

(Contract 081407)

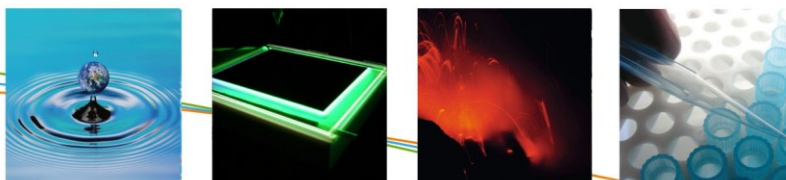
FINAAL RAPPORT

VERGELIJKENDE METINGEN VAN PH IN BODEM

C. Vanhoof, H. Van den Broeck, S. Hofman, Groep AN, K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE, Dienst Land en Bodembescherming (ALBON)
2009/MANT/R/068

November 2009



VITO NV

Boeretang 200 – 2400 MOL – BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 – Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be – www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 435-4508191-02 KBC (Brussel)
BE32 4354 5081 9102 (IBAN) KREDBEBB (BIC)



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

VERSPREIDINGSLIJST

Petra Deproost, LNE Dienst Land en Bodembescherming
Martien Swerts, LNE Dienst Land en Bodembescherming
Marnix Devrieze, LNE Dienst Land en Bodembescherming
Nicole De Brucker, Vito
Mai Wevers, Vito
Kristof Tirez, Vito
Chris Vanhoof, Vito
Hilde Van den Broeck, Vito
Siegfried Hofman, Vito

SAMENVATTING

In deze studie wordt een vergelijking gemaakt tussen de resultaten bekomen met de ISO 10390:2005 en de BDB/089 methodes voor de bepaling van de pH van bodemstalen.

Na uitvoeren van een vergelijkende meting op enkele honderden stalen wordt nagegaan welke verschillen tussen de twee methodes verantwoordelijk zijn voor het verschil in resultaat. Hierna wordt een formule opgesteld die toelaat een resultaat bekomen met een van de methodes om te rekenen naar dat bekomen met de andere methode.

Verder wordt er nagegaan i) in hoever de omrekening kan uitgevoerd worden zonder hierdoor de resultaten te sterk compromitteren en ii) of de omrekeningsformule zonder problemen universeel gebruikt kan worden.

INHOUD

Verspreidingslijst	I
Samenvatting	II
Inhoud	III
Lijst van tabellen	V
Lijst van figuren	VI
Hoofdstuk 1 Inleiding en beschrijving onderzoek	1
Hoofdstuk 2 Bepalingsmethoden voor pH	4
2.1 Wetgevend kader	4
2.2 Internationale standaard bepalingmethode voor pH	5
2.3 BDB bepalingmethode voor pH	6
Hoofdstuk 3 Toegepaste analysemethoden	7
3.1 Aanmaak suspensie	7
3.2 pH meting	7
3.3 Volgorde van de analyses	8
Hoofdstuk 4 Kwaliteitscontroles	9
4.1 Controlebuffer pH 6 en 8	9
4.2 Controlemonster – hoog en laag pH gebied	12
4.3 Resultaten hermetingen met ISO methode	13
4.4 Resultaten duplo analyses met BDB methode	16
4.5 Besluit kwaliteitscontroles	17
Hoofdstuk 5 Invloed variabele factoren	18
Hoofdstuk 6 Statistische verwerking van de data	22
6.1 Beschrijving methodiek	22
6.1.1 Gelijkwaardigheid	22
6.1.2 Regressieberekening	23
6.1.3 Terugkoppeling	24
6.1.4 Berekening van de delta pH waarden tussen de verschillende methoden	26
Hoofdstuk 7 Besluit	30

Bijlage 1: pH resultaten van de 500 bodemmonsters bepaald volgens methode 1 (ISO methode) en volgens methode 4 (BDB methode)	1
---	----------

Bijlage 2: pH resultaten van de bodemmonsters bepaald volgens methode 2 en volgens methode 3, met bijhorende resultaten volgens methode 1 (ISO) en methode 4 (BDB)	7
---	----------

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 : Limietwaarden zuurtegraad _____	4
Tabel 2: Resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de bepaling van pH in KCl uitloging _____	6
Tabel 3: Toelaatbare herhaalbaarheid van pH metingen _____	6
Tabel 4 Repeated measures ANOVA _____	19

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Resultaten controlebuffer pH 6 volgens ISO methode (methode 1)	9
Figuur 2 Resultaten controlebuffer pH 8 volgens ISO methode (methode 1)	10
Figuur 3 Resultaten controlebuffer pH 6 volgens BDB methode (methode 4)	11
Figuur 4 Resultaten controlebuffer pH 8 volgens BDB methode (methode 4)	11
Figuur 5 Controlemonster – laag pH gebied – volgens ISO methode	12
Figuur 6 Controlemonster – hoog pH gebied – volgens ISO methode	12
Figuur 7 Controlemonster – laag pH gebied – volgens BDB methode	13
Figuur 8 Controlemonster – hoog pH gebied – volgens BDB methode	13
Figuur 9 Hermeting suspensie (ISO methode) – carroussel 1 (13 meetreeksen) - 1 ^{ste} pH electrode	14
Figuur 10 Hermeting suspensie (ISO methode) – carroussel 2 (13 meetreeksen) - 1 ^{ste} pH electrode	15
Figuur 11 Hermeting suspensie (ISO methode) – carroussel 1 (6 meetreeksen) - 2 ^{de} pH electrode	15
Figuur 12 Hermeting suspensie (ISO methode) – carroussel 2 (6 meetreeksen) - 2 ^{de} pH electrode	16
Figuur 13 Duplo pH analyses volgens BDB methode	17
Figuur 14 Invloed van concentratie op de pH waarde: delta pH (1:5 vs 1:10) i.f.v. pH waarde	20
Figuur 15 Voorbeeld van de invloed van verdunning op de pH waarden in bodem waarbij de standaarddeviatie wordt getoond bij iedere verdunning	20
Figuur 16 Invloed van schudden/niet schudden op pH waarde – delta pH (schudden vs niet schudden) i.f.v. pH waarde	21
Figuur 17 Regressieberekening pH volgens ISO methode en pH volgend BDB methode	23
Figuur 18 Correlatie van pH volgens ISO methode en pH volgens BDB methode na correctie	24
Figuur 19 Correlatie tussen pH resultaten volgens ISO methode met BDB methode enerzijds bepaald in BDB labo en anderzijds in Vito labo	25
Figuur 20 Correlatie tussen de pH waarden volgens BDB methode bepaald in BDB labo en Vito labo	26
Figuur 21 Delta pH waarden berekend uit de resultaten van ISO methode en van BDB methode (geanalyseerd door BDB)	27
Figuur 22 Delta pH waarden berekend uit de resultaten van ISO methode en van BDB methode (geanalyseerd door BDB) na correctie	27
Figuur 23 Delta pH waarden berekend uit de resultaten van ISO methode en van BDB methode (geanalyseerd door Vito)	28
Figuur 24 Delta pH waarden berekend uit de resultaten van ISO methode en van BDB methode (geanalyseerd door Vito) na correctie	28

HOOFDSTUK 1 INLEIDING EN BESCHRIJVING ONDERZOEK

De analysemethoden die de laboratoria dienen toe te passen voor de bepaling van de pH van bodem worden beschreven in paragraaf 4 van het 'Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van bodembescherming' (versie januari 2008). Volgende methoden zijn hierin opgenomen:

- ISO 10390:2005 Bepaling van pH
- BDB/089 bepaling van de zuurtegraad pH-KCl

Volgens ISO 10390:2005 wordt de pH bepaald in een (KCl) extract in een verhouding 1:5 (bodem:1M KCl) na mechanisch schudden gedurende 60 minuten en 60 minuten stabilisatie. In een voorgaande studie (Vito rapport 2007/MIM/R/023) werd reeds aangetoond dat naast het mechanisch schudden gedurende 60 minuten conform ISO 10390:2005, ook mechanisch schudden gedurende 5 minuten en manueel schudden, resulteert in vergelijkbare resultaten. Een minimale contacttijd tussen bodem en KCl oplossing van 2 uur is noodzakelijk.

In de compendium procedure is opgenomen dat de methode zoals beschreven in ISO 10390 van toepassing is mits volgende aanpassingen :

- § 1 : toepassingsgebied beperkt tot 1M KCl;
- § 6 : de extractie kan eveneens op het verse voorbehandelde monster worden uitgevoerd;
- § 7.1.3 : naast het mechanisch schudden gedurende 60 minuten is eveneens het mechanisch schudden gedurende 5 minuten (ISO 10390:1994) en het manueel schudden van de suspensie toegestaan. Een minimale contacttijd tussen bodem en KCl oplossing van 2 uur is noodzakelijk.
- § 7.2 : $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$
- § 7.3 : $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$

Daarnaast kan ook de BDB methode worden toegepast. Referentie: Methode BDB/089: Bepaling van de zuurtegraad pH-KCl.

In het compendium is vermeld dat beide methoden geen vergelijkbare resultaten leveren. De gebruikte methode (ISO 10390 of BDB/089) dient dan ook op het analyseverslag vermeld te worden. Bij elke methode hoort een eigen referentiekader (zie 'Code van goede praktijk bodembescherming')

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.

De methode die momenteel bij Bodemkundige Dienst van België (BDB) van toepassing is, omvat een extractie in een 1:10 verhouding van bodem:1M KCl, niet schudden en een wachttijd van 12 uur voor analyse.

De bedoeling is na te gaan of via een factor (relatief of absoluut) beide meetmethoden als gelijkwaardig kunnen worden toegepast.

Om de vergelijkbaarheid van de BDB methode met de genormeerde ISO-methode 10390:2005 op een statistisch onderbouwde wijze na te gaan, dient het aantal stalen waarop vergelijkende analyses worden uitgevoerd voldoende groot te zijn. In deze studie werd daarom uitgegaan van een totaal aantal stalen van 500 waaronder minstens 50 stalen per textuurklasse (zand, zandleem, leem, klei).

Bodemmonsters welke door BDB reeds werden voorbehandeld en geanalyseerd volgens hun methode (1:10 verhouding, niet schudden, 12 uur laten staan), werden aan Vito geleverd. Op deze 500 bodemmonsters voerde Vito, zonder bijkomende voorbehandeling, pH bepalingen uit conform de huidige ISO methode (1:5 verhouding, 60 min mechanisch schudden) en conform de BDB methode (1:10 verhouding, niet schudden, 12 uur laten staan).

De bodemmonsters werden geleverd in reeksen van 25 stalen welke telkens bestonden uit 23 praktijkstalen en 2 controlemonsters. De controlemonsters werden gebruikt om reproduceerbaarheid van de verschillende methoden zoals toegepast in de betrokken laboratoria te vergelijken.

De bekomen data werden statistisch verwerkt. De verwerking is gebaseerd op regressieberekeningen, een aangewezen methode om het verband tussen twee variabelen te kwantificeren.

Zijn de monsters afkomstig uit een klein of zeer beperkt concentratiegebied, dan is de regressietechniek niet altijd toepasbaar en kan een gepaarde T-toets worden gebruikt. Met een gepaarde t-test worden de verschillen tussen individuele paren vooral op hun grootte getaxeerd.

Bijkomend onderzocht Vito op een beperkt aantal willekeurig geselecteerde monsters (50) de invloed van niet schudden en het toepassen van een andere extractieverhouding bodem: KCl t.o.v. de referentiemethode.

Samengevat werd volgende aanpak uitgewerkt:

Methode 1

Deze methode werd uitgevoerd conform de procedure in de ISO norm 10390:2005 i.e. een verhouding van 1:5, 60 minuten mechanisch schudden, 60 minuten wachttijd, meten.

Een hermeting op elk van de stalen werd uitgevoerd na 3 uur.

In het totaal werden 500 stalen op deze wijze behandeld.

Deze data werden gebruikt voor het toetsen van de gelijkwaardigheid van de BDB methode aan de genormeerde ISO-methode 10390:2005 en voor de berekening van een factor om alzo vergelijkbare resultaten te kunnen bekomen tussen beide meetmethoden.

Methode 2

Het staal werd geëxtraheerd in een verhouding van 1:5, niet geschud en gemeten na een wachttijd van 12 uur (overnacht extractie).

Op deze wijze werden in het totaal 50 stalen ad random geselecteerd en gemeten.

Hierbij werd de invloed van het niet schudden op het eindresultaat geëvalueerd.

Methode 3

Het staal werd geëxtraheerd in een verhouding van 1:10, 1 uur mechanisch geschud en na een wachttijd van 1 uur gemeten.

Ook hier werden ad random 50 stalen geselecteerd en gemeten.

Hierbij werd de invloed van een andere extractieverhouding op het eindresultaat geëvalueerd.

Methode 4

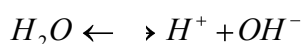
Deze methode werd uitgevoerd conform de BDB procedure i.e. een verhouding van 1:10, niet schudden, overnacht laten staan, meten.

In het totaal werden 500 stalen op deze wijze behandeld.

HOOFDSTUK 2 BEPALINGSMETHODEN VOOR PH

De pH van de bodem is één van de meest informatieve parameters omtrent de bodemkarakteristieken.¹ Naast het feit dat de pH een aanduiding geeft of de bodem basis is of zuur, geeft het oa. ook informatie over de beschikbaarheid van essentiële nutriënten. De toxiciteit van andere elementen kan afgeleid worden omwille van hun gekende relatie met de pH.

De pH is afgeleid van het ionenproduct van water dat zeer traag dissocieert bij 25°C:



$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

waarbij $[H^+]$ en $[OH^-]$ activiteiten zijn.

De pH waarde wordt gedefinieerd als het negatieve logaritme van de waterstofactiviteit.

$$pH = -\log[H^+]$$

2.1 Wetgevend kader

In het kader van het Besluit van de Vlaamse Regering van 8 juli 2005 tot instelling van een bedrijfstoelageregeling en tot vaststelling van bepaalde steunregelingen voor landbouwers en tot toepassing van de randvoorwaarden, werd een code van goede praktijk uitgewerkt. Deze code van goede praktijk bodembescherming geeft enerzijds een invulling aan de in het Besluit van de Vlaamse Regering van 8 juli 2005 vermelde begrippen "te laag koolstofgehalte" en "te lage zuurtegraad". Daarnaast wordt bij het vaststellen van een te laag koolstofgehalte en/of te lage zuurtegraad in deze code een leidraad gegeven voor het opstellen van het in dit kader bedoelde advies. Een overzicht van de limietwaarden voor de zuurtegraad van de bodem vanaf dewelke de landbouwer actie moet ondernemen om de landbouwgrond in goede landbouw- en milieueconditie te brengen wordt weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1 : Limietwaarden zuurtegraad

Type bodem	Limietwaarde zuurtegraad (pH-KCl)*
zand	≤ 4,5
zandleem	≤ 5,5
leem	≤ 6,0
klei	≤ 6,5

* volgens ISO 10390

¹ Methods of Soil Analysis – Part 3: Chemical Analysis, SSSA Book Series:5, Soil Society of America, American Society of Agronomy, Wisconsin USA, 1996.

De bepaling van de pH in bodem omvat een extractie in KCl. Na een welbepaalde tijd wordt de pH in de suspensie gemeten. De methode is beschreven in ISO 10390 *Soil quality – Determination of pH*.

In de ISO methode zijn verschillende uitloogvloeistoffen beschreven voor het bekomen van de suspensie. In overleg met LNE, Dienst Land en Bodembescherming, werden reeds afspraken gemaakt om de uitloging met 1 M KCl te weerhouden als de procedure voor het bekomen van een suspensie.

2.2 Internationale standaard bepalingsmethode voor pH

De internationale standaardmethode (ISO methode) voor de bepaling van pH in bodem is beschreven in ISO 10390:2005 *Soil quality – Determination of pH*. Een korte beschrijving van deze methode is als volgt:

Toepassingsgebied: Deze internationale standaard beschrijft een methode voor de bepaling van de pH gebruikmakend van een glaselectrode in een 1:5 (volume verhouding) suspensie van bodem in water (pH in H₂O), in 1 mol/l kaliumchloride (pH in KCl) of in 0.01 mol/l calcium chloride oplossing (pH in CaCl₂). De standaard is toepasbaar voor alle types luchtgedroogde bodemmonsters, voorbehandeld conform ISO 11464.²

Opmerking 1: Om de procedure toepasbaar te maken voor alle types bodemmonsters, werd geopteerd om te werken met een volume-volume verhouding zodat alle bodemmonsters op dezelfde manier kunnen behandeld worden. Indien een massa-volume verhouding zou geselecteerd zijn, diende het gewicht van het testmonster te worden aangepast bij bodems met lage dichtheid om de suspensie te maken. In het opzet van deze standaard is het voldoende accuraat om het gewenste volume van de testportie te nemen met een lepel.

Vorbereiding bodemmonster: De bodemmonsters, luchtgedroogd of gedroogd bij maximaal 40°C, worden gezeefd over een zeef van 2 mm.

Opmerking 2: Drogen kan de pH van het monster beïnvloeden. In sommige bodemmonsters, voornamelijk deze welke sulfiden bevatten, kan de pH verlagen door het monster te drogen.

Bereiding van de suspensie: 5 ml testportie van het laboratoriummonsters wordt genomen met een lepel. Aan de testportie wordt 5 maal het volume van een 1M KCl oplossing toegevoegd. De oplossing wordt geschud of gemengd gedurende 60 min ± 10 minuten, gebruikmakend van een mechanische schudder of menger, en vooraleer te meten wordt gewacht gedurende ten minste 1 uur en niet langer dan 3 uur.

Meting van de pH: De pH wordt gemeten in de suspensie bij 20°C ± 2°C onmiddellijk na of tijdens het roeren. Het roeren zal zodanig zijn dat een aanvaardbare homogene suspensie van de bodemdeeltjes wordt bekomen. De opname van lucht moet vermeden worden. De pH wordt in de suspensie gemeten na stabilisatie.

Validatie gegevens:

In de Annex van ISO 10390:2005 zijn validatiegegevens opgenomen verkregen uit de resultaten van een interlaboratorium ringtest (2004) voor de bepaling van de pH in 4 verschillende bodems. De resultaten van 35 laboratoria werden hierin verwerkt. In

² ISO 11464:1994 *Soil quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analyses*.

Tabel 2 zijn de bekomen resultaten weergegeven voor de bepaling van pH in een KCl uitloging.

Tabel 2: Resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de bepaling van pH in KCl uitloging

	Bodem 1	Bodem 2	Bodem 3	Bodem 4
# labs na uitschietertest	35	35	34	33
# uitschieters	0	0	1	2
# aanvaarde resultaten	70	70	68	66
Gemiddelde waarde	5.00	7.13	7.38	5.67
Herhaalbaarheid ($r = 2.8 s_r$)	0.09	0.08	0.08	0.14
Reproduceerbaarheid ($R = 2.8 s_R$)	0.47	0.37	0.36	0.25

Bodem 1: bewerkte zandbodem; bodem 2: bewerkte kleibodem; bodem 3 en 4: bewerkte leemgrond

Als kwaliteitscriterium werd in de norm de herhaalbaarheid, uitgedrukt als het verschil tussen 2 pH metingen in 2 afzonderlijk bereide suspensies, beschreven. Het toelaatbare verschil dat pH afhankelijk is, dient gelegen te zijn binnen de eisen zoals vermeld in Tabel 3.

Tabel 3: Toelaatbare herhaalbaarheid van pH metingen

pH gebied	Toelaatbaar verschil
$pH \leq 7,00$	0,15
$7,00 < pH < 7,50$	0,20
$7,50 \leq pH \leq 8,00$	0,30
$pH > 8,00$	0,40

2.3 BDB bepalingsmethode voor pH

In vergelijking met de ISO 10390 normmethode zijn een aantal verschillen vastgesteld bij de BDB methode:

- Bij de BDB methode wordt de extractie uitgevoerd in een ratio 1:10 bodem:uitloogvloeistof i.p.v. ratio 1:5 conform ISO methode. Bij de BDB methode wordt aan 5 ml bodem 50 ml 1M KCl toegevoegd;
- Bij de BDB methode wordt na toevoeging van de uitloogvloeistof aan de bodem niet geschud en wordt de pH gemeten na een wachttijd van 12 uur (extractie overnacht). In de ISO methode wordt 60 minuten mechanisch geschud met een wachttijd van 60 minuten. In een voorgaande studie (Vito rapport 2007/MIM/R/023) werd reeds aangetoond dat naast het mechanisch schudden gedurende 60 minuten conform ISO 10390:2005, ook mechanisch schudden gedurende 5 minuten en manueel schudden, resulteert in vergelijkbare resultaten. Een minimale contacttijd tussen bodem en KCl oplossing van 2 uur is noodzakelijk.

In deze studie werd de invloed van de verdunning en de manier van schudden op de uiteindelijke pH waarde onderzocht.

HOOFDSTUK 3 TOEGEPASTE ANALYSEMETHODEN

3.1 Aanmaak suspensie

Van de bodemonsters werden suspensies aangemaakt. Afhankelijk van de toegepaste methode werd een aangepaste procedure uitgevoerd.

De methode zoals opgenomen in ISO 10390 (methode 1) is als volgt:

- 10 ml monster (met lepel)
- 50 ml 1M KCl
- 60 minuten schudden op schudtafel, 60 minuten stabiliseren
- pH meting tussen 1 à 3 uur na stabilisatie

Deze methode werd toegepast op de 500 geleverde bodemonsters.

De methode zoals toegepast door BDB (methode 4) is als volgt:

- 5 ml monster (met lepel)
- 50 ml 1M KCl
- niet schudden, overnacht laten stabiliseren
- pH meting

Deze methode werd toegepast op de 500 geleverde bodemonsters.

Bijkomend werd volgende methode (methode 2) nog uitgevoerd:

- 10 ml monster (met lepel)
- 50 ml 1M KCl
- niet schudden, overnacht laten stabiliseren
- pH meting

Deze methode werd toegepast op de 50 willekeurig gekozen bodemonsters.

Bijkomend werd volgende methode (methode 3) nog uitgevoerd:

- 5 ml monster (met lepel)
- 50 ml 1M KCl
- 60 minuten schudden op schudtafel, 60 minuten stabiliseren
- pH meting tussen 1 à 3 uur

Deze methode werd toegepast op de 50 willekeurig gekozen bodemonsters.

Alle pH metingen werden uitgevoerd op de bovenstaande oplossing.

3.2 pH meting

pH kalibratie:

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).

pH meting:

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. Per dag werd een reeks van 25 monsters geanalyseerd, verdeeld over 2 carrousels. Volgende methodiek werd toegepast:

- carroussel 1:
 - o Monsters 1 t.e.m. 13
 - o Controlemonster – pH laag gebied
 - o Controlemonster – pH hoog gebied
 - o Duplo controlemonster (enkel bij BDB methode)
 - o Controle buffer pH 6
 - o Controle buffer pH 8
- carroussel 2:
 - o Monsters 14 t.e.m. 25
 - o Controlemonster – pH laag gebied
 - o Controlemonster – pH hoog gebied
 - o Duplo controlemonster (enkel bij BDB methode)
 - o Controle buffer pH 6
 - o Controle buffer pH 8

Bij toepassing van de ISO methode (methode 1) werd na het beëindigen van de pH metingen van een carroussel steeds een hermeting opgestart en werden de pH waarden nogmaals bepaald op dezelfde suspensies.

Bij toepassing van de BDB methode (methode 4) werd bij elke meetreeks een duplo analyse (inclusief uitloging) mee opgenomen.

3.3 Volgorde van de analyses

Het Vito laboratorium heeft 500 bodemonsters ontvangen, verdeeld in 20 meetreeksen van telkens 25 monsters. Een meetreeks werd steeds uitgevoerd op eenzelfde dag. Op eenzelfde reeks monsters werd achtereenvolgens de ISO en de BDB methode toegepast (verdeeld over 2 meetdagen) zodat tijdseffecten tot een minimum kunnen gereduceerd worden.

Tijdens deze studie werden 2 verschillende pH elektroden gebruikt. Meetreeksen 1 t.e.m. 14 werden uitgevoerd met de eerste electrode, zowel voor de ISO methode als voor de BDB methode. Meetreeksen 15 t.e.m. 20 werden uitgevoerd met de tweede electrode.

Methoden 2 en 3, telkens toegepast op 50 monsters, werden uitgevoerd nadat alle 500 monsters geanalyseerd waren volgens de ISO methode en volgens BDB methode. De 50 monsters van methode 2, respectievelijk methode 3, werden uitgevoerd op 1 meetdag verdeeld over 4 carrousels. Deze metingen werden uitgevoerd met de tweede pH electrode.

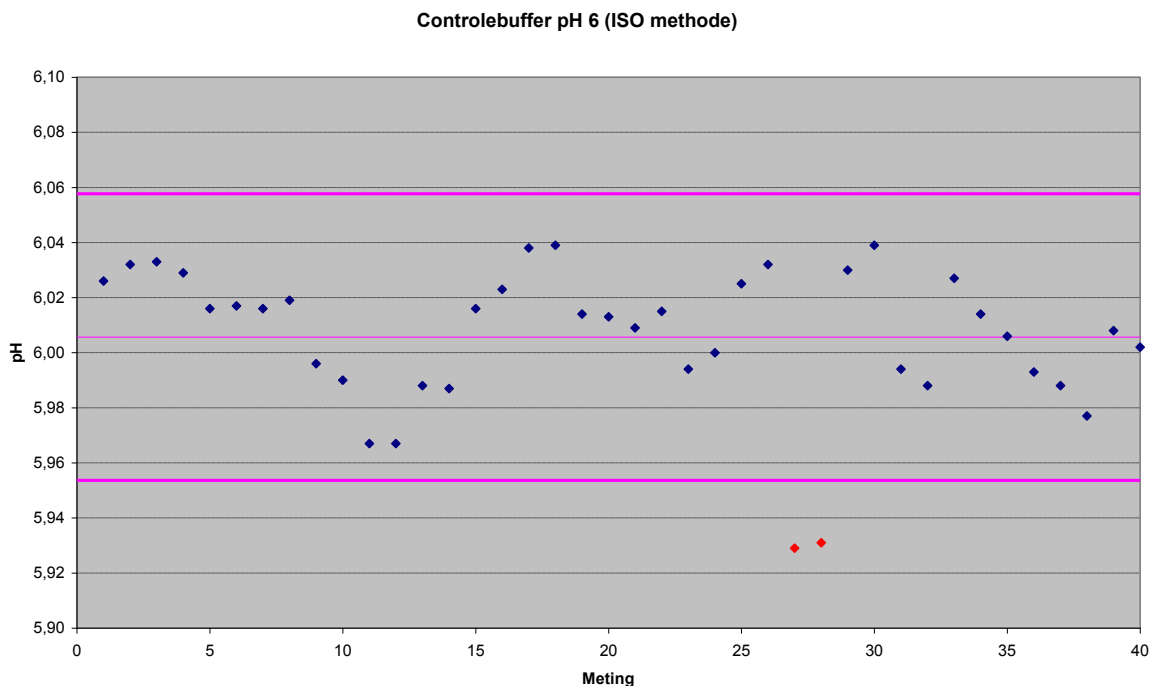
HOOFDSTUK 4 KWALITEITSCONTROLES

Bij de pH bepalingen werden een aantal controles meegenomen bij iedere carroussel om het proces te kunnen opvolgen. Op het einde van elke carroussel werden de onafhankelijke buffers pH 6 en pH 8 gemeten, alsook 2 controlemonsters (hoog en laag pH gebied). De gecertificeerde pH waarden van deze buffers bedragen bij 25°C resp. 6.00 en 8.00, en bij 20°C resp. 6.02 en 8.02. De controlemonsters zijn bodemonsters waarvan suspensies werden gemaakt conform de procedure van de te analyseren monsters in die meetreeks. De bekomen meetwaarden zijn hieronder weergegeven.

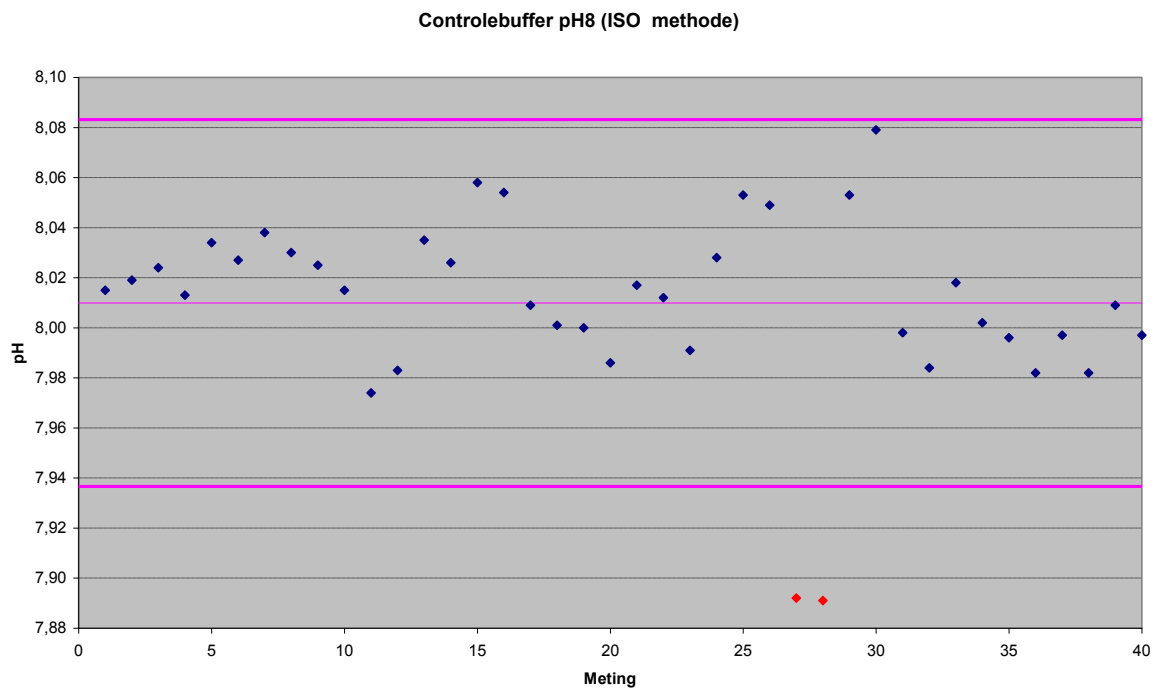
Opmerking: De controle van de kalibratie en de bijhorende onafhankelijke buffercontroles (pH 6 en pH 8) zijn niet opgenomen in dit rapport, echter deze zijn steeds gesitueerd binnen de vooropgestelde specificaties (< 0.1 pH eenheden). De kalibratie en de metingen van de monsters werden uitgevoerd bij $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

4.1 Controlebuffer pH 6 en 8

In Figuur 1 en Figuur 2 zijn de pH waarden van de controlebuffers, respectievelijk pH 6 en pH 8, weergegeven tesamen met het gemiddelde en de 2s-grenzen. Deze controles werden uitgevoerd in de meetreeks waarbij de bodemonsters werden geanalyseerd volgens de ISO methode (methode 1).



Figuur 1 Resultaten controlebuffer pH 6 volgens ISO methode (methode 1)



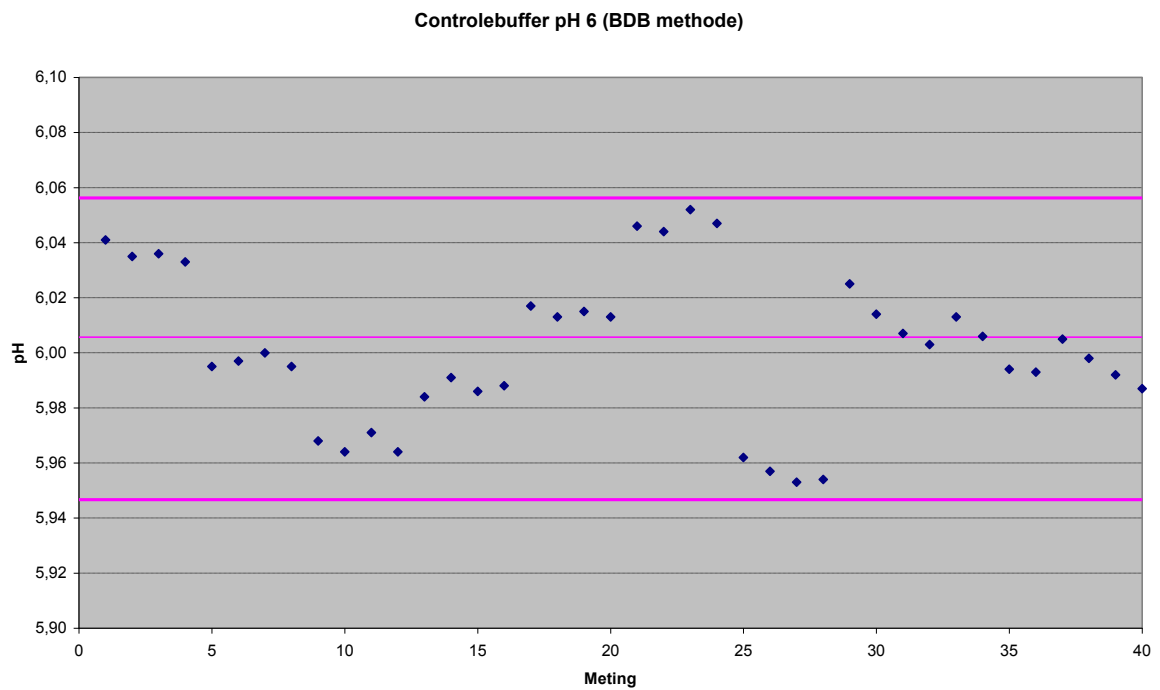
Figuur 2 Resultaten controlebuffer pH 8 volgens ISO methode (methode 1)

Uit deze figuren kan afgeleid worden dat alle controles binnen de specificaties (< 2s grenzen³) vallen met uitzondering van 2 meetpunten (zowel bij pH 6 als bij pH 8). Deze controles werden uitgevoerd bij meetreeks 14 (carroussel 1 en 2). Bijgevolg werd deze meetreeks niet mee opgenomen in de verwerking.

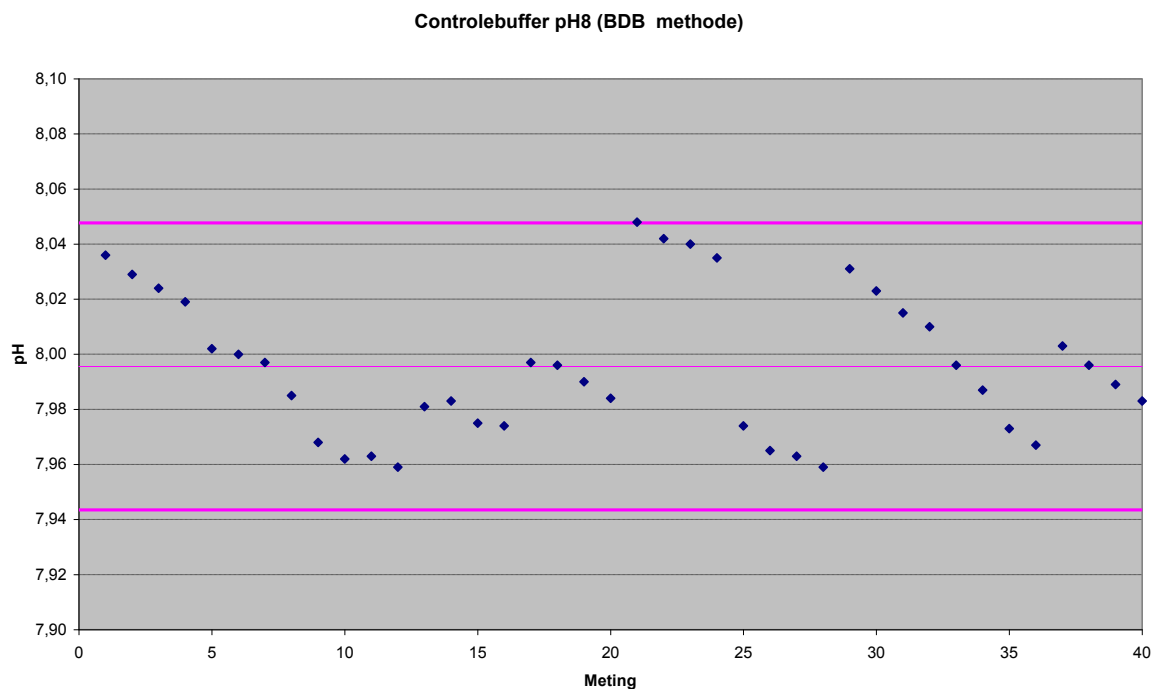
Vanaf meetreeks 15 werd een nieuwe pH electrode in gebruik genomen.

In Figuur 3 en Figuur 4 zijn de pH waarden van de controlebuffers, respectievelijk pH 6 en pH 8, weergegeven tesamen met het gemiddelde en de 2s-grenzen. Deze controles werden uitgevoerd in de meetreeks waarbij de bodemonsters werden geanalyseerd volgens de BDB methode (methode 4). Uit deze figuren kan afgeleid worden dat alle controles binnen de specificaties (< 2s grenzen³) vallen. Vanaf meetreeks 15 werd een nieuwe pH electrode in gebruik genomen (Meting 29 op de figuren).

³ De 2s-grenzen zijn steeds lager dan 0.1 pH eenheden.



Figuur 3 Resultaten controlebuffer pH 6 volgens BDB methode (methode 4)

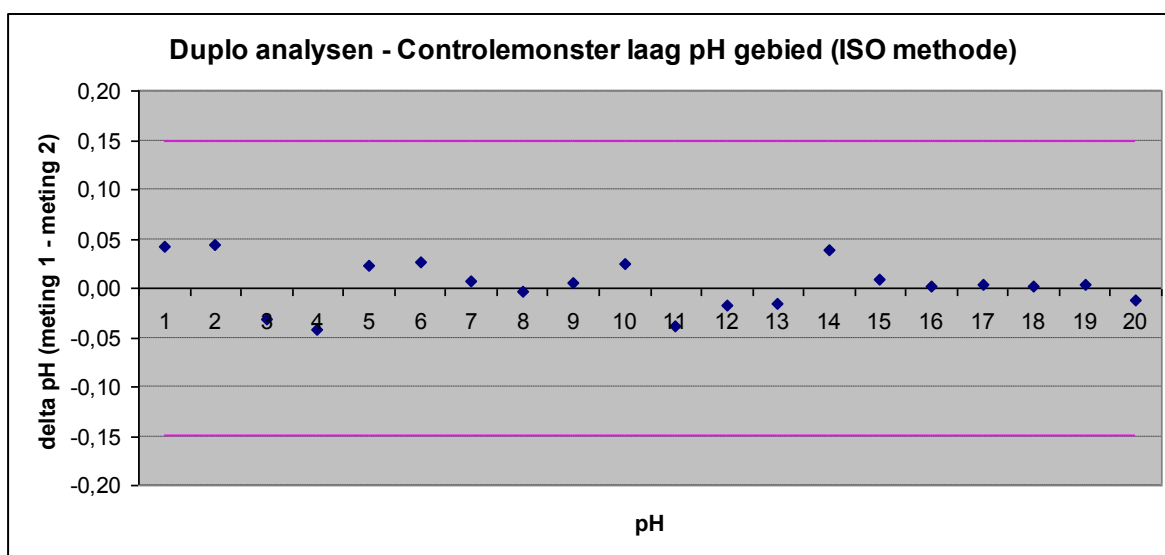


Figuur 4 Resultaten controlebuffer pH 8 volgens BDB methode (methode 4)

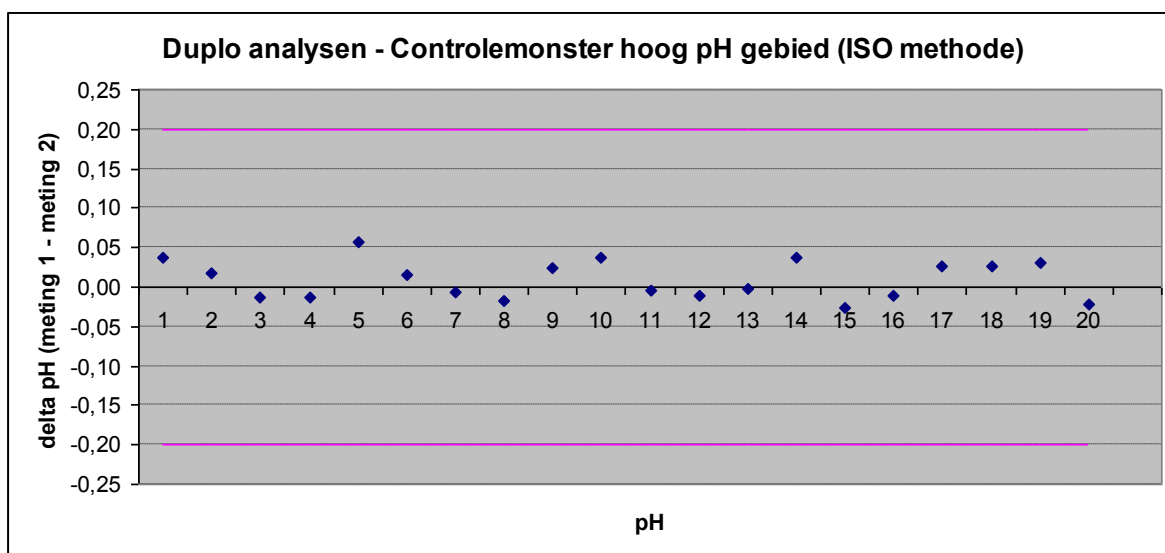
4.2 Controlemonster – hoog en laag pH gebied

In ISO 10390 wordt als kwaliteitscriterium de herhaalbaarheid, uitgedrukt als het verschil tussen 2 pH metingen in 2 afzonderlijk bereide suspensies, beschreven. Het toelaatbare verschil dat pH afhankelijk is, dient gelegen te zijn binnen de eisen zoals vermeld in Tabel 3. Deze toetsing werd toegepast tijdens alle analyses.

In elke meetreeks van 25 monsters werden per pH gebied (i.e. $\pm$ pH 4.7 en $\pm$ pH 7.4) 2 controlemonsters geanalyseerd (zie beschrijving methodiek § 3.2). In Figuur 5 en Figuur 6 zijn de delta pH waarden van de controlemonsters, respectievelijk laag en hoog pH gebied, weergegeven tesamen met de maximale toelaatbare afwijking. Deze controles werden uitgevoerd op 2 referentiebodemonsters (inclusief uitloging) volgens de ISO methode (methode 1). Uit de figuren kan afgeleid worden dat alle controles binnen de specificaties vallen.

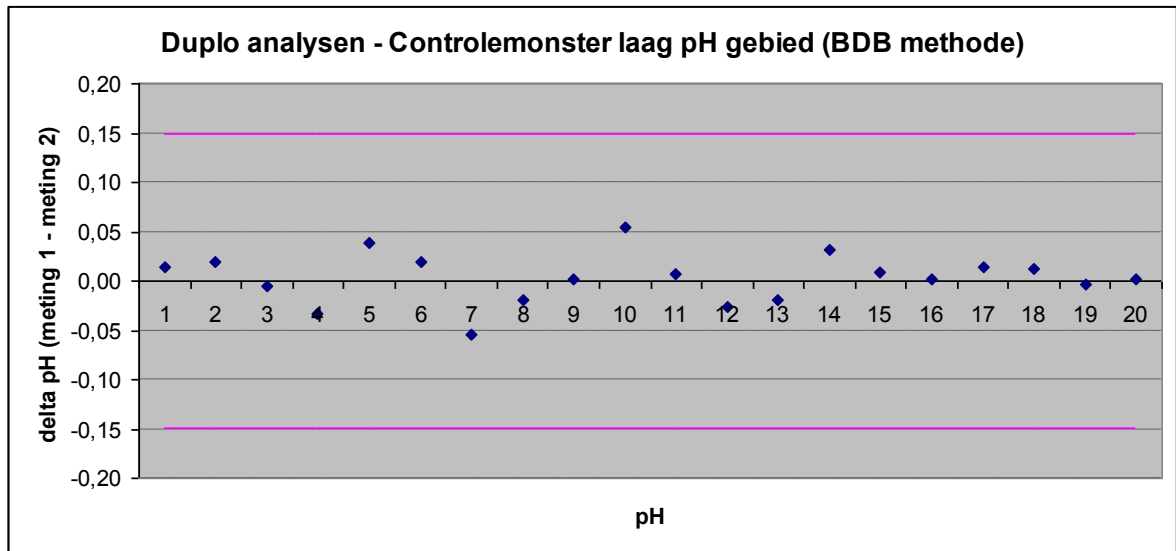


Figuur 5 Controlemonster – laag pH gebied – volgens ISO methode

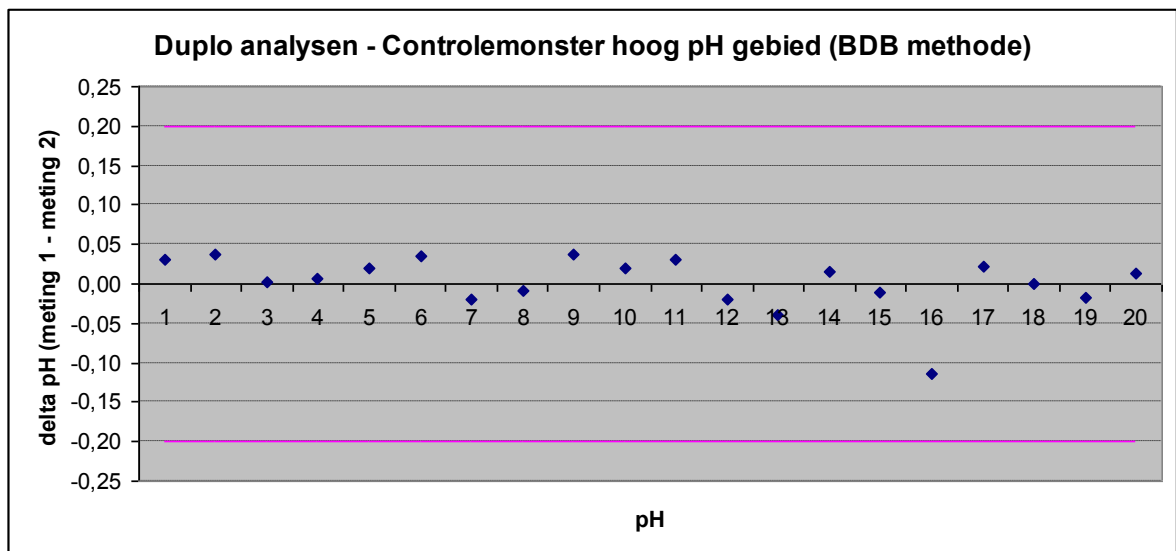


Figuur 6 Controlemonster – hoog pH gebied – volgens ISO methode

In Figuur 7 en Figuur 8 zijn de delta pH waarden van de controlemonsters, respectievelijk laag en hoog pH gebied, weergegeven tesamen met de maximaal toelaatbare afwijking. Deze controles werden uitgevoerd op 2 referentiebodemonsters (inclusief uitloging) volgens de BDB methode (methode 4). Uit de figuren kan afgeleid worden dat alle controles binnen de specificaties vallen.



Figuur 7 Controlemonster – laag pH gebied – volgens BDB methode



Figuur 8 Controlemonster – hoog pH gebied – volgens BDB methode

4.3 Resultaten hermetingen met ISO methode

Van elke meetreeks (20 in totaal) werden de eerste 13 monsters geanalyseerd in een 1^{ste} carroussel. Bij toepassing van de ISO methode, werd na het beëindigen van de pH metingen in een carroussel de pH waarde in alle suspensies opnieuw bepaald om alzo

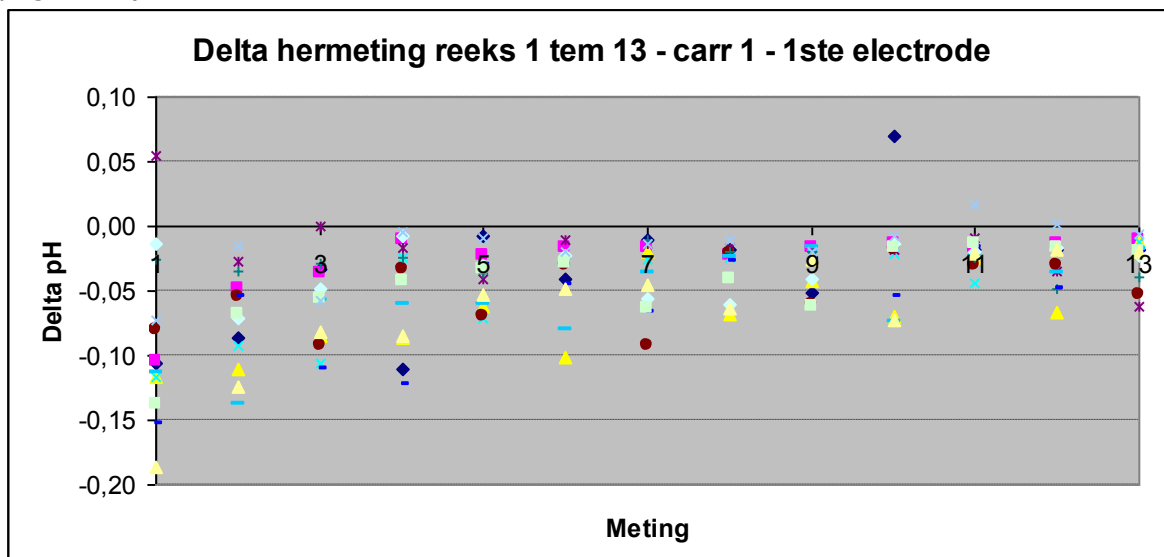
een beeld te krijgen van de stabiliteit. Eenzelfde procedure werd toegepast op carroussel 2 welke de monsters 14 t.e.m. 25 van een meetreeks bevatte.

Voor de meetreeksen 1 t.e.m. 13 werd de pH gemeten met een 1^{ste} electrode. Gezien de controles uitgevoerd op meetreeks 14 niet voldeden, werd meetreeks 14 buiten beschouwing gelaten. De pH metingen uitgevoerd op meetreeksen 15 t.e.m. 20 werden uitgevoerd met de 2^{de} electrode.

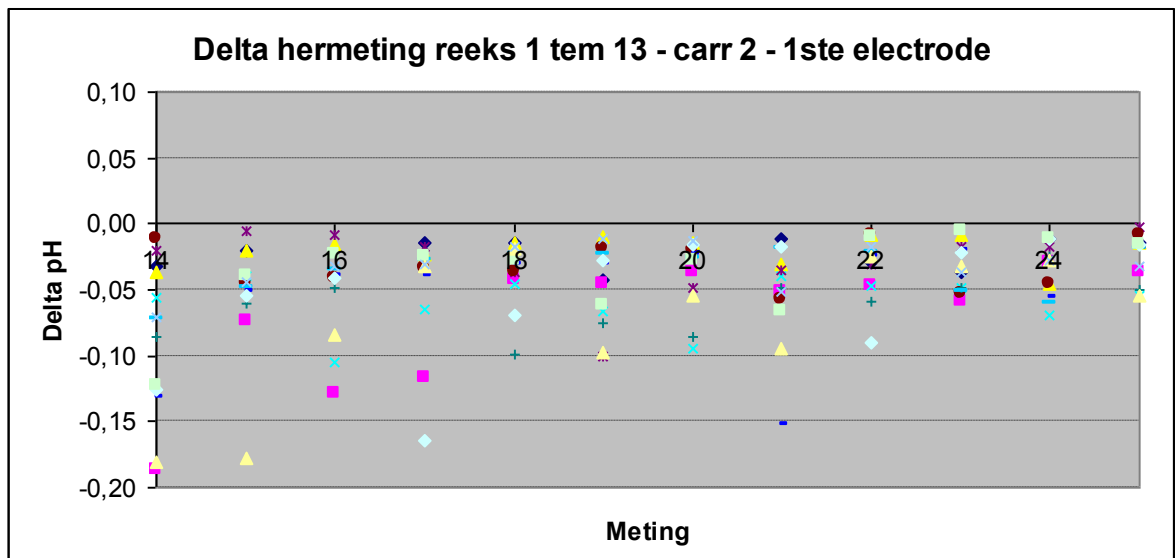
In Figuur 9 en Figuur 10 is het pH verschil weergegeven van de hermetingen uitgevoerd met de 1^{ste} electrode voor de bodemonsters 1 t.e.m. 13 van alle meetreeksen voor resp. carroussel 1 en 2.

In Figuur 11 en Figuur 12 is het pH verschil weergegeven van de hermetingen uitgevoerd met de 2^{de} electrode voor de bodemonsters 15 t.e.m. 20 van alle meetreeksen voor resp. carroussel 1 en 2.

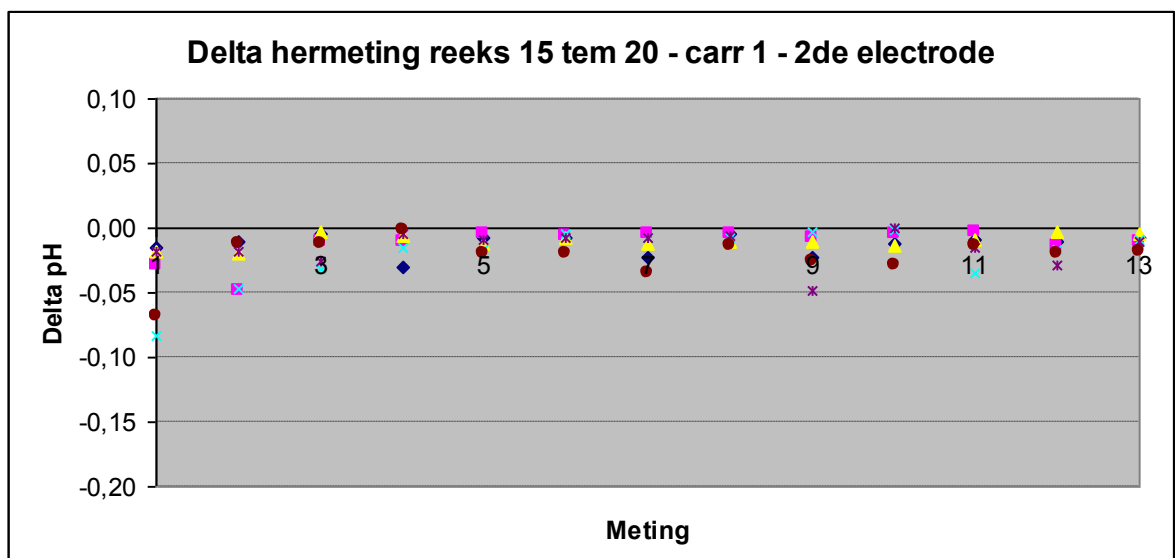
Uit deze resultaten valt af te leiden dat niettegenstaande beide elektroden voldeden aan de vereiste kwaliteitscriteria, de stabiliteit van de pH meting bij de 2^{de} electrode beter is. Bijgevolg werd voor het berekenen van de factor tussen de ISO methode en de BDB methode de pH data van de meetreeksen 15 t.e.m. 20 weerhouden (zie Hoofdstuk 6 op pagina 22).



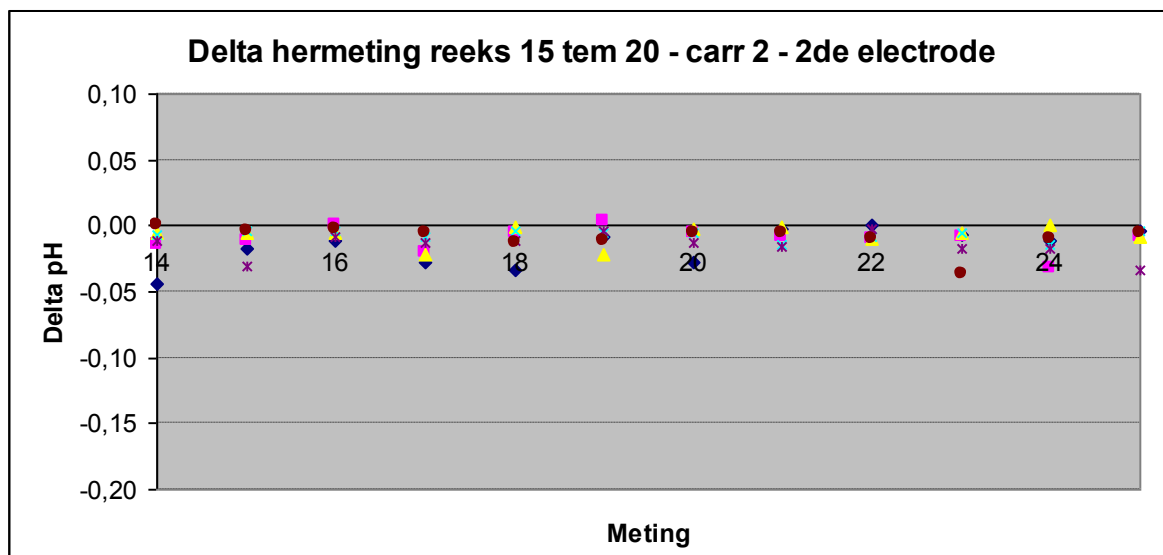
Figuur 9 Hermeting suspensie (ISO methode) – carroussel 1(13 meetreeksen) - 1^{ste} pH electrode



Figuur 10 Hermeting suspensie (ISO methode) – carroussel 2 (13 meetreeksen) - 1^{ste} pH electrode



Figuur 11 Hermeting suspensie (ISO methode) – carroussel 1 (6 meetreeksen) - 2de pH electrode



Figuur 12 Hermeting suspensie (ISO methode) – carroussel 2 (6 meetreeksen) - 2^{de} pH electrode

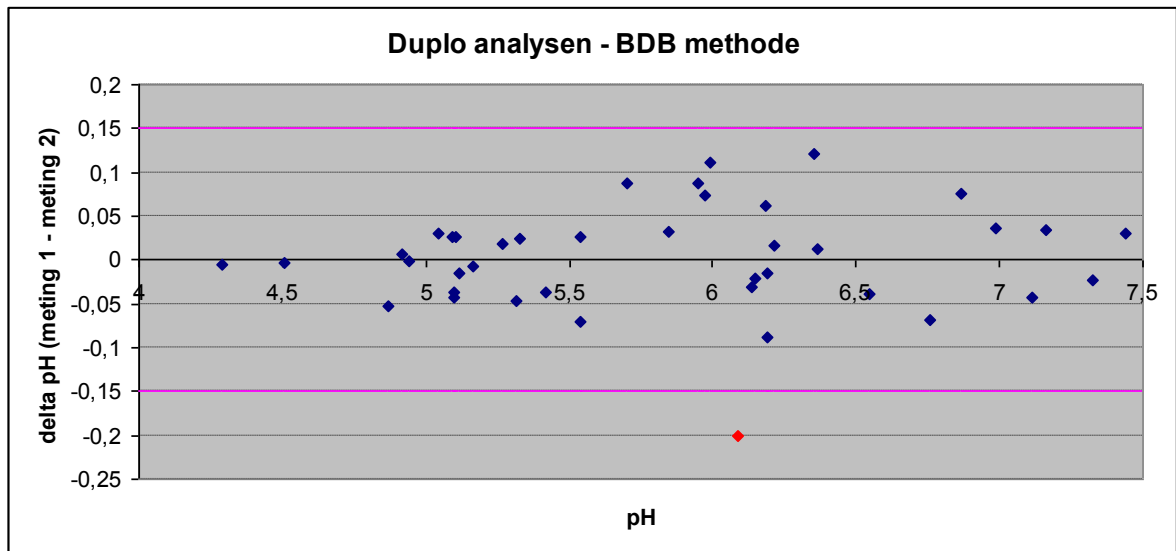
4.4 Resultaten duplo analyses met BDB methode

Bij de pH metingen uitgevoerd volgens de BDB methode werd bij elke carroussel een duplo meting uitgevoerd vertrekkende vanuit het bodemonmonster (resultierend in 2 duplo metingen per meetreeks).

Volgens ISO 10390:2005 dient het verschil tussen de pH resultaten bepaald in 2 afzonderlijke aangemaakte suspensies bij een $\text{pH} \leq 7$ binnen 0.15 pH eenheden te liggen, bij een pH waarde tussen 7 en 7.5 dient het verschil beneden 0.2 pH eenheden te liggen. In Figuur 13 is het verschil van de duplo analyses volgens de BDB methode in functie van de pH waarden uitgezet.

Met uitzondering van 1 duplo meting zijn alle resultaten gesitueerd binnen de specificatiegrens van 0.15 delta pH eenheden.

Opmerking: Er was onvoldoende monster beschikbaar om deze duplo analyses eveneens uit te voeren op de monsters geanalyseerd volgens de ISO methode.



Figuur 13 Duplo pH analyses volgens BDB methode

4.5 Besluit kwaliteitscontroles

De resultaten van de uitgevoerde kwaliteitscontroles toonden aan dat de analyses kwaliteitsvol werden uitgevoerd. Enkel meetreeks 14 werd niet weerhouden voor verdere verwerking omdat de controles buiten de vooropgestelde specificaties lagen.

Voor de bepaling van de factor tussen de pH waarden bepaald volgens ISO methode enerzijds en BDB methode anderzijds zullen de data van meetreeks 15 t.e.m. 20 weerhouden worden. Niettegenstaande alle kwaliteitscriteria voldeden, waren de pH waarden van deze meetreeksen bepaald met een stabielere electrode in vergelijking met de andere meetreeksen.

HOOFDSTUK 5 INVLOED VARIABLE FACTOREN

In het kader van de vergelijkende studie tussen de pH resultaten bekomen met de ISO methode en met de BDB methode werden van de 500 geleverde bodemonsters de pH waarden bepaald volgens beide methoden. De resultaten hiervan zijn weergegeven in bijlage 1. De statistische verwerking van deze data is beschreven in Hoofdstuk 6 op pagina 22.

Bij vergelijking van de ISO methode met de BDB methode zijn in de uitvoering van de pH meting 2 factoren verschillend:

- Schudden/niet schudden tijdens de uitloging: de ISO methode beschrijft een extractie gedurende 60 minuten op de schudtafel, terwijl de BDB methode geen menging uitvoert en de uitloging overnacht laat staan voorafgaandelijk aan de analyse
- Concentratie (ratio bodem:uitloogvloeistof) bij de uitloging: de ISO methode voert een uitloging uit met een 1:5 volumeverhouding, terwijl de BDB methode een uitloging uitvoert met een verhouding 1:10.

Bij vergelijking van de pH bekomen met de ISO methode en de BDB methode werden verschillen vastgesteld. Om na te gaan of deze verschillen hoofdzakelijk zijn toe te schrijven aan de factor schudden/niet schudden of aan de toegepaste uitloogverhouding (1:5 versus 1:10) werden op 50 monsters pH metingen uitgevoerd waarbij telkens maar 1 factor wijzigde t.o.v. de ISO methode. Volgende pH metingen uitgevoerd:

- Methode 2:
Het staal werd geëxtraheerd in een verhouding van 1:5, niet geschud en gemeten na een wachttijd van 12 uur (overnacht extractie).
Hierbij werd de invloed van het niet schudden op het eindresultaat geëvalueerd.
- Methode 3:
Het staal werd geëxtraheerd in een verhouding van 1:10, 1 uur mechanisch geschud en na een wachttijd van 1 uur gemeten.
Hierbij werd de invloed van een andere extractieverhouding op het eindresultaat geëvalueerd.

Opmerking: Er was onvoldoende monster aanwezig om dezelfde 50 monsters te selecteren om de invloed van de 2 variabele parameters te bepalen.

De bekomen resultaten zijn weergegeven in bijlage 2.

Voor de statistische evaluatie van de data werd gebruik gemaakt van Repeated-Measures-ANOVA. Indien er herhaalde metingen zijn van dezelfde variable i.e. pH (onder verschillende condities) op dezelfde monsters, dan is de factor een repeated measures factor (ook genoemd een within-subject factor). Om de significantie te bepalen wordt de within-subject SS (sum of squares) berekend.

Repeated-measures-ANOVA is een generalisatie van de *t*-toets voor gekoppelde paren. Het dient om verschillen tussen gemiddelden te onderzoeken in een within-subjectdesign met meerdere metingen per monster. In deze studie zijn de within-subjectfactoren 'schudden' (2 levels) en 'concentratie' (2 levels). Er zijn drie nulhypotesen:

- De eerste nulhypothese zegt dat de pH metingen hetzelfde gemiddelde hebben onafhankelijk van de toegepaste homogenisatieprocedure (schudden).
- De tweede nulhypothese zegt dat alle 'concentraties' hetzelfde gemiddelde hebben, over de metingen genomen. De factor 'concentratie' heeft dan geen invloed op de afhankelijke variabele (i.e. pH waarde).
- De derde nulhypothese zegt dat interactie-effecten van beide factoren "schudden" en "concentratie" geen invloed hebben op de afhankelijke variabele (covariantie-effecten)

De kern van de repeated-measures-ANOVA ziet er als volgt uit:

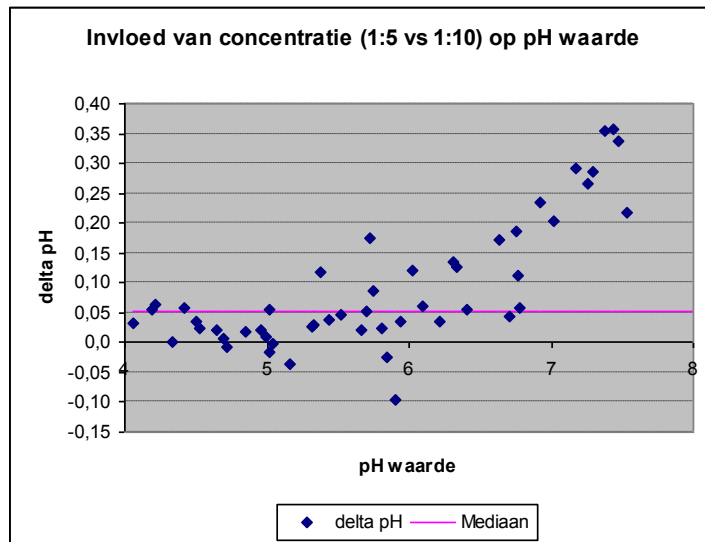
Tabel 4 Repeated measures ANOVA

Repeated Measures Analysis of Variance (pH data.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Factor 1: SCHUDDEN	0,074	1	0,074	7,6030	0,011804
Factor 2: CONCENTRATIE	0,162	1	0,162	31,0131	0,000016
Interactie: SCHUD*CONC	0,001	1	0,001	0,2707	0,608273

- Sum of squares (SS): geeft aan hoeveel variatie door die bron (i.e. schudden of concentratie) wordt veroorzaakt.
- Degrees of freedom (df): aantal vrijheidsgraden
- Mean squares (MS): wordt berekend door de SS van die bron te delen door de *df* van die bron.
- F-waarde: De F-waarde is een statistiek die ons toe zal laten de aannemelijkheid van de nulhypothese te evalueren (zie volgend puntje)
- p-waarde: geeft de kans dat de nulhypothese (geen effect) zich zou voordoen bij dergelijke meetresultaten. Als kritische waarde wordt hierbij dikwijls 5% als limiet gehanteerd. M.a.w. indien $p < 0.05$ wordt de nulhypothese verworpen, en neemt men dus aan dat de betrokken factor een significante invloed uitoefent op de afhankelijke variabele. Anders houdt de nulhypothese stand en concludeert men dat de betrokken factor geen invloed uitoefent op de afhankelijke variabele.

Uit de bekomen resultaten kan afgeleid worden dat zowel 'schudden' als 'concentratie' een significant effect hebben op de pH meting, waarbij het effect van de factor 'concentratie' sterker is dan het effect van de factor 'schudden'. De interactie effecten tussen beide factoren zijn verwaarloosbaar klein.

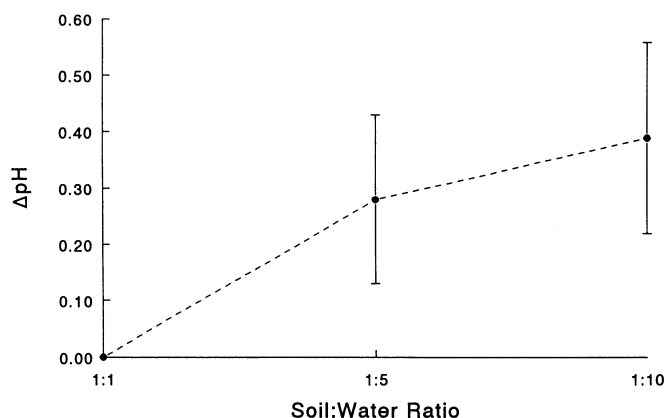
In Figuur 14 is het verschil tussen de overeenkomstige pH waarden weergegeven van de 50 bodemonsters geanalyseerd met de verschillende verdunningen (1:5 versus 1:10) i.f.v. de pH. De statistische evaluatie resulteerde in een significant verschillend resultaat, wat bevestigd wordt bij de bijkomende berekeningen. Voornamelijk bij pH waarden in het gebied boven pH 6.5 worden significante verschillen in pH waarde vastgesteld.



Figuur 14 Invloed van concencentratie op de pH waarde: delta pH (1:5 vs 1:10) i.f.v. pH waarde

In de literatuur⁴ wordt eveneens aangegeven dat door de verhouding van water t.o.v. bodem in de suspensie te verhogen de pH waarde zal verhogen (Figuur 15). Echter bij verdunning van het bodemonmonster zal naast een verhoging van de dissociatie van de H^+ ionen van het bodemoppervlak ook een verhoging optreden van de hydrolyse van de diverse Al vormen. Beide effecten zorgen ervoor dat de oplossing wordt gebufferd en daardoor blijft de pH relatief stabiel in zure bodems over een breed gebied aan verdunningen. In bodems met hogere pH waarden zorgt de hydrolyse van de basische kationen tot het behouden van een stabiele pH waarde bij verdunnen.

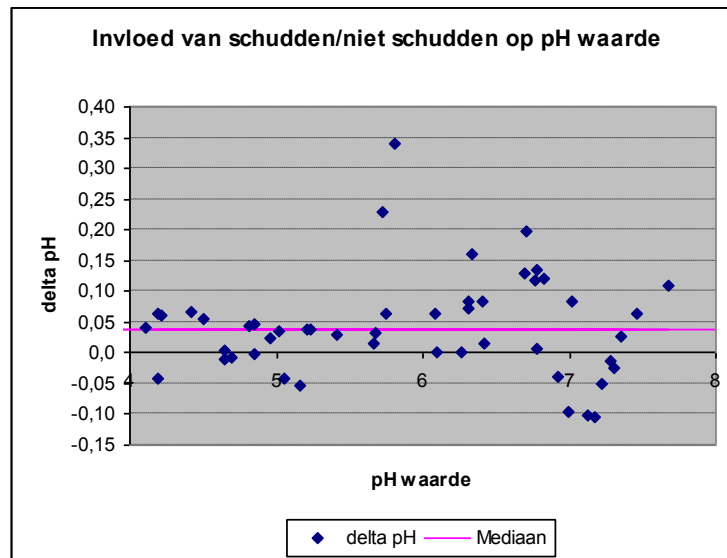
De metingen uitgevoerd in het Vito laboratorium bevestigen dat in zure bodems de verdunning minder relevant is, echter bij hogere pH waarden (pH 6.5 – 7.5) worden significante verschillen waargenomen.



Figuur 15 Voorbeeld van de invloed van verdunning op de pH waarden in bodem waarbij de standaarddeviatie wordt getoond bij iedere verdunning

⁴ *Methods of Soil Analysis – Part 3: Chemical Analysis*, SSSA Book Series:5, Soil Society of America, America Society of Agronomy, Wisconsin USA, 1996.

In Figuur 16 is het verschil tussen de overeenkomstige pH waarden weergegeven van de 50 bodemon monsters geanalyseerd met een verschillende schudprocedure (schudden versus niet schudden).



Figuur 16 Invloed van schudden/niet schudden op pH waarde – delta pH (schudden vs niet schudden) i.f.v. pH waarde

Bij de statistische evaluatie van de invloed schudden/niet schudden werd reeds aangegeven dat een significant effect waarneembaar is, echter minder uitgesproken dan bij de statistische evaluatie van de invloed van de concentratie. Dit effect wordt bevestigd bij berekening van de delta pH (schudden vs niet schudden) i.f.v. de pH waarde.

Besluit

Uit de bekomen resultaten kan afgeleid worden dat zowel 'schudden' als 'concentratie' een significant effect hebben op de pH meting, waarbij het effect van de factor 'concentratie' sterker is dan het effect van de factor 'schudden'.

HOOFDSTUK 6 STATISTISCHE VERWERKING VAN DE DATA

6.1 Beschrijving methodiek

In onderstaande paragrafen worden zowel de gebruikte statistische methodes als de er uit voortkomende resultaten gegeven. Hierbij kunnen reeds volgende opmerkingen geformuleerd worden.

- Voor het berekenen van het verband tussen beide methodes werd enkel gebruik gemaakt van pH metingen uitgevoerd door het VITO labo, zowel voor de ISO als voor de BDB methode.
- Voor wat betreft de vergelijking van de methodes en het uiteindelijk berekenen van een verband tussen beide werd enkel gebruik gemaakt van de tweede set resultaten waarvoor een betere herhaalbaarheid van de resultaten werd vastgesteld. Hierdoor kon de onzekerheid op de berekende coëfficiënten tot een minimum beperkt worden.
- Zowel de resterende, eerste, dataset als de metingen uitgevoerd door BDB worden nadien gebruikt om de bekomen methodiek te evalueren.

6.1.1 Gelijkwaardigheid

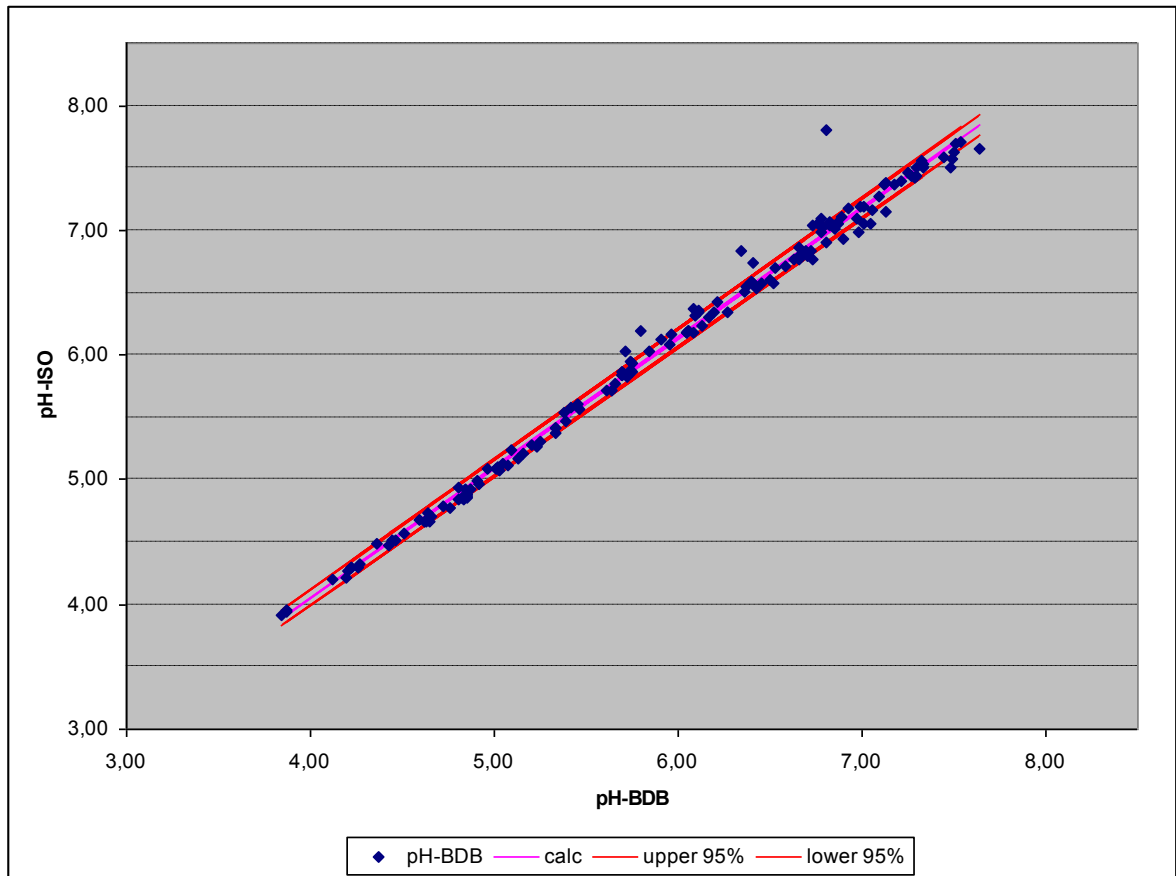
Aangezien het onderzoeken van een mogelijk verband tussen de twee methodes enkel relevant is in het geval dat de twee methodes niet gelijkwaardig zijn, werd de dataset hierop getest. Alhoewel een gepaarde t-test aangewezen is voor het evalueren van een mogelijke gelijkwaardigheid kon deze niet gebruikt worden aangezien noch de resultaten met de ISO methode noch deze bekomen uit de BDB methode normaal verdeeld waren.

Als niet parametrisch alternatief werd dan gebruik gemaakt van een tekentoets. Hiervoor werd telkens het verschil in pH waarde berekend tussen de ISO methode en de BDB methode. Wanneer beide methodes gelijkwaardig zouden zijn, maw wanneer geen trend aanwezig is van de ene t.o.v. de andere methode, mag verwacht worden dat de verschillen tussen beide stochastisch verdeeld zijn en er dus evenveel positieve als negatieve afwijkingen genoteerd worden. Hoe verder de verdeling tussen + en - verschillen afwijkt van een 50/50 verhouding, hoe groter de kans dat deze niet toevallig zijn maar het gevolg van het niet gelijkwaardig zijn van beide methoden.

Wanneer over 150 koppels meetwaarden bestaande uit enerzijds het gemiddelde van twee ISO metingen en anderzijds het resultaat van de BDB methode het verschil wordt berekend dan zijn alle 150 verschilresultaten negatief. De BDB methode geeft maw over de volledige dataset aanleiding tot hogere pH waarden. Hieruit kon dan ook besloten worden dat de twee methodes geen gelijkwaardige resultaten opleveren.

6.1.2 Regressieberekening

Door de dataset bestaande uit 150 x-y koppels (x: pH_{ISO} , y: pH_{BDB}) werd een lineaire regressielijn berekend. De resulterende rechte wordt samen met de datapunten grafisch weergegeven op Figuur 17.



Figuur 17 Regressieberekening pH volgens ISO methode en pH volgend BDB methode

Uit deze regressie blijkt een constante verhouding, zij het dan met een offset verschil, tussen de resultaten bekomen met beide methoden. Dit wijst er op dat de resultaten, alhoewel verschillend, op eenzelfde manier beïnvloed worden door de zuurtegraad van de bodem enerzijds en de andere verschillen zoals de samenstelling van de bodem anderzijds. De aanvaardbare correlatie wijst dan weer aan dat het omrekenen van de ene naar de andere methode mogelijk is zonder hierdoor een grote onzekerheid in te brengen. Het verband tussen beide methode kan voorgesteld worden als:

$$pH_{BDB} = ,0419 \cdot pH_{ISO} - 1,1126$$

Met:

pH_{ISO} : de pH bepaald met de ISO methode

pH_{BDB} : de pH bepaald met de BDB methode

De onzekerheid op de richtingscoëfficiënt bedraagt 0,0062; deze op de offset 0,037. Het resulterend onzekerheidsinterval (95%) wordt voorgesteld op de figuur en bedraagt ongeveer $\pm 0,08$ bij $pH=6$. In vergelijking met de reproduceerbaarheid van een van beide methodes afzonderlijk kan dan ook gesteld worden dat door de omrekening dit

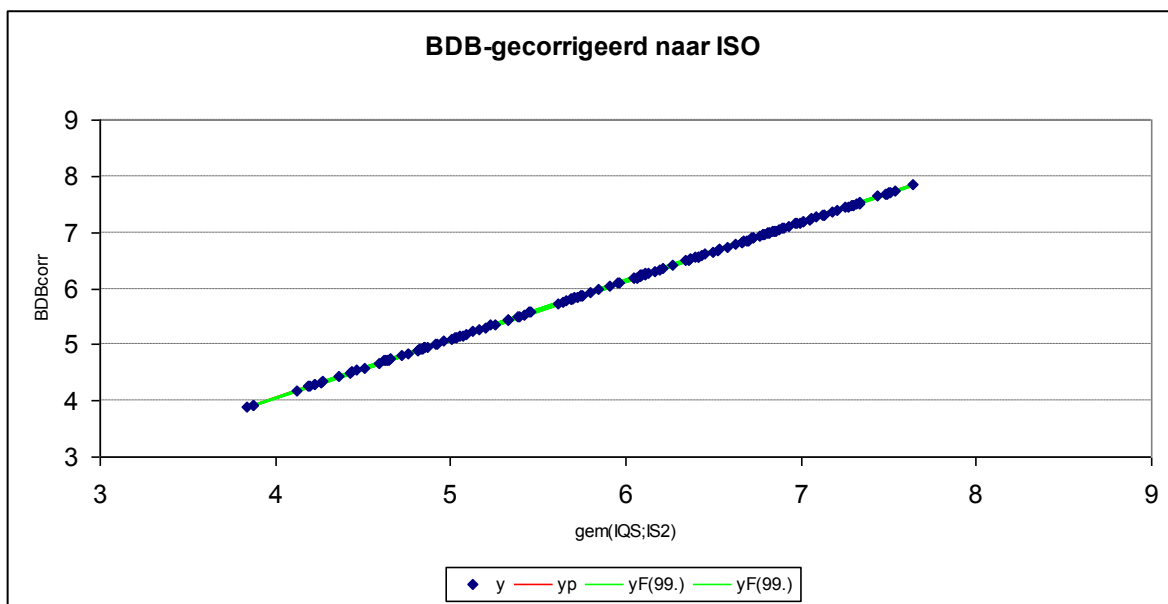
gedeelte van het onzekerheidsbudget ongeveer verdubbeld. Het ontbreken van uitschieters, op één meting na, wijst er wel op dat de frequentie waarmee grote verschillen voorkomen tussen beide methodes eerder laag zal zijn.

6.1.3 Terugkoppeling

Als controle op het bekomen verband tussen beide methoden werden:

- i) de resultaten bekomen uit de eerste 13 reeksen metingen herrekend van BDB naar ISO en
- ii) het verband onderzocht tussen de resultaten bekomen met de BDB methode in het BDB labo en deze bekomen met de ISO methode in het VITO labo.

Uitgaande van het hierboven opgestelde verband tussen beide methodes werden de resultaten bekomen met de BDB methode uit de eerste 13 reeksen omgerekend naar de ISO methode. De resultaten worden grafisch weergegeven op Figuur 18.



Figuur 18 Correlatie van pH volgens ISO methode en pH volgens BDB methode na correctie

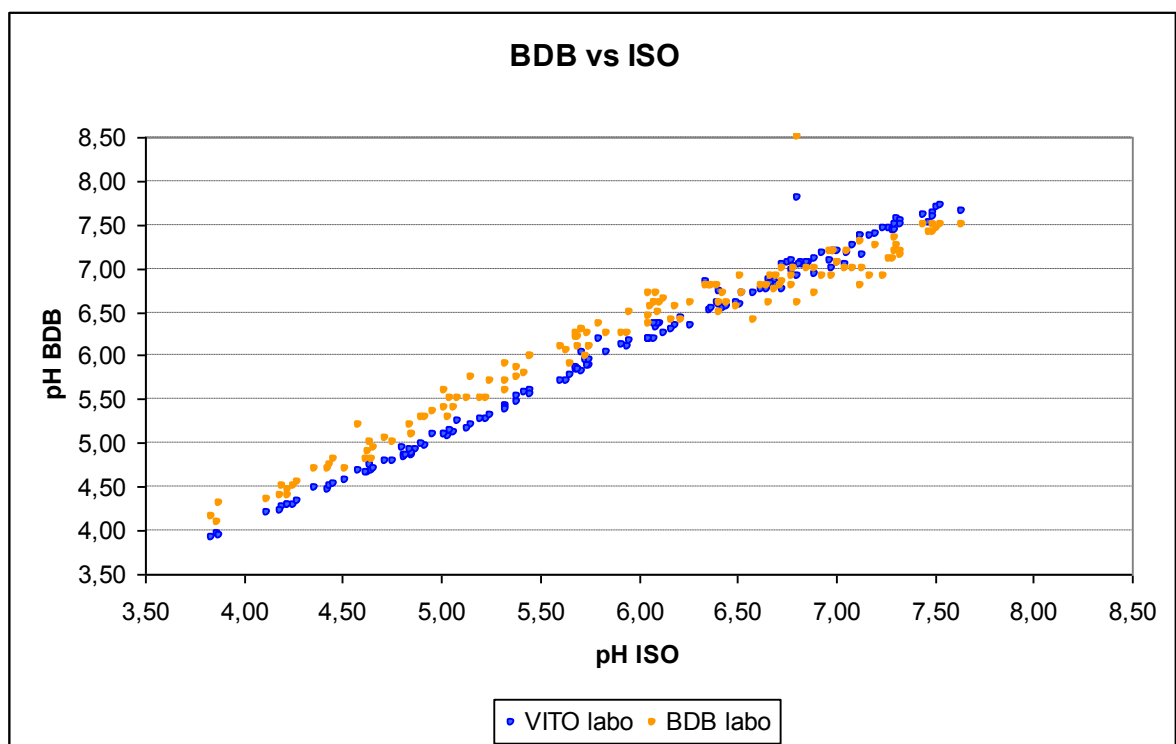
Ook de tekentoets werd herhaald op de set paren verkregen uit het gemiddelde van de twee metingen met de ISO methode en de naar ISO herrekende waarden bekomen met de BDB methode. Er werden 67 positieve en 83 negatieve verschillen geregistreerd waaruit kan besloten worden dat beide waarden gelijkwaardig zijn.

Om na te gaan of het berekende verband tussen beide methodes zonder meer overdraagbaar is tussen verschillende labo's werden de resultaten bekomen met de BDB methode door BDB vergeleken met enerzijds deze bekomen met de ISO methode op VITO en anderzijds deze bekomen met de BDB methode op VITO.

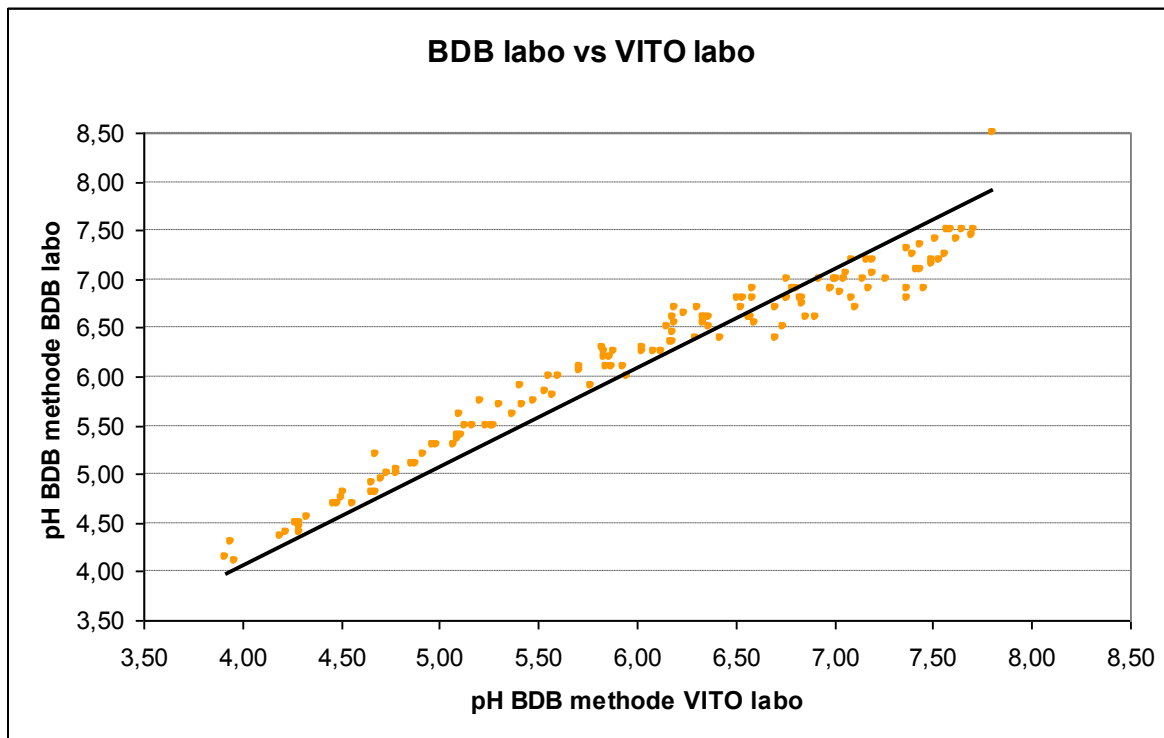
In Figuur 19 worden de resultaten bekomen met de BDB methode bij BDB samen met deze bekomen met de BDB methode bij VITO uitgezet tov de ISO resultaten. Hieruit volgt dat het eerdere verband tussen beide methodes niet weergevonden wordt bij de metingen uitgevoerd door BDB. De BDB-meetpunten zijn niet stochastisch verdeeld rond de VITO meetpunten.

Uit vergelijking van de resultaten bekomen met de BDB methode in respectievelijk het BDB- en VITO-labo (Figuur 20) blijkt dat de oorsprong van deze verschillen niet origineert in het verschil tussen de BDB methode en de ISO methode maar eerder in het verschil tussen de uitvoering van de BDB methode in beide labo's.

Uit de figuur kan opgemaakt worden dat de afwijkingen van de BDB-waarden t.o.v de VITO waarden minimaal zijn bij een pH gelijk aan ongeveer 6,8 en vergroten wanneer de afstand tot deze pH groter wordt. Verder zijn de afwijkingen positief bij pH's kleiner dan pH 6,8 en negatief bij pH's groter dan 6,8. Hieruit mag besloten worden dat de afwijkingen meer dan waarschijnlijk veroorzaakt worden door niet of niet juist compenseren voor de temperatuursafhankelijkheid van de gebruikte buffers bij de kalibratie. De afwijkingen zijn dan immers minimaal in de zone rond de 0-potentiaal van de pH electrode en kunnen van teken veranderen in de zones respectievelijk boven en onder de 0-potentiaal. Overschakelen op bufferoplossingen aangepast aan de gebruikte pH meter kan deze anomalie oplossen.



Figuur 19 Correlatie tussen pH resultaten volgens ISO methode met BDB methode enerzijds bepaald in BDB labo en anderzijds in Vito labo



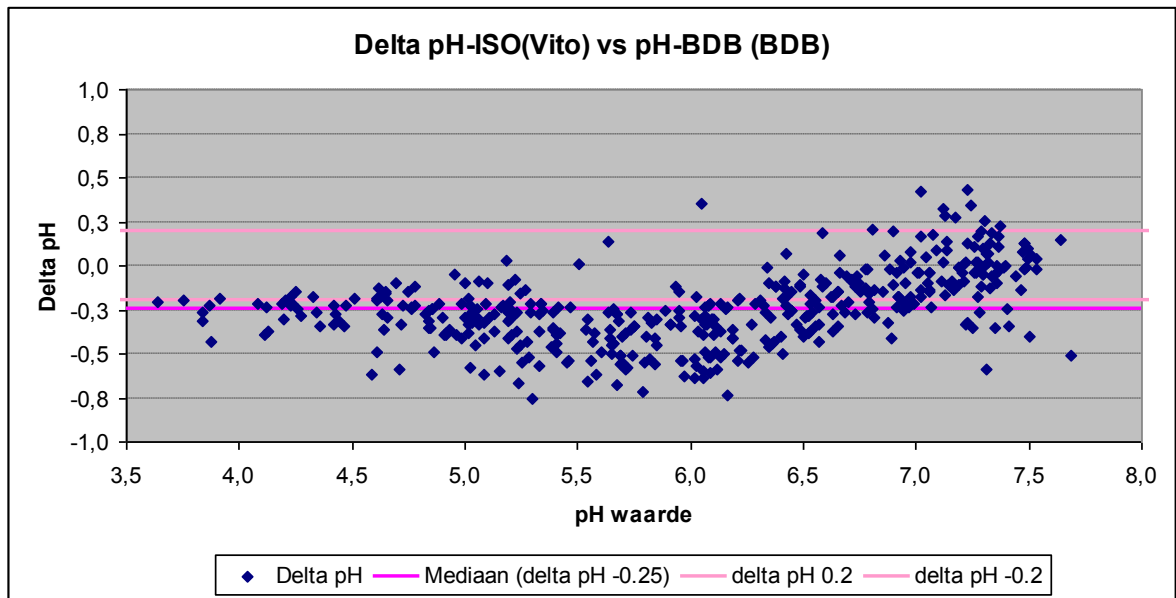
Figuur 20 Correlatie tussen de pH waarden volgens BDB methode bepaald in BDB labo en Vito labo

6.1.4 Berekening van de delta pH waarden tussen de verschillende methoden

In ISO 10390 wordt als kwaliteitscriterium de herhaalbaarheid binnen het Vito laboratorium, uitgedrukt als het verschil tussen 2 pH metingen in 2 afzonderlijk bereide suspensies, beschreven. Het toelaatbare verschil dat pH afhankelijk is, dient gelegen te zijn binnen de eisen zoals vermeld in Tabel 3. Deze toetsing werd toegepast op de overeenkomstige pH resultaten bepaald volgens de verschillende methoden. De volledige dataset (met uitzondering van reeks 14) werd hieraan onderworpen. Volgende evaluaties werden uitgevoerd:

- berekening van de delta pH waarden van de pH waarden bepaald volgens ISO procedure en de pH waarde bepaald volgens BDB procedure (en geanalyseerd door BDB) - Figuur 21
- berekening van de delta pH waarde van pH waarden bepaald volgens ISO procedures en de pH waarde bepaald volgens BDB procedure (geanalyseerd door BDB) na correctie met de factor $pH_{ISO} = 1,9598 \cdot pH_{BDB} + 1,1127$ - Figuur 22
- berekening van de delta pH waarden van de pH waarden bepaald volgens ISO procedure en de pH waarde bepaald volgens BDB procedure (en geanalyseerd door Vito) - Figuur 23
- berekening van de delta pH waarde van pH waarden bepaald volgens ISO procedures en de pH waarde bepaald volgens BDB procedure (geanalyseerd door Vito) na correctie met de factor $pH_{ISO} = 1,9598 \cdot pH_{BDB} + 1,1127$ - Figuur 24

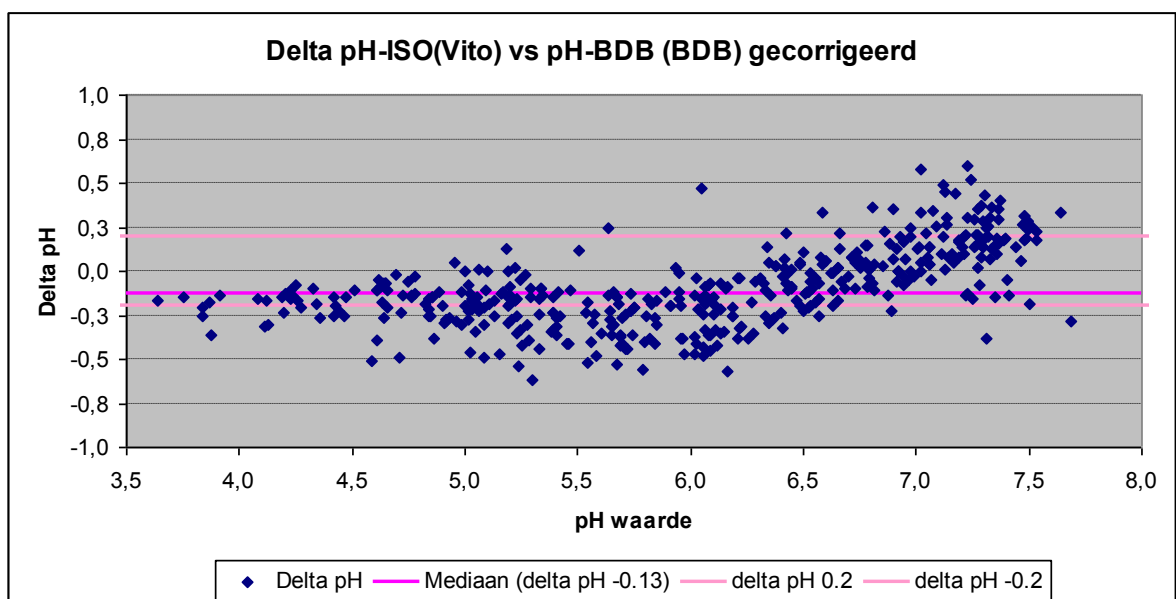
Het toelaatbare verschil tussen 2 duplo metingen is pH afhankelijk, maar beneden pH 7.5 is deze < 0.2 . Deze grens (± 0.2) werd uitgezet op de onderstaande figuren.



Figuur 21 Delta pH waarden berekend uit de resultaten van ISO methode en van BDB methode (geanalyseerd door BDB)

Uit Figuur 21 valt af te leiden dat een groot deel van de delta pH waarden buiten de eis van $pH \pm 0.2$ valt. In functie van de pH waarde is dit bovendien geen constant verloop. De mediaan waarde van delta pH bedraagt -0.25.

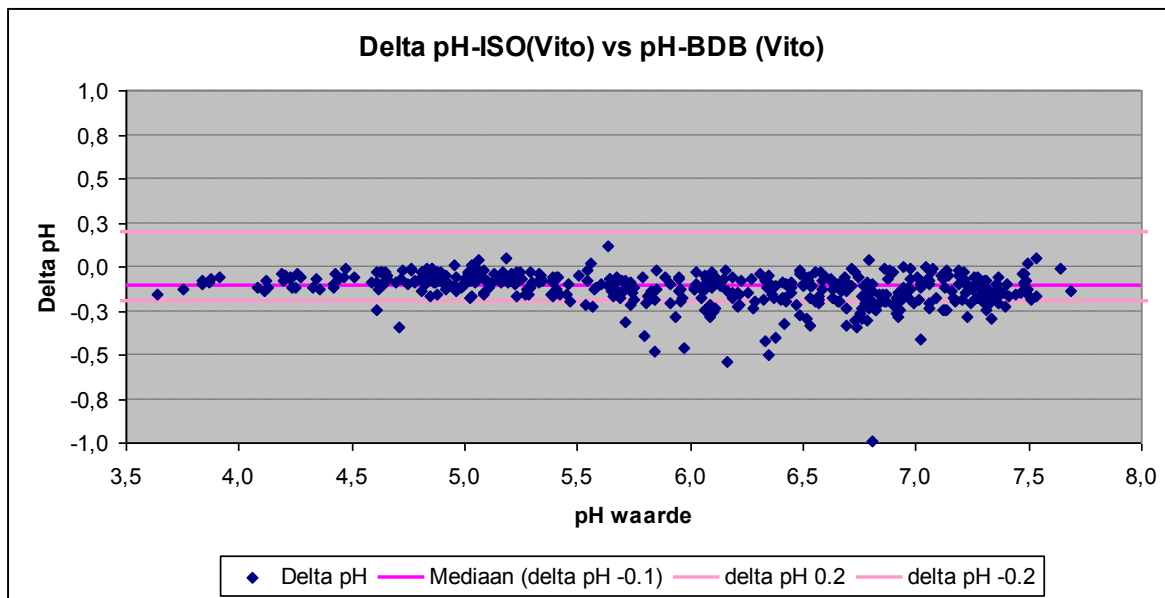
Na toepassing van de correctieformule $pH_{ISO} = 1,9598 \cdot pH_{BDB} + 1,1127$ op de dataset van de pH (BDB) waarden blijft eenzelfde verloop behouden (Figuur 22) en verschuift de mediaan waarde van delta pH naar -0.13. Echter een groot deel van de dataset ligt niet binnen de eis van $pH \pm 0.2$.



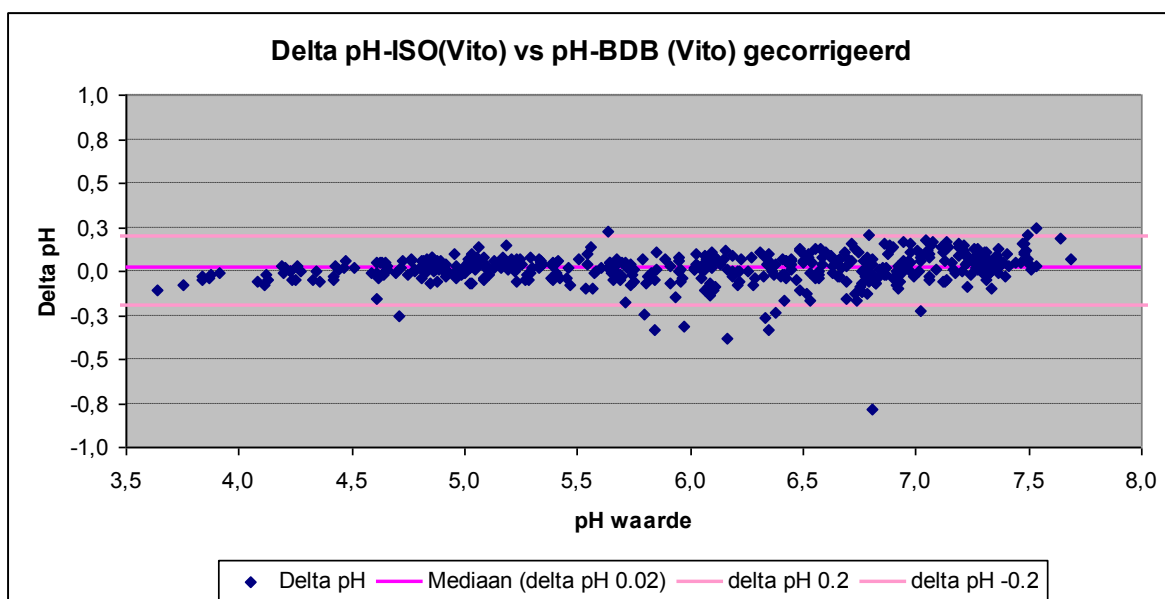
Figuur 22 Delta pH waarden berekend uit de resultaten van ISO methode en van BDB methode (geanalyseerd door BDB) na correctie

Bij berekening van de delta pH waarden tussen resultaten van de ISO methode en deze van de BDB methode (geanalyseerd door Vito) wordt eveneens een bias vastgesteld nl. mediaan van delta pH -0.1. Echter een constant verloop in functie van pH wordt hierbij waargenomen (Figuur 23).

Na toepassing van de correctieformule $pH_{ISO} = 1,9598 \cdot pH_{BDB} + 1,1127$ op de dataset van de pH (BDB) waarden bepaald door Vito blijft eenzelfde verloop behouden en wordt een mediaan waarde van delta pH van 0.02 bekommen. Meer dan 95% van de dataset ligt binnen de eis van $pH \pm 0.2$.



Figuur 23 Delta pH waarden berekend uit de resultaten van ISO methode en van BDB methode (geanalyseerd door Vito)



Figuur 24 Delta pH waarden berekend uit de resultaten van ISO methode en van BDB methode (geanalyseerd door Vito) na correctie

Deze resultaten tonen aan dat op de geanalyseerde dataset binnen het Vito laboratorium het mogelijk is om een correctiefactor te bepalen tussen de resultaten bekomen met de ISO methode en de BDB methode binnen de kwaliteitscriteria van de ISO 10390 methode.

HOOFDSTUK 7 BESLUIT

Om de vergelijkbaarheid van de BDB methode met de genormeerde ISO-methode 10390:2005 op een statistisch onderbouwde wijze na te gaan, werd een totaal aantal stalen van 500 waaronder minstens 50 stalen per textuurklasse (zand, zandleem, leem, klei) onderzocht.

Bodemmonsters welke door BDB reeds werden voorbehandeld en geanalyseerd volgens hun methode (1:10 verhouding, niet schudden, 12 uur laten staan), werden aan Vito geleverd. Op deze 500 bodemmonsters voerde Vito, zonder bijkomende voorbehandeling, pH bepalingen uit conform de huidige ISO methode (1:5 verhouding, 60 min mechanisch schudden) en conform de BDB methode (1:10 verhouding, niet schudden, 12 uur laten staan).

De bodemmonsters werden geleverd in reeksen van 25 stalen welke telkens bestaan uit 23 praktijkstalen en 2 controlemonsters. De controlemonsters werden gebruikt om reproduceerbaarheid van de verschillende methoden zoals toegepast in de betrokken laboratoria te vergelijken.

Uit statistische testen gebaseerd op de resultaten bekomen met de beide methodes, ISO en BDB, uitgevoerd op VITO blijkt dat de twee methodes geen gelijkwaardige resultaten geven. Dit is een bevestiging van de huidige manier waarop de methodes het compendium werden opgenomen. Een ANOVA-analyse op de resultaten leert dat zowel het verschil in de vast/vloeistof verhouding in beide methodes als, in mindere mate, het al dan niet schudden toedragen tot de gemeten verschillen.

Om uit te maken of een eventuele omrekening van een van beide resultaten zou resulteren in een vergelijkbaar resultaat werd een lineaire regressie uitgevoerd. De resultaten van reeks 15 tot en met 20 werden hiervoor weerhouden omdat de stabiliteit van deze pH metingen beter is in vergelijking met voorgaande reeksen en de afleiding van de correctiefactoren aldus betrouwbaarder. Hieruit blijkt dat de verhouding tussen beide methodes zich lineair gedraagt en kan voorgesteld worden als :

$$pH_{ISO} = 1,9598 \cdot pH_{BDB} + 1,1127$$

Met:

pH_{ISO} : de pH bepaald met de ISO methode

pH_{BDB} : de pH bepaald met de BDB methode

Als controle op deze berekening werd het deel van de dataset (reeksen 1 tot en met 13) dat niet gebruikt werd bij het bepalen van de gebruikte constanten herrekend met bovenstaande formule. Uit een regressie analyse uitgevoerd op de resulterende data blijkt geen statistisch significant verschil meer tussen de resultaten bekomen met de ISO methode en deze bekomen met de BDB methode na verrekening. Dit sluit niet uit dat voor een specifiek monster deze omrekening niet tot een correcte waarde aanleiding geeft.

De hierboven vermelde berekeningen werden uitgevoerd met resultaten bekomen uit beide meetmethodes uitgevoerd door VITO.

Bij vergelijken van resultaten bekomen met de BDB methode uitgevoerd door BDB en door VITO worden echter niet constante verschillen tot 0,7 pH eenheden teruggevonden. De curve is s-vormig met een knikpunt bij monsters met $\pm$ pH 7. Dit is meer dan waarschijnlijk te wijten aan de temperatuurscompensatie bij kalibratie van de pH meter.

Om een omzetting van de resultaten bekomen via de BDB methode naar de ISO methode mogelijk te maken is het noodzakelijk om alle randvoorwaarden bij de pH meting voldoende kwalitatief uit te voeren.

BIJLAGE 1: PH RESULTATEN VAN DE 500 BODEMMONSTERS BEPAALD VOLGENS METHODE 1 (ISO METHODE) EN VOLGENS METHODE 4 (BDB METHODE)

	<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>		<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>
	<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>		<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>
1A1	5,90	6,09	2A1	6,23	6,52
1A2	6,40	6,59	2A2	5,99	6,15
1A3 c50	4,98	5,10	2A3	5,24	5,32
1A4	6,96	7,43	2A4	7,22	7,32
1A5	6,07	6,14	2A5	7,22	7,37
1A6	6,90	7,13	2A6	7,24	7,37
1A7	5,63	5,75	2A7	6,42	6,52
1A8	5,34	5,42	2A8 c75	6,97	7,10
1A9 c75	6,80	7,07	2A9	5,84	5,97
1A10	7,32	7,47	2A10	5,69	5,78
1A11	7,36	7,57	2A11	6,14	6,22
1A12	7,31	7,52	2A12	6,05	6,16
1A13	7,31	7,53	2A13	6,01	6,15
1A14	5,79	5,97	2A14	6,53	6,80
1A15	5,82	5,97	2A15	6,08	6,18
1A16	4,61	4,75	2A16	6,91	7,16
1A17	5,05	5,12	2A17	6,75	7,05
1A18	5,33	5,40	2A18	4,82	4,90
1A19	6,05	6,31	2A19	5,28	5,39
1A20	6,05	6,31	2A20	5,39	5,47
1A21	6,01	6,13	2A21	6,51	6,64
1A22	5,45	5,67	2A22	6,11	6,22
1A23	6,50	6,81	2A23	5,10	5,21
1A24	4,77	4,86	2A24	6,32	6,41
1A25	4,88	4,96	2A25 c50	4,90	5,02
3A1	6,35	6,49	4A1	7,35	7,50
3A2	7,29	7,49	4A2	6,97	7,12
3A3	6,17	6,35	4A3	7,44	7,48
3A4	7,24	7,40	4A4	5,88	5,95
3A5	7,47	7,67	4A5	7,50	7,48
3A6 c75	6,74	7,03	4A6 c50	4,89	4,98
3A7	6,80	6,94	4A7	5,38	5,46
3A8	6,84	6,95	4A8	5,32	5,38
3A9	5,00	5,19	4A9	4,65	4,73
3A10	6,59	6,72	4A10	5,54	5,63
3A11	3,82	3,93	4A11	7,17	7,21
3A12	6,65	6,74	4A12	4,89	4,97
3A13	4,41	4,52	4A13	5,00	5,07
3A14	4,11	4,24	4A14	5,62	5,73
3A15	4,85	4,95	4A15	6,19	6,43
3A16	5,23	5,31	4A16	6,70	7,02
3A17	6,12	6,22	4A17	6,41	6,55
3A18	6,47	6,50	4A18	6,33	6,45

	<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>		<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>
	<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>		<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>
3A19	6,09	6,15	4A19	6,15	6,36
3A20	6,02	6,13	4A20 c75	6,79	7,00
3A21 c50	4,90	5,04	4A21	7,27	7,37
3A22	5,78	5,85	4A22	6,60	6,70
3A23	5,67	5,76	4A23	6,72	6,81
3A24	7,09	7,16	4A24	6,91	7,12
3A25	6,50	6,57	4A25	7,18	7,24
5A1	6,22	6,25	6A1	4,57	4,85
5A2	6,93	7,06	6A2	5,20	5,40
5A3	6,89	6,93	6A3	6,52	6,75
5A4	7,30	7,39	6A4	6,80	7,05
5A5	6,51	6,87	6A5	7,02	7,29
5A6	4,33	4,41	6A6	7,25	7,44
5A7	4,23	4,35	6A7	6,69	7,09
5A8	3,90	3,97	6A8	7,25	7,37
5A9 c75	6,76	6,95	6A9	7,26	7,45
5A10	7,29	7,38	6A10	5,64	5,79
5A11	7,27	7,33	6A11	5,52	5,75
5A12	6,96	7,05	6A12	7,20	7,28
5A13	6,88	7,17	6A13	6,90	7,07
5A14	5,28	5,40	6A14	7,05	7,27
5A15	5,26	5,43	6A15	7,28	7,47
5A16	3,64	3,79	6A16	7,20	7,37
5A17	3,75	3,89	6A17	7,37	7,54
5A18 c50	4,79	4,87	6A18 c50	4,86	5,03
5A19	7,32	7,51	6A19	6,02	6,14
5A20	7,29	7,44	6A20	4,90	5,02
5A21	7,46	7,57	6A21	4,68	5,06
5A22	6,56	6,60	6A22	6,06	6,12
5A23	6,06	6,19	6A23	7,17	7,24
5A24	5,17	5,14	6A24 c75	6,78	7,00
5A25	5,41	5,47	6A25	5,71	5,79
7A1	4,59	4,64	8A1	5,73	6,01
7A2 c50	4,81	4,92	8A2	4,30	4,44
7A3	5,83	5,87	8A3	5,05	5,22
7A4	4,41	4,54	8A4	6,73	6,75
7A5	4,83	5,01	8A5	4,07	4,20
7A6	5,38	5,56	8A6	6,53	6,59
7A7	5,02	5,10	8A7 c75	6,74	6,88
7A8	5,63	5,71	8A8	5,21	5,33
7A9	5,65	5,77	8A9	4,60	4,70
7A10	7,68	7,83	8A10	7,33	7,45
7A11	6,52	6,64	8A11	5,94	6,01
7A12	6,56	6,66	8A12	6,75	6,95
7A13	7,10	7,19	8A13	5,94	6,02
7A14	6,97	7,13	8A14	7,12	7,29

	<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>		<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>
	<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>		<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>
7A15	6,63	6,76	8A15	4,62	4,74
7A16	6,63	6,76	8A16 c50	4,86	4,91
7A17	6,36	6,49	8A17	4,82	4,91
7A18	6,50	6,75	8A18	5,15	5,25
7A19	6,67	6,72	8A19	5,21	5,32
7A20	7,01	7,12	8A20	6,08	6,12
7A21	6,77	6,93	8A21	6,26	6,76
7A22	6,26	6,48	8A22	5,23	5,28
7A23	6,54	6,73	8A23	6,01	6,06
7A24	5,90	6,01	8A24	7,20	7,33
7A25 c75	6,74	6,93	8A25	6,59	6,65
9A1	5,14	5,26	10A1	4,24	4,37
9A2 c75	6,72	6,96	10A2	7,13	7,30
9A3	7,38	7,58	10A3	5,65	5,75
9A4	7,25	7,46	10A4	6,30	6,35
9A5	7,10	7,25	10A5	5,66	5,73
9A6	5,47	5,55	10A6	6,44	6,54
9A7	5,27	5,32	10A7	6,83	6,87
9A8	5,16	5,20	10A8	6,91	6,95
9A9	5,07	5,10	10A9	7,05	7,08
9A10	6,31	6,40	10A10	4,82	4,92
9A11	4,94	4,94	10A11 c50	4,90	5,00
9A12	6,87	6,91	10A12	7,14	7,19
9A13	6,14	6,18	10A13	6,10	6,19
9A14	4,71	4,85	10A14	6,36	6,52
9A15	4,75	4,86	10A15	6,20	6,30
9A16	5,18	5,27	10A16	4,96	5,10
9A17 c50	4,95	5,02	10A17	7,32	7,62
9A18	5,00	5,06	10A18	7,02	7,14
9A19	5,18	5,28	10A19	4,64	4,73
9A20	5,72	5,82	10A20	5,09	5,18
9A21	5,18	5,25	10A21	4,69	4,79
9A22	5,08	5,17	10A22 c75	6,72	7,00
9A23	6,02	6,23	10A23	4,99	5,10
9A24	5,94	6,15	10A24	5,21	5,29
9A25	5,38	5,46	10A25	5,19	5,26
11A1	6,40	6,68	12A1 c75	6,60	7,03
11A2	6,18	6,37	12A2	6,72	6,87
11A3	6,22	6,40	12A3	7,31	7,52
11A4	6,48	6,61	12A4	7,25	7,49
11A5	5,55	5,79	12A5	6,63	6,86
11A6	5,39	5,53	12A6	6,89	7,09
11A7 c75	6,66	6,93	12A7	6,93	7,09
11A8	7,15	7,34	12A8	6,89	7,20
11A9	7,04	7,10	12A9	5,02	5,20
11A10	5,65	5,83	12A10	6,45	6,76
11A11	5,58	5,70	12A11	5,81	5,98

	<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>		<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>
	<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>		<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>
11A12	4,92	5,04	12A12	6,08	6,21
11A13	4,10	4,25	12A13	5,26	5,40
11A14	6,10	6,70	12A14	6,29	6,78
11A15	6,06	6,18	12A15	6,33	6,61
11A16	6,07	6,18	12A16	5,59	5,52
11A17	6,51	6,60	12A17 c50	4,86	4,96
11A18	5,67	5,84	12A18	7,46	7,61
11A19	5,81	6,33	12A19	7,29	7,63
11A20	5,39	5,54	12A20	5,54	5,70
11A21	5,94	6,43	12A21	7,18	7,51
11A22 c50	4,95	5,06	12A22	6,31	6,50
11A23	5,28	5,44	12A23	6,55	6,77
11A24	4,98	5,09	12A24	7,35	7,53
11A25	5,08	5,23	12A25	7,24	7,33
13A1	7,10	7,38	14A1	6,08	6,19
13A2	7,35	7,45	14A2	6,49	6,54
13A3 c75	6,84	7,02	14A3	6,63	6,70
13A4	7,48	7,52	14A4 c75	6,69	6,96
13A5	7,47	7,58	14A5	7,15	7,33
13A6	5,18	5,26	14A6	6,54	6,65
13A7	4,19	4,25	14A7	5,86	6,01
13A8	5,05	5,07	14A8	6,45	6,68
13A9	5,20	5,25	14A9	4,53	4,61
13A10	4,72	4,75	14A10	6,71	7,03
13A11	6,50	6,52	14A11	7,05	7,23
13A12	4,77	4,78	14A12	6,83	7,09
13A13	5,01	5,05	14A13	6,77	7,02
13A14	5,53	5,54	14A14	7,39	7,56
13A15	5,01	5,02	14A15	5,82	5,99
13A16	4,46	4,48	14A16	5,60	5,72
13A17	5,53	5,56	14A17	5,22	5,53
13A18	5,05	5,01	14A18	6,45	6,67
13A19	7,25	7,32	14A19	5,01	5,19
13A20	7,36	7,43	14A20	5,48	5,58
13A21	5,91	6,22	14A21 c50	4,87	4,93
13A22 c50	4,88	4,92	14A22	4,82	4,88
13A23	7,00	7,10	14A23	5,05	5,14
13A24	6,32	6,45	14A24	5,11	5,19
13A25	6,40	6,60	14A25	4,46	4,53
15A1 c50	4,85	4,86	16A1	7,00	7,19
15A2	4,22	4,29	16A2	6,71	7,04
15A3	4,63	4,66	16A3	5,38	5,54
15A4	6,78	7,02	16A4	5,84	6,03
15A5	5,19	5,28	16A5	5,74	5,88
15A6	4,62	4,66	16A6	6,05	6,18
15A7	6,96	7,09	16A7	5,95	6,09
15A8	6,52	6,58	16A8	5,15	5,21

	<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>		<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>
	<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>		<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>
15A9	7,11	7,37	16A9	4,72	4,79
15A10	6,80	6,90	16A10	6,13	6,24
15A11	6,58	6,71	16A11	6,50	6,60
15A12	5,91	6,12	16A12	6,69	6,84
15A13	7,00	7,06	16A13	6,71	6,83
15A14 c75	6,81	7,04	16A14	6,11	6,35
15A15	5,75	5,87	16A15	6,35	6,51
15A16	5,32	5,42	16A16	5,72	5,82
15A17	7,07	7,27	16A17	5,79	6,19
15A18	7,25	7,44	16A18	5,96	6,16
15A19	6,73	6,76	16A19	6,06	6,18
15A20	7,30	7,56	16A20	6,09	6,31
15A21	6,78	6,98	16A21	4,11	4,20
15A22	4,92	4,97	16A22	7,51	7,70
15A23	5,33	5,41	16A23	7,53	7,71
15A24	5,63	5,71	16A24 c75	6,74	7,06
15A25	5,39	5,47	16A25 c50	4,87	4,93
17A1	7,28	7,42	18A1	6,30	6,84
17A2	6,39	6,59	18A2	6,79	7,80
17A3	5,32	5,37	18A3 c75	6,81	7,07
17A4	5,06	5,12	18A4	6,69	6,80
17A5	7,20	7,40	18A5	7,05	7,16
17A6	7,32	7,53	18A6	5,69	5,84
17A7 c50	4,81	4,85	18A7	7,47	7,51
17A8	7,33	7,50	18A8	5,69	5,84
17A9	7,24	7,46	18A9	6,19	6,34
17A10	5,41	5,58	18A10	6,06	6,19
17A11	6,89	6,93	18A11	7,28	7,44
17A12	4,20	4,27	18A12	5,08	5,24
17A13	6,65	6,76	18A13	3,83	3,92
17A14	4,85	4,88	18A14	4,27	4,33
17A15	4,19	4,22	18A15	4,76	4,78
17A16	5,65	5,77	18A16	4,66	4,71
17A17 c75	6,86	7,06	18A17	4,84	4,92
17A18	5,23	5,27	18A18	4,42	4,47
17A19	5,73	5,95	18A19	4,44	4,51
17A20	5,03	5,07	18A20	4,22	4,29
17A21	4,85	4,87	18A21	3,86	3,96
17A22	4,64	4,74	18A22	4,96	5,09
17A23	4,51	4,57	18A23	5,02	5,10
17A24	4,65	4,67	18A24 c50	4,80	4,84
17A25	4,25	4,30	18A25	5,25	5,31
19A1	6,10	6,36	20A1 c75	6,83	7,05
19A2	7,49	7,63	20A2	6,26	6,34
19A3 c75	6,80	7,04	20A3	6,05	6,19
19A4	7,64	7,65	20A4	5,13	5,17
19A5	6,16	6,30	20A5	5,74	5,94

	<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>		<i>Methode 1</i>	<i>Methode 4</i>
	<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>		<i>ISO methode</i>	<i>BDB methode</i>
19A6	6,97	6,99	20A6	5,44	5,60
19A7	7,49	7,57	20A7	6,07	6,37
19A8	7,44	7,59	20A8	6,37	6,55
19A9	6,64	6,86	20A9	6,66	6,81
19A10	6,08	6,18	20A10	5,70	6,03
19A11	6,85	7,01	20A11	6,42	6,54
19A12	6,97	7,19	20A12	6,62	6,76
19A13	6,21	6,43	20A13	4,35	4,49
19A14	5,01	5,09	20A14	7,05	7,05
19A15	7,11	7,38	20A15	5,05	5,13
19A16	4,58	4,68	20A16	5,61	5,71
19A17	6,40	6,58	20A17	5,45	5,56
19A18	5,68	5,86	20A18	3,87	3,94
19A19	4,90	4,99	20A19 c50	4,82	4,84
19A20 c50	4,80	4,94	20A20	6,53	6,70
19A21	7,29	7,50	20A21	5,69	5,85
19A22	7,18	7,37	20A22	7,13	7,15
19A23	6,89	7,11	20A23	6,76	7,09
19A24	6,92	7,17	20A24	6,45	6,57
19A25	6,40	6,74	20A25	4,46	4,52

BIJLAGE 2: PH RESULTATEN VAN DE BODEMMONSTERS BEPAALD VOLGENS METHODE 2 EN VOLGENS METHODE 3, MET BIJHORENDE RESULTATEN VOLGENS METHODE 1 (ISO) EN METHODE 4 (BDB)

	Methode 1 ISO methode	Methode 4 BDB methode	Methode 2	Methode 3
	1:5 schudden	1:10 overnacht	1:5 overnacht	1:10 schudden
1A11	7,36	7,57	7,39	
1A17	5,05	5,12		5,04
1A18	5,33	5,40		5,36
2A3	5,24	5,32	5,28	
2A5	7,22	7,37	7,17	
2A7	6,42	6,52	6,43	
2A9	5,84	5,97		5,82
2A17	6,75	7,05		6,94
3A5	7,47	7,67		7,81
3A15	4,85	4,95	4,90	
3A20	6,02	6,13		6,14
3A23	5,67	5,76	5,70	
4A3	7,44	7,48		7,80
4A8	5,32	5,38		5,35
4A9	4,65	4,73	4,65	
4A13	5,00	5,07		5,00
4A16	6,70	7,02	6,90	
5A1	6,22	6,25		6,25
5A4	7,30	7,39	7,28	
5A6	4,33	4,41		4,34
5A10	7,29	7,38		7,58
5A16	3,64	3,79	3,64	
5A25	5,41	5,47	5,44	
6A7	6,69	7,09	6,82	
6A11	5,52	5,75		5,57
6A15	7,28	7,47	7,27	
6A17	7,37	7,54		7,73
7A6	5,38	5,56		5,50
7A10	7,68	7,83	7,79	
7A15	6,63	6,76		6,80
7A21	6,77	6,93	6,88	
8A1	5,73	6,01	5,96	5,90
8A5	4,07	4,20		4,10
8A13	5,94	6,02		5,97
8A19	5,21	5,32	5,25	
8A20	6,08	6,12	6,14	
9A8	5,16	5,20	5,11	5,13
9A10	6,31	6,40	6,39	6,45
10A13	6,10	6,19	6,10	6,16
10A16	4,96	5,10	4,99	4,98
10A18	7,02	7,14	7,11	7,23
10A21	4,69	4,79	4,68	4,70

	Methode 1 ISO methode	Methode 4 BDB methode	Methode 2	Methode 3
	1:5 schudden	1:10 overnacht	1:5 overnacht	1:10 schudden
11A18	5,67	5,84	5,68	5,69
11A19	5,81	6,33	6,15	5,84
12A4	7,25	7,49		7,52
12A9	5,02	5,20		5,00
12A15	6,33	6,61	6,49	6,46
12A18	7,46	7,61	7,52	
12A22	6,31	6,50	6,38	
13A7	4,19	4,25	4,15	
13A10	4,72	4,75		4,71
13A18	5,05	5,01	5,01	
13A21	5,91	6,22		5,81
13A25	6,40	6,60	6,49	6,46
14A9	4,53	4,61		4,55
14A12	6,83	7,09	6,95	
14A22	4,82	4,88	4,86	
15A4	6,78	7,02	6,91	
15A15	5,75	5,87	5,81	5,83
15A21	6,78	6,98	6,78	6,83
16A1	7,00	7,19	6,90	
16A13	6,71	6,83		6,76
16A21	4,11	4,20	4,16	
16A23	7,53	7,71		7,75
17A12	4,20	4,27	4,26	4,25
17A21	4,85	4,87	4,85	4,87
17A23	4,51	4,57	4,56	4,54
17A24	4,65	4,67	4,64	4,67
18A18	4,42	4,47	4,49	4,48
18A20	4,22	4,29	4,28	4,29
18A23	5,02	5,10	5,05	5,07
19A22	7,18	7,37	7,07	7,47
19A24	6,92	7,17	6,88	7,16
20A2	6,26	6,34	6,26	
20A6	5,44	5,60		5,48
20A10	5,70	6,03		5,75
20A22	7,13	7,15	7,03	
20A23	6,76	7,09		6,88