

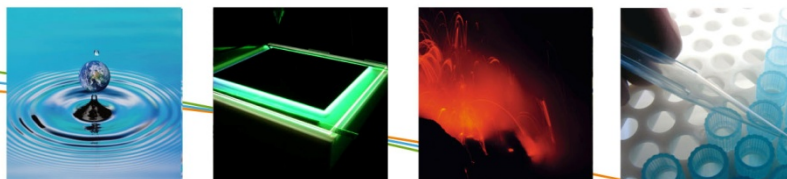
Eindrapport

Bepalen van de totale meetonzekerheid voor de parameters pH en organische C in bodem (inclusief monstername)

C. Vanhoof, J. De Wit, E. Poelmans, W. Wouters, K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE, Dienst Land en Bodembescherming (ALBON):
2012/MANT/R/17

Mei 2012



Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

SAMENVATTING

In deze studie werden bemonsteringen en analyses van bodems uitgevoerd om een inschatting te krijgen van de meetonzekerheid op het analyseresultaat voor de parameters pH en organische koolstof over het volledige analysetraject (vertrekkende van monstername, over monstervoorbehandeling en analyse tot de uiteindelijke rapportering van het analyseresultaat).

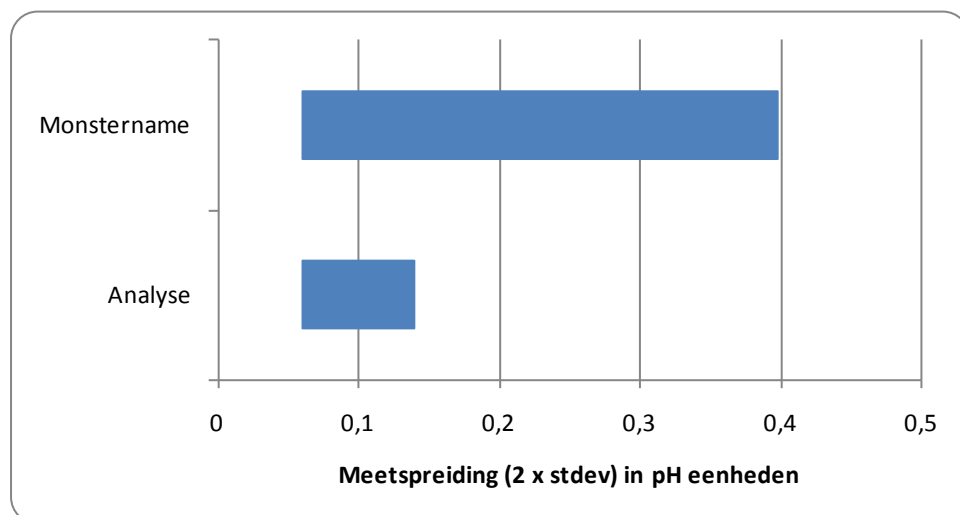
Om de bijdrage van de verschillende mogelijk toepasbare analysemethoden aan de meetonzekerheid te bepalen, werden de nodige gegevens uit voorgaande VITO-studies geïnventariseerd. Bijkomend werden aan alle erkende laboratoria gegevens (o.a. resultaten controlemonster) opgevraagd om een beeld te krijgen van de intralaboratoriummeetspreiding per toegepaste analysemethode.

Bepaling van pH

Bij de bepaling van de pH in bodemmonsters (volgens ISO 10390) op de 4 geteste velden is de grootste bijdrage aan de meetspreiding toe te schrijven aan de monstername (invloed textuur, heterogeniteit veld, monsternemer), terwijl de bijdrage van de meting zelf beperkt is (zie Figuur 1).

Uit de dataset van de controlekaarten van de erkende laboratoria kan afgeleid worden dat de meetspreiding op de analyse, uitgedrukt als $2 \times$ de standaarddeviatie (= 95% betrouwbaarheidsinterval) varieert tussen 0.06 en 0.14 pH eenheden.

De meetspreiding van de monstername is het grootst bij het veld met een zandige textuur ($2 \times$ standaarddeviatie = 0.40 pH eenheden). Bij het veld met een kleiige textuur wordt de laagste meetspreiding vastgesteld ($2 \times$ standaarddeviatie = 0.06 pH eenheden).



Figuur 1 Inschatting meetspreiding (95% B.I.) bij de bepaling van pH in bodem

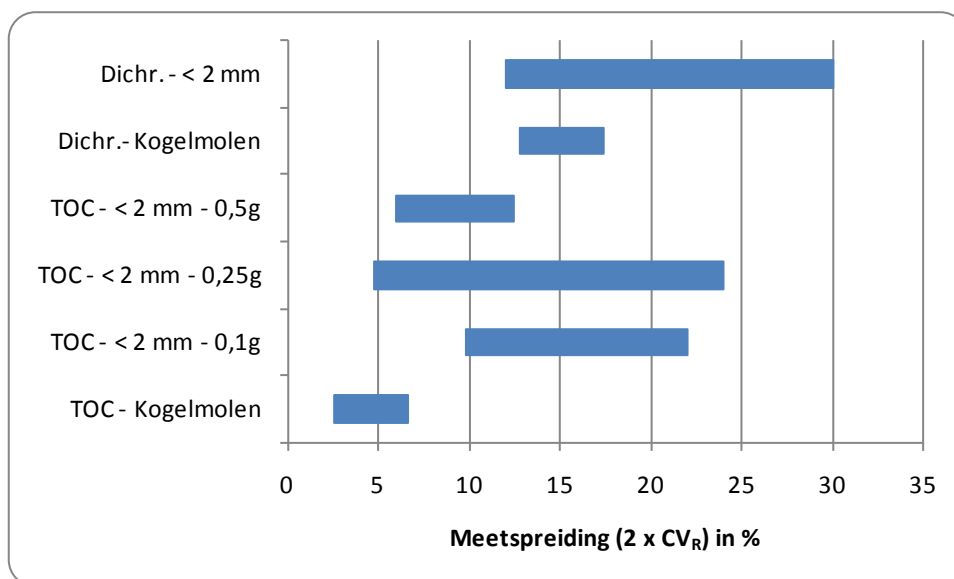
Bepaling van het organische koolstofgehalte

Met de toegepaste monsternamemethode (bemonstering in kruisverband, per veld 1 mengmonster van 15 boorsteken, diepte 23 cm, boordiameter 20 mm) werd vastgesteld dat de bijdrage van de monsternamemethode aan de totale meetspreiding beperkt is in vergelijking met de bijdrage van de monstervoorbehandeling en de analyse voor de 4 geteste velden.

In Figuur 2 wordt een inschatting weergegeven van de totale meetspreiding ($2 \times CV_R$, 95% betrouwbaarheidsinterval) in functie van de analysetechniek (TOC-dichromaاتمmethode), monstervoorbehandeling (kogelmolen, gezeefd < 2 mm) en testportie (0.1 g – 0.25 g -0.5 g). Deze inschatting werd afgeleid uit de bekomen analyseresultaten van deze studie (zie Tabel 15). De grootte van de balk geeft de totale meetspreiding weer die bij de verschillende velden werd waargenomen.

De bekomen resultaten tonen aan dat de laagste meetspreiding wordt bekomen indien de bodemonsters werden gemalen met de kogelmolen en werden geanalyseerd met de TOC analyser (elementaire analyse). Bij toepassing van de dichromaاتمmethode op fijngemalen monsters verhoogt de totale meetspreiding met een factor 2 à 3.

Bij het uitvoeren van TOC analyses op monsters gezeefd < 2 mm speelt de genomen testportie een belangrijke rol bij de inschatting van de totale meetspreiding. Kleinere testporties (0.1 g à 0.25 g) resulteren in een hogere totale meetspreiding in vergelijking met een testportie van 0.5 g. Bij toepassing van de dichromaاتمmethode op monsters gezeefd < 2 mm wordt de grootste totale meetspreiding vastgesteld.



Figuur 2 Inschatting totale meetspreiding (95% B.I.) bij de bepaling van het organische koolstofgehalte in bodem ifv analysetechniek, monstervoorbehandeling en testportie

In 2012 werd bijkomend de performantie van de verschillende genormeerde analysemethoden met elkaar vergeleken. Deze testen werden uitgevoerd op gedroogde en met de kogelmolen gemalen monsters, en op een testportie van 0.5 g. De volgende analysemethoden werden geëvalueerd:

- TOC analyse volgens de directe methode (ISO 10694 of FprEN 15936)
- TOC analyse volgens de indirecte methode (ISO 10694 of FprEN 15936)
- TOC suspensie methode (FprEN 15936 Annex C)
- Dichromaاتمethode (ISO 14235)

De bekomen resultaten tonen aan dat de 4 analysemethodieken niet verschillen in juistheid, maar er worden wel verschillen in precisie vastgesteld op de geanalyseerde monsters (n=16) in de volgende mate:



INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	IV
Lijst van tabellen	VI
Lijst van figuren	VII
HOOFDSTUK 1. Inleiding en beschrijving onderzoek	1
HOOFDSTUK 2. Beschrijving bemonstering en monstervoorbehandeling	3
2.1. Bemonsteringlocaties	3
2.2. Monstervoorbehandeling	5
HOOFDSTUK 3. Bepaling van pH	6
3.1. Analysemethode	6
3.2. Verwerking pH resultaten	6
3.3. Bijdrage van de meting aan de intralaboratorium meetspreiding	7
3.4. Bijdrage van de monstername aan de intralaboratorium meetspreiding	8
3.5. Intralaboratorium meetspreiding bij toepassing van de BDB/089 methode	9
3.6. Intralaboratorium meetspreiding van pH van erkende laboratoria	10
3.7. Besluit	10
HOOFDSTUK 4. Bepaling van organische koolstof met TOC analyser	11
4.1. Analysemethode	11
4.2. Verwerking TOC resultaten	11
4.3. Bijdrage van de TOC meting aan de intralaboratorium meetspreiding	12
4.4. Bijdrage van de toegepaste monstervoorbehandeling aan de intralaboratorium meetspreiding	13
4.5. Bijdrage van de monstername aan de intralaboratorium meetspreiding	16
4.6. Besluit	18
HOOFDSTUK 5. Invloed van de monstervoorbehandeling en testportie op de meetspreiding van de organische C bepaling	19
5.1. Inleiding	19
5.2. Analysemethoden	19
5.3. Invloed van de testportie op de meetspreiding bij de TOC elementaire analyse	20
5.4. Invloed van de monstervoorbehandeling op de meetspreiding bij de dichromaatmethode	21

5.5.	<i>Bijdrage van de meting en de veldvariabiliteit aan de totale meetspreiding voor de bepaling van organische koolstof</i>	22
5.6.	<i>Intralaboratorium meetspreiding bij toepassing van andere bepalingmethoden voor organische koolstof</i>	25
5.7.	<i>Intralaboratorium meetspreiding van de parameter organische koolstof van erkende laboratoria</i>	27
5.8.	<i>Besluit</i>	28
HOOFDSTUK 6.	Evaluatie van de analysemethoden voor de bepaling van TOC in bodemonsters	29
6.1.	<i>Inleiding</i>	29
6.2.	<i>TOC analyseresultaten met de directe methode</i>	30
6.3.	<i>TOC analyseresultaten met de suspensie methode</i>	30
6.4.	<i>Evaluatie van de verschillende analysemethoden voor de bepaling van organische koolstof</i>	33
6.5.	<i>Besluit</i>	36
HOOFDSTUK 7.	Besluit	38
Literatuurlijst		41

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Duplo pH resultaten van de verschillende bodemonsters	7
Tabel 2 Totale meetspreiding per veld	8
Tabel 3 Duplo pH resultaten van bodemonsters volgens BDB/089 methode	9
Tabel 4 Resultaten controlekaart referentiemonster voor de pH bepaling	10
Tabel 5 TOC resultaten (in duplo) op monsters gemalen met kogelmolen	12
Tabel 6 TOC resultaten (in duplo) op monsters gemalen met mortier	13
Tabel 7 TOC resultaten (in duplo) op monsters gezeefd < 2 mm	14
Tabel 8 Overzicht meetspreiding bij TOC analyses ifv monstervoorbehandeling	15
Tabel 9 Totale meetspreiding per veld	17
Tabel 10 Invloed van de testportie op de TOC resultaten van de bodems gemalen met kogelmolen	20
Tabel 11 Invloed van de testportie op de TOC resultaten van de bodems gezeefd < 2 mm	21
Tabel 12 Invloed van de monstervoorbehandeling op de meetspreiding bij de dichromaatmethode	21
Tabel 13 Vergelijking meetspreiding(% CV _R) organische koolstof	22
Tabel 14 R ² en regressiecoëfficiënten van meting 1 vs meting 2 ifv techniek, testportie en monstervoorbehandeling	23
Tabel 15 Totale meetspreiding per veld ifv techniek en testportie en getoetst aan de meetspreiding van de meting	24
Tabel 16 Organische koolstof resultaten van de 2 controlemonsters	26
Tabel 17 TOC resultaten (in duplo) met de TOC analyser volgens de directe methode	30
Tabel 18 Resultaten TOC met suspensiemethode – meting 1 (mg C/L)	31
Tabel 19 Resultaten TOC met suspensiemethode – meting 2 (mg C/L)	32
Tabel 20 TOC resultaten (in duplo) met de TOC suspensie methode (% C ds)	32
Tabel 21 Samenvatting Bland Altman plots voor de bepaling van TOC met verschillende methodieken	36

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Inschatting meetspreiding (95% B.I.) bij de bepaling van pH in bodem _____	I
Figuur 2 Inschatting totale meetspreiding (95% B.I.) bij de bepaling van het organische koolstofgehalte in bodem ifv analysetechniek, monstervoorbehandeling en testportie _____	II
Figuur 3 Akkerland Wulpen (klei) _____	3
Figuur 4 Akkerland Poelkapelle (zandleem) _____	4
Figuur 5 Akkerland Kruishoutem (zand) _____	4
Figuur 6 Akkerland Walshoutem(leem) _____	4
Figuur 7 Overzicht van het uitgevoerde analyseschema _____	5
Figuur 8 Vergelijkende pH resultaten meting 1 – meting 2 _____	8
Figuur 9 Vergelijkende TOC resultaten (meting 1 vs meting 2) van monsters gemalen met kogelmolen _____	13
Figuur 10 Vergelijkende TOC resultaten (meting 1 vs meting 2) van monsters gemalen met mortier _____	15
Figuur 11 Vergelijkende TOC resultaten (meting 1 vs meting 2) van monsters gezeefd < 2 mm _____	15
Figuur 12 Schematische weergave van de meetspreidingen voor TOC bepaling in functie van de monstervoorbehandeling voor de 4 bemonsterde velden (texturen) (rode lijn: limietwaarde ifv textuur) _____	16
Figuur 13 Schematische weergave van de totale meetspreiding voor TOC bepaling in functie van het type veld voor de verschillende monstervoorbehandelingen _____	18
Figuur 14 Analytische meetspreiding van gehalte organische koolstof ifv techniek, testportie en monstervoorbehandeling _____	23
Figuur 15 Range van globale intralaboratorium meetonzekerheid ifv de analysetechniek, de testportie en de monstervoorbehandeling _____	25
Figuur 16 Resultaten controlekaart referentiemonster voor de bepaling van organische C _____	28
Figuur 17 Analytische meetspreiding van gehalte organische koolstof ifv de methode _____	33
Figuur 18 Bland Altman plot van het absoluut verschil tov het gemiddelde voor de bepaling van TOC met de directe en de indirecte methode _____	34
Figuur 19 Bland Altman plot van het absoluut verschil tov het gemiddelde voor de bepaling van TOC met de directe en de suspensie methode _____	35
Figuur 20 Bland Altman plot van het absoluut verschil tov het gemiddelde voor de bepaling van TOC met de directe methode en de dichroomaatmethode _____	36
Figuur 21 Inschatting meetspreiding (95% B.I.) bij de bepaling van pH in bodem _____	38
Figuur 22 Inschatting totale meetspreiding (95% B.I.) bij de bepaling van het organische koolstofgehalte in bodem ifv analysetechniek, monstervoorbehandeling en testportie _____	39

HOOFDSTUK 1. INLEIDING EN BESCHRIJVING ONDERZOEK

In deze studie werden bemonsteringen en analyses van bodems uitgevoerd om een inschatting te krijgen van de meetonzekerheid op het analyseresultaat voor de parameters pH en organische koolstof over het volledige analysetraject (vertrekkende van monstername, over monstervoorbehandeling en analyse tot de uiteindelijke rapportering van het analyseresultaat).

De meetspreiding toe te schrijven aan de monstername en de monstervoorbehandeling werd experimenteel bepaald door het uitvoeren van diverse bemonsteringen en voorbehandelingen.

Om een inschatting te krijgen van de bijdrage van de *monstername* aan de meetonzekerheid werden op 4 verschillende velden (leem-, zandleem-, zand- en kleibodem) bemonsteringen uitgevoerd in 4-voud conform de beschreven compendiummethode (bemonstering in kruisverband, per veld 1 mengmonster van 15 boorsteken, diepte 23 cm, boordiameter 20 mm). Per veld werden dus 4 mengmonsters bekomen en geanalyseerd voor de parameters pH en organische koolstof. Uit deze resultaten werd de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid van pH en organische koolstof bepaald.

De gecollecteerde mengmonsters (± 1 L per mengmonster) werden in het laboratorium in hun totaliteit gedroogd bij 40°C en aansluitend gezeefd over 2 mm. Vervolgens werden deelmonsters genomen voor de bepaling van pH en organische koolstof en werd de bijdrage van de *monstervoorbehandeling* aan de totale meetonzekerheid onderzocht.

Voor de bepaling van pH werd slechts 1 monstervoorbehandelingsprocedure geëvalueerd i.e. drogen bij 40°C en zeven < 2 mm. Elk monster werd in duplo geanalyseerd volgens de ISO 10390 methode¹.

Voor de bepaling van het organische koolstofgehalte werd de invloed van 3 verschillende monstervoorbehandelingsprocedures op de meetspreiding geëvalueerd en dit na drogen bij 40°C en zeven < 2 mm:

- geen bijkomende voorbehandeling;
- mortier malen;
- malen met kogelmolen.

Van elke voorbehandeling werden steeds duplo analyses uitgevoerd conform ISO 10694 (TOC-analyse, indirecte methode)². Uit deze resultaten werd de bijdrage van de monstervoorbehandeling aan de meetonzekerheid van organische koolstof bepaald.

Voor de bepaling van het organische koolstofgehalte werd voor de evaluatie van de invloed van de monstername en de monstervoorbehandeling enkel de TOC analysemethode (ISO 10694, indirecte methode) toegepast. Uit de resultaten kwam naar voor dat de monstervoorbehandeling de meest significante bijdrage leverde aan de totale meetonzekerheid.

Om een volledig beeld te krijgen van de invloed van de monstervoorbehandeling bij toepassing van alle TOC analysemethoden werden een aantal bijkomende invloedsfactoren onderzocht:

- Invloed van de grootte van de testportie bij het uitvoeren van de totaal koolstofbepaling (TC). Bij de toegepaste TOC methode volgens ISO 10694 (indirecte methode) was de testportie voor de TC bepaling ± 0.1 g. Bijkomend werden duplo analyses uitgevoerd op

testporties van ± 0.25 g en ± 0.5 g. Deze testen werden uitgevoerd op de bodemmonsters (16) gezeefd < 2 mm en gemalen met de kogelmolen.

- Invloed van de monstervoorbehandeling op de meetonzekerheid bij toepassing van de dichromaatmethode bij 135°C (ISO 14235). Hiervoor werden duplo metingen uitgevoerd op de bodemmonsters (16) gezeefd < 2 mm en gemalen met de kogelmolen.

Uit de bekomen gegevens werd afgeleid wat de invloed was van de monstervoorbehandeling en de grootte van de testportie op de totale meetonzekerheid bij toepassing van de verschillende methoden bij de bepaling van het organisch koolstofgehalte.

Om de bijdrage van de verschillende mogelijk toepasbare *analysemethoden* aan de meetonzekerheid te bepalen, werden de nodige gegevens uit voorgaande VITO-studies geïnventariseerd. Bijkomend werden aan alle erkende laboratoria gegevens (o.a. resultaten controlemonster) opgevraagd om een beeld te krijgen van de intralaboratoriummeetingspreiding per toegepaste analysemethode. Uit deze gegevens werd de bijdrage aan de meetonzekerheid per analysemethode (pH: ISO 10390-methode¹ en BDB- methode³; TOC: ISO 10694-methode², ISO 14235-methode⁴ en BDB-methode) afgeleid.

Op basis van de bekomen resultaten werd voor de verschillende stappen in het analysetraject de standaarddeviatie en de procentuele variatiecoëfficiënt berekend, welke een beeld geeft van de te verwachten meetonzekerheid. Voor de parameter pH wordt geopteerd om de evaluatie uit te voeren op basis van de absolute standaarddeviatie omdat de absolute fout in het relevante meetgebied als constant wordt beschouwd, bij de parameter organische koolstof daarentegen wordt de relatieve fout in het meetgebied als constant verondersteld en bijgevolg wordt de evaluatie uitgevoerd op basis van de relatieve standaarddeviatie (CV_R).

In 2012 is in Annex C van de ontwerp normmethode FprEN 15936 *Sludge, treated biowaste, soil and waste – Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion* de bepaling van organische koolstof met de TOC suspensie methode opgenomen⁵. Deze normmethode werd ontwikkeld binnen CEN/TC 400 en kadert in de harmonisatie van de analysemethoden over de verschillende matrices heen. In 2012 werd de TOC suspensiemethode eveneens geëvalueerd op de gecollecteerde bodemmonsters (gedroogd 40°C, kogelmolen gemalen).

Om alle mogelijke methodieken beschreven in de Internationale/Europese normmethoden naast elkaar te kunnen vergelijken werden de gecollecteerde bodemmonsters (gedroogd bij 40°C, kogelmolen gemalen) bijkomend geanalyseerd volgens de directe methode zoals beschreven in ISO 10694 of FprEN 15936:2012. De performantie van volgende methoden werd vervolgens aan elkaar getoetst, telkens op de monsters gedroogd bij 40°C en gemalen met de kogelmolen, en een testportie van 0.5 g:

- TOC analyse volgens ISO 10694/ FprEN 15936:2012 – methode A: indirecte methode
- TOC analyse volgens ISO 10694/ FprEN 15936:2012 – methode B: directe methode
- TOC analyse volgens FprEN 15936:2012 – Annex C: TOC suspensiemethode
- Dichromaatmethode volgens ISO 14235

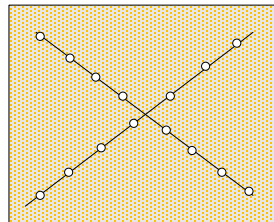
HOOFDSTUK 2. BESCHRIJVING BEMONSTERING EN MONSTERVOORBEHANDELING

2.1. BEMONSTERINGLOCATIES

De bemonsteringen werden uitgevoerd op akkerlanden met verschillende bodemtexturen. Op volgende locaties werd eind maart 2010 bemonsterd:

- Wulpen (klei)
- Poelkapelle (zandleem)
- Kruishoutem (zand)
- Walshoutem (leem)

De bemonstering werd uitgevoerd in kruisverband met een grondboor met een binnendiameter van 20 mm (bemonsteringsdiepte van 23 cm). Van elk perceel werd een mengmonster aangemaakt bestaande uit 15 steken.



Elk perceel werd bemonsterd door 2 verschillende personen en telkens in duplo. Bij de eerste bemonstering werden 7 bemonsteringspunten op diagonaal 1 genomen en 8 bemonsteringspunten op diagonaal 2. Bij de duplo bemonstering werden de bemonsteringspunten opnieuw bepaald: 8 bemonsteringspunten op diagonaal 1 en 7 bemonsteringspunten op diagonaal 2. Per perceel werden bijgevolg 4 mengmonsters gecollecteerd.



Figuur 3 Akkerland Wulpen (klei)



Figuur 4 Akkerland Poelkapelle (zandleem)



Figuur 5 Akkerland Kruishoutem (zand)



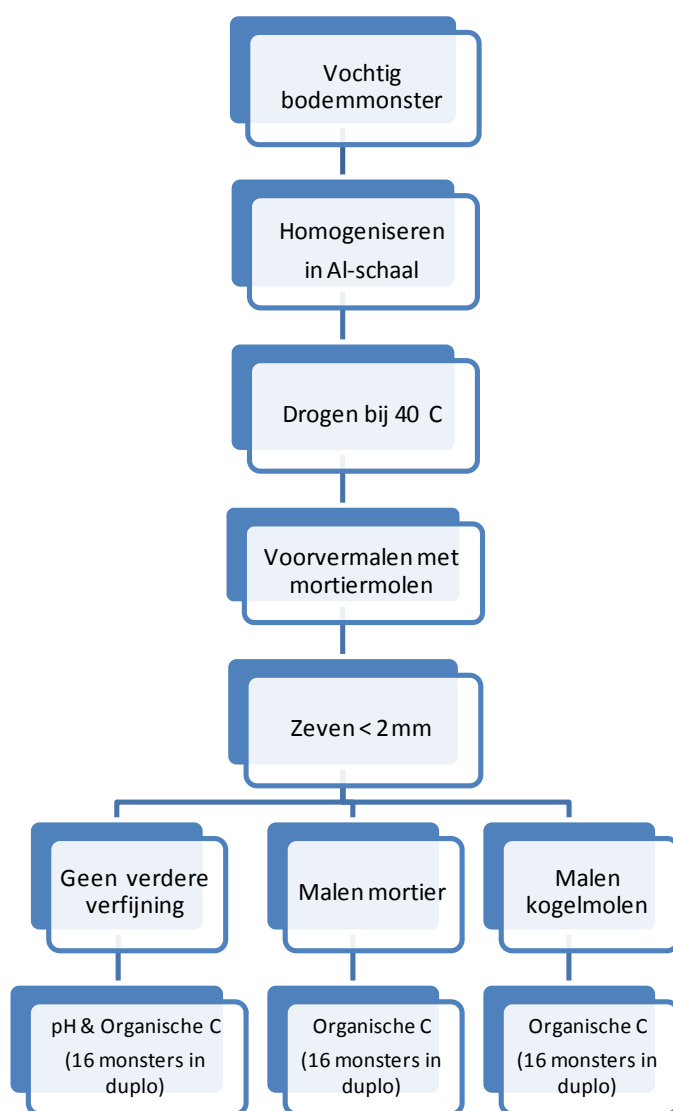
Figuur 6 Akkerland Walshoutem(leem)

2.2. MONSTERVOORBEHANDELING

De gecollecteerde bodemonsters (16) werden in het laboratorium voorbehandeld. Deze werden in hun totaliteit gedroogd bij 40°C. Het gedroogde monster (bevat harde brokken) werd grof voorvermalen met een halfautomatische mortiermolen (15-20 seconden). Vervolgens werd dit materiaal afgezeefd over 2 mm en de fractie groter dan 2 mm werd op de zeef verfijnd tot <2 mm. Per monster werden van het materiaal (gezeefd <2 mm) 3 analyseporties genomen (telkens ongeveer 140 g):

- Analyseportie 1: geen verdere voorbehandeling voor bepaling van pH en organische C
- Analyseportie 2: malen in een mortier voor bepaling van organische C
- Analyseportie 3: malen met kogelmolen voor bepaling van organische C

In Figuur 7 wordt een overzicht gegeven van het toegepaste analysetraject.



Figuur 7 Overzicht van het uitgevoerde analyseschema

HOOFDSTUK 3. BEPALING VAN PH

3.1. ANALYSEMETHODE

De pH metingen werden uitgevoerd conform ISO 10390:2005 *Soil quality - Determination of pH*, met extractie in 1M KCl.

De pH metingen werden uitgevoerd in duplo op de voorbehandelde monsters (gedroogd en gezeefd < 2 mm). Deze duplo meting is inclusief de extractie met 1M KCl.

M.b.v. een lepel werd 10 ml bodemmonster genomen en werd 50 ml 1M KCl toegevoegd. De suspensie werd eerst 60 minuten geschud op een schudtafel en bleef vervolgens ongeroerd 60 minuten staan. De pH meting werd uitgevoerd tussen 1 à 3 uur na stabilisatie.

De pH meter is uitgerust met een pH electrode type DG 111-SC en voert een automatische temperatuurscorrectie uit. De kalibratie werd uitgevoerd gebruikmakend van 3 bufferoplossingen pH 4.01, pH 7.00 en pH 10.00 (Merk: Mettler Toledo). De pH meter heeft een automatisch buffer herkenningssysteem. Na analyse van deze oplossingen werd de helling berekend door deze 3 punten; deze dient binnen de vereiste specificaties te liggen (min. helling is 95% van de theoretische helling i.e. 56.20 bij 25°C, max. afwijking van het nulpunt is ± 0.25 pH eenheden). De juistheid van de kalibratie werd gecontroleerd door meting van 2 onafhankelijke bufferoplossingen van pH 6.00 en pH 8.00 (gecertificeerde waarde bij 25°C).

De kalibratie en de metingen van de monsters werden uitgevoerd bij $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Vóór elke pH meting werd gedurende 1 minuut geroerd in de suspensie. Tijdens de pH meting werd in de suspensie niet geroerd.

3.2. VERWERKING PH RESULTATEN

Bij de evaluatie van de pH resultaten werd een schatting gemaakt van de intralaboratorium meetspreiding op verschillende niveaus in het analysetraject:

- de meetspreiding van de meting: van elke monster werd na drogen en zeven over 2 mm een duplo pH meting uitgevoerd.
- de meetspreiding van de monsternamen: om een mate van variabiliteit in de bemonstering aan te brengen werden door 2 verschillende monsternemers per veld telkens 2 monsters geïncubated, waarbij de monsternamenpunten opnieuw werden bepaald.

De identificatie van de monsters is als volgt:

- Vermelding van lokatie
- Vermelding van bemonsteraar: D of J
- Vermelding van 1^{ste} of 2^{de} (duplo) meting

De verwerking van de bekomen analyseresultaten voor de pH metingen werd als volgt uitgevoerd:

- De spreiding op de meting zelf werd bepaald uit de duplo analyses van de 16 bodemmonsters;
- De totale meetspreiding werd per veld bepaald.

3.3. BIJDRAGE VAN DE METING AAN DE INTRALABORATORIUM MEETSPREIDING

Uit de bekomen duplo metingen werd voor de pH de standaarddeviatie en de relatieve variatiecoëfficiënt CV_R berekend. Deze werden als volgt berekend:

$$Stdev = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2}{n}}$$

$$CV_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{n}} \times 100(\%)$$

In de hiernavolgende bespreking wordt een evaluatie van de meetspreading uitgevoerd, steeds berekend als 1 x standaarddeviatie of 1 x relatieve standaarddeviatie (CV_R). In HOOFDSTUK 7 BESLUIT alsook in de SAMENVATTING wordt bij de uiteindelijke rapportering de meetspreading weergegeven als 95% betrouwbaarheidsinterval overeenkomend met 2 x standaarddeviatie of 2 x relatieve standaarddeviatie (CV_R).

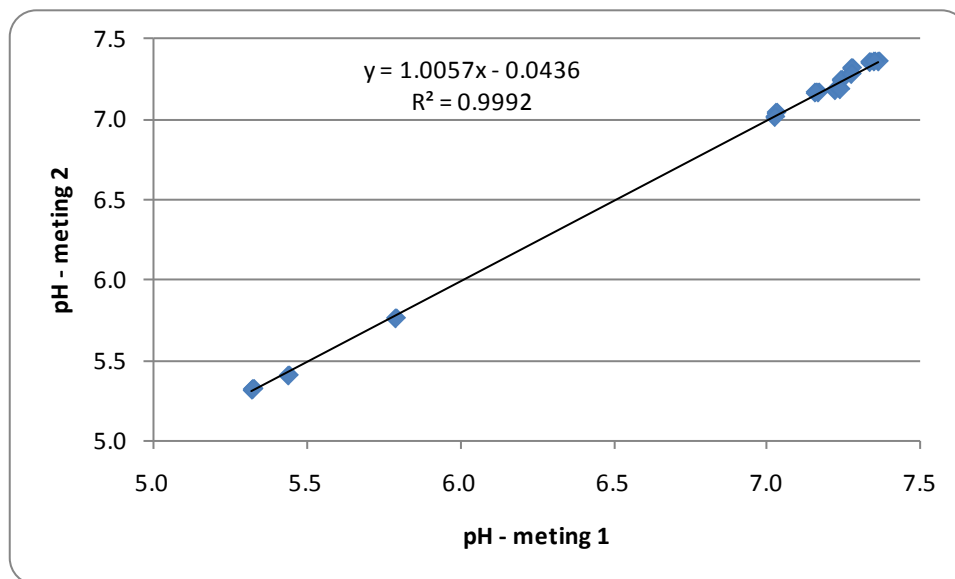
Voor de parameter pH wordt geopteerd om de evaluatie uit te voeren op basis van de standaarddeviatie omdat in het relevante meetgebied de absolute fout als constant wordt verondersteld.

Uit de bekomen resultaten (Tabel 1) kan een standaarddeviatie van 0.016 pH eenheden afgeleid worden. In Figuur 8 zijn de vergelijkende pH resultaten tussen meting 1 en meting 2 weergegeven.

Tabel 1 Duplo pH resultaten van de verschillende bodemonsters

Monsternr.	Identificatie	Beschrijving	Meting 1	Meting 2	$(X_{i.1} - X_{i.2})$	$(X_{i.1} - X_{i.2}) / X_{gem}$
1	20100757	Wulpen D1	7.27	7.31	-0.040	-0.005
2	20100758	Wulpen D2	7.33	7.35	-0.018	-0.002
3	20100759	Wulpen J1	7.36	7.36	0.006	0.001
4	20100760	Wulpen J2	7.35	7.36	-0.008	-0.001
5	20100761	Poelkapelle D1	7.24	7.24	-0.001	0.000
6	20100762	Poelkapelle D2	7.17	7.16	0.002	0.000
7	20100763	Poelkapelle J1	7.16	7.16	-0.008	-0.001
8	20100764	Poelkapelle J2	7.03	7.04	-0.010	-0.001
9	20100765	Kruishoutem D1	5.32	5.32	0.000	0.000
10	20100766	Kruishoutem D2	5.33	5.33	-0.002	0.000
11	20100767	Kruishoutem J1	5.44	5.41	0.030	0.006
12	20100768	Kruishoutem J2	5.79	5.76	0.025	0.004
13	20100769	Walshoutem D1	7.02	7.01	0.013	0.002
14	20100770	Walshoutem D2	7.27	7.28	-0.004	-0.001
15	20100771	Walshoutem J1	7.22	7.18	0.043	0.006
16	20100772	Walshoutem J2	7.24	7.18	0.053	0.007

Stdev	0.016 pH eenheden
CV _R	0.24 %



Figuur 8 Vergelijkende pH resultaten meting 1 – meting 2

3.4. BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE INTRALABORATORIUM MEETSPREIDING

Het type veld en de homogeniteit ervan kan de spreiding op het pH resultaat beïnvloeden. Bij heterogene velden zal bij meerdere bemonsteringen een grotere spreiding kunnen optreden tussen de verschillende pH resultaten.

Uit de bekomen pH dataset werd per veld (8 metingen) de standaarddeviatie berekend (Tabel 2). De resultaten tonen aan dat in deze studie de grootste variatie optreedt bij het veld met een zandige textuur, terwijl bij een veld met een kleiige textuur de laagste variatie optreedt.

Tabel 2 Totale meetspreiding per veld

		Gemidd. pH (n=8)	stdev	CV _R (%)
Wulpen	klei	7.34	0.029	0.40
Poelkapelle	zandleem	7.15	0.080	1.11
Kruishoutem	zand	5.46	0.199	3.65
Walshoutem	leem	7.18	0.104	1.45

De grootste variabiliteit is, zoals verwacht, toe te schrijven aan de monstername (invloed textuur, heterogeniteit veld, monsternemer), terwijl de bijdrage van de meting zelf beperkt is. Bij het veld met een zandige textuur is de meetspreiding van de monstername het grootst (CV_R=3.65%), waardoor de bijdrage van de meetspreiding van de meting zelf (CV_R=0.24%) aan de totale meetspreiding beperkt blijft.

3.5. INTRALABORATORIUM MEETSPREIDING BIJ TOEPASSING VAN DE BDB/089 METHODE

In het *Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van bodembescherming, versie januari 2008* kan naast de methode beschreven in ISO 10390 ook de methode BDB/089 worden toegepast.

Bij toepassing van de BDB/089 methode wordt een andere extractieverhouding toegepast t.o.v. de ISO 10390 methode. De methode omvat een extractie in een 1:10 verhouding van bodem:1M KCl, niet schudden en een wachttijd van 12 uur voor analyse.

In de studie 'Vergelijkende metingen van pH in bodem'⁶, uitgevoerd in opdracht van LNE Dienst Land en Bodembescherming (ALBON), werden duplo analyses uitgevoerd op diverse bodemonsters volgens de BDB/089 methode. In Tabel 3 zijn de duplo pH resultaten weergegeven. Voor deze methode wordt een vergelijkbare standaarddeviatie van 0.017 pH eenheden bekomen als met de ISO 10390 methode (i.e. 0.016 pH eenheden).

In diezelfde studie werd uit de dataset van de vergelijkende pH metingen bepaald volgens ISO 10390 en volgens BDB/089 de lineaire regressie berekend. De onzekerheid op deze regressie bedroeg ongeveer $\pm 0,04$ (1 sigma) bij pH=6 (zie pagina 23 van het betreffende rapport⁶).

Bij het uitvoeren van pH bepalingen volgens de BDB/089 methode zal na correctie van de pH waarde met de vastgelegde vergelijking [$\text{pH} = 0,9598 \times (\text{pH}_{\text{BDB/089}} + 0,1127)$], de bijdrage van de meetspreading van de meting zelf nog steeds kleiner blijven dan de bijdrage van de meetspreading van de monstername.

ISO meting	< BDB/089 meting + correctie	<< monstername
$\pm 0.016 \text{ pH}$	< $\pm 0.04 \text{ pH}$	<< range $\pm 0.03\text{--}0.20 \text{ pH}$

Tabel 3 Duplo pH resultaten van bodemonsters volgens BDB/089 methode

Monsternr.	Beschrijving	Meting 1	Meting 2	($X_{i,1}-X_{i,2}$)
1	15A2	4.287	4.292	-0.005
2	15A16	5.418	5.455	-0.037
3	16A3	5.539	5.513	0.026
4	16A17	6.188	6.203	-0.015
5	17A4	5.116	5.132	-0.016
6	17A18	5.265	5.247	0.018
7	18A5	7.164	7.129	0.035
8	18A19	4.507	4.510	-0.003
9	19A6	6.988	6.952	0.036
10	19A20 c50	4.94	4.942	-0.002
11	20A7	6.367	6.355	0.012
12	20A21	5.847	5.814	0.033
Stdev	0.017 pH eenheden			
CV _R	0.28%			

3.6. INTRALABORATORIUM MEETSPREIDING VAN pH VAN ERKENDE LABORATORIA

Aan de erkende laboratoria werd informatie opgevraagd omtrent de gegevens van de controlekaart van een referentiemonster (gemiddelde en standaarddeviatie), alsook resultaten van duplo analyses van reële bodemonsters (indien beschikbaar).

De pH waarde van de gebruikte referentiemonsters van de verschillende laboratoria varieerde tussen 4.5 en 7.6 pH eenheden. De standaarddeviatie (1 s grens) voor deze monsters lag in de range tussen 0.034 en 0.070. De verschillende resultaten zijn weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4 Resultaten controlekaart referentiemonster voor de pH bepaling

	Gemidd. pH waarde	stdev
Controle 1	4.48	0.064
Controle 2	4.63	0.039
Controle 3	6.75	0.036
Controle 4	7.33	0.034
Controle 5	6.14	0.046
Controle 6	4.81	0.036
Controle 7	7.50	0.070
Controle 8	7.6	0.1*
Controle 9	7.6	0.1*
Controle 10	7.0	0.1*
Controle 11	6.6	0.1*

*Geen rapportering t.o.v. 2 cijfers na de komma beschikbaar

Bij het uitvoeren van pH bepalingen blijft de bijdrage van de meetspreiding van de meting zelf, afgeleid uit de gegevens van de controlekaarten van de erkende laboratoria, nog steeds kleiner dan de bijdrage van de meetspreiding van de monstername.

analyse referentiemonster (QA/QC)	<	monstername
range 0.03 -0.07 pH	<	range 0.03 – 0.20 pH

3.7. BESLUIT

Bij de bepaling van de pH (volgens ISO 10390) in bodemonsters is de grootste variabiliteit toe te schrijven aan de monstername (invloed textuur, heterogeniteit veld, monsternemer), terwijl de bijdrage van de meting zelf beperkt is. Bij het veld met een zandige textuur is de meetspreiding van de monstername het grootst (standaarddeviatie 0.20 pH eenheden of $CV_R=3.65\%$). Bij het veld met een kleiige textuur wordt de laagste meetspreiding vastgesteld (standaarddeviatie 0.03 pH eenheden of $CV_R=0.40\%$).

Bij de bepaling van de pH in bodemonsters volgens BDB/089 wordt een vergelijkbare precisie van de meting zelf bekomen als bij toepassing van de ISO methode. De fout die bijkomend wordt geïntroduceerd bij omrekening van pH_{BDB} naar pH_{ISO} , is beperkt zodat de meetspreiding van de meting zelf klein is in vergelijking met de range van de te verwachten meetspreiding toe te schrijven aan de monstername.

HOOFDSTUK 4. BEPALING VAN ORGANISCHE KoolSTOF MET TOC ANALYSER

4.1. ANALYSEMETHODE

De bepaling van het organisch koolstofgehalte werd uitgevoerd conform ISO 10694:1995 *Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)* volgens de indirecte methode.

De TOC analyses werden uitgevoerd met een Ströhlein C5500 met ND-IR detectie.

Voor de analyse van het totale koolstofgehalte (TC) werd ± 0.1 g afgewogen en verhit gedurende 4 minuten bij 1200°C onder O₂-atmosfeer. De hoeveelheid afgewogen monster varieert in functie van het te verwachten koolstofgehalte, zoals aangegeven in ISO 10694.

Het anorganische koolstofgehalte (TIC) werd bepaald op ± 0.5 g monster. Na toevoeging van 10 ml fosforzuur (fosforzuur:water 1:1) werd de anorganische koolstof verwijderd door 4 min te purgeren met O₂ op kamertemperatuur. De detectie werd voor beide analyses uitgevoerd met infrarood.

Het organische koolstofgehalte (TOC) werd berekend uit het verschil van TC en TIC.

De TOC metingen werden in duplo uitgevoerd op gedroogde monsters en dit van elke monstervoorbehandelingsstap i.e. (1) gezeefd < 2 mm, (2) gemalen met mortier en (3) gemalen met kogelmolen.

4.2. VERWERKING TOC RESULTATEN

Bij de evaluatie van de TOC resultaten werd een schatting gemaakt van de intralaboratorium meetspreiding op verschillende niveaus in het analysetraject:

- de meetspreiding van de meting: van elk monster (en bijgevolg elke voorbehandelingsstap) werd een duplo TOC meting uitgevoerd.
- de meetspreiding van de monstervoorbehandeling: in deze studie werd de invloed van 3 monstervoorbehandelingsstappen op de meetspreiding geëvalueerd: (1) gedroogd en gezeefd < 2 mm, (2) malen met mortier en (3) malen met kogelmolen.
- de totale meetspreiding: om een mate van variabiliteit in de bemonstering aan te brengen werden door 2 verschillende monsternemers monsters per veld telkens 2 monsters gecollecteerd, waarbij de monsternamen opnieuw werden bepaald.

De identificatie van de monsters is als volgt:

- Vermelding van locatie
- Vermelding van bemonsteraar: D of J
- Vermelding van 1^{ste} of 2^{de} (duplo) meting

De verwerking van de bekomen analyseresultaten voor de TOC metingen werd als volgt uitgevoerd:

- De spreiding op de meting zelf werd bepaald uit de duplo analyses van de 16 bodemonsters gemalen met de kogelmolen;
- De invloed van de monstervoorbehandeling op de meetonzekerheid werd bepaald uit de vergelijking van de meetspreiding van de duplo analyses van de 16 bodemonsters van de verschillende voorbehandelingen;

- De totale meetonzekerheid werd per veld bepaald (invloed van de textuur, heterogeniteit veld), en dit gerelateerd aan de 3 verschillende monstervoorbehandelingen.

4.3. BIJDRAGE VAN DE TOC METING AAN DE INTRALABORATORIUM MEETSPREIDING

Aangenomen mag worden dat de bodemonsters gemalen met de kogelmolen (fijnste deeltjesgrootte) zullen resulteren in de meest betrouwbare resultaten. Om de bijdrage van de meting zelf aan de meetspreiding te bepalen, werd bijgevolg uit de duplo TOC metingen van de bodemonsters gemalen met de kogelmolen de standaarddeviatie en de relatieve variatiecoëfficiënt CV_R berekend. Deze werden als volgt berekend:

$$Stdev = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2}{n}}$$

$$CV_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{n}} \times 100(\%)$$

In de hiernavolgende bespreking wordt een evaluatie van de meetspreiding uitgevoerd, steeds berekend als 1 x standaarddeviatie of 1 x relatieve standaarddeviatie (CV_R). In HOOFDSTUK 7 BESLUIT alsook in de SAMENVATTING wordt bij de uiteindelijke rapportering de meetspreiding weergegeven als 95% betrouwbaarheidsinterval overeenkomend met 2 x standaarddeviatie of 2 x relatieve standaarddeviatie (CV_R).

Bij de parameter organische koolstof wordt de relatieve fout in het meetgebied als constant beschouwd en bijgevolg wordt geopteerd om de evaluatie uit te voeren op basis van de relatieve standaarddeviatie (CV_R).

Uit de bekomen resultaten (Tabel 5) kan een meetspreiding van 2.7% berekend worden. In Figuur 9 zijn de vergelijkende TOC resultaten (kogelmolen) tussen meting 1 en meting 2 weergegeven.

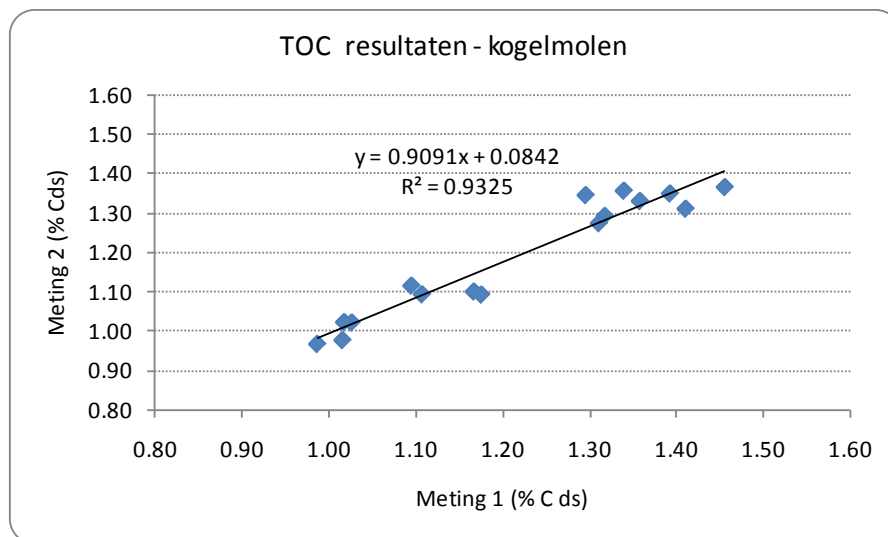
Tabel 5 TOC resultaten (in duplo) op monsters gemalen met kogelmolen

Monsternr.	Identificatie	Beschrijving	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{gem}$
1	20100789	Wulpen D1	1.39	1.35	0.030
2	20100790	Wulpen D2	1.41	1.31	0.072
3	20100791	Wulpen J1	1.36	1.33	0.019
4	20100792	Wulpen J2	1.46	1.37	0.063
5	20100793	Poelkapelle D1	1.11	1.10	0.011
6	20100794	Poelkapelle D2	1.18	1.09	0.071
7	20100795	Poelkapelle J1	1.17	1.10	0.056
8	20100796	Poelkapelle J2	1.09	1.12	-0.020
9	20100797	Kruishoutem D1	1.02	0.98	0.036
10	20100798	Kruishoutem D2	1.03	1.02	0.002
11	20100799	Kruishoutem J1	0.99	0.97	0.017
12	20100800	Kruishoutem J2	1.02	1.02	-0.008
13	20100801	Walshoutem D1	1.30	1.35	-0.039
14	20100802	Walshoutem D2	1.31	1.28	0.027
15	20100803	Walshoutem J1	1.34	1.36	-0.014

Monsternr.	Identificatie	Beschrijving	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{\text{gem}}$
16	20100804	Walshoutem J2	1.32	1.29	0.018

Stdev	0.034
-------	-------

CV_R	2.7 %
--------	-------



Figuur 9 Vergelijkende TOC resultaten (meting 1 vs meting 2) van monsters gemalen met kogelmolen

4.4. BIJDRAGE VAN DE TOEGEPASTE MONSTERVERORBEHANDELING AAN DE INTRALABORATORIUM MEETSPREIDING

Om een inschatting te krijgen van de meetspreiding van de TOC metingen bij toepassing van verschillende monsterveroerhandelingen, werd voor 3 verschillende monsterveroerhandelingen uit de duplo resultaten ($n=16$) de standaarddeviatie en de relatieve variatiecoëfficiënt berekend. In Tabel 6 worden de duplo resultaten gegeven van de TOC analyses uitgevoerd op de monsters gemalen met de mortier, terwijl in Tabel 7 de TOC resultaten van de monsters gezeefd over < 2 mm worden gegeven. In Tabel 8 wordt een samenvatting gegeven van de standaarddeviatie en de relatieve variatiecoëfficiënt CV_R ifv de toegepaste monsterveroerbehandeling.

Tabel 6 TOC resultaten (in duplo) op monsters gemalen met mortier

Monster	Identificatie	Beschrijving	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{\text{gem}}$
1	20100773	Wulpen D1	1.42	1.32	0.076
2	20100774	Wulpen D2	1.38	1.30	0.062
3	20100775	Wulpen J1	1.35	1.39	-0.032
4	20100776	Wulpen J2	1.43	1.37	0.045
5	20100777	Poelkapelle D1	1.08	1.11	-0.034
6	20100778	Poelkapelle D2	1.41	1.14	0.211
7	20100779	Poelkapelle J1	1.11	1.03	0.071

Monster	Identificatie	Beschrijving	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{\text{gem}}$
8	20100780	Poelkapelle J2	1.04	1.06	-0.021
9	20100781	Kruishoutem D1	1.06	0.90	0.165
10	20100782	Kruishoutem D2	0.97	1.06	-0.088
11	20100783	Kruishoutem J1	1.04	0.98	0.061
12	20100784	Kruishoutem J2	0.96	0.98	-0.027
13	20100785	Walshoutem D1	1.54	1.25	0.207
14	20100786	Walshoutem D2	1.55	1.26	0.206
15	20100787	Walshoutem J1	1.37	1.35	0.012
16	20100788	Walshoutem J2	1.19	1.17	0.017

Stdev	0.098
CV _R	7.7 %

Tabel 7 TOC resultaten (in duplo) op monsters gezeefd < 2 mm

Monster	Identificatie	Beschrijving	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{\text{gem}}$
1	20100757	Wulpen D1	1.44	1.31	0.092
2	20100758	Wulpen D2	1.47	1.31	0.117
3	20100759	Wulpen J1	1.38	1.40	-0.014
4	20100760	Wulpen J2	1.47	1.32	0.106
5	20100761	Poelkapelle D1	1.08	1.12	-0.031
6	20100762	Poelkapelle D2	1.24	1.04	0.171
7	20100763	Poelkapelle J1	1.14	1.18	-0.035
8	20100764	Poelkapelle J2	1.16	1.07	0.086
9	20100765	Kruishoutem D1	1.04	0.97	0.068
10	20100766	Kruishoutem D2	0.88	1.14	-0.255
11	20100767	Kruishoutem J1	1.11	1.02	0.081
12	20100768	Kruishoutem J2	1.04	0.95	0.098
13	20100769	Walshoutem D1	1.61	1.24	0.259
14	20100770	Walshoutem D2	1.24	1.34	-0.079
15	20100771	Walshoutem J1	1.22	1.40	-0.136
16	20100772	Walshoutem J2	1.18	1.25	-0.058

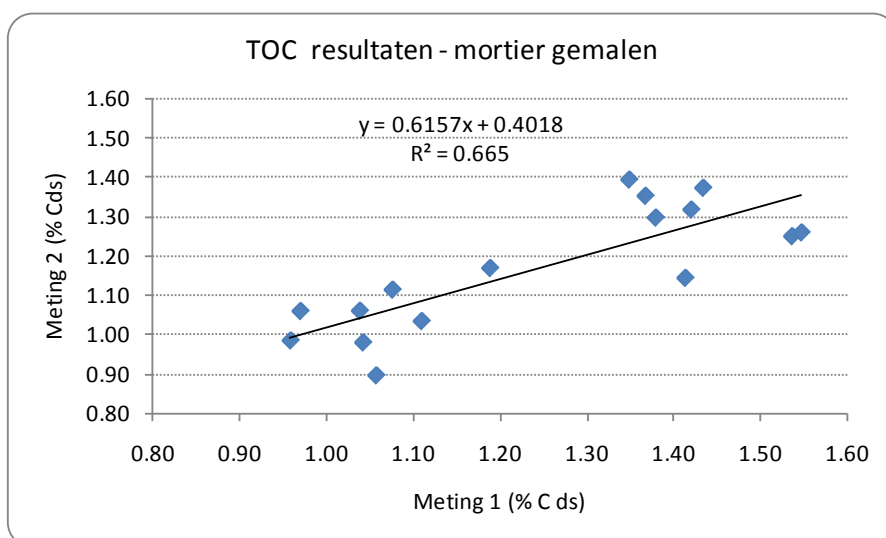
Stdev	0.110
CV _R	8.9 %

Uit de berekeningen (Tabel 8) kan afgeleid worden dat bij analyse van monsters gemalen met de kogelmolen de meetspreiding 2.7% bedraagt. Mortiermalen of zeven < 2 mm van de bodemonsters resulteert in een significante verhoging van de meetspreiding. Een meetspreiding van resp. 7.7% en 8.9% wordt bekomen, wat betekent dat de bijdrage aan de meetspreiding bij een beperkte monstervoorhandeling verhoogt met 5 à 6% in vergelijking met de resultaten van bodemonsters gemalen met de kogelmolen.

Tabel 8 Overzicht meetspreiding bij TOC analyses ifv monstervoorbehandeling

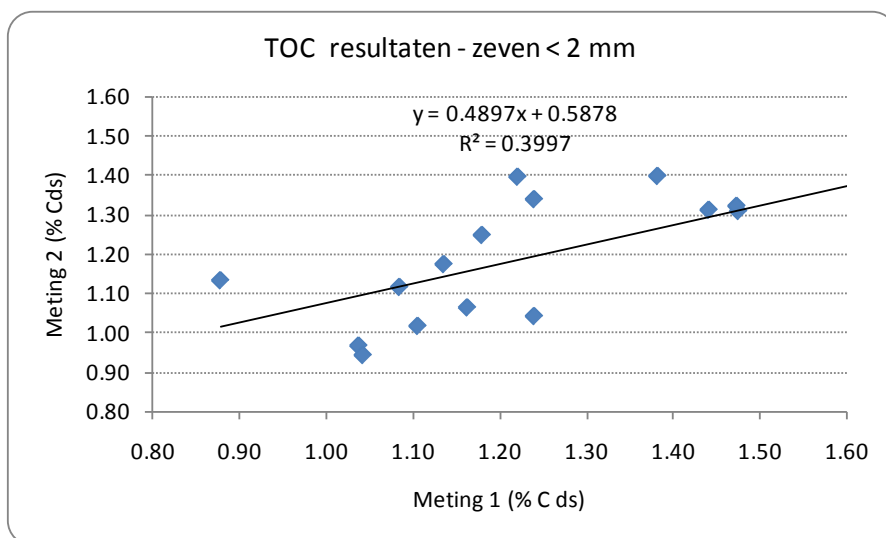
	aantal	Stdev	% CV _R
Kogelmolen	n = 16	0.034	2.7
Mortier	n = 16	0.098	7.7
Zeven < 2 mm	n = 16	0.110	8.9

De grafische weergave van de vergelijkende TOC analyses toont eveneens aan dat de monstervoorbehandeling een belangrijke factor is bij het afleiden van de meetspreiding. In Figuur 10 worden de vergelijkende TOC resultaten gegeven van de monsters gemalen met mortier.



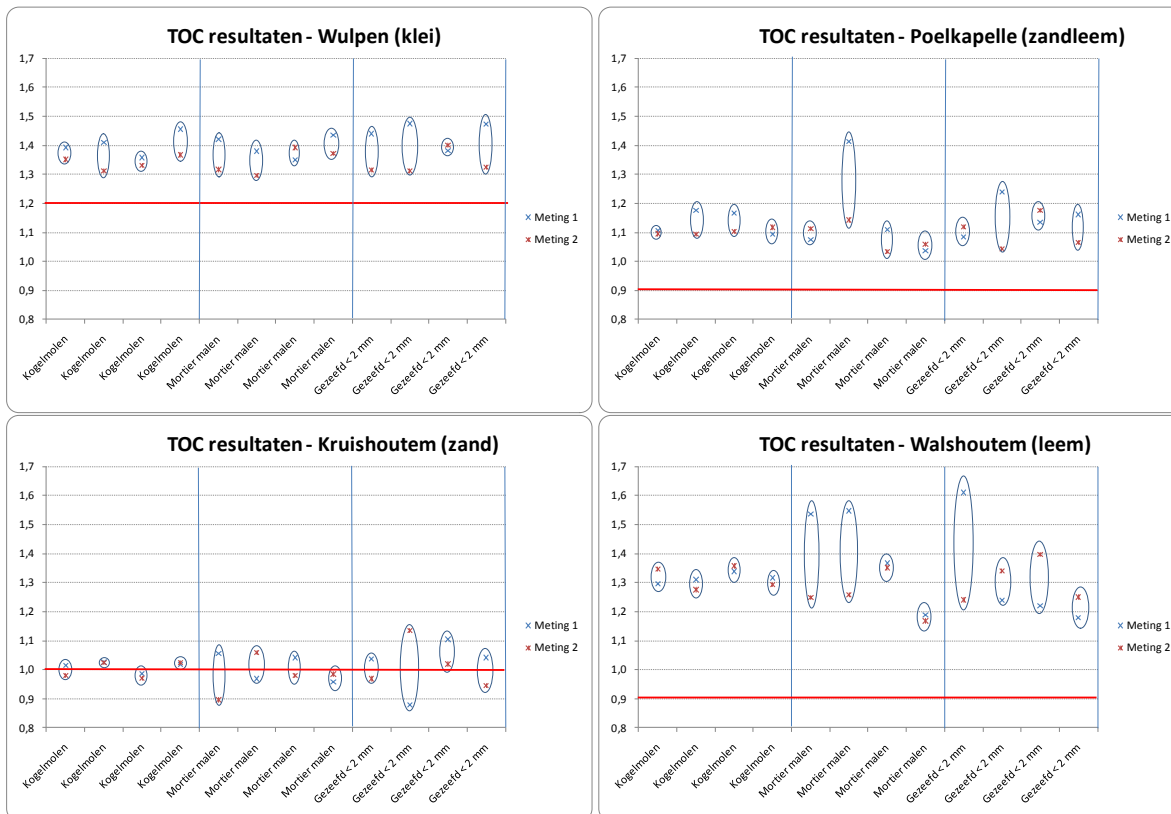
Figuur 10 Vergelijkende TOC resultaten (meting 1 vs meting 2) van monsters gemalen met mortier

In Figuur 11 worden de vergelijkende TOC resultaten gegeven van de monsters gezeefd over < 2 mm. Hieruit blijkt dat de meetspreiding groter is naarmate de monstervoorbehandeling beperkt werd.



Figuur 11 Vergelijkende TOC resultaten (meting 1 vs meting 2) van monsters gezeefd < 2 mm

In Figuur 12 wordt voor de verschillende bemonsterde velden schematisch de invloed van de monstervoorbehandeling op de meetspreiding gegeven. Indien de bodemonsters met de mortier worden gemalen of enkel gezeefd < 2 mm ipv met de kogelmolen gemalen, wordt een grotere variabiliteit geïntroduceerd. Op basis van deze bodemonsters is dit effect het meest significant bij de velden met zandleem- en lemige textuur.



Figuur 12 Schematische weergave van de meetspreidingen voor TOC bepaling in functie van de monstervoorbehandeling voor de 4 bemonsterde velden (texturen) (rode lijn: limietwaarde ifv textuur⁷)

4.5. BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE INTRALABORATORIUM MEETSPREIDING

Het type veld en de homogeniteit ervan kan de spreiding op het TOC resultaat beïnvloeden. Bij heterogene velden zal bij meerdere bemonsteringen een grotere spreiding kunnen optreden tussen de verschillende TOC resultaten.

Uit de bekomen TOC dataset werden per veld (4 verschillende monsternames elk in duplo geanalyseerd) de standaarddeviatie en de relatieve variatiecoëfficiënt berekend, en dit in functie van de monstervoorbehandeling (Tabel 9).

Tabel 9 Totale meetspreiding per veld

		Kogelmolen			Mortier			Zeven < 2 mm		
		TOC* % C ds (n=8)	stdev	CV _R %	TOC* % C ds (n=8)	stdev	CV _R %	TOC* % C ds (n=8)	stdev	CV _R %
Wulpen	klei	1.37	0.05	3.3	1.37	0.05	3.5	1.39	0.07	4.9
Poelkapelle	zandleem	1.12	0.03	2.9	1.12	0.12	11	1.13	0.06	5.7
Kruishoutem	zand	1.01	0.02	2.3	0.99	0.06	5.7	1.02	0.08	8.3
Walshoutem	leem	1.32	0.03	2.2	1.33	0.15	11	1.31	0.14	11

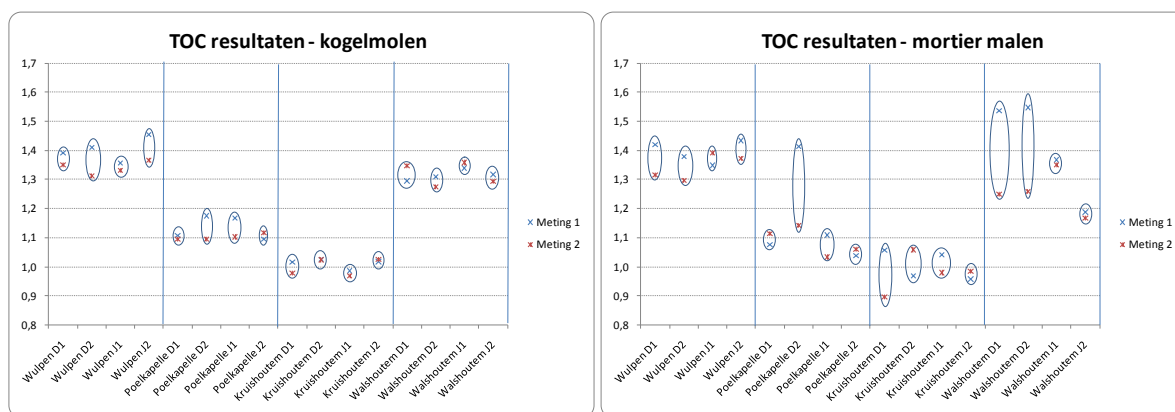
*Gemiddelde TOC resultaten van 8 metingen

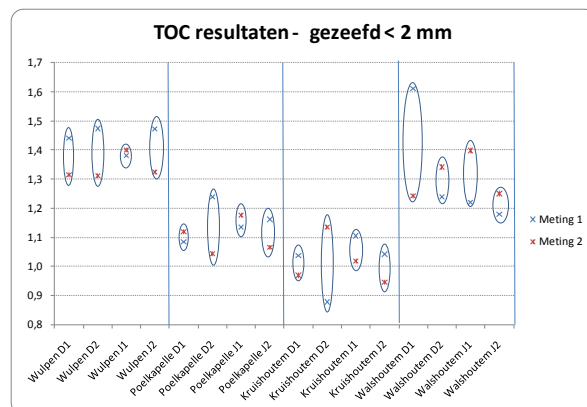
Uit de resultaten kan afgeleid worden dat per veld de gemiddelde TOC waarden vergelijkbaar zijn, onafhankelijk van de toegepaste monstervoorbehandeling. De bekomen variatiecoëfficiënten daarentegen zijn wel significant verschillend tussen de verschillende toegepaste monstervoorbehandelingen.

Bij het malen van de bodemmonsters met de kogelmolen worden vergelijkbare variatiecoëfficiënten vastgesteld tussen de verschillende velden nl. %CV_R waarden tussen 2.2 en 3.3% worden bekomen. Hieruit kan men afleiden dat de bijdrage van de monsternamen (invloed van de textuur, heterogeniteit veld type veld, monsternamen) aan de totale meetspreiding beperkt is bij toepassing van deze monstervoorbehandeling (malen met kogelmolen). Bij het bepalen van de meetspreiding van de meting zelf werd immers een waarde van 2.7% bekomen; de totale meetspreiding berekend ifv het veld varieert bij de TOC-methode tussen 2.2 and 3.3%.

Indien de bodemmonsters werden voorbehandeld door te malen met mortier of enkel gezeefd < 2 mm, wordt wel een significante verhoging vastgesteld van de variatiecoëfficiënt. Voor het veld met een kleiige textuur is deze verhoging beperkt, gaande van 3.3% naar 4.9%. Echter voor de andere velden treedt er een verhoging van de variabiliteit op met een factor 3 à 4. Indien men deze resultaten relateert aan de bevindingen van de invloed van de monstervoorbehandeling, dan kan men stellen dat verhoging van de meetspreiding hoofdzakelijk toe te schrijven is aan de toegepaste monstervoorbehandeling, terwijl de bijdrage van de monsternamen zelf beperkt is. In deze studie vertonen de velden met zandleem- en lemige textuur een grotere bron van variabiliteit op het TOC-gehalte dan de velden met een kleiige en zandige textuur.

In Figuur 13 wordt schematisch de totale meetspreiding voor de TOC bepaling gegeven in functie van het type veld en dit voor de verschillende monstervoorbehandelingen.





Figuur 13 Schematische weergave van de totale meetspreiding voor TOC bepaling in functie van het type veld voor de verschillende monstervoorbehandelingen

4.6. BESLUIT

Op basis van de bekomen analyseresultaten kan aangegeven worden dat de monstervoorbehandeling een significante invloed heeft op de meetspreiding van het TOC gehalte. De invloed van de staalname is daarentegen beperkt. De inschatting van de totale meetspreiding voor de TOC analyses, uitgevoerd op bodemonsters gemalen met een kogelmolen, bedraagt maximaal 3.3%. Bij bodemonsters gezeefd < 2 mm of gemalen met de mortier wordt een totale meetspreiding bekomen van maximaal 11%.

Voor de bepaling van organische koolstof zijn 2 methoden opgenomen in het *Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van bodembescherming, versie januari 2008*:

- ISO 10694 : 1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis);
- ISO 14235 : 1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.

De invloed van de monstervoorbehandeling op de bepaling van organische C werd in dit hoofdstuk enkel geëvalueerd op basis van TOC resultaten (elementaire analyse) waarbij een testportie van ± 0.1 g werd genomen. Aangenomen kan worden dat het effect van de monstervoorbehandeling op de totale meetonzekerheid bij deze metingen mogelijks groter is in vergelijking met de dichromaatmethode waar een testportie ± 0.5 g wordt genomen. Een grotere testportie vereist doorgaans een minder uitgebreide monstervoorbehandeling. Echter een groffere korrelgrootte kan mogelijks wel een negatief effect hebben op de efficiëntie van de oxidatie. Om een antwoord te kunnen bieden op deze vraag werden bijkomende metingen op de bodemonsters uitgevoerd. TOC elementaire analyses werden uitgevoerd op grotere testporties en de invloed van de monstervoorbehandeling bij de dichromaatmethode werd geëvalueerd.

HOOFDSTUK 5. INVLOED VAN DE MONSTERVOORBEHANDELING EN TESTPORTIE OP DE MEETSPREIDING VAN DE ORGANISCHE C BEPALING

5.1. INLEIDING

Voor de bepaling van het organische koolstofgehalte was in HOOFDSTUK 4 de analyse gericht op de TOC analysemethode conform ISO 10694 (indirecte methode). Uit de resultaten kwam naar voor dat de monstervoorbehandeling de meest significante bijdrage leverde aan de totale meetonzekerheid.

Voor de bepaling van organische koolstof zijn 2 methoden opgenomen in het *Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van bodembescherming, versie januari 2008*:

- ISO 10694 : 1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis);
- ISO 14235 : 1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.

Om een volledig beeld te krijgen van de invloed van de monstervoorbehandeling bij toepassing van alle analysemethoden voor de bepaling van organische C werden een aantal bijkomende invloedsfactoren onderzocht:

- Invloed van de grootte van de testportie bij het uitvoeren van de totale koolstofbepaling (TC). Bij de toegepaste TOC methode volgens ISO 10694 was de testportie voor de TC bepaling ± 0.1 g. Bijkomend werden duplo analyses uitgevoerd op testporties van ± 0.25 g en ± 0.5 g. Deze testen werden uitgevoerd op de bodemmonsters (16) gezeefd < 2 mm en gemalen met de kogelmolen.
- Invloed van de monstervoorbehandeling op de meetspreiding bij toepassing van de dichromaاتمethylene bij 135°C (ISO 14235). Hiervoor werden duplo metingen uitgevoerd op de bodemmonsters (16) gezeefd < 2 mm en gemalen met de kogelmolen.

5.2. ANALYSEMETHODEN

De TOC analyses werden uitgevoerd conform ISO 10694:1995 *Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)*.

De TOC analyses werden uitgevoerd met een Ströhlein C5500 met ND-IR detectie. Voor de analyse van het totale koolstof gehalte werden verschillende hoeveelheden afgewogen en verhit gedurende 4 minuten bij 1200°C onder O₂-atmosfeer. Meetreeksen van ± 0.1 g, ± 0.25 g en ± 0.5 g bodemonster werden uitgevoerd.

De dichromaاتمethylene methode werd uitgevoerd conform ISO 14235: 1998 *Soil quality -- Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation*.

Aan ± 0.5 g monster werd 5 ml K₂Cr₂O₇ 0.27M en 7.5 ml geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. Het monster werd vervolgens geplaatst in een voorverwarmde verwarmingsblok en opgewarmd tot de temperatuur in de oplossing 135°C bedroeg. Na 30 minuten bij 135°C werd het monster afgekoeld tot kamertemperatuur.

Aan de afgekoelde oplossing werd 50 ml ultra puur water toegevoegd. De oplossing werd verder afgekoeld en gefiltreerd over glasvezelfilter. Het filtraat werd aangelengd tot 100 ml.

De oplossingen werden spectrofotometrisch gemeten bij 585 nm. Voor de kalibratie werd een standaardreeks van glucose in een dichromaatoplossing aangemaakt. Deze oplossingen werden steeds voorafgaandelijk aan de analyse gedestruerd zoals de te analyseren monsters. Onafhankelijk van de kalibratie werd een glucose standard in een dichromaatoplossing aangemaakt en geanalyseerd als controle. Bij elke meetreeks werd een controle analyse alsook een blanco analyse meegenomen.

5.3. INVLOED VAN DE TESTPORTIE OP DE MEETSPREIDING BIJ DE TOC ELEMENTAIRE ANALYSE

Om bij de TOC analyse de invloed van de testportie op de meetspreiding na te gaan, werden bij de bepaling van het totale koolstofgehalte verschillende hoeveelheden afgewogen. Voor de TC bepaling werd ± 0.1 g, ± 0.25 g en ± 0.5 g afgewogen. Elke reeks monsters (16) werd in duplo geanalyseerd. Voor de bepaling van het TIC werd ± 0.5 g afgewogen en deze analyses werden slechts 1x in duplo uitgevoerd.

In Tabel 10 worden de resultaten gegeven voor de bodemonsters gemalen met de kogelmolen, terwijl in Tabel 11 de resultaten worden gegeven voor de bodemonsters gezeefd < 2 mm. Zoals te verwachten daalt de meetspreiding bij het nemen van een grotere testportie. Bij de bodemonsters gemalen met kogelmolen daalt de meetspreiding van 2.7% bij gebruik van 0.1 g bodem naar 1.8% bij 0.5 g bodem. Bij de gezeefde monsters < 2 mm bedraagt de meetspreiding 8.9% bij 0.1 g bodem en daalt deze naar 4.4% bij 0.5 g bodem. De grootte van de testportie heeft bij de TOC bepaling een significante invloed op de meetspreiding.

Tabel 10 Invloed van de testportie op de TOC resultaten van de bodems gemalen met kogelmolen

Identif.	Beschrijving	TOC 0.1 g		TOC 0.25 g		TOC 0.5 g	
		Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds
1	20100789	Wulpen D1	1.39	1.35	1.35	1.29	1.30
2	20100790	Wulpen D2	1.41	1.31	1.27	1.25	1.32
3	20100791	Wulpen J1	1.36	1.33	1.32	1.28	1.30
4	20100792	Wulpen J2	1.46	1.37	1.33	1.30	1.32
5	20100793	Poelkapelle D1	1.11	1.10	1.11	1.07	1.07
6	20100794	Poelkapelle D2	1.18	1.09	1.09	1.04	1.09
7	20100795	Poelkapelle J1	1.17	1.10	1.08	1.12	1.06
8	20100796	Poelkapelle J2	1.09	1.12	1.12	1.10	1.07
9	20100797	Kruishoutem D1	1.02	0.98	0.98	0.95	0.97
10	20100798	Kruishoutem D2	1.03	1.02	1.02	0.98	0.99
11	20100799	Kruishoutem J1	0.99	0.97	0.99	0.94	0.96
12	20100800	Kruishoutem J2	1.02	1.02	0.99	0.98	0.97
13	20100801	Walshoutem D1	1.30	1.35	1.28	1.24	1.29
14	20100802	Walshoutem D2	1.31	1.28	1.30	1.24	1.26
15	20100803	Walshoutem J1	1.34	1.36	1.28	1.26	1.30
16	20100804	Walshoutem J2	1.32	1.29	1.31	1.24	1.28
Stdev		0.03		0.03		0.02	
% CV _R		2.7%		2.4%		1.8%	

Tabel 11 Invloed van de testportie op de TOC resultaten van de bodems gezeefd < 2 mm

Identif.	Beschrijving	TOC 0.1 g		TOC 0.25 g		TOC 0.5 g	
		Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds
1	20100789	Wulpen D1	1.44	1.31	1.31	1.29	1.38
2	20100790	Wulpen D2	1.47	1.31	1.42	1.36	1.38
3	20100791	Wulpen J1	1.38	1.40	1.32	1.34	1.35
4	20100792	Wulpen J2	1.47	1.32	1.33	1.30	1.38
5	20100793	Poelkapelle D1	1.08	1.12	1.06	1.03	1.16
6	20100794	Poelkapelle D2	1.24	1.04	1.05	1.03	1.03
7	20100795	Poelkapelle J1	1.14	1.18	1.08	1.08	1.01
8	20100796	Poelkapelle J2	1.16	1.07	1.06	1.01	0.99
9	20100797	Kruishoutem D1	1.04	0.97	0.97	1.12	0.91
10	20100798	Kruishoutem D2	0.88	1.14	0.94	0.90	0.95
11	20100799	Kruishoutem J1	1.11	1.02	0.98	0.88	0.90
12	20100800	Kruishoutem J2	1.04	0.95	0.96	0.99	0.93
13	20100801	Walshoutem D1	1.61	1.24	1.62	1.20	1.30
14	20100802	Walshoutem D2	1.24	1.34	1.22	1.15	1.21
15	20100803	Walshoutem J1	1.22	1.40	1.27	1.16	1.20
16	20100804	Walshoutem J2	1.18	1.25	1.24	1.15	1.23
Stdev		0.11		0.09		0.06	
% CV _R		8.9%		6.8%		4.4%	

5.4. INVLOED VAN DE MONSTERVORBEHANDELING OP DE MEETSPREIDING BIJ DE DICHROMAATMETHODE

Bij toepassing van de dichromaatmethode conform ISO 14235 wordt steeds 0.4 à 0.5 g als testportie genomen, indien het organische koolstofgehalte < 4% is. Duplo analyses werden uitgevoerd op de bodemmonsters gemalen met de kogelmolen en op de monsters gezeefd < 2 mm. In Tabel 12 worden de bekomen resultaten gegeven. Bij toepassing van de dichromaatmethode op deze reeks van monsters heeft de monstervoorbehandeling slechts een beperkte invloed. Bij monsters gemalen met de kogelmolen bedraagt de meetspreiding 6.6%, terwijl bij gezeefde monsters < 2 mm deze 7.8% bedraagt.

Tabel 12 Invloed van de monstervoorbehandeling op de meetspreiding bij de dichromaatmethode

Identif.	Beschrijving	Kogelmolen 0.5 g		Gezeefd < 2 mm 0.5 g	
		Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds
1	20100789	Wulpen D1	1.31	1.30	1.31
2	20100790	Wulpen D2	1.32	1.37	1.41
3	20100791	Wulpen J1	1.16	1.23	1.45
4	20100792	Wulpen J2	1.28	1.43	1.37
5	20100793	Poelkapelle D1	1.39	1.40	1.10

		Kogelmolen 0.5 g		Gezeefd < 2 mm 0.5 g		
Identif.		Beschrijving	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds
6	20100794	Poelkapelle D2	1.43	1.50	0.85	0.88
7	20100795	Poelkapelle J1	1.23	1.23	1.29	1.14
8	20100796	Poelkapelle J2	1.23	1.33	1.17	1.29
9	20100797	Kruishoutem D1	0.94	1.10	1.07	1.07
10	20100798	Kruishoutem D2	0.94	1.17	0.97	0.94
11	20100799	Kruishoutem J1	1.07	1.09	0.97	0.98
12	20100800	Kruishoutem J2	1.09	1.19	1.05	0.92
13	20100801	Walshoutem D1	1.27	1.26	1.40	1.18
14	20100802	Walshoutem D2	1.18	1.16	1.37	1.23
15	20100803	Walshoutem J1	1.13	1.25	1.22	1.65
16	20100804	Walshoutem J2	1.27	1.48	1.15	1.20
		Stdev	0.078		0.103	
		% CV _R	6.6%		7.8%	

Bij vergelijking van de meetspreiding tussen de verschillende analysemethoden wordt vastgesteld dat bij gebruik van eenzelfde hoeveelheid testportie en eenzelfde monstervoorbehandeling (Tabel 13) de meetspreiding bij de dichromaatmethode een factor 2 à 3 hoger ligt in vergelijking met de TOC methode.

Tabel 13 Vergelijking meetspreiding(% CV_R) organische koolstof

	Testportie	TOC analyser Cfr ISO 10694*	Dichromaatmethode Cfr ISO 14235
Kogelmolen	0.5 g	1.8%	6.6%
Zeven < 2 mm	0.5 g	4.4%	7.8%

*Indirecte methode

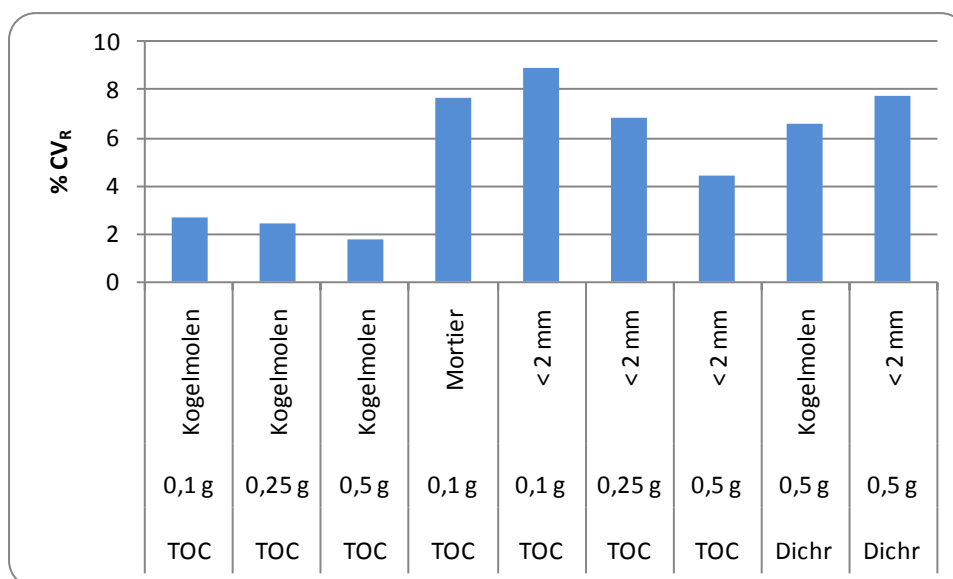
5.5. BIJDRAGE VAN DE METING EN DE VELDVARIABILITEIT AAN DE TOTALE MEETSPREIDING VOOR DE BEPALING VAN ORGANISCHE KOOLSTOF

In Figuur 14 wordt een overzicht gegeven van de analytische meetspreiding bij toepassing van de TOC elementaire analyse cfr ISO 10694 of de dichromaatmethode cfr ISO 14235, en dit in functie van verschillende monstervoorbehandelingen en verschillende groottes van testporties.

Bij de TOC elementaire analyses speelt de monstervoorbehandeling een significante rol bij het afleiden van de meetspreiding. Daarenboven is de grootte van de testportie een belangrijke factor. Bij het uitvoeren van de TOC elementaire analyses op monsters gemalen met de kogelmolen worden de laagste meetspreidingen vastgesteld. De genomen testportie (range 0.1 g – 0.5 g) is minder cruciaal; de variatiecoëfficiënten variëren tussen 1.8% en 2.7%.

Bij TOC analyses uitgevoerd op monsters gezeefd < 2 mm, is de genomen testportie een bepalende factor in de uiteindelijke meetspreiding. Bij een kleine testportie (± 0.1 g) wordt een variatiecoëfficiënt van 9% bekomen die halveert (4.4%) bij TOC analyses uitgevoerd op een testportie van ± 0.5 g.

Bij toepassing van de dichromaاتمmethode (testportie van ± 0.5 g) wordt de laagste meetspreiding vastgesteld bij monsters gemalen met de kogelmolen ($CV_R = 6.6\%$), echter het verschil met monsters welke zijn gezeefd < 2 mm, is beperkt ($CV_R = 7.8\%$).



Figuur 14 Analytische meetspreiding van gehalte organische koolstof ifv techniek, testportie en monstervoorbehandeling

In Tabel 14 werden de regressiecoëfficiënten berekend uit de duplo resultaten in functie van de analysetechniek gecombineerd met de gebruikte testportie en de monstervoorbehandeling. Deze gegevens bevestigen nogmaals de relatie tussen de monstervoorbehandeling en de genomen testportie, alsook de invloed van de gebruikte analysemethode.

Tabel 14 R^2 en regressiecoëfficiënten van meting 1 vs meting 2 ifv techniek, testportie en monstervoorbehandeling

n=16			R^2	Regressie: meting 1 vs meting 2
TOC	0,1 g	Kogelmolen	0,9325	$y = 0,9091x + 0,0842$
TOC	0,25 g	Kogelmolen	0,9709	$y = 0,9358x + 0,0434$
TOC	0,5 g	Kogelmolen	0,9845	$y = 1,0009x - 0,0233$
TOC	0,1 g	Mortier	0,6650	$y = 0,6157x + 0,4018$
TOC	0,1 g	< 2 mm	0,3997	$y = 0,4897x + 0,5878$
TOC	0,25 g	< 2 mm	0,6475	$y = 0,6164x + 0,3983$
TOC	0,5 g	< 2 mm	0,8682	$y = 1,0957x - 0,1156$
Dichr	0,5 g	Kogelmolen	0,6909	$y = 0,7446x + 0,3853$
Dichr	0,5 g	< 2 mm	0,4932	$y = 0,7632x + 0,2634$

Zoals reeds besproken in paragraaf 4.5 kan de veldvariabiliteit en de uitgevoerde monsternamen bijdragen aan de totale meetspreiding. In Tabel 15 wordt per veld de totale meetspreiding gegeven, en dit in functie van de toegepaste techniek (TOC elementaire analyse versus dichromaاتمmethode), de monstervoorbehandeling (kogelmolen versus zeven < 2 mm) en de grootte van de testportie bij de TOC elementaire analyse (0.1 g versus 0.25 g versus 0.5 g).

Bijkomend werd de meetspreiding van de analytische meting (% CV_R van de meting) zoals berekend in paragraaf 5.3 en 5.4, toegevoegd.

Tabel 15 Totale meetspreiding per veld ifv techniek en testportie en getoetst aan de meetspreiding van de meting

TOC 0.1 g (n=8)	Kogelmolen			Zeven < 2 mm		
	% C ds	stdev	% CV _R	% C ds	stdev	% CV _R
Wulpen	1.37	0.05	3.3	1.39	0.07	4.9
Poelkapelle	1.12	0.03	2.9	1.13	0.06	5.7
Kruishoutem	1.01	0.02	2.3	1.02	0.08	8.3
Walshoutem	1.32	0.03	2.2	1.31	0.14	11
% CV _R van de meting (Tabel 10 - Tabel 11)			2.7	8.9		

TOC 0.25 g (n=8)	Kogelmolen			Zeven < 2 mm		
	% C ds	stdev	% CV _R	% C ds	stdev	% CV _R
Wulpen	1.30	0.03	2.5	1.34	0.04	2.9
Poelkapelle	1.14	0.03	2.4	1.05	0.03	2.4
Kruishoutem	0.98	0.02	2.4	0.97	0.07	7.6
Walshoutem	1.27	0.03	2.0	1.25	0.16	12
% CV _R van de meting (Tabel 10 - Tabel 11)			2.4	6.8		

TOC 0.5 g (n=8)	Kogelmolen			Zeven < 2 mm		
	% C ds	stdev	% CV _R	% C ds	stdev	% CV _R
Wulpen	1.30	0.02	1.5	1.39	0.09	6.2
Poelkapelle	1.07	0.01	1.3	1.03	0.06	5.3
Kruishoutem	0.96	0.02	2.2	0.91	0.03	2.8
Walshoutem	1.27	0.03	2.0	1.23	0.06	4.5
% CV _R van de meting (Tabel 10 - Tabel 11)			1.8	4.4		

Dichr 0.5 g (n=8)	Kogelmolen			Zeven < 2 mm		
	% C ds	stdev	% CV _R	% C ds	stdev	% CV _R
Wulpen	1.30	0.08	6.4	1.35	0.08	6.0
Poelkapelle	1.34	0.11	7.8	1.10	0.17	15
Kruishoutem	1.07	0.08	7.5	1.00	0.06	5.9
Walshoutem	1.25	0.11	8.7	1.30	0.17	13
% CV _R van de meting (Tabel 12)			6.6	7.8		

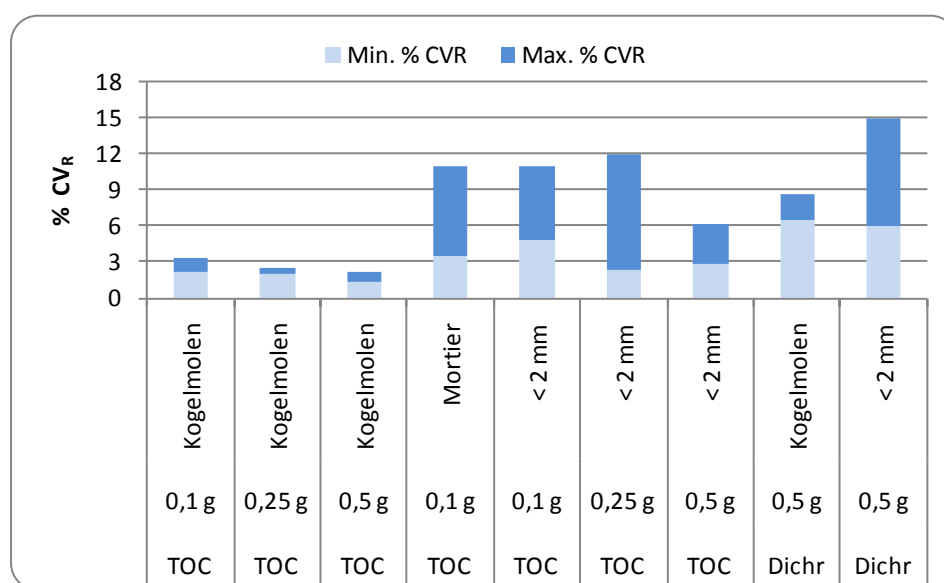
Bij TOC analyses uitgevoerd op 0.1 g monster en gemalen met de kogelmolen, wordt een % CV_R van de meting van 2.7% bekomen (zie Tabel 10). De totale meetspreiding per veld (% CV_R) varieert i.f. v. het veld tussen 2.2 en 3.3%. Uit de resultaten valt af te leiden dat de meetspreiding afkomstig van de monsternamen een beperkte bijdrage levert aan de totale meetspreiding. Een zelfde

resultaat wordt waargenomen bij analyse van 0.25 g en 0.5 g monster met de TOC analyser en bij toepassing van de dichromaاتمethylene.

Bij de monsters gezeefd < 2 mm is de CV_R van de meting hoger in vergelijking met de CV_R van de overeenkomstige metingen uitgevoerd op monsters gemalen met de kogelmolen (bv. TOC analyse op 0.1 g: % CV_R van de meting stijgt van 2.7% naar 8.9%). Dit vertaalt zich ook naar een grotere spreiding tussen de verschillende velden (bv. TOC analyse op 0.1 g: % CV_R varieert tussen 4.9% en 11%). De totale meetspreiding die wordt vastgesteld, kan toegeschreven worden aan een combinatie van de toegepaste monsterbehandeling, de grootte van de testportie en de gebruikte analysemethode, en in mindere mate aan de monsternamen.

In deze studie bedraagt de inschatting van de totale meetspreiding voor de bepaling van organische C uitgevoerd op bodemonsters gemalen met een kogelmolen maximaal 3.3% bij de TOC methode en maximaal 8,7% bij de dichromaاتمethylene.

Bij bodemonsters gezeefd < 2 mm wordt een totale intralaboratorium meetspreiding bekomen van maximaal 12% bij de TOC methode en maximaal 15% bij de dichromaاتمethylene. Deze gegevens zijn af te leiden uit Tabel 15 en worden samenvattend weergegeven in Figuur 15.



Figuur 15 Range van globale intralaboratorium meetonzekerheid ifv de analysetechniek, de testportie en de monstervoorbehandeling

5.6. INTRALABORIUM MEETSPREIDING BIJ TOEPASSING VAN ANDERE BEPALINGSMETHODEN VOOR ORGANISCHE KOOLSTOF

Voor de bepaling van organische koolstof zijn 2 methoden opgenomen in het *Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van bodembescherming, versie januari 2008*:

- ISO 10694 : 1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis);
- ISO 14235 : 1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.

Naast deze meetmethoden kunnen ook andere meetmethoden worden toegepast, indien hun gelijkwaardigheid met één van de voorgeschreven methoden wordt bewezen en goedgekeurd door de afdeling Land en Bodembescherming, Ondergrond, Natuurlijke Rijkdommen.

Door de Bodemkundige Dienst van België (BDB) wordt een variant van ISO 14235 (eigen methode gebaseerd op Walkley and Black) toegepast. Voor de rapportering van het totale organische koolstofgehalte worden deze meetwaarden bekomen na analyse gecorrigeerd met een factor 1.3.

In de studie 'Gelijkwaardigheid van verschillende analysemethoden voor de bepaling van organische koolstof in bodem'⁸ werden deze 3 methoden met elkaar vergeleken wat betreft de juistheid en de precisie. In deze studie werden o.a. 2 controlemonsters (gedroogd en gemalen) met een concentratieniveau van resp. $\pm 1.2\%$ en $\pm 3.0\%$ geanalyseerd volgens de 3 methoden. De analyses volgens ISO 10694 werden uitgevoerd door Vito, de analyses volgens ISO 14235 werden uitgevoerd door een commercieel laboratorium en de analyses volgens de BDB methode werden uitgevoerd door de Bodemkundige Dienst van België.

De bekomen resultaten zijn samengevat in Tabel 16. Hieruit kan men afleiden dat:

- de meetspreiding van de TOC methode op de 2 controlemonsters bedraagt 4,3 en 3, 4%. Deze resultaten bevestigen de bekomen meetspreiding van de huidige studie (i.e. 2.7%, zie §3.3 op pagina 7);
- de meetspreiding van de dichromaatmethode volgens ISO 14235 op de 2 controlemonsters bedraagt 3,8 en 6,9%. Deze resultaten bevestigen de bekomen meetspreiding van de huidige studie (i.e. 6.6%, zie §5.4 op pagina 21). Bij validatie onderzoek binnen het Vito laboratorium voor wat betreft de bepaling van organische koolstof in bodem met de dichromaatmethode werd een vergelijkbaar resultaat bekomen. Duplo analyses van reële bodemmonsters uitgevoerd onder reproduceerbaarheidscondities resulteerden in een relatieve variatiecoëfficiënt van 5%;⁹
- de meetspreiding van de BDB methode op de 2 controlemonsters bedraagt 8,2 en 5,4%.

Tabel 16 Organische koolstof resultaten van de 2 controlemonsters

Controlemonster 1	N	Gemidd. (% C ds)	stdev	CV _R (%)
TOC methode	21	3.03	0.13	4.3
Dichromaatmethode	19	3.04	0.11	3.8
BDB methode	21	2.90	0.24	8.2
Controlemonster 2	N	Gemidd. (% C ds)	stdev	CV _R (%)
TOC methode	19	1.21	0.04	3.4
Dichromaatmethode	19	1.22	0.08	6.9
BDB methode	19	1.29	0.07	5.4

Deze gegevens tonen aan dat met de TOC methode voor beide controlemonsters een lage meetspreiding wordt bekomen (resp. 4.3 en 3.4%). Bij de dichromaatmethode wordt bij controlemonster 1 eveneens een lage meetspreiding (3.8%) bekomen, echter bij het 2^{de} controlemonster verhoogt deze grosso modo met een factor 2 (6.9%). Bij de BDB methode is de meetspreiding voor beide controlemonsters hoger (resp. 8.2 en 5.4%) in vergelijking met de TOC methode.

5.7. INTRALABORATORIUM MEETSPREIDING VAN DE PARAMETER ORGANISCHE KOOLSTOF VAN ERKENDE LABORATORIA

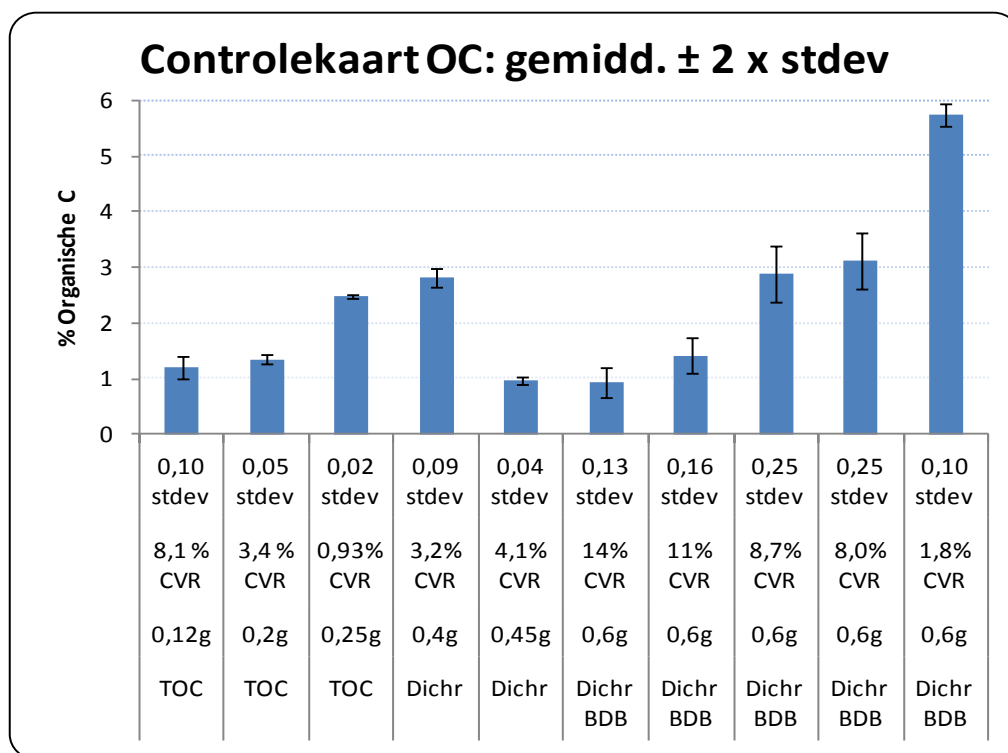
Aan de erkende laboratoria werd informatie opgevraagd omtrent de praktische uitvoering van de organische koolstof bepaling binnen hun laboratorium i.e. de monstervoorbehandeling, de toegepaste analysetechniek alsook de gehanteerde testportie. Daarnaast werden ook gegevens gevraagd van de controlekaart van een referentiemonster (gemiddelde en standaarddeviatie), alsook resultaten van duplo analyses van reële bodemmonsters (indien beschikbaar).

Door de erkende laboratoria wordt zowel de dichromaatmethode als de TOC elementaire analyse methode toegepast. Standaard worden de monsters gedroogd en gezeefd over een zeef van 2 mm, al dan niet fijngemaakt met een kaakbreker. Bij 1 laboratorium werden de monsters voorafgaandelijk aan de dichromaatmethode gezeefd over een zeef van 250 μm , indien nodig m.b.v. kogelmolen. Bij de dichromaatmethode wordt routinematig ongeveer 400 à 600 mg monster als testportie genomen, terwijl bij de TOC elementaire analysemethode de testportie beperkt is tot 100 à 300 mg monster.

In Figuur 16 zijn de gegevens uit de controlekaarten voor de parameter organische C gebundeld: de gemiddelde resultaten ($\pm 2 \times$ standaarddeviatie) van de referentiemonsters zijn weergegeven met in de x-as vermelding van :

- de standaarddeviatie van de controlemetingen
- $\% \text{CV}_R$ berekend als de procentuele verhouding van gedeeld door het gemiddelde;
- de grootte van de testportie;
- de toegepaste techniek i.e. TOC: elementaire analyse cfr ISO 10694; Dichr: dichromaatmethode cfr ISO 14235; Dichr BDB: variant van de dichromaatmethode gebaseerd op Walkley & Black.

Voorbeeld: De eerste meetwaarde toont het resultaat van het controlemonster waarvan telkens ± 0.12 g monster werd geanalyseerd met een TOC analyser. De balk geeft de gemiddelde concentratie (1.21 % C) weer van meervoudige analyses en de foutenvlag is $2 \times$ standard deviatie van deze analyses. De standaarddeviatie en de procentuele variatiecoëfficiënt ($= \text{stdev/gemidd.} \cdot 100$) wordt in de x-as getoond en bedraagt respectievelijk 0.10 en 8.1% voor dit controlemonster.



Figuur 16 Resultaten controlekaart referentiemonster voor de bepaling van organische C

5.8. BESLUIT

Uit de resultaten van de Vito studie kan afgeleid worden dat de bijdrage van de monstername aan de meetspreiding beperkt is. De monstervoorbehandeling in combinatie met de toegepaste analysemethode zijn de bepalende factoren voor de meetspreiding.

Bij de TOC elementaire analyses speelt de monstervoorbehandeling een significante rol bij het bepalen van de meetspreiding. Daarenboven is de grootte van de testportie een belangrijke factor. Bij het uitvoeren van de TOC elementaire analyses op monsters gemalen met de kogelmolen worden de laagste meetspreidingen vastgesteld. De genomen testportie (range 0.1 g – 0.5 g) is minder cruciaal; de variatiecoëfficiënten variëren tussen 1.8% en 2.7%.

Bij TOC analyses uitgevoerd op monsters gezeefd < 2 mm, is de genomen testportie een bepalende factor in de uiteindelijke meetspreiding. Bij een kleine testportie (± 0.1 g) wordt een variatiecoëfficiënt van 9% bekomen die halveert (4.4%) bij TOC analyses uitgevoerd op een testportie van ± 0.5 g.

Bij toepassing van de dichromaاتمethylene (testportie van ± 0.5 g) wordt de laagste meetspreiding vastgesteld bij monster gemalen met de kogelmolen ($CV_R = 6.6\%$). Het verschil met monsters welke zijn gezeefd < 2 mm, is echter beperkt ($CV_R = 7.8\%$).

In deze studie bedraagt de inschatting van de totale meetspreiding (incl. monstername, monstervoorbehandeling, analyse) voor de bepaling van organische C uitgevoerd op bodemonsters gemalen met een kogelmolen maximaal 3.3% bij de TOC methode en maximaal 9% bij de dichromaاتمethylene. Bij bodemonsters gezeefd < 2 mm wordt een totale meetspreiding bekomen van maximaal 12% bij de TOC methode en maximaal 15% bij de dichromaاتمethylene.

HOOFDSTUK 6. EVALUATIE VAN DE ANALYSEMETHODEN VOOR DE BEPALING VAN TOC IN BODEMONSTERS

6.1. INLEIDING

Voor de bepaling van organische koolstof zijn momenteel 2 Internationale normmethoden ter beschikking die zijn opgenomen in het *Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van bodembescherming, versie januari 2008*:

- ISO 10694 : 1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis);
- ISO 14235 : 1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.

In de Internationale normmethode ISO 10694 is voor de bepaling van TOC zowel de directe als de indirecte methode beschreven voor de bepaling van TOC. Indien de carbonaten voorafgaandelijk worden verwijderd door behandeling van het monster met een niet-oxiderend zuur (e.g. HCl of H₃PO₄), kan het organisch koolstofgehalte direct worden bepaald. Bij de indirecte methode wordt het totaal koolstofgehalte (TC) en het totaal anorganisch koolstofgehalte (TIC) bepaald, en uit het verschil van TC-TIC wordt het TOC gehalte berekend. In de voorgaande experimenten werden alle TOC bepaling uitgevoerd met de indirecte methode.

In het kader van harmonisatie van analysemethoden over de verschillende matrices worden binnen CEN/TC 400 (Horizontal) diverse normmethoden ontwikkeld. In 2012 is de ontwerp normmethode FprEN 15936 *Sludge, treated biowaste, soil and waste – Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion* gepubliceerd. Deze normmethode beschrijft de TOC bepaling na verbranding. Naar analogie met ISO 10694 wordt zowel de directe als de indirecte methode beschreven. Bijkomend is in Annex C een nieuwe methodiek opgenomen die toelaat om de TOC bepaling van vaste monsters uit te voeren met de suspensie methode. Aan het vaste monster wordt HCl toegevoegd en het mengsel wordt krachtig gemixt ter vorming van een suspensie. Deze suspensie is, in termen van analytische monstervoorbehandeling, vergelijkbaar met een afvalwater dat deeltjes bevat. De TOC bepaling wordt uitgevoerd na kwantitatieve oxidatie tot CO₂ volgens EN 1484¹⁰. De methode is toepasbaar in een TOC concentratiegebied van 0.1% tot 20%. Het meetgebied kan aangepast worden en is afhankelijk van de gevoeligheid van het meetsysteem, monsterverdunning en blanco waarden.

Bij vergelijking van de verschillende analytische methoden hebben we in deze studie tot op heden enkel volgende methoden geëvalueerd: 1) TOC bepaling volgens de indirecte methode met de TOC analyser en 2) de dichromaatmethode. Het is aangewezen om de bekomen data aan te vullen met resultaten van de TOC bepaling volgens de directe methode en de TOC bepaling met de suspensie methode. Bijgevolg werden op de 16 gecollecteerde bodemonsters (gedroogd en gemalen met kogelmolen) bijkomend de TOC bepaling volgens de directe methode en de TOC bepaling met de suspensie methode uitgevoerd (telkens in duplo). De bekomen resultaten zijn hieronder beschreven.

6.2. TOC ANALYSERESULTATEN MET DE DIRECTE METHODE

De 16 gecollecteerde bodemonsters welke gedroogd zijn en gemalen zijn met de kogelmolen, werden geanalyseerd met de TOC analyser volgens de directe methode. In een schuittje werd aan 500 mg gedroogd en gemalen monster ca 500 mg uitgedroogd zand (30 min bij 1000 °C) toegevoegd en gemengd om bevochtiging te bespoedigen. Het monster werd behandeld met 2 x 0.4 ml H₃PO₄ oplossing (10 g H₃PO₄ 85% aangelengd tot 50 ml) en overnacht geplaatst in de droogstoof bij 40 °C. Na droogdampen werd hierop rechtstreeks de TOC-meting uitgevoerd. Alle metingen werden in duplo uitgevoerd.

In Tabel 17 zijn de bekomen resultaten weergegeven.

Tabel 17 TOC resultaten (in duplo) met de TOC analyser volgens de directe methode

Monsternr.	Identificatie	Beschrijving	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	(Xi,1-Xi,2)/Xgem
1	20100789	Wulpen D1	1,28	1,27	0,007
2	20100790	Wulpen D2	1,31	1,30	0,005
3	20100791	Wulpen J1	1,28	1,28	-0,004
4	20100792	Wulpen J2	1,28	1,29	-0,002
5	20100793	Poelkapelle D1	1,08	1,07	0,009
6	20100794	Poelkapelle D2	1,09	1,08	0,010
7	20100795	Poelkapelle J1	1,10	1,08	0,020
8	20100796	Poelkapelle J2	1,13	1,10	0,027
9	20100797	Kruishoutem D1	0,98	0,97	0,005
10	20100798	Kruishoutem D2	1,02	1,01	0,008
11	20100799	Kruishoutem J1	0,99	0,96	0,025
12	20100800	Kruishoutem J2	1,00	1,00	0,006
13	20100801	Walshoutem D1	1,30	1,30	-0,002
14	20100802	Walshoutem D2	1,29	1,29	-0,003
15	20100803	Walshoutem J1	1,31	1,30	0,005
16	20100804	Walshoutem J2	1,29	1,28	0,012

Stdev	0,009
CV _R	0,86

6.3. TOC ANALYSERESULTATEN MET DE SUSPENSIE METHODE

De TOC suspensiemethode omvat een speciale monstervoorbehandelingsprocedure voor de TOC bepaling in vaste monsters. Het monster moet verijnd worden tot een deeltjesgrootte ≤ 130 µm dat aansluitend wordt gesuspenseerd in verdund waterstofchloride. Het is belangrijk om uitzakking van de suspensie te minimaliseren. De deeltjesgrootte wordt effectief gereduceerd en gesuspenseerd met een hiervoor geschikte menger (bv. ultra turrax). De suspensie dient geroerd te worden juist voor het nemen van de testportie door het meetsysteem. Het meetsysteem moet geschikt zijn om monsters die deeltjes bevatten, te kunnen meten volgens EN 1484.

De bepaling van de organische C in de suspensie wordt uitgevoerd volgens de NPOC methode (niet-purgeerbare organische koolstof). De monsters worden onmiddellijk gesuspenseerd in waterstofchloride om alle TIC (totaal anorganische koolstof) om te zetten naar CO₂. Met een inert

gas wordt de CO₂ uit het monster gepurgeerd. Bij toepassing van deze methode kan het NPOC gehalte gelijkgesteld worden aan het TOC gehalte.

De gecollecteerde bodemmonsters zoals beschreven in HOOFDSTUK 2 werden geanalyseerd met de TOC suspensie methode. Voor deze methode werden enkel de bodemmonsters gedroogd bij 40°C en gemalen met de kogelmolen weerhouden. Aan 500 mg van het gedroogde en gemalen monster werd 200 ml 0.22M HCl toegevoegd. Het monster werd vervolgens gehomogeniseerd gedurende 3 min. met een ultra-turrax mixer en een suspensie werd gevormd. Na purgeren met een inert gas, werd de NPOC (of TOC) waarde bepaald als de gemiddelde waarde van minimum 4 enkelvoudige injecties. Vervolgens werd deze waarde omgerekend t.o.v. het oorspronkelijke vaste bodemmonster. De suspensie werd geroerd tijdens het purgeren en onmiddellijk voor het nemen van de testportie.

De 16 bodemmonsters werden in duplo (met telkens 4 replicates) gemeten. De bekomen data van meetreeks 1 en uitgedrukt in mg C/L zijn weergegeven in Tabel 18, deze van meetreeks 2 in Tabel 19.

Tabel 18 Resultaten TOC met suspensiemethode – meting 1 (mg C/L)

Monster	Replicate 1 mg C/L	Replicate 2 mg C/L	Replicate 3 mg C/L	Replicate 4 mg C/L	GEMID. mg C/L	STDEV	% RSD
20100789/1	35,67	40,27	36,6	39,53	38,02	2,23	5,86
20100790/1	37,93	37,43	38,55	34,68	37,15	1,71	4,60
20100791/1	36,57	<u>48,68*</u>	38,02	35,63	36,74	1,20	3,28
20100792/1	39,32	35,25	34,33	34,25	35,79	2,40	6,70
20100793/1	31,97	31,71	34,78	36,41	33,72	2,27	6,73
20100794/1	27,37	28,74	<u>35,37*</u>	29,82	28,64	1,23	4,29
20100795/1	30,68	32,83	28,91	29,78	30,55	1,68	5,51
20100796/1	29,81	28,23	27,64	29,64	28,83	1,06	3,69
20100797/1	28,38	25,81	30,3	26,49	27,75	2,02	7,28
20100798/1	28,45	28,11	29,11	34,08	29,94	2,79	9,33
20100799/1	26,15	26,74	25,66	27,6	26,54	0,83	3,15
20100800/1	27,11	<u>32,88*</u>	27,78	26,13	27,01	0,83	3,07
20100801/1	30,89	30,28	34,47	33,96	32,40	2,12	6,55
20100802/1	29,93	31,19	29,12	33,79	31,01	2,04	6,58
20100803/1	31,45	31,76	35,68	30,88	32,44	2,19	6,75
20100804/1	28,61	30,36	36,07	37,43	33,12	4,29	12,96

*niet weerhouden meetwaarden

Bij de evaluatie van de bekomen replicates werd vastgesteld dat voor een aantal monsters de %RSD (berekend uit de 4 replicates) groter was dan 10%. Deze hogere %RSD zijn toe te schrijven aan één uitschieter binnen de 4 replicates, bijgevolg werden deze uitschieters verwijderd bij berekening van de gemiddelde waarde van de 4 replicates. Ook in de 2^{de} meetreeks werden occasioneel uitschieters vastgesteld. De aanwezigheid van deze uitschieters is eigen aan deze methodiek en kan geminimaliseerd worden door het monster voldoende te verfijnen. Gezien in de Europese normmethode is opgenomen dat het gemiddelde van minstens 4 replicates dient berekend te worden, is het aanbevolen om in praktijk 5 replicates te meten zodat een eventuele uitschieter kan geëlimineerd worden.

Tabel 19 Resultaten TOC met suspensiemethode – meting 2 (mg C/L)

Monster	Replicate 1 mg C/L	Replicate 2 mg C/L	Replicate 3 mg C/L	Replicate 4 mg C/L	GEMID. mg C/L	STDEV	% RSD
20100789/2	32,99	32,87	31,51	33,04	32,60	0,73	2,24
20100790/2	43,76	42,42	45,29	45,68	44,29	1,50	3,38
20100791/2	34,64	35,09	32,27	33,13	33,78	1,31	3,88
20100792/2	34,79	35,92	35,55	35,61	35,47	0,48	1,35
20100793/2	36,22	<u>68,85*</u>	36,38	36,01	36,20	0,19	0,51
20100794/2	32,37	35,55	36,73	32,86	34,38	2,10	6,11
20100795/2	32,27	35,54	37,8	36,8	35,60	2,41	6,76
20100796/2	36,76	<u>43,53*</u>	34,3	34,14	35,07	1,47	4,19
20100797/2	28,61	28,91	27,96	27,98	28,37	0,47	1,67
20100798/2	26,84	25,94	27,16	28,27	27,05	0,96	3,56
20100799/2	24,57	26,95	25,02	25,31	25,46	1,04	4,07
20100800/2	24,13	25,87	25,28	23,55	24,71	1,06	4,28
20100801/2	31,95	31,34	31,39	<u>39,76*</u>	31,56	0,34	1,07
20100802/2	28,09	28,7	29,45	<u>36,46*</u>	28,75	0,68	2,37
20100803/2	29,44	34,36	33,46	32,3	32,39	2,14	6,61
20100804/2	27,34	29,27	33,32	30,29	30,06	2,50	8,31

*niet weerhouden meetwaarden

In Tabel 20 zijn de TOC resultaten weergegeven van de gemiddelde waarde van de 4 replicates (in duplo) en omgerekend in %C ds. Uit de bekomen resultaten kan een meetspreiding van 5.5% berekend worden. Ter vergelijking kan meegegeven worden dat organische koolstof bepalingen op gedroogde en met de kogelmolen verfijnde monsters, en uitgevoerd op een testportie van 0.5 g, resulteert in een meetspreiding van 1.8% voor de TOC bepaling (indirecte methode) en 6.6% voor de dichromaathmethode (Figuur 22). Hierbij dient opgemerkt te worden dat bij de TOC suspensie methode 1 meting de gemiddelde waarde van 4 replicates omvat, terwijl bij de andere methoden dit een enkelvoudige meting betreft.

Tabel 20 TOC resultaten (in duplo) met de TOC suspensie methode (% C ds)

Monsternr.	Identificatie	Beschrijving	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	(Xi,1-Xi,2)/Xgem
1	20100789	Wulpen D1	1,36	1,29	0,056
2	20100790	Wulpen D2	1,40	1,40	-0,001
3	20100791	Wulpen J1	1,34	1,30	0,029
4	20100792	Wulpen J2	1,40	1,36	0,029
5	20100793	Poelkapelle D1	1,13	1,44	-0,245
6	20100794	Poelkapelle D2	1,15	1,24	-0,076
7	20100795	Poelkapelle J1	1,08	1,24	-0,141
8	20100796	Poelkapelle J2	1,09	1,17	-0,074
9	20100797	Kruishoutem D1	1,09	0,94	0,143
10	20100798	Kruishoutem D2	1,03	1,03	0,003
11	20100799	Kruishoutem J1	0,98	1,00	-0,016
12	20100800	Kruishoutem J2	1,12	0,97	0,136

Monsternr.	Identificatie	Beschrijving	Meting 1 % C ds	Meting 2 % C ds	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{gem}$
13	20100801	Walshoutem D1	1,26	1,30	-0,031
14	20100802	Walshoutem D2	1,19	1,22	-0,020
15	20100803	Walshoutem J1	1,19	1,20	-0,014
16	20100804	Walshoutem J2	1,28	1,11	0,146

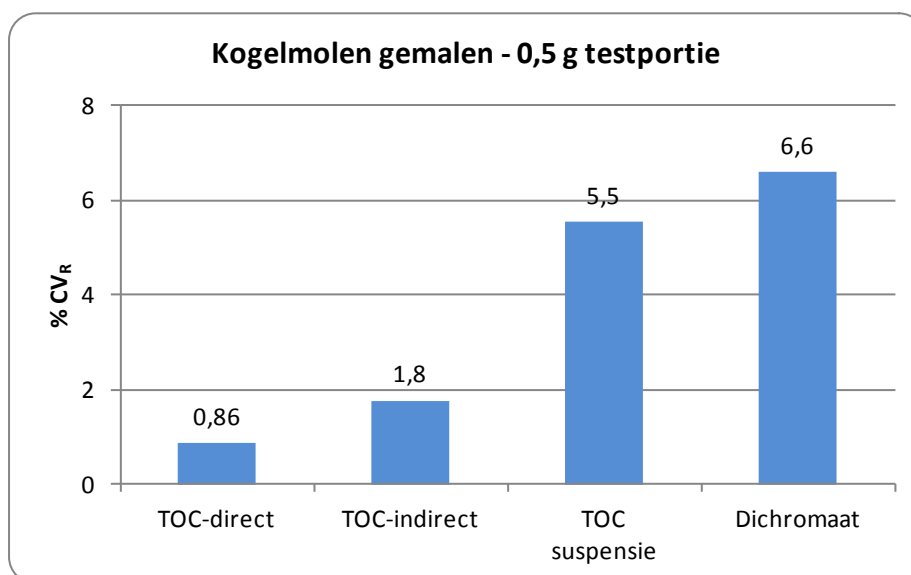
Stdev	0.063
CV _R	5.5 %

6.4. EVALUATIE VAN DE VERSCHILLENDE ANALYSEMETHODEN VOOR DE BEPALING VAN ORGANISCHE KOOLSTOF

Voor de bepaling van de organische koolstof in bodemonsters kunnen volgende methoden worden toegepast:

- TOC analyse volgens de directe methode (ISO 10694 of FprEN 15936)
- TOC analyse volgens de indirecte methode (ISO 10694 of FprEN 15936)
- TOC suspensie methode (FprEN 15936 Annex C)
- Dichromaatmethode (ISO 14235)

Voor de evaluatie van de verschillende analysemethoden werden enkel de bodemonsters die gemalen zijn met de kogelmolen, weerhouden en werden alle metingen uitgevoerd op een testportie van 0.5 g. In Figuur 17 wordt een overzicht gegeven van de analytische meetspreiding bij toepassing van de verschillende analysemethoden. Hierbij dient opgemerkt te worden dat bij de TOC suspensie methode 1 meting de gemiddelde waarde van 4 replicates omvat, terwijl bij de andere methoden dit een enkelvoudige meting betreft.

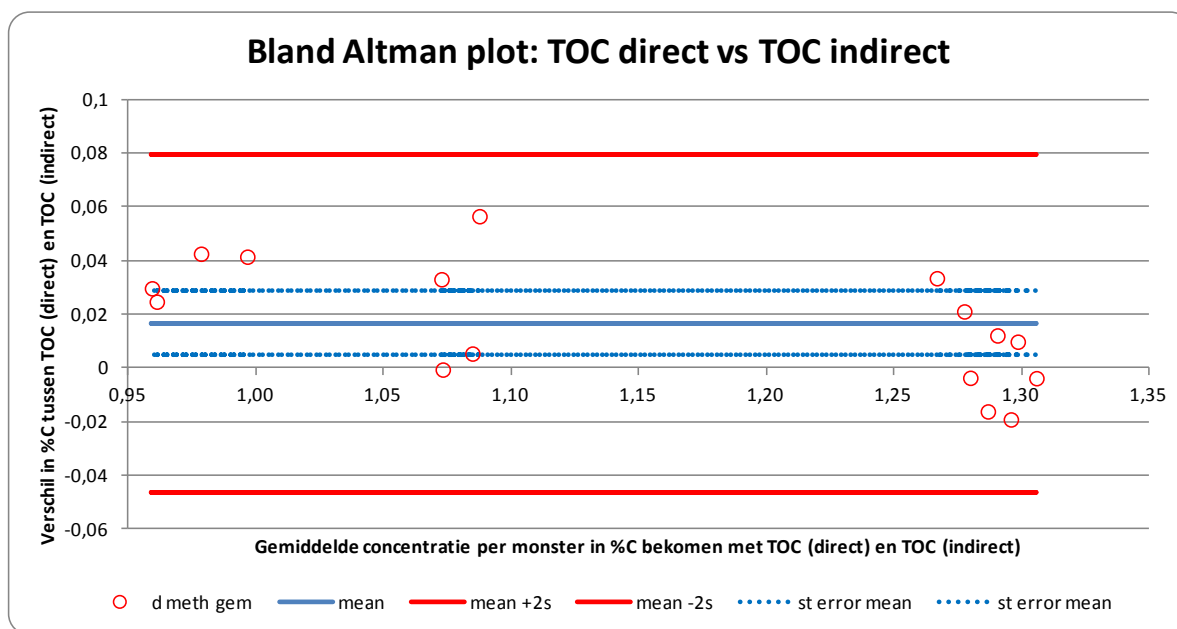


Figuur 17 Analytische meetspreiding van gehalte organische koolstof ifv de methode

Teneinde een uitspraak te doen over de overeenstemming van de verschillende methoden werd gebruik gemaakt van Bland-Altman techniek, beschreven in The Lancet van 1986¹¹. Binnen deze techniek worden de verschillen die met twee analysemethoden bekomen worden geëvalueerd.

Hiervoor worden in de eerste plaats het gemiddeld verschil ($\bar{d}$) en de standaard afwijking (S_d) op het verschil tussen de meetresultaten van beide methoden A en B op verschillende monsters berekend. Wanneer verondersteld wordt dat deze verschillen normaal verdeeld zijn, kunnen 95% betrouwbaarheidslimieten van overeenkomst tussen beide methodes worden berekend als $\bar{d} - 1.96 S_d$ en $\bar{d} + 1.96 S_d$. Met behulp van de standaardfout van $\bar{d}$, $\sqrt{s_d/n}$, waarbij n de steekproefgrootte, kunnen de 95% betrouwbaarheidsintervallen worden gebruikt om te beoordelen of het gemiddelde verschil ($\bar{d}$) significant verschillend is van nul. De x-as geeft het gemiddelde van de resultaten van de twee methoden, terwijl de Y-as geeft het absolute verschil tussen beide methoden.

In Figuur 18 is de Bland Altman plot weergegeven voor de bepaling van TOC met de TOC analyser volgens de directe en indirecte methode. De individuele verschillen tussen de datakoppels – in voorliggend geval afkomstig van TOC-direct en TOC-indirect - worden gesymboliseerd door de rode bolletjes. De volle blauwe lijn op 0.017 %C geeft het gemiddelde verschil tussen de resultaten van de beide meettechnieken weer. De standaarddeviatie op het gemiddelde bedraagt 0,012 %C en wordt geïllustreerd door de twee blauwe stippellijnen (= $1.96 \times S_d$). Tot slot geven de volle rode lijnen het 95% betrouwbaarheidsinterval van overeenkomst tussen beide methoden weer. Dit betekent dat 95% van de afwijkingen tussen deze beide rode lijnen gelegen zijn.



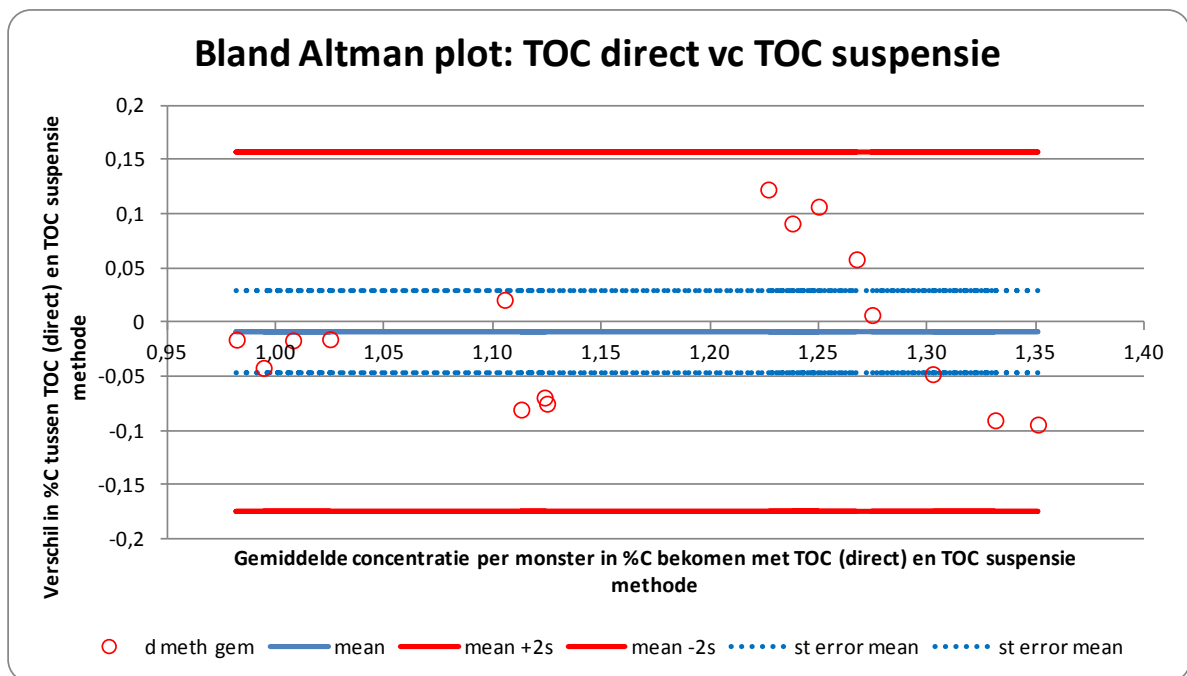
Figuur 18 Bland Altman plot van het absoluut verschil tov het gemiddelde voor de bepaling van TOC met de directe en de indirecte methode

In Figuur 19 is de Bland Altman plot weergegeven voor de bepaling van TOC met de TOC analyser volgens de directe en de suspensie methode. Tenslotte is in Figuur 20 de Bland Altman plot weergegeven voor de bepaling van TOC met de TOC analyser volgens de directe methode en de dichroomaatmethode. De bekomen resultaten tussen de verschillende methoden zijn samengevat in Tabel 21. Gezien deze evaluatie wordt uitgevoerd op een beperkte dataset, dient deze evaluatie enkel als een indicatieve maat. Bovendien zijn per veld telkens 4 monsters gecollecteerd zodat het concentratieniveau van de gemeten TOC waarden kunnen gegroepeerd zijn per 4.

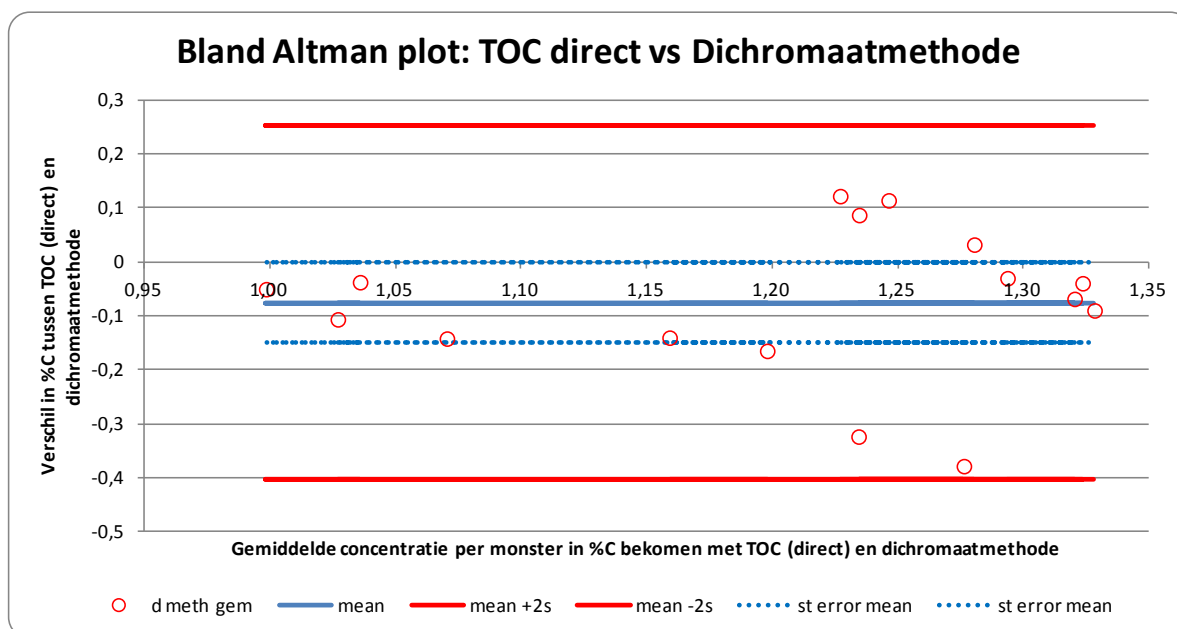
Bij vergelijking van de TOC directe methode en de TOC indirecte methode is het gemiddeld verschil $= 0.017 \pm 0.012$ (95% betrouwbaarheidsinterval). Gezien de zeer beperkte afwijking tussen de beide methoden, kunnen deze als gelijkwaardig beschouwd worden. De 95 % grenzen van overeenkomst tussen de 2 methoden geeft aan dat de bepaling van TOC met de indirecte methode 0.046 %C onder of 0.079 %C boven de TOC waarde bekomen met de directe methode kan liggen.

Bij vergelijking van de TOC directe methode en de TOC suspensiemethode is het gemiddeld verschil $= -0.009 \pm 0.038$ (95% betrouwbaarheidsinterval), wat duidt op vergelijkbare analyseresultaten. Echter een grotere mate van spreiding wordt vastgesteld bij vergelijking van beide methoden. De 95 % grenzen van overeenkomst tussen deze 2 methoden geeft aan dat de bepaling van TOC met de suspensie methode 0.174 %C onder of 0.157 %C boven de TOC waarde bekomen met de directe methode kan liggen. Deze grotere spreiding is in overeenstemming met de grotere analytische meetspreiding voor de TOC suspensiemethode ($CV_R = 5.54\%$, zie Figuur 17).

Bij vergelijking van de TOC directe methode en de dichromaاتمthode is het gemiddeld verschil $= -0.076 \pm 0.074$ (95% betrouwbaarheidsinterval). De spreiding tussen de 2 methoden is nog hoger dan de voorgaande vergelijkingen tussen methoden. De 95 % grenzen van overeenkomst tussen deze 2 methoden geeft aan dat de bepaling van TOC met de dichromaاتمmethode 0.404 %C onder of 0.252 %C boven de TOC waarde bekomen met de directe methode kan liggen. Deze grotere spreiding wordt bevestigd door de grotere analytische meetspreiding van de dichromaاتمmethode ($CV_R = 6.59\%$, zie Figuur 17).



Figuur 19 Bland Altman plot van het absoluut verschil tov het gemiddelde voor de bepaling van TOC met de directe en de suspensie methode



Figuur 20 Bland Altman plot van het absoluut verschil tov het gemiddelde voor de bepaling van TOC met de directe methode en de dichromaatmethode

Tabel 21 Samenvatting Bland Altman plots voor de bepaling van TOC met verschillende methodieken

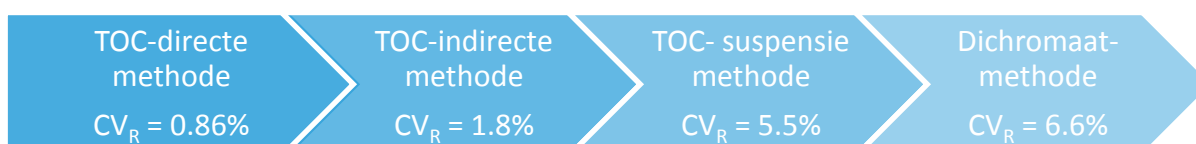
Methoden	N		95% B.I. (%C)
TOC direct-TOC indirect	16	0.017 ± 0.012	-0.046 tot 0.079
TOC direct-TOC suspensie	16	-0.009 ± 0.038	-0.174 tot 0.157
TOC direct-dichromaat	16	-0.076 ± 0.074	-0.404 tot 0.252

6.5. BESLUIT

Bij evaluatie van de verschillende analysemethoden voor de bepaling van organische koolstof in bodemonsters:

- TOC analyse volgens de directe methode (ISO 10694 of FprEN 15936)
- TOC analyse volgens de indirecte methode (ISO 10694 of FprEN 15936)
- TOC suspensie methode (FprEN 15936 Annex C)
- Dichromaatmethode (ISO 14235)

kan gesteld worden dat er geen verschil in juistheid waarneembaar is tussen de verschillende methoden. De methoden onderscheiden zich wel van elkaar in precisie in volgende mate:



Voor alle analysemethoden werd de evaluatie uitgevoerd op gedroogde monsters, gemalen met de kogelmolen en op een testportie van 0.5 g.

Bij de beoordeling van de TOC suspensie methode werden er geen beduidende verschillen vastgesteld in vergelijkbaarheid van de analyseresultaten met de andere TOC methoden, echter de precisie is lager. De suspensie methode is onderhevig aan uitschieters omwille van storingen van deeltjes. Indien de parameter TOC routinematig op bodemmonsters wordt gemeten, is de TOC suspensiemethode niet de aanbevolen methode. Bovendien dienen bij de TOC suspensie methode minimum 4 replicates gemeten te worden waarvan de gemiddelde waarde het uiteindelijke resultaat weergeeft.

HOOFDSTUK 7. BESLUIT

In deze studie werden bemonsteringen en analyses van bodems uitgevoerd om een inschatting te krijgen van de meetonzekerheid op het analyseresultaat voor de parameters pH en organische koolstof over het volledige analysetraject (vertrekkende van monstername, over monstervoorbehandeling en analyse tot de uiteindelijke rapportering van het analyseresultaat).

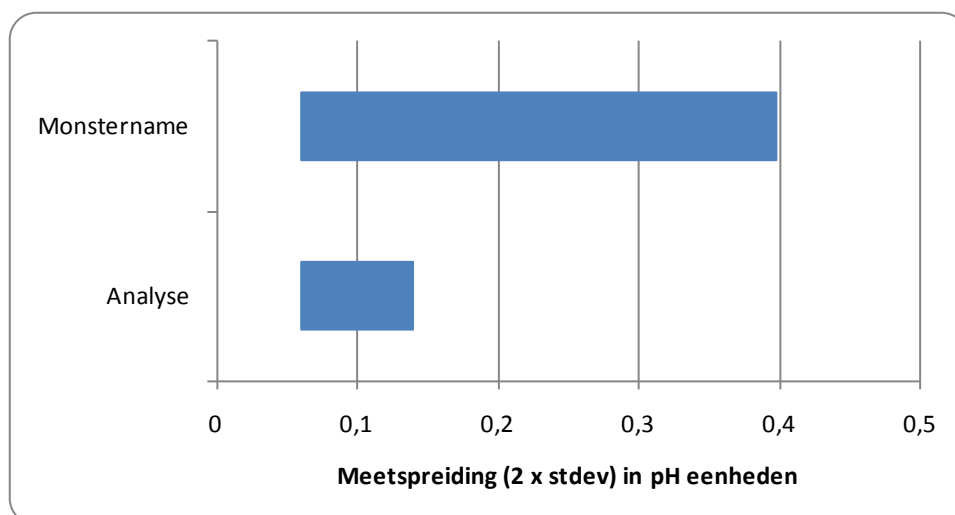
Om de bijdrage van de verschillende mogelijk toepasbare analysemethoden aan de meetonzekerheid te bepalen, werden de nodige gegevens uit voorgaande VITO-studies geïnventariseerd. Bijkomend werd aan alle erkende laboratoria gegevens (o.a. resultaten controlemonster) opgevraagd om een beeld te krijgen van de intralaboratoriummeetspreiding per toegepaste analysemethode.

Bepaling van pH

Bij de bepaling van de pH in bodemmonsters (volgens ISO 10390) op de 4 geteste velden is de grootste bijdrage aan de meetspreiding toe te schrijven aan de monstername (invloed textuur, heterogeniteit veld, monsternemer), terwijl de bijdrage van de meting zelf beperkt is (zie Figuur 21).

Uit de dataset van de controlekaarten van de erkende laboratoria kan afgeleid worden dat de meetspreiding op de analyse, uitgedrukt als $2 \times$ de standaarddeviatie (= 95% betrouwbaarheidsinterval) varieert tussen 0.06 en 0.14 pH eenheden.

De meetspreiding van de monstername is het grootst bij het veld met een zandige textuur ($2 \times$ standaarddeviatie = 0.40 pH eenheden). Bij het veld met een kleiige textuur wordt de laagste meetspreiding vastgesteld ($2 \times$ standaarddeviatie 0.06 pH eenheden).



Figuur 21 Inschatting meetspreiding (95% B.I.) bij de bepaling van pH in bodem

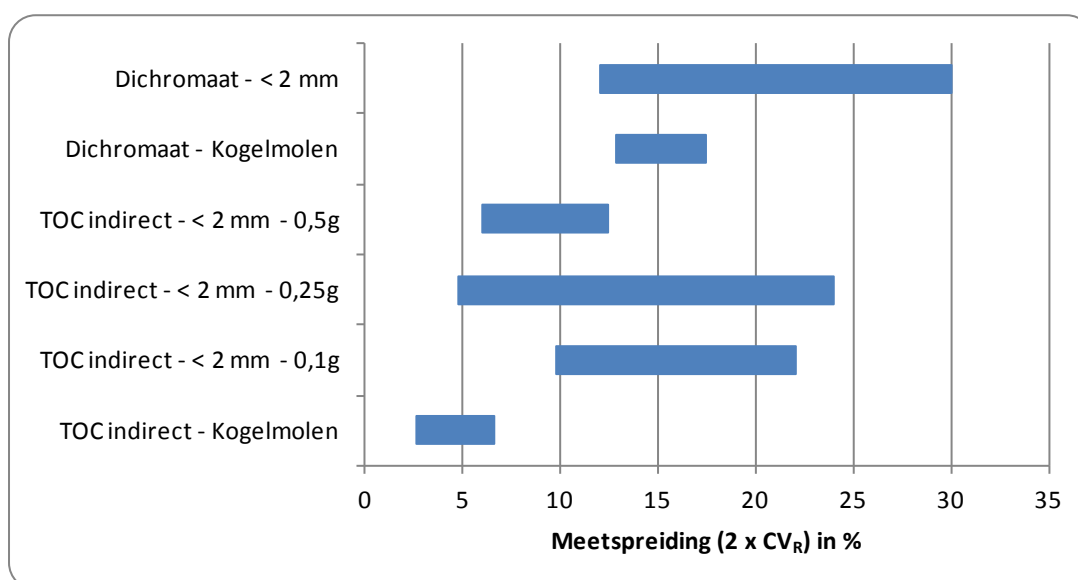
Bepaling van het organische koolstofgehalte

Met de toegepaste monsternamemethode (bemonstering in kruisverband, per veld 1 mengmonster van 15 boorsteken, diepte 23 cm, boordiameter 20 mm) werd vastgesteld dat de bijdrage van de monsternamemethode aan de totale meetspreiding beperkt is in vergelijking met de bijdrage van de monstervoorbehandeling en de analyse voor de 4 geteste velden.

In Figuur 22 wordt een inschatting weergegeven van de totale meetspreiding ($2 \times CV_R$, 95% betrouwbaarheidsinterval) in functie van de analysetechniek (TOC-dichromaatmethode), monstervoorbehandeling (kogelmolen, gezeefd < 2 mm) en testportie (0.1 g – 0.25 g – 0.5 g). Deze inschatting werd afgeleid uit de bekomen analyseresultaten van deze studie (zie Tabel 15). De grootte van de balk geeft de totale meetspreiding weer die bij de verschillende velden werd waargenomen.

De bekomen resultaten tonen aan dat de laagste meetspreiding wordt bekomen indien de bodemonsters werden gemalen met de kogelmolen en werden geanalyseerd met de TOC analyser (elementaire analyse). Bij toepassing van de dichromaatmethode op fijngemalen monsters verhoogt de totale meetspreiding met een factor 2 à 3.

Bij het uitvoeren van TOC analyses op monsters gezeefd < 2 mm speelt de genomen testportie een belangrijke rol bij de inschatting van de totale meetspreiding. Kleinere testporties (0.1 g à 0.25 g) resulteren in een hogere totale meetspreiding in vergelijking met een testportie van 0.5 g. Bij toepassing van de dichromaatmethode op monsters gezeefd < 2 mm wordt de grootste totale meetspreiding vastgesteld.



Figuur 22 Inschatting totale meetspreiding (95% B.I.) bij de bepaling van het organische koolstofgehalte in bodem ifv analysetechniek, monstervoorbehandeling en testportie

In 2012 werd bijkomend de performantie van de verschillende genormeerde analysemethoden met elkaar vergeleken. Deze testen werden uitgevoerd op gedroogde en met de kogelmolen gemalen monsters, en op een testportie van 0.5 g. De volgende analysemethoden werden geëvalueerd:

- TOC analyse volgens de directe methode (ISO 10694 of FprEN 15936)
- TOC analyse volgens de indirecte methode (ISO 10694 of FprEN 15936)
- TOC suspensie methode (FprEN 15936 Annex C)
- Dichromaاتمthode (ISO 14235)

De bekomen resultaten tonen aan dat de 4 analysemethodieken niet verschillen in juistheid, maar er worden wel verschillen in precisie vastgesteld op de geanalyseerde monsters (n=16) in de volgende mate:



LITERATUURLIJST

- 1 ISO 10390:2005 Soil quality -- Determination of pH.
- 2 ISO 10694:1995 Soil quality -- Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
- 3 BDB/089 Bepaling van de zuurtegraad pH-KCl
https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/BDB_MET089.pdf.
- 4 ISO 14235:1998 Soil quality -- Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- 5 FprEN 15936:2012 Sludge, treated biowaste, soil and waste – Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion
- 6 C. Vanhoof, H. Van den Broeck, S. hofman, Groep AN, K. Tirez, Vergelijkende metingen van pH in bodem, Vito rapport 2009/MANT/R/068.
- 7 Code van goede praktijk Bodembescherming, versie januari 2008,
https://esites.vito.be/sites/reflabos/2008/Online%20documenten/code_van_goede_praktijk_versie_jan_2008.pdf
- 8 H. Van den Broeck, J. Patyn, V. Hermans, R. Van Cleuvenbergen, Gelijkwaardigheid van verschillende analysemethoden voor de bepaling van organische koolstof in bodem, Vito rapport 2007/MIM/R/173.
https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/rapport_Cel_RE_E_gelijkwaardigheid_koolstof.pdf
- 9 K. Tirez, G. Vanermen, Groep An en OR, C. Vanhoof en S. bleyen, Prestatiekenmerken Vlarebo parameters, Vito rapport 2004/MIM/R/71.
- 10 EN 1484:1997 Water analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).
- 11 Bland JM, Altman DG., *Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement*, Lancet, pp. 307-310, 1986
<http://www-users.york.ac.uk/~mb55/meas/ba.htm>