



Agern Allé 11
2970 Hørsholm

Tel.: +45 45 16 92 00
Fax: +45 45 16 92 92
E-mail: lra@dhi.dk
Web: www.dhi.dk

Tilknyttet Akademiet for
de tekniske Videnskaber

Miljøstyrelsen

ANALYSE AF UDVASKELIGT CHROM I JORD EKSTRAHERET UNDER BASISKE FORHOLD

METODEAFPRØVNING MELLEM LABORATORIER

Rapport, marts 2000

Projektleder: Lis Rasmussen

Projektmedarbejder: Ingelise Albrechtsen, Anders Favrbo

VKI sag: 11898/11

Pr. 1. januar 2000 er VKI institut for vandmiljø og Dansk Hydraulisk Institut fusioneret.
Det nye firmanavn er:

DHI – Institut for Vand og Miljø

INDHOLDSFORTEGNELSE

1.	INDLEDNING	1
2.	TILRETTELÆGGELSE	1
2.1	Forundersøgelse.....	1
2.2	Udsendte prøver	2
2.3	Information til deltagerne	3
3.	STATISTISK DATABEHANDLING	3
4.	RESULTATER	4
5.	VURDERING	4
6.	SAMMENFATNING	6
7.	REFERENCER.....	6

BILAGSFORTEGNELSE

BILAG 1	DELTAGENDE LABORATORIER	9
BILAG 2	PRØVEFREMSTILLING	10
BILAG 3	LABORATORIERNES RESULTATER.....	12
Bilag 3.1	Outliers og stragglers	12
Bilag 3.2	Chrom i jord	13
Bilag 3.3	Genfundet chrom fra ekstraheret spiket jord	18
Bilag 3.4	Chrom i ekstrakter	22
BILAG 4	ANALYSEMETODER	24
BILAG 5	LABORATORIERNES BEMÆRKNINGER	29
BILAG 6	STATISTISK DATABEHANDLING.....	31
BILAG 7	FORTEGNELSE OVER SYMBOLER OG FORKORTELSER	34
BILAG 8	GENEREL ANALYSEKVALITET.....	36
BILAG 9	INFORMATION TIL DELTAGERNE.....	39
BILAG 10	FORUNDERSØGELSE	42
BILAG 11	KONTROLANALYSER.....	45
Bilag 11.1	Test for homogenitet	45
Bilag 11.2	Test for stabilitet.....	49
Bilag 11.3	Flaskeblind	54

1. INDLEDNING

Der er i december 1999 gennemført en metodeafprøvning mellem laboratorier af metoden "Udvaskeligt chrom i jord, bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold, april 1999" /1/.

Den 25. marts 1999 blev der udsendt en forespørgsel vedrørende laboratoriernes interesse for at modtage den udviklede metode til bestemmelse af udvaskeligt chrom. I samme skrivelse blev der gjort opmærksom på, at Miljøstyrelsen fremover vil kræve metoden anvendt som standardmetode til analyse af chrom(VI) i jord bestemt som udvaskeligt chrom.

Denne metodeafprøvning er afslutningen på udviklingsarbejdet udført af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Formålet med metodeafprøvningen var at fastlægge henholdsvis inden for og mellem laboratorier præcisionen for metoden.

Til afprøvning af metodeforslaget er der gennemført en metodeafprøvning af metoden udvaskeligt chrom i jord under basiske forhold i perioden 7. – 14. december 1999 med deltagelse af 10 danske laboratorier. Resultaterne fra afprøvningen af metodeforslaget fremgår af nærværende rapport. Rapporten indeholder resultaterne af en statistisk bearbejdning af de opnåede resultater fra undersøgelsen.

2. TILRETTELÆGGELSE

Alle danske laboratorier på Referencelaboratoriets mailingliste har fået tilbudt metodeforslaget. Heraf har 28 laboratorier ønsket at modtage metodeforslaget. Den 24. juni 1999 blev metodeforslaget udsendt med en advisering om den kommende metodeafprøvning mellem laboratorier. Disse 28 laboratorier blev inviteret til at deltage i metodeafprøvningen med brev af 28. oktober 1999. Metodeforslaget er vedlagt i bilag 4. I alt 11 laboratorier ønskede at medvirke i metodeafprøvningen. Der er modtaget resultater fra 10 laboratorier, og heraf leverede 2 laboratorier resultater med to metoder til slutbestemmelse af chrom i ekstrakter fremkommet efter anvendelse af metodeforslaget til udvaskning af chrom. De deltagende laboratorier fremgår af bilag 1.

2.1 Forundersøgelse

Forud for metodeafprøvningen blev der foretaget en forundersøgelse (bilag 10). Efter den endelige prøvefremstilling af prøve J2 blev der fundet i størrelsesordenen 7-8 % af både udvaskeligt chrom såvel som salpetersyreoplukkeligt chrom (DS259) i forhold til den ubehandlede prøve (bilag 10, tabel 10.1). Således blev der i forbindelse med forundersøgelsen fundet et lavere udvaskeligt chromindhold i den forventelig forurenede jordprøve.

Med disse resultater opstod et behov for en erstatningsprøve for at opnå et koncentrationsniveau i nærheden af jordkvalitetskriteriet for Cr(VI) i branchevejledningerne på 20 mg/kg Cr(VI). Desuden viste de indledende spikningsforsøg på den uforurenede lerprøve, at jorden har en stor kapacitet for omdannelse af Cr(VI) til hårdt bundet Cr (bilag 10, tabel 10.2). Efterfølgende forsøg med tilsætning af kaliumpermanganat som stabili-

serende oxidationsmiddel til lerjorden i forbindelsen med spikning viser, at der opnås en vis stabilisering (bilag 10, tabel 10.3). Men der sker stadigvæk en omsætning mellem udvaskeligt og hårdt bundet chrom. Anvendelse af jordprøven J2 til spikning viser også en omsætning mellem udvaskeligt chrom og hårdt bundt chrom, men omsætningen er langsommere og er mere tilfredsstillende til brug i en metodeafprøvning (bilag 10, tabel 10.4). Alle forundersøgelser viser, at spikning af jordprøver med Cr(VI) skal foretages kort tid før start af udvaskningen.

Derfor blev der i samråd med Miljøstyrelsen besluttet følgende: Lerjorden udgår, og i stedet anvendes jordprøven J2 på 2 spikningsniveauer samt som den foreliggende jordprøve. Denne beslutning nødvendiggjorde yderligere forundersøgelser omkring spikningstidspunkt, og derfor blev prøveudsendelsen udskudt fra den 22. november til den 30. november 1999.

Efterfølgende blev der foretaget spikningsforsøg for at fastlægge et tidsrum med tilfredsstillende stabil genfinding af spikning med Cr(VI) på to koncentrationsniveauer (bilag 10, tabel 10.5 og 10.6).

Ud fra resultaterne fra forundersøgelsen kan følgende konkluderes: Der kan opnås tilstrækkelig stabil genfinding af den spikede jordprøve J2 på de undersøgte koncentrationsniveauer 20 mg/kg og 50 mg/kg, når spikeopløsningen tilsættes jordprøven J2 inden for en tidsperiode på 20-70 minutter forud for start af ekstraktion. Der kan ikke opnås 100% genfinding af spikede jordprøver, da jorden har en positiv naturlig evne til omdannelse af udvaskeligt chrom til hårdt bundet chrom. Det vil sige, at der kan ikke foretages en vurdering af rigtighed.

2.2 Udsendte prøver

Laboratorierne modtog følgende prøver:

J1S2	Prøve J2 spiket med 490 µg chrom(VI) standard. Laboratorierne foretog selv spikningen 20-40 minutter forud for start af selve ekstraktionen.
J2	Naturlig jordprøve med indhold af udvaskeligt chrom. Jorden er fra en grund på Midsjtjælland.
J4S1	Prøve J2 spiket med 213 µg chrom(VI) standard. Laboratorierne foretog selv spikningen 20-40 minutter forud for start af selve ekstraktionen.
E1	Ekstrakt fremstillet ved anvendelse af jorden J2.
E2	Prøve E1 spiket med 22,5 µg/L chrom(III)

Prøve J1, J2 og J4 er udsendt i 500 mL LDPE-flasker med anførelse af den afvejede mængde jord, således at prøverne kunne ekstraheres direkte i de udsendte flasker. Spikeopløsningerne S1 og S2 er udsendt i samplerglas med teflonindlæg i lågene. Ekstrakterne E1 og E2 er udsendt i 250 mL plastflasker. Prøvefremstillingen fremgår af bilag 2.

Laboratorierne blev i forbindelse med resultatafleveringen bedt om at oplyse de opnåede analysedetektningsgrænser for metoden. Disse er præsenteret i bilag 5.

Alle prøver undtagen prøve E1 er blevet testet for homogenitet (bilag 11.1), og alle prøver er blevet testet for stabilitet (bilag 11.2). Alle prøver er blevet fundet tilstrækkeligt homogene og stabile. Det er ligeledes blevet undersøgt, om de anvendte 500 mL LDPE-flasker til jordprøver afgav et blindbidrag under ekstraktionen ved anvendelse af samme reagenser og procedurer, som ved ekstraktion af jordprøver (bilag 11.3). De fundne blindbidrag er overensstemmende med blindbidrag fra reagenser anvendt ved ekstraktionen, og derfor kan der ses bort fra bidrag fra flaskerne.

2.3 Information til deltagerne

Information til laboratorierne blev udsendt den 29. november 1999 (bilag 9). Rapporteringsfristen den 14. december 1999 blev overholdt af alle laboratorier undtagen to, som begge afleverede resultater den 16. december 1999. Foreløbige resultater i form af laboratoriernes egne resultater samt resistent median og resistent standardafvigelse, oversigt over målemetoder og tabel med de opgivne analysedetektningsgrænser for metoden blev udsendt til laboratorierne den 17. december 1999.

3. STATISTISK DATABEHANDLING

Laboratorierne er her tildelt et randomiseret kodenummer. Laboratorier, der har deltaget med to målemetoder, har fået et yderligere bogstav tilføjet til kodenummeret. I bilag 1 er de deltagende laboratorier anført i tilfældig orden.

For prøve J1S4, J2 og J4S1 er der anvendt uniform level design. For prøveparret E1E2 er der anvendt split level design. Databehandlingen er foretaget i overensstemmelse med ISO 5725: "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results" /2/, som beskrevet af Spliid /3/. En kort gennemgang af statistikken fremgår af bilag 6, og en fortegnelse over forkortelser og symboler findes i bilag 7.

Databehandlingen er gennemført for alle resultater udført i henhold til den afprøvede metode. I bilag 4 findes metodeforslaget til udvaskning af chrom, og ligeledes er der en oversigt med anførelse af metodekoder samt principper for de anvendte målemetoder.

I den gennemførte databehandling er alle modtagne resultater medtaget. Da der er en vis variation på de afvejede mængder jord, er resultaterne for de spikede prøver J1S2 og J4S1 omregnet til total mængde genfundet chrom, som er brugt i databehandlingen i metodeafprøvningen. Denne omregning er foretaget af Referencelaboratoriet på basis af de indrapporterede resultater i mg Cr/kg for prøve J1S2 og J4S1 samt laboratoriets eget gennemsnitsresultat for prøve J2 samt vejetal for de udsendte jordprøver J1 og J4. Således er jordens indhold af chrom subtraheret, og den genfundne mængde chrom er fundet efter multiplikation med de enkelte prøvers vejetal. Disse beregnede resultater blev udsendt til laboratorier til kommentering den 29. december.

Inden den endelige databehandling er der foretaget en faglig vurdering af de foreliggende data. Kun 4 laboratorier kan genfinde splittet i ekstraktprøveparret E1E2 til-

fredsstillende ($\pm 20\%$ genfindning af split), og de resterende 8 sæt analyseresultater indikerer problemer med måling af denne prøvematrix. Da 4 datasæt er for spinkelt for statistikken bag databehandlingen, er alle resultater medtaget. Der er gennemført Cochran's og Grubbs' outliertest på datamaterialet. Laboratorier identificeret som outliers eller stragglers er anført i bilag 3.1. Da der udelukkende er fundet Cochran's og Grubbs' stragglers, er alle resultater medtaget i databehandlingen.

For alle tre jordprøver J1S2, J2 og J4S1 er der som den nominelle værdi, μ , anvendt medianen for alle resultater rapporteret med den afprøvede metode. Det er ikke muligt at anvende spike ud fra prøvefremstillingen som nominel værdi, da den anvendte jord har en vis naturlig omsætning af Cr(VI) til hårdt bundet Cr, som det er vist under forundersøgelsen (se også afsnit 2.1). For ekstraktprøveparret E1E2 er splittet fastlagt på basis af fremstillingen. Den nominelle værdi for prøveparret E1E2 er fastlagt ved anvendelse af gennemsnittet af medianer for prøve E1 og E2 efter korrektion for split.

4. RESULTATER

Rapporteringsfristen for deltagernes tilbagemelding var den 14. december 1999. Den 16. december 1999 var alle resultater modtaget på VKI. Kun et ud af de tilmeldte laboratorier har ikke afleveret resultater, og dette laboratorium har telefonisk meldt afbud.

Der er udsendt foreløbige tilbagemeldinger til deltagerne den 17. december 1999.

Resultaterne modtaget fra alle deltagerne er angivet i bilag 3. Resultaterne er fremstillet grafisk ved hjælp af linie plots samt Youden-plot for prøveparret E1-E2, som ligeledes findes i bilag 3. Den generelle kvalitet af analyserne er beregnet, og er vist i bilag 8.

De anvendte metoder for chrommåling er givet numre i resultatskemaerne, og disse metoder er vist i en oversigt i bilag 4. Laboratoriernes bemærkninger er anført i bilag 5.

5. VURDERING

Der er i tabel 1 en sammenstilling af resultaterne opnået med den afprøvede metode, med angivelse af nominel værdi (median), μ , bestemt på alle resultater, antal laboratorier, p , antal bestemmelse per laboratorium, n , gennemsnit, m , variationskoefficienter inden for laboratorierne og de totale variationskoefficienter, $CV(r)$ og $CV(R)$ bestemt uden udelukkelse af resultater.

Prøve	J1S2	J2	J4S1	E1E2
Fremstillet	J2 spiket med 490 µg Cr(VI)	Jordprøve	J2 spiket med 213 µg Cr(VI)	Ekstrakt
p	12	12	12	12
n	4	4	4	2
µ	363 µg	6,60 mg/kg	150 µg	163 µg/L
m	366 µg	6,56 mg/kg	146 µg	169 µg/L
CV(r)	5,3%	17,8%	5,2%	7,0%
CV(R)	16,2%	26,7%	12,9%	20,7%

Tabel 1. Oversigt over de opnåede resultater ved metodeafprøvningen.

Det ses i tabel 1, at de tilsatte spike til prøve J1S2 og J4S1 genfindes med henholdsvis 74% og 70% beregnet ved anvendelse af medianværdier. Tilsvarende ses genfindning af tilsatte spike på henholdsvis 65% og 64% ved kontrolanalyserne. Der kan ikke forventes en fuldstændig genfindning af spike, da jord har en positiv kapacitet til omdannelse af udvaskeligt Cr(VI) til hårdt bundet Cr(III). Kontrolanalyserne er på 81-91% af de nominelle værdier for prøve J1S2, J4S1 og E1E2. Dette svarer overens med den fundne signalførøgelse forårsaget af matrix og fundet af Referencelaboratoriet, som anvender standardadditionskalibrering til kontrol af matrixeffekt.

Det fundne chromindhold i ekstraktet E1E2 kan omregnes til indhold i jordprøven J2, og er på 3,4 mg Cr/kg jord ved anvendelse af medianen for E1E2 på 163 µg/L, 200 mL buffer, 9,3 mL KOH samt 10 gram jord, som Referencelaboratoriet typisk har anvendt til ekstraktionen. Uoverensstemmelse mellem denne udregnede koncentration på 3,4 mg/kg og det fundne indhold af udvaskeligt chrom for prøve J2 på 6,6 mg/kg er markant. Denne divergens kan ikke forklares med det foreliggende materiale.

Den totale standardafvigelse udtrykt som CV(R) er lavest for prøver med højest indhold af udvaskeligt chrom, J1S2 og J4S1, og disse indhold er på henholdsvis 43 mg Cr/kg jord og 22 mg Cr/kg jord. De to prøver med størst variationskoefficient, J2 og E1E2, har lavest og ensartede indhold af udvaskeligt chrom i måleopløsning. Alle de analyserede ekstrakter har væsentlig højere chromindhold end analysedetektningsgrænsen undtagen metode 6 (bilag 5). Dette sammenholdt med den generelle dårlige genfindning af split i ekstraktprøveparret E1E2 tyder på, at matrixeffekter påvirker resultaterne.

De opgive analysedetektningsgrænser for metoden (bilag 5) har stor variation mellem laboratorierne. Enkelte laboratorier opgiver analysedetektningsgrænser, som er højere end kravet ved kontrol af jordkvalitetskriteriet på 20 mg Cr(VI)/kg, idet analysedetektningsgrænsekravet er på 2 mg/kg udvaskeligt chrom.

6. SAMMENFATNING

Der er foretaget en metodeafprøvning mellem laboratorier på metoden udvaskeligt chrom i jord, som er en metodeafhængig analyseparameter. Det er ikke muligt at bestemme nøjagtigheden, da jorden foretager en naturlig omdannelse af spiket Cr(VI) til hårdt bundet Cr.

Laboratorierne har problemer med at genfinde splittet i ekstraktprøveparret E1E2, idet kun 4 ud af 12 datasæt opnår tilfredsstillende genfinding af split på ± 20 %. Dette forhold samt dårligere præcision på prøver med lavest koncentration indikerer, at der muligvis er problemer med matrixinterferens. Det er utilfredsstillende for vurdering af metoden for udvaskning af chrom, at analysekvaliteten for målingen er overskyggende.

For alle prøver gælder, at der opnås ensartet præcision på jordprøverne såvel som på ekstrakterne E1E2. Dette betyder, at den fundne præcision primært er begrænset af målingen. Der opnås inden for laboratorier variationskoefficienter, CV(r), på 5-18 % og totale variationskoefficienter, CV(R), på mellem 13 og 27 % i såvel jordprøver som i ekstrakter.

Vigtigheden af korrekt separation både ved centrifugering og efterfølgende filtrering med korrekt porestørrelse skal yderligere fremhæves i metodeforslaget. Det er vigtigt at udføre denne separation korrekt for at minimere medbestemmelse af kolloidt bundet Cr(III). Ligeledes bør problematikken med udfældning af organisk stof ved salpetersyretilsætning beskrives i metodeforslaget.

7. REFERENCER

- /1/ Chromudvaskning fra jord. Udvikling af analysemetode. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, april 1999.
- /2/ International Standard ISO 5725-1 og ISO 5725-2 (1994): Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results -
Part 1: General Principles and Definitions.
Part 2: Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method.
- /3/ Spliid, H.: Procedure og analyse af data ved Parallelprøvninger og Miljøanalyser, Miljøstyrelsen.

BILAGSFORTEGNELSE

BILAG 1	DELTAGENDE LABORATORIER	9
BILAG 2	PRØVEFREMSTILLING	10
BILAG 3	LABORATORIERNES RESULTATER.....	12
Bilag 3.1	Outliers og stragglers	12
Bilag 3.2	Chrom i jord	13
Bilag 3.3	Genfundet chrom fra ekstraheret spiket jord	18
Bilag 3.4	Chrom i ekstrakter	22
BILAG 4	ANALYSEMETODER	24
BILAG 5	LABORATORIERNES BEMÆRKNINGER	29
BILAG 6	STATISTISK DATABEHANDLING.....	31
BILAG 7	FORTEGNELSE OVER SYMBOLER OG FORKORTELSER	34
BILAG 8	GENEREL ANALYSEKVALITET.....	36
BILAG 9	INFORMATION TIL DELTAGERNE.....	39
BILAG 10	FORUNDERSØGELSE	42
BILAG 11	KONTROLANALYSER.....	45
Bilag 11.1	Test for homogenitet	45
Bilag 11.2	Test for stabilitet.....	49
Bilag 11.3	Flaskeblind	54

AnalyCen A/S, Fredericia

Fælleskommunal Levnedsmiddelkontrol, Københavns Amt Vest, Glostrup

Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Helsingør

Miljø- og LevnedsmiddelCentret, Holbæk

MLK Vestjylland I/S, Holstebro

Københavns Miljølaboratorium, Flæsketorvet

Levnedsmiddelkontrollen I/S, Skovlunde

Hygiejnelaboratoriet A/S, Tønder

Dansk Chemex, Kalundborg

KK-Laboratoriet A/S, Nyborg

Fremstilling af Cr(III)-stam- og spikeopløsninger

Opløsning	Fremstillet af	Koncentration
Cr(III)-Stam	5,00 ml BDH-standard*, 150 µL suprapur salpetersyre og Milli-Q vand til 50 mL	100 mg/L Cr(III)
Cr(III)-Spike	850 µL Cr(III)-Stam, 150 µL suprapur salpetersyre og Milli-Q vand til 50 mL	1,70 mg/L Cr(III)

BDH-Standard* : BHD-SpectrosoL-standard solution 1000 mg/L

Fremstilling af Cr(VI)-spikeopløsninger

Spikeopløsning	Fremstillet af	Koncentration
S1	42,0816 g Cr(VI)-standard og Milli-Q vand til 200 mL. Den samlede vægt er 199,28 g. Prøven er homogeniseret og tappet på 8 mL glasflasker med sort låg med teflonindsats. Der er anvendt 1005 ppm Aldrich Cr(VI) standard. Densitet er oplyst til 1,010 g/mL.	213 µg/mL
S2	95,0756 g Cr (VI) standard og Milli-Q vand til 200 mL. Den samlede vægt er 199,63 g. Prøven er homogeniseret og tappet på 8 mL glasflasker med sort låg med teflonindsats. Der er anvendt 1025 ppm Aldrich Cr(VI)- standard. Densitet er oplyst til 1,010 g/mL.	490 µg/mL

Bemærk, at der er anvendt to flasker Aldrich Cr(VI)-standard fra forskellige fremstillingsbatches.

Fremstilling af prøver

Prøve	Prøvetype	Fremstillet af	Beregnet koncentration
E1	Ekstrakt	Ekstraktion af J2 ifølge metodebeskrivelsen. Samtlige ekstrakter er sammenblandet førend tapning på specialvaskede LDPE-prøveflasker.	A µg/L Cr
E2	E1 spiket med Cr(III)	Prøve E1 spiket med Cr(III) BDH-standard. 3,73 kg prøve E1 er kvantitativt tilsat 50 mL Cr(III)-Spike. Prøven er homogeniseret og tappet på specialvaskede LDPE-prøveflasker.	A + 22,5 µg/L Cr (III)
J1S2	J2 tilsat spike S2	Prøve J2 spiket med Cr(VI) Aldrich-standard. Laboratorierne har inden for 20 - 40 minutter forud for start af ekstraktion tilsat 1000 µL spikeopløsning S2 til jorden.	B mg/kg Cr + 490 µg Cr (VI)
J2	Jord fra forurennet grund	Forurennet jord fra Clarasvej, Roskilde. Jorden er lufttørret, og dernæst er jorden sigtet til mindre 0,5 mm. Den sigtede jord er neddelt med en riflenneddeler på Københavns Universitet af en VKI-medarbejder, og jorden er fyldt på polyethylenflasker (Nalgene LDPE), som bruges direkte til udvaskningerne. Flaskerne er vejlet før og efter påfyldning, og differensen bruges som mængden af jord til udvaskning.	B mg/kg Cr
J4S1	J2 tilsat spike S1	Prøve J2 spiket med Cr(VI) Aldrich-standard. Laboratorierne har inden for 20 - 40 minutter forud for start af ekstraktion tilsat 1000 µL spikeopløsning S1 til jordprøven.	B mg/kg Cr + 213 µg Cr (VI)

BILAG 3**LABORATORIERNES RESULTATER****Bilag 3.1****Outliers og stragglers**

Analysevariabel	Prøve	Outlier (Laboratorienummer/outlier-type)	Straggler (Laboratorienummer/outlier-type)
Genfundet chrom i ekstrakt	J1S2		1/C
Chrom i jord	J2		
Genfundet chrom i ekstrakt	J4S1		4/G, 7/G
Chrom i ekstrakt	E1E2		8B/C

C = Cochran outlier/straggler, G = Grubbs outlier/straggler

Bilag 3.2**Chrom i jord**

Chrom i jord mg Cr/kg jord

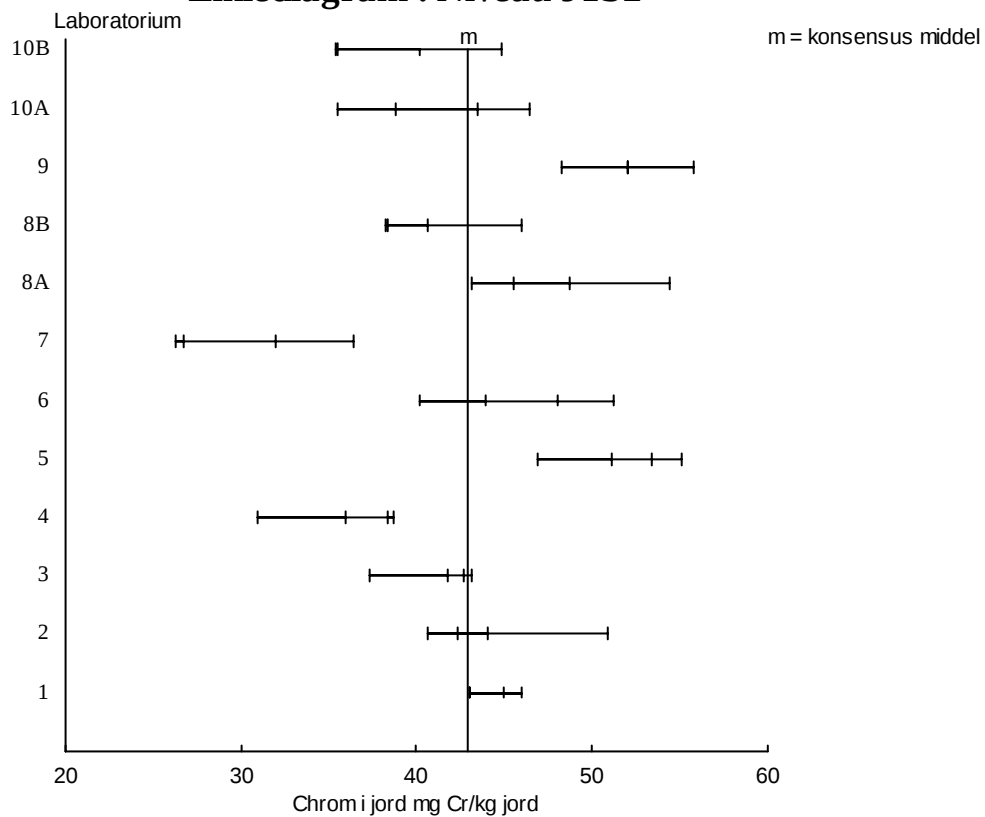
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratorium	Niveau J1S2	Niveau J2	Niveau J4S1	Metode
	Nominel værdi mg Cr/kg jord -	Nominel værdi mg Cr/kg jord 6.60	Nominel værdi mg Cr/kg jord -	
1	43 46 43 45	12 8.6 7.3 7.5	22 25 25 27	2
2	42.3 44.0 40.6 50.9	4.72 3.70 4.55 3.0	18.4 18.5 17.7 20.3	2
3	43.11 42.69 37.29 41.78	6.52 7.13 5.61 5.50	21.21 21.92 22.06 23.30	5
4	38.4 38.7 30.9 36.0	7.24 7.34 6.01 5.43	18.3 19.4 18.8 19.5	4
5	55.1 53.4 46.9 51.1	8.62 6.34 6.97 6.69	22.4 24.4 23.3 23.5	6
6	51.2 48.1 40.2 43.9	6.79 8.06 6.17 6.72	22.2 23.7 24.8 24.4	4
7	36.4 32.0 26.2 26.7	4.73 4.35 3.69 4.03	14.8 14.3 15.5 15.0	2
8A	54.421 43.104 45.509 48.715	7.311 8.031 5.860 6.907	25.540 24.976 24.975 24.667	2
8B	45.952 38.247 38.397 40.632	5.907 6.047 5.072 5.597	21.907 21.754 22.259 21.581	4

Bilag 3.2**Chrom i jord**

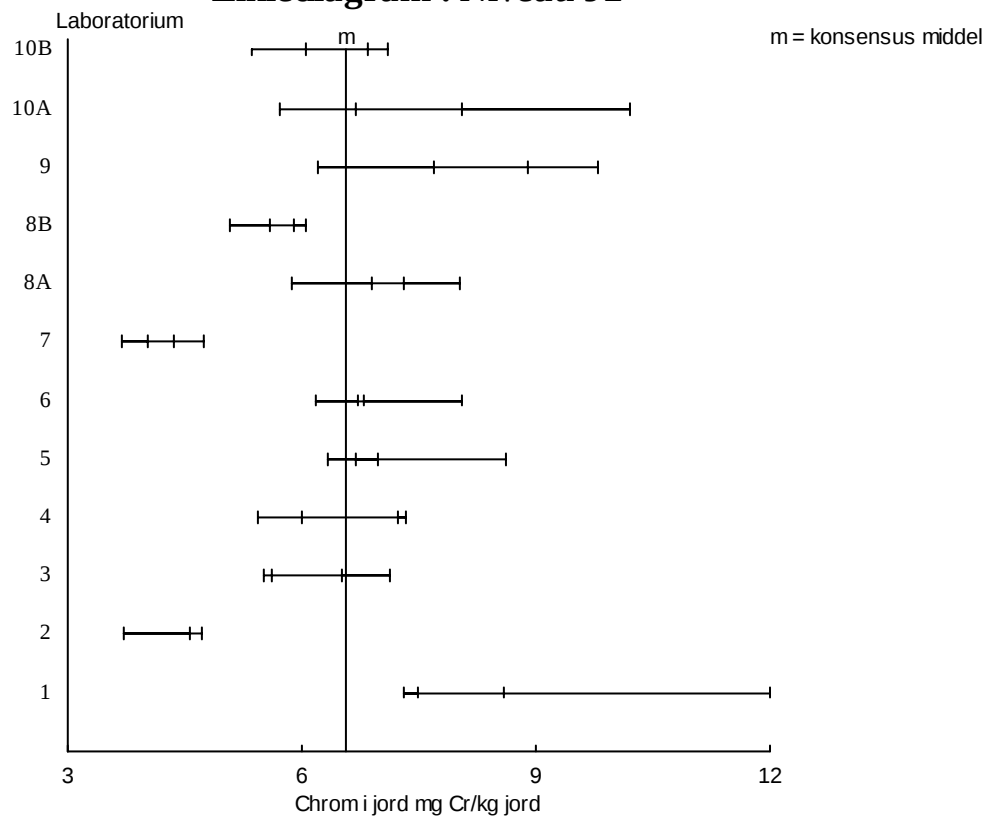
Laboratorium	Niveau J1S2	Niveau J2	Niveau J4S1	Metode
	Nominel værdi mg Cr/kg jord -	Nominel værdi mg Cr/kg jord 6.60	Nominel værdi mg Cr/kg jord -	
9	52.0 55.8 48.3 52.1	9.8 8.9 6.2 7.7	24.4 24.5 25.3 23.8	7
10A	43.5 35.5 38.8 46.4	5.72 6.69 10.2 8.04	22.0 22.1 24.0 24.2	5
10B	40.2 35.5 35.4 44.8	5.36 6.06 6.84 7.10	19.8 20.6 21.3 21.9	4

Liniediagram : Niveau J1S2



Alle resultater inklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 43.0 Std.afv = 7.0
 Alle resultater eksklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 43.0 Std.afv = 7.0

Liniediagram : Niveau J2



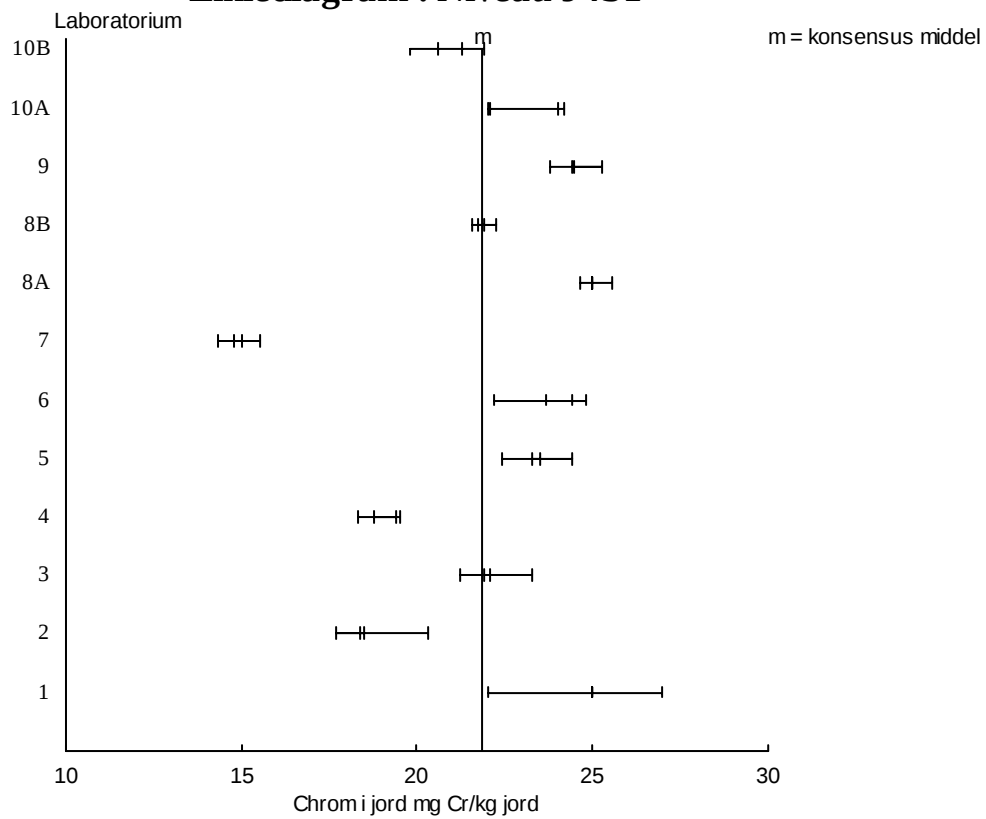
Alle resultater inklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 6.60 Std.afv = 1.70

Alle resultater eksklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 6.60 Std.afv = 1.70

Resultater der ikke er medtaget i ovenstående diagram:

Laboratorium 2, resultat=3.0

Liniediagram : Niveau J4S1



Alle resultater inklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 22.0 Std.afv = 3.0
 Alle resultater eksklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 22.0 Std.afv = 3.0

Bilag 3.3**Genfundet chrom fra ekstaheret spiket jord**

Genfundet Cr i ekstrakt, Total µg Cr

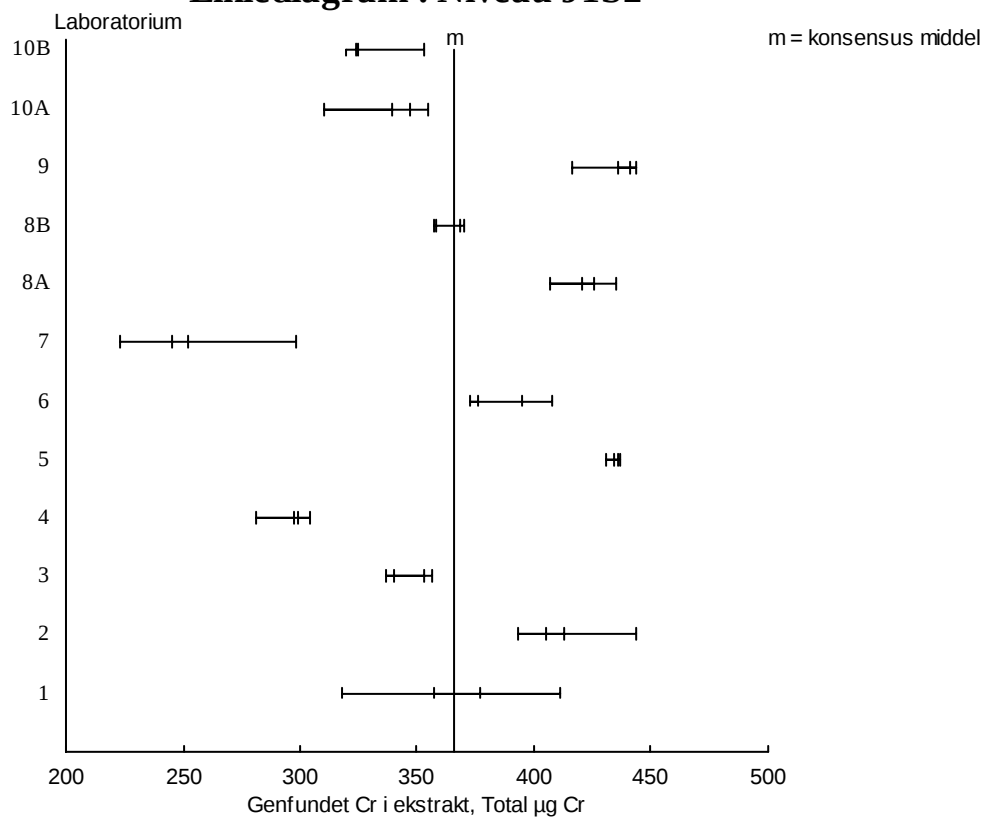
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratorium	Niveau J1S2	Niveau J4S1	Metode
	Nominel værdi Total µg Cr 363	Nominel værdi Total µg Cr 150	
1	318 411 377 357	130 147 149 167	2
2	413 393 405 444	135 140 127 162	2
3	356 337 340 353	149 141 150 159	5
4	299 304 281 297	115 120 122 120	4
5	436 431 434 437	150 159 158 159	6
6	408 395 373 376	154 156 172 165	4
7	298 252 245 223	103 97 107 105	2
8A	435 407 421 426	172 167 163 166	2
8B	370 368 358 357	151 150 151 150	4

Bilag 3.3**Genfundet chrom fra ekstaheret spiket jord**

Laboratorium	Niveau J1S2	Niveau J4S1	Metode
	Nominel værdi Total µg Cr 363	Nominel værdi Total µg Cr 150	
9	416 441 444 436	164 150 163 153	7
10A	339 310 347 355	145 145 156 153	5
10B	320 325 324 353	136 143 143 144	4

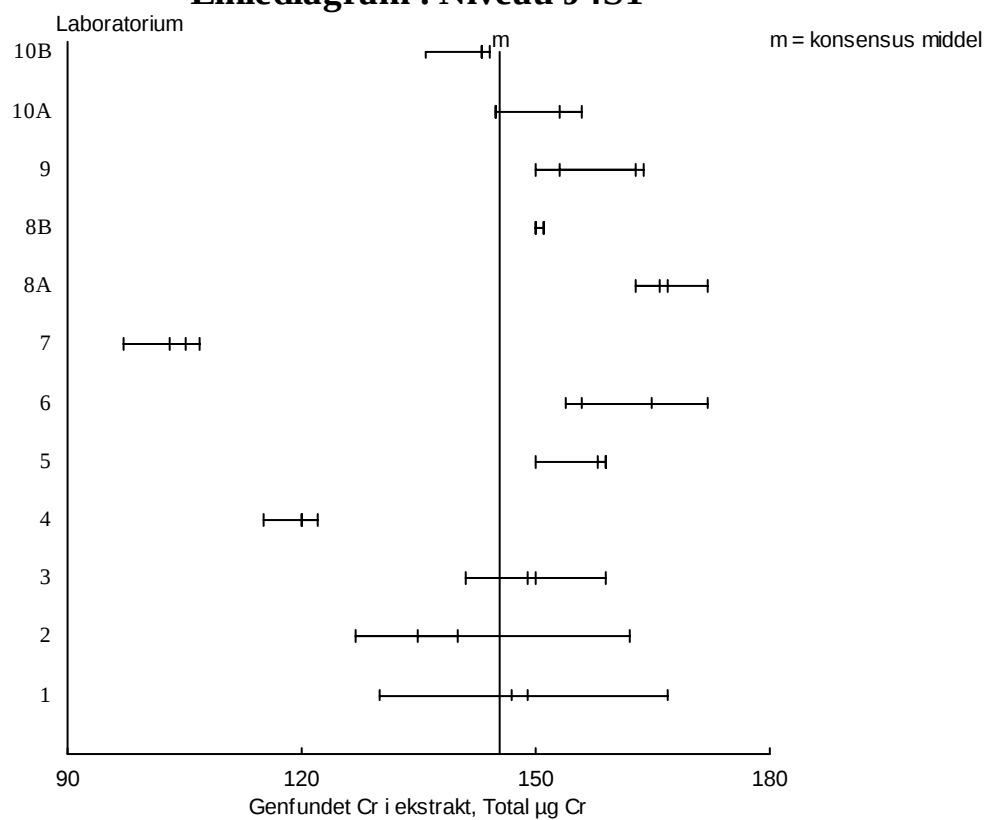
Liniediagram : Niveau J1S2



Alle resultater inklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 3.7E2 Std.afv = 57

Alle resultater eksklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 3.7E2 Std.afv = 57

Liniediagram : Niveau J4S1



Alle resultater inklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 1.5E2 Std.afv = 19
 Alle resultater eksklusive outliers: n = 48 Middelværdi = 1.5E2 Std.afv = 19

Chrom i ekstrakt, µg Cr/L

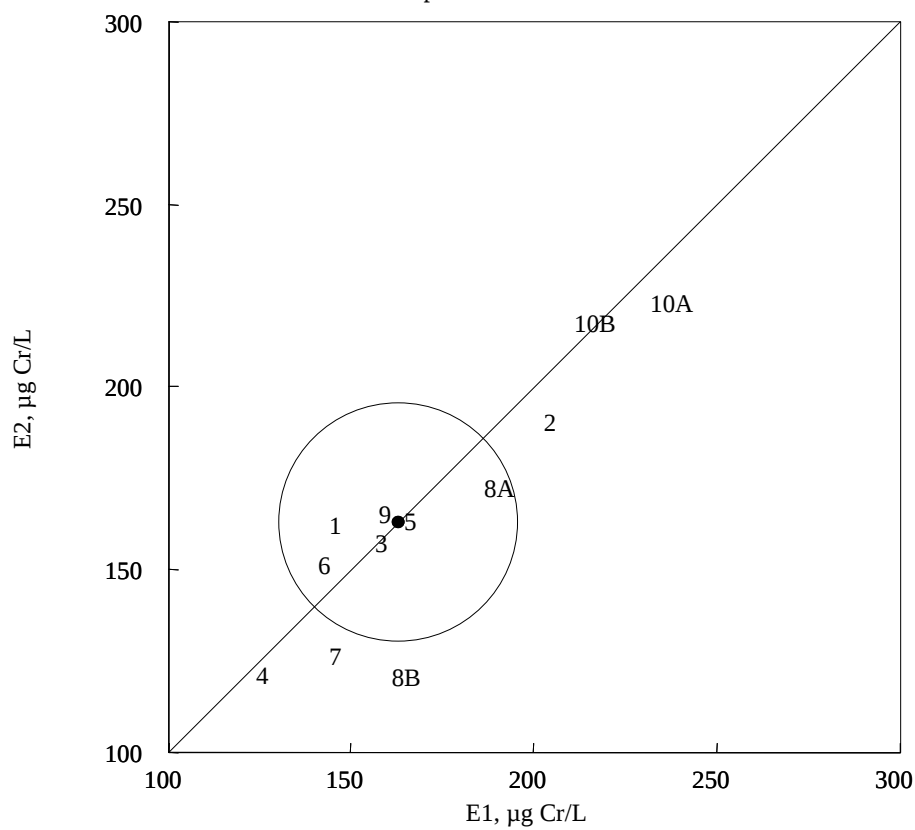
ISO5725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratori- um	Prøvepar E1E2		Metode
	Nominel værdi µg Cr/L		
	163	186	
1	147	185	2
2	206	213	2
3	160	180	5
4	127	144	4
5	168	186	6
6	144	174	4
7	147	149	2
8A	192.00	195.00	2
8B	166.2	143.65	4
9	161	188	2
10A	239	246	5
10B	218	240	4

Youden plot,

Chrom i ekstrakt, $\mu\text{g Cr/L}$ prøvepar E1

Spike værdi 22.5 af E2



Miljøstyrelsens Referencelaboratorium	Metode: Side 1 af 3
Udvaskeligt chrom i jord. Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold	Første udkast, 18. marts 1999 Udfærdiget af: Lis Rasmussen og Annette Behrens

1. **Omfang og anvendelsesområde**

Denne metode beskriver ekstraktion af chrom fra jordprøver med KH_2PO_4 under basiske forhold. Det ekstraherede chrom anvendes som et mål for indholdet af Cr(VI) i jorden.

Metoden indeholder ikke en beskrivelse af målingen af chrom, idet der henvises til laboratoriets normale procedure.

1.1 **Detektionsgrænse**

Den anvendte analyseteknik skal kunne overholde en analysedetektingsgrænse på 2 mg chrom/kg TS jord.

1.2 **Interferenser**

Der skal på det enkelte laboratorium i forbindelse med metodeindkøringen undersøges, om ekstraktionsmidlet eller medekstraherede stoffer giver interferens ved måling.

2. **Princip**

chrom ekstraheres fra jordprøven med en vandig opløsning af KH_2PO_4 ved pH 11,4. En præcis styring af pH er vigtig, da opløseligheden af Cr(VI) er stærkt pH-afhængigt. Ved pH 11,4 forventes Cr(III) at være bundet/udfældet, således at det hovedsageligt er Cr(VI), der ekstraheres.

3. **Reagenser**

Der skal benyttes kemikalier af analysekvalitet med mindre andet er specificeret. Vandet skal være Milli-Q eller tilsvarende kvalitet

3.1 **Kaliumdihydrogenphosphat, KH_2PO_4**

3.2 **Kaliumdihydrogenphosphat, 0,1 mol/L KH_2PO_4**

13,609 gram KH_2PO_4 (3.2) afvejes, opløses i 1000 mL vand. Opløsningen fremstilles frisk hver dag.

3.3 **Koncentreret salpetersyre, suprapur eller tilsvarende kvalitet**

3.4 **Kaliumhydroxid, 3 M**

168 g KOH afvejes og opløses i 1000 mL Milli-Q vand

4. **Udstyr**

Der skal anvendes almindeligt laboratorieudstyr samt

4.1 **Rysteapparat**

4.2 **Centrifuge og tilhørende centrifugeglas**

4.3 **Filtreringsudstyr, metalfrit**

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium	Metode: Side 2 af 3
Udvaskeligt chrom i jord. Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold	Første udkast, 18. marts 1999 Udfærdiget af: Lis Rasmussen og Annette Behrens

4.4 0,45 µm membranfilter

4.4 Udstyr til bestemmelse af chrom

5. Prøvetagning

Jordprøver udtages i glas- eller plastflasker og opbevares på køl indtil analyse. Ekstraktionen af chrom fra jorden skal udføres indenfor en uge efter prøvetagningen.

6. Fremgangsmåde

6.1 Prøvemængde

En repræsentativ og homogen delprøve af jorden udtages, idet sten, grene, byggematerialer og andre fremmedlegemer undgås. Denne delprøve benyttes til den videre analyse.

Der overføres 10,00 g afvejet tør prøve eller tilsvarende mængde våd prøve til en 500 ml polyethylenflaske og tilsættes 200,0 ml ekstraktionsopløsning (3.2). Jorden oprystes forsigtigt op i væsken og pH justeres til 11,4 med kaliumhydroxid (3.4).

6.2 Ekstraktion

Alle flasker med jordprøver og ekstraktionsmiddel anbringes i rysteapparatet (4.1), og ryster i 17 timer. Rysteapparatets indstilles således, at jorden tydeligt oprystes i væskefasen.

6.3 Separation

Efter ekstraktionstidens udløb udtages en delmængde af suspension, denne centrifugeres. Centrifugeringstid og centrifugeringshastighed er afhængig af den brugte centrifuge og vælges således, at supernatanten er klar efter centrifugering. Som udgangspunkt kan der anvendes 4.000 r.p.m. i 15 minutter.

Den klare supernatant filtreres gennem 0,45 µm membranfilter og opsamles direkte i en polyethylen prøveopbevaringsflaske, og konserveres med salpetersyre (3.4) til pH < 2.

6.4 Analyse

Det syrekonserverede ekstrakt analyseres for indhold af chrom. Målemetoden skal have en analysedetektningsgrænse på 100 µg/L eller bedre.

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium	Metode: Side 3 af 3
Udvaskeligt chrom i jord. Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold	Første udkast, 18. marts 1999 Udfærdiget af: Lis Rasmussen og Annette Behrens

7. Resultater

7.1 Beregning af resultater

Resultatet beregnes på følgende måde:

$$X = \frac{a \cdot b \cdot c}{d \cdot 1000}$$

hvor

X= jordprøvens ekstraherbare chromindhold i mg/kg TS

a= den målte chromkoncentration i µg/L i ekstraktet

b= den anvendte fortyndingsfaktor ved måling af chrom i ekstraktet

c= det samlede ekstraktionsvolumen i mL

d= den afvejede mængde jord i g

Analyseresultatet angives i mg/kg tørstof med to betydende cifre, når den anvendte målemetode tillader dette. Analyseresultater mindre end analysedetekteringsgrænsen angives som < denne værdi omregnet til mg/kg TS.

7.2 Præcision

Præcisionen for metoden, opnået henholdsvis indenfor og mellem laboratorier, vil blive fastlagt ved en metodeundersøgelse.

8. Prøvningsrapport

Prøvningsrapporten skal indeholde følgende oplysninger:

- henvisning til denne metodebeskrivelse;
- nøjagtig identifikation af prøven;
- specifikationer om laboratorieprøvens opbevaring før analyse;
- angivelse af laboratoriets totale variation for metoden
- resultaterne og den anvendte enhed;
- enhver afvigelse fra proceduren, som er specificeret i denne metodebeskrivelse, og enhver anden omstændighed, der kan have indflydelse på resultatet.

Metoder til bestemmelse af chrom i ekstrakter. Ekstraktion af jord for udvaskeligt chrom er foretaget ifølge metodeforslag udsendt af Referencelaboratoriet.

Metodenummer	Analysemetoder
1	Atomabsorptionsspektrometri med grafitovnsteknik (ETAAS) og standardadditionskalibrering
2	ETAAS og ekstern kalibreringskurve
3	Induktiv coupled plasma atomemissionsspektrometri (ICP-AES) og standardadditionskalibrering
4	ICP-AES og ekstern kalibreringskurve
5	Autoklavedestruktion med 7 M salpetersyre (DS 259) og efterfølgende måling med ICP-AES og ekstern kalibreringskurve
6	Atomabsorptionsspektrometri med flamme teknik (FAAS) ved anvendelse af N ₂ O/acetylen flamme og ekstern kalibreringskurve
7	FAAS ved anvendelse af luft/acetylen flamme og ekstern kalibreringskurve

LABORATORIUM NUMMER	BEMÆRKNING		
2	Laboratoriet var udgået for membranfilter og i stedet anvendtes filterpapir "Munktel OOR". Indholdet af Cr(VI) blev målt i 50 gange fortyndede ekstrakter. Det samlede ekstraktionsvolumen var 206 mL.		
3	De filtrerede ekstrakter udfældede efter henstand i 3 dage i køleskab (5°C), og videre prøvebehandling var nødvendig. En enkelt kørsel direkte på ekstrakt (forbrug 1,5 mL) gav problemer med udfældning i forstøver. Efter autoklavedestruktion med salpetersyre blev der fundet signifikant højere resultater, se også nedenstående tabel, hvor de anførte resultater er i mg/L i de målte fortyndede ekstrakter.		
	Prøve nr.	Før	Efter
	J1+S2 1-3	1,53	2,08
	J1+S2 1-27	1,50	1,97
	J1+S2 1-42	1,53	2,04
	J1+S2 1-68	1,53	2,07
	J2 2-2	0,18	0,32
	J2 2-21	0,17	0,33
	S2 2-53	0,16	0,31
	J2 2-77	0,16	0,27
	J4+S1 4-2	0,76	1,05
	J4+S1 4-21	0,75	0,98
	J4+S1 4-43	0,75	1,04
	J4+S1 4-56	0,77	1,08
	E1	0,11	0,16
	E2	0,13	0,18
5	Laboratoriets kommentarer til metoden: 3.4 Har benyttet NaOH i stedet for KOH. 6.2 Har benyttet tumbler i stedet for rysteapparat 6.4 Har benyttet DS 284 med N ₂ O/acetylen-flamme 7.1 Har benyttet samlet ekstraktionsvolumen på 210 mL, som svarer til total tilsat volumen		
7	Ekstraktionsmidlet blev filtreret og anvendt som prøveblind. Prøver og prøveblind blev målt i stor fortynding (51x-441x). Genfindingsforsøg gav 90-107%.		
8A og 8B	Ekstraktionen var uden problemer, kun gav det problemer med udfældning efter tilsætning af salpetersyre ved konservering. Samme ekstraktion er anvendt til måling med 2 måleteknikker.		
10A og 10B	Prøven J1, flaske nr. 7, kan være forurennet, da glasset gik i stykker under centrifugering. Ekstrakter: Der er <u>ikke</u> korrigeret for den fortynding, der er sket ved tilsætning af KOH og HNO ₃ (til konservering). Denne fortynding udgør ca. 5% (10 mL i alt tilsat til 200 mL ekstrakt).		

OPLYST ANALYSEDETEKTIONSGRÆNSE FOR METODEN

LABORATORIUM NR	ANALYSEDETEKTIONSGRÆNSE	
	Jord, mg/kg TS	Ekstrakt, µg/L
1	0,06	
2	0,05	2
3	50	
4		10
5		50
6		10
7		0,5
8A+8B		
9	5 (FAAS) 0,1 (ETAAS)	
10A+10B		5

BILAG 6 STATISTISK DATABEHANDLING

UNIFORM-LEVEL

Præstationsprøvningen for prøve J1S2, J2 og J4S1 er gennemført ved uniform-level, hvor laboratorierne er bedt om at foretage fire fuldstændige bestemmelser på hver prøve.

Da hvert resultat betragtes som en del af en flerdobbelt bestemmelse, er det meget vigtigt, at hver modtaget resultat er resultatet fra en enkeltbestemmelse. Dette fremgår af det informationsmateriale, der udsendt til laboratorierne inden præstationsprøvningen.

Forud for de statistiske beregninger er der foretaget udelukkelse af resultater, som de deltagende laboratorier på baggrund af den første resultattilbage melding har oplyst at være fejlbehæftede, eller hvor resultaterne er angivet som mindre end analysedetekteringsgrænsen. Cochran's test gennemføres for at identificere prøver med usædvanlig stor spredning. Derefter gennemføres Grubbs' test for at identificere prøver med et afvigende gennemsnit sammenlignet med resultaterne fra alle deltagerne. Signifikant afvigende resultater på 99 %-niveau (outliers) ifølge disse tests udelukkes fra den fortsatte statistiske databehandling, mens resultater, som kun afviger på 95 %-niveau (stragglers), bibeholdes. Udelukkelseskriterierne er beskrevet i ISO 5725 /4/, og den statistiske databehandling er foretaget som angivet i ISO 5725 /4/.

SPLIT-LEVEL

Præstationsprøvningen er for prøve E1 og E2 gennemført ved split-level teknik, også kaldet Youden-prøvepar-teknik. Prøverne er udsendt som prøvepar, i hvilke hver prøve har den samme matrix, men kan have en lille forskel (split) i koncentration af analysevariablen. Analysen af de to prøver fra et par kan betragtes som en dobbeltbestemmelse af én prøve, idet split er elimineret inden databehandlingen.

Da hvert resultat betragtes som en del af en dobbeltbestemmelse, er det meget vigtigt, at hvert modtaget resultat er resultatet fra en enkeltbestemmelse. Dette fremgår tydeligt af det informationsmateriale, der er udsendt til laboratorierne inden præstationsprøvningen. Denne metode anvendes for så godt som muligt at eliminere den indflydelse, som det første resultat af en dobbeltbestemmelse ubevidst har på resultatet af den anden bestemmelse.

INDLEDENDE DATABEHANDLING

Resultaterne er først korrigeret for det split, som er tilført ved fremstillingen af prøverne.

De resultater, som de deltagende laboratorier efter kontrol af den første tilbagemelding har oplyst er forkerte, er udelukket manuelt. Cochran's test gennemføres for at identificere par med usædvanlig stor spredning. Derefter gennemføres Grubbs' test for at identificere par med et afvigende gennemsnit sammenlignet med resultaterne fra alle deltagerne. Signifikant afvigende resultater på 99%-niveau (outliers) ifølge disse test udelukkes fra den fortsatte statistiske databehandling, mens resultater, som kun afviger på 95%-niveau (stragglers), bibeholdes.

OVERENSSTEMMELSE MELLEM DATASÆTTENE OG DEN STATISTISKE MODEL

Standardafvigelsen for resultaterne fra alle laboratorierne for hver prøve beregnes. Standardafvigelsen for hver prøve i et par sammenlignes ved anvendelse af en F-test på 95%-niveau. Hvis testen udviser en signifikant forskel mellem de to standardafvigelser, holder forventningen om, at de to bestemmelser inden for et prøvepar kan anses for en dobbeltbestemmelse, når split korrektionen er foretaget, ikke, og beregningerne af den generelle analysekvalitet (repetérbarhed og reproducerbarhed) foretages ikke.

Den gennemsnitlige forskel mellem de to resultater fra hvert prøvepar og fra hver deltager beregnes, og en t-test på 95%-niveau gennemføres for at teste, hvorvidt forskellen afviger signifikant fra den forventede værdi på nul.

I forbindelse med variansanalysen, som gennemføres for at beskrive den generelle analysekvalitet (se senere), gennemføres en test af, hvorvidt de to prøver inden for et par er ens. Testen er en F-test på 95%-niveau af variansen mellem prøven og rest varians. Testen vurderes i forbindelse med testen for gennemsnitlig forskel, der er omtalt tidligere.

Den samlede gennemsnitsværdi for alle resultater fra alle deltagere for hvert prøvepar sammenlignes med den nominelle værdi under anvendelse af en t-test på 95%-niveau.

Hvis nogle af de to tests af split og nominal værdi udviser signifikans, udføres en minutøs gennemgang for at opklare årsagen til forskellen, og det kommenteres i rapporten.

GENEREL KVALITET AF ANALYSER

Den generelle analysekvalitet fremkommer fra variansanalyse af resultaterne fra hvert prøvepar. Fra denne analyse stammer variansen mellem laboratorierne, mellem prøverne og rest varians. Repetérbarhedsstandardafvigelsen (s_r) og reproducerbarhedsstandardafvigelsen (s_R) beregnes på følgende måde:

$$s_r^2 = \text{rest varians}$$

$$s_L^2 = \frac{1}{2} * (\text{laboratorievarians} - \text{rest varians})$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$$

Fra variansen på repeterbarheden og reproducerbarheden kan repeterbarheds- og reproducerbarhedsgrænserne beregnes ved multiplikation af de respektive standardafvigelser med en faktor 2.8:

$$r = 2,8 * s_r$$

$$R = 2,8 * s_R$$

Disse værdier er rapporteret i en tabel sammen med de nominelle værdier, og det samlede gennemsnit for alle deltagende laboratorier.

BILAG 7 FORTEGNELSE OVER SYMBOLER OG FORKORT- TELSER

TABELLER

<	"Mindre end" er ikke medtaget i beregningerne
U, UL, **	Manuelt udelukkede resultater
UC	Cochran outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling
UG	Grubbs outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling

LINIEPLOT OG YOUTDEN-PLOT

<	"Mindre end" er ikke medtaget i beregningerne
U, UL	Manuelt udelukkede resultater, ikke medtaget i plots
•	Nominel værdi

Hvert tal i plottet repræsenterer et laboratoriums resultater for det pågældende prøvepar.

Resultater, som er udelukket ved Cochran's test eller ved Grubbs' test, er i selve plottet markeret med en ring omkring laboratorienummeret og med angivelse af outliertype.

I hvert Youden-plot er der indtegnet linien for ligningen $y = x$.

I hvert liniediagram er der indtegnet linien for gennemsnit

SYMBOLER

***	Testen viser signifikans på 99,9% sandsynlighedsniveau
**	Testen viser signifikans på 99,0% sandsynlighedsniveau
*	Testen viser signifikans på 95,0% sandsynlighedsniveau
μ	Nominel værdi
p	Antal laboratorier
n	Antal resultater medtaget i beregningerne
m	Gennemsnit

d	Den gennemsnitlige differens mellem resultater fra et prøvepar, korrigeret for split
t	Test størrelse ved Student's t-test
p	Et sandsynlighedsniveau for en statistisk test
s	Standardafvigelse
F	Test størrelse for F-test
s_r	Standardafvigelse inden for ét laboratorium
s_r^2	Repeterbarhed
s_L	Standardafvigelse mellem laboratoriene
s_L^2	Laboratorievarians
s_R	Standardafvigelse på reproducerbarheden
s_R^2	Reproducerbarhed $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$
r	Repeterbarhedsgrænse
R	Reproducerbarhedsgrænse
CV_r	Variationskoefficient inden for ét laboratorium
	$\frac{s_r \cdot 100}{\mu}$
CV_R	Total variationskoefficient
	$\frac{s_R \cdot 100}{\mu}$
RS	Resistent standardafvigelse
	$\frac{\text{Interkvartil range}}{1,349}$

BILAG 8**GENEREL ANALYSEKVALITET**

Chrom i jord, mg Cr/kg jord

Vurdering af analysekvalitet

Estimation af varianskomponenter

Varians- komponent	Niveau J1S2	Niveau J2	Niveau J4S1
$s^2(r)$	4.00 ²	1.174 ²	0.98 ²
$s^2(L)$	5.92 ²	1.317 ²	2.98 ²
$s^2(R)$	7.15 ²	1.764 ²	3.14 ²

ISO 5725 Nøgleparametre

ISO 5725 parameter	Niveau J1S2	Niveau J2	Niveau J4S1
Antal lab., p	12	12	12
Antal repl., n	4	4	4
μ	-	6,60	-
m	42,88	6,555	21,84
$s(r)$	4,00	1,174	0,98
$s(R)$	7,15	1,764	3,14
r	11,19	3,287	2,75
R	20,01	4,940	8,79
cv(r)	-	17,8 %	-
cv(R)	-	26,7 %	-

Genfundet chrom i ekstraheret spiket jord, total $\mu\text{g Cr}$
 Vurdering af analysekvalitet

Estimation af varianskomponenter

Varians- kompo- nent	Niveau J1S2	Niveau J4S1
$s^2(r)$	19,1 ²	7,8 ²
$s^2(L)$	55,7 ²	17,6 ²
$s^2(R)$	58,9 ²	19,3 ²

ISO 5725 Nøgleparametre

ISO 5725 pa- rameter	Niveau J1S2	Niveau J4S1
Antal lab., p	12	12
Antal repl., n	4	4
μ	363	150
m	365,5	145,5
s(r)	19,1	7,8
s(R)	58,9	19,3
r	53,6	21,9
R	165,0	54,0
cv(r)	5,3 %	5,2 %
cv(R)	16,2 %	12,9 %

Chrom i ekstrakt, µg Cr/L
 Vurdering af analysekvalitet

Estimation af varianskomponenter

Varianskomponent	Prøvepar E1E2
$s^2(r)$	11,3 ²
$s^2(L)$	31,7 ²
$s^2(R)$	33,7 ²

ISO 5725 Nøgleparametre

ISO 5725 parameter	Prøvepar E1E2
Antal lab., p	12
Antal repl., n	2
μ	163
m	168,7
s(r)	11,3
s(R)	33,7
r	31,7
R	94,3
cv(r)	7,0 %
cv(R)	20,7 %

Metodeafprøvning mellem laboratorier af udvaskeligt chrom i jord

Vejledning

- 1) Prøverne afsendes fra VKI med post **tirsdag den 30. november 1999**. Laboratorier, der **ikke** har modtaget prøver **torsdag den 2. december 1999 kl. 12.00**, bedes kontakte Sven Aaskilde på 45 16 93 56.
- 2) Ekstraktion af jorden skal foregå **tirsdag den 7. december 1999**, således at ekstrakterne separeres **onsdag den 8. december 1999**. Selve chromanalysen kan dernæst finde sted i perioden **8. – 13. december 1999**.
I tidsrummet mellem modtagelse af prøverne og analyseringen skal prøverne opbevares på køl.
- 3) Der udsendes i alt 5 prøver, heraf 3 forskellige jordprøver (J 1, J 2 og J 4) og dertil hørende spikeopløsninger (S1 og S2) samt 2 forskellige ekstrakter (E1 og E2). Information vedrørende prøvenavne, prøvemængde og prøveforbehandling foretaget af VKI fremgår af vedlagte bilag.
- 4) Hver flaske af jordprøven J1 skal spikes med 1000 µl af spikeopløsningen S2. Tilsvarende skal hver flaske af jordprøven J4 spikes med 1000 µl af spikeopløsningen S1. **Vær opmærksom på**, at spikningen af jorden skal foretages på følgende måde: Lige efter tilsætning af spikeopløsning rystes flasken med jord til fuldstændig opblanding. Spikningen skal foretages inden for tidsrummet 20-40 minutter før tilsætning af ekstraktionsmidlet (phosphat bufferen), og straks derefter tilsættes 3 M KOH og ekstraktionen/rystningen startes.
- 5) Ved tilsætning af syre til konservering af ekstrakterne på det enkelte laboratorium, vil der ske en udfældning af blandt andet organisk stof, hvor der samtidig kan ske en delvis medudfældning af chrom. Vær derfor omhyggelig med at få prøverne rystet lige inden måling af chrom.
- 6) Den af VKI udsendte analysemetode "Chromudvaskning fra jord – Udvikling af analysemetode" skal følges. Den anvendte målemetode skal angives i resultatskemaet. Der skal udføres en chromudvaskning ved anvendelse af hver af de udsendte prøveflasker for de tre jordprøver (J1+S2, J2, J4+S1), hvorved der fremkommer 12 ekstrakter. Der skal udføres enkeltbestemmelse for måling af chrom i ekstrakterne samt i prøverne E1 og E2.
- 7) Resultater rapporteres i resultatskemaet med et betydende ciffer mere, end den anvendte analysemetode foreskriver. Endvidere skal prøvebeholdernes numre noteres på resultatskemaet. Resultaterne for jordprøverne skal angives både i mg Cr/kg foreliggende prøve samt i µg Cr i ekstraktet. Til beregning af resultaterne anvendes den angivne mængde jord, som er anført på flaskeetiketten.

- 8) Resultaterne skal være VKI i hænde på nedenstående adresse senest ***tirsdag den 14. december 1999.***

VKI

Att.: Sven Aaskilde (Fax nr.: 45 16 92 92)

Agern Allé 11

2970 Hørsholm

- 9) Foreløbig tilbagemelding af resultaterne sendes **pr. fax** til laboratorierne ***den 16. december 1999.*** Laboratoriet bedes meddele eventuelle kommentarer ***senest den 20. december 1999,*** således at endelig rapport udsendes fra VKI ***den 30. december 1999.***
- 10) Det enkelte laboratoriums resultater vil blive angivet med et kodenummer, der meddeles laboratoriet selv og Miljøstyrelsen, såfremt laboratoriet har givet tilladelse hertil. For yderligere oplysninger kontakt venligst Lis Rasmussen på tlf. 45 16 93 70 eller Anders Favrbø på tlf. 45 16 93 57.

Metodeafprøvning mellem laboratorier af udvaskeligt chrom i jord

Oversigtsskema

Information om prøverne

PRØVE	TYPE	PRØVEMÆNGDE OG KONSERVERING	ANALYSEPARAMETER OG KONCENTRATIONSNIVEAU
J 1 og S2	Jord	4 flasker jord hver indeholdende tørret jord, hvor prøvemængden er angivet på hver flaske etikette	Udvaskeligt chrom
	Opløsning til spike af jorden	1 lille glas indeholdende ca. 5,5 ml spikeopløsning	0 – 100 mg/kg
J 2	Jord	4 flasker jord hver indeholdende tørret jord, hvor prøvemængden er angivet på hver flaske etikette	Udvaskeligt chrom 0 – 100 mg/kg
J 4 og S1	Jord	4 flasker jord hver indeholdende tørret jord, hvor prøvemængden er angivet på hver flaske etikette	Udvaskeligt chrom
	Opløsning til spike af jorden	1 lille glas indeholdende ca. 5,5 ml spikeopløsning	0 – 100 mg/kg
E1	Ekstrakt	Jordekstrakt i plastflaske indeholdende ca. 90 ml. Prøven er ikke syrekonserveret af VKI. Bemærk at der vil ske en udfældning ved tilsætning af syre, hvorfor det er meget vigtigt at ryste prøven grundigt lige inden analyse.	Chrom 50 – 500 µg/L
E2	Ekstrakt	Jordekstrakt i plastflaske indeholdende ca. 90 ml. Prøven er ikke syrekonserveret af VKI. Bemærk at der vil ske en udfældning ved tilsætning af syre, hvorfor det er meget vigtigt at ryste prøven grundigt lige inden analyse.	Chrom 50 – 500 µg/L

Tabel 10.1

Karakterisering af jordprøven J2 med hensyn til chrom. De angivne resultater er gennemsnit af dobbeltbestemmelser.

	Cr efter DS-oplukning mg/kg	Udvaskeligt Cr	
		mg/kg	Udvaskeligt Cr i % af syreoplukkeligt Cr
Anvendt jord til prøve J2 før sigtning til mindre end 0,5 mm	2720	31,5	1,2
Jordprøven J2, dvs. efter finsigtning og prøveneddeling	190	2,81	1,5

Tabel 10.2

Forundersøgelser angående spikning med Cr(VI) til leret jordprøve. Der er anvendt jord efter sigtning men før neddeling. Forsøgene er lavet som dobbeltforsøg. Prøver er efter spikning opbevaret ved stuetemperatur. Der er opnået følgende resultater.

Prøve	Spiket med Cr(VI)	Spikningstidspunkt i forhold til start af ud- vaskningen	Målt koncentration mg/kg Cr		Genfinding %
Lerjord	-	-	0,13	0,11	-
Lerjord	+ 20 mg/kg Cr(VI)	1 time før	4,83	4,65	23
Lerjord	+ 100 mg/kg Cr(VI)	1 time før	11,0	11,0	11
Lerjord	+ 200 mg/kg Cr(VI)	1 time før	34,6	40,7	19
Lerjord	+ 100 mg/kg Cr(VI)	1 dag før	4,86	4,98	5
Lerjord			4,75	4,51	

Tabel 10.3

Forundersøgelse angående spikning med Cr(VI) samt tilsætning af oxidationsmiddel, KMnO_4 som stabiliseringsmiddel. Der er anvendt jord efter sigtning og prøveneddeling.

Prøve	Spiket med Cr(VI)	Tilsætning af KMnO_4	Spikningstidspunkt i forhold til start af udvaskningen	Målt koncentration mg/kg Cr		Genfindings%
Lerjord	-	0,50 ml 5,0 g/l	2 dage før	0,15	0,21	-
Lerjord	-	0,50 ml 5,0 g/l	1 time før	0,20	0,21	-
Lerjord	+ 20 mg/kg Cr(VI)	0,50 ml 5,0 g/l	2 dage før	3,17	3,39	16
Lerjord	+ 20 mg/kg Cr(VI)	0,50 ml 5,0 g/l	1 dag før	4,25	4,26	20
Lerjord	+ 20 mg/kg Cr(VI)	0,50 ml 5,0 g/l	1 time før	11,0	10,7	53
Lerjord	-	0,50 ml 50,0 g/l	2 dage før	0,26	0,25	-
Lerjord	-	0,50 ml 50,0 g/l	1 time før	0,25	0,28	-
Lerjord	+ 20 mg/kg Cr(VI)	0,50 ml 50,0 g/l	2 dage før	2,47	2,03	10
Lerjord	+ 20 mg/kg Cr(VI)	0,50 ml 50,0 g/l	1 dag før	2,99	3,03	14
Lerjord	+ 20 mg/kg Cr(VI)	0,50 ml 50,0 g/l	1 time før	9,98	10,1	49

Tabel 10.4

Forundersøgelse angående spikning med Cr(VI). Der er anvendt jordprøven J2 efter sigtning og prøveneddeling. Forsøgene er udført som dobbeltforsøg.

Prøve	Spiket med Cr(VI)	Spikningstidspunkt i forhold til start af udvaskningen	Målt koncentration mg/kg Cr		Genfindings %
J2	-	1 time før	3,34	3,07	-
J2	+ 20 mg/kg Cr(VI)	2 dage før	7,48	7,58	22
J2	+ 20 mg/kg Cr(VI)	1 dag før	10,2	10,0	35
J2	+ 20 mg/kg Cr(VI)	1 time før	16,5	15,6	64

Tabel 10.5

Forundersøgelse af spikning af jorden J2 ved spikning på to koncentrationsniveauer. Spikningstidspunktet er i forhold til tilsætningen af ekstraktionsmidlet (0,1 M KH_2PO_4), hvorefter der er manuelt rystet og tilsat 3 M KOH til alle prøver til pH 11,4. Selve rystningen på rystebord er startet 1 time efter tilsætning af ekstraktionsmidlet. Alle forsøg er udført som enkeltforsøg.

Prøve	Spiket med Cr(VI)	Spikningstidspunkt i forhold til start af udvaskningen	Målt koncentration, mg/kg Cr	Genfinding %
J2	-	-	2,61	-
J2	+ 20 mg/kg Cr(VI)	60 min. før	15,5	65
J2	+ 20 mg/kg Cr(VI)	45 min. før	15,6	65
J2	+ 20 mg/kg Cr(VI)	27 min. før	17,0	72
J2	+ 50 mg/kg Cr(VI)	60 min. før	38,0	71
J2	+ 50 mg/kg Cr(VI)	45 min. før	39,9	75
J2	+ 50 mg/kg Cr(VI)	27 min. før	37,5	70

Tabel 10.6

Undersøgelse af spikningstidspunktet i forhold til tilsætningen af ekstraktionsmidlet (0,1 M KH_2PO_4). Der er manuelt rystet og tilsat 3 M KOH til alle prøver til pH 11,4. Selve rystningen på rystebord er startet 5 min. efter tilsætning af ekstraktionsmidlet. Alle forsøg er udført som dobbeltforsøg. Som spike er der tilsat henholdsvis 201 μg Cr(VI) og 502,5 μg Cr(VI) svarende til spike af jorden på henholdsvis 20 ppm og 50 ppm ved tilsætning til 10,0 gram jord. Der er anvendt samme jord som til metodeafprøvningen mellem laboratorier. Genfinding er beregnet i forhold til tilsat mængde i μg Cr(VI).

Prøve	Spiket med Cr(VI)	Spikningstidspunkt i forhold til start af udvaskningen	Målt koncentration i jorden mg/kg Cr		Genfundet μg Cr (målt Cr i ekstrakt efter korrektion for jordens eget indhold)		Genfinding %
J2	-	-	2,69		-		-
J2	+ 201 μg	65 min. før	12,4	14,6	102	106	52
J2	+ 201 μg	51 min. før	13,3	12,3	110	94,3	51
J2	+ 201 μg	37 min. før	13,3	15,7	112	123	58
J2	+ 201 μg	23 min. før	13,2	14,5	109	111	55
J2	+ 502,5 μg	70 min. før	35,2	35,8	310	329	64
J2	+ 502,5 μg	56 min. før	35,9	40,9	328	348	67
J2	+ 502,5 μg	42 min. før	35,1	40,3	331	340	67
J2	+ 502,5 μg	28 min. før	36,4	40,9	338	343	68

Bilag 11.1**Test for homogenitet****Homogenitetstest prøve J1S2, parameter genfundet chrom fra ekstraheret spiket jord**

Dato	Flaske	Chrom, µg genfundet
25-nov-99	1-2	314
	1-6	347
	1-9	337
	1-14	338
	1-17	344
	1-25	297
	1-47	294
	1-54	292
	1-60	285
	1-70	287
	1-75	289
	1-78	291
Middelværdi		310
Standardafvigelse mellem flasker (s_x)		24,8
Standardafvigelse mellem laboratorier (s_L) i metode interlaboratorieundersøgelsen		55,7
Homogenitetstest		
F-test, teststørrelse $(24,8/(55,7*0,3))^2$		2,20
F-kritisk, tabelværdi (95% niveau)		2,82

Konklusion

Homogenitet: Prøven er homogen (F-test, 95 % niveau). Ved test er anvendt 0,3 x sL, da VKI's repeterbarhedsstandardafvigelse > 0,3 x sL # ved dette forsøg.

#) "Proficiency Testing in Analytical Chemistry", Richard E. Lawn, Michael Thompson & Ronald F Walker, 1997.

Homogenitetstest prøve J2, parameter chrom i jord

Dato	Flaske	Chrom, mg/kg
23-nov-99	2-3	2,83
	2-6	2,69
	2-24	2,81
	2-26	2,52
	2-33	2,55
	2-35	2,72
	2-40	2,58
	2-48	2,73
	2-52	3,04
	2-62	2,54
	2-66	2,68
	2-72	2,58
Middelværdi		2,69
Standardafvigelse mellem flasker (s_x)		0,15
Standardafvigelse mellem laboratorier (s_L) i præstationsprøvningen		1,317
Homogenitetstest		
F-test, teststørrelse $(0,15/0,25)^2$		0,36
F-kritisk, tabelværdi (95% niveau)		2,82

Konklusion

Homogenitet: Prøven er homogen (F-test, 95 % niveau). Ved test er anvendt VKI's repe-
terbarhedsstandardafvigelse, da denne er $< 0,3 \times s_L$ # ved dette forsøg.

#) "Proficiency Testing in Analytical Chemistry", Richard E. Lawn, Michael Thompson & Ronald F
Walker, 1997.

Homogenitetstest prøve J4S1, parameter genfundet chrom fra ekstraheret spiket jord

Dato	Flaske	Chrom, µg genfundet
25-nov-99	4-3	136
	4-12	139
	4-17	141
	4-26	136
	4-30	147
	4-42	131
	4-47	131
	4-54	123
	4-57	125
	4-69	133
	4-74	135
	4-76	131
Middelværdi		134
Standardafvigelse mellem flasker (s_x)		6,62
Standardafvigelse mellem laboratorier (s_L) i metode interlaboratorieundersøgelsen		17,6
Homogenitetstest		
F-test, teststørrelse $(6,62/(17,6*0,3))^2$		1,57
F-kritisk, tabelværdi (95% niveau)		2,82

Konklusion

Homogenitet: Prøven er homogen (F-test, 95 % niveau). Ved test er anvendt $0,3 \times s_L$, da VKI's repeterbarhedsstandardafvigelse $> 0,3 \times s_L$ # ved dette forsøg.

#) "Proficiency Testing in Analytical Chemistry", Richard E. Lawn, Michael Thompson & Ronald F Walker, 1997.

Homogenitetstest prøve E2, parameter chrom i ekstrakt

Dato	Flaske	Chrom, µg/L		X-bar	R
25-nov-99	E2-2	151	151	151	0
	E2-7	156	141	149	15
	E2-10	141	149	145	8
	E2-13	156	148	152	8
	E2-15	156	157	157	1
	E2-18	153	151	152	2
	E2-19	148	146	147	2
	E2-21	145	150	148	5
	E2-24	152	150	151	2
	E2-29	147	150	149	3
	E2-32	141	160	151	19
	E2-34	162	150	156	12
Middelværdi				150	6,42
Standardafvigelse inden for flasken (s_w)				5,69	
Standardafvigelse mellem flasker (s_x)				3,45	
Standardafvigelse mellem laboratorier (s_L) i præstationsprøvningen				31,7	
Homogenitetstest					
F-test, teststørrelse $(3,45/5,69)^2$				0,37	
F-kritisk, tabelværdi (95% niveau)				2,82	

Konklusion

Homogenitet: Prøven er homogen (F-test, 95 % niveau). Ved test er anvendt VKI's repe-
terbarhedsstandardafvigelse, da denne er $< 0,3 \times s_L$ # ved dette forsøg.

#) "Proficiency Testing in Analytical Chemistry", Richard E. Lawn, Michael Thompson & Ronald F Walker, 1997.

Bilag 11.2**Test for stabilitet****Stabilitetstest prøve J1S2 Genfundet chrom fra ekstraheret spiket jord**

Dato	Prøve	Chrom, µg/L	X-bar perio- de	Varians- periode
25/11 1999	J1-6	347	318	1011
	J1-17	344		
	J1-54	292		
	J1-75	289		
8/12 1999	J1-29	327	320	182
	J1-30	309		
	J1-45	309		
	J1-59	336		
15/12 1999	J1-24	361	345	150
	J1-38	332		
	J1-55	340		
	J1-76	346		
Middelværdi		328		
Standardafvigelse mellem dage		14,8		
Antal frihedsgrader		2		
Standardafvigelse inden for dagen, poolet (mellem flasker)		21,2		
Antal frihedsgrader		9		
Standardafvigelse mellem laboratorier (s_L) i præstationsprøvningen		55,7		
Stabilitet				
F-test, testværdi $(14,8^2 / (55,7 * 0,3)^2)$		0,79		
F-kritisk værdi, tabelværdi (95% niveau)		3,98		

Konklusion:

Stabilitet: Prøven er stabil (F-test, 95% niveau). Ved test er anvendt $0,3 * s_L$, da VKI's repeterbarhedsstandardafvigelse er $> 0,3 \times s_L$ # ved dette forsøg.

#) "Proficiency Testing in Analytical Chemistry", Richard E. Lawn, Michael Thompson & Ronald F. Walker, 1997.

Stabilitetstest prøve J2**Chrom i jord**

Dato	Prøve	Chrom, mg/kg	X-bar periode	Varians periode
23/11 1999	J2-6	2,69	2,66	0,006
	J2-38	2,55		
	J2-48	2,73		
	J2-66	2,68		
8/12 1999	J2-17	2,62	2,65	0,010
	J2-37	2,52		
	J2-50	2,75		
	J2-59	2,70		
15/12 1999	J2-14	3,23	3,24	0,047
	J2-23	3,23		
	J2-38	2,98		
	J2-56	3,51		
Middelværdi		2,85		
Standardafvigelse mellem dage		0,336		
Antal frihedsgrader		2		
Standardafvigelse inden for dagen, poolet (mellem flasker)		0,145		
Antal frihedsgrader		9		
Standardafvigelse mellem laboratorier (s_L) i præstationsprøvningen		1,32		
Stabilitet				
F-test, testværdi ($0,336^2/0,25^2$)		1,81		
F-kritisk værdi, tabelværdi (95% niveau)		3,98		

Konklusion:

Stabilitet: Prøven er stabil (F-test, 95% niveau). Ved test er anvendt VKI's repeterbarhedsstandardafvigelse, da denne er $< 0,3 \times s_L$ # ved dette forsøg.

#) "Proficiency Testing in Analytical Chemistry", Richard E. Lawn, Michael Thompson & Ronald F. Walker, 1997.

Stabilitetstest prøve J4S1 Genfundet chrom fra ekstraheret spiket jord

Dato	Prøve	Chrom, µg/L	X-bar periode	Varians periode
25/11 1999	J4-12	139	136	100,0
	J4-30	147		
	J4-54	123		
	J4-74	135		
8/12 1999	J4-13	150	147	18,0
	J4-29	141		
	J4-38	147		
	J4-55	150		
15/12 1999	J4-4	135	138	34,3
	J4-20	141		
	J4-40	132		
	J4-63	145		
Middelværdi		140		
Standardafvigelse mellem dage		5,81		
Antal frihedsgrader		2		
Standardafvigelse inden for dagen, poolet (mellem flasker)		7,12		
Antal frihedsgrader		9		
Standardafvigelse mellem laboratorier (s_L) i præstationsprøvningen		17,6		
Stabilitet				
F-test, testværdi $(5,81^2 / (17,6 * 0,3)^2)$		1,21		
F-kritisk værdi, tabelværdi (95% niveau)		3,98		

Konklusion:

Stabilitet: Prøven er stabil (F-test, 95% niveau). Ved test er anvendt $0,3 * s_L$, da VKI's repeterbarhedsstandardafvigelse er $> 0,3 \times s_L$ # ved dette forsøg.

#) "Proficiency Testing in Analytical Chemistry", Richard E. Lawn, Michael Thompson & Ronald F. Walker, 1997.

Stabilitetstest prøve E1 Chrom i ekstrakt

Dato	Prøve	Chrom, µg/L		Middelværdi flaske	Varians inden for flaske	X-bar periode	Varians periode
25/11 1999	E1-16	122	127	125	12,5	126	6,13
	E1-21	127	129	128	2,0		
8/12 1999	E1-3	132	140	136	32,0	139	6,42
	E1-14	140	143	142	4,5		
	E1-17	142	135	139	24,5		
	E1-23	140	142	141	2,0		
15/12 1999	E1-6	130	133	132	4,5	132	14,06
	E1-11	130	125	128	12,5		
	E1-24	134	138	136	8,0		
	E1-30	136	133	135	4,5		
Middelværdi				134	10,7		
Standardafvigelse mellem dage				6,50			
Antal frihedsgrader				2			
Standardafvigelse inden for dagen, poolet (mellem flasker)				2,98			
Antal frihedsgrader				7			
Standardafvigelse inden for flasken				3,27			
Antal frihedsgrader				10			
Standardafvigelse mellem laboratorier (sL) i metode interlaboratorieundersøgelsen				31,7			
Stabilitet							
F-test, testværdi $(6,50/3,27)^2$				3,95			
F-kritisk værdi, tabelværdi (95% niveau)				4,10			

Konklusion:

Stabilitet: Prøven er stabil (F-test, 95% niveau). Ved test er anvendt VKI's repeterbarhedsstandardafvigelse, da denne er $< 0,3 \times sL$ # ved dette forsøg.

#) "Proficiency Testing in Analytical Chemistry", Richard E. Lawn, Michael Thompson & Ronald F. Walker, 1997.

Stabilitetstest prøve E2 Chrom i ekstrakt

Dato	Prøve	Chrom, µg/L		Middelværdi flaske	Varians inden for flaske	X-bar periode	Varians periode
25/11 1999	E2-7	156	141	149	112,5		
	E2-15	156	157	157	0,5		
	E2-21	145	150	148	12,5		
	E2-32	141	160	151	180,5	151	16,25
8/12 1999	E2-11	163	156	160	24,5		
	E2-21	156	162	159	18,0		
	E2-23	159	163	161	8,0		
	E2-35	152	155	154	4,5	158	10,75
15/12 1999	E2-1	157	154	156	4,5		
	E2-4	159	162	161	4,5		
	E2-30	154	158	156	8,0		
	E2-38	165	155	160	50,0	158	6,83
Middelværdi				156	35,7		
Standardafvigelse mellem dage				4,26			
Antal frihedsgrader				2			
Standardafvigelse inden for dagen, poolet (mellem flasker)				3,36			
Antal frihedsgrader				9			
Standard afvigelse inden for flasken				5,97			
Antal frihedsgrader				12			
Standardafvigelse mellem laboratorier (s_L) i metode interlaboratorieundersøgelsen				31,7			
Stabilitet							
F-test, testværdi $(4,26/5,97)^2$				0,51			
F-kritisk værdi, tabelværdi (95% niveau)				3,89			

Konklusion:

Stabilitet: Prøven er stabil (F-test, 95% niveau). Ved test er anvendt VKI's repeterbarhedsstandardafvigelse, da denne er $< 0,3 \times s_L$ # ved dette forsøg.

#) "Proficiency Testing in Analytical Chemistry", Richard E. Lawn, Michael Thompson & Ronald F. Walker, 1997.

Bilag 11.3 Flaskeblind

Blindflasker medtaget til ekstraktion med samme bufferopløsninger som anvendt til jordprøver

Dato	Flaske	Chrom målt i fortyndet opløsning, µg/L		Cr i buffer µg/L
8/12 1999	33	0,07	0,07	2,6
	71	0,05		2,0
	72	0,06	0,03	1,8
	73	0,01	0,04	1,0
Middelværdi			0,05	1,8