

**UDREDNING VEDRØRENDE APPARATKALIBRERING VED
ANALYSE AF SPORELEMENTER I SLAM OG JORD**

VKI

1995-08-24/Lis Rasmussen

1. INDLEDNING

I 1991 blev der gennemført en metodeundersøgelse for bestemmelse af metaller i slam og jord efter destruktion af prøve med halvkoncentreret salpetersyre i følge DS 259 / DS 2210. Ved metodeundersøgelsen antydede resultaterne, at kalibreringsmetoden måske har afgørende indflydelse på resultaterne. I metodeundersøgelsen var der for de naturlige prøvers vedkommende en tendens til ved brug af standardadditionsteknik eller additionskalibrering enten at få højere sporelementindhold, færre outliers eller mindre variation mellem laboratorierne.

Denne undersøgelse er begrænset til at se på kalibreringens indflydelse på sporelementbestemmelse ved atomabsorptionsspektrometri med henholdsvis grafitovnsteknik og cold vapour teknik. Der vil udelukkende blive behandlet de to kalibreringsteknikker; standardadditionsteknik og ekstern kalibreringskurve inden for en måleserie.

2. METODEUNDERSØGELSE, METALLER I SLAM OG JORD

I bilag 1 er for hvert element med undtagelse af zink opstillet gennemsnit og standardafvigelse for laboratorier, som har anvendt atomabsorptionsspektrometri med grafitovnsteknik (ETAAS) dog atomabsorptionsspektrometri med cold vapour teknik (CVAAS) til kviksølv. Disse statistiske parametre er udregnet for data opdelt efter anvendt kalibreringsteknik. Det ses, at der er stor variation mellem laboratorier inden for hver kalibreringsteknik. Så selvom der ses tendenser til forskel på gennemsnit for flere af prøverne, er dette kun statistisk signifikant for bly i prøve A (syntetiske prøve) og cadmium i prøve B (slam) og C (jord), når der testes, om gennemsnit af laboratorierne resultater opnået fra de to typer af kalibrering er ens eller ej ved en t-test.

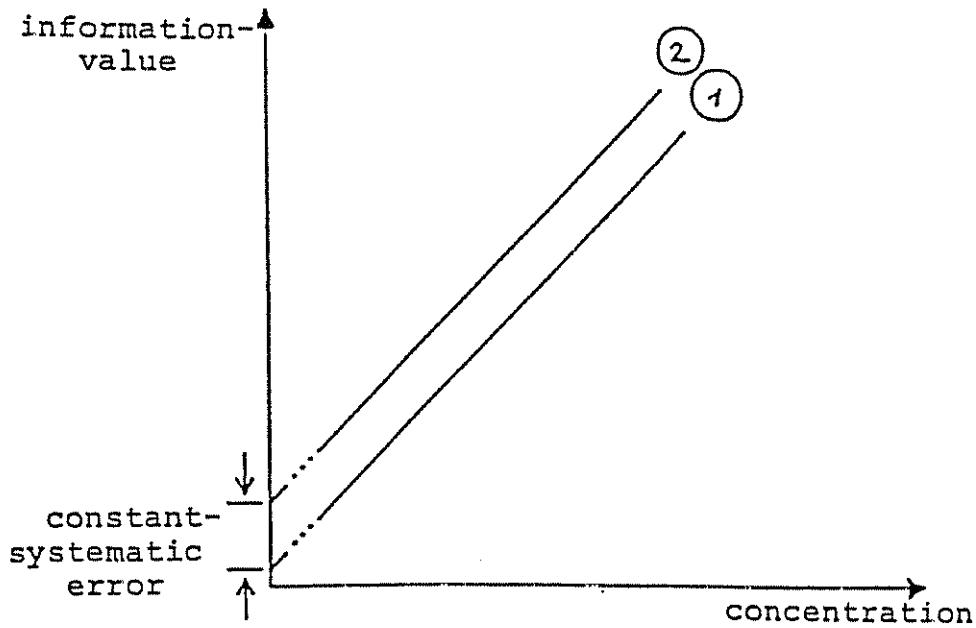
3. GENERELT OM KALIBRERING

Formålet med kalibrering er at eliminere eller minimere bias i en måleproces.

En vigtig kilde til systematiske fejl i analyseresultater er tilstedeværelsen af andre stoffer, som kan forøge eller undertrykke det analytiske respons. Evaluering af interferenseffekter er derfor en vigtig del af en sporelementanalyse. Effekterne kan inddeles i to grupper.

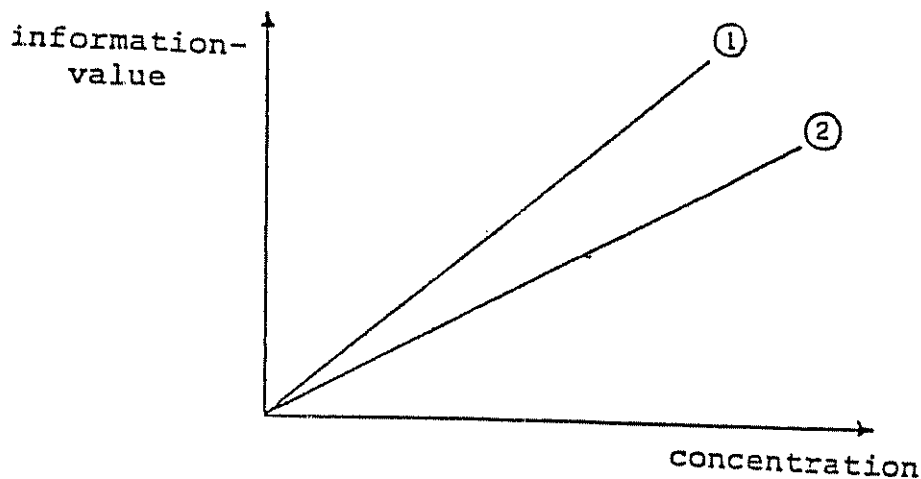
Første eksempel er, at det interfererende stof reagerer på samme måde som determinanden, og resultatet bliver for højt. Det andet eksempel er, at det interfererende stof reagerer med determinanden, og resultatet bliver for lavt.

Konstante systematiske afvigelser er uafhængige af determinandkoncentrationen, se også figur 1. Sådanne konstante systematiske afvigelser kan afsløres ved anvendelse af andre uafhængige analytiske metoder, som er fri for denne type interferens.



Figur 1: Kurve (1) er kalibreringskurve fra standarder i vandig opløsning. Kurve (2) er kalibreringskurve fra standarder i en prøvematrix, som ikke indeholder determinanden. (ISO 8466-3).

Proportionale systematiske afvigelser er afhængige af determinandkoncentrationen, se også figur 2. Sådanne proportionale systematiske afvigelser kan påvises og afhjælpes ved anvendelse af standardadditionsteknik.



Figur 2: Hældningens ændring for kalibreringsfunktionen som følge af forskellige matricer.
 (1) $y_1 = a_1 + b_1x$
 (2) $y_2 = a_2 + b_2x$

Påvisning af en proportional systematisk fejl kan gøres på to måder. Den ene måde er, at der måles på både en standardadditionskalibrering og en vandig kalibreringskurve. Dernæst testes, om der er signifikant forskel på hældningskoefficienterne. Dog skal der først testes for varianshomogenitet for hældningskoefficienterne ved en F-test (ligning 1). Dernæst testes hældningskoefficienterne ved en t-test (ligning 2).

Test for varianshomogenitet anvender hypotesen $s_{b1}^2 = s_{b2}^2$ med alternativet, at varianserne er forskellige. s_b er standardafvigelsen for hældningskoefficienten. Det kritiske område er $Z < F(N_1-2, N_2-2)_{0,01}$ eller $Z > F(N_1-2, N_2-2)_{0,99}$, hvor teststørrelsen er

$$Z = (s_{b1}/s_{b2})^2 \quad (1)$$

T-testen for hældningskoefficienterne anvender hypotesen $b_1 = b_2$ med alternativet, at hældningskoefficienterne (b_1 og b_2) er forskellige. Det kritiske område er

$Z < t(N_1-2+N_2-2)_{0,001}$ eller $Z > t(N_1-2+N_2-2)_{0,999}$, hvor teststørrelsen er

$$Z = ((b_1-b_2)/s) * (N_1*N_2/(N_1+N_2))^{1/2} \quad (2)$$

hvor s er det vægtede gennemsnit af de 2 standardafvigelser for hældningskoefficienterne.

Den anden måde at påvise en proportional systematisk fejl (matrixinterferens) er, at der testes for genfinding, som med fordel kan bruges til ensartede prøver i rutineanalyse. Koncentrationen af additionen skal være den samme som forventes i prøven.

$$\text{Genfinding} = (x_{\text{fundet}} * 100 \%) / x_{\text{tilsat}} \quad (3)$$

hvor den fundne koncentration $x_f = x_a - x_o$, som er differensen mellem den målte koncentration af den spikede prøve (x_a = koncentrationen af den oprindelige prøve + standardopløsning) og den målte koncentration af den oprindelige prøve (x_o). Hvis der er en stor afvigelse på genfindingsprocenten fra 100 %, er det nødvendigt at anvende standardadditionskalibrering på denne prøve. I alle tilfælde skal det ud fra kravene til analysekvaliteten vurderes, hvilken genfinding der er acceptabel.

Ved at udføre spiking på mange niveauer og afbilde den fundne koncentration (x_f) på y-aksen samt den spikede prøvekoncentration på x-aksen fås følgende ligning ved lineær regression:

$$x_f = a_f + b_f x_c \quad (4)$$

Hvis konfidensintervallet for a_f ikke indeholder nul-skæringen, er der en konstant systematisk fejl.

Hvis konfidensintervallet for b_f ikke indeholder hældningskoefficienten 1,00, er der en proportional systematisk fejl.

Ligning (3) kan også skrives som: $\text{genfinding} = b_f * 100 \%$.

Matrixen af en naturlig prøve kan forårsage både systematiske fejl og også dårligere præcision ved anvendelse af standardadditionskalibrering end ved anvendelse af en ekstern vandig kalibreringskurve. Hvis der er signifikant forskel på de to standardafvigelse (F-test), kan der ikke vurderes for konstante og proportional systematisk fejl.

Standardaddition er en kalibrering udført direkte i prøvematrixen. Signifikant forskellige hældninger på denne kalibrering og ekstern kalibrering i en vandig opløsning indikerer en proportional systematisk fejl forårsaget af matrixinterferens. Matrixeffekter kan lede til både øgning og fald i hældningskoefficienten fra standardadditionskalibreringskurven i forhold til hældningskoefficienten for en ekstern vandig kalibreringskurve.

En forudsætning for at anvende standardadditionsteknik er, at der arbejdes i det lineære område, og at der er varianshomogenitet (ISO 8466-3). Dette er de samme forudsætninger, som gælder ved anvendelse af lineær kalibrering i en vandig opløsning (ISO 8466-1). Normalt spikes der maksimalt op til den dobbelte koncentration af prøvens indhold. Hvis der arbejdes i hele det lineære område, er der næppe varianshomogenitet i hele området, og da skal der anvendes vægtet regressionsanalyse.

I mange tilfælde er det påvist, at interferensen forekommer under målingen, som for eksempel fysiske effekter som viskositet. I sådanne tilfælde skal spiking til standardadditionskalibreringen foregå direkte forud for måling. Ellers skal spikingen foregå således, at prøver og spikede prøver alle fremstilles og gennemgår alle trin i analyseproceduren d.v.s. inklusiv destruktion.

I øvrigt anføres der i CEN/TC 230/WG1 N 104, at der ved brug af standardadditionskalibrering er en tendens til fald i præcisionen sammenlignet med direkte måling ved brug af ekstern kalibrering inden for måleserien.

4. ANVISNINGER I STANDARDMETODER

Dansk Standard

I følge DS 2210 om generelle principper og retningslinier i forbindelse med bestemmelse af metaller i vand, slam og sediment ved AAS med grafitovnsteknik skal kalibrering ved atomabsorptionsspektrometri med grafitovnsteknik normalt udføres med 3 til 5 opløsninger og blindprøve for at dække det aktuelle koncentrationsområde. Lineariteten af kalibreringskurven er ofte begrænset særligt i prøver med meget matrix, og hvis det er tilfældet (krum kurve), skal dette anføres. For at reducere effekten af interferenser kan additionsmetoden benyttes i det lineære måleområde. For hver aktuel prøvetype og metal skal det undersøges, om det er nødvendigt at benytte additionsmetoden for at reducere interferens.

I de generelle retningslinier for bestemmelse af metaller ved AAS med flammeteknik (DS 259) er det anbefalet at anvende additionsmetoden, hvor kemiske interferenser ikke kan elimineres ved ændring af flammesammensætning og -temperatur eller ved brug af matrix-modifier. Ligeledes kan interferenseseffekt minimeres ved fortynding af prøven eller fremstilling af kalibreringsopløsning med samme viskositet, overfladespænding og saltindhold som prøven. Hvis dette ikke kan lade sig gøre, skal additionsmetoden bruges til kalibrering.

Standard Methods

Ved analyse af en ny eller ukendt prøvematrix til sporelementbestemmelse anbefaler Standard Methods brug af standardadditionskalibrering til at demonstrere kontrol over interferens før valg af kalibreringstype. Verifikation af denne kontrol over interferens kan gøres ved at analysere prøverne ufortyndet og fortyndet gange 10, og de opnåede resultater skal være sammenlignelige. Generelt anbefaler Standard Methods, at, hvis der anvendes almindelig kalibreringskurve, laves der genfinding på prøver for at kontrollere for matrixinterferens (på en prøve fra hver analyseserie).

For at kontrollere for instrumentdrift anbefaler Standard Methods, at der analyseres på en kontrolstandard med en koncentration fra midt på kalibreringskurven samt en standard blind. Disse analyseres i starten og til afslutning af en analyseserie samt periodisk, hvilket normalt anses som efter hver 9. ukendte prøve. Den målte værdi for kontrolstandard skal optimalt ligge inden for 95 - 105 %. Hvis den målte værdi ligger uden for 90 - 110 % af den forventede koncentration, anses kalibreringen for at være ude af kontrol, og der skal tages aktion.

For at bestemme, om der er matrixinterferens, anføres, at der skal bestemmes genfinding ved tilsætning af kendt mængde standard til prøverne før eventuel destruktion. Genfinding mellem 85 og 115 % indikerer, at matrixeffekt ikke er signifikant. I extreme tilfælde testes alle prøver for genfinding. Genfinding på 40 - 85 % indikerer, at standardaddition er påkrævet. Prøver af ukendt oprindelse eller kompleks sammensætning, som f.eks. destruerede prøver, skal testes individuelt for genfinding af sporelementer. Ideelt set kan brug af matrixmodifikator og grafitplatform gøre prøverne egnede til at blive analyseret ved brug af en kalibreringskurve. Dog skal denne antagelse altid verificeres.

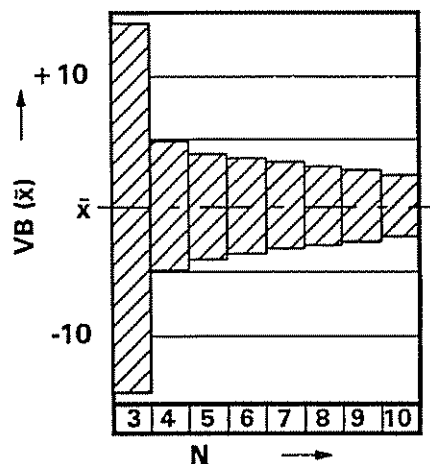
Standard Methods anbefaler at matrixmatche standardopløsningerne så meget som muligt til prøvernes matrix. I de fleste tilfælde betyder det at matche med syren i prøverne, og at holde denne syrebaggrund konstant i prøverne ved eventuel fortynding af prøverne.

Øget følsomhed opnås ved anvendelse af større prøvevolumen, ved reduceret flow af beskyttelsesgassen eller ved gasafbrydelse under atomiseringstrinet. Alle disse teknikker vil også øge effekten af tilstedeværende interferenser. Brug af den såkaldte STPF-teknik (Stabilized Temperature Platform Furnace), som er en kombination af flere individuelle teknikker, kan signifikant reducere interferenser og øge følsomheden.

Kalibreringsstandard og standardopløsning til genfinding skal verificeres over for en ekstern kontrolprøve (referencemateriale) med en overensstemmelse på $\pm 5\%$.

Udkast til international standard ISO 8466-3

I ISO 8466-3 foreslås det, at der skal anvendes 4 spikings med lige store spring imellem, således at den højeste spikingkoncentration er lig med prøvens indhold. Forslaget med at anvende 4 spikings (N=5) er et kompromis mellem præcisionen på analyseresultatet og omkostningerne. Nogle standardmetoder foreskriver brug af 3 spikings (N=4), og som det kan ses af figur 3, giver det et større men stadig acceptabelt konfidensinterval for koncentrationen. Derimod ses det af figur 3, at spiking med 2 standarder (N=3) er helt uacceptabelt.



Figur 3: Konfidensinterval for et analyseresultat som funktion af antallet af kalibreringsprøver (N), $s = 1$ og $P = 95\%$ (ISO 8466-3).

Det er ønskeligt at gøre bredden af konfidensintervallet for standardadditionskalibreringsfunktionen smallere. Dette kan gøres ved at lave replikater på hvert spikingstrin eller ved at øge antallet af spikings.

5. SAMMENLIGNING AF KALIBRERINGSMETODE

De data, som referencelaboratoriet producerede i forbindelse med metodeundersøgelsen "Metaller i slam og jord", er anvendt i forbindelse med vurdering af kalibreringsmetoder. Der er testet for påvisning af eventuel proportional systematisk fejl (matrixinterferens), hvis der havde været brugt en standardkurve med samme syreindhold som prøverne (i disse tilfælde kalibrering på destruktionsblind) i stedet for standardadditionsteknik. Resultaterne fra den lineære regression samt for testene er anført i bilag 2. Teststørrelsen for varianshomogenitet er anført i ligning (1) i afsnit 3. I alle tilfælde er der fundet varianshomogenitet, dvs der er ikke signifikant forskel på standardafvigelsen på kalibreringskurven med syreindhold (DS-blind) og på standardafvigelsen på standardadditionskurven på hverken slam eller jord.

Der er ligeledes i bilag 2 anført resultaterne for samtlige test for om hældningskoefficienten fra kalibreringskurven med syreindhold og hældningskoefficienten fra standardadditionsteknik på slam/jord er ens, teststørrelsen er anført i ligning (2) i afsnit 3. Der er kun fundet signifikans for måling af arsen i slam, og i dette tilfælde er der også anvendt væsentlig flere punkter på kurven end for de øvrige metaller. Det skal dog påpeges, at det er relativt svært at påvise en signifikans, da 4 punkter på hver kurve giver en relativ stor tabelværdi, som derfor kræver endog meget store forskelle for at påvise en signifikant forskel på hældningskoefficienterne.

For tre prøver er der udført flerdobbelte destruktions, og på hvert destruat er der udført standardadditionskalibrering (tabel 1). Ved opnåelse af en dårlig korrelationskoefficient i den lineære regression ses en forhøjet standardafvigelse for på hældningskoefficienten. For korrelationskoefficienter på mindst 0,99 fås variationskoefficienter (s i pct. af b) på 5 - 7 %, hvorimod der for korrelationskoefficienter på mindst 0,9995 fås tilsvarende variationskoefficienter på 0 - 2 %. Dette viser, at det er vigtigt at optimere kalibreringen, således at usikkerheden på hældningskoefficienten og dermed også på analyseresultatet, minimeres.

Data i tabel 1 viser ligeledes, at ved standardaddition på destruat af samme prøvematrix, er der en variation på hældningskoefficienten på 3 - 5 %.

Tabel 1:

Kalibreringsdata for tre prøver destrueret som flerdobbelte bestemmelser, der hver især er anvendt til standardadditionskalibrering. Til standardadditionskalibreringen er anvendt standarder på 3 niveauer. De anførte kalibreringsdata er fra arsenmåling i forbindelse med metodeundersøgelsen. Der er anført følgende data fra den lineære regression på kalibreringsmåledataene: korrelationskoefficienten (r), hældningskoefficienten (b), standardafvigelsen på hældningskoefficienten (s) samt denne variation i forhold til hældningskoefficienten (s%b). For hver prøve er der for hældningskoefficienterne beregnet gennemsnit, standardafvigelse og variationskoefficient.

Slam	r	b	s	s%b
	0,9991	3,29E-03	1,36E-04	4,1 %
	0,9997	3,29E-03	7,42E-05	2,3 %
	0,9974	3,22E-03	1,64E-04	5,1 %
	1,0000	3,45E-03	2,89E-05	0,8 %
Gennemsnit		3,313E-03		
Standardafvigelse		0,097E-03		
Variationskoefficient		2,9 %		
Jord	r	b	s	s%b
	0,9991	3,29E-03	1,36E-04	4,1 %
	0,9984	3,55E-03	2,02E-04	5,7 %
	0,9976	3,30E-03	2,31E-04	7,0 %
Gennemsnit		3,425E-03		
Standardafvigelse		0,177E-03		
Variationskoefficient		5,2 %		
DS blind	r	b	s	s%b
	0,9991	3,29E-03	1,36E-04	4,1 %
	0,9957	3,86E-03	3,59E-04	9,3 %
	0,9970	3,99E-03	3,09E-04	7,7 %
	1,0000	3,74E-03	1,24E-05	0,3 %
Gennemsnit		3,863E-03		
Standardafvigelse		0,125E-03		
Variationskoefficient		3,2 %		

I bilag 3 er der opdelt på analysevariabel for data indsamlet over en længere analyseperiode sammenlignet de gennemsnitlige hældningskoefficienter inden for analyseserien fra standard-additionsteknik på forskellige naturlige prøver i form af jord, slam og sediment og fra ekstern kalibreringskurve indholdende samme syreindhold. Det ses, at for både arsen, cadmium og kviksølv er der enkelte måleserier, hvor forskellen på hældningskoefficienten på de to kalibreringsformer er mere end 15 %. Der er ligeledes set på variationen på hældningskoefficienterne fra standardadditionskalibreringen på naturlige prøver inden for en analyseserie. Her ses, at der kun for arsen og kviksølv er en lidt større variation mellem prøverne inden for analyseserien. For en given analysevariabel er de anførte data fra samme måleapparat, og der er anvendt samme ekspansion i forbindelse med måling. I alle tilfælde er prøverne destrueret i følge retningslinierne i DS 259 / DS 2210.

For en stor del af baggrundsdataene fra bilag 3 er der i bilag 4 testet, om der er forskel på hældningskoefficienten fra destruktionsblinden og hældningskoefficienten fra standardadditionskalibreringskurven på de enkelt prøver målt på samme dag. For at kunne udføre disse test er der anvendt de poolede standardafvigelser på kalibreringskurverne for den givne analysevariabel, som blev beregnet i bilag 2. Det er antaget, at disse standardafvigelser nok ikke varierer væsentligt fra dag til dag. Det statistiske materiale for kobber, bly, chrom og nikkel er for spinkelt til at vurdere noget generelt. For arsen, cadmium og kviksølv ses der i henholdsvis 17 %, 63 % og 11 % af tilfældene, at der er signifikant forskel på hældningskoefficienterne fra henholdsvis en standardkurve med samme syreindhold som prøverne og fra standardadditionskalibreringen på naturlig prøve. Det skal dog atter påpeges, at det er relativt svært at påvise en signifikans, da 4 punkter på hver kurve giver en relativ stor tabelværdi, som derfor kræves der endog meget store forskelle for at påvise en signifikant forskel på hældningskoefficienterne.

6. KONKLUSION

Der er mange mulige teknikker, som den enkelte analytiker kan anvende for at kontrollere interferenser og minimere de systematiske fejl. Det er derfor ikke muligt at sige noget generelt om anvendelse af den ene kalibreringsteknik fremfor den anden.

Derimod er der tydelige indikationer i det undersøgte materiale, som viser, at hver enkelt analytiker skal undersøge, hvilken kalibreringsteknik der bør anvendes i forbindelse med hvilken prøvetype for netop deres egen analysemetode. Dette bør ingå i metodevalideringen. I det daglige bør den analytiske kontrol over matrixinterferensen verificeres ved måling af flere forskellige fortyndinger af samme prøve og/eller genfindingsforsøg, hvis der anvendes ekstern kalibreringskurve. I forbindelse med undersøgelse af hvilken kalibreringsteknik, som skal anvendes til en given prøvetype, er det vigtigt at bruge så mange kalibreringspunkter som muligt, og her gerne anvende replikater på samme koncentrationsniveau. Det bør gøres, for at få en bedre styrke af de statistiske test.

Uanset udfaldet af valideringen for valg af kalibreringsteknik er det vigtigt at udføre kalibreringen på en sådan måde, at usikkerheden på kalibreringen er minimal. Dette gøres ved at anvende replikater på hver koncentrationsniveau og ved at vælge et passende stort antal koncentrationsniveauer til kalibreringen. Desuden skal der selvfølgelig undersøges for instrumentdrift, hvis der anvendes ekstern kalibreringskurve.

7. LITTERATUR

CEN/TC 230/WG1 N 104 (1994): Guide to analytical quality control for water laboratories, final draft.

Dansk Standard DS 259 (1982): Vandundersøgelse. Metal ved atomabsorptionsspektrometri i flamme. Generelle principper og retningslinier.

Dansk Standard DS 2210 (1990): Vandundersøgelse, metaller i vand, slam og sediment. Bestemmelse ved flammeløs atomabsorptionsspektrometri. Elektrotermisk atomisering i grafitovn. Generelle principper og retningslinier.

International Organisation for Standardisation (1990): Water quality - calibration and evaluation of analytical methods and the estimation of performance characteristics - part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function ISO 8466-1.

International Organisation for Standardisation (1989): Water quality - calibration and evaluation of analytical procedures and the estimation of performance characteristics - part 3: the method of standard addition ISO/DIS 8466-3.

Miljøstyrelsen (1995): Bekendtgørelse om kvalitetskrav til målinger, udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v., under udarbejdelse.

Miljøstyrelsens referencelaboratorium, VKI (1992): Metodeundersøgelse, metaller i slam og jord, 1991.

Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th edition 1992 and supplement.

Taylor, J. K. (1987): Quality assurance of chemical measurements, Lewis Publishers, Chelsea.

Bilag 1:

Fra metodeundersøgelsen, metaller i slam og jord er der anført gennemsnit og standardafvigelse for laboratorier, som har anvendt ETAAS dog CVAAS for Hg opdelt efter kalibreringsteknik. Der er opdelt i brug af standardadditionsteknik og additionskalibrering samt i brug af standardkurve indeholdende samme syrekonzentration som prøverne. Der er testet for hypotesen: $x_1 = x_2$ ved brug af en t-test på 97,5 % signifikansniveau. Prøve A er syntetisk prøve, prøve B er slam og prøve C er jord.

Analysevariabel Prøve	x	s	n	x	s	n	Spooled	Teststørrelse	t-test, $x_1=x_2$ - Tabelværdi	Udfald
As										
A	43,48	7,85	4	44,49	5,92	2	7,41	-0,157	2,776	OK
B	6,337	1,154	5	4,728	1,013	4	1,096	2,189	2,365	OK
C	2,847	0,535	4	3,197	0,605	3	0,564	-0,812	2,571	OK
Pb										
A	178,4	7,3	4	158,5	10,3	7	9,407	3,375	2,626	***
B	170,1	15,79	3	154,4	8,08	3	12,542	1,533	2,776	OK
C	22,66	2,55	6	20,04	3,27	8	2,991	1,622	2,179	OK
Cd										
A	3,352	0,208	4	3,013	0,426	8	0,374	1,479	2,228	OK
B	4,079	0,26	5	3,307	0,472	13	0,429	3,420	2,120	***
C	0,1971	0,0353	6	0,1617	0,0275	11	0,030	2,300	2,131	***
Cr										
A	133,6	1,8	2	135,5	18,2	7	16,864	-0,141	2,365	OK
B	27,46	2,37	4	29,24	3,87	5	3,311	-0,801	2,365	OK
C	9,85	0,98	3	9,57	3,18	8	2,842	0,146	2,262	OK
Cu										
A	149,2	13,7	3	125,3	22,3	5	19,852	1,649	2,447	OK
B	14,85	0,92	3	12,83	2,29	6	1,997	1,431	2,365	OK
Hg										
B	3,885	0,342	6	3,678	0,582	14	0,526	0,806	2,101	OK
B	3,885	0,342	6	3,809	0,328	13	0,332	0,464	2,110	OK
C	0,0983	0,0269	7	0,0857	0,0166	12	0,021	1,272	2,110	OK
Ni										
A	65,83	8,43	5	59,25	6,92	6	7,628	1,425	2,262	OK
B	16,64	4,67	6	15,33	3,04	8	3,805	0,637	2,179	OK
C	7,325	1,017	7	6,658	1,247	10	1,160	1,166	2,131	OK

Bilag 3:

Over en længere periode er prøvetyperne jord, sediment og slam destrueret i følge DS 259/DS 2210 og analyseret ved ETAAS og CVAAS for kviksølvs vedkommende. Fra disse analyser er der for kalibreringsdata inden for analyseserien anført variationskoefficienten for hældningskoefficienten for naturlige prøver samt forholdet mellem den gennemsnitlige hældningskoefficient fra henholdsvis standardadditionsteknik på naturlige prøver og fra ekstern kalibreringskurve med samme syreindhold.

ANALYSEVARIABEL	VARIATIONSKOEFFICIENT FOR HÆLDNINGSKOEFFICIENT FOR NATURLIGE PRØVER, MÅLT INDEN FOR ANALYSESERIEN	DEN GENNEMSITLIGE HÆLDNINGSKOEFFICIENT FOR NATURLIGE PRØVER INDEN FOR ANALYSESERIEN I FORHOLD TIL DEN GENNEMSITLIGE HÆLDNINGSKOEFFICIENT FOR STANDARDKURVE MED SAMME SYREKONCENTRATION LIGELEDEN INDEN FOR ANALYSESERIEN
	%	%
Arsen	22,1	140
	4,7	102
	6,4	83
	15,9	104
	-	107
	6,3	118
Bly	-	89
	1,0	
	-	94
	-	114
Cadmium	-	108
	0,5	82
	0,0	109
	1,2	83
	-	93
	5,8	88
	3,4	92
	3,2	104
	3,4	103
	3,1	90
-	77	
9,5	96	
-	87	
Chrom	-	87
	1,7	96
Kobber	4,4	102
	-	102
Nikkel	7,1	104
	-	94
	7,3	94

ANALYSEVARIABEL	VARIATIONSKOEFFICIENT FOR HÆLDNINGSKOEFFICIENT FOR NATURLIGE PRØVER, MÅLT INDEN FOR ANALYSESERIEN	DEN GENNEMSNITLIGE HÆLDNINGSKOEFFICIENT FOR NATURLIGE PRØVER INDEN FOR ANALYSESERIEN I FORHOLD TIL DEN GENNEMSNITLIGE HÆLDNINGSKOEFFICIENT FOR STANDARDKURVE MED SAMME SYREKONCENTRATION LIGELEDEN INDEN FOR ANALYSESERIEN
	%	%
Kviksølv	13,9	101
	8,0	108
	3,9	125
	17,0	139
	12,1	96
	26,5	115
	19,6	115
	9,2	109
	7,6	114
	7,1	119
	3,5	107
	17,3	143
	11,6	111
	1,6	92
	5,0	104
-	105	

Bilag 4: Test for forskel på hældningskoefficienter (α) fra henholdsvis destruktionsblind svarende til ekstern kalibreringskurve (DS-blind) og standardaddition på naturlige prøver (Prøve). $b = 1/\alpha$

ANALYSE- PARAMETER	α_1 DS-blind	α_2 Prøve	$ b_1-b_2 $	Test for signifikans
As	170,8	215,8	0,0012	***
	170,8	205,1	0,0010	OK
	170,8	219,0	0,0013	***
	274,2	211,0	0,0011	***
	274,2	245,6	0,0004	OK
	274,2	223,6	0,0008	OK
	274,2	232,4	0,0007	OK
	189,0	164,6	0,0008	OK
	189,0	174,1	0,0005	OK
	189,0	227,3	0,0009	OK
	189,0	217,5	0,0007	OK
	166,7	178,6	0,0004	OK
	245,9	303,2	0,0008	OK
	245,9	304,2	0,0008	OK
	245,9	289,8	0,0006	OK
	245,9	289,9	0,0006	OK
	245,9	252,1	0,0001	OK
	232,7	206,7	0,0005	OK
	Cd	7,309	6,002	0,0298
7,309		6,045	0,0286	***
4,577		4,975	0,0175	***
4,577		4,975	0,0175	***
6,820		5,654	0,0302	***
6,820		5,623	0,0312	***
6,820		5,598	0,0320	***
6,820		5,758	0,0270	***
7,142		6,674	0,0098	OK
7,933		7,642	0,0048	OK
7,933		6,935	0,0181	***
7,933		7,007	0,0167	***
7,933		6,366	0,0310	***
7,933		6,944	0,0180	***
7,933		6,992	0,0170	***
7,755		7,000	0,0139	***
7,755		7,345	0,0072	OK
5,703		5,848	0,0043	OK
5,703		6,118	0,0119	***
5,703		5,758	0,0017	OK
5,653		5,855	0,0061	OK
5,653		5,963	0,0092	OK
5,653		5,509	0,0046	OK
5,653		5,862	0,0063	OK
7,972		7,087	0,0157	***
7,972		7,396	0,0098	OK
7,972		6,962	0,0182	***
Cu	107,5	108,7	0,0001	OK
	107,5	105,3	0,0002	OK
	107,5	114,9	0,0006	OK
	101,0	103,1	0,0002	OK
Pb	149,3	140,8	0,0004	***
	339,4	386,5	0,0004	***
	339,9	366,3	0,0002	***
Cr	47,15	41,27	0,0030	***

ANALYSE- PARAMETER	α_1 DS-blind	α_2 Prøve	$ b_1-b_2 $	Test for signifikans
Ni	145,0	167,0	0,0009	OK
	145,0	147,9	0,0001	OK
	145,0	149,0	0,0002	OK
	145,0	142,2	0,0001	OK
	196,8	184,1	0,0004	OK
	200,3	197,9	0,0001	OK
	200,3	178,4	0,0006	OK
Hg	0,0620	0,0659	1,0	OK
	0,0604	0,0575	0,8	OK
	0,0604	0,0662	1,5	OK
	0,0604	0,0631	0,7	OK
	0,0604	0,0676	1,8	OK
	0,0604	0,0714	2,6	OK
	0,0599	0,0677	1,9	OK
	0,0599	0,0523	2,4	OK
	0,0599	0,0574	0,7	OK
	0,0599	0,0672	1,8	OK
	0,0599	0,0513	2,8	OK
	0,0599	0,0533	2,1	OK
	0,0599	0,0675	1,9	OK
	0,0599	0,0460	5,0	***
	0,0599	0,0517	2,6	OK
	0,0599	0,0594	0,1	OK
	0,0599	0,0611	0,3	OK
	0,0599	0,0523	2,4	OK
	0,0599	0,0595	0,1	OK
	0,0599	0,0556	1,3	OK
	0,0599	0,0552	1,4	OK
	0,0599	0,0479	4,2	***
	0,0506	0,0497	0,4	OK
	0,0506	0,0763	6,7	***
	0,0542	0,0532	0,3	OK
	0,0542	0,0588	1,4	OK
	0,0542	0,0759	5,3	***
	0,0510	0,0600	3,0	OK
	0,0510	0,0645	4,1	***
	0,0510	0,0548	1,4	OK
	0,0510	0,0560	1,8	OK
	0,0510	0,0582	2,4	OK
	0,0564	0,0636	2,0	OK
	0,0564	0,0723	3,9	OK
	0,0564	0,0647	2,3	OK
	0,0583	0,0598	0,4	OK
	0,0583	0,0632	1,3	OK
	0,0583	0,0655	1,9	OK
	0,0583	0,0616	0,9	OK
	0,0548	0,0587	1,2	OK
	0,0548	0,0581	1,0	OK
	0,0548	0,0562	0,5	OK
	0,0548	0,0769	5,2	***
	0,0548	0,0583	1,1	OK
	0,0548	0,0592	1,4	OK
	0,0629	0,0578	1,4	OK
0,0629	0,0587	1,1	OK	
0,0629	0,0563	1,9	OK	
0,0629	0,0592	1,0	OK	
0,0629	0,0575	1,5	OK	
0,0523	0,0570	1,6	OK	
0,0523	0,0522	0,0	OK	
0,0523	0,0516	0,3	OK	
0,0672	0,0704	0,7	OK	