  $z'$ -scores zijn gebaseerd op de analyse van 10 monsters, in plaats van slechts één monster, kunnen de verkregen  $z'$ -scores voor WFSR (PT0106) echter niet geïnterpreteerd worden volgens Tabel 1.

De statistische evaluatie van deze ringtest is uitgevoerd volgens het International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Laboratories [3], uitgewerkt door ISO, IUPAC en AOAC en ISO 13528 [4] in combinatie met de inzichten gepubliceerd door Analytical Methods Committee [5, 6] over robuuste statistiek.

Voor de evaluatie van de prestaties zijn een consensuswaarde, onzekerheid van de consensuswaarde, een standaarddeviatie voor de beoordeling van de resultaten van de ringtest en de  $z'$ -scores berekend.

### 3.1 Berekening van de consensuswaarde ( $X$ )

Voor elk materiaal is de consensuswaarde bepaald met gebruik van robuuste statistiek [4, 5, 6]. Dit is uitgevoerd volgens ISO 13528:2022 Annex C.3.1 Robust analysis: Algorithm A. Het voordeel van robuuste statistiek is dat alle waarden bij de evaluatie worden meegenomen, uitbijters worden behouden, maar hebben minder invloed. Zeker gezien het beperkte aantal deelnemers dat aan deze ringtest meedoet is dit wenselijk. Daarnaast hoeven bij robuuste statistiek, in tegenstelling tot conventionele uitbijteranalyses, de data niet normaal verdeeld te zijn.

### 3.2 Berekening van de onzekerheid van de consensuswaarde ( $u$ )

De onzekerheid van de consensuswaarden zijn berekend om de invloed te bepalen van deze onzekerheid op de evaluatie van de laboratoria. Een grote onzekerheid van de consensuswaarde resulteert in een grote onzekerheid van de berekende  $z$ -scores. Als de onzekerheid van de consensuswaarde en dus de onzekerheid van de  $z$ -scores hoog is, dan kan de evaluatie van de prestaties een onvoldoende opleveren zonder dat er een probleem is met de methode van het laboratorium. Als de onzekerheid van de consensuswaarde niet zou worden meegenomen zouden er onrechtmatige conclusies kunnen worden getrokken over de prestaties van de laboratoria.

De onzekerheid van de consensuswaarde ( $u$ ) is berekend uit de standaarddeviatie van de consensuswaarde ( $\hat{\sigma}$ ) en het aantal waarden dat is meegenomen bij het berekenen van de consensuswaarde ( $n$ ) [4, 5]:

$$u = 1,25 * \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} \quad \text{FORMULE II}$$

waarbij:

- $u$  = onzekerheid van de consensuswaarde;
- $n$  = aantal waarden dat is gebruik bij de berekening van de consensuswaarde;
- $\hat{\sigma}$  = met robuuste statistiek geschatte standaarddeviatie van de consensuswaarde.

Volgens ISO 13528 [5] is de onzekerheid van de consensuswaarde ( $u$ ) te verwaarlozen indien:

$$u \leq 0,3 * \sigma_P \quad \text{FORMULE III}$$

waarbij:

- $u$  = onzekerheid van de consensuswaarde;
- $\sigma_P$  = standaarddeviatie van de ringtest.

Als  $u > 0,3 * \sigma_P$  dan dient de onzekerheid van de consensuswaarde te worden meegenomen bij de evaluatie van de resultaten van de deelnemers.

### 3.3 Berekening van de standaarddeviatie van de ringtest ( $\sigma_P$ )

Per analyt (totaal stikstof en totaal fosfor) - materiaal combinatie is de standaarddeviatie voor beoordeling van de resultaten van de ringtest bepaald met gebruik van robuuste statistiek. Dit is uitgevoerd volgens ISO 13528:2022 Annex C.3.1 Robust analysis: Algorithm A [4]. Algorithm A tolereert volgens ISO 13528:2022 [4] een maximum van 25% uitbijters. Bij datasets waar >20% uitbijters ( $\geq 2$  uitbijters uitgaande van 6 laboratoria) aanwezig waren, is de Q-methode en Hampel estimator als alternatief onderzocht.

### 3.4 Berekening van de prestaties met betrekking tot de accuraatheid

Voor het uitdrukken van de prestatiekenmerken van de laboratoria met betrekking tot de accuraatheid is voor elk laboratorium per materiaal en analyse de  $z'$ -score bepaald volgens ISO 13528. Hierbij wordt de onzekerheid van de consensuswaarde meegenomen bij berekening van de  $z$ -scores:

$$z' = \frac{x-X}{\sqrt{\sigma_P^2+u^2}} \quad \text{FORMULE IV}$$

Waarbij:

- $z'$  =  $z$ -score inclusief de onzekerheid van de consensuswaarde;
- $x$  = analyseresultaat deelnemer;
- $X$  = consensuswaarde;
- $\sigma_P$  = standaarddeviatie van de ringtest;
- $u$  = onzekerheid van de consensuswaarde.

Volgens de richtlijnen worden  $z'$ -scores als volgt geclassificeerd:

**Tabel 1** Classificatie van de  $z'$ -scores.

$ z'  \leq 2$	Voldoende
$2 <  z'  < 3$	Twijfelachtig
$ z'  \geq 3$	Onvoldoende

## 4 Resultaten en discussie

### 4.1 Analysemethoden

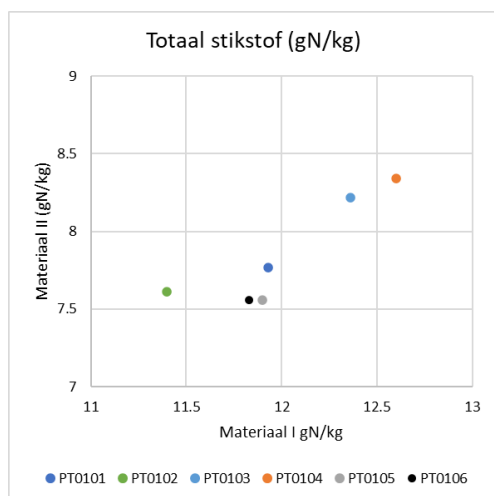
De deelnemers werd gevraagd om aan te geven welke methoden ze gebruikten voor destructie en analyse van totaal stikstof en totaal fosfor. De resultaten zijn weergegeven in Bijlage 5. Alle zes deelnemende laboratoria gebruikten dezelfde methode voor destructie en voor de voorbereiding van de monsters. Voor de totaal stikstofanalyse werd NEN7434 gebruikt of werd deze als basis gebruikt voor de huismethode. Voor de totaal fosforbepaling gebruikten de deelnemers de NEN 7435, vijf laboratoria gebruikten de 2019-versie van deze norm en één deelnemend laboratorium de 1998-versie van deze norm.

### 4.2 Evaluatie van de prestaties

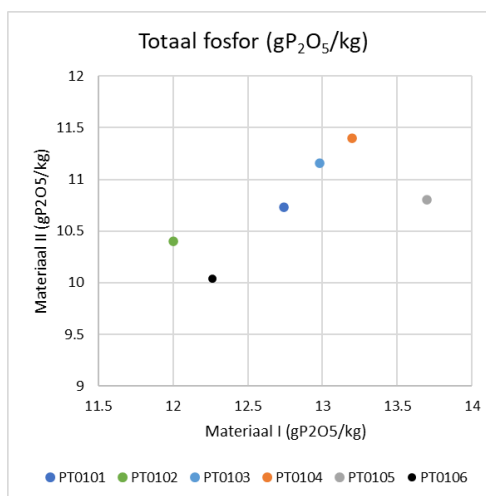
In Tabel 2 en Figuren 1 en 2 staan de door de deelnemers gerapporteerde uitslagen voor het bepaalde totaal stikstof- en totaal fosforgehalte in materiaal I en materiaal II.

**Tabel 2** Door de deelnemers gerapporteerde resultaten voor totaal stikstof- en totaal fosforgehalte.

Materiaal	Deelnemer	gN/kg	gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg
I	PT0101	11,93	12,74
	PT0102	11,4	12,0
	PT0103	12,36	12,98
	PT0104	12,6	13,2
	PT0105	11,9	13,7
	PT0106	11,83	12,26
II	PT0101	7,77	10,73
	PT0102	7,61	10,4
	PT0103	8,22	11,16
	PT0104	8,34	11,4
	PT0105	7,56	10,8
	PT0106	7,56	10,04



**Figuur 1** Uitslagen totaal stikstof (gN/kg).



**Figuur 2** Uitslagen totaal fosfor (gP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg).

Op basis van resultaten van de zes deelnemende laboratoria zijn de consensuswaarde, onzekerheid van de consensuswaarde en de standaarddeviatie berekend voor zowel totaal stikstof als totaal fosfor in beide materialen en weergegeven in Tabel 3 en Tabel 4.

**Tabel 3** Consensuswaarde, onzekerheid van de consensuswaarde en standaarddeviatie van de ringtest voor totaal stikstof in de twee materialen.

Totaal stikstof	Materiaal I	Materiaal II
Consensuswaarde	11,99 gN/kg	7,74 gN/kg
Standaarddeviatie ( $\sigma_p$ )	0,45 gN/kg	0,22 gN/kg
Onzekerheid consensuswaarde (u)	0,23 gN/kg	0,11 gN/kg
Significante onzekerheid ( $u > 0.3 \cdot \sigma_p$ )	Ja	Ja
Uitbijters aanwezig	Ja, 2 <sup>▲</sup>	Ja, 1

▲ Bij de toepassing van Qn en Hampel estimator wordt er een onrealistisch lage robuuste standaarddeviatie op verkregen van 0.068 gN/kg. Om deze reden is er alsnog gekozen om ook voor deze dataset alsnog Algorithm A toe te passen voor het berekenen van de standaarddeviatie.

**Tabel 4** Consensuswaarde, onzekerheid van de consensuswaarde en standaarddeviatie van de ringtest voor totaal fosfor in de twee materialen.

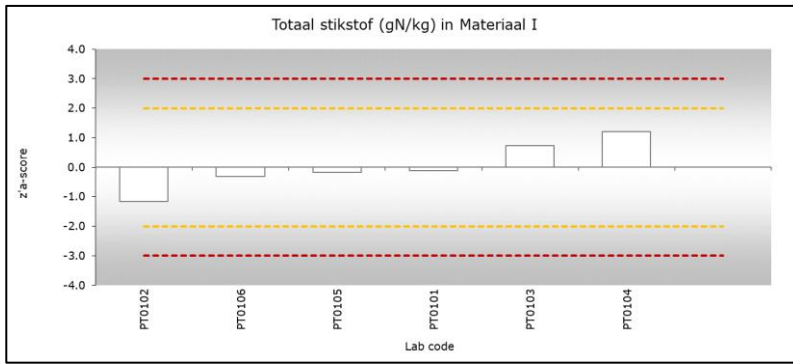
Totaal fosfor	Materiaal I	Materiaal II
Consensuswaarde	12,81 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg	10,76 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg
Standaarddeviatie ( $\sigma_p$ )	0,71 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg	0,56 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg
Onzekerheid consensuswaarde (u)	0,36 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg	0,29 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg
Significante onzekerheid ( $u > 0.3 \cdot \sigma_p$ )	Ja	Ja
Uitbijters aanwezig	Nee	Nee

De berekende z'-scores voor elk van de verkregen uitslagen staan in Tabel 5; zijn daarnaast grafisch weergegeven in Figuren 3 t/m 6. Om de verkregen z'-scores in perspectief te kunnen plaatsen zijn, naast de z-scores, ook de relatieve afwijkingen van de uitslag ten opzichte van de consensuswaarde weergegeven.

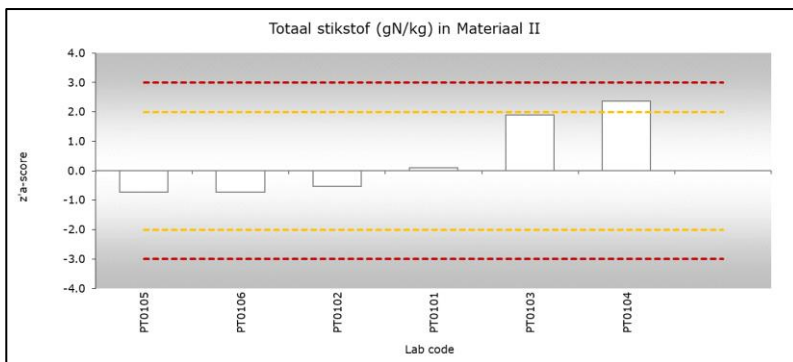
Een z'-score van 1 voor stikstof staat gelijk aan een afwijking van 4,2% ten opzichte van de consensuswaarde voor materiaal I en 3,3% voor materiaal II. Een z'-score van 1 voor totaal fosfor staat gelijk aan een afwijking van 6,2% ten opzichte van de consensuswaarde voor materiaal I en 5,9% voor materiaal II.

**Tabel 5** Berekende z'-scores voor alle door de deelnemers gerapporteerde uitslagen voor de totaal stikstof een totaal fosfor gehalte in de twee materialen dierlijke mest.

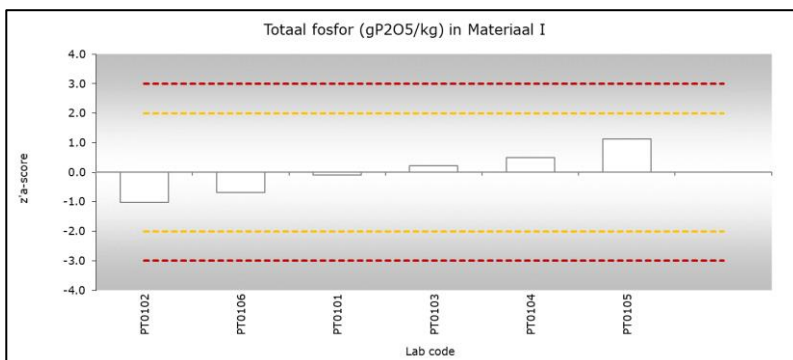
Materiaal	Deelnemer	Totaal stikstof		Totaal fosfor	
		z'	%	z'	%
I	PT0101	-0,11	- 0,5	-0,09	- 0,6
	PT0102	-1,16	- 4,9	-1,03	- 6,3
	PT0103	0,74	3,1	0,21	1,3
	PT0104	1,21	5,1	0,49	3,0
	PT0105	-0,17	- 0,7	1,12	6,9
	PT0106	-0,31	- 1,3	-0,70	- 4,3
II	PT0101	0,11	0,3	-0,04	- 0,2
	PT0102	-0,53	- 1,7	-0,56	- 3,3
	PT0103	1,89	6,2	0,64	3,8
	PT0104	<b>2,37</b>	<b>7,7</b>	1,03	6,0
	PT0105	-0,73	- 2,4	0,07	0,4
	PT0106	-0,72	- 2,4	-1,14	- 6,6



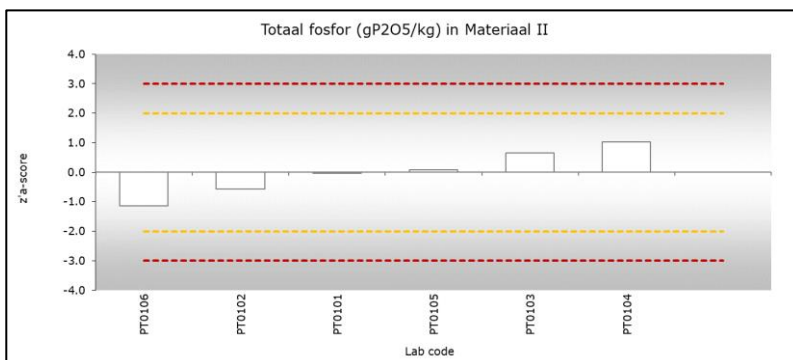
**Figuur 3** Grafische weergave van de gerapporteerde resultaten voor totaal stikstof in materiaal I. De gestippelde  $X \pm 2\sigma_p$  en  $X \pm 3\sigma_p$  zijn berekend met formule IV.



**Figuur 4** Grafische weergave van de gerapporteerde resultaten voor totaal stikstof in materiaal II. De gestippelde  $X \pm 2\sigma_p$  en  $X \pm 3\sigma_p$  zijn berekend met formule IV.



**Figuur 5** Grafische weergave van de gerapporteerde resultaten voor totaal fosfor in materiaal I. De gestippelde  $X \pm 2\sigma_p$  en  $X \pm 3\sigma_p$  zijn berekend met formule IV.



**Figuur 6** Grafische weergave van de gerapporteerde resultaten voor totaal fosfor in materiaal II. De gestippelde  $X \pm 2\sigma_p$  en  $X \pm 3\sigma_p$  zijn berekend met formule IV.



---

## 5 Conclusies

In totaal zijn er vijf laboratoria die hebben deelgenomen aan deze ringtest waarbij twee materialen dierlijke mest zijn onderzocht op het totaal stikstof- en totaal fosforgehalte.

Voor de totaal stikstof bepaling hebben:

- 4 van de 5 laboratoria hebben een voldoende resultaat ( $z'$ -score <  $|2|$ ) verkregen voor de totaal stikstofbepaling in beide materialen.
- 1 van de 5 laboratoria heeft één voldoende resultaat ( $z'$ -score <  $|2|$ ) en één twijfelachtig resultaat verkregen voor de totaal stikstofbepaling in de twee materialen.

Voor de totaal fosfor bepaling hebben alle deelnemende laboratoria hebben een voldoende resultaat ( $z'$ -score <  $|2|$ ) verkregen voor de totaal fosfor bepaling in beide materialen.

---

# Literatuur

- 1 ISO/IEC 17025:2017(E). 2017. General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories.
- 2 ISO/IEC 17043:2023. 2023. Conformity assessment – General requirements for the competence of proficiency testing providers.
- 3 Thompson M, Ellison SL, Wood R. 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. *Pure Appl. Chem.* 78(1):145-196.
- 4 ISO 13528:2022(E). 2022. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.
- 5 Analytical Methods Committee. 1989. Robust statistics – How not to reject outliers Part 1. Basic concepts. *Analyst* 114:1693-1697.
- 6 Analytical Methods Committee. 1989. Robust statistics – How not to reject outliers Part 2. Inter-laboratory trials. *Analyst.* 114:1699-1702.

# Bijlage 1 Identificatie van de monsters

Laboratoriumcode	Materiaal	Potnummer	Dekselnummer
PT0101	I	63422	4969152
PT0102	I	63413	4969126
PT0103	I	63404	4969129
PT0104	I	63407	4969124
PT0105	I	63398	4969150
PT0106	I	63401	4969120
PT0106	I	63416	4969165
PT0106	I	63428	4969164
PT0106	I	63410	4969151
PT0106	I	63425	4969128
PT0106	I	63419	4969127
PT0106	I	63130	4969131
PT0106	I	63493	4969106
PT0106	I	63427	4969094
PT0106	I	61612	4969186
PT0101	II	63408	3855228
PT0102	II	63415	4969154
PT0103	II	63402	3855202
PT0104	II	63403	3855213
PT0105	II	63426	3855217
PT0106	II	81568	3855218
PT0106	II	81633	4969159
PT0106	II	81574	4969158
PT0106	II	81581	4969156
PT0106	II	81550	4969173
PT0106	II	63414	3855207
PT0106	II	61945	3855247
PT0106	II	63421	3855216
PT0106	II	63409	4969153
PT0106	II	63397	3855299

# Bijlage 2 Uitnodigingsbrief



Postbus 230 | 6700 AE Wageningen

AP05 geaccrediteerde laboratoria

Beste,

Wageningen Food Safety Research (WFSR) gaat een ringtest organiseren voor het kwantificeren van de nutriënten stikstof en fosfor (uitgedrukt als  $P_2O_5$ ) in vaste mest. De analyse van stikstof en fosfor in deze matrix zijn vastgelegd in Uitvoeringsregeling meststoffenwet, Bijlage H (AP05). Deze ringtest wordt uitgevoerd in opdracht van de Werkgroep Bemonsteren en Analyseren, van het ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV). Het doel van deze ringtest is om laboratoria de kans te geven hun prestaties met betrekking tot de analyse van stikstof en fosfor in deze matrix te evalueren.

Volgens Uitvoeringsregeling meststoffenwet zijn alle AP05 laboratoria geaccrediteerd volgens de laatste versie van de NEN-EN-ISO/IEC 17025 norm. Eén van de verplichtingen in de genoemde norm is deelname aan studies voor interlaboratoriumvergelijkingen.

Voor deelname aan deze ringtest zijn de volgende zaken van belang:

## 1. Aanmelding

We vragen u uiterlijk 5 december via een email naar de coördinator door te geven wie de contactpersoon is voor deze ringtest en wat het afleveradres is. U ontvangt van de coördinator per email en eigen eenmalige anonieme laboratoriumcode waaronder de resultaten gerapporteerd zullen worden.

## 2. Organisatie

In de scope van de ISO 17043:2010 accreditatie (R013) van WFSR voor de organisatie van interlaboratoriumonderzoeken (ringonderzoeken) ontbreekt de matrix mest. Omdat het hier beschreven onderzoek niet onder de genoemde accreditatie kan worden uitgevoerd wordt de studie beschreven als ringtest. De Raad voor Accreditatie (RvA) is hiervan op de hoogte gebracht. Deze ringtest zal wel de procedures voor het organiseren van ringtesten volgen. Als de werkwijze voor deze ringtest afwijkt van de procedures zal dat aangegeven en gedocumenteerd worden.

## 3. Testmaterialen

Er worden twee testmaterialen vaste mest verstrekt. De verzonden hoeveelheid bedraagt minimaal 500 g voor elk testmateriaal en elk materiaal is verpakt in een groene mestpot. De testmonsters worden per koerier aangeleverd bij de laboratoria.

Wageningen Food  
Safety Research

Authenticiteit en  
Nutriënten

DATUM

1 december 2023

ONDERWERP

Uitnodiging voor deelname  
ringtest nutriënten in mest\_  
WFSRPT\_MS01

LW KENMERK

Nvt

ONS KENMERK

2344088/WFSR

POSTADRES

Postbus 230  
6700 AE Wageningen

BEZOKKENDRES

Wageningen Campus  
Gebouw 123  
Akkersmaalsbos 2  
6708 WB Wageningen

INTERNET

www.wur.nl

KW NUMMER

09098104

CONTACTPERSOON

Bram van de Kooi

TELEFOON

+31(0) 317 489087

E-MAIL

Bram.vandekooi@wur.nl

Wageningen Research  
Foundation/Wageningen Food Safety  
Research (WFSR) is part of  
Wageningen University & Research.  
WFSR carries out research and  
analysis contributing to the safety  
and reliability of food and feed.

DATUM  
1 december 2023

ONS KENMERK  
2344088/WFSR

PAGINA  
2 van 2

#### 4. Verzending van de testmaterialen

Het testmateriaal wordt in de eerste week van december 2023 verzonden. De distributie van het testmateriaal wordt per e-mail bekend gemaakt. De termijn voor rapportage bedraagt zes weken na verzending van de monsters.

#### 5. De analyseresultaten

De deelnemers wordt gevraagd het stikstof- en fosforgehalte (uitgedrukt als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in beide materialen te bepalen middels de analysemethoden die door hen gebruikt worden om dierlijke vaste mest conform AP05 te analyseren.

De deelnemers ontvangen per email een Excel formulier waarmee de resultaten gemeld kunnen worden aan de coördinator (via email).

#### 6. Vragenlijst

Er wordt een vragenlijst verzonden waarin aan de deelnemers gevraagd wordt informatie te verstrekken over de gebruikte laboratoriummethode(n). Deze informatie is nodig om een analyse te kunnen maken van de resultaten behaald in deze ringtest.

#### 7. Rapportage van de eindresultaten

- De voorlopige uitslag van de ringtest wordt in week 5 aan de deelnemers en de voorzitter van de Werkgroep Bemonsteren en Analyseren gerapporteerd.
- Het WFSR rapport zal naar verwachting in week 7 verschijnen.
- De resultaten van de ringtest worden in een WFSR rapport gepresenteerd onder de eenmalige anonieme laboratoriumcode die elke deelnemer heeft ontvangen. In het rapport zal geen lijst met deelnemers opgenomen worden. Het rapport zal openbaar beschikbaar worden gemaakt.
- Het rapport zal gedeeld worden met de deelnemers en de leden van de Werkgroep Bemonsteren en Analyseren. Deze werkgroep bestaat uit vertegenwoordigers van LNV, NVWA, RVO, RvA en WFSR.
- Met RvA is overeengekomen dat naar aanleiding van de resultaten van deze ringtest geen extra audit uitgevoerd zal worden. Wel kan de auditor van de RvA tijdens een reguliere audit de laboratoriumcode vragen en de betreffende resultaten en mogelijke opvolgacties door het laboratorium bespreken.

#### 8. Aanvullende informatie

- WFSR zal de identiteit van het laboratorium niet met derden delen.

#### 9. Kosten

- Deelname is gratis voor AP05 geaccrediteerde laboratoria.

Graag ontvangen we uiterlijk 5 december een email naar de coördinator van deze ringtest met uw contactpersoon en het juiste afleveradres. Het email adres is [bram.vandekooi@wur.nl](mailto:bram.vandekooi@wur.nl).

Met vriendelijke groet,

Bram van de Kooi  
Coördinator ringtest WFSRPT-MS01

Cc: Dhr Kor Dallinga (LNV, voorzitter Werkgroep Bemonsteren en Analyseren); Dhr. Albert Hoogendoorn (RvA).

# Bijlage 3 Statistische analyse homogeniteit van de testmaterialen

Totaal stikstof bepaling in materiaal I			
Pot nummer	Deksel nummer	Meting 1	Meting 2
63401	4969120	12,01 (Q)	11,95 (Q)
63416	4969165	11,87 (Q)	11,96 (Q)
63428	4969164	11,71 (Q)	11,85 (Q)
63410	4969151	11,94 (Q)	11,82 (Q)
63425	4969128	11,68 (Q)	11,77 (Q)
63419	4969127	11,82 (Q)	11,91 (Q)
63130	4969131	11,75 (Q)	11,81 (Q)
63493	4969106	11,82 (Q)	11,72 (Q)
63427	4969094	11,81 (Q)	11,76 (Q)
61612	4969186	11,81 (Q)	11,82 (Q)
Gemiddelde waarde		11,83	
Variantiecoëfficiënt		0,8%	
Cochran's test			
C		0,251	
C <sub>crit</sub>		0,602	
C < C <sub>crit</sub>		Geen uitbijters	
Binnen-monster standaarddeviatie ( $s_w$ )		0,06 gN/kg	
Tussen-monster standaarddeviatie ( $s_s$ )		0,06 gN/kg	
Kritische waarde ( $c = 0.3 * \sigma_H$ )		0,14 gN/kg	
$s_s < c$ ?		Voldoende homogeen	

Totaal stikstof bepaling in materiaal II			
Pot nummer	Deksel nummer	Meting 1	Meting 2
81568	3855218	7,60 (Q)	7,59 (Q)
81633	4969159	7,66 (Q)	7,83 (Q)
81574	4969158	7,45 (Q)	7,47 (Q)
81581	4969156	7,57 (Q)	7,53 (Q)
81550	4969173	7,65 (Q)	7,42 (Q)
63414	3855207	7,56 (Q)	7,75 (Q)
61945	3855247	7,65 (Q)	7,69 (Q)
63421	3855216	7,43 (Q)	7,51 (Q)
63409	4969153	7,55 (Q)	7,48 (Q)
63397	3855299	7,44 (Q)	7,38 (Q)
Gemiddelde waarde		7,56	
Variantiecoëfficiënt		1,6%	
Cochran's test			
C		0,388	
C <sub>crit</sub>		0,602	
C < C <sub>crit</sub>		Geen uitbijters	
Binnen-monster standaarddeviatie ( $s_w$ )		0,08 gN/kg	
Tussen-monster standaarddeviatie ( $s_s$ )		0,09 gN/kg	
Kritische waarde ( $c = 0.3 * \sigma_H$ )		0,32 gN/kg	
$s_s < c$ ?		Voldoende homogeen	

De uitslagen gemerkt met de letter Q zijn verkregen met een analytische methode welke valt onder de door Raad van Accreditatie aan WFSR verleende accreditatie (L014 TESTEN).

Totaal fosfor bepaling in materiaal I		
Deksel nummer	Meting 1	Meting 2
4969120	12,28	12,30
4969165	12,34	12,67
4969164	12,20	12,48
4969151	12,37	12,51
4969128	12,25	12,20
4969127	12,26	12,22
4969131	12,10	12,02
4969106	12,01	12,02
4969094	12,26	12,23
4969186	12,22	12,29
	12,26	
	1,3%	
C	0,487	
C <sub>crit</sub>	0,602	
C < C <sub>crit</sub>	Geen uitbijters	
Binnen-monster standaarddeviatie ( $s_w$ )	0,11 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg	
Tussen-monster standaarddeviatie ( $s_s$ )	0,13 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg	
Kritische waarde ( $c = 0.3 * \sigma_H$ )	0,48 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg	
$s_s < c$ ?	Voldoende homogeen	

Totaal fosfor bepaling in materiaal II			
Pot nummer	Deksel nummer	Meting 1	Meting 2
63401	4969120	10,46	10,06
63416	4969165	10,09	10,31
63428	4969164	9,88	9,94
63410	4969151	10,14	10,39
63425	4969128	10,56	9,99
63419	4969127	10,08	10,17
63130	4969131	10,17	10,04
63493	4969106	9,58	9,86
63427	4969094	9,90	9,99
61612	4969186	9,51	9,69
Gemiddelde waarde		10,04	
Variantiecoëfficiënt		2,7%	
Cochran's test			
C		0,437	
C <sub>crit</sub>		0,602	
C < C <sub>crit</sub>		Geen uitbijters	
Binnen-monster standaarddeviatie ( $s_w$ )		0,19 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg	
Tussen-monster standaarddeviatie ( $s_s$ )		0,20 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg	
Kritische waarde ( $c = 0.3 * \sigma_H$ )		0,12 gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /kg	
$s_s < c$ ?		Niet voldoende homogeen	

# Bijlage 4 Instructiebrief



Postbus 230 | 6700 AE Wageningen

AP05 geaccrediteerde laboratoria

Beste meneer / mevrouw,

Hartelijk dank voor uw aanmelding voor het ringtest voor de analyse van totaal stikstof en totaal fosfor in vaste dierlijke mest.

Het pakket dat naar u toe wordt verzonden, moet het volgende bevatten:

- Twee materialen bestaande uit vaste dierlijke mest, elk verpakt in een groene mestpot.

## Instructies

- Na ontvangst dient het monster in behandeling worden genomen als een regulier mestmonster dat conform accreditatieprogramma AP05 dient te worden onderzocht.
- Behandel het materiaal als een monster voor routine analyse, volgens de in jullie standaard laboratoriumprocedures. Rapporteer één resultaat en niet het gemiddelde van meerdere metingen.
- Kwantificeer de hoeveelheid totaal stikstof en totaal fosfor in de materialen conform AP05.
- Rapporteren:
  - o Rapporteer de gehalten totaal stikstof in gN/kg product.
  - o Rapporteer de gehalten totaal fosfor in gP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg product.
- Resultaten die gerapporteerd worden in een ander format (b.v. aangetoond, <LOQ, etc), zullen worden beschouwd als niet bepaald.
- Vul de door uw laboratorium verkregen analyseresultaten in op het bijgevoegde Excel formulier "20231205 Rapportageformat analyseresultaten WFSRPT\_MS01.xlsx" en verstuur deze naar [REDACTED]
- De deadline voor het toesturen van de resultaten is **18 Januari 2024**.

Uw laboratorium code voor deze ringtest is: **PT0101**

Mocht u naar aanleiding van deze brief nog vragen hebben neem dan gerust contact met mij op.

Met vriendelijke groet,

Bram van de Kooi  
Coördinator ringtest WFSRPT-MS01

Wageningen Food  
Safety Research

Authenticiteit en  
Nutrienten

DATUM  
6 december 2023

ONDERWERP  
Instructies ringtest nutrienten  
in mest\_ WFSRPT\_MS01

UW KENMERK  
Nvt

ONS KENMERK  
WFSRPT-MS01

POSTADRES  
Postbus 230  
6700 AE Wageningen

BEZOEKADRES  
Wageningen Campus  
Gebouw 123  
Akkersmaalsbos 2  
6708 WB Wageningen

INTERNET  
www.wur.nl

TELEFONUMMER  
09098104

CONTACTPERSOON  
Bram van de Kooi

TELEFOON  
+31(0) 317 489087

E-MAIL  
Bram.vandekooi@wur.nl

Wageningen Research  
Foundation/Wageningen Food Safety  
Research (WFSR) is part of  
Wageningen University & Research.  
WFSR carries out research and  
analysis contributing to the safety  
and reliability of food and feed.



---

## Bijlage 5    Overzicht van de gebruikte methoden

<b>Voorbehandelingsmethode</b>	<b>Aantal laboratoria</b>
Conform NEN 7431	6
<b>Analysemethoden totaal stikstof</b>	<b>Aantal laboratoria</b>
Conform NEN 7433 + NEN 7434	3
Conform NEN 7433 + huismethode gelijkwaardig aan NEN7434	3
<b>Analysemethoden totaal fosfor</b>	<b>Aantal laboratoria</b>
Conform NEN 7433 + NEN 7435:2019 automatisch CFA	2
Conform NEN 7433 + huismethode gelijkwaardig aan NEN7435 – automatisch CFA	3
Conform NEN 7433 + NEN7435:1998 - handmatig	1

---

Wageningen Food Safety Research  
Postbus 230  
6700 AE Wageningen  
T 0317 48 02 56  
[wur.nl/food-safety-research](http://wur.nl/food-safety-research)

WFSR-rapport 2024.002 (versie 2)



---

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 7.600 medewerkers (6.700 fte) en 13.100 studenten en ruim 150.000 Leven Lang Leren-deelnemers behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

---



To explore  
the potential  
of nature to  
improve the  
quality of life



---

Wageningen Food Safety Research  
Postbus 230  
6700 AE Wageningen  
T 0317 48 02 56  
[wur.nl/food-safety-research](http://wur.nl/food-safety-research)

WFSR-rapport 2024.002 (versie 2)

---

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 7.600 medewerkers (6.700 fte) en 13.100 studenten en ruim 150.000 Leven Lang Leren-deelnemers behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

