

**By- og Landskabsstyrelsens  
Referencelaboratorium**

**Analysekvalitet for metaller i spildevand og  
perkolat**

**Analysetekniske vanskeligheder og forslag til forbedring**

# Analysekvalitet for metaller i spildevand og perkolat

Strandesplanaden 110  
DK-2665 Vallensbæk Strand

## Analysetekniske vanskeligheder og forslag til forbedring

Tlf: 70 22 42 30  
Fax: 70 22 42 55  
E-mail: eurofins@eurofins.dk  
Web: www.eurofins.dk

|                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| Klient                    | Klientens repræsentant |
| By- og Landskabsstyrelsen | Lis Morthorst Munk     |

|                                                  |             |
|--------------------------------------------------|-------------|
| Projekt                                          | Projekt nr. |
| By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium | 20401-18    |

|                           |                 |
|---------------------------|-----------------|
| Forfattere                | Dato            |
| Anders Kjærulff Svaneborg | 7. februar 2008 |
|                           | Godkendt af     |
|                           | Ulla Lund       |

|          |                    |        |              |          |          |
|----------|--------------------|--------|--------------|----------|----------|
|          |                    |        |              |          |          |
|          | Rapport            | ASV    | UOL          | UOL      | 07022008 |
|          | Udkast til rapport | ASV    | UOL          | UOL      | 04022008 |
| Revision | Beskrivelse        | Udført | Kontrolleret | Godkendt | Dato     |

|                                                                                                                  |                                                                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nøgleord                                                                                                         | Klassifikation                                                                                                            |
| Quality of analyses, trace elements, treated sewage, industrial waste water, leachate, accuracy, bias, precision | <input checked="" type="checkbox"/> Åben<br><input type="checkbox"/> Intern<br><input type="checkbox"/> Tilhører klienten |

|                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| Distribution                          | Antal kopier |
| By- og Landskabsstyrelsen             | fil          |
| Referencelaboratoriets Styringsgruppe | fil          |
| Eurofins                              | 2            |
| Lis Morthorst Munk                    |              |
| Ulla Lund,<br>Anders Svaneborg        |              |

## INDHOLDSFORTEGNELSE

|       |                                                                                  |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | INDLEDNING .....                                                                 | 1  |
| 2     | METODEVURDERING VED DATA FRA PRÆSTATIONSPRØVNINGER .....                         | 2  |
| 2.1   | Generel analysekvalitet .....                                                    | 2  |
| 2.2   | Faktorer, som kan påvirke analysekvaliteten.....                                 | 7  |
| 2.2.1 | Forbehandling .....                                                              | 8  |
| 2.2.2 | Måling .....                                                                     | 9  |
| 3     | FREMGANGSMÅDE .....                                                              | 11 |
| 4     | DATABEHANDLING .....                                                             | 12 |
| 5     | VURDERING AF RESULTATER .....                                                    | 13 |
| 5.1   | Kvantifikationsgrænser .....                                                     | 13 |
| 5.1.1 | Koncentrationsniveauer og kvantifikationsgrænser .....                           | 13 |
| 5.1.2 | Vurdering af koncentrationsniveauer i forhold til kvantifikationsgrænser.....    | 14 |
| 5.1.3 | Samstilling af kvantifikationsgrænser og $s_{T \max}$ krav.....                  | 14 |
| 5.1.4 | Vurdering af kvantifikationsgrænser i forhold til $ST_{\max}$ krav.....          | 15 |
| 5.2   | Interferenser .....                                                              | 15 |
| 5.2.1 | Interferenser, teori .....                                                       | 15 |
| 5.2.2 | Vurdering af matrixinterferens ved ICP-OES .....                                 | 15 |
| 5.2.3 | Vurdering af matrixinterferens ved ICP-MS .....                                  | 16 |
| 5.2.4 | Vurdering af spektrale interferenser ved ICP-OES .....                           | 16 |
| 5.2.5 | Vurdering af spektrale interferenser ved ICP-MS .....                            | 19 |
| 5.3   | Vurdering af dag til dag variation .....                                         | 19 |
| 5.4   | Sammenligning af resultater for ICP-MS og ICP-OES.....                           | 20 |
| 5.5   | Sammenligning med resultater fra præstationsprøvninger og for AAS grafitovn..... | 20 |
| 6     | KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER .....                                               | 22 |
| 6.1   | Metodevurdering ved data fra præstationsprøvninger .....                         | 22 |
| 6.2   | Koncentrationsniveauer i forhold til kvantifikationsgrænser .....                | 22 |
| 6.3   | Kvantifikationsgrænser og $s_{T \max}$ krav .....                                | 23 |
| 6.4   | Interferenser .....                                                              | 23 |
| 6.5   | Vurdering af dag til dag variation .....                                         | 23 |
| 6.6   | Sammenligning af resultater for ICP-MS, ICP-OES og AAS grafitovn.....            | 23 |
| 6.7   | Forslag og anbefalinger til forbedring af analysekvaliteten.....                 | 23 |
| 7     | Referencer .....                                                                 | 25 |

## BILAG

|   |                                                                            |     |
|---|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| A | Resultater .....                                                           | A-1 |
| B | ICP-OES, valg af bølgelængde, kvantifikationsgrænse og interferenser ..... | B-1 |
| C | ICP-MS, valg af isotoper og kvantifikationsgrænse .....                    | C-1 |

## **1 INDLEDNING**

Referencelaboratoriet gennemførte i 2006 en metodevurdering for analyse af spor-elementer i spildevand og perkolat baseret på resultater fra tre præstationsprøvnin-ger /1/, /2/ og /3/. Resultaterne af metodevurderingen med de konklusioner, der kunne drages på det foreliggende materiale, blev publiceret i NYT fra REFLAB /4/.

Metodevurderingen viste, at analysekvaliteten med enkelte undtagelser ikke var til-fredsstillende.

Nærværende notat summerer resultaterne fra metodevurderingen og søger dels ved generelle betragtninger og dels ud fra gentagen analyse af prøver fra de to præsta-tionsprøvnin-ger (prøver fra den tredje præstationsprøvnin-ger var ikke længere til råd-ighed) af finde årsager til den utilfredsstillende analysekvalitet. På denne baggrund søges opstillet forslag til hvorledes analysekvaliteten generelt kan forbedres.

## 2 METODEVURDERING VED DATA FRA PRÆSTATIONSPRØVNINGER

Metodevurdering på basis af tre præstationsprøvninger i perioden 2002 – 2006 er publiceret i NYT fra REFLAB. Resultaterne heraf er resumeret nedenfor.

Prøverne i de tre præstationsprøvninger var

2002: spildevand fra galvanoidindustri

2004: industribelastet afløbsvand fra kommunalt renseanlæg

2006: lossepladssperkolat.

### 2.1 Generel analysekvalitet

Den generelle analysekvalitet for de enkelte sporelementer er vist i nedenstående tabeller, både for de tre seneste præstationsprøvninger og tidligere præstationsprøvninger for sporelementer i ubehandlet spildevand, perkolat og syntetiske prøver på sammenligneligt koncentrationsniveau.

|                       | SØLV (µg/L) |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-----------------------|-------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE             | T           | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve       | 0,798       | 15 | 0,911 | 0,203          | 0,174          | 0,267          | 25,4            | 21,8            | 33,5            | 9704 |
| Ubehandlet spildevand | 31,9        | 19 | 28,2  | 1,30           | 11,5           | 11,5           | 4,1             | 36,0            | 36,2            | 9704 |
|                       | 4,83        | 16 | 4,92  | 0,608          | 0,878          | 1,068          | 12,6            | 18,2            | 22,1            | 0202 |
| Renset spildevand     | 6,54        | 12 | 6,69  | 0,369          | 0,596          | 0,700          | 5,6             | 9,1             | 10,7            | 0402 |
| Perkolat              | 7,48        | 10 | 6,62  | 0,603          | 2,16           | 2,25           | 8,1             | 28,9            | 30,0            | 0602 |

|                       | ALUMINIUM (µg/L) |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-----------------------|------------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE             | T                | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve       | 86,4             | 12 | 83,65 | 2,21           | 3,20           | 3,89           | 2,6             | 3,7             | 4,5             | 0010 |
| Ubehandlet spildevand | 1284             | 10 | 1299  | 49,3           | 73,0           | 88,1           | 3,8             | 5,7             | 6,9             | 0602 |

|                       | ARSEN (µg/L) |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |       |
|-----------------------|--------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| PRØVETYPE             | T            | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF   |
| Syntetisk prøve       | 47,1         | 25 | 46,08 | 2,11           | 8,33           | 8,59           | 4,6             | 18,1            | 18,7            | 91SI  |
|                       | 22,22        | 38 | 22,30 | 1,29           | 3,79           | 4,01           | 5,8             | 17,1            | 18,0            | NMR94 |
| Ubehandlet spildevand | -            | 12 | 85,80 | 4,10           | 7,70           | 8,72           | 4,8             | 9,0             | 10,2            | 8634  |
|                       | 75,3         | 17 | 75,0  | 3,21           | 18,2           | 18,5           | 4,3             | 24,2            | 24,6            | 0202  |
| Renset spildevand     | 42,1         | 14 | 42,4  | 3,25           | 8,30           | 8,02           | 7,7             | 19,7            | 21,2            | 0402  |
| Perkolat              | 26,9         | 13 | 27,5  | 4,01           | 10,1           | 10,9           | 14,9            | 37,5            | 40              | 0602  |

|                   | <b>BOR (µg/L)</b> |    |      |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-------------------|-------------------|----|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE         | T                 | N  | m    | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve   | 125               | 13 | 120  | 2,9            | 11,9           | 12,2           | 2,3             | 9,5             | 9,8             | 92SI |
| Renset spildevand | 390               | 10 | 392  | 8,2            | 60,3           | 60,8           | 2,1             | 15,5            | 15,6            | 0402 |
| Perkolat          | 5541              | 8  | 5593 | 310            | 196            | 368            | 5,6             | 3,5             | 6,6             | 0602 |

|                   | <b>BARIUM (µg/L)</b> |    |      |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-------------------|----------------------|----|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE         | T                    | N  | m    | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve   | 18,8                 | 13 | 17,4 | 1,1            | 2,5            | 2,7            | 5,7             | 13              | 14              | 92SI |
|                   | 15,0                 | 13 | 15,0 | 0,57           | 1,34           | 1,45           | 3,8             | 8,9             | 9,7             | 9603 |
|                   | 7,45                 | 11 | 7,24 | 0,226          | 0,623          | 0,663          | 3,0             | 8,4             | 8,9             | 0010 |
| Renset spildevand | 46,9                 | 12 | 46,6 | 0,85           | 3,43           | 3,53           | 1,8             | 7,3             | 7,5             | 0402 |
| Perkolat          | 13,6                 | 9  | 14,7 | 0,81           | 2,77           | 2,89           | 5,9             | 20,4            | 21,3            | 0602 |

|                       | <b>CADMIUM (µg/L)</b> |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |       |
|-----------------------|-----------------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| PRØVETYPE             | T                     | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF   |
| Syntetisk prøve       | 3,15                  | 32 | 3,228 | 0,076          | 0,366          | 0,374          | 2,4             | 11,3            | 11,6            | 91SI  |
|                       | 3,889                 | 61 | 3,952 | 0,143          | 0,410          | 0,437          | 3,7             | 10,5            | 11,2            | NMR94 |
|                       | 0,897                 | 22 | 0,955 | 0,066          | 0,089          | 0,110          | 7,3             | 9,9             | 12,3            | 9704  |
|                       | 0,673                 | 10 | 0,649 | 0,0090         | 0,058          | 0,058          | 1,3             | 8,5             | 8,6             | 0010  |
| Ubehandlet spildevand | -                     | 34 | 71,30 | 4,300          | 11,00          | 11,81          | 6,0             | 15,4            | 16,6            | 8634  |
|                       | 2,22                  | 22 | 2,22  | 0,093          | 0,329          | 0,342          | 4,2             | 14,8            | 15,4            | 9704  |
|                       | 8,2                   | 22 | 8,08  | 0,286          | 0,835          | 0,882          | 3,5             | 10,2            | 10,8            | 0202  |
| Renset spildevand     | 2,06                  | 14 | 2,07  | 0,103          | 0,172          | 0,200          | 5,0             | 8,3             | 9,7             | 0402  |
| Perkolat              | 0,590                 | 22 | 0,642 | 0,075          | 0,348          | 0,356          | 12,6            | 59              | 60              | 9704  |
|                       | 2,07                  | 13 | 2,14  | 0,298          | 0,112          | 0,318          | 14,4            | 5,4             | 15,4            | 0602  |

|                       | <b>CHROM (µg/L)</b> |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |       |
|-----------------------|---------------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| PRØVETYPE             | T                   | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF   |
| Syntetisk prøve       | 126                 | 36 | 135,2 | 5,0            | 13,5           | 14,4           | 3,7             | 10,0            | 10,7            | 91SI  |
|                       | 25,00               | 61 | 25,81 | 1,06           | 2,97           | 3,15           | 4,2             | 11,9            | 12,6            | NMR94 |
|                       | 12,0                | 30 | 13,0  | 1,09           | 1,86           | 2,15           | 9,1             | 15,5            | 18,0            | 9704  |
| Ubehandlet spildevand | -                   | 33 | 115,0 | 5,70           | 19,00          | 19,84          | 5,0             | 16,5            | 17,2            | 8634  |
|                       | 38,4                | 30 | 38,0  | 1,90           | 4,90           | 5,25           | 4,9             | 12,8            | 13,7            | 9704  |
|                       | 126                 | 21 | 129   | 6,3            | 15,8           | 17,1           | 5,0             | 12,5            | 13,6            | 0202  |
| Renset spildevand     | 31,8                | 14 | 31,4  | 1,52           | 2,85           | 3,23           | 4,8             | 9,0             | 10,2            | 0402  |
| Perkolat              | 60,0                | 31 | 61,1  | 3,77           | 14,87          | 15,34          | 6,3             | 24,8            | 25,6            | 9704  |
|                       | 62,0                | 14 | 60,6  | 3,78           | 12,81          | 13,35          | 6,1             | 20,7            | 21,5            | 0602  |

|                       | COBALT (µg/L) |    |      |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-----------------------|---------------|----|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE             | T             | N  | m    | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve       | 69,2          | 21 | 70,7 | 4,40           | 6,30           | 7,68           | 6,2             | 8,9             | 10,9            | 8634 |
| Ubehandlet spildevand | -             | 21 | 81,7 | 4,20           | 7,70           | 8,77           | 5,1             | 9,4             | 10,7            | 8634 |
| Renset spildevand     | 26,4          | 13 | 27,0 | 0,69           | 2,51           | 2,60           | 2,6             | 9,5             | 9,9             | 0402 |
| Perkolat              | 19,9          | 9  | 20,4 | 1,15           | 2,12           | 2,41           | 5,8             | 10,6            | 12,1            | 0602 |

|                       | KOBBER (µg/L) |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |       |
|-----------------------|---------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| PRØVETYPE             | T             | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF   |
| Syntetisk prøve       | 141           | 39 | 137,0 | 3,2            | 16,2           | 16,5           | 2,4             | 11,8            | 12,1            | 91SI  |
|                       | 55,56         | 76 | 55,27 | 1,50           | 4,27           | 4,53           | 2,7             | 7,7             | 8,1             | NMR94 |
| Ubehandlet spildevand | -             | 34 | 140,0 | 4,40           | 16,00          | 16,59          | 3,1             | 11,4            | 11,9            | 8634  |
|                       | 111           | 21 | 114   | 3,5            | 18,2           | 18,5           | 3,1             | 16,4            | 16,6            | 0202  |
| Renset spildevand     | 57,2          | 13 | 58,5  | 1,26           | 5,59           | 5,73           | 2,2             | 9,8             | 10,0            | 0402  |
| Perkolat              | 85,5          | 14 | 83,4  | 6,20           | 23,1           | 23,9           | 7,3             | 27,0            | 28,0            | 0602  |

|                       | KVIKSØLV (µg/L) |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-----------------------|-----------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE             | T               | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve       | -               | 30 | 5,95  | 0,20           | -              | 0,20           | 3,4             | -               | 3,4             | 91SI |
|                       | 19,9            | 22 | 15,4  | 1,70           | 5,41           | 5,67           | 8,5             | 27,1            | 28,4            | 9704 |
|                       | 0,819           | 10 | 0,893 | 0,057          | 0,147          | 0,158          | 7,0             | 17,9            | 19,3            | 0010 |
| Ubehandlet spildevand | -               | 24 | 53,40 | 2,80           | 6,00           | 6,62           | 5,2             | 11,2            | 12,4            | 8634 |
|                       | 3,95            | 22 | 4,14  | 0,289          | 0,491          | 0,569          | 7,3             | 12,4            | 14,4            | 9704 |
|                       | 2,55            | 18 | 2,39  | 0,125          | 0,585          | 0,598          | 4,9             | 22,9            | 23,4            | 0202 |
| Renset spildevand     | 3,98            | 15 | 4,00  | 0,088          | 0,411          | 0,420          | 2,2             | 10,3            | 10,6            | 0402 |
| Perkolat              | 1,58            | 22 | 1,71  | 0,206          | 0,478          | 0,521          | 13,0            | 30,3            | 33,0            | 9704 |
|                       | 12,1            | 13 | 12,2  | 0,60           | 1,48           | 1,59           | 4,9             | 12,2            | 13,2            | 0602 |

|                   | MOLYBDÆN (µg/L) |    |      |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-------------------|-----------------|----|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE         | T               | N  | m    | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve   | 9,09            | 11 | 9,15 | 0,43           | 1,13           | 1,21           | 4,7             | 12              | 13              | 89SI |
| Renset spildevand | 51,7            | 12 | 51,6 | 1,00           | 4,75           | 4,86           | 1,9             | 9,2             | 9,4             | 0402 |
| Perkolat          | 62,0            | 10 | 63,2 | 6,04           | 2,48           | 6,53           | 9,7             | 4,0             | 10,5            | 0602 |

|                       | NIKKEL (µg/L) |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |       |
|-----------------------|---------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| PRØVETYPE             | T             | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF   |
| Syntetisk prøve       | 62,8          | 36 | 61,8  | 2,35           | 5,46           | 5,94           | 3,8             | 8,8             | 10              | 91SI  |
|                       | 36,11         | 61 | 35,93 | 1,07           | 4,17           | 4,30           | 3,0             | 12              | 12              | NMR94 |
|                       | 9,97          | 26 | 10,8  | 0,68           | 2,51           | 2,60           | 6,8             | 25,2            | 26,1            | 9704  |
|                       | 8,91          | 13 | 8,89  | 0,227          | 0,244          | 0,333          | 2,5             | 2,7             | 3,7             | 0010  |
| Ubehandlet spildevand | -             | 35 | 464,0 | 21,0           | 39,0           | 44,3           | 4,5             | 8,4             | 9,5             | 8634  |
|                       | 16,2          | 32 | 16,8  | 1,23           | 3,24           | 3,47           | 7,6             | 20,0            | 21,5            | 9704  |
|                       | 94,9          | 20 | 90,1  | 4,19           | 14,6           | 15,2           | 4,4             | 15,4            | 16,0            | 0202  |
| Renset spildevand     | 10,7          | 13 | 11,0  | 0,58           | 1,50           | 1,61           | 5,4             | 14,0            | 15,0            | 0402  |
| Perkolat              | 118,3         | 27 | 118,5 | 4,6            | 16,5           | 17,1           | 3,9             | 14,0            | 14,5            | 9704  |
|                       | 22,8          | 12 | 22,9  | 2,74           | 0              | 2,74           | 12,0            | 0               | 12,0            | 0602  |

|                       | BLY (µg/L) |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |       |
|-----------------------|------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| PRØVETYPE             | T          | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF   |
| Syntetisk prøve       | 157        | 35 | 164,7 | 6,2            | 21,3           | 22,2           | 3,8             | 13,0            | 13,5            | 91SI  |
|                       | 27,78      | 59 | 28,31 | 1,08           | 3,54           | 3,70           | 3,9             | 12,7            | 13,3            | NMR94 |
|                       | 79,9       | 21 | 79,6  | 4,19           | 9,27           | 10,2           | 5,2             | 11,6            | 12,7            | 9704  |
| Ubehandlet spildevand | -          | 34 | 270,0 | 11,0           | 50,0           | 51,2           | 4,1             | 18,5            | 19,0            | 8634  |
|                       | 23,7       | 23 | 23,6  | 2,06           | 3,70           | 4,24           | 8,7             | 15,6            | 17,9            | 9704  |
|                       | 79,7       | 23 | 82,6  | 3,70           | 20,4           | 20,7           | 4,6             | 25,6            | 26,0            | 0202  |
| Renset spildevand     | 33,7       | 14 | 33,9  | 1,00           | 7,70           | 7,77           | 3,0             | 22,8            | 23,0            | 0402  |
| Perkolat              | 48,9       | 22 | 52,2  | 4,82           | 8,62           | 9,87           | 9,9             | 17,6            | 20,2            | 9704  |
|                       | 19,6       | 11 | 19,3  | 1,22           | 5,85           | 5,97           | 6,3             | 29,8            | 30,5            | 0602  |

|                   | ANTIMON (µg/L) |   |      |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-------------------|----------------|---|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE         | T              | N | m    | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve   | 4,52           | 9 | 4,05 | 0,247          | 1,36           | 1,38           | 5,5             | 30,1            | 30,6            | 9603 |
|                   | 2,50           | 6 | 2,40 | 0,045          | 0,037          | 0,058          | 1,8             | 1,5             | 2,3             | 0010 |
| Renset spildevand | 81,6           | 9 | 82,9 | 3,39           | 15,3           | 15,6           | 4,2             | 18,8            | 19,2            | 0402 |
| Perkolat          | 1,79           | 7 | 1,83 | 0,191          | 0,216          | 0,288          | 10,7            | 12,1            | 16,1            | 0602 |

|                   | SELEN (µg/L) |    |      |                |                |                |                 |                 |                 |       |
|-------------------|--------------|----|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| PRØVETYPE         | T            | N  | m    | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF   |
| Syntetisk prøve   | 9,72         | 25 | 9,52 | 0,766          | 1,65           | 1,82           | 7,9             | 17,0            | 18,7            | NMR94 |
| Renset spildevand | 65,7         | 11 | 65,1 | 2,15           | 9,77           | 10,00          | 3,3             | 14,9            | 15,2            | 0402  |
| Perkolat          | 24,4         | 6  | 21,7 | 1,42           | 24,3           | 24,5           | 5,8             | 100             | 100             | 0602  |

|                       | TIN (µg/L) |    |      |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-----------------------|------------|----|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE             | T          | N  | m    | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve       | 487        | 8  | 434  | 51,0           | 150            | 158            | 11,8            | 34,6            | 36,5            | 8634 |
|                       | 7,98       | 13 | 7,56 | 0,67           | 2,44           | 2,53           | 8,4             | 30,6            | 31,7            | 9704 |
| Ubehandlet spildevand | -          | 7  | 170  | 34,0           | 55,0           | 64,7           | 20,0            | 32,4            | 38,0            | 8634 |
|                       | 3,92       | 11 | 4,23 | 0,26           | 1,58           | 1,60           | 6,8             | 40,3            | 40,9            | 9704 |
|                       | 44,7       | 8  | 44,4 | 2,16           | 1,16           | 2,45           | 4,8             | 2,6             | 5,5             | 0202 |
| Renset spildevand     | 37,6       | 10 | 36,3 | 2,88           | 7,46           | 8,00           | 7,7             | 19,8            | 21,3            | 0402 |
| Perkolat              | 16,7       | 6  | 14,9 | 2,30           | 8,91           | 9,20           | 13,8            | 53              | 55              | 0602 |

|                   | TALLIUM (µg/L) |   |      |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-------------------|----------------|---|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE         | T              | N | m    | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Renset spildevand | 89,1           | 8 | 89,6 | 1,98           | 4,99           | 5,37           | 2,2             | 5,6             | 6,0             | 0402 |
| Perkolat          | 9,14           | 7 | 8,98 | 0,34           | 1,70           | 1,73           | 3,7             | 18,6            | 18,9            | 0602 |

|           | URAN (µg/L) |   |       |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-----------|-------------|---|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE | T           | N | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Perkolat  | 0,027       | 5 | 0,024 | 0,004          | 0,015          | 0,015          | 13,5            | 56              | 57              | 0602 |

|                   | VANADIUM (µg/L) |    |      |                |                |                |                 |                 |                 |      |
|-------------------|-----------------|----|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| PRØVETYPE         | T               | N  | m    | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF  |
| Syntetisk prøve   | 1,36            | 9  | 1,28 | 0,14           | 0,25           | 0,29           | 11              | 19              | 22              | 89SI |
|                   | 6,82            | 11 | 7,03 | 0,35           | 1,23           | 1,28           | 5,0             | 18              | 19              | 89SI |
|                   | 1,63            | 12 | 1,60 | 0,09           | 0,21           | 0,23           | 5,3             | 12,8            | 13,8            | 92SI |
|                   | 4,29            | 15 | 4,40 | 0,113          | 0,412          | 0,428          | 2,6             | 9,6             | 10,0            | 9603 |
| Renset spildevand | 54,6            | 11 | 53,4 | 1,82           | 4,57           | 4,92           | 3,3             | 8,4             | 9,0             | 0402 |
| Perkolat          | 3,68            | 6  | 2,97 | 0,146          | 1,05           | 1,06           | 4,0             | 28,5            | 28,7            | 0602 |

|                       | ZINK (µg/L) |    |       |                |                |                |                 |                 |                 |       |
|-----------------------|-------------|----|-------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| PRØVETYPE             | T           | N  | m     | S <sub>r</sub> | S <sub>L</sub> | S <sub>R</sub> | CV <sub>r</sub> | CV <sub>L</sub> | CV <sub>R</sub> | REF   |
| Syntetisk prøve       | 313         | 37 | 317   | 4,7            | 28,1           | 28,5           | 1,5             | 8,9             | 9,0             | 91SI  |
|                       | 555,6       | 64 | 550,4 | 6,59           | 32,3           | 33,0           | 1,2             | 5,8             | 5,9             | NMR94 |
|                       | 124,6       | 28 | 130,4 | 11,7           | 17,5           | 21,0           | 9,4             | 14,0            | 16,9            | 9704  |
|                       | 77,3        | 15 | 75,4  | 4,18           | 12,9           | 13,6           | 5,4             | 16,7            | 17,5            | 0010  |
| Ubehandlet spildevand | -           | 33 | 385,0 | 12,0           | 28,0           | 30,5           | 3,1             | 7,3             | 7,9             | 8634  |
|                       | 267,6       | 29 | 269,7 | 7,8            | 34,7           | 35,6           | 2,9             | 13,0            | 13,3            | 9704  |
|                       | 2779        | 20 | 2748  | 79,1           | 378            | 386            | 2,8             | 13,6            | 13,9            | 0202  |
| Renset spildevand     | 79,5        | 12 | 79,3  | 1,79           | 10,8           | 11,0           | 2,3             | 13,6            | 13,8            | 0402  |
| Perkolat              | 166,6       | 26 | 162,1 | 11,8           | 20,5           | 23,6           | 7,1             | 12,3            | 14,2            | 9704  |
|                       | 69,8        | 14 | 68,1  | 16,4           | 15,1           | 22,4           | 23,6            | 21,6            | 32,0            | 0602  |

For alle sporelementer ses generelt sammenlignelig analysekvalitet i forskellige præstationsprøvninger og forskellige prøvetyper. Analysekvaliteten er dog for en del sporelementer markant dårligere i perkolat end i andre prøvetyper. De særlige analysetekniske vanskeligheder for perkolat er omtalt i afsnit 5.2.

Analysekvaliteten er vurderet i forhold til krav i bekendtgørelse nr. 1353 /5/ efter følgende principper:

1. Krav til standardafvigelse ( $s_{T \max}$  eller  $CV_{T \max}$ ) er vurderet overfor  $s_r$  eller  $CV_r$ , afhængig af koncentrationen i den givne prøve, jvf. bestemmelserne i bekendtgørelse nr. 1353. Såfremt  $s_r$  eller  $CV_r$  er større end krav til standardafvigelse i Bekendtgørelse nr. 1353 kan det med sikkerhed konkluderes, at krav til standardafvigelse ikke kan overholdes. Det kan imidlertid ikke konkluderes modsat, at krav til standardafvigelse kan overholdes, såfremt  $s_r$ , henholdsvis  $CV_r$ , er mindre end krav i Bekendtgørelse nr. 1353, idet laboratoriernes dag-til-dag variation ikke belyses ved en præstationsprøvning.
2. Krav til maksimal afvigelse fra nominel værdi er vurderet overfor  $s_R$  eller  $CV_R$ , afhængig af koncentrationen i den givne prøve. Ved vurderingen er anlagt den synsvinkel, at 95% af laboratorierne bør være i stand til at overholde det stillede krav.  $s_R$ , henholdsvis  $CV_R$ , skal være mindre end halvdelen af kravet til afvigelse fra nominel værdi i Bekendtgørelse nr. 1353, hvis dette skal opnås, idet 95% af data i en normalfordeling forventes at ligge indenfor et interval omkring middelværdien på  $\pm 2 \cdot \text{standardafvigelsen}$ . Synsvinklen er her alene intervallets størrelse, ikke dets placering i forhold til prøvens "sande" værdi. Denne synsvinkel er relevant ved vurdering af den generelle analysekvalitet, hvor det ikke er vigtigt hvilke laboratorier, der ligger indenfor intervallet, men alene hvor mange.

I spildevand (både rensset byspildevand og industrispildevand er repeterbarhedsstandardafvigelsen i næsten alle tilfælde mindre end kravet til total standardafvigelse, jvf. vurderingsprincip 1 beskrevet ovenfor. Undtagelserne er As og Sn i byspildevand. Der er derfor ikke direkte indikation af tilfredsstillende kvalitet på dette punkt. I prøven af byspildevand er sammenligneligheden bedømt som beskrevet for vurderingsprincip 2, tilfredsstillende for flertallet af sporelementer. Undtagelserne er As, B, Pb, Sb, Se og Sn. I prøven af industrispildevand er målt færre parametre. Sammenligneligheden er tilfredsstillende for Ag, Al, Cd, Hg og Sn, mens den ikke er tilfredsstillende for As, B, Cr, Cu, Ni, Pb og Zn.

Analysekvaliteten i perkolat er tilfredsstillende på stort set alle punkter. Særligt bemærkelsesværdigt er det, at repeterbarhedsstandardafvigelsen for de fleste af sporelementerne er højere end de gældende krav til total standardafvigelse ( $s_{T \max}$  eller  $CV_{T \max}$ ). De eneste sporelementer, hvor repeterbarhedsstandardafvigelsen i perkolat ikke med sikkerhed er tilfredsstillende er Ag, Hg, Tl og V. Sammenligneligheden af målinger er tilfredsstillende for alle sporelementer med undtagelse af As, B og Mo.

## **2.2 Faktorer, som kan påvirke analysekvaliteten**

Når analysekvaliteten, som vist ovenfor, ikke er tilfredsstillende er metodiske forskelle den sandsynlige forklaring. Nedenfor er summeret den information om metoder, der har kunnet uddrages af data fra præstationsprøvningerne.

### 2.2.1 Forbehandling

Langt de fleste laboratorier har valgt at oplukke spildevandsprøverne med anvendelse af salpetersyre i autoklave (DS 259) eller eventuelt mikrobølgeovn. Der er derfor ikke datamateriale til sammenligning af flere metoder til forbehandling. Det er dog laboratorier, som ved præstationsprøvningen har undladt oplukning og som derfor alene har bestemt den fraktion, der er opløst eller bundet på mindre partikler. Antallet af laboratorier, der ikke oplukker prøverne, er så lille, at det ikke er muligt at vurdere data statistisk. Forskellen mellem resultater opnået med og uden oplukning er forholdsvis beskeden, hvilket formodentlig skyldes, at prøver til præstationsprøvning fra arrangørens side er forbehandlet med henblik på at sikre homogenitet. Denne forbehandling fjerner blandt andet suspenderet stof, hvorfor forskellen mellem opløst og totalt indhold af sporelementer er begrænset. Den begrænsede forskel kan derfor ikke tages som udtryk for, at oplukning af spildevandsprøver ikke er nødvendig.

Prøver til bestemmelse af sølv bør stabiliseres med ammoniakvand efter oplukning, jf. metodetablad for sølv i spildevand /6/ og DS/EN ISO 15587-2:2003. Dette er gjort af nogle, men ikke alle laboratorier. En sammenligning af oplukning med salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) med og uden stabilisering med ammoniakvand ( $\text{NH}_3$ ) er vist i Tabel 1.

Tabel 1 Resultater for oplukning af sølv i præstationsprøvning SPIL-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit,  $\mu$ : nominel værdi og  $\text{CV}_R$ : variationskoefficient (reproducerbarhed).

| Præstationsprøvning            | Metode                                                      | n | $\mu$<br>$\mu\text{g/L}$ | m<br>$\mu\text{g/L}$ | $\text{CV}_R$<br>% |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|---|--------------------------|----------------------|--------------------|
| 2002-2<br>industrispildevand   | $\text{HNO}_3$ -oplukning                                   | 5 | 4,83                     | 4,61                 | 18,0               |
|                                | $\text{HNO}_3$ -oplukning +<br>$\text{NH}_3$ -stabilisering | 7 |                          | 5,49                 | 15,4               |
| 2004-2<br>afløb fra renseanlæg | $\text{HNO}_3$ -oplukning                                   | 5 | 6,54                     | 5,92                 | 26,2               |
|                                | $\text{HNO}_3$ -oplukning +<br>$\text{NH}_3$ -stabilisering | 5 |                          | 7,15                 | 9,3                |
| 2006-2<br>lossepladsperkolat   | $\text{HNO}_3$ -oplukning                                   | 5 | 7,48                     | 7,25                 | 16,3               |
|                                | $\text{HNO}_3$ -oplukning +<br>$\text{NH}_3$ -stabilisering | 2 |                          | 8,79                 | -                  |

Resultaterne viser en klar tendens til at gennemsnittet ligger ca. 20% højere når de oplukkede prøver er stabiliseret med ammoniakvand. Den store variation i data betyder imidlertid, at forskellen ikke er statistisk signifikant.

Resultaterne fra 2004 viser en signifikant mindre variation ( $\text{CV}_R$ ), når prøverne er stabiliseret med ammoniakvand. Resultaterne fra 2002 viser en ikke-signifikant tendens i samme retning, mens der i 2006 ikke er tilstrækkeligt datamateriale til statistisk vurdering.

Datamaterialet tyder således på, at en ensartet og korrekt forbehandling af prøver til bestemmelse af sølv vil forbedre sammenligneligheden og give et mere korrekt resultat.

### 2.2.2 Måling

Valg af måleprincip er generelt forholdsvis ensartet i præstationsprøvningserne og der er derfor kun i to tilfælde, Cr og Pb, mulighed for at sammenligne resultater målt med forskellige måleprincipper.

Til måling af chrom anvender de fleste laboratorier i dag enten grafitovn AAS (ETAAS), ICP-MS eller optisk ICP (ICP-OES). Tidligere anvendtes i vid udstrækning ETAAS, men antallet er faldende, således at der i den seneste præstationsprøvning ikke er tilstrækkeligt datamateriale til statistisk vurdering af denne målemetode. Resultatet af sammenligning af de tre metoder ses i Tabel 2.

**Tabel 2** Resultater for bestemmelse af chrom i præstationsprøvning SPIL-5.  $n$ : antal laboratorier,  $m$ : gennemsnit,  $\mu$ : nominel værdi og  $CV_R$ : variationskoefficient (reproducerbarhed).

| Præstationsprøvning             | Metode  | n  | $\mu$<br>μg/L | m<br>μg/L | CV <sub>R</sub><br>% |
|---------------------------------|---------|----|---------------|-----------|----------------------|
| 2002-2<br>industrispildevand    | ICP-MS  | 5  | 125,8         | 130,5     | 14,6                 |
|                                 | ICP-OES | 5  |               | 116,0     | 6,0                  |
|                                 | ETAAS   | 10 |               | 134,9     | 14,5                 |
| 2004-2<br>affløb fra renseanlæg | ICP-MS  | 6  | 31,8          | 31,3      | 8,4                  |
|                                 | ICP-OES | 3  |               | 28,0      | -                    |
|                                 | ETAAS   | 6  |               | 33,0      | 6,4                  |
| 2006-2<br>lossepladsperkolat    | ICP-MS  | 5  | 62,0          | 62,8      | 7,4                  |
|                                 | ICP-OES | 6  |               | 52,5      | 22,2                 |
|                                 | ETAAS   | 3  |               | 73,2      | -                    |

Tabel 2 viser en tendens til lavere resultater ved anvendelse af ICP-OES, men forskellen er kun signifikant i forhold til ETAAS i 2002.

Resultaterne for spredning med de tre metoder viser ingen klar tendens, idet spredningen ved ICP-OES er signifikant mindre end for ICP-MS og ETAAS i 2002, mens spredningen ved ICP-OES er større end for ICP-MS i 2006.

Til måling af bly anvender de fleste laboratorier enten ETAAS, ICP-MS eller ICP-OES. I perioden fra 2002 til 2006 er sket en ændring idet de fleste i 2002 anvendte ETAAS, hvor de fleste i dag anvender ICP-MS. Resultatet af sammenligning af de tre metoder ses i Tabel 3.

**Tabel 3** Resultater for bestemmelse af bly i præstationsprøvning SPIL-5.  $n$ : antal laboratorier,  $m$ : gennemsnit,  $\mu$ : nominal værdi og  $CV_R$ : variationskoefficient (reproducerbarhed).

| Præstations-prøvning           | Metode  | n  | μ<br>μg/L | m<br>μg/L | CV <sub>R</sub><br>% |
|--------------------------------|---------|----|-----------|-----------|----------------------|
| 2002-2<br>industrispildevand   | ICP-MS  | 7  | 79,7      | 77,5      | 10,8                 |
|                                | ICP-OES | 4  |           | 67,1      | 26,7                 |
|                                | ETAAS   | 10 |           | 84,2      | 20,8                 |
| 2004-2<br>afløb fra renseanlæg | ICP-MS  | 7  | 33,7      | 35,2      | 5,8                  |
|                                | ICP-OES | 3  |           | 32,2      | -                    |
|                                | ETAAS   | 3  |           | 33,7      | -                    |
| 2006-2<br>lossepladsperkolat   | ICP-MS  | 7  | 19,6      | 19,5      | 13,0                 |
|                                | ICP-OES | 1  |           | 14,0      | -                    |
|                                | ETAAS   | 3  |           | 24,6      | -                    |

Der findes kun tilstrækkeligt datamateriale til statistisk vurdering i 2002. Gennemsnittet ved hver af de tre målemetoder er ikke statistisk forskellige, men spredningen ved ICP-MS er derimod signifikant mindre end ved de to andre måleprincipper. Ni-

veauet for spredning ved ICP-MS fortsætter i præstationsprøvningerne fra 2004 og 2006.

Sammenlignes data for ICP-MS med den generelle analysekvalitet for bly i afsnit 2.1 ses, at den generelle analysekvalitet synes markant påvirket af valget af måleprincip. Det er sandsynligt, at der kan opnås en forbedret analysekvalitet for prøver svarende til dem, der er udsendt ved præstationsprøvningerne, ved måling med ICP-MS.

### **3      FREMGANGSMÅDE**

Prøverne A & B fra SPIL-5 (2002-2) og prøverne A1 & B1 fra SPIL-5 (2006-2) er genanalyseret ved to teknikker, hhv. ICP-MS med intern standard og kalibreringskurve og ICP-OES med kalibreringskurve.

Prøverne fra SPIL-5 (2004-2) kunne desværre ikke skaffes. Desuden er af ressourcemæssige årsager ikke foretaget genanalyse af Hg, Sn og Ag, og der er ej heller (af ressourcemæssige årsager) foretaget genanalyser ved AAS grafitovn.

Formålet med den gentagne analyse har været at tilvejebringe sammenlignelige data for teknikkerne ICP-MS og ICP-OES idet kun relativt få laboratorier har anvendt ICP-OES i præstationsprøvningerne, hvorfor en sammenligning af de to teknikker alene udfra eksisterende data har vist sig at være vanskelig.

Forud for analyserne er prøverne oplukket i henhold til Dansk Standard 259 (destruktion med HNO<sub>3</sub> i autoklave).

Der er foretaget 4-dobbelt oplukning af alle prøver, og de 4 prøver er analyseret 2 gange i 2 uafhængige serier på både ICP-OES og ICP-MS.

Resultaterne fremgår af bilag A.

Analyserne ved ICP-OES er foretaget på en Perkin Elmer Optima 3000 DV. Der er anvendt axial analyse for alle metaller. Anvendt bølgelængder fremgår af bilag A.

Analyserne ved ICP-MS er foretaget på en Agilent 7500ce med kollisionscelle. Selen er analyseret med H<sub>2</sub> som cellegas, mens der for øvrige metaller er anvendt He. Anvendte isotoper fremgår af bilag A.

De opnåede resultater er sammenlignet med resultater fra præstationsprøvningerne, og vurderet i forhold til kvantifikationsgrænser, potentielle interferenser og generel måleusikkerhed.

## **4      *DATABEHANDLING***

Der er indenfor hver måleserie beregnet middelværdi, relativ spredning (CV%), samt genfinding som % af nominel værdi. De beregnede CV værdier giver et billede af CV<sub>r</sub>, dvs. repeterbarhedsstandardafvigelsen indenfor én måleserie.

For at belyse dag til dag variationen er data for de to analyseserier på ICP-OES hhv. ICP-MS desuden analyseret under ét. De beregnede CV værdier giver her et billede af dag til dag variation for *analysen*, men ikke den samlede dag til dag variation, da oplukningerne alle er foretaget i samme serie.

Resultater og beregninger er gengivet i Bilag A.

## 5 VURDERING AF RESULTATER

### 5.1 Kvantifikationsgrænser

I bilag B er angivet anbefalet bølgelængde, kvantifikationsgrænser og potentielle interferenser for ICP-OES. Data stammer fra standarden ISO 11885 Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry ICP-OES.

I bilag D er angivet anbefalet isotop og kvantifikationsgrænser for ICP-MS. Data stammer fra standarden ISO 17294-2 Water quality – Application of inductively coupled plasma spectrometry (ICP-MS), part 2: Determination of 62 elements.

Definitioner er angivet i de to bilag. Her skal blot nævnes at kvantifikationsgrænse i ISO 11885 defineres som 3\*detektionsgrænsen, mens begrebet "limit of application" i ISO 17294-2 i nærværende rapport er tolket som kvantifikationsgrænse.

I dette afsnit vurderes koncentrationsniveauerne for hvert metal i de tre præstationsprøvninger /1/, /2/ og /3/ i relation til de i Bilag B og C angivne kvantifikationsgrænser, og gældende  $s_{T \max}$ -værdier for spildevand og perkolat /5/.

#### 5.1.1 Koncentrationsniveauer og kvantifikationsgrænser

I tabellen herunder er samstillet kvantifikationsgrænser for hhv. ICP-OES og ICP-MS, og koncentrationsniveauer i de tre præstationsprøvninger /1/, /2/ og /3/.

Tabel 4 Kvantifikationsgrænser ( $XL_{QL}$ ) for ICP-OES og ICP-MS sammenlignet med koncentrationsniveauer i tre præstationsprøvninger.

| Element | 2002-2<br>Niveau<br>(µg/L) | 2004-2<br>Niveau<br>(µg/L) | 2006-2<br>Niveau<br>(µg/L) | $XL_{QL}$ ,<br>ICP-OES<br>(µg/L) | $XL_{QL}$ ,<br>ICP-MS<br>(µg/L) |
|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Al      |                            |                            | 1100-1500                  | 2-17                             | 5                               |
| As      | 50-100                     | 40-60                      | 20-40                      | 14-31                            | 1                               |
| Ba      |                            | 40-60                      | 10-20                      | 0,5-3                            | 0,5-3                           |
| Cd      | 5-10                       | 1-3                        | 1-3                        | 0,2-1                            | 0,1-0,5                         |
| Co      |                            | 25-40                      | 15-30                      | 1-3                              | 0,2                             |
| Cr      | 100-150                    | 25-50                      | 50-80                      | 2-5                              | 1-5                             |
| Cu      | 100-150                    | 50-70                      | 75-125                     | 2-3                              | 1-2                             |
| Mo      |                            | 40-70                      | 50-80                      | 2-6                              | 0,3-0,5                         |
| Ni      | 75-125                     | 8-15                       | 20-40                      | 2                                | 1-3                             |
| Pb      | 50-100                     | 25-50                      | 15-30                      | 5-20                             | 0,1-0,2                         |
| Sb      |                            | 75-100                     | 1-3                        | 4-18                             | 0,2                             |
| Se      |                            | 50-75                      | 2-40                       | 7                                | 10                              |
| Tl      |                            | 80-110                     | 5-15                       | 1-2                              | 0,1-0,2                         |
| U       |                            |                            | < 0,1                      |                                  | 0,1                             |
| V       |                            | 50-70                      | 2-5                        | 0,7-3                            | 1                               |
| Zn      | 2500-3000                  | 60-100                     | 50-125                     | 1-5                              | 1-3                             |

### 5.1.2 Vurdering af koncentrationsniveauer i forhold til kvantifikationsgrænser

For ICP-OES vurderes koncentrationsniveauerne for en række metaller i de tre præstationsprøvninger /1/, /2/ og /3/ at være så tæt på kvantifikationsgrænsen at der må forventes en større usikkerhed end i normalt måleområde. Disse er angivet herunder:

- 2002-2: As
- 2004-2: As, Cd, Ni, Pb
- 2006-2: As, Cd, Pb, Sb, Se, Tl, U, V

For ICP-MS vurderes koncentrationsniveauerne for nogle få metaller at være så lave at det kan give problemer i forhold til kvantifikationsgrænserne. Disse er:

- 2006-2: Sb, Se, U, V

Det skal i denne forbindelse bemærkes, at kvantifikationsgrænserne i Bilag B (ICP-OES) vurderes at være relativt *optimistiske*, mens kvantifikationsgrænserne i Bilag D (ICP-MS) vurderes at være meget *konservative*. Samstillingen (tabellen i afsnit 5.1.1) giver derfor et skævt billede, der ikke modsvarer den alment accepterede tommelfingerregel, at ICP-MS for de fleste metaller måler ca. én faktor 100 længere ned end ICP-OES.

### 5.1.3 Samstilling af kvantifikationsgrænser og $s_{T\max}$ krav

Kvalitetsbekendtgørelsen /5/ angiver  $s_{T\max}$  krav til en række metaller i bl.a. spildevand og lossepladsperkolat.

En samstilling af  $s_{T\max}$  krav og kvantifikationsgrænser er givet i tabellen herunder.

Tabel 5 Sammenligning af krav til  $s_{T\max}$  og kvantifikationsgrænser for ICP-OES og ICP-MS.

| Element | $s_{T\max}$<br>losseplads-<br>perkolat<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | $s_{T\max}$<br>spildevand (ren-<br>set og urenset)<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | $XL_{QL}$ ,<br>ICP-OES<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | $XL_{QL}$ ,<br>ICP-MS<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|---------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Al      | 3                                                             | -                                                                         | 2-17                                          | 5                                            |
| As      | 0,3                                                           | 0,3                                                                       | 14-31                                         | 1                                            |
| Pb      | 0,3                                                           | 1                                                                         | 5-20                                          | 0,1-0,2                                      |
| Cd      | 0,15                                                          | 0,05                                                                      | 0,2-1                                         | 0,1-0,5                                      |
| Cr      | 0,3                                                           | 0,5                                                                       | 2-5                                           | 1-5                                          |
| Cu      | 3                                                             | 1                                                                         | 2-3                                           | 1-2                                          |
| Ni      | 0,6                                                           | 1                                                                         | 2                                             | 1-3                                          |
| Zn      | 3                                                             | 3                                                                         | 1-5                                           | 1-3                                          |

Referencelaboratoriet har i anden sammenhæng anvendt som tommelfingerregel, at  $s_{T\max}$  som gennemsnit vil svare til størrelsen af detektionsgrænsen. Kvantifikationsgrænsen må derfor være tæt på eller lavere end kravet til  $s_{T\max}$ , hvis det skal være muligt at overholde kravet med den givne teknik. Kvantifikationsgrænserne vurderes som tidligere nævnt (afsnit 5.1.2) som optimistiske for ICP-OES og konservative for ICP-MS.

#### **5.1.4 Vurdering af kvantifikationsgrænser i forhold til STmax krav**

For ICP-OES vurderes det at  $s_{T \max}$  ikke vil kunne overholdes for metallerne As, Pb, Cd, Cr og Ni. For Al, Cu og Zn vil  $s_{T \max}$  måske kunne overholdes med ICP-OES.

For ICP-MS vurderes det at  $s_{T \max}$  kan holdes for samtlige 8 metaller. Denne vurdering baseres på, at de angivne kvantifikationsgrænser for ICP-MS vurderes at være meget konservative.

## **5.2 Interferenser**

I nærværende afsnit diskuteres potentielle interferenser ved hhv. ICP-OES og ICP-MS, og der foretages udfra tilgængelige data en vurdering af hvorvidt interferenser kan være medvirkende til ikke tilfredsstillende resultater, opnået ved de tre præstationsprøvninger /1/, /2/ og /3/.

### **5.2.1 Interferenser, teori**

Interferenser kan groft inddeles i ikke-spektrale interferenser (også kaldet matrixinterferenser), og spektrale interferenser .

Matrixinterferenser opstår som oftest i prøveintroduktions-systemet (pumpeslanger, nebulizer, spraykammer, torch, plasma og ionlinser). De to mest almindelige årsager og mekanismer er:

- Viskositetsforskelle mellem prøve og standarder som påvirker graden af forstøvning i nebulizer/spraykammer, og dermed følsomheden af instrumentet.
- Højt indhold af salte og/eller organiske forbindelser som påvirker graden af ionisering i plasmaet , og dermed følsomheden af instrumentet.

Spektrale interferenser skyldes indhold af stoffer som interfererer specifikt på bestemte analytter. For ICP-OES kan dette være mono- eller polyatomiske forbindelser med spektrallinier der overlapper spektrallinien for en given analyt. For ICP-MS kan det være mono- eller polyatomiske ioner med samme masse/ladningsforhold som en given analyt.

I bilag B og C er angivet de oftest forekommende spektrale interferenser for hvert metal, for hhv. ICP-OES og ICP-MS.

### **5.2.2 Vurdering af matrixinterferens ved ICP-OES**

Hvis et laboratorium anvender ICP-OES ved analyse af spormetaller i spildevand/perkolat er det mest almindelige at analysere prøverne uden fortynding (bortset fra den fortynding der ligger i oplukningen). Dette gøres pga. de relativt høje detektionsgrænser for ICP-OES.

Da spildevand og i særdeleshed perkolat kan indeholde høje koncentrationer af salte, er der imidlertid stor risiko for matrixinterferens, som KAN medføre lavere resultater ved ICP-OES, hvis ikke der ved kalibrering bliver taget højde for matrixinterferens. Dette kan gøres på flere måder, f.eks. standardtilsætning, additionskalibrering og kalibrering med intern standard korrektion.

Ved gennemgang af resultater for de tre præstationsprøvninger /1/, /2/ og /3/ er der observeret en tendens til at resultater for ICP-OES for flere metaller ligger lidt lavere end re-

sultater for ICP-MS. Samme tendens er observeret ved genanalyse af prøverne fra 2006-2, men ikke ved genanalyse af prøverne fra 2002-2 (se afsnit 5.5)

Dette indikerer at der optræder matrixinterferens ved analyse af prøverne ved ICP-OES.

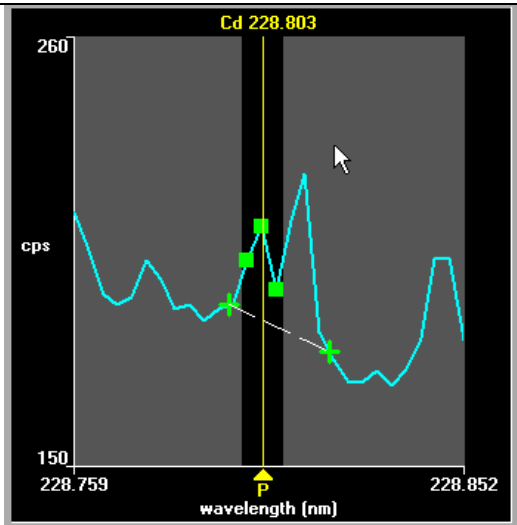
### 5.2.3 *Vurdering af matrixinterferens ved ICP-MS*

Ved analyse af oplukket spildevand på ICP-MS vil kun de færreste laboratorier analysere prøverne ufortyndet. Det mest almindelige er at fortynde prøverne med en faktor 5-25, både for at undgå matrixinterferens, og for at ramme indenfor måleområdet. Fortyndingen medfører, at matrixinterferens sjældent er et problem på ICP-MS. Hvis der desuden anvendes intern standard korrektion, vil eventuel matrix interferens i de fleste tilfælde blive korrigeret væk af den interne standard.

### 5.2.4 *Vurdering af spektrale interferenser ved ICP-OES*

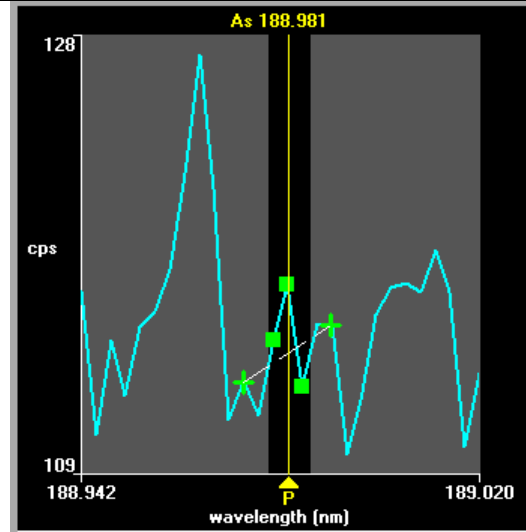
En gennemgang af spektrene for analyse af prøverne fra 2006-2 indikerer at følgende metaller kan være påvirket af spektral interferens: Cd, As, Cu, Ni, Pb og Zn. Indikationen baseres på at toppene for disse ikke er "pæne" (éntydige symmetriske toppe uden skuldre og overlappende nabotoppe).

Nærmere forklaring for hvert metal er givet i tabellen nedenfor.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Cd</b><br><br>Cd er analyseret ved 228,802 nm, da alternativer (Cd214,441 og Cd226,502 ) er stærkt påvirket af interferens fra Fe. Cd228,802 interfereres imidlertid af As228,812, hvilket ses af spektret til højre. Interferensen har givet for høje resultater for serie 1 og for lave resultater for serie 2 (se bilag A). At interferensen også kan give for lave resultater skyldes usikkerhed omkring placeringen af linien for baggrunds-korrektion. For begge serier er CV værdierne meget høje for Cd (11-58 %). |  <p>The figure is an ICP-OES spectrum plot. The y-axis is labeled 'cps' (counts per second) and ranges from 150 to 260. The x-axis is labeled 'wavelength (nm)' and ranges from 228.759 to 228.852. A prominent peak is labeled 'Cd 228.803' at the top. A vertical yellow line marks the Cd peak. To the right of the Cd peak, there is a smaller peak labeled 'As 228.812'. The spectrum shows a complex shape with multiple peaks and valleys, indicating spectral interference. A mouse cursor is visible near the As peak.</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

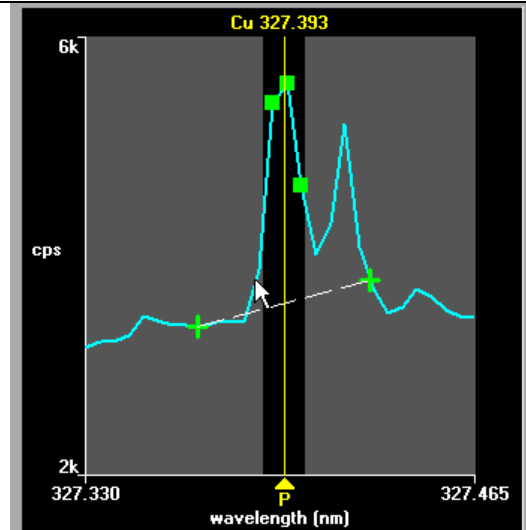
## As

As er analyseret ved 188,979 nm, men As193,696 kunne evt. være et brugbart alternativ. Signalet for As er tæt ved at drukne i en struktureret baggrund fra Fe, Cr og Al. Placeringen af linien for baggrundskorrektion virker så tilfældig, at det kan virke overraskende at resultaterne trods alt rammer i nærheden af den nominelle værdi (genfindingen er 68-125 %). Koncentrationen for As i prøven ligger tæt ved detektionsgrænsen for As ved ICP-OES.



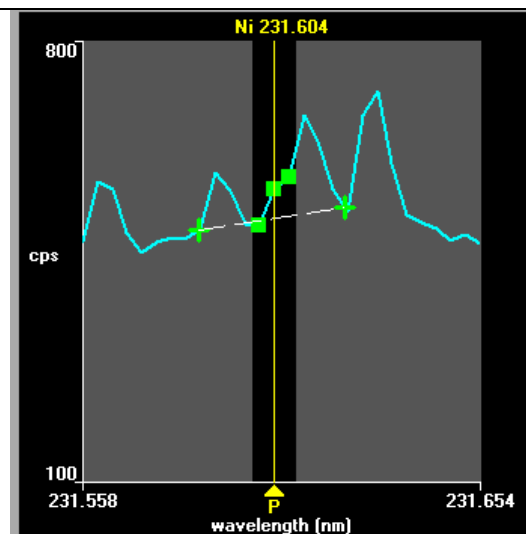
## Cu

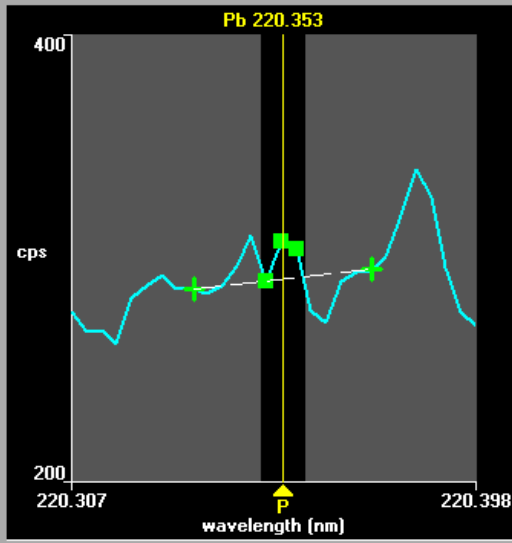
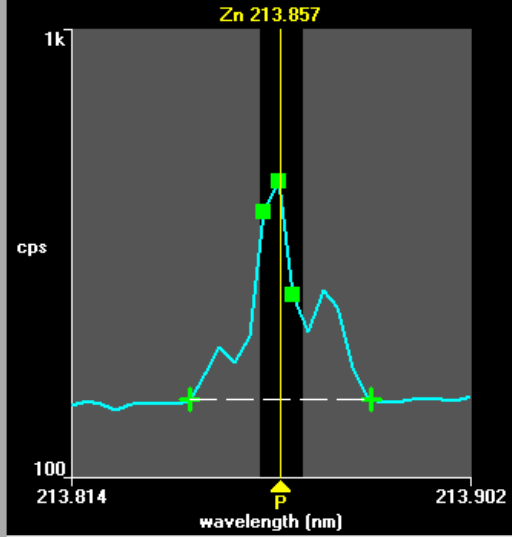
Cu327,396 ses at være overlappet af en top der ligger til højre for denne, ved ca. 327,420 nm. Det har ikke været muligt ud fra interferenstabeller at identificere hvilket stof der forårsager denne interfererende top. Af bilag A fremgår det at Cu resultater for prøve A1 er for høje, mens resultater for prøve B1 stemmer med nominel værdi. At kun prøve A1 synes påvirket af interferensen kan ikke forklares, da spektrene for de to prøver for Cu ser stort set identiske ud. Cu324,754 er normalt ikke et godt alternativ, idet denne linie påvirkes af et OH bånd ved lave koncentrationer.



## Ni

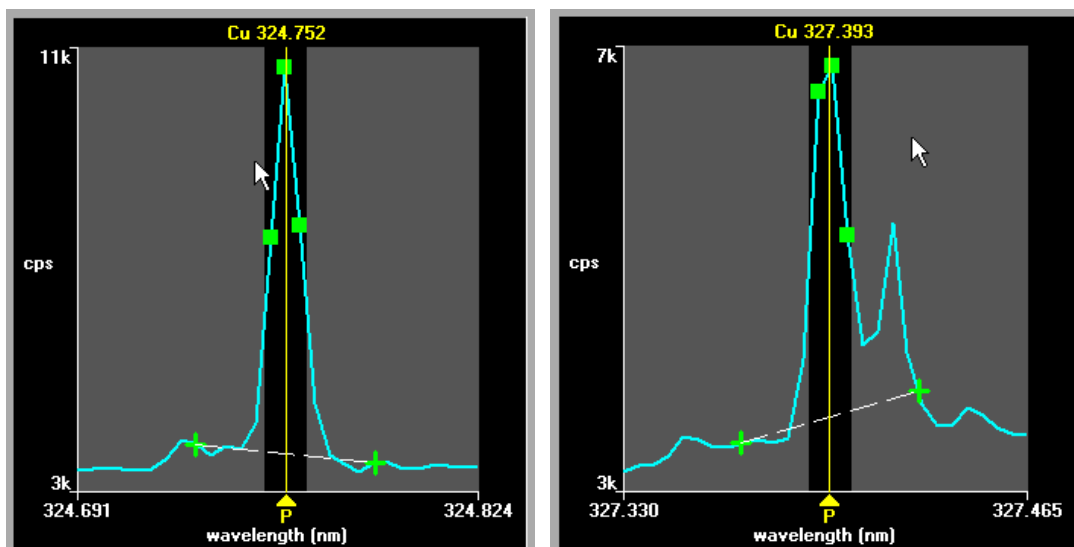
Ni231,604 er den foretrukne linie for miljøprøver, da disse ofte indeholder en del silicium (som interfererer den alternative linie, 221,648). Af spektret til højre ses at Ni231,604 er stærkt interfereret af en top til højre for Ni, således at Ni231,604 blot optræder som en skulder på den interfererende top. Set i lyset af dette ligger resultaterne for Ni bemærkelsesværdigt pænt (se bilag A).



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Pb</b></p> <p>Pb 220,353 har i praksis vist sig at være den eneste linie der dur for Pb. For denne prøve er koncentrationen dog meget tæt på DL, hvorfor toppen næsten drukner i struktureret baggrund fra bl.a. Al og Fe. Ikke overraskende er CV værdierne høje (15 - 110 %), men genfindingen af nominal værdi er relativt pæn, ovenstående taget i betragtning (80-120 % genfinding).</p> |   |
| <p><b>Zn</b></p> <p>Zn206,200 og 213,857 er begge gode linier for Zn. Spektret til højre for Zn213,857 viser at denne linie er påvirket af delvist overlap med en top til højre, men resultaterne synes ikke påvirket af dette, og adskiller sig ikke signifikant fra resultater opnået ved linie 206,200.</p>                                                                                      |  |

En gennemgang af spektrene for analyse af prøverne fra 2002-2 indikerer ikke samme grad af interferens som for 2006-2. Dette kan dels skyldes at koncentrationsniveauerne generelt er højere, dels at prøverne fra 2002-2 ikke indeholder salte og andre matrixkomponenter i samme høje niveau som prøverne fra 2006-2.

Det bemærkes dog at genfindingen for Cu er alt for høj for begge prøver fra 2002-2. For Cu324,752 ses ingen spektrale interferenser på spektret (se figur herunder), men der KAN evt. være tale om et totalt linieoverlap med en interfererende linie. Spektret for Cu327,393 ligner tilsvarende spektrum for 2006-2.



Cu324,752, 2002-2, A

Cu327,393, 2002-2, A

### 5.2.5 Vurdering af spektrale interferenser ved ICP-MS

Spektrale interferenser ved ICP-MS kan ikke umiddelbart ses af spektrene fra almindelig kvantitativ analyse, på samme måde som ved ICP-OES. Dokumentation for spektrale interferenser ved ICP-MS kræver derfor analyse af de interfererende stoffer i ren form (uden tilstedeværelse af analyt), eller isotopfordelingsanalyser. Ingen af delene er foretaget i nærværende studie.

Resultaterne for gentaget analyse af prøverne ved ICP-MS indikerer ikke umiddelbart, at der skulle være interferens. For nogle metaller (Cu, Sb og Tl) ses lave genfindinger af nominel værdi (75-80 %), men årsagen er ikke klarlagt. For Se ses en ekstrem lav genfinding (omkring 5 %), som dog snarere må tilskrives stor usikkerhed på den nominelle værdi, end interferens.

Resultater er kun angivet for én isotop pr. metal, men alle metaller er analyseret ved mindst 2 forskellige isotoper (gælder dog ikke de monoisotopiske, f.eks. As, Al og Co). Der er ikke i nærværende studie observeret signifikante forskelle mellem forskellige isotoper af samme metal, hvilket tages som indikation for, at der ikke optræder signifikante spektrale interferenser for de analyserede prøver.

Det skal her nævnes, at der er anvendt kollisionscelle for samtlige metaller, for at minimere interferens fra polyatomiske forbindelser.

Indholdet af Na i prøverne fra 2006-2 er ved ICP-OES bestemt til ca. 3000 mg/L. Idet det antages at klorid indholdet er af samme størrelsesorden som Na, vurderes det, at analyse af prøverne fra 2006-2 ved ICP-MS uden brug af kollisionscelle (el. reaktionscelle) ville have kunnet give signifikant interferens for As, Cr og V, der alle interfereres af klorid.

## 5.3 Vurdering af dag til dag variation

For at belyse dag til dag variationen er resultaterne for de to analyseserier slået sammen til ét resultatsæt, hvorpå der er beregnet total spredning (som CV%) for alle metaller.

Datamaterialet er sparsomt (kun 2 serier for hver analyseteknik) og kan derfor alene indikere dag til dag variation.

Tallene for CV% indikerer, at analyseusikkerheden for ICP-MS ligger på niveau med den krævede CV% for kvalitetsklasse 2 (dog med enkelte undtagelser), mens analyseusikkerheden (CV%) for ICP-OES stort set er for høj for alle metaller i forhold til overholdelse af kvalitetsklasse 2. Dette er i overensstemmelse med informationer uddraget af de to standarder for henholdsvis ICP-OES og ICP-MS (afsnit 5.1.3).

Ved sammenligning af serie 1 og 2 for ICP-OES ses, at der for mange metaller er en niveauforskel for de to serier. Dette indikerer at apparatdrift er den dominerende kilde til dag til dag variation på ICP-OES. Dog skal nævnes, at alle oplukninger er foretaget samme dag, hvorfor dag til dag variation på oplukningen ikke bidrager til de observerede CV værdier.

Forskellen i dag til dag variation på ICP-OES og ICP-MS vurderes at kunne henføres til

- at der ved ICP-MS er anvendt intern standard korrektion (som også korrigerer for apparatdrift), og
- at det høje saltindhold i prøverne (specielt 2006-2) har forårsaget en usædvanlig stor apparatdrift på ICP-OES i løbet af en kort sekvens, grundet afsætning af saltbelægninger m.m. i nebulizer og torch.

#### **5.4 Sammenligning af resultater for ICP-MS og ICP-OES**

I Bilag A side 7 er foretaget en sammenligning af resultater for ICP-MS og ICP-OES. Det ses at genfindning af nominelle værdier er højest for ICP-OES for prøverne 2002-2, mens genfindingen er højest for ICP-MS for prøverne 2006-2. Sidstnævnte tendens er også observeret ved sammenligning af resultaterne for præstationsprøvningerne (se afsnit 5.5).

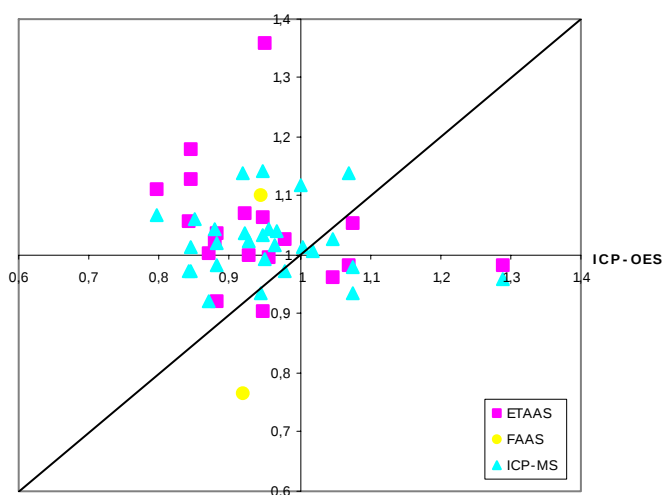
#### **5.5 Sammenligning med resultater fra præstationsprøvninger og for AAS grafitovn**

I notatet *Analysekvalitet for metaller i spildevand og perkolat. NYT fra REFLAB 2007/1 /4/* er resultater for de tre præstationsprøvninger normeret og afbildet grafisk, med henblik på at sammenligne normerede måleniveauer for ICP-OES med måleniveauer for AAS grafitovn hhv. ICP-MS.

Grafen er gengivet herunder. Det ses at de fleste målepunkter for både ICP-MS og AAS grafitovn ligger over den skrå linie, hvilket afslører en klar tendens til, at AAS grafitovn og ICP-MS giver højere resultater end ICP-OES. Årsagen blev vurderet at skulle tilskrives matrixinterferens ved ICP-OES, idet prøverne her – i modsætning til de to andre teknikker – analyseres ufortyndet.

Denne konklusion understøttes af resultaterne for perkolatprøver (2006-2) i nærværende rapport, som må forventes at udvise større matrixinterferens end prøverne fra 2004-2 og 2002-2.

I nærværende rapport kunne tilsvarende tendens ikke konstateres for industrispildevand (2002-2), men årsagen hertil kan være tilfældig, da datamaterialet er sparsomt.



Figur 1 Normerede gennemsnit for en række sporelementer målt ved ETAAS henholdsvis ICP-MS afsat som funktion af det normerede gennemsnit for ICP-OES. Kilde: /4/.

## **6 KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER**

Formålet med nærværende notat og tilhørende laboratorieanalyser har været at finde mulige årsager til den utilfredsstillende analysekvalitet, som er konstateret ved sammenligning af resultater for de seneste tre præstationsprøvningsprøver for spormetaller i spildevand og perkolat /4/, og på denne baggrund opstille forslag til hvorledes analysekvaliteten generelt kan forbedres.

En opsummering af resultater og konklusioner er givet i afsnit 6.1 til 6.6.

I afsnit 6.7 gives en række forslag og anbefalinger til forbedring af analysekvaliteten.

### **6.1 Metodevurdering ved data fra præstationsprøvningsprøver**

På baggrund af en gennemgang af generel analysekvalitet i de tre præstationsprøvningsprøver er konstateret at analysekvaliteten for de fleste metaller er markant dårligere for perkolat, end for industrispildevand (spildevand fra galvan-industri), samt industribelastet afløbsvand fra kommunalt renseanlæg. Det konkluderes at analysekvaliteten for perkolat generelt ikke er tilfredsstillende i forhold til gældende krav i kvalitetsbekendtgørelsen. For en række sporelementer er tillige set utilfredsstillende analysekvalitet for industrispildevand og afløbsvand.

Metodevurderingen viste, at mange laboratorier undlader stabilisering af oplukkede prøver til bestemmelse af Ag, og at disse får ca. 20% lavere resultater end laboratorier, der har stabiliseret forskriftsmæssigt.

Metodevurderingen viste tillige, at enkelte laboratorier hverken havde oplukket eller filtreret inden analyse. Måling uden forbehandling er ikke en veldefineret analyseparameter, idet der kan forekomme mindre partikler, som ikke er synlige, men som vil give et bidrag. Måleværdien vil dermed være dårligt defineret. Flertallet af laboratorier havde dog oplukket prøverne. Datamaterialet var ikke tilstrækkeligt til sammenligning af resultaterne. Bestemmelse med og uden oplukning er imidlertid to forskellige parametre og må derfor forventes at give anledning til mindsket sammenlignelighed. Måling bør altid ske efter enten oplukning eller filtrering afhængig af om brugeren ønsker total eller opløst sporelement.

### **6.2 Koncentrationsniveauer i forhold til kvantifikationsgrænser**

Kvantifikationsgrænser for en række metaller er givet for hhv. ICP-MS og ICP-OES. Kilder til disse data er gældende ISO standarder for de to teknikker. Det er vurderet at de angivne grænser er relativt optimistiske for ICP-OES, og relativt konservative for ICP-MS.

På basis af kvantifikationsgrænserne er vurderet, at koncentrationsniveauerne i specielt den seneste præstationsprøvningsprøve (2006-2) - for en række metaller - ligger på så lave niveauer at der må forventes en øget måleusikkerhed ved anvendelse af ICP-OES.

### **6.3 Kvantifikationsgrænser og $s_{T\max}$ krav**

Det er vurderet krav til  $s_{T\max}$  vil kunne holdes for alle metaller på ICP-MS, mens der generelt er problemer med at holde  $s_{T\max}$  krav på ICP-OES.

### **6.4 Interferenser**

Der skelnes mellem to interferenstyper, hhv. matrixinterferens og spektralinterferens. Der er gennemgået de mest almindelige årsager til matrixinterferens, samt teknikker til håndtering af disse. Desuden er på basis af spektre fra genanalyse af prøver gennemgået en række konstaterede spektrale interferenser ved anvendelse af ICP-OES. Resultater fra ICP-MS vurderes derimod ikke at være påvirket af spektral interferens i nævneværdig grad.

### **6.5 Vurdering af dag til dag variation**

På basis af resultater for de genanalyserede prøver er konstateret, at dag til dag variationen for ICP-OES er større end dag til dag variationen for ICP-MS. Årsagen tilskrives apparatdrift, idet der ikke er en kalibreringstype der korrigerer for dette.

### **6.6 Sammenligning af resultater for ICP-MS, ICP-OES og AAS grafitovn.**

På basis af resultater fra de tre præstationsprøvnings er i notatet *Analysekvalitet for metaller i spildevand og perkolat. NYT fra REFLAB 2007/1 /4/* vist at ICP-OES generelt giver lavere resultater end AAS grafitovn og ICP-MS.

Ved genanalyse af prøverne fra 2006-2 er bekræftet at ICP-OES generelt giver lavere resultater end ICP-MS, hvorimod det omvendte viste sig at være tilfældet for prøverne fra 2002.

Årsagen til lavere resultater for ICP-OES ved perkolat blev også her vurderet at være matrixinterferens, mens årsagen til højere resultater for ICP-OES ved industrispildevand blev vurderet at være tilfældige udsving grundet sparsomt datamateriale.

### **6.7 Forslag og anbefalinger til forbedring af analysekvaliteten**

På basis af ovenstående konklusioner anbefales følgende, med det formål at forbedre analysekvaliteten ved analyse af spormetaller i spildevand:

- Specifikation af måleparameteren må sikres i tilstrækkelig grad: ønskes måling af totalt metalindhold (efter oplukning) eller opløst metalindhold (efter filtrering gennem et nærmere specificeret filter), jvf. metodedatablad for metaller i spildevand /7/.
- For Ag anbefales oplukning med ammoniak stabilisering, jvf. metodedatablad for metaller i spildevand /6/, og analyse ved ICP-MS eller AAS grafitovn.
- Generelt anbefales brug af ICP-MS eller evt. AAS grafitovn, frem for ICP-OES.

- ICP-OES bør KUN anvendes ved koncentrationer over 10 gange de i bilag B angivne kvantifikationsgrænser, og det bør verificeres i en relevant matrix at gældende kvalitetskrav kan overholdes ved disse koncentrationsniveauer.
- Generelt anbefales brug af en kalibreringsteknik der korrigerer for apparatdrift og evt. matrixinterferens, f.eks. standardaddition, eller intern standard korrektion.
- Ved anvendelse af ICP-OES bør IKKE anvendes almindelig kalibreringskurve, men derimod en kalibreringsteknik der korrigerer for apparatdrift og matrixinterferens, f.eks. standardaddition, eller intern standard korrektion.
- Ved analyse af lave koncentrationsniveauer nær  $S_{T \max}$  kravene, samt ved analyse af matrixholdige prøver anbefales brug af ICP-MS med kollisionscelle/reaktionscelle, til minimering af interferenser fra polyatomiske interferenter. Alternativt anvendelse af højtopløselig ICP-MS, hvor interferenser fra polyatomiske forbindelser ikke optræder i samme grad grundet bedre spektral opløsning.

## **7      *REFERENCER***

- /1/    Eurofins A/S: Præstationsprøvning SPIL-5 (2002-2). Deltagerrapport 2002.
- /2/    Eurofins A/S: Præstationsprøvning SPIL-5 (2004-2). Deltagerrapport 2004.
- /3/    Eurofins A/S: Præstationsprøvning SPIL-5 (2006-2). Deltagerrapport 2006.
- /4/    Ulla Lund: Analysekvalitet for metaller i spildevand og perkolat. NYT fra REFLAB 2007/1.
- /5/    Miljøministeriet. Bekendtgørelse nr. 1353 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. 12. december 2006.
- /6/    Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Metodedatablad for sølv i spildevand. 2005 (se [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)).
- /7/    Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Metodedatablad for metaller i spildevand. 2006 (se [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)).

***B I L A G***

**B I L A G   A**

***Resultater***

## Bilag A, side 1      Resultater for ICP-MS, serie 1

Enhed : mg/kg TS

| Prøve:         | Al 27  | As 75  | Ba 137 | Cd 114 | Co 59  | Cr 52   | Cu 63  | Mo 95 | Ni 60   | Pb 220 | Sb 121 | Se 78  | Sn 118  | Tl 203 | U 238   | V 51   | Zn 66 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|-------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|-------|
| A1 A 2002-2    | -5,123 | 72,03  | 24,07  | 7,994  | 0,934  | 140,4   | 113,7  | 31,39 | 92,14   | 85,20  | 0,954  | 2,014  | -0,186  | 0,831  | 0,013   | -0,151 | 2659  |
| A1 B 2002-2    | -13,49 | 73,54  | 25,61  | 8,189  | 0,850  | 139,0   | 110,2  | 29,77 | 92,53   | 86,24  | 0,793  | 2,707  | -0,171  | 0,246  | -0,004  | -0,301 | 2653  |
| A1 C 2002-2    | 276,5  | 73,26  | 24,78  | 8,150  | 0,824  | 139,6   | 115,5  | 30,40 | 98,08   | 84,53  | 0,817  | 2,102  | -0,066  | 0,029  | -0,026  | -0,198 | 2629  |
| A1 D 2002-2    | -12,27 | 71,40  | 22,59  | 7,924  | 0,943  | 137,6   | 107,4  | 29,60 | 89,61   | 82,84  | 0,778  | 1,904  | -0,733  | -0,090 | -0,015  | -0,161 | 2447  |
| middel         | 61,40  | 72,56  | 24,26  | 8,065  | 0,887  | 139,2   | 111,7  | 30,29 | 93,09   | 84,71  | 0,835  | 2,181  | -0,289  | 0,254  | -0,008  | -0,203 | 2597  |
| RSD(%)         | 233,6% | 1,4%   | 5,3%   | 1,6%   | 6,7%   | 0,8%    | 3,2%   | 2,7%  | 3,8%    | 1,7%   | 9,6%   | 16,5%  | -104,2% | 161,0% | -209,6% | -33,7% | 3,9%  |
| nominel        |        | 75,300 |        | 8,200  |        | 125,800 | 111,4  |       | 94,4    | 79,7   |        |        |         |        |         |        | 2779  |
| genfinding (%) |        | 96,4%  |        | 98,3%  |        | 110,6%  | 100,3% |       | 98,6%   | 106,3% |        |        |         |        |         |        | 93,4% |
| B1 A 2002-2    | -10,97 | 75,27  | 23,25  | 9,282  | 0,944  | 151,3   | 118,1  | 29,09 | 105,190 | 94,07  | 0,814  | 2,003  | -0,794  | 0,017  | -0,027  | -0,220 | 2397  |
| B1 B 2002-2    | 105,5  | 77,77  | 22,71  | 9,363  | 0,963  | 158,9   | 132,8  | 30,93 | 104,790 | 90,11  | 0,790  | 1,991  | 0,097   | -0,615 | -0,031  | -0,220 | 2451  |
| B1 C 2002-2    | -14,34 | 79,49  | 22,78  | 9,450  | 0,902  | 156,4   | 121,8  | 32,02 | 103,790 | 92,17  | 0,722  | 1,970  | -0,601  | -0,586 | -0,013  | -0,192 | 2462  |
| B1 D 2002-2    | 17,25  | 81,53  | 23,36  | 9,605  | 0,874  | 162,2   | 130,9  | 34,86 | 101,690 | 94,39  | 0,773  | 2,283  | -0,517  | -0,422 | -0,010  | -0,187 | 2511  |
| middel         | 24,36  | 78,52  | 23,03  | 9,425  | 0,920  | 157,2   | 125,9  | 31,73 | 103,865 | 92,69  | 0,775  | 2,061  | -0,453  | -0,402 | -0,020  | -0,205 | 2455  |
| RSD(%)         | 229,6% | 3,4%   | 1,4%   | 1,5%   | 4,4%   | 2,9%    | 5,6%   | 7,6%  | 1,5%    | 2,1%   | 5,1%   | 7,2%   | -84,9%  | -72,6% | -52,3%  | -8,7%  | 1,9%  |
| nominel        |        | 82,3   |        | 9,4    |        | 145,8   | 125,4  |       | 108,4   | 87,7   |        |        |         |        |         |        | 2779  |
| genfinding (%) |        | 95,4%  |        | 100,3% |        | 107,8%  | 100,4% |       | 95,8%   | 105,7% |        |        |         |        |         |        | 88,3% |
| A1 A 2006-2    | 1155   | 23,10  | 15,30  | 2,157  | 19,33  | 60,20   | 81,65  | 49,73 | 22,00   | 21,57  | 1,249  | 1,864  | 4,816   | 7,830  | -0,010  | 3,182  | 61,26 |
| A1 B 2006-2    | 1216   | 22,98  | 13,71  | 2,179  | 20,40  | 64,28   | 96,52  | 52,92 | 22,35   | 21,75  | 1,396  | 1,387  | 5,220   | 8,042  | -0,011  | 3,403  | 63,03 |
| A1 C 2006-2    | 1256   | 23,95  | 14,10  | 2,267  | 20,93  | 66,42   | 107,4  | 53,56 | 22,46   | 22,63  | 1,522  | 1,438  | 4,711   | 8,762  | -0,003  | 3,634  | 61,16 |
| A1 D 2006-2    | 1234   | 23,14  | 14,07  | 2,135  | 21,92  | 65,45   | 91,22  | 51,16 | 23,55   | 21,76  | 1,539  | 1,593  | 5,439   | 8,482  | -0,009  | 3,620  | 63,00 |
| middel         | 1215   | 23,30  | 14,30  | 2,185  | 20,64  | 64,09   | 94,20  | 51,84 | 22,59   | 21,93  | 1,426  | 1,570  | 5,047   | 8,279  | -0,008  | 3,460  | 62,11 |
| RSD(%)         | 3,6%   | 1,9%   | 4,8%   | 2,6%   | 5,2%   | 4,3%    | 11,4%  | 3,3%  | 3,0%    | 2,2%   | 9,4%   | 13,7%  | 6,8%    | 5,1%   | -44,7%  | 6,2%   | 1,7%  |
| nominel        | 1284   | 26,9   | 13,55  | 2,07   | 19,9   | 62,04   | 85,48  | 62,02 | 22,83   | 19,58  | 1,790  | 24,400 |         | 9,14   | 0,027   | 3,680  | 69,8  |
| genfinding (%) | 94,6%  | 86,6%  | 105,5% | 105,6% | 103,7% | 103,3%  | 110,2% | 83,6% | 98,9%   | 112,0% | 79,7%  | 6,4%   |         | 90,6%  | -30,7%  | 94,0%  | 89,0% |
| B1 A 2006-2    | 1226   | 27,62  | 15,67  | 2,572  | 24,50  | 75,88   | 88,98  | 55,72 | 27,49   | 26,50  | 1,617  | 1,292  | 5,947   | 10,53  | 0,003   | 3,344  | 94,53 |
| B1 B 2006-2    | 1218   | 27,13  | 14,47  | 2,690  | 24,36  | 76,42   | 90,41  | 56,06 | 28,38   | 25,90  | 1,741  | 1,486  | 5,389   | 9,752  | -0,007  | 3,398  | 93,36 |
| B1 C 2006-2    | 1158   | 26,40  | 14,59  | 2,563  | 23,98  | 76,82   | 88,84  | 53,74 | 27,15   | 26,57  | 1,551  | 1,835  | 5,198   | 10,42  | -0,012  | 3,224  | 94,84 |
| B1 D 2006-2    | 1187   | 27,03  | 14,98  | 2,684  | 25,36  | 78,53   | 91,77  | 58,69 | 28,27   | 26,18  | 1,655  | 1,103  | 6,019   | 10,39  | -0,037  | 3,550  | 95,86 |
| middel         | 1197   | 27,05  | 14,93  | 2,628  | 24,55  | 76,91   | 90,00  | 56,05 | 27,82   | 26,29  | 1,641  | 1,429  | 5,639   | 10,27  | -0,013  | 3,379  | 94,65 |
| RSD(%)         | 2,6%   | 1,9%   | 3,6%   | 2,6%   | 2,4%   | 1,5%    | 1,5%   | 3,6%  | 2,2%    | 1,2%   | 4,8%   | 21,9%  | 7,2%    | 3,4%   | -130,3% | 4,0%   | 1,1%  |
| nominel        | 1284   | 31,9   | 13,55  | 2,57   | 23,9   | 73,71   | 105,5  | 68,69 | 27,83   | 23,58  | 2,120  | 26,400 |         | 11,14  |         | 3,680  | 103,1 |
| genfinding (%) | 93,2%  | 84,8%  | 110,2% | 102,2% | 102,7% | 104,3%  | 85,3%  | 81,6% | 100,0%  | 111,5% | 77,4%  | 5,4%   |         | 92,2%  |         | 91,8%  | 91,8% |

## Bilag A, side 2 Resultater for ICP-MS, serie 2

Enhed : mg/kg TS

| Prøve:         | Al 27  | As 75  | Ba 137 | Cd 114 | Co 59 | Cr 52  | Cu 63  | Mo 95 | Ni 60 | Pb 220 | Sb 121 | Se 78 | Sn 118 | Tl 203   | U 238    | V 51  | Zn 66 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|----------|----------|-------|-------|
| A1 A 2002-2    | -8,473 | 76,05  | 22,48  | 8,446  | 0,784 | 129,74 | 105,2  | 32,98 | 90,78 | 81,03  | 0,935  | 1,488 | -2,028 | 0,442    | -0,259   | 0,537 | 2735  |
| A1 B 2002-2    | -15,20 | 74,77  | 20,94  | 7,812  | 0,745 | 126,54 | 102,1  | 33,37 | 88,26 | 82,84  | 0,829  | 1,963 | -2,008 | 0,121    | -0,290   | 0,193 | 2622  |
| A1 C 2002-2    | 99,33  | 75,01  | 22,26  | 8,220  | 0,706 | 132,04 | 114,1  | 33,47 | 97,43 | 83,71  | 0,845  | 1,272 | -2,208 | -0,236   | -0,281   | 0,249 | 2733  |
| A1 D 2002-2    | -15,35 | 76,61  | 20,96  | 8,103  | 0,767 | 128,94 | 104,1  | 32,73 | 89,03 | 84,09  | 0,861  | 2,247 | -2,815 | -0,317   | -0,291   | 0,251 | 2691  |
| middel         | 15,08  | 75,61  | 21,66  | 8,146  | 0,751 | 129,32 | 106,4  | 33,14 | 91,38 | 82,92  | 0,868  | 1,742 | -2,265 | 0,002    | -0,280   | 0,307 | 2695  |
| RSD(%)         | 373,2% | 1,1%   | 3,8%   | 3,2%   | 4,5%  | 1,8%   | 5,0%   | 1,0%  | 4,6%  | 1,6%   | 5,4%   | 25,4% | -16,7% | 13974,5% | -5,2%    | 50,6% | 2,0%  |
| nominel        |        | 75,3   |        | 8,2    |       | 125,8  | 111,4  |       | 94,4  | 79,7   |        |       |        |          |          |       | 2779  |
| genfinding (%) |        | 100,4% |        | 99,3%  |       | 102,8% | 95,5%  |       | 96,8% | 104,0% |        |       |        |          |          |       | 97,0% |
| B1 A 2002-2    | -12,66 | 85,407 | 22,06  | 9,570  | 0,628 | 148,04 | 117,3  | 33,03 | 101,8 | 89,73  | 0,852  | 1,808 | -2,309 | -0,297   | -0,287   | 0,139 | 2709  |
| B1 B 2002-2    | 105,48 | 82,43  | 18,74  | 8,963  | 0,655 | 148,34 | 121,4  | 31,16 | 106,5 | 84,56  | 0,755  | 2,418 | -2,654 | -0,528   | -0,301   | 0,311 | 2474  |
| B1 C 2002-2    | -7,19  | 81,32  | 19,20  | 8,837  | 0,605 | 140,94 | 110,1  | 31,47 | 102,7 | 82,78  | 0,691  | 2,849 | -2,876 | -0,547   | -0,296   | 0,273 | 2457  |
| B1 D 2002-2    | 9,14   | 86,84  | 22,98  | 9,548  | 0,615 | 137,64 | 116,4  | 35,24 | 96,10 | 86,36  | 0,806  | 2,743 | -2,871 | -0,232   | -0,284   | 0,289 | 2445  |
| middel         | 23,69  | 84,00  | 20,75  | 9,230  | 0,626 | 143,74 | 116,3  | 32,73 | 101,7 | 85,86  | 0,776  | 2,454 | -2,677 | -0,401   | -0,292   | 0,253 | 2521  |
| RSD(%)         | 233,4% | 3,1%   | 10,1%  | 4,2%   | 3,5%  | 3,7%   | 4,0%   | 5,7%  | 4,2%  | 3,5%   | 8,9%   | 19,1% | -10,0% | -39,9%   | -2,7%    | 30,7% | 5,0%  |
| nominel        |        | 82,3   |        | 9,4    |       | 145,8  | 125,4  |       | 108,4 | 87,7   |        |       |        |          |          |       | 2779  |
| genfinding (%) |        | 102,1% |        | 98,2%  |       | 98,6%  | 92,8%  |       | 93,9% | 97,9%  |        |       |        |          |          |       | 90,7% |
| A1 A 2006-2    | 1241   | 24,64  | 12,42  | 2,018  | 19,68 | 61,92  | 80,90  | 53,10 | 21,90 | 19,94  | 1,228  | 1,948 | 3,253  | 7,665    | -0,274   | 3,610 | 63,66 |
| A1 B 2006-2    | 1270   | 25,18  | 12,35  | 1,988  | 19,15 | 59,77  | 89,19  | 54,50 | 21,61 | 19,92  | 1,334  | 2,180 | 2,989  | 7,969    | -0,274   | 3,546 | 59,99 |
| A1 C 2006-2    | 1261   | 25,54  | 12,62  | 2,162  | 20,38 | 59,35  | 101,6  | 56,40 | 21,89 | 20,60  | 1,359  | 1,977 | 5,748  | 8,599    | -0,267   | 3,313 | 63,51 |
| A1 D 2006-2    | 1266   | 25,24  | 13,48  | 2,065  | 19,96 | 58,93  | 81,35  | 56,58 | 21,37 | 19,80  | 1,269  | 1,787 | 3,118  | 7,791    | -0,271   | 3,504 | 57,13 |
| middel         | 1259   | 25,15  | 12,72  | 2,059  | 19,79 | 60,00  | 88,27  | 55,15 | 21,70 | 20,07  | 1,297  | 1,973 | 3,777  | 8,006    | -0,272   | 3,494 | 61,07 |
| RSD(%)         | 1,0%   | 1,5%   | 4,1%   | 3,7%   | 2,6%  | 2,2%   | 11,0%  | 3,0%  | 1,2%  | 1,8%   | 4,6%   | 8,2%  | 34,9%  | 5,2%     | -1,3%    | 3,7%  | 5,1%  |
| nominel        | 1284   | 26,9   | 13,55  | 2,07   | 19,9  | 62,04  | 85,48  | 62,02 | 22,83 | 19,58  | 1,790  | 24,4  |        | 9,140    | 0,027    | 3,68  | 69,8  |
| genfinding (%) | 98,1%  | 93,5%  | 93,9%  | 99,5%  | 99,4% | 96,7%  | 103,3% | 88,9% | 95,0% | 102,5% | 72,5%  | 8,1%  |        | 87,6%    | -1006,1% | 94,9% | 87,5% |
| B1 A 2006-2    | 1266   | 29,19  | 13,40  | 2,575  | 22,96 | 67,85  | 78,68  | 60,13 | 25,59 | 23,66  | 1,525  | 1,628 | 3,266  | 9,499    | -0,285   | 3,428 | 85,28 |
| B1 B 2006-2    | 1235   | 29,64  | 11,53  | 2,735  | 23,31 | 72,62  | 86,40  | 60,87 | 27,62 | 24,98  | 1,839  | 1,327 | 3,433  | 9,589    | -0,287   | 3,404 | 97,73 |
| B1 C 2006-2    | 1191   | 29,03  | 11,80  | 2,820  | 24,18 | 72,53  | 86,55  | 59,82 | 26,74 | 24,84  | 1,720  | 1,493 | 3,462  | 9,499    | -0,286   | 3,426 | 96,72 |
| B1 D 2006-2    | 1159   | 29,26  | 12,17  | 2,714  | 24,01 | 69,97  | 84,08  | 62,44 | 25,83 | 25,38  | 1,713  | 1,253 | 3,767  | 10,03    | -0,288   | 3,466 | 91,34 |
| middel         | 1213   | 29,28  | 12,23  | 2,711  | 23,61 | 70,75  | 83,93  | 60,82 | 26,45 | 24,72  | 1,699  | 1,425 | 3,482  | 9,654    | -0,287   | 3,431 | 92,77 |
| RSD(%)         | 4,1%   | 0,9%   | 6,8%   | 3,7%   | 2,4%  | 3,3%   | 4,4%   | 1,9%  | 3,6%  | 2,9%   | 7,6%   | 13,4% | 5,5%   | 2,5%     | -0,5%    | 0,7%  | 6,3%  |
| nominel        | 1284   | 31,9   | 13,55  | 2,57   | 23,9  | 73,71  | 105,5  | 68,69 | 27,83 | 23,58  | 2,120  | 26,4  |        | 11,140   |          | 3,68  | 103,1 |
| genfinding (%) | 94,4%  | 91,8%  | 90,2%  | 105,5% | 98,8% | 96,0%  | 79,6%  | 88,5% | 95,0% | 104,8% | 80,1%  | 5,4%  |        | 86,7%    |          | 93,2% | 90,0% |

## Bilag A, side 3 Resultater for ICP-MS, serie 1 + 2

Enhed : mg/kg TS

| Serie | Prøve:         | Al 27  | As 75 | Ba 137 | Cd 114 | Co 59  | Cr 52  | Cu 63  | Mo 95 | Ni 60 | Pb 220 | Sb 121 | Se 78 | Sn 118 | Tl 203 | U 238   | V 51    | Zn 66  |
|-------|----------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|---------|---------|--------|
| 1     | A1 A 2002-2    | -5,123 | 72,03 | 24,07  | 7,994  | 0,934  | 140,4  | 113,7  | 31,39 | 92,14 | 85,20  | 0,954  | 2,014 | -0,186 | 0,831  | 0,013   | -0,151  | 2659   |
|       | A1 B 2002-2    | -13,49 | 73,54 | 25,61  | 8,189  | 0,850  | 139,0  | 110,2  | 29,77 | 92,53 | 86,24  | 0,793  | 2,707 | -0,171 | 0,246  | -0,004  | -0,301  | 2653   |
|       | A1 C 2002-2    | 276,5  | 73,26 | 24,78  | 8,150  | 0,824  | 139,6  | 115,5  | 30,40 | 98,08 | 84,53  | 0,817  | 2,102 | -0,066 | 0,029  | -0,026  | -0,198  | 2629   |
|       | A1 D 2002-2    | -12,27 | 71,40 | 22,59  | 7,924  | 0,943  | 137,6  | 107,4  | 29,60 | 89,61 | 82,84  | 0,778  | 1,904 | -0,733 | -0,090 | -0,015  | -0,161  | 2447   |
| 2     | A1 A 2002-2    | -8,473 | 76,05 | 22,48  | 8,446  | 0,784  | 129,7  | 105,2  | 32,98 | 90,78 | 81,03  | 0,935  | 1,488 | -2,028 | 0,442  | -0,259  | 0,537   | 2735   |
|       | A1 B 2002-2    | -15,20 | 74,77 | 20,94  | 7,812  | 0,745  | 126,5  | 102,1  | 33,37 | 88,26 | 82,84  | 0,829  | 1,963 | -2,008 | 0,121  | -0,290  | 0,193   | 2622   |
|       | A1 C 2002-2    | 99,33  | 75,01 | 22,26  | 8,220  | 0,706  | 132,0  | 114,1  | 33,47 | 97,43 | 83,71  | 0,845  | 1,272 | -2,208 | -0,236 | -0,281  | 0,249   | 2733   |
|       | A1 D 2002-2    | -15,35 | 76,61 | 20,96  | 8,103  | 0,767  | 128,9  | 104,1  | 32,73 | 89,03 | 84,09  | 0,861  | 2,247 | -2,815 | -0,317 | -0,291  | 0,251   | 2691   |
|       | middel         | 38,24  | 74,08 | 22,96  | 8,105  | 0,819  | 134,2  | 109,0  | 31,72 | 92,23 | 83,81  | 0,852  | 1,962 | -1,277 | 0,128  | -0,144  | 0,052   | 2646   |
|       | RSD(%)         | 271,6% | 2,5%  | 7,5%   | 2,4%   | 10,5%  | 4,1%   | 4,7%   | 5,1%  | 4,0%  | 1,9%   | 7,4%   | 22,5% | 86,4%  | 293,9% | 101,5%  | 562,4%  | 3,4%   |
|       | nominel        |        | 75,3  |        | 8,200  |        | 125,8  | 111,4  |       | 94,4  | 79,7   |        |       |        |        |         |         | 2779   |
|       | genfinding (%) |        | 98,4% |        | 98,8%  |        | 106,7% | 97,9%  |       | 97,7% | 105,2% |        |       |        |        |         |         | 95,2%  |
| 1     | B1 A 2002-2    | -10,97 | 75,27 | 23,25  | 9,282  | 0,944  | 151,3  | 118,1  | 29,09 | 105,2 | 94,07  | 0,814  | 2,003 | -0,794 | 0,017  | -0,027  | -0,220  | 2397   |
|       | B1 B 2002-2    | 105,5  | 77,77 | 22,71  | 9,363  | 0,963  | 158,9  | 132,8  | 30,93 | 104,8 | 90,11  | 0,790  | 1,991 | 0,097  | -0,615 | -0,031  | -0,220  | 2451   |
|       | B1 C 2002-2    | -14,34 | 79,49 | 22,78  | 9,450  | 0,902  | 156,4  | 121,8  | 32,02 | 103,8 | 92,17  | 0,722  | 1,970 | -0,601 | -0,586 | -0,013  | -0,192  | 2462   |
|       | B1 D 2002-2    | 17,25  | 81,53 | 23,36  | 9,605  | 0,874  | 162,2  | 130,9  | 34,86 | 101,7 | 94,39  | 0,773  | 2,283 | -0,517 | -0,422 | -0,010  | -0,187  | 2511   |
| 2     | B1 A 2002-2    | -12,66 | 85,41 | 22,06  | 9,570  | 0,628  | 148,0  | 117,3  | 33,03 | 101,8 | 89,73  | 0,852  | 1,808 | -2,309 | -0,297 | -0,287  | 0,139   | 2709   |
|       | B1 B 2002-2    | 105,5  | 82,43 | 18,74  | 8,963  | 0,655  | 148,3  | 121,4  | 31,16 | 106,5 | 84,56  | 0,755  | 2,418 | -2,654 | -0,528 | -0,301  | 0,311   | 2474   |
|       | B1 C 2002-2    | -7,190 | 81,32 | 19,20  | 8,837  | 0,605  | 140,9  | 110,1  | 31,47 | 102,7 | 82,78  | 0,691  | 2,849 | -2,876 | -0,547 | -0,296  | 0,273   | 2457   |
|       | B1 D 2002-2    | 9,143  | 86,84 | 22,98  | 9,548  | 0,615  | 137,6  | 116,4  | 35,24 | 96,1  | 86,36  | 0,806  | 2,743 | -2,871 | -0,232 | -0,284  | 0,289   | 2445   |
|       | middel         | 24,024 | 81,26 | 21,89  | 9,328  | 0,773  | 150,5  | 121,1  | 32,23 | 102,8 | 89,27  | 0,775  | 2,258 | -1,565 | -0,401 | -0,156  | 0,024   | 2488   |
|       | RSD(%)         | 214,3% | 4,7%  | 8,4%   | 3,1%   | 20,7%  | 5,7%   | 6,2%   | 6,4%  | 3,1%  | 4,9%   | 6,7%   | 17,0% | 78,4%  | 54,3%  | 93,1%   | 1035,5% | 3,8%   |
|       | nominel        |        | 82,3  |        | 9,400  |        | 145,8  | 125,4  |       | 108,4 | 87,7   |        |       |        |        |         |         | 2779   |
|       | genfinding (%) |        | 98,7% |        | 99,2%  |        | 103,2% | 96,6%  |       | 94,8% | 101,8% |        |       |        |        |         |         | 89,5%  |
| 1     | A1 A 2006-2    | 1155   | 23,10 | 15,30  | 2,157  | 19,33  | 60,20  | 81,65  | 49,73 | 22,00 | 21,57  | 1,249  | 1,864 | 4,816  | 7,830  | -0,010  | 3,182   | 61,26  |
|       | A1 B 2006-2    | 1216   | 22,98 | 13,71  | 2,179  | 20,40  | 64,28  | 96,52  | 52,92 | 22,35 | 21,75  | 1,396  | 1,387 | 5,220  | 8,042  | -0,011  | 3,403   | 63,03  |
|       | A1 C 2006-2    | 1256   | 23,95 | 14,10  | 2,267  | 20,93  | 66,42  | 107,40 | 53,56 | 22,46 | 22,63  | 1,522  | 1,438 | 4,711  | 8,762  | -0,003  | 3,634   | 61,16  |
|       | A1 D 2006-2    | 1234   | 23,14 | 14,07  | 2,135  | 21,92  | 65,45  | 91,22  | 51,16 | 23,55 | 21,76  | 1,539  | 1,593 | 5,439  | 8,482  | -0,009  | 3,620   | 63,00  |
| 2     | A1 A 2006-2    | 1241   | 24,64 | 12,42  | 2,018  | 19,68  | 61,92  | 80,90  | 53,10 | 21,90 | 19,94  | 1,228  | 1,948 | 3,253  | 7,665  | -0,274  | 3,610   | 63,66  |
|       | A1 B 2006-2    | 1270   | 25,18 | 12,35  | 1,988  | 19,15  | 59,77  | 89,19  | 54,50 | 21,61 | 19,92  | 1,334  | 2,180 | 2,989  | 7,969  | -0,274  | 3,546   | 59,99  |
|       | A1 C 2006-2    | 1261   | 25,54 | 12,62  | 2,162  | 20,38  | 59,35  | 101,61 | 56,40 | 21,89 | 20,60  | 1,359  | 1,977 | 5,748  | 8,599  | -0,267  | 3,313   | 63,51  |
|       | A1 D 2006-2    | 1266   | 25,24 | 13,48  | 2,065  | 19,96  | 58,93  | 81,35  | 56,58 | 21,37 | 19,80  | 1,269  | 1,787 | 3,118  | 7,791  | -0,271  | 3,504   | 57,13  |
|       | middel         | 1237   | 24,22 | 13,51  | 2,122  | 20,22  | 62,04  | 91,23  | 53,50 | 22,14 | 21,00  | 1,362  | 1,771 | 4,412  | 8,143  | -0,140  | 3,477   | 61,59  |
|       | RSD(%)         | 3,1%   | 4,4%  | 7,5%   | 4,3%   | 4,5%   | 4,8%   | 10,9%  | 4,4%  | 3,0%  | 5,1%   | 8,7%   | 15,7% | 25,4%  | 5,1%   | 100,6%  | 4,7%    | 3,6%   |
|       | nominel        | 1284   | 26,9  | 13,550 | 2,07   | 19,9   | 62,04  | 85,48  | 62,02 | 22,83 | 19,58  | 1,79   | 24,4  |        | 9,140  | 0,027   | 3,680   | 69,8   |
|       | genfinding (%) | 96,4%  | 90,0% | 99,7%  | 102,5% | 101,6% | 100,0% | 106,7% | 86,3% | 97,0% | 107,3% | 76,1%  | 7,3%  |        | 89,1%  | -518,4% | 94,5%   | 88,2%  |
| 1     | B1 A 2006-2    | 1226   | 27,62 | 15,67  | 2,572  | 24,50  | 75,88  | 88,98  | 55,72 | 27,49 | 26,50  | 1,617  | 1,292 | 5,947  | 10,53  | 0,003   | 3,344   | 94,53  |
|       | B1 B 2006-2    | 1218   | 27,13 | 14,47  | 2,690  | 24,36  | 76,42  | 90,41  | 56,06 | 28,38 | 25,90  | 1,741  | 1,486 | 5,389  | 9,752  | -0,007  | 3,398   | 93,36  |
|       | B1 C 2006-2    | 1158   | 26,40 | 14,59  | 2,563  | 23,98  | 76,82  | 88,84  | 53,74 | 27,15 | 26,57  | 1,551  | 1,835 | 5,198  | 10,42  | -0,012  | 3,224   | 94,84  |
|       | B1 D 2006-2    | 1187   | 27,03 | 14,98  | 2,684  | 25,36  | 78,53  | 91,77  | 58,69 | 28,27 | 26,18  | 1,655  | 1,103 | 6,019  | 10,39  | -0,037  | 3,550   | 95,86  |
| 2     | B1 A 2006-2    | 1266   | 29,19 | 13,40  | 2,575  | 22,96  | 67,85  | 78,68  | 60,13 | 25,59 | 23,66  | 1,525  | 1,628 | 3,266  | 9,499  | -0,285  | 3,428   | 85,28  |
|       | B1 B 2006-2    | 1235   | 29,64 | 11,53  | 2,735  | 23,31  | 72,62  | 86,40  | 60,87 | 27,62 | 24,98  | 1,839  | 1,327 | 3,433  | 9,589  | -0,287  | 3,404   | 97,73  |
|       | B1 C 2006-2    | 1191   | 29,03 | 11,80  | 2,820  | 24,18  | 72,53  | 86,55  | 59,82 | 26,74 | 24,84  | 1,720  | 1,493 | 3,462  | 9,499  | -0,286  | 3,426   | 96,72  |
|       | B1 D 2006-2    | 1159   | 29,26 | 12,17  | 2,714  | 24,01  | 69,97  | 84,08  | 62,44 | 25,83 | 25,38  | 1,713  | 1,253 | 3,767  | 10,03  | -0,288  | 3,466   | 91,34  |
|       | middel         | 1205   | 28,16 | 13,58  | 2,670  | 24,08  | 73,83  | 86,97  | 58,44 | 27,14 | 25,50  | 1,670  | 1,427 | 4,560  | 9,964  | -0,150  | 3,405   | 93,71  |
|       | RSD(%)         | 3,1%   | 4,4%  | 11,7%  | 3,4%   | 3,0%   | 5,0%   | 4,8%   | 5,1%  | 3,8%  | 3,9%   | 6,2%   | 16,3% | 26,1%  | 4,4%   | 97,8%   | 2,8%    | 4,2%   |
|       | nominel        | 1284   | 31,9  | 13,550 | 2,57   | 23,9   | 73,71  | 105,5  | 68,69 | 27,83 | 23,58  | 2,12   | 26,4  |        | 11,14  |         | 3,680   | 103,10 |
|       | genfinding (%) | 93,8%  | 88,3% | 100,2% | 103,9% | 100,8% | 100,2% | 82,4%  | 85,1% | 97,5% | 108,2% | 78,8%  | 5,4%  |        | 89,4%  |         | 92,5%   | 90,9%  |

## Bilag A, side 4      Resultater for ICP-OES, serie 1

Enhed : mg/kg TS

| Prøve:         | As<br>188.981 | Ba<br>230.425 | Ba<br>233.527 | Cd<br>228.803 | Co<br>228.616 | Cr<br>205.56 | Cr<br>267.708 | Cu<br>324.752 | Cu<br>327.393 | Mo<br>202.031 | Mo<br>203.845 | Ni<br>231.604 | Pb<br>220.353 | V<br>292.402 | V<br>310.230 | Zn<br>206.200 | Zn<br>213.857 |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| A1 A, 2002-2   | 88,32         | 25,71         | 25,72         | 7,96          | 5,28          | 126,47       | 129,40        | 217,01        | 222,64        | 36,07         | 42,39         | 97,04         | 88,34         | 4,62         | -30,29       | 2709,26       | 2805,21       |
| A1 B, 2002-2   | 88,52         | 24,08         | 22,33         | 6,90          | -2,09         | 135,24       | 135,69        | 202,10        | 203,84        | 31,99         | 37,48         | 97,17         | 81,41         | -0,57        | -3,01        | 2960,94       | 3064,80       |
| A1 C, 2002-2   | 75,52         | 20,97         | 22,30         | 8,26          | 0,02          | 127,10       | 127,41        | 175,17        | 174,56        | 34,70         | 40,52         | 98,55         | 79,51         | 0,25         | -19,94       | 2792,75       | 2895,98       |
| A1 D, 2002-2   | 80,12         | 20,91         | 20,31         | 7,52          | -0,54         | 118,89       | 123,20        | 145,30        | 147,82        | 25,81         | 43,18         | 90,99         | 75,31         | 0,77         | -33,06       | 2677,76       | 2785,83       |
| middel         | 83,12         | 22,92         | 22,67         | 7,66          | 0,66          | 126,92       | 128,93        | 184,89        | 187,22        | 32,14         | 40,89         | 95,94         | 81,14         | 1,27         | -21,58       | 2785,18       | 2887,96       |
| RSD(%)         | 7,7%          | 10,4%         | 9,9%          | 7,7%          | 481,6%        | 5,3%         | 4,0%          | 17,1%         | 17,6%         | 14,2%         | 6,2%          | 3,5%          | 6,7%          | 181,5%       | -63,1%       | 4,6%          | 4,4%          |
| nominel        | 75,3          |               |               | 8,2           |               | 125,8        | 125,8         | 111,4         | 111,4         |               |               | 94,4          | 79,7          |              |              | 2779          | 2779          |
| genfinding (%) | 110,4%        |               |               | 93,4%         |               | 100,9%       | 102,5%        | 166,0%        | 168,1%        |               |               | 101,6%        | 101,8%        |              |              | 100,2%        | 103,9%        |
| B1 A, 2002-2   | 87,97         | 22,98         | 22,60         | 11,03         | -0,58         | 148,92       | 149,69        | 171,39        | 170,61        | 25,87         | 34,69         | 110,00        | 73,96         | 0,49         | -8,38        | 2860,63       | 2976,01       |
| B1 B, 2002-2   | 69,64         | 22,09         | 22,39         | 10,45         | -0,39         | 154,22       | 155,96        | 187,06        | 185,81        | 30,94         | 39,68         | 114,36        | 93,54         | -0,13        | 2,16         | 2956,83       | 3064,99       |
| B1 C, 2002-2   | 94,65         | 24,62         | 24,25         | 9,51          | -0,63         | 159,24       | 161,12        | 178,18        | 174,72        | 34,14         | 37,13         | 120,86        | 96,89         | -1,93        | 10,25        | 3045,81       | 3174,23       |
| B1 D, 2002-2   | 105,20        | 22,82         | 22,33         | 11,01         | -0,90         | 155,40       | 157,87        | 177,98        | 175,50        | 28,31         | 44,37         | 118,55        | 94,33         | -0,76        | 7,01         | 3012,02       | 3130,74       |
| middel         | 89,37         | 23,13         | 22,89         | 10,50         | -0,63         | 154,45       | 156,16        | 178,65        | 176,66        | 29,81         | 38,97         | 115,94        | 89,68         | -0,58        | 2,76         | 2968,82       | 3086,49       |
| RSD(%)         | 16,7%         | 4,6%          | 4,0%          | 6,8%          | -33,6%        | 2,8%         | 3,1%          | 3,6%          | 3,7%          | 11,9%         | 10,6%         | 4,1%          | 11,8%         | -176,7%      | 294,9%       | 2,7%          | 2,8%          |
| nominel        | 82,3          |               |               | 9,4           |               | 145,8        | 145,8         | 125,4         | 125,4         |               |               | 108,4         | 87,7          |              |              | 2779          | 2779          |
| genfinding (%) | 108,6%        |               |               | 111,7%        |               | 105,9%       | 107,1%        | 142,5%        | 140,9%        |               |               | 107,0%        | 102,3%        |              |              | 106,8%        | 111,1%        |
| A1 A, 2006-2   | 33,81         | 13,96         | 15,36         | 2,60          | 24,83         | 70,78        | 71,05         | 158,30        | 156,30        | 57,52         | 71,91         | 27,75         | 32,30         | 4,18         | 63,59        | 82,08         | 89,66         |
| A1 B, 2006-2   | 35,42         | 12,49         | 13,55         | 2,86          | 18,50         | 62,83        | 63,71         | 131,16        | 130,92        | 53,21         | 63,84         | 26,19         | 16,99         | 2,23         | -5,97        | 71,07         | 75,28         |
| A1 C, 2006-2   | 29,03         | 13,43         | 15,93         | 2,12          | 20,03         | 61,84        | 62,11         | 150,50        | 157,27        | 57,18         | 55,59         | 27,26         | 21,38         | 6,54         | -11,18       | 85,24         | 86,74         |
| A1 D, 2006-2   | 36,06         | 10,76         | 11,80         | 1,61          | 12,43         | 54,01        | 53,81         | 91,11         | 94,94         | 44,33         | 59,62         | 22,60         | -8,21         | 2,66         | -67,55       | 60,05         | 64,01         |
| middel         | 33,58         | 12,66         | 14,16         | 2,30          | 18,95         | 62,37        | 62,67         | 132,77        | 134,86        | 53,06         | 62,74         | 25,95         | 15,61         | 3,90         | -5,28        | 74,61         | 78,92         |
| RSD(%)         | 9,5%          | 11,1%         | 13,2%         | 24,1%         | 27,0%         | 11,0%        | 11,3%         | 22,6%         | 21,7%         | 11,6%         | 11,1%         | 9,0%          | 109,8%        | 49,9%        | -1017,6%     | 15,3%         | 14,8%         |
| nominel        | 26,9          | 13,55         | 13,55         | 2,07          | 19,90         | 62,04        | 62,04         | 85,48         | 85,48         | 62,02         | 62,02         | 22,83         | 19,58         | 3,68         | 3,68         | 69,8          | 69,8          |
| genfinding (%) | 124,8%        | 93,4%         | 104,5%        | 111,0%        | 95,2%         | 100,5%       | 101,0%        | 155,3%        | 157,8%        | 85,6%         | 101,2%        | 113,7%        | 79,7%         | 106,1%       | -143,4%      | 106,9%        | 113,1%        |
| B1 A, 2006-2   | 24,16         | 9,88          | 13,64         | 3,79          | 22,04         | 69,00        | 70,93         | 112,17        | 113,39        | 53,04         | 51,36         | 29,05         | 38,79         | 3,17         | -31,96       | 101,83        | 105,63        |
| B1 B, 2006-2   | 29,72         | 9,64          | 11,74         | 3,66          | 18,37         | 61,04        | 64,69         | 102,33        | 108,04        | 47,26         | 52,20         | 25,56         | 24,50         | 2,56         | -42,93       | 90,93         | 96,24         |
| B1 C, 2006-2   | 33,28         | 9,41          | 13,59         | 2,57          | 20,90         | 68,58        | 69,84         | 97,11         | 99,85         | 50,37         | 58,34         | 27,15         | 30,53         | 1,13         | -58,42       | 96,01         | 100,39        |
| B1 D, 2006-2   | 50,19         | 9,36          | 12,09         | 2,31          | 19,74         | 61,05        | 62,73         | 95,47         | 99,59         | 49,51         | 55,00         | 24,87         | 16,69         | 1,42         | -54,06       | 86,89         | 92,41         |
| middel         | 34,34         | 9,57          | 12,76         | 3,08          | 20,26         | 64,92        | 67,05         | 101,77        | 105,22        | 50,04         | 54,23         | 26,66         | 27,63         | 2,07         | -46,84       | 93,92         | 98,67         |
| RSD(%)         | 32,6%         | 2,5%          | 7,8%          | 24,3%         | 7,8%          | 6,9%         | 5,9%          | 7,4%          | 6,4%          | 4,8%          | 5,8%          | 7,0%          | 33,8%         | 46,2%        | -25,3%       | 6,9%          | 5,7%          |
| nominel        | 31,9          | 13,55         | 13,55         | 2,57          | 23,90         | 73,70        | 73,70         | 105,5         | 105,5         | 68,70         | 68,70         | 27,83         | 23,58         | 3,68         | 3,68         | 103,0         | 103,0         |
| genfinding (%) | 107,6%        | 70,6%         | 94,2%         | 120,0%        | 84,8%         | 88,1%        | 91,0%         | 96,5%         | 99,7%         | 72,8%         | 78,9%         | 95,8%         | 117,2%        | 56,2%        | -1272,9%     | 91,2%         | 95,8%         |

## Bilag A, side 5      Resultater for ICP-OES, serie 2

Enhed : mg/kg TS

| Prøve:         | As<br>188.981 | Ba<br>230.425 | Ba<br>233.527 | Cd<br>228.803 | Co<br>228.616 | Cr<br>205.56 | Cr<br>267.708 | Cu<br>324.752 | Cu<br>327.393 | Mo<br>202.031 | Mo<br>203.845 | Ni<br>231.604 | Pb<br>220.353 | V<br>292.402 | V<br>310.230 | Zn<br>206.200 | Zn<br>213.857 |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| A1 A, 2002-2   | 79,96         | 23,67         | 24,14         | 7,92          | 2,71          | 132,08       | 131,91        | 229,83        | 236,59        | 33,44         | 31,46         | 98,02         | 94,35         | 1,82         | -28,74       | 2838,11       | 2971,76       |
| A1 B, 2002-2   | 48,15         | 22,61         | 22,97         | 9,07          | 0,82          | 135,77       | 132,74        | 194,15        | 197,10        | 30,31         | 36,17         | 97,75         | 95,78         | -1,43        | -32,79       | 2852,78       | 2981,80       |
| A1 C, 2002-2   | 70,39         | 22,26         | 22,81         | 7,06          | 1,35          | 130,87       | 131,31        | 184,19        | 186,45        | 23,71         | 34,55         | 103,73        | 86,27         | -1,98        | -32,52       | 2867,40       | 3015,59       |
| A1 D, 2002-2   | 65,31         | 22,80         | 23,07         | 7,88          | -1,29         | 135,32       | 131,47        | 166,88        | 165,43        | 27,29         | 36,71         | 99,71         | 92,09         | -1,53        | -34,26       | 2865,81       | 3008,49       |
| middel         | 65,95         | 22,83         | 23,25         | 7,98          | 0,90          | 133,51       | 131,86        | 193,76        | 196,39        | 28,69         | 34,72         | 99,80         | 92,12         | -0,78        | -32,08       | 2856,03       | 2994,41       |
| RSD(%)         | 20,2%         | 2,6%          | 2,6%          | 10,3%         | 184,8%        | 1,8%         | 0,5%          | 13,7%         | 15,2%         | 14,5%         | 6,8%          | 2,8%          | 4,5%          | -223,9%      | -7,3%        | 0,5%          | 0,7%          |
| nominel        | 75,3          |               |               | 8,2           |               | 125,8        | 125,8         | 111,4         | 111,4         |               |               | 94,4          | 79,7          |              |              | 2779          | 2779          |
| genfinding (%) | 87,6%         |               |               | 97,4%         |               | 106,1%       | 104,8%        | 173,9%        | 176,3%        |               |               | 105,7%        | 115,6%        |              |              | 102,8%        | 107,8%        |
| B1 A, 2002-2   | 74,30         | 22,50         | 22,76         | 9,20          | 1,72          | 153,66       | 150,37        | 170,31        | 171,19        | 25,87         | 43,24         | 112,11        | 100,60        | -2,38        | -46,79       | 2828,78       | 2959,68       |
| B1 B, 2002-2   | 72,14         | 21,87         | 22,15         | 9,09          | -0,58         | 151,42       | 147,75        | 179,05        | 180,72        | 28,48         | 28,15         | 107,77        | 89,91         | -0,43        | -52,29       | 2814,48       | 2961,03       |
| B1 C, 2002-2   | 63,32         | 22,50         | 22,37         | 9,47          | -0,88         | 151,53       | 149,18        | 162,00        | 163,99        | 30,74         | 33,17         | 112,31        | 91,05         | -1,61        | -50,33       | 2825,57       | 2974,33       |
| B1 D, 2002-2   | 66,18         | 22,94         | 21,78         | 7,97          | 2,56          | 149,66       | 150,58        | 167,43        | 169,93        | 31,23         | 34,78         | 109,97        | 94,99         | -0,54        | -53,08       | 2839,69       | 2972,36       |
| middel         | 68,99         | 22,45         | 22,27         | 8,93          | 0,70          | 151,57       | 149,47        | 169,70        | 171,46        | 29,08         | 34,83         | 110,54        | 94,14         | -1,24        | -50,62       | 2827,13       | 2966,85       |
| RSD(%)         | 7,4%          | 2,0%          | 1,8%          | 7,4%          | 240,9%        | 1,1%         | 0,9%          | 4,2%          | 4,0%          | 8,4%          | 18,0%         | 1,9%          | 5,1%          | -74,7%       | -5,5%        | 0,4%          | 0,3%          |
| nominel        | 82,3          |               |               | 9,4           |               | 145,8        | 145,8         | 125,4         | 125,4         |               |               | 108,4         | 87,7          |              |              | 2779          | 2779          |
| genfinding (%) | 83,8%         |               |               | 95,0%         |               | 104,0%       | 102,5%        | 135,3%        | 136,7%        |               |               | 102,0%        | 107,3%        |              |              | 101,7%        | 106,8%        |
| A1 A, 2006-2   | 13,89         | 11,26         | 13,61         | 0,99          | 18,57         | 61,91        | 59,07         | 116,50        | 120,48        | 48,92         | 54,58         | 24,84         | 16,29         | 1,63         | -58,59       | 70,67         | 76,15         |
| A1 B, 2006-2   | 29,17         | 9,21          | 13,57         | 2,66          | 16,31         | 57,90        | 58,37         | 117,10        | 124,28        | 42,54         | 52,15         | 24,64         | 18,16         | 2,95         | -71,70       | 64,85         | 69,15         |
| A1 C, 2006-2   | 27,72         | 10,62         | 13,20         | 1,52          | 17,66         | 56,84        | 57,09         | 135,64        | 145,57        | 47,47         | 33,90         | 25,91         | 22,79         | 2,81         | -78,74       | 70,16         | 75,96         |
| A1 D, 2006-2   | 2,87          | 9,60          | 14,37         | 0,72          | 16,40         | 64,68        | 62,74         | 126,66        | 127,51        | 50,31         | 60,30         | 26,27         | 17,20         | 2,68         | -54,10       | 70,54         | 76,70         |
| middel         | 18,42         | 10,17         | 13,69         | 1,47          | 17,23         | 60,33        | 59,32         | 123,97        | 129,46        | 47,31         | 50,23         | 25,42         | 18,61         | 2,52         | -65,78       | 69,06         | 74,49         |
| RSD(%)         | 67,6%         | 9,2%          | 3,6%          | 58,1%         | 6,3%          | 6,0%         | 4,1%          | 7,3%          | 8,6%          | 7,2%          | 22,7%         | 3,1%          | 15,5%         | 23,9%        | -17,4%       | 4,1%          | 4,8%          |
| nominel        | 26,9          | 13,55         | 13,55         | 2,07          | 19,9          | 62,04        | 62,04         | 85,48         | 85,48         | 62,02         | 62,02         | 22,83         | 19,58         | 3,68         | 3,68         | 69,8          | 69,8          |
| genfinding (%) | 68,5%         | 75,1%         | 101,0%        | 71,1%         | 86,6%         | 97,2%        | 95,6%         | 145,0%        | 151,5%        | 76,3%         | 81,0%         | 111,3%        | 95,0%         | 68,4%        | -1787,6%     | 98,9%         | 106,7%        |
| B1 A, 2006-2   | 13,63         | 8,91          | 13,21         | 1,77          | 20,40         | 70,42        | 71,08         | 113,50        | 118,26        | 54,07         | 57,41         | 32,58         | 15,41         | 1,39         | -70,53       | 101,76        | 109,82        |
| B1 B, 2006-2   | 33,91         | 10,59         | 13,91         | 2,01          | 22,50         | 72,06        | 70,75         | 110,37        | 116,15        | 50,36         | 51,89         | 29,17         | 33,98         | 2,49         | -68,82       | 100,43        | 107,94        |
| B1 C, 2006-2   | 9,92          | 9,31          | 13,57         | 2,22          | 21,88         | 70,63        | 69,11         | 106,69        | 111,40        | 46,11         | 48,39         | 30,31         | 19,36         | 2,17         | -78,95       | 98,61         | 106,05        |
| B1 D, 2006-2   | 29,45         | 10,72         | 14,65         | 2,31          | 22,92         | 74,47        | 73,43         | 110,32        | 114,08        | 53,14         | 48,84         | 32,92         | 25,90         | 1,58         | -62,11       | 105,90        | 113,06        |
| middel         | 21,73         | 9,89          | 13,83         | 2,08          | 21,92         | 71,90        | 71,09         | 110,22        | 114,97        | 50,92         | 51,63         | 31,25         | 23,66         | 1,91         | -70,10       | 101,67        | 109,22        |
| RSD(%)         | 54,0%         | 9,2%          | 4,4%          | 11,6%         | 5,0%          | 2,6%         | 2,5%          | 2,5%          | 2,5%          | 7,0%          | 8,0%          | 5,8%          | 34,3%         | 26,7%        | -9,9%        | 3,0%          | 2,7%          |
| nominel        | 31,9          | 13,55         | 13,55         | 2,57          | 23,9          | 73,70        | 73,70         | 105,50        | 105,50        | 68,70         | 68,70         | 27,83         | 23,58         | 3,68         | 3,68         | 103,0         | 103,0         |
| genfinding (%) | 68,1%         | 73,0%         | 102,1%        | 80,8%         | 91,7%         | 97,6%        | 96,5%         | 104,5%        | 109,0%        | 74,1%         | 75,2%         | 112,3%        | 100,3%        | 51,9%        | -1905,0%     | 98,7%         | 106,0%        |

# Bilag A, side 6 Resultater for ICP-OES, serie 1+2

Enhed : mg/kg TS

| Serie | Prøve:         | As<br>188.981 | Ba<br>230.425 | Ba<br>233.527 | Cd<br>228.803 | Co<br>228.616 | Cr<br>205.56 | Cr<br>267.708 | Cu<br>324.752 | Cu<br>327.393 | Mo<br>202.031 | Mo<br>203.845 | Ni<br>231.604 | Pb<br>220.353 | V<br>292.402 | V<br>310.230 | Zn<br>206.200 | Zn<br>213.857 |
|-------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| 1     | A1 A, 2002-2   | 88,32         | 25,71         | 25,72         | 7,96          | 5,28          | 126,47       | 129,40        | 217,01        | 222,64        | 36,07         | 42,39         | 97,04         | 88,34         | 4,62         | -30,29       | 2709,26       | 2805,21       |
|       | A1 B, 2002-2   | 88,52         | 24,08         | 22,33         | 6,90          | -2,09         | 135,24       | 135,69        | 202,10        | 203,84        | 31,99         | 37,48         | 97,17         | 81,41         | -0,57        | -3,01        | 2960,94       | 3064,80       |
|       | A1 C, 2002-2   | 75,52         | 20,97         | 22,30         | 8,26          | 0,02          | 127,10       | 127,41        | 175,17        | 174,56        | 34,70         | 40,52         | 98,55         | 79,51         | 0,25         | -19,94       | 2792,75       | 2895,98       |
|       | A1 D, 2002-2   | 80,12         | 20,91         | 20,31         | 7,52          | -0,54         | 118,89       | 123,20        | 145,30        | 147,82        | 25,81         | 43,18         | 90,99         | 75,31         | 0,77         | -33,06       | 2677,76       | 2785,83       |
| 2     | A1 A, 2002-2   | 79,96         | 23,67         | 24,14         | 7,92          | 2,71          | 132,08       | 131,91        | 229,83        | 236,59        | 33,44         | 31,46         | 98,02         | 94,35         | 1,82         | -28,74       | 2838,11       | 2971,76       |
|       | A1 B, 2002-2   | 48,15         | 22,61         | 22,97         | 9,07          | 0,82          | 135,77       | 132,74        | 194,15        | 197,10        | 30,31         | 36,17         | 97,75         | 95,78         | -1,43        | -32,79       | 2852,78       | 2981,80       |
|       | A1 C, 2002-2   | 70,39         | 22,26         | 22,81         | 7,06          | 1,35          | 130,87       | 131,31        | 184,19        | 186,45        | 23,71         | 34,55         | 103,73        | 86,27         | -1,98        | -32,52       | 2867,40       | 3015,59       |
|       | A1 D, 2002-2   | 65,31         | 22,80         | 23,07         | 7,88          | -1,29         | 135,32       | 131,47        | 166,88        | 165,43        | 27,29         | 36,71         | 99,71         | 92,09         | -1,53        | -34,26       | 2865,81       | 3008,49       |
|       | middel         | 74,54         | 22,87         | 22,96         | 7,82          | 0,78          | 130,22       | 130,39        | 189,33        | 191,80        | 30,42         | 37,81         | 97,87         | 86,63         | 0,24         | -26,83       | 2820,60       | 2941,18       |
|       | RSD(%)         | 17,9%         | 7,0%          | 6,8%          | 8,8%          | 302,6%        | 4,5%         | 2,9%          | 14,5%         | 15,4%         | 14,6%         | 10,6%         | 3,6%          | 8,5%          | 899,5%       | -39,7%       | 3,3%          | 3,5%          |
|       | nominel        | 75,3          |               |               | 8,2           |               | 125,8        | 125,8         | 111,4         | 111,4         |               |               | 94,4          | 79,7          |              |              | 2779          | 2779          |
|       | genfinding (%) | 99,0%         |               |               | 95,4%         |               | 103,5%       | 103,6%        | 170,0%        | 172,2%        |               |               | 103,7%        | 108,7%        |              |              | 101,5%        | 105,8%        |
| 1     | B1 A, 2002-2   | 87,97         | 22,98         | 22,60         | 11,03         | -0,58         | 148,92       | 149,69        | 171,39        | 170,61        | 25,87         | 34,69         | 110,00        | 73,96         | 0,49         | -8,38        | 2860,63       | 2976,01       |
|       | B1 B, 2002-2   | 69,64         | 22,09         | 22,39         | 10,45         | -0,39         | 154,22       | 155,96        | 187,06        | 185,81        | 30,94         | 39,68         | 114,36        | 93,54         | -0,13        | 2,16         | 2956,83       | 3064,99       |
|       | B1 C, 2002-2   | 94,65         | 24,62         | 24,25         | 9,51          | -0,63         | 159,24       | 161,12        | 178,18        | 174,72        | 34,14         | 37,13         | 120,86        | 96,89         | -1,93        | 10,25        | 3045,81       | 3174,23       |
|       | B1 D, 2002-2   | 105,20        | 22,82         | 22,33         | 11,01         | -0,90         | 155,40       | 157,87        | 177,98        | 175,50        | 28,31         | 44,37         | 118,55        | 94,33         | -0,76        | 7,01         | 3012,02       | 3130,74       |
| 2     | B1 A, 2002-2   | 74,30         | 22,50         | 22,76         | 9,20          | 1,72          | 153,66       | 150,37        | 170,31        | 171,19        | 25,87         | 43,24         | 112,11        | 100,60        | -2,38        | -46,79       | 2828,78       | 2959,68       |
|       | B1 B, 2002-2   | 72,14         | 21,87         | 22,15         | 9,09          | -0,58         | 151,42       | 147,75        | 179,05        | 180,72        | 28,48         | 28,15         | 107,77        | 89,91         | -0,43        | -52,29       | 2814,48       | 2961,03       |
|       | B1 C, 2002-2   | 63,32         | 22,50         | 22,37         | 9,47          | -0,88         | 151,53       | 149,18        | 162,00        | 163,99        | 30,74         | 33,17         | 112,31        | 91,05         | -1,61        | -50,33       | 2825,57       | 2974,33       |
|       | B1 D, 2002-2   | 66,18         | 22,94         | 21,78         | 7,97          | 2,56          | 149,66       | 150,58        | 167,43        | 169,93        | 31,23         | 34,78         | 109,97        | 94,99         | -0,54        | -53,08       | 2839,69       | 2972,36       |
|       | middel         | 79,18         | 22,79         | 22,58         | 9,72          | 0,04          | 153,01       | 152,82        | 174,18        | 174,06        | 29,45         | 36,90         | 113,24        | 91,91         | -0,91        | -23,93       | 2897,98       | 3026,67       |
|       | RSD(%)         | 19,0%         | 3,7%          | 3,3%          | 10,8%         | 3381,4%       | 2,2%         | 3,2%          | 4,5%          | 3,9%          | 9,7%          | 14,6%         | 4,0%          | 8,7%          | -106,7%      | -121,5%      | 3,2%          | 2,8%          |
|       | nominel        | 82,3          |               |               | 9,4           |               | 145,8        | 145,8         | 125,4         | 125,4         |               |               | 108,4         | 87,7          |              |              | 2779          | 2779          |
|       | genfinding (%) | 96,2%         |               |               | 103,4%        |               | 104,9%       | 104,8%        | 138,9%        | 138,8%        |               |               | 104,5%        | 104,8%        |              |              | 104,3%        | 108,9%        |
| 1     | A1 A, 2006-2   | 33,81         | 13,96         | 15,36         | 2,60          | 24,83         | 70,78        | 71,05         | 158,30        | 156,30        | 57,52         | 71,91         | 27,75         | 32,30         | 4,18         | 63,59        | 82,08         | 89,66         |
|       | A1 B, 2006-2   | 35,42         | 12,49         | 13,55         | 2,86          | 18,50         | 62,83        | 63,71         | 131,16        | 130,92        | 53,21         | 63,84         | 26,19         | 16,99         | 2,23         | -5,97        | 71,07         | 75,28         |
|       | A1 C, 2006-2   | 29,03         | 13,43         | 15,93         | 2,12          | 20,03         | 61,84        | 62,11         | 150,50        | 157,27        | 57,18         | 55,59         | 27,26         | 21,38         | 6,54         | -11,18       | 85,24         | 86,74         |
|       | A1 D, 2006-2   | 36,06         | 10,76         | 11,80         | 1,61          | 12,43         | 54,01        | 53,81         | 91,11         | 94,94         | 44,33         | 59,62         | 22,60         | -8,21         | 2,66         | -67,55       | 60,05         | 64,01         |
| 2     | A1 A, 2006-2   | 13,89         | 11,26         | 13,61         | 0,99          | 18,57         | 61,91        | 59,07         | 116,50        | 120,48        | 48,92         | 54,58         | 24,84         | 16,29         | 1,63         | -58,59       | 70,67         | 76,15         |
|       | A1 B, 2006-2   | 29,17         | 9,21          | 13,57         | 2,66          | 16,31         | 57,90        | 58,37         | 117,10        | 124,28        | 42,54         | 52,15         | 24,64         | 18,16         | 2,95         | -71,70       | 64,85         | 69,15         |
|       | A1 C, 2006-2   | 27,72         | 10,62         | 13,20         | 1,52          | 17,66         | 56,84        | 57,09         | 135,64        | 145,57        | 47,47         | 33,90         | 25,91         | 22,79         | 2,81         | -78,74       | 70,16         | 75,96         |
|       | A1 D, 2006-2   | 2,87          | 9,60          | 14,37         | 0,72          | 16,40         | 64,68        | 62,74         | 126,66        | 127,51        | 50,31         | 60,30         | 26,27         | 17,20         | 2,68         | -54,10       | 70,54         | 76,70         |
|       | middel         | 26,00         | 11,42         | 13,92         | 1,88          | 18,09         | 61,35        | 60,99         | 128,37        | 132,16        | 50,18         | 56,49         | 25,68         | 17,11         | 3,21         | -35,53       | 71,83         | 76,71         |
|       | RSD(%)         | 44,9%         | 15,1%         | 9,3%          | 42,4%         | 19,6%         | 8,5%         | 8,5%          | 16,4%         | 15,7%         | 11,0%         | 19,5%         | 6,4%          | 67,1%         | 47,5%        | -136,1%      | 11,5%         | 10,9%         |
|       | nominel        | 26,9          | 13,55         | 13,55         | 2,07          | 19,9          | 62,04        | 62,04         | 85,48         | 85,48         | 62,02         | 62,02         | 22,83         | 19,58         | 3,68         | 3,68         | 69,8          | 69,8          |
|       | genfinding (%) | 96,6%         | 84,3%         | 102,7%        | 91,1%         | 90,9%         | 98,9%        | 98,3%         | 150,2%        | 154,6%        | 80,9%         | 91,1%         | 112,5%        | 87,4%         | 87,3%        | -965,5%      | 102,9%        | 109,9%        |
| 1     | B1 A, 2006-2   | 24,16         | 9,88          | 13,64         | 3,79          | 22,04         | 69,00        | 70,93         | 112,17        | 113,39        | 53,04         | 51,36         | 29,05         | 38,79         | 3,17         | -31,96       | 101,83        | 105,63        |
|       | B1 B, 2006-2   | 29,72         | 9,64          | 11,74         | 3,66          | 18,37         | 61,04        | 64,69         | 102,33        | 108,04        | 47,26         | 52,20         | 25,56         | 24,50         | 2,56         | -42,93       | 90,93         | 96,24         |
|       | B1 C, 2006-2   | 33,28         | 9,41          | 13,59         | 2,57          | 20,90         | 68,58        | 69,84         | 97,11         | 99,85         | 50,37         | 58,34         | 27,15         | 30,53         | 1,13         | -58,42       | 96,01         | 100,39        |
|       | B1 D, 2006-2   | 50,19         | 9,36          | 12,09         | 2,31          | 19,74         | 61,05        | 62,73         | 95,47         | 99,59         | 49,51         | 55,00         | 24,87         | 16,69         | 1,42         | -54,06       | 86,89         | 92,41         |
| 2     | B1 A, 2006-2   | 13,63         | 8,91          | 13,21         | 1,77          | 20,40         | 70,42        | 71,08         | 113,50        | 118,26        | 54,07         | 57,41         | 32,58         | 15,41         | 1,39         | -70,53       | 101,76        | 109,82        |
|       | B1 B, 2006-2   | 33,91         | 10,59         | 13,91         | 2,01          | 22,50         | 72,06        | 70,75         | 110,37        | 116,15        | 50,36         | 51,89         | 29,17         | 33,98         | 2,49         | -68,82       | 100,43        | 107,94        |
|       | B1 C, 2006-2   | 9,92          | 9,31          | 13,57         | 2,22          | 21,88         | 70,63        | 69,11         | 106,69        | 111,40        | 46,11         | 48,39         | 30,31         | 19,36         | 2,17         | -78,95       | 98,61         | 106,05        |
|       | B1 D, 2006-2   | 29,45         | 10,72         | 14,65         | 2,31          | 22,92         | 74,47        | 73,43         | 110,32        | 114,08        | 53,14         | 48,84         | 32,92         | 25,90         | 1,58         | -62,11       | 105,90        | 113,06        |
|       | middel         | 28,03         | 9,73          | 13,30         | 2,58          | 21,09         | 68,41        | 69,07         | 105,99        | 110,09        | 50,48         | 52,93         | 28,95         | 25,64         | 1,99         | -58,47       | 97,80         | 103,94        |
|       | RSD(%)         | 44,9%         | 6,6%          | 7,2%          | 28,9%         | 7,3%          | 7,2%         | 5,2%          | 6,5%          | 6,4%          | 5,7%          | 7,0%          | 10,3%         | 32,7%         | 35,9%        | -26,2%       | 6,4%          | 6,8%          |
|       | nominel        | 31,9          | 13,55         | 13,55         | 2,57          | 23,9          | 73,70        | 73,70         | 105,50        | 105,50        | 68,70         | 68,70         | 27,83         | 23,58         | 3,68         | 3,68         | 103,0         | 103,0         |
|       | genfinding (%) | 87,9%         | 71,8%         | 98,1%         | 100,4%        | 88,3%         | 92,8%        | 93,7%         | 100,5%        | 104,4%        | 73,5%         | 77,0%         | 104,0%        | 108,8%        | 54,0%        | -1589,0%     | 94,9%         | 100,9%        |

## Bilag A, side 7

## Sammenligning af genfinding for ICP-MS og ICP-OES

Genfinding af nominelle værdier er sammenlignet for for ICP-OES og ICP-MS for hhv. 2002-2 og 2006-2

|         |            | As 188.981 | Ba 230.425 | Cd 228.803 | Co 228.616 | Cr 267.708 | Cu 327.393 | Mo 202.031 | Ni 231.604 | Pb 220.353 | V 292.402 | Zn 213.857 |
|---------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| ICP-OES | A1 2002-2  | 99,0%      |            | 95,4%      |            | 103,6%     | 172,2%     |            | 103,7%     | 108,7%     |           | 105,8%     |
|         | B1 2002-2  | 96,2%      |            | 103,4%     |            | 104,8%     | 138,8%     |            | 104,5%     | 104,8%     |           | 108,9%     |
|         | A1, 2006-2 | 96,6%      | 84,3%      | 91,1%      | 90,9%      | 98,3%      | 154,6%     | 80,9%      | 112,5%     | 87,4%      | 87,3%     | 109,9%     |
|         | B1, 2006-2 | 87,9%      | 71,8%      | 100,4%     | 88,3%      | 93,7%      | 104,4%     | 73,5%      | 104,0%     | 108,8%     | 54,0%     | 100,9%     |

|        |            | As 75 | Ba 137 | Cd 114 | Co 59  | Cr 52  | Cu 63  | Mo 95 | Ni 60 | Pb 220 | V 51  | Zn 66 |
|--------|------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| ICP-MS | A1 2002-2  | 98,4% |        | 98,8%  |        | 106,7% | 97,9%  |       | 97,7% | 105,2% |       | 95,2% |
|        | B1 2002-2  | 98,7% |        | 99,2%  |        | 103,2% | 96,6%  |       | 94,8% | 101,8% |       | 89,5% |
|        | A1, 2006-2 | 90,0% | 99,7%  | 102,5% | 101,6% | 100,0% | 106,7% | 86,3% | 97,0% | 107,3% | 94,5% | 88,2% |
|        | B1, 2006-2 | 88,3% | 100,2% | 103,9% | 100,8% | 100,2% | 82,4%  | 85,1% | 97,5% | 108,2% | 92,5% | 90,9% |

Tabellen herunder: 1 angiver at ICP-MS måler højere end ICP-OES. -1 angiver det omvendte.

|         |            | As | Ba | Cd | Co | Cr | Cu | Mo | Ni | Pb | V | Zn |
|---------|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|
| ICP-OES | A1 2002-2  | -1 |    | 1  |    | 1  |    |    | -1 | -1 |   | -1 |
|         | B1 2002-2  | 1  |    | -1 |    | -1 |    |    | -1 | -1 |   | -1 |
| ICP-MS  | A1, 2006-2 | -1 | 1  | 1  | 1  | 1  |    | 1  | -1 | 1  | 1 | -1 |
|         | B1, 2006-2 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  |    | 1  | -1 | -1 | 1 | -1 |
|         | Sum 2002-2 | 0  |    | 0  |    | 0  | 0  |    | -2 | -2 |   | -2 |
|         | Sum 2006-3 | 0  | 2  | 2  | 2  | 2  | 0  | 2  | -2 | 0  | 2 | -2 |

Totalsum, 2002-2: -6  
Totalsum, 2006-2: 8

Resultater for ICP-MS er gennemsnitligt lavere end for ICP-OES  
Resultater for ICP-MS er gennemsnitligt højere end for ICP-OES

Udelukket grundet interferens

## **B I L A G   B**

***ICP-OES, valg af bølgelængde, kvantifikationsgrænse og interferenser***

## ICP-OES, valg af bølgelængde, kvantifikationsgrænse og interferenser

I tabellen herunder er angivet anbefalet bølgelængde, kvantifikationsgrænse og potentielle interferenser for ICP-OES. Data stammer fra standarden ISO11885 Water quality Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry ICP-OES.

Kvantifikationsgrænsen,  $X_{LQ}$  defineres i standarden som  $3 \cdot X_{LD}$ , hvor  $X_{LD}$  er detektionsgrænsen.  $X_{LD}$  er defineret som  $3 \cdot S_D$ , hvor  $S_D$  er spredningen for en blankprøve indenfor én prøveserie.

ISO/FDIS 11885:2007(E)

Table 1 — Recommended wavelengths <sup>a</sup>, achievable limits of quantification ( $X_{LQ}$  <sup>b</sup>) for different types of instruments and important spectral interferences

| Element | Wavelength<br>nm | Approx. $X_{LQ}$       |                       | Interfering elements |
|---------|------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
|         |                  | Radial viewing<br>µg/l | Axial viewing<br>µg/l |                      |
| Ag      | 328,068          | (20)                   | (4)                   | Fe, Mn, Zr           |
|         | 338,289          | (20)                   | (10)                  | Cr, Fe, Zr, Mn       |
| Al      | 167,079          | 1                      | 2                     | Fe, Pb               |
|         | 308,215          | 100                    | 17                    | Fe, Mn, OH, V        |
|         | 396,152          | 10                     | 6                     | Cu, Fe, Mo, Zr       |
| As      | 188,979          | 18                     | 14                    | Al, Cr, Fe, Ti       |
|         | 193,696          | 5                      | 14                    | Al, Co, Fe, W, V     |
|         | 197,197          | (100)                  | 31                    | Al, Co, Fe, Pb, Ti   |
| B       | 182,528          | (6)                    | —                     | B                    |
|         | 208,957          | (5)                    | (7)                   | Al, Mo               |
|         | 249,677          | 10                     | 5                     | Co, Cr, Fe           |
|         | 249,772          | 4                      | 24                    | Co, Fe               |
| Ba      | 230,425          | —                      | 3                     | —                    |
|         | 233,527          | 2                      | 0,5                   | Fe, V                |
|         | 455,403          | 6                      | 0,7                   | Zr                   |
|         | 493,408          | (3)                    | 0,4                   | -                    |
| Be      | 313,042          | (2)                    | (0,1)                 | Fe                   |
|         | 313,107          | —                      | (0,3)                 | V                    |
|         | 234,861          | (5)                    | (0,1)                 | —                    |
| Bi      | 223,060          | (40)                   | (17)                  | Co, Cu, Ti, V        |
|         | 306,770          | (80)                   | (165)                 | Fe, Mo, V            |
| Ca      | 315,887          | 100                    | 13                    | Co, Mo               |
|         | 317,933          | 26                     | 4                     | Fe, V                |
|         | 393,366          | 0,4                    | 25                    | V, Zr                |
|         | 422,673          | —                      | —                     | V, Mo, Zr            |
| Cd      | 214,441          | 1                      | 0,9                   | As, Cr, Fe, Sc, Sb   |
|         | 226,502          | 4                      | 0,2                   | As, Co, Fe, Ni       |
|         | 228,802          | 2                      | 0,5                   | As, Co, Sc           |
| Ce      | 228,616          | 6                      | 1                     | Ti                   |
|         | 238,892          | 10                     | 3                     | Fe                   |

Table 1 (continued)

| Element | Wavelength<br>nm | Approx. $X_{LD}$                  |                                  | Interfering elements |
|---------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------|
|         |                  | Radial viewing<br>$\mu\text{g/l}$ | Axial viewing<br>$\mu\text{g/l}$ |                      |
| Cr      | 205,559          | 1                                 | 5                                | Be, Fe, Mo, Ni, Ti   |
|         | 267,719          | 4                                 | 2                                | Mn, P, V             |
|         | 283,563          | (10)                              | (2)                              | Fe, Mo, V, W         |
|         | 284,324          | (10)                              | —                                | Fe                   |
| Cu      | 324,754          | 9                                 | 2                                | Cr, Fe, Mo, Ti       |
|         | 327,396          | 4                                 | 3                                | Co, Ti               |
| Fe      | 238,204          | 14                                | (3)                              | Co                   |
|         | 259,940          | 6                                 | 2                                | Co                   |
|         | 271,441          | —                                 | —                                | —                    |
| Ga      | 287,424          | —                                 | —                                | Cr                   |
|         | 294,364          | —                                 | —                                | Fe, Ti               |
|         | 417,204          | —                                 | —                                | Fe, V                |
| In      | 230,605          | —                                 | —                                | Fe                   |
|         | 325,609          | —                                 | —                                | Mn                   |
|         | 410,175          | —                                 | —                                | Ce                   |
| K       | 766,490          | 66                                | 20                               | Ar, Ba, Mg           |
|         | 769,896          | —                                 | (230)                            | Ba                   |
| Li      | 460,290          | 900                               | (700)                            | Ar, Fe               |
|         | 670,778          | 6                                 | 10                               | Ar                   |
| Mg      | 279,078          | 33                                | 19                               | Fe                   |
|         | 279,553          | 1                                 | 7                                | Fe                   |
|         | 285,213          | 4                                 | 14                               | Cr                   |
| Mn      | 257,610          | 1                                 | 0,4                              | Cr, Fe, Mo, W        |
|         | 293,305          | (20)                              | (8)                              | Al, Cr, Fe, Ti       |
| Mo      | 202,031          | (30)                              | (2)                              | Al, Fe, Ni           |
|         | 204,597          | (50)                              | (5)                              | Co, Cr               |
| Na      | 330,237          | (20)                              | 300                              | Zn                   |
|         | 588,995          | 20                                | 200                              | Ar, V                |
|         | 589,592          | 93                                | 20                               | Ba                   |
| Ni      | 221,648          | 10                                | 2                                | Si                   |
|         | 231,604          | 15                                | 2                                | Co, Sb               |
| P       | 177,434          | 500                               | (15)                             | Cu                   |
|         | 178,221          | 25                                | 13                               | Fe, I                |
|         | 213,618          | 500                               | 50                               | Co, Cu, Fe, Mo, Zn   |
|         | 214,915          | 330                               | 9                                | Al, Co, Cu, Mg       |

Table 1 (continued)

| Element   | Wavelength<br>nm | Approx. $X_{LQ}$                  |                                  | Interfering elements |
|-----------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------|
|           |                  | Radial viewing<br>$\mu\text{g/l}$ | Axial viewing<br>$\mu\text{g/l}$ |                      |
| <b>Pb</b> | 220,353          | 14                                | 5                                | Al, Co, Fe, Ti       |
|           | 283,305          | (70)                              | (20)                             | Cr, Fe               |
| <b>S</b>  | 180,669          | 13                                | 33                               | As, Ca               |
|           | 181,975          | 39                                | 17                               | Cr, Mo               |
| <b>Sb</b> | 206,834          | (100)                             | (4)                              | Co, Cr, Fe, Mg, Mn   |
|           | 217,582          | (100)                             | (18)                             | Pb, Fe               |
| <b>Se</b> | 196,089          | (100)                             | (7)                              | —                    |
|           | 203,984          | (100)                             | (7)                              | Cr, Sb               |
| <b>Si</b> | 212,412          | 3                                 | (13)                             | Mo                   |
|           | 251,611          | 20                                | 10                               | —                    |
|           | 288,158          | (30)                              | 24                               | Cr                   |
| <b>Sn</b> | 189,988          | (100)                             | (60)                             | Cr, Ti               |
|           | 235,485          | (100)                             | (200)                            | Cd, Mo               |
|           | 283,998          | —                                 | (120)                            | —                    |
| <b>Sr</b> | 407,771          | 2,6                               | 0,6                              | Cr                   |
|           | 421,552          | 0,1                               | 0,1                              | —                    |
|           | 460,733          | (10)                              | (3)                              | —                    |
| <b>Ti</b> | 334,941          | (5)                               | (2)                              | Cr                   |
|           | 336,123          | (10)                              | (1)                              | —                    |
|           | 337,280          | (10)                              | —                                | —                    |
|           | 368,521          | (10)                              | —                                | Co, Cr               |
| <b>V</b>  | 290,881          | (10)                              | —                                | Fe, Mo               |
|           | 292,402          | (10)                              | (3)                              | Cr, Fe, Mo, V        |
|           | 310,229          | (10)                              | (0,7)                            | Cr, Mg               |
|           | 311,071          | (10)                              | (1)                              | Cr, Fe, Mn, Ti       |
| <b>W</b>  | 202,998          | (60)                              | —                                | Ni, Zn               |
|           | 207,912          | (30)                              | (10)                             | Ni, Mo, V            |
|           | 209,860          | (60)                              | (20)                             | —                    |
|           | 222,589          | (60)                              | (30)                             | Cr, Cu, Ni           |
|           | 239,711          | (60)                              | —                                | —                    |
| <b>Zn</b> | 202,548          | —                                 | (3)                              | Cr, Cu, Co, Ni       |
|           | 206,200          | 13                                | 5                                | Cr                   |
|           | 213,857          | 3,3                               | 1                                | Cu, Fe, Ni           |

Table 1 (continued)

| Element                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Wavelength<br>nm | Approx. $X_{LO}$                  |                                  | Interfering elements |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                  | Radial viewing<br>$\mu\text{g/l}$ | Axial viewing<br>$\mu\text{g/l}$ |                      |
| Zr                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 338,197          | —                                 | (2)                              | Mo                   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 343,823          | (10)                              | (0,3)                            | —                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 354,262          | (50)                              | (1)                              | —                    |
| NOTE 1 $X_{LO}$ : Definition of the limit of quantification ( $X_{LO}$ ) according to definition 3.11.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                                   |                                  |                      |
| NOTE 2 Most $X_{LO}$ data derive from the interlaboratory trial (see Annex B). Participants were asked to report their $X_{LO}$ calculated according to definition 3.11. In Table 1, the median of the reported data for the matrix drinking water is given. Data reported in brackets derive from other sources.                                                                                                                                                                 |                  |                                   |                                  |                      |
| <p><sup>a</sup> Wavelength in Table 1 according to NIST tables for basic atomic spectroscopic data (<a href="http://physics.nist.gov/PhysRef/Data/Handbook/">http://physics.nist.gov/PhysRef/Data/Handbook/</a>)</p> <p><sup>b</sup> As some wavelengths are only recommended for vacuum instruments and not recommended for purged instruments, the choice of wavelengths for a specific instrument should be carried out with respect to the manufacturer's recommendation.</p> |                  |                                   |                                  |                      |

## **B I L A G   C**

***ICP-MS, valg af isotoper, kvantifikationsgrænse og interferenser***

## ICP-MS, valg af isotoper, kvantifikationsgrænse og interferenser

I tabellen herunder er angivet anbefalet isotoper, kvantifikationsgrænse og potentielle interferenser for ICP-MS. Data stammer fra standarden ISO17294-2 Water quality – Application of inductively coupled plasma spectrometry (ICP-MS), part 2: Determination of 62 elements.

Limit of quantification er defineret som "lowest concentration of an analyte that can be determined with a defined level of accuracy and precision".

ISO 17294-2:2003(E)

Table 1 — Limits of application for unpolluted water

| Element | Isotope often used | Limit of application <sup>a</sup><br>µg/l | Element | Isotope often used             | Limit of application <sup>a</sup><br>µg/l | Element                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Isotope often used | Limit of application <sup>a</sup><br>µg/l |
|---------|--------------------|-------------------------------------------|---------|--------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------|
| Ag      | <sup>107</sup> Ag  | 1                                         | Ho      | <sup>165</sup> Ho              | 0,1                                       | Se                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>77</sup> Se   | 10                                        |
|         | <sup>109</sup> Ag  | 1                                         | In      | <sup>115</sup> In              | 0,1                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <sup>78</sup> Se   | 10                                        |
| Al      | <sup>27</sup> Al   | 5                                         | Ir      | <sup>193</sup> Ir              | 0,1                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <sup>82</sup> Se   | 10                                        |
| As      | <sup>75</sup> As   | 1                                         | K       | <sup>39</sup> K                | 50                                        | Sm                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>147</sup> Sm  | 0,1                                       |
| Au      | <sup>197</sup> Au  | 0,5                                       | La      | <sup>139</sup> La              | 0,1                                       | Sn                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>118</sup> Sn  | 1                                         |
| B       | <sup>10</sup> B    | 10                                        | Li      | <sup>6</sup> Li                | 10                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <sup>120</sup> Sn  | 1                                         |
|         | <sup>11</sup> B    | 10                                        |         | <sup>7</sup> Li                | 1                                         | Sr                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>86</sup> Sr   | 0,5                                       |
| Ba      | <sup>137</sup> Ba  | 3                                         | Lu      | <sup>175</sup> Lu              | 0,1                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <sup>88</sup> Sr   | 0,3                                       |
|         | <sup>138</sup> Ba  | 0,5                                       | Mg      | <sup>24</sup> Mg               | 1                                         | Tb                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>159</sup> Tb  | 0,1                                       |
| Be      | <sup>9</sup> Be    | 0,5                                       |         | <sup>26</sup> Mg               | 10                                        | Te                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>126</sup> Te  | 2                                         |
| Bi      | <sup>209</sup> Bi  | 0,5                                       | Mn      | <sup>55</sup> Mn               | 3                                         | Th                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>232</sup> Th  | 0,1                                       |
| Ca      | <sup>43</sup> Ca   | 100                                       | Mo      | <sup>95</sup> Mo               | 0,5                                       | Tl                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>203</sup> Tl  | 0,2                                       |
|         | <sup>44</sup> Ca   | 50                                        |         | <sup>98</sup> Mo               | 0,3                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <sup>205</sup> Tl  | 0,1                                       |
|         | <sup>46</sup> Ca   | 10                                        | Na      | <sup>23</sup> Na               | 10                                        | Tm                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>169</sup> Tm  | 0,1                                       |
| Cd      | <sup>111</sup> Cd  | 0,1                                       | Nd      | <sup>146</sup> Nd              | 0,1                                       | U                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <sup>238</sup> U   | 0,1                                       |
|         | <sup>114</sup> Cd  | 0,5                                       | Ni      | <sup>58</sup> Ni               | 1                                         | V                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <sup>51</sup> V    | 1                                         |
| Ce      | <sup>140</sup> Ce  | 0,1                                       |         | <sup>60</sup> Ni               | 3                                         | W                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <sup>182</sup> W   | 0,3                                       |
| Co      | <sup>59</sup> Co   | 0,2                                       | P       | <sup>31</sup> P                | 5,0                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <sup>184</sup> W   | 0,3                                       |
| Cr      | <sup>52</sup> Cr   | 1                                         | Pb      | <sup>206</sup> Pb <sup>b</sup> | 0,2                                       | Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <sup>89</sup> Y    | 0,1                                       |
|         | <sup>53</sup> Cr   | 5                                         |         | <sup>207</sup> Pb <sup>b</sup> | 0,2                                       | Yb                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>172</sup> Yb  | 0,2                                       |
| Cs      | <sup>133</sup> Cs  | 0,1                                       |         | <sup>208</sup> Pb <sup>b</sup> | 0,1                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <sup>174</sup> Yb  | 0,2                                       |
| Cu      | <sup>63</sup> Cu   | 1                                         | Pd      | <sup>106</sup> Pd              | 0,5                                       | Zn                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>64</sup> Zn   | 1                                         |
|         | <sup>65</sup> Cu   | 2                                         | Pr      | <sup>141</sup> Pr              | 0,1                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <sup>66</sup> Zn   | 2                                         |
| Dy      | <sup>163</sup> Dy  | 0,1                                       | Pt      | <sup>195</sup> Pt              | 0,5                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <sup>68</sup> Zn   | 3                                         |
| Er      | <sup>167</sup> Er  | 0,1                                       | Rb      | <sup>85</sup> Rb               | 0,1                                       | Zr                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>90</sup> Zr   | 0,2                                       |
| Eu      | <sup>151</sup> Eu  | 0,1                                       | Re      | <sup>185</sup> Re              | 0,1                                       | <sup>a</sup> Depending on the instrumentation significantly lower limits can be achieved.<br><sup>b</sup> In order to avoid mistakes due to the different isotope ratios in the environment, the signal intensities of <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb and <sup>208</sup> Pb shall be added. |                    |                                           |
|         | <sup>153</sup> Eu  | 0,1                                       |         | <sup>187</sup> Re              | 0,1                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                    |                                           |
| Ga      | <sup>69</sup> Ga   | 0,3                                       | Rh      | <sup>103</sup> Rh              | 0,1                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                    |                                           |
|         | <sup>71</sup> Ga   | 0,3                                       | Ru      | <sup>101</sup> Ru              | 0,2                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                    |                                           |
| Gd      | <sup>157</sup> Gd  | 0,1                                       |         | <sup>102</sup> Ru              | 0,1                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                    |                                           |
|         | <sup>158</sup> Gd  | 0,1                                       | Sb      | <sup>121</sup> Sb              | 0,2                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                    |                                           |
| Ge      | <sup>74</sup> Ge   | 0,3                                       |         | <sup>123</sup> Sb              | 0,2                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                    |                                           |
| Hf      | <sup>178</sup> Hf  | 0,1                                       | Sc      | <sup>45</sup> Sc               | 5                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                    |                                           |

Table 2 — Important isobaric interferences

| Element | Isotope                                | Inter-element interferences caused by isobars and doubly charged ions | Interferences caused by polyatomic ions |
|---------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Ag      | <sup>107</sup> Ag<br><sup>109</sup> Ag | —                                                                     | ZrO<br>NbO, ZrOH                        |
| As      | <sup>75</sup> As                       | —                                                                     | ArCl, CaCl                              |
| Au      | <sup>197</sup> Au                      | —                                                                     | TaO                                     |
| B       | <sup>11</sup> B                        | —                                                                     | BH                                      |
| Ba      | <sup>138</sup> Ba                      | La <sup>+</sup> , Ce <sup>+</sup>                                     | —                                       |
| Ca      | <sup>43</sup> Ca                       | —                                                                     | CNO                                     |
|         | <sup>44</sup> Ca                       | —                                                                     | COO                                     |
| Cd      | <sup>111</sup> Cd                      | —                                                                     | MoO, MoOH, ZrOH                         |
|         | <sup>114</sup> Cd                      | Sn <sup>+</sup>                                                       | MoO, MoOH                               |
| Co      | <sup>59</sup> Co                       | —                                                                     | CaO, CaOH, MgCl                         |
| Cr      | <sup>52</sup> Cr                       | —                                                                     | ArO, ArC, ClOH                          |
|         | <sup>53</sup> Cr                       | Fe <sup>+</sup>                                                       | ClO, ArOH,                              |
| Cu      | <sup>63</sup> Cu                       | —                                                                     | ArNa, POO, MgCl                         |
|         | <sup>65</sup> Cu                       | —                                                                     | SOOH                                    |
| Eu      | <sup>151</sup> Eu                      | —                                                                     | BaO                                     |
|         | <sup>153</sup> Eu                      | —                                                                     | BaO                                     |
| Ga      | <sup>69</sup> Ga                       | Ba <sup>++</sup>                                                      | CrO, ArP, ClOO                          |
| Ge      | <sup>74</sup> Ge                       | Se <sup>+</sup>                                                       | ArS, ClCl                               |
| In      | <sup>115</sup> In                      | Sn <sup>+</sup>                                                       | —                                       |
| Ir      | <sup>193</sup> Ir                      | —                                                                     | HfO                                     |
| Mg      | <sup>24</sup> Mg                       | —                                                                     | CC                                      |
|         | <sup>25</sup> Mg                       | —                                                                     | CC                                      |
| Mn      | <sup>55</sup> Mn                       | —                                                                     | NaS, ArOH, ArNH                         |
| Mo      | <sup>98</sup> Mo                       | Ru <sup>+</sup>                                                       | —                                       |
| Ni      | <sup>58</sup> Ni                       | Fe <sup>+</sup>                                                       | CaO, CaN, NaCl, MgS                     |
|         | <sup>60</sup> Ni                       | —                                                                     | CaO, CaOH, MgCl, NaCl                   |
| Pd      | <sup>106</sup> Pd                      | Cd <sup>+</sup>                                                       | MoO, ZrO                                |
| Pt      | <sup>195</sup> Pt                      | —                                                                     | HfO                                     |
| Re      | <sup>187</sup> Re                      | Os <sup>+</sup>                                                       | —                                       |
| Ru      | <sup>102</sup> Ru                      | Pd <sup>+</sup>                                                       | —                                       |
| Sb      | <sup>123</sup> Sb                      | Te <sup>+</sup>                                                       | —                                       |
| Sc      | <sup>45</sup> Sc                       | —                                                                     | COO, COOH                               |
| Se      | <sup>77</sup> Se                       | —                                                                     | CaCl, ArCl, ArArH                       |
|         | <sup>78</sup> Se                       | Kr <sup>+</sup>                                                       | ArAr, CaCl                              |
|         | <sup>82</sup> Se                       | Kr <sup>+</sup>                                                       | —                                       |
| Sn      | <sup>120</sup> Sn                      | Te <sup>+</sup>                                                       | —                                       |
| V       | <sup>51</sup> V                        | —                                                                     | ClO, SOH, ClN, ArNH                     |
| W       | <sup>184</sup> W                       | Os <sup>+</sup>                                                       | —                                       |
| Zn      | <sup>64</sup> Zn                       | Ni <sup>+</sup>                                                       | AlCl, SS, SOO, CaO                      |
|         | <sup>66</sup> Zn                       | Ba <sup>++</sup>                                                      | PCI, SS, FeC, SOO                       |
|         | <sup>68</sup> Zn                       | Ba <sup>++</sup> , Ce <sup>++</sup>                                   | FeN, PCI, ArS, FeC, SS, ArNN, SOO       |

In the presence of elements in high mass concentrations, interferences may be caused by the formation of polyatoms or doubly charged ions which are not listed above.