

**By- og Landskabsstyrelsens  
Referencelaboratorium**

**Forbehandling og delprøvetagning af jordprøver til  
metalanalyse**

**Bidrag til måleusikkerhed**

# Forbehandling og delprøvetagning af jordprøver til metalanalyse

Strandesplanaden 110  
DK-2665 Vallensbæk Strand

## Bidrag til måleusikkerhed

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

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

Projekt  By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium	Projekt nr.  20414/18
---	-----------------------------

Forfattere  Anders Kjærulff Svaneborg	Dato 7. august 2009
	Godkendt af  Ulla Lund

Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
	Endelig rapport	ASV	UOL	UOL	07082009
	Udkast til rapport	ASV	UOL	UOL	01022009

Nøgleord  Subsampling, analysis, trace metals, soil, uncertainty	Klassifikation  <input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten
--	---

Distribution  By- og Landskabsstyrelsen Referencelaboratoriets Styringsgruppe Eurofins	Lis Morthorst Munk  Ulla Lund, Anders Svaneborg	Antal kopier  fil
--	--	-------------------------

## **INDHOLDSFORTEGNELSE**

RESUMÉ .....	1
1 BAGGRUND .....	4
2 FORMÅL .....	5
3 FREMSTILLING AF JORDPRØVER .....	6
3.1 Valg af prøvemateriale .....	6
3.2 Deling af prøver.....	6
4 FORBEHANDLING AF PRØVER .....	7
4.1 Procedure 1 .....	7
4.1.1 Udtagning af delprøver til analyse .....	7
4.2 Procedure 2 .....	7
4.2.1 Udtagning af delprøver til TS.....	7
4.2.2 Procedure 2-1 Udtagning af delprøver efter procedure 1.....	8
4.2.3 Tørring og sigtning .....	8
4.2.4 Udtagning af delprøver til analyse .....	9
4.3 Procedure 3 .....	9
4.3.1 Udtagning af delprøver til knusning .....	9
4.3.2 Knusning .....	10
4.3.3 Udtagning af delprøver til analyse .....	11
4.4 Flowdiagram for forbehandling af prøver .....	11
4.5 Tidsforbrug for de enkelte procedurer .....	13
5 OPLUKNING OG ANALYSE .....	15
6 RESULTATER OG KONKLUSIONER.....	16
6.1 Sammenligning af A-prøver og B-prøver .....	16
6.2 Sammenligning af de tre forbehandlingsprocedurer mht. analyseusikkerhed .....	16
6.2.1 F-test uden frasortering af outliere .....	17
6.2.2 F-test efter frasortering af outliere .....	18
6.3 Sammenligning af de tre forbehandlingsprocedurer mht. koncentrationsniveau .....	19
6.3.1 Vurdering af eventuelle systematiske niveauforskelle mellem måleserier.....	19
6.3.2 Sammenligning af resultater for procedure 1, 2 og 3 uden frasortering af outliere .....	20
6.3.3 Sammenligning af resultater for procedure 1, 2 og 3 efter frasortering af outliere.....	21
7 DISKUSSION OG PERSPEKTIVERING .....	22
7.1 Forskelle i RSD% og spredning mellem procedure 1, 2 og 3.....	22
7.2 Forskelle i koncentrationsniveau mellem procedure 1, 2 og 3 .....	22
7.3 Følsomhed for - og betydning af - outliere .....	23
7.4 Tidsforbrug.....	23
7.5 Sammenfatning og diskussion.....	23
7.5.1 Sammenfatning af konklusioner .....	23
7.5.2 Vurderinger vedr. eventuel ændring af forbehandlingsprocedure .....	24
7.5.3 Perspektivering af kvalitetskrav .....	24

7.5.4	Forhold som bør undersøges nærmere .....	25
8	REFERENCER .....	27

## **BILAG**

A	Beskrivelse af procedurer til udtagning af delprøver
B	Resultater for procedure 1
C	Resultater for procedure 2
D	Resultater for procedure 3
E	Resultater for procedure 2-1
F	Sammenligning af spredning og middelværdi for procedure 1, 2 og 3
G	Parret t-test: sammenligning af niveau for procedure 2 og 2-1
H	Test for niveauforskelle mellem måleserier for kontrolprøve <i>husjord</i>
I1	Sammenligning af niveau procedure 1, 2 og 3. Parret t-test uden frasortering af outliers
I2	Sammenligning af niveau procedure 1, 2 og 3. Parret t-test efter frasortering af outliers
J1	Sammenligning af poolet RSD(%) og poolet spredning for procedure 1, 2 og 3 uden frasortering af outliers
J2	Sammenligning af poolet RSD(%) og poolet spredning for procedure 1, 2 og 3 efter frasortering af outliers
K	Vægt af delfraktioner for procedure 2

## **RESUMÉ**

Formålet med nærværende undersøgelse har været at belyse den usikkerhed, som udtagning af delprøve tilfører måleresultaterne, ved analyse af jord for de gængse tungmetaller, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni og Zn.

Der er sammenlignet tre procedurer til udtagning af delprøve.

- Procedure 1: I henhold til Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13.
- Procedure 2: Tørring, sigtning gennem 2 mm sigte og delprøveudtagning med prøveneddeler, i henhold til ISO 11464 uden formaling.
- Procedure 3: Tørring, knusning til < 2 mm og delprøveudtagning.

De tre procedurer er hver gennemført for 12 jordprøver, og alle delprøver er herefter oplukket i henhold til DS259, og analyseret for de seks metaller ved ICP-OES.

Tidsforbruget til udtagning af en delprøve ved de tre procedurer opgjort som følger:

- ca. 2 +/- ca. 0,3 minutter på at udtage en delprøve til analyse efter procedure 1
- ca. 24 +/- 9 minutter på at udtage en delprøve til analyse efter procedure 2
- ca. 7 +/- 1,5 minutter på at udtage en delprøve til analyse efter procedure 3.

Resultaterne gav anledning til følgende konklusioner:

- Ingen af de tre undersøgte procedurer kan i alle tilfælde sikre overholdelse de gældende krav til relativ spredning (7%) for naturlige jordprøver, mens meget findelte og homogeniserede referencematerialer ikke giver vanskeligheder.
- Procedure 1 giver generelt signifikant højere spredning end procedure 2 og 3 og en væsentlig større andel af prøver / metaller med meget stor spredning (dvs. RSD% > 15%).
- Procedure 2 kan sandsynligvis sikre overholdelse af gældende krav til spredning for de fleste prøver / de fleste metaller.
- Procedure 3 giver signifikant højere værdier end procedure 2 og 1 med Pb og Cu som mulige undtagelser.

Konsekvenser ved skift til procedure 2:

- Grundet øget tidsforbrug vil evt. skift til procedure 2 med stor sandsynlighed medføre en væsentligt højere pris for analyser, end markedsprisen for den procedure, som kræves i dag (procedure 1). Hvor stor stigningen vil være skal dog undersøges nærmere, idet der i nærværende projekt ikke er taget højde for eventuelle muligheder for automatisering af processen.

Konsekvenser ved skift til procedure 3:

- Procedure 3 vil sikre en noget lavere variation end procedure 1, men vil evt. medføre øgede udgifter til analyser grundet en stigning af tidsforbrug. Da procedure 3 giver signifikant højere resultater end procedure 1 vil et skift til procedure 3 desuden have som konsekvens at flere jordpartier end i dag vil blive kategoriseret som

forurenede i henhold til gældende krav om jordkvalitet, hvilket vil medføre øgede udgifter til oprensning alene som følge af den anvendte procedure.

Perspektivering af kvalitetskrav til analyse:

- Ved kvalitetskontrol i laboratoriet anvendes meget findelte og homogeniserede materialer, således at der opnås størst mulig sikkerhed for at afsløre en utilfredsstillende analysekvalitet. Findelte og homogeniserede materialer forudsættes også anvendt ved dokumentering af overholdelse af myndighedskrav til analysekvalitet. For jordprøver viser dette projekt, at den spredning, der dokumenteres ved laboratoriets kvalitetskontrol, i mange tilfælde er bedre end den spredning, der kan opnås for heterogene naturlige prøver. Projektet illustrerer desuden, at spredningen varierer fra prøve til prøve.
- Et andet aspekt vedr. kvalitetskrav til analyse er, at der i dag kun tages højde for usikkerhed i den delprøve som kunden fremsender til laboratoriet. Beslutning om en eventuel ændring af procedure til neddeling og udtagning af delprøve til analyse bør afhænge af en samlet vurdering af usikkerheden ved delprøvetagning på laboratoriet i forhold til den samlede usikkerhed ved undersøgelser af jord, herunder både usikkerhed ved delprøvetagning og analyse på laboratoriet, samt usikkerhed ved prøveudtagning i felten.

Resultaterne af nærværende projekt har affødt en række spørgsmål, som bør undersøges nærmere:

1. Hvor stort bidrag til den samlede usikkerhed fås fra prøveudtagning i felten?

Hvis felt-bidraget er signifikant (hvilket må forventes), vil det være relevant at inddrage dette i en samlet usikkerhedsbetragtning. Hvis det viser sig at felt-bidraget er dominerende uanset valg af laboratorieprocedure, bør den eksisterende laboratorieprocedure fastholdes, fordi det er den billigste. Projektet har imidlertid vist at den analysekvalitet, som kan udledes fra laboratoriernes kvalitetskontrol, ikke giver et fuldstændigt billede af analysekvaliteten for naturlige, heterogene prøver. Følgende punkt vil derfor være relevant uanset de relative bidrag til måleusikkerheden fra feltarbejde og laboratoriearbejde:

2. Hvorledes beskrives analysekvalitet for naturlige prøver, herunder inddragelse af usikkerhedsbidraget fra disse prøvers heterogenitet?

Afhængig af hvorledes det vælges at beskrive krav til analysekvalitet kan følgende punkt tillige være relevant:

3. Ved vurdering af den samlede usikkerhed for delprøveudtagning bør også indgå dag-til-dag variation (er ikke med i nærværende projekt).

Spørgsmål som bør undersøges nærmere, såfremt felt-bidraget viser sig ikke at være dominerende, er følgende:

4. Procedure 2: Hvor meget kan tidsforbruget for procedure 2 nedbringes gennem optimering/automatisering, herunder evt. anvendelse af frysetørring og robotter?
5. Hvad er årsag til de observerede "peaks" (f.eks. delprøver med ekstremt højt blyindhold)? Hvor meget skal delprøverne findeles for at nedbringe disse peaks til et acceptabelt niveau, og hvad vil omkostningerne for dette være ?

6. Hvad er årsag til højere niveauer for procedure 3 ?. Dette bør undersøges nærmere, da et niveauskifte vil have stor betydning for eventuel beslutning om metode-skift.

## **1 BAGGRUND**

Referencelaboratoriet udgav i 2002 en rapport, hvor procedurer til udtagning af delprøver af jord til sporelementanalyse blev kortlagt /1/. I 2006 blev udgivet et metodedatablad for bestemmelse af sporelementer i faste matricer. Heri blev metode til udtagning af en repræsentativ delprøve ikke nærmere beskrevet, idet den teknisk set optimale metode blev vurderet at være for dyr.

Der foreligger imidlertid ikke dokumentation for hvad delprøvetagning under de nuværende forhold betyder for usikkerheden på bestemmelsen.

## **2 FORMÅL**

Nærværende undersøgelse har til formål at belyse den usikkerhed, som udtagning af delprøve tilfører måleresultaterne, ved analyse af jord for de gængse tungmetaller, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni og Zn.

Følgende procedurer er sammenlignet.

Procedure 1: I henhold til Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13, /2/.

Procedure 2: Tørring, sigtning gennem 2 mm sigte og delprøveudtagning med prøveneddeler, svarende til ISO 11464 uden formaling, /3/.

Procedure 3: Tørring, knusning til < 2 mm og delprøveudtagning, /4/.

De tre procedurer, samt baggrund for fastlæggelse af disse er beskrevet i bilag A.

### **3      *FREMSTILLING AF JORDPRØVER***

#### **3.1    *Valg af prøvemateriale***

Der er fremstillet 12 prøver med mindst 1 kg af hver. Der anvendes prøver fra Eurofins prøvelager, samt prøver indsendt til projektet fra kunder. For jordprøver, hvor der var mindre end et kg, er prøverne blandet sammen 2 og 2, til der var mindst et kg. Der er så vidt muligt valgt prøver, der ligner hinanden, til sammenblanding (prøver fra samme serie). Prøverne er blandet i en plastpose ved manuel "æltning". De 12 prøver er tildelt navnene P1, P2, P3,.....P12.

#### **3.2    *Deling af prøver***

Hver af de 12 prøver er delt i to ca. lige store portioner, og mærket A og B (f. eks. P1A og P1B for prøve 1).



*Figur 1      Jordprøver efter deling i A og B prøver*

Prøverne er herefter forbehandlet efter 3 forskellige procedurer:

- Procedure 1:    I henhold til Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13, 1998 (udført på A-prøver)
- Procedure 2:    Tørring, sigtning gennem 2mm sigte og delprøveudtagning med prøveneddeler, svarende til ISO 11464 uden formaling (udført på B-prøver)
- Procedure 3:    Ved tørring, knusning til <2 mm og delprøveudtagning (udført på A-prøver)

## 4 FORBEHANDLING AF PRØVER

Et flowdiagram for de anvendte forbehandlingsprocedurer findes i afsnit 4.4

### 4.1 Procedure 1

Denne procedure er udført for de 12 prøver mærket A.

#### 4.1.1 Udtagning af delprøver til analyse

For hver af de 12 prøver er udtaget 6 delprøver til analyse, dvs. i alt 72 delprøver. Disse er mærket på følgende måde, hvor "P1" betyder prøve 1, "PR1" betyder procedure 1 og "1" betyder delprøve 1:

P1A-PR1-1.....	P1A-PR1-6	P7A-PR1-1.....	P7A-PR1-6
P2A-PR1-1.....	P2A-PR1-6	P8A-PR1-1.....	P8A-PR1-6
P3A-PR1-1.....	P3A-PR1-6	P9A-PR1-1.....	P9A-PR1-6
P4A-PR1-1.....	P4A-PR1-6	P10A-PR1-1.....	P10A-PR1-6
P5A-PR1-1.....	P5A-PR1-6	P11A-PR1-1.....	P11A-PR1-6
P6A-PR1-1.....	P6A-PR1-6	P12A-PR1-1.....	P12A-PR1-6

Delprøverne er - i henhold til Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13 - udtaget på følgende måde: Med en ske er udtaget 10 forskellige steder i posen, til en delprøve på ca. 3 g. Delprøven er afvejet i "jordrør" (éngangs plastrør). Sten (> 5 mm) og andre fremmedlegemer er undgået. Hvis indholdet af fremmedlegemer skønsmæssigt har udgjort over 10%, er disse vejret. Fra hver af de 12 prøver er også udtages til én bestemmelse af tørstof (TS). Denne er anvendt ved beregning for alle delprøver, der hører til denne prøve.



Figur 2 Udtagning af delprøve til TS bestemmelse

### 4.2 Procedure 2

Denne procedure er udført for de 12 prøver mærket B.

#### 4.2.1 Udtagning af delprøver til TS

For hver af de 12 prøver er udtaget delprøve til TS bestemmelse. Denne TS er anvendt ved resultatberegning for alle delprøver der hører til denne prøve.

#### 4.2.2 Procedure 2-1 Udtagning af delprøver efter procedure 1

Denne udtagning er udført for at belyse om indholdet i A-prøver og B-prøver er sammenligneligt.

For hver af de 12 prøver er udtaget 2 delprøver til analyse, efter samme procedure som beskrevet for ovenfor (procedure 1). Disse er mærket på følgende måde:

P1B-PR2-1-1 og P1B-PR2-1-2  
P2B-PR2-1-1 og P2B-PR2-1-2  
P3B-PR2-1-1 og P3B-PR2-1-2  
P4B-PR2-1-1 og P4B-PR2-1-2  
P5B-PR2-1-1 og P5B-PR2-1-2  
P6B-PR2-1-1 og P6B-PR2-1-2

P7B-PR2-1-1 og P7B-PR2-1-2  
P8B-PR2-1-1 og P8B-PR2-1-2  
P9B-PR2-1-1 og P9B-PR2-1-2  
P10B-PR2-1-1 og P10B-PR2-1-2  
P11B-PR2-1-1 og P11B-PR2-1-2  
P12B-PR2-1-1 og P12B-PR2-1-2

#### 4.2.3 Tørring og sigtning

For hver af de 12 prøver er gjort følgende: Hele prøven er bredt ud i et lag på højst 5 cm på et ikke-sugende underlag, og tørret ved 40°C i et termostateret rum med udsugning. Prøven er tørret til den er tilstrækkeligt tør til at kunne sigtes og om nødvendigt knuses (se nedenfor). Undervejs i tørreprocessen er prøverne udtaget, og større klumper (> 15 mm) er mast med en trækølle for at fremme tørreprocessen. Efter tørring er vægten af den samlede tørrede prøve noteret. Derefter er prøven sigtet gennem en 2 mm sigte, og jordklumper er knust til de har kunnet passere sigten. De frasorterede emner (sten og fremmedlegemer > 2 mm) er vejjet.



Figur 3 Jordprøver klar til tørring



Figur 4 Jordprøver efter tørring



Figur 5 Sigtning gennem 2 mm sigte



Figur 6 Riffeldeler (=spalteneddeler)

#### 4.2.4 Udtagning af delprøver til analyse

For hver af de 12 stk. sigtede B prøver er gjort følgende: Den sigtede jordprøve er blandet grundigt og opdelt i 8 delmængder ved hjælp af en riffelneddeler. To af disse delmængder er blandet og anvendt til TS bestemmelse. Hver af de øvrige 6 delmængder er neddelt ved gentagen brug af riffelneddeler, indtil prøvemængden i en delprøve er ca. 3 g. Der er anvendt en riffeldeler med spaltebredde 1,5 cm til de første delinger, og derefter en riffeldeler med spaltebredde på 6,5 mm. Delprøven på ca. 3 g er afvejet i jordrør til metalanalyse. Hver af de 12 prøver har givet 6 prøver til analyse, dvs. 72 prøver i alt. Disse er mærket på følgende måde:

P1B-PR2-1.....	P1B-PR2-6	P7B-PR2-1.....	P7B-PR2-6
P2B-PR2-1.....	P2B-PR2-6	P8B-PR2-1.....	P8B-PR2-6
P3B-PR2-1.....	P3B-PR2-6	P9B-PR2-1.....	P9B-PR2-6
P4B-PR2-1.....	P4B-PR2-6	P10B-PR2-1.....	P10B-PR2-6
P5B-PR2-1.....	P5B-PR2-6	P11B-PR2-1.....	P11B-PR2-6
P6B-PR2-1.....	P6B-PR2-6	P12B-PR2-1.....	P12B-PR2-6

### 4.3 Procedure 3

Denne procedure er udført for de 12 prøver mærket A.

#### 4.3.1 Udtagning af delprøver til knusning

For hver af de 12 prøver er gjort følgende: Der er udtaget ca. 80 g prøve ved at udtage 10 – 20 forskellige steder i den foreliggende prøve med en kernehusudstikker. Denne er brugt for at sikre at der også udtages prøve fra bunden af posen. Større sten (>5 – 10 mm) og synlige ikke jordbestanddele er undgået, f.eks. plantedele og metalgenstande. Væsentligt indhold af sten og andre bestanddele er kommenteret.

Ovenstående er gjort 6 gange for hver af de 12 prøver. Alle 72 delprøver er herefter tørret ved 105 °C. På én af de 6 delprøver er lavet TS bestemmelse i forbindelse med tørringen. Resultatet er anvendt til TS-korrektion for alle 6 delprøver. Prøverne er mærket på følgende måde:

P1A-PR3-1....	P1A-PR3-6	P7A-PR3-1....	P7A-PR3-6
P2A-PR3-1....	P2A-PR3-6	P8A-PR3-1....	P8A-PR3-6
P3A-PR3-1....	P3A-PR3-6	P9A-PR3-1....	P9A-PR3-6
P4A-PR3-1....	P4A-PR3-6	P10A-PR3-1....	P10A-PR3-6
P5A-PR3-1....	P5A-PR3-6	P11A-PR3-1....	P11A-PR3-6
P6A-PR3-1....	P6A-PR3-6	P12A-PR3-1....	P12A-PR3-6



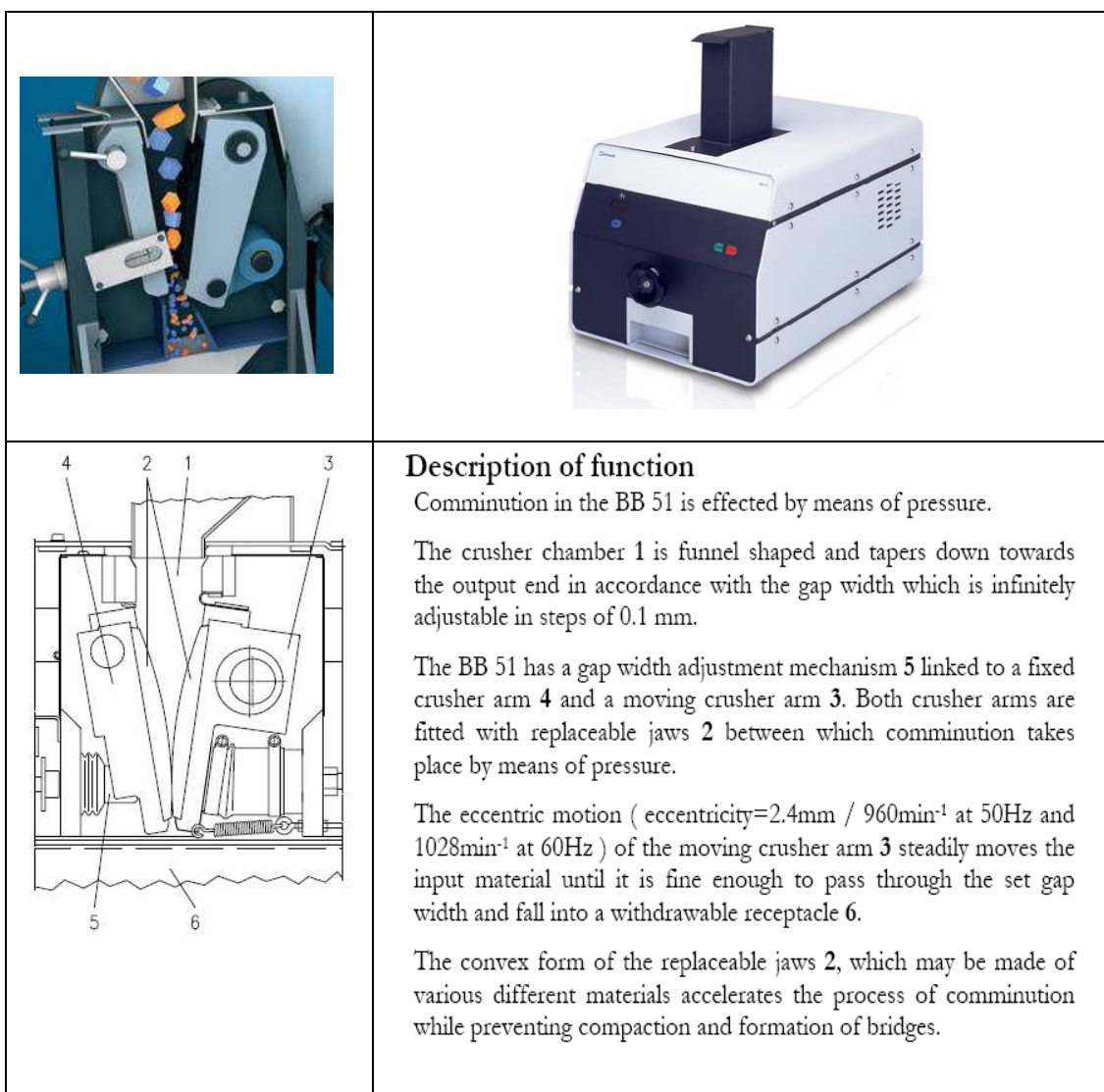
Figur 7 Jordprøver, udtaget med kernehusudstikker, klar til knusning



Figur 8 Kernehusudstikker

### 4.3.2 Knusning

De 72 tørrede delprøver er sendt til Eurofins Analytico i Holland, til knusning i kæbeknuser til under 2 mm. Analytico anvender til dette formål en kæbeknuser, mere specifikt en Retch Jaw Crusher BB51. Billeder, samt leverandørens funktionsbeskrivelse er afbildet på figur 9 herunder.



Figur 9 Beskrivelse af kæbeknuser

Ifølge Analytico bruges maskinen på følgende måde:

- Efter tørring af jordprøver (som udføres i en stor "pizza" ovn med mikrobølger) hældes prøvematerialet i maskinen og denne startes. Alt efter prøvens matrix (ler/sand) tager det mellem 2 og 3 minutter før prøven er knust. Operatøren foretager sig ikke andet arbejde i denne ventetid.
- Den knuste jordprøve - opsamlet i egnet beholder - sendes til delprøveudtagning.
- Maskinen rengøres ved at knuse en portion "havegrus", som i forvejen er vasket med vand og tørret.

Detaljer vedrørende tidsforbrug for knusning af jord i kæbeknuser er givet i afsnit 4.4.

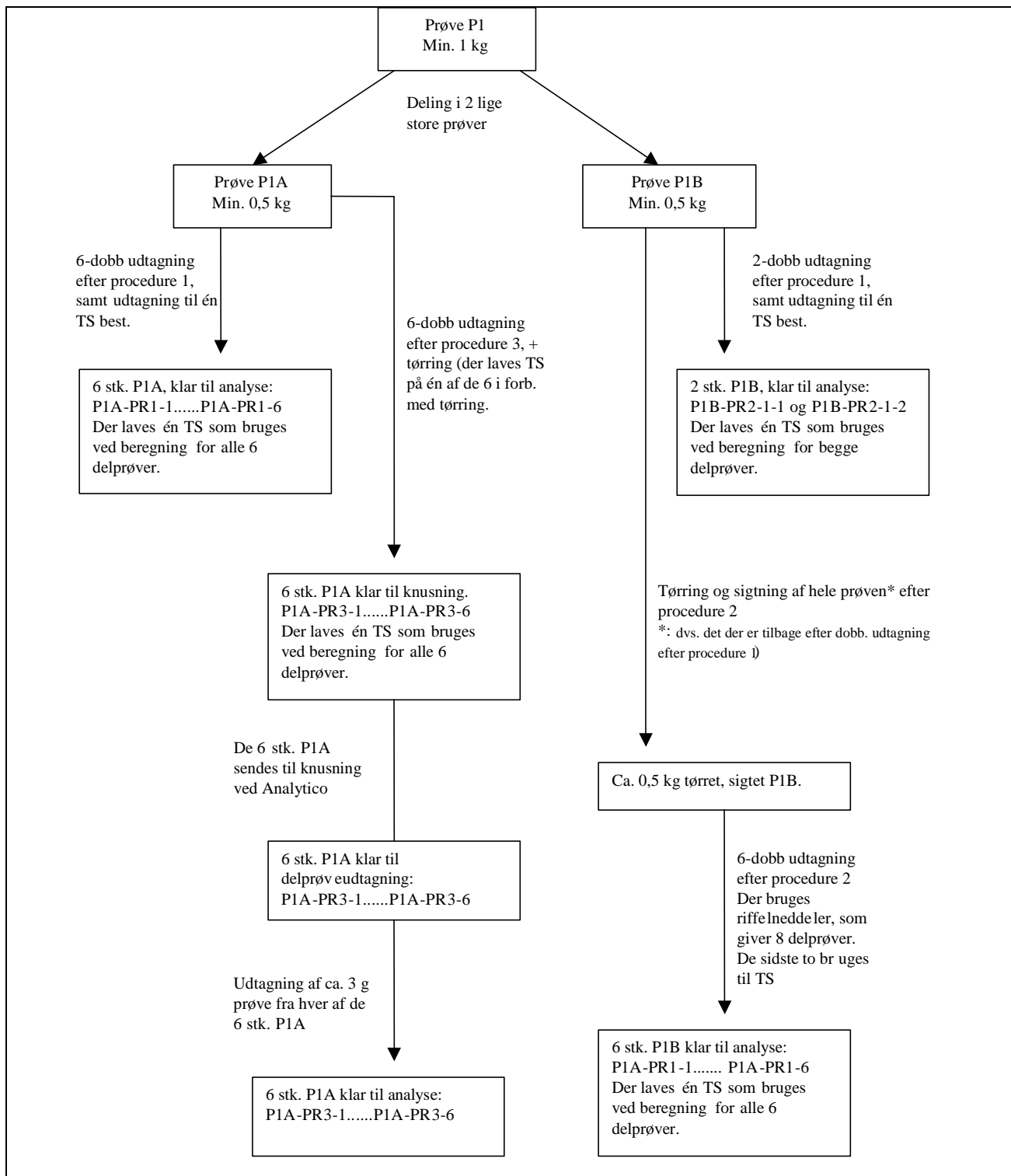
Prisen for denne kæbeknuser er ifølge Analytico ca. 5.000,- euro.

#### **4.3.3 Udtagning af delprøver til analyse**

De knuste prøver er blandet godt, hvorefter der er udtaget ca. 3 g prøve i jordrør med en ske (udtages på én gang).

#### **4.4 Flowdiagram for forbehandling af prøver**

Flowdiagram for forbehandling af prøver ses herunder.



Figur 10 Flowdiagram for forbehandling af prøver

## 4.5 Tidsforbrug for de enkelte procedurer

For alle delprocesser er i Tabel 1 nedenfor angivet estimater for tidsforbrug. Tidsangivelserne er dog – specielt for procedure 2 - behæftet med nogen usikkerhed, da delprocedurerne ikke har været udført i én arbejdsgang, men opdelt af andet arbejde og pauser.

Formålet med angivelse af tidsforbrug er at vurdere, hvordan valg af forbehandlingsprocedure vil påvirke prisen for en analyse af spormetaller. Der er derfor ikke angivet tidsforbrug for processer som ikke indgår i en "rigtig" delprøveudtagning (f.eks. fremstilling af prøver og deling af prøver i A og B). Muligheder for eventuel automatisering vurderes i afsnit 7.

Tabel 1 Tidsforbrug for alle delprocesser

Procedure	Estimat for samlet tidsforbrug og usikkerhed	Grundlag for estimat
Procedure 1 , udtagning af delprøver til analyse (72 delprøver)	150 min +/- 20 min.	Delprøveudtagningen er udført i én arbejdsgang, hvorfor etimatet for tidsforbrug vurderes at være ret præcist. Den estimerede usikkerhed er vurderet, som følge af variation mellem operatører, samt variationer mellem naturlige prøver (indhold af sand, ler, samt varierende indhold af fremmedlegemer).
<b>Procedure 1, samlet tidsforbrug per prøve</b>	<b>125 sec +/-17 sec.</b>	
Procedure 2, tørring og sigtning (12 prøver)	4 timer +/- 1,5 time	Tørring/sigtning: 60-75 % af tiden er gået med sigtning. 20-25 % af tiden er gået med knusning af klumper. < 10 % af tiden er gået med op-hældning af prøver i tørrebakker.
Procedure 2, udtagning af delprøver til analyse (72 delprøver)	5 timer +/- 2 timer	Udtagning af delprøver: > 4 timer er gået med riffelneddeling. < 1 time er gået med udtagning af delprøver.
<b>Procedure 2, samlet tidsforbrug per prøve</b>	<b>24 min og 10 sec +/- 9 min</b>	Usikkerheden er vurderet, og kan evt. være underestimeret. Det vurderes at større rutine vil kunne nedbringe tidsforbruget i mindre grad, mens automatisering vil kunne nedbringe tidsforbruget væsentligt (se afsnit 7).
Procedure 3, udtagning af delprøver til knusning (72 delprøver)	3 timer +/- 1 time	Usikkerheden er vurderet, og kan evt. være underestimeret. Det vurderes at større rutine med brug af kernehusudstikker vil kunne nedbringe tidsforbruget i mindre grad
Procedure 3, knusning (72 delprøver)	4 timer +/- 24 min. (estimeret ud fra Analytico's beskrivelse)	Tidsforbrug pr prøve (kilde: Analytico) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ophældning i kæbeknuser: 5 sec.</li> <li>• Knusetid (ventetid for operatør): 2-3 min, afhængig af matrix (2 min. for sandjord, 3 min. for lerjord).</li> <li>• Rengøring af kæbeknuser: 1 min.</li> <li>• Afsluttende håndtering (vurderet): 5 sec.</li> </ul>
Procedure 3, udtagning af delprøver til analyse (72 delprøver)	1 time, +/- 10 min.	Delprøveudtagningen er udført i én arbejdsgang, hvorfor estimatet for tidsforbrug vurderes at være ret præcist.
<b>Procedure 3, samlet tidsforbrug per prøve</b>	<b>7 min +/- 1,5 min.</b>	Tidsforbrug pr. prøve skal ses i lyset af muligheden for at operatør evt. kan foretage sig andet arbejde i ventetiden mens prøven knuses

De estimerede tidsforbrug i tabellen kan evt. være underestimerede for procedure 1 og 2, idet analyseserierne i nærværende projekt er mere ensartede end ved sædvanlige jordprøver til analyse. Det samme gælder ikke procedure 3, da tidsangivelserne fra Analytico gælder generelt, og ikke isoleret for prøverne der hører til dette projekt.

## **5 OPLUKNING OG ANALYSE**

Alle udtagne delprøver er oplukket efter DS259 og analyseret ved ICP-OES. Resultater er beregnet i mg/kg TS.

De 72 delprøver fra procedure 1 samt de 24 delprøver fra procedure 2-1 er oplukket og analyseret i måleserie 1.

De 72 delprøver fra procedure 2 er oplukket og analyseret i måleserie 2.

De 72 delprøver fra procedure 3 er oplukket og analyseret i måleserie 3.

## 6 RESULTATER OG KONKLUSIONER

Resultater for analyse af alle delprøver findes i bilag B – E. I bilag F er sammenstillet resultater for RSD(%) og koncentration for proces 1, 2 og 3.

### 6.1 Sammenligning af A-prøver og B-prøver

A-prøverne er anvendt ved procedure 1 og 3, mens B-prøverne er anvendt ved procedure 2. For at kunne vurdere om indholdet i A og B prøverne er sammenlignelige, er der udført dobbeltbestemmelser på B-prøverne efter procedure 1 (kaldet procedure 2-1, jævnfør afsnit 4.2.2).

Vurderingen baseres på en parret t-test på 95% konfidensniveau. Da de 12 prøver har meget varierende indhold af de 6 målte metaller, er resultaterne normaliseret til et fiktivt indhold på 1 mg/kg TS før gennemførelse af testen<sup>1</sup>. For Cd ligger indholdet for flere prøver i nærheden af detektionsgrænsen. Før gennemførelse af t-testen er Cd-resultater der ligger under 0,3 mg/kg TS derfor udelukket<sup>2</sup>. Resultater findes i bilag G og er opsummeret i Tabel 2 herunder.

Tabel 2 Sammenlignelighed af A- og B-prøver

	Normaliseret middelkoncentration		Gennemsnitlig forskel
	Prøve A	Prøve B	
Cd	1,013	0,987	2,6%
Cr	0,991	1,009	1,8%
Cu	1,037	0,963	-7,4%
Ni	1,016	0,984	-3,2%
Pb	1,058	0,942	-11,5%
Zn	1,006	0,994	-1,2%

Ingen af de målte forskelle er signifikante og det konkluderes derfor, at indholdet af de 6 metaller er sammenligneligt i A og B prøver<sup>3</sup>. For Pb ses en forholdsvis stor, men som nævnt ikke signifikant, forskel. Denne er stærkt påvirket af resultaterne fra en enkelt prøve (P7). For de øvrige prøver er den gennemsnitlige forskel 0,2% og ligeledes ikke signifikant.

### 6.2 Sammenligning af de tre forbehandlingsprocedurer mht. analyseusikkerhed

Det ses af resultaterne for RSD% i bilag F, at der - indenfor hver forbehandlingsprocedure – er stor variation på RSD% fra prøve til prøve. Desuden ses stor variation mel-

<sup>1</sup> Dette fordi en parret t-test forudsætter at varianserne er sammenlignelige, hvilket ofte ikke er opfyldt hvis niveauerne er meget forskellige.

<sup>2</sup> Dette fordi RSD(%) tæt på detektionsgrænsen som regel er højere end i "normalt" måleområde, hvorfor variansen efter normalisering af niveauer til 1 ofte vil blive for høj til at være sammenlignelig med de øvrige varianser. Detektionsgrænsen for metoden er ved intern kvalitetskontrol beregnet til ca. 0,1 mg/kg TS.

<sup>3</sup> Da proces 1 prøver og proces 2-1 prøver er analyseret i samme måleserie, er det ikke her aktuelt at undersøge eventuel systematisk niveauforskel mellem måleserier.

lem de tre forbehandlingsprocedurer, og samtidig variation mht. hvilken forbehandlingsprocedure der – for en given prøve – har den laveste RSD%.

Det er oplagt at dette skyldes varierende - og i mange tilfælde høj - grad af heterogenitet i de 12 prøver mht. indhold af de 6 metaller.

For at kunne vurdere om der er *systematisk* forskel på de tre forbehandlingsprocedurer mht. RSD% er antaget, at *den sande* RSD% (hvoraf den estimerede kun er et estimat) - for et givet metal - er sammenlignelig i de 12 prøver. RSD% er på basis af denne antagelse poollet for de 12 prøver, for hvert metal og hver forbehandlingsprocedure. For Cd er foretaget en opdeling, sådan at der for prøver med indhold < 0,3 mg/kg TS er poollet spredninger, mens der for prøver med indhold > 0,3 mg/kg TS er poollet RSD%, som for de øvrige metaller. Dette fordi niveauerne for Cd for mange af prøverne ligger indenfor 3\*detektionsgrænsen (0,1 mg/kg TS).

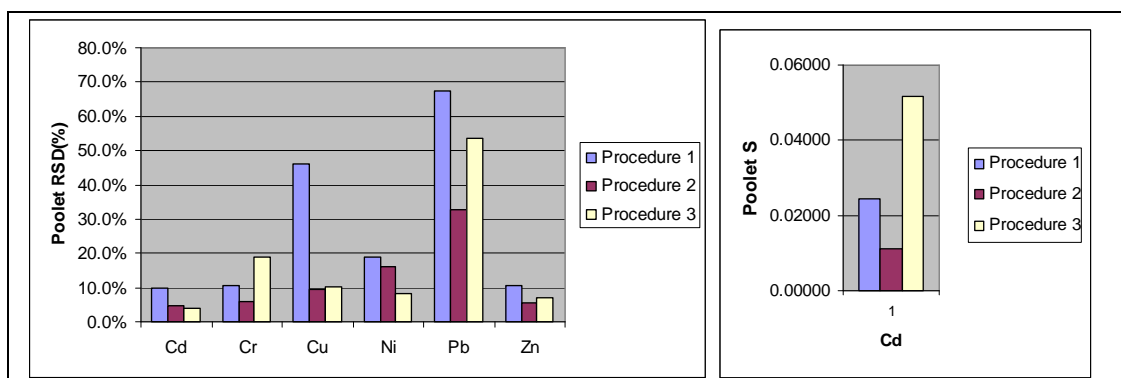
Der er herefter udført F-test for at afgøre, om der er signifikant forskel på de poolede RSD% (og spredning for Cd) mellem de tre forbehandlingsprocedurer.

I første omgang er dette gjort uden at frasortere outliers.

### 6.2.1 F-test uden frasortering af outliers

De poolede RSD% og spredninger er afbildet grafisk i Figur 11 herunder.

Der ses en tendens til at proces 2 giver lavere RSD% (og spredning for Cd) end de 2 andre processer. Desuden ses en tendens til at proces 3 giver lavere RSD% end proces 1 (Cr undtaget), men højere spredning for Cd end proces 1. Om disse forskelle er signifikante afgøres af F-testen.



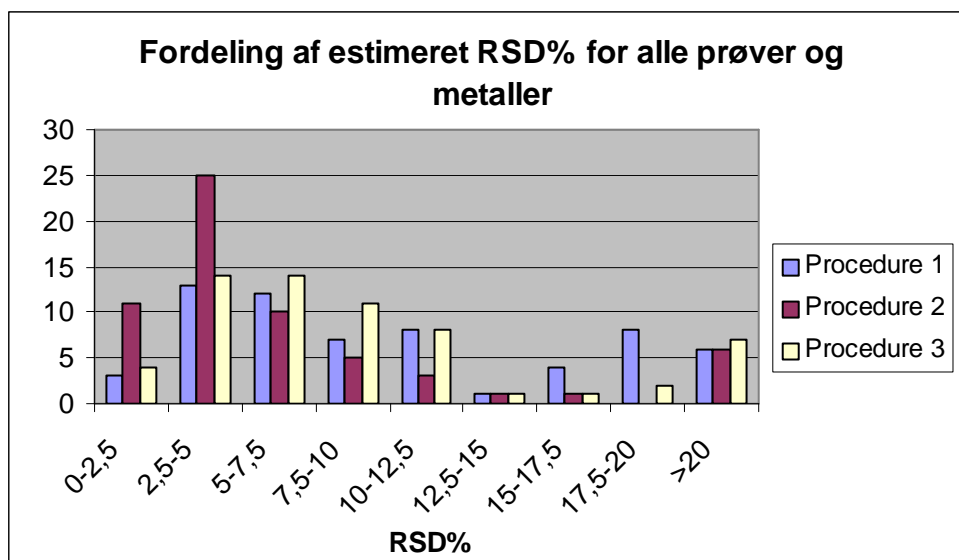
Figur 11 Poolede RSD% og spredning for de 3 forbehandlingsprocedurer

Resultater for F-testen er givet i bilag J1. Konklusionerne er følgende:

- For procedure 1 og 2 ses signifikant forskellige RSD% for Cd, Cr, Cu, Pb og Zn, men ikke for Ni. For Cd ses signifikant forskellig spredning.
- For procedure 1 og 3 ses signifikant forskellige RSD% for Cd, Cu, Ni, Pb og Zn, men ikke for Cr. For Cd ses *ikke* signifikant forskel i spredning.
- For procedure 2 og 3 ses signifikant forskellige RSD% for Cr, Pb og Zn, men ikke for Cd, Cu og Ni. For Cd ses signifikant forskellig spredning.

Konklusionerne skal tages med det forbehold at frasortering af outliers kan ændre billedet.

Variationen kan også illustreres ved fordelingen af de estimerede RSD%, hvilket er vist i Figur 12. I figuren er data for alle metaller og alle prøver samlet med undtagelse af Cd i de 10 prøver, hvor koncentrationen er mindre end 0,3 mg/kg TS (3\*detektionsgrænsen), da RSD% som nævnt ovenfor ikke er et egnet mål for variationen i disse prøver.



Figur 12 Fordeling af RSD% for alle prøver og metaller

Figur 12 viser, at tyngdepunktet for de estimerede RSD% for alle metaller/prøver ved procedure 2 ligger i intervallet 2,5 – 5%. For procedure 1 og 3 ligger tyngdepunktet lidt højere, og de estimerede RSD% er mere spredt – fordelingen er fladere. For procedure 1 ses en mærkbar højere andel af RSD% over 15% i forhold til både procedure 2 og 3. For alle tre procedurer ses 6-7 estimater for RSD% over 20%, hvilket svarer til ca. hver tiende kombination af prøve og metal. Inspektion af de til grund liggende data i bilag F viser, at disse høje RSD% særlig findes for Pb: 2 ved procedure 1, 4 ved procedure 2 og 5 ved procedure 3, hvilket også afspejles i de poolede RSD% i Figur 11.

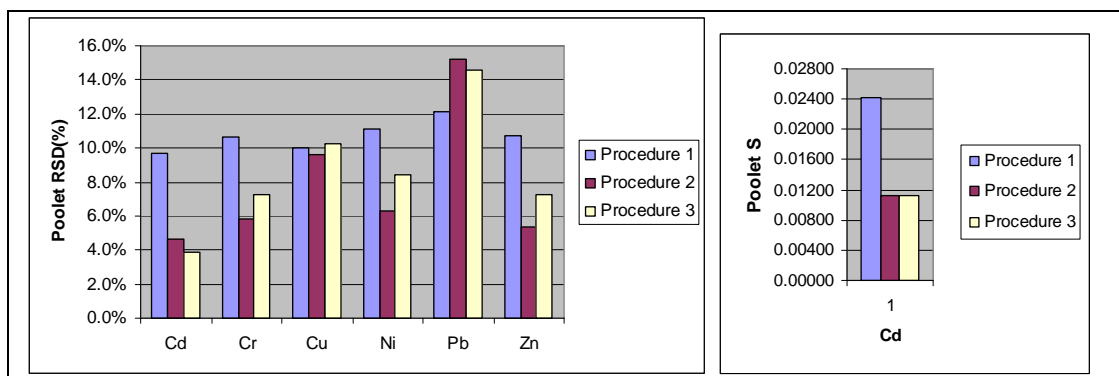
### 6.2.2 F-test efter frasortering af outliers

I bilag B, C og D ses at nogle resultater er markeret med grå baggrundsfarve. Dette er outliers (vurderet efter dixon's outliertest). Dog er kun markeret de outliers hvor RSD% - uden frasortering af outlieren - er over 10 %.

De outliers der er markeret med **fed** skrift i bilag B - D er frasorteret før beregninger i bilag J2. I bilag J1 er disse outliers *ikke* frasorteret.

De poolede RSD% og spredninger efter frasortering af outliers er afbildet grafisk i Figur 13 herunder.

Der ses en tendens til at proces 2 giver lavere RSD% (og spredning for Cd) end de 2 andre processer. Det gælder dog ikke Pb, men her skal bemærkes at der er frasorteret outliers for proces 1 og 3, men ikke for proces 2, idet der ingen outliers var ifølge dixon's test. Desuden ses en tendens til at proces 3 giver lavere RSD% end proces 1 (Cu og Pb undtaget), og lavere spredning for Cd end proces 1. Om disse forskelle er signifikante afgøres af F-testen.



Figur 13 Pooled RSD% og spredning for de 3 forbehandlingsprocedurer

Resultater for F-testen er givet i bilag J2. Konklusionerne er følgende:

- For procedure 1 og 2 ses signifikant forskellige RSD% for Cd, Cr, Ni, og Zn, men ikke for Cu og Pb. For Cd ses signifikant forskellig spredning.
- For procedure 1 og 3 ses signifikant forskellige RSD% for Cd, Cr, Ni, og Zn, men ikke for Cu og Pb. For Cd ses signifikant forskel i spredning.
- For procedure 2 og 3 g ses signifikant forskellige RSD% for Cr, Ni og Zn, men ikke for Cd, Cu og Pb. For Cd ses *ikke* signifikant forskel i spredning.

Med hensyn til vurdering af grundlaget for - og betydningen af – at fjerne outliers henvises til afsnit 7.

Fordelingen af de estimerede RSD% er undersøgt efter frasortering af outliers på samme måde som for alle data. Fordelingen viser som forventeligt en mindre andel af RSD% over 20%, men adskiller sig derudover ikke væsentligt fra fordelingen for alle data.

### 6.3 Sammenligning af de tre forbehandlingsprocedurer mht. koncentrationsniveau

Udover betydningen for *variationen* på analyseresultaterne er det interessant at afklare hvorvidt de tre forbehandlingsprocedurer har nogen betydning for selve analyseresultaterne ved bestemmelse af metalindhold i jordprøver.

Før sammenligning af resultater fra hhv. procedure 1, 2 og 3 må det imidlertid afklares om der kan påvises nogen systematiske niveauforskelle mellem de tre måleserier, idet delprøver fra de tre procedurer er målt i 3 forskellige måleserier på 3 forskellige dage.

#### 6.3.1 Vurdering af eventuelle systematiske niveauforskelle mellem måleserier

For at afklare om der kan påvises nogen systematiske niveauforskelle mellem de tre måleserier sammenlignes resultater for den interne kontrolprøve, som køres med som dobbeltbestemmelse i alle måleserier, og der er foretaget t-test for at afgøre, om der er signifikant forskel på middelværdier på tværs af måleserier.

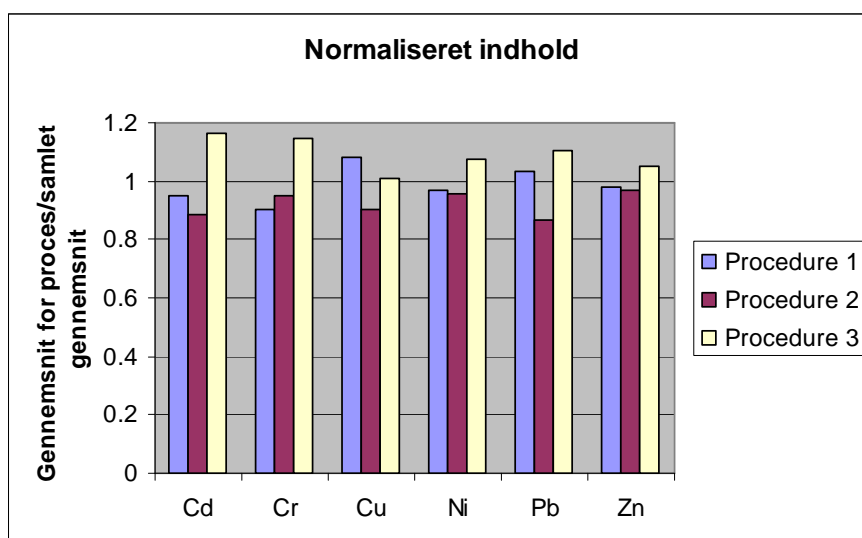
Resultater af dette findes i bilag H. Det ses, at der *ikke* kan påvises signifikante forskelle i resultaterne for den interne kontrolprøve mellem de tre måleserier.

### 6.3.2 Sammenligning af resultater for procedure 1, 2 og 3 uden frasortering af outliers

Idet der ikke er fundet systematiske forskelle mellem A og B prøver (jævnfør afsnit 6.1), og ej heller systematiske forskelle mellem de tre måleserier (jævnfør afsnit 6.3.1), er forudsætningerne opfyldt for at kunne sammenligne resultater mellem de tre forbehandlingsprocedurer.

Da de 12 prøver har meget varierende indhold af de 6 metaller, er foretaget normalisering af middelværdierne for de tre forbehandlingsprocedurer. På de normaliserede resultater er herefter foretaget parret t-test for hhv. procedure 1 og 2, procedure 1 og 3 samt procedure 2 og 3.

Dette er i første omgang gjort uden frasortering af outliers. Resultaterne ses i bilag I1, samt grafisk på Figur 14 herunder.



Figur 14 Normaliseret indhold af metaller, uden frasortering af outliers.

Der ses en tendens til procedure 3 giver højere resultater end procedure 1 og 2. Om denne tendens er signifikant afgøres af t-testen.

Konklusionerne for t-testen er følgende:

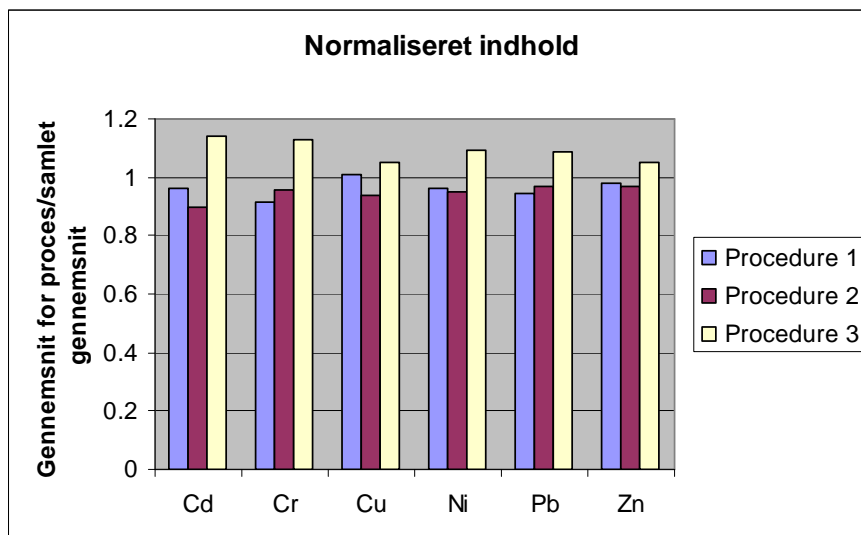
- Ved sammenligning af procedure 1 og 2 ses ikke signifikante niveauforskelle for nogen af de 6 metaller.
- Ved sammenligning af procedure 1 og 3 ses signifikante niveauforskelle for Cd, Cr, Ni, og Zn, men ikke for Cu og Pb.
- Ved sammenligning af procedure 2 og 3 ses signifikante niveauforskelle for Cd, Cr, Cu, Ni og Zn, men ikke for Pb.

Procedure 3 giver resultater, der for signifikante forskelle typisk er af størrelsesorden 10%, for Cd og Cr dog af størrelsesorden 20%, højere end procedure 1 og 2.

Konklusionerne skal tages med det forbehold at frasortering af outliers kan ændre billedet.

### 6.3.3 Sammenligning af resultater for procedure 1, 2 og 3 efter frasortering af outliers

t-testen er også gennemført efter frasortering af outliers. Mht. grundlag for frasortering henvises til afsnit 6.2.2. Resultaterne ses i bilag I2, samt grafisk på Figur 15 herunder.



Figur 15 Normaliseret indhold af metaller, efter frasortering af outliers.

Der ses igen en tendens til at procedure 3 giver højere resultater end procedure 1 og 2. Om denne tendens er signifikant afgøres af t-testen.

Konklusionerne for t-testen er følgende:

- Ved sammenligning af procedure 1 og 2 ses signifikant niveauforskel for Cu, men ikke for Cd, Cr, Ni, Pb og Zn.
- Ved sammenligning af procedure 1 og 3 ses signifikante niveauforskelle for Cd, Cr, Ni, Pb og Zn, men ikke for Cu.
- Ved sammenligning af procedure 2 og 3 ses signifikante niveauforskelle for Cd, Cr, Cu, Ni og Zn, men ikke for Pb.

Hvor forskellene er signifikante er de typisk af samme størrelsesorden som for databehandling uden frasortering af outliers. Det betyder, at procedure 3 typisk giver af størrelsesorden 10% højere resultater end procedure 1 og 2 for de fleste metaller og af størrelsesorden 20% højere for Cd og Cr.

Med hensyn til vurdering af grundlaget for - og betydningen af - at fjerne outliers henvises til afsnit 7.

## **7 DISKUSSION OG PERSPEKTIVERING**

Projektets formål har været at belyse den usikkerhed på analyseresultatet, som udtagning af delprøve tilfører måleresultaterne, ved analyse af jord for indhold af spormetaller.

Selvom usikkerheden har vist sig at være meget varierende og i mange tilfælde større end almindelig antaget, har det alligevel været muligt at drage relativt klare konklusioner, mht. hvordan forbehandling efter de tre udvalgte procedurer har påvirket usikkerheden.

### **7.1 Forskelle i RSD% og spredning mellem procedure 1, 2 og 3**

For 5 ud af 6 metaller gav procedure 1 større variation end både procedure 2 og procedure 3.

For procedure 2 og 3 kunne for 3-4 metaller konstateres størst variation for procedure 3, mens der for 2-3 metaller ikke var signifikant forskel.

Efter frasortering af outliers gav procedure 1 for 4-5 metaller større variation end både procedure 2 og 3, mens de øvrige to metaller ikke viste signifikant forskel. Ved sammenligning af procedure 2 og 3 sås for 3 metaller størst variation for procedure 3.

Procedure 2 giver typisk RSD% i intervallet 2,5 – 5%, mens procedure 1 og 3 typisk giver lidt højere RSD% og har større individuelle forskelle mellem forskellige prøver/metaller. Procedure 1 giver desuden en større andel (ca. hver 3.) af prøver/metaller med meget stor variation, dvs. RSD% over 15%, end både procedure 2 (ca. hver 9.) og 3 (ca. hver 6.).

Det konstateres at der for alle 3 procedurer - men specielt for procedure 1 – er problemer med at overholde gældende krav til RSD% /5/, som er 7 %, for de naturlige jordprøver, der er undersøgt i projektet. Det vurderes, at de observerede høje RSD% kun for Cd har som primær årsag at niveauet ligger tæt på metodens detektionsgrænse. For de øvrige fem metaller er niveauerne generelt højere end 5 gange metodens detektionsgrænse, hvorfor de høje RSD% vurderes primært at stamme fra heterogenitet i prøverne. Det skal hertil bemærkes, at indholdet af Cd i 10 ud af de 12 prøver ligger på et niveau hvor det er kravet til  $s_{T \max}$  – og ikke krav til RSD% - der er gældende.

Erfaring med metode 1 fra intern kvalitetskontrol med anvendelse af certificeret referencemateriale viser, at for dette materiale kan kravet til RSD% overholdes. Det understøtter, at årsagen til den høje spredning er heterogenitet i de naturlige prøver.

### **7.2 Forskelle i koncentrationsniveau mellem procedure 1, 2 og 3**

For 4-5 metaller kunne det konstateres at procedure 3 gav systematisk højere resultater end både procedure 1 og 2.

For procedure 1 og 2 kunne ikke konstateres nogen forskel i koncentrationsniveau.

Efter frasortering af outliere kunne det for 5 metaller konstateres at procedure 3 gav systematisk højere resultater end både procedure 1 og 2, mens der ved sammenligning af procedure 1 og 2 kun var systematisk forskel for ét metal.

Et bud på hvorfor procedure 3 giver højere resultater end procedure 1 og 2 kunne være, at den voldsomme behandling som prøven udsættes for i procedure 3 (maskinknusning af småsten m.m.) medfører eksponering af overflader i jordpartikler og småsten, som ikke eksponeres ved mere skånsom behandling som i procedure 1 og 2.

### **7.3 Følsomhed for - og betydning af - outliere**

Selvom outliere er fundet ved outliertest, kan der stilles spørgsmålstejn ved, om der er belæg for at frasortere disse. Det vurderes, at outlierne ikke er opstået som følge af afvigelser fra de beskrevne procedurer, men at årsagen snarere kan henføres til heterogenitet i de valgte prøver. Frekvensen af outliere kan dermed være et udtryk for hvor anvendelig en forbehandlingsprocedure er til at homogenisere en jordprøve, og dermed sikre repræsentativ delprøveudtagning. Ved at frasortere outliere kan man i så fald risikere at sløre reelle forskelle mellem de tre procedurer, mht. deres egnethed til at sikre repræsentativ delprøveudtagning.

Konklusionerne viser imidlertid at billedet mht. variation er nogenlunde det samme, hvad enten outliere fjernes eller ej, idet procedure 1 i begge tilfælde gav højest variation. Ved sammenligning af procedure 2 og 3 havde fjernelse af outliere også kun begrænset betydning, idet forskellen mellem procedure 2 og 3 i begge tilfælde viste at procedure 2 havde mindst variation.

Ved sammenligning af koncentrationsniveau havde fjernelse af outliere også meget lille betydning, idet procedure 3 i begge tilfælde gav de højeste resultater for 4-5 metaller, mens der kun blev påvist begrænset forskel på procedure 1 og 2.

### **7.4 Tidsforbrug**

Af tidsopgørelserne i afsnit 4.4 fremgår det, at der bruges –

- ca. 2 +/- ca. 0,3 minutter på at udtage en delprøve til analyse efter procedure 1
- ca. 24 +/- 9 minutter på at udtage en delprøve til analyse efter procedure 2
- ca. 7 +/-1,5 minutter på at udtage en delprøve til analyse efter procedure 3.

### **7.5 Sammenfatning og diskussion**

#### **7.5.1 Sammenfatning af konklusioner**

Ovenstående konklusioner kan sammenfattes således:

1. Ingen af de tre undersøgte procedurer til neddeling og udtagning af delprøve til analyse kan sikre overholdelse af de gældende krav til relativ spredning (7%) /5/ for alle naturlige jordprøver. Det vurderes, at de observerede høje RSD% kun for Cd har som primær årsag at niveauet ligger tæt på metodens detektionsgrænse. For de øvrige fem metaller er niveauerne generelt højere end 5 gange metodens detektionsgrænse, hvorfor de høje RSD% vurderes primært at stamme fra hetero-

genitet i prøverne. Det skal hertil bemærkes, at indholdet af Cd i 10 ud af de 12 prøver ligger på et niveau hvor det er kravet til  $s_{T \max}$  – og ikke krav til RSD% - der er gældende.

2. Procedure 1 giver generelt signifikant højere spredning end procedure 2 og 3 og en væsentlig større andel af prøver / metaller med meget stor spredning (dvs. RSD% > 15%).
3. Procedure 2 kan sandsynligvis sikre overholdelse af gældende krav til spredning for de fleste prøver / de fleste metaller
4. Procedure 3 giver signifikant højere værdier end procedure 2 og 1 med Pb og Cu som mulige undtagelser. Spredning for procedure 3 er lavere end for procedure 1, men højere end for procedure 2.

### **7.5.2 Vurderinger vedr. eventuel ændring af forbehandlingsprocedure**

#### **Konsekvenser ved skift til procedure 2**

Procedure 2 vil sikre en signifikant lavere variation end procedure 1, og kan sandsynligvis sikre overholdelse af gældende krav til analysekvalitet /5/ for de fleste prøver/de fleste metaller. Men grundet øget tidsforbrug vil evt. skift til procedure 2 med stor sandsynlighed medføre en væsentligt højere pris for analyser, end markedsprisen for den procedure, som kræves i dag (procedure 1). Hvor stor stigningen i tidsforbrug (og dermed prisstigningen) vil dog skulle undersøges nærmere, idet der i nærværende projekt ikke er taget højde for eventuelle muligheder for automatisering af processen (se afsnit 4.5).

Procedure 2 giver måleresultater, som er sammenlignelige med den gældende procedure (procedure 1).

#### **Konsekvenser ved skift til procedure 3**

Procedure 3 vil sikre en lavere variation end procedure 1, med en stigning af tidsforbruget per prøve på "kun" ca. 5 minutter. Dette vil evt. medføre øgede udgifter til analyser, men stigningen i tidsforbrug skal dog vurderes i lyset af det *samlede* tidsforbrug ved gennemførelse af en jordanalyse, og ikke kun tidsforbruget ved forbehandling til metalanalyse.

Procedure 3 medfører en signifikant stigning i koncentrationsniveau. Set fra en analyseteknisk synsvinkel kan det indvendes at oplukningsmetoden (DS259) ikke er en totalanalyse men derimod en metodespecifik ekstraktion, hvorfor resultater opnået ved procedure 3 kan være ligeså relevante som resultater opnået ved procedure 1. Men set fra en økonomisk synsvinkel må man gøre sig klart, at evt. skift til procedure 3 - grundet signifikant højere resultater - vil have som konsekvens, at flere jordpartier end i dag vil blive kategoriseret som forurenede med de gældende kvalitetskrav til jord. Det vil medføre øgede udgifter til oprensning. Der kan i denne sammenhæng endvidere stilles spørgsmålstejn ved den miljømæssige relevans af resultater opnået ved procedure 3, idet der medanalyseres en fraktion af prøven (overflader eksponeret ved knusning), som ikke vil kunne frigives til miljøet under naturlige forhold.

### **7.5.3 Perspektivering af kvalitetskrav til analyse**

De gældende krav til analysekvalitet /5/ - som baseres på anvendelse af homogene kontrolmaterialer - vurderes at være relevante og realistiske, i forhold til kontrol af ana-

lysemetoden. Kvalitetskontrollen baseres på stærkt homogeniserede materialer, fordi der derved sikres de bedste muligheder for at identificere analysetekniske vanskeligheder. Kontrolprøvernes forbehandling, dvs. knusning og homogenisering, er udført af producenten, hvorfor kvalitetskontrollen ikke indeholder dette trin. Denne form for kvalitetskontrol alene giver derfor ikke en dækkende beskrivelse af den samlede usikkerhed ved analyse af naturlige prøver, fordi bidraget, der stammer fra neddelingstrinnet og prøvernes heterogenitet, ikke er inkluderet.

Resultaterne af dette projekt har dokumenteret det kendte faktum, at syntetiske prøver og referencematerialer giver en bedre analysekvalitet end naturlige prøver. Forskellen for jordprøver og andre faste prøver er særdeles udtalt på grund af disse prøvetypers iboende heterogenitet. Projektet understreger dermed, at det i særdeleshed for faste prøvetyper kræver omtanke at anvende data fra intern kvalitetskontrol til at udlede information om analyseusikkerhed for naturlige prøver.

Projektet viser også, at spredningen varierer stærkt fra prøve til prøve, hvorfor der for prøvetypen jord næppe eksisterer en analyseusikkerhed, der er generelt gældende for alle naturlige prøver. Det vil dog være muligt at forbedre informationen om analysekvalitet for naturlige jordprøver, f.eks. ved at udføre kvalitetskontrol med dobbeltbestemmelse af naturlige prøver. Dette skulle ikke erstatte den eksisterende kvalitetskontrol, men betragtes som et tillæg til denne.

Et andet aspekt vedr. krav til analysekvalitet er, at der i dag kun tages højde for usikkerhed i den delprøve, som kunden fremsender til laboratoriet. Beslutning om en eventuel ændring af procedure til neddeling og udtagning af delprøve til analyse bør afhænge af en samlet vurdering af usikkerheden ved undersøgelser af jord, herunder både delprøvetagning og analyse på laboratoriet, samt usikkerhed ved prøveudtagning i feltet.

#### **7.5.4 Forhold som bør undersøges nærmere**

Formålet med nærværende projekt har været at belyse den usikkerhed, som udtagning af delprøve tilfører måleresultaterne, ved analyse af jord for de gængse tungmetaller, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni og Zn. Formålet er som sådan opfyldt, men resultaterne har affødt en række nye spørgsmål som bør undersøges nærmere, med henblik på at danne grundlag for beslutning om eventuelle ændringer i procedurer og/eller kvalitetskrav til analyser:

1. Hvor stort bidrag til den samlede usikkerhed fås fra prøveudtagning i feltet?

Hvis felt-bidraget er signifikant (hvilket må forventes), vil det være relevant at inddrage dette i en samlet usikkerhedsbetragtning. Desuden bør det vurderes om fokus for nye undersøgelser fortsat skal være laboratoriet, eller om ressourcerne evt. kan anvendes bedre ved at rette fokus mod prøveudtagning i feltet.

Hvis det viser sig at felt-bidraget er dominerende uanset valg af laboratorieprocedure bør den eksisterende laboratorieprocedure fastholdes, fordi det er den billigste. Projektet har imidlertid vist at den analysekvalitet, som kan udledes fra laboratoriernes kvalitetskontrol, ikke giver et fuldstændigt billede af analysekvaliteten for naturlige, heterogene prøver. Følgende punkt vil derfor være relevant uanset de relative bidrag til måleusikkerheden fra feltarbejde og laboratoriarbejde:

2. Metoder til beskrivelse af analysekvalitet for naturlige jordprøver bør belyses, herunder inddragelse af usikkerhedsbidraget fra disse prøvers heterogenitet. De her udførte undersøgelser har givet information om usikkerhed for naturlige jordprøver,

der ikke er ekstraordinært findelt, sådan som det oftest er tilfældet for referencematerialer og homogene kontrolmaterialer. Disse informationer kan inddrages ved vurdering af metoder til beskrivelse af analyseusikkerhed for naturlige jordprøver.

Afhængig af hvorledes det vælges at beskrive krav til analysekvalitet kan følgende punkt tillige være relevant:

3. Ved vurdering af den samlede usikkerhed for delprøveudtagning i laboratoriet samt analyse bør også indgå dag-til-dag variation (er ikke med i nærværende projekt). Som alternativ til ændring af procedure for delprøveudtagning til analyse bør desuden vurderes fordele/ulemper ved at nedbringe usikkerheden gennem udførelse af flere bestemmelser pr. prøve.

Øvrige spørgsmål, som bør undersøges nærmere såfremt felt-bidraget viser sig ikke at være dominerende i forhold til usikkerheden ved laboratorieanalysen, er følgende:

4. Procedure 2: Hvor meget kan tidsforbruget for procedure 2 nedbringes gennem optimering/automatisering, herunder evt. anvendelse af frysetørring og robotter?
5. Hvad er årsag til de observerede "peaks" (f.eks. delprøver med ekstremt højt blyindhold)? Hvor meget skal delprøverne findeles for at nedbringe disse peaks til et acceptabelt niveau, og hvad vil omkostningerne for dette være ?
6. Hvad er årsag til højere niveauer for procedure 3?. Dette bør undersøges nærmere, da et niveauskifte vil have stor betydning for eventuel beslutning om metodeskift. Selv hvis procedure 3 fravælges pga. niveauskifte, og der i stedet fokuseres på optimering af procedure 2 vil spørgsmålet være relevant, idet en optimeret/automatiseret procedure 2 evt. vil kunne give samme effekt (niveauskifte), afhængig af graden af findeling (partikelstørrelse), samt typen af findeling (sigtning kontra knusning).

## **8      *REFERENCER***

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Homogenisering og delprøvetagning af jordprøver til sporelementanalyse. Rapport 2002.
- /2/ Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 13: Prøvetagning og analyse af jord. 1998.
- /3/ DS/ISO 11464: Jordundersøgelser – Forbehandling af prøver til fysisk-kemisk analyse. 2006.
- /4/ NEN 5709: Soil – Sample pretreatment for determination of organic and anorganic parameters in soil. 2006 (på hollandsk).
- /5/ Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 1353: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v., 12. december 2006.

***B I L A G***

## **B I L A G A**

***Beskrivelse af procedurer til udtagning af delprøver***

## **Bilag A      Beskrivelse af de tre procedurer**

### **Procedure 1**

<b>Reference</b>	Miljøstyrelsens Vejledning nr. 13: Prøvetagning og analyse af jord. 1998
<b>Prøve</b>	XX A
<b>Prøvemængde</b>	Ingen faste regler. Typisk mængde anført som ca. 50 g
<b>Tørring</b>	Prøven tørres ikke
<b>Sten mv.</b>	Større sten (>5 – 10 mm) og synlige ikke jordbestanddele udelades, f.eks. plantedele og metalgenstande.  Væsentligt indhold af sten og andre bestanddele kommenteres. Hvis indholdet skønsmæssigt udgør over 10% vejes det og mængden rapporteres.
<b>Prøve til analyse</b>	Der udtages mindst 10 delmængder forskellige steder i jordprøven i prøveemballagen således at den samlede afvejede mængde er 3 – 4 g.  Desuden udtages én gang til bestemmelse af tørstof.
<b>Antal delprøver</b>	Delprøvetagning til bestemmelse af metaller udføres 6 gange

### **Procedure 2**

<b>Reference</b>	DS ISO 11464: Jordundersøgelser – Forbehandling af prøver til fysisk-kemisk analyse
<b>Prøve</b>	XX B
<b>Prøvemængde</b>	Mindst 500 g
<b>Forbehandling</b>	Inden tørring udtages 2 delprøver til analyse med anvendelse af procedure 1. Disse prøver anvendes til at sandsynliggøre, at de to prøver, XX A og XX B, har sammenlignelig koncentration.
<b>Tørring</b>	Hele prøven bredes ud i et lagt på højst 5 cm på et ikke-sugende underlag og tørres ved 40°C i en ovn med tv ungen ventilation. Prøven tørres til den er tilstrækkeligt tør til at kunne sigtes og om nødvendigt knuses (se nedenfor).  Vægten af den samlede tørrede prøve noteres.  Tørringen kan fremmes – og færdigbehandling af jorden gøres nemmere – ved at nedbryde større klumper (> 15 mm) under tørringen. Det gøres ved midlertidigt at tage prøven ud af tørreskabet og knuse klumperne enten i en morter eller ved let slag med en trækølle

<b>Sten mv.</b>	<p>Sten og fremmedlegemer som f.eks. plantedele og metalgenstande fjernes fra prøven. Dette gøres ved sigtning gennem en 2mm sigte og manuel fjernelse af sten og fremmedlegemer fra sigten. Det søges at fjerne så lidt egentlig jord som muligt i denne proces.</p> <p>Vægten af det fjernede materiale noteres.</p> <p>Jordklumper, som ikke har passeret 2mm sigten, knuses til de passerer sigten.</p>
<b>Prøve til analyse</b>	<p>Den sigtede jordprøve blandes grundigt.</p> <p>Jordprøven opdeles i 8 delmængder ved hjælp af en riffelneddel. Delmængderne mærkes XX B 1 til XX B 8. Kun 6 af disse anvendes i det videre forløb. De to sidste blandes (eller deles ikke) og anvendes til bestemmelse af tørstof.</p> <p>6 delmængder anvendes til hver sin udtagning af delprøve til analyse således: Hver delmængde neddeles ved gentagen brug af riffelneddel indtil prøvemængden i en delprøve er mellem 3 og 4 g. Denne delprøve anvendes til analyse. Hver delmængde resulterer således i én delprøve til analyse. Den resterende jord blandes igen og gemmes til eventuel senere brug.</p>

### **Procedure 3**

<b>Reference</b>	NEN 5709 og NEN 6961
<b>Prøve</b>	XX A efter udtagning af delprøver til procedure 1
<b>Prøvemængde</b>	Ingen faste regler.
<b>Første delprøvetagning</b>	Der udtages ca. 80 g prøve ved at udtage 10 – 20 delmængder forskellige steder i den våde jordprøve i prøveemballagen. Det sikres, at der udtages prøve også fra bunden af emballagen ved anvendelse af en kernehusudstikker. Prøven kan med fordel anvendes til bestemmelse af tørstof inden videre bearbejdning.
<b>Sten mv.</b>	<p>Større sten (&gt;5 – 10 mm) og synlige ikke jordbestanddele udelades, f.eks. plantedele og metalgenstande.</p> <p>Væsentligt indhold af sten og andre bestanddele kommenteres</p>
<b>Tørring</b>	Delprøven tørres i tørreskab ved 105°C på samme måde som til bestemmelse af tørstof.
<b>Knusning</b>	Den tørrede prøve knuses, f.eks. i en kæbeknuser, til en partikelstørrelse på < 2 mm.
<b>Prøve til analyse</b>	Den knuste prøve blandes godt og der udtages prøve til analyse uden særlige forholdsregler.

<b>Antal delprøver</b>	Der udtages 6 delprøver, idet delprøvetagningen starter fra "første delprøvetagning".
------------------------	---

### ***Baggrund for fastlæggelse af de tre procedurer***

*Procedure 1* er beskrevet direkte som angivet i Vejledning nr. 13 fra 1998 /1/. Denne procedure har været anvendt i en årrække på de fleste laboratorier i Danmark.

*Procedure 2* er beskrevet direkte som i ISO 11464, ed 2 fra 2004, dog med opblødning som beskrevet i Horizontal standard for prøveforberedelse, dvs. at prøven kræves ikke tørret til konstant vægt, men til en grad af tørhed, som tillader den videre bearbejdning. Beskrivelsen af hvilke typer fremmedlegemer, der kan forventes, er kopieret fra procedure 1. Det skal dog bemærkes, at procedure 2 anvender sigtning gennem en 2 mm sigte, hvorfor der fjernes sten og fremmedlegemer af langt mindre størrelse end ved procedure 1 og 3.

For procedure 2 er opdelingen i delprøver foretaget så tidligt som muligt i processen, hvilket vil sige efter tørring og sigtning. Tørring og sigtning indgår derfor ikke i den usikkerhed, der vil blive bestemt. Hvis tørring og sigtning skulle indgå, ville det betyde, at den oprindelige våde prøve skulle deles i seks dele, som derefter skulle viderebehandles. Det er vurderet som overvejende sandsynligt, at det usikkerhedsbidrag, som derved vil fremkomme, vil være domineret af usikkerheden på opdeling af den våde prøve frem for usikkerheden på tørring og sigtning.

*Procedure 3* er som beskrevet hollandsk praksis, i henhold til de Hollandske nationale standarder , NEN 5709 og NEN 6961 . Dog udtages sten og fremmedlegemer ikke efter den hollandske metode, hvorfor det er valgt at anvende samme praksis som i procedure 1.

**B I L A G B**

***Resultater for procedure 1***

Prøvenr	Prøvenavn	Cd 228.802	Cr 267.716	Cu 327.395	Ni 231.604	Pb 220.353	Zn 206.200
		mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
79649201A	P1A-PR1-1	0,0997	7,9550	6,4329	7,4054	4,7683	21,1782
79649202A	P1A-PR1-2	0,0776	6,3112	5,6455	7,1745	4,4003	18,8009
79649203A	P1A-PR1-3	0,1026	6,7644	6,6370	7,4363	5,0847	19,3305
79649204A	P1A-PR1-4	0,0880	6,7947	6,0716	7,3660	5,2049	19,2730
79649205A	P1A-PR1-5	0,1121	6,8530	5,9995	8,1399	4,7100	20,3102
79649206A	P1A-PR1-6	0,1438	7,2921	7,5086	9,1084	5,0649	22,8346
	RSD(%)	22,0%	8,1%	10,2%	9,4%	6,2%	7,5%
	Middel	0,1040	6,9951	6,3825	7,7717	4,8722	20,2879
79649207A	P2A-PR1-1	0,2326	9,7877	12,5498	7,4302	16,9028	44,0202
79649208A	P2A-PR1-2	0,2153	10,0816	11,7073	7,4415	15,6392	43,4069
79649209A	P2A-PR1-3	0,2191	9,6022	11,6215	7,2419	15,6375	42,5184
79649210A	P2A-PR1-4	0,1959	10,3615	11,6144	8,3935	15,4876	42,7878
79649211A	P2A-PR1-5	0,2344	10,1321	11,7334	7,6812	16,0702	43,4037
79649212A	P2A-PR1-6	0,2292	9,8926	11,4752	7,4649	15,3658	43,5094
	RSD(%)	6,6%	2,7%	3,3%	5,4%	3,6%	1,2%
	Middel	0,2211	9,9763	11,7836	7,6089	15,8505	43,2744
79649213A	P3A-PR1-1	0,1226	5,4871	7,6465	5,0262	7,7709	34,7972
79649214A	P3A-PR1-2	0,1412	5,5424	7,4829	5,0225	7,7553	35,3641
79649215A	P3A-PR1-3	0,1207	5,1997	7,2049	4,6802	7,8010	35,2752
79649216A	P3A-PR1-4	0,1162	5,3134	7,2937	5,0726	7,9485	33,6389
79649217A	P3A-PR1-5	0,1113	5,5256	7,0636	4,9403	7,3490	34,1114
79649218A	P3A-PR1-6	0,1540	5,4635	<b>26,8868</b>	4,7980	7,8754	35,7572
	RSD(%)	12,9%	2,5%	75,3%	3,1%	2,7%	2,3%
	Middel	0,1277	5,4219	10,5964	4,9233	7,7500	34,8240
79649219A	P4A-PR1-1	0,7173	8,9852	159,5128	9,3225	56,7084	89,7112
79649220A	P4A-PR1-2	0,5708	8,5947	146,2497	8,6400	51,1166	82,9253
79649221A	P4A-PR1-3	0,5449	8,6785	136,0693	8,6802	49,6987	82,2386
79649222A	P4A-PR1-4	0,5869	9,2405	142,8156	9,6364	<b>78,1325</b>	87,4401
79649223A	P4A-PR1-5	0,7014	8,9002	136,7066	9,5176	49,9992	87,3249
79649224A	P4A-PR1-6	0,6110	9,0724	141,7256	8,8423	51,0032	85,1490
	RSD(%)	11,4%	2,7%	6,0%	4,8%	19,8%	3,4%
	Middel	0,6220	8,9119	143,8466	9,1065	56,1098	85,7982
79649225A	P5A-PR1-1	0,2196	13,5238	12,4639	18,7818	7,3949	32,2429
79649226A	P5A-PR1-2	0,2032	13,6868	12,4861	18,7178	7,6938	32,7864
79649227A	P5A-PR1-3	0,2329	14,7580	13,5407	21,0333	8,1996	35,5563
79649228A	P5A-PR1-4	0,2613	14,1222	13,2899	20,3747	8,0438	34,8404
79649229A	P5A-PR1-5	0,1964	13,9217	13,1134	20,0339	7,9078	34,3126
79649230A	P5A-PR1-6	0,2621	13,1731	12,7850	19,4139	7,7091	33,2981
	RSD(%)	12,3%	3,9%	3,4%	4,7%	3,7%	3,8%
	Middel	0,2292	13,8643	12,9465	19,7259	7,8248	33,8394
79649231A	P6A-PR1-1	0,5197	13,8519	60,0409	15,4047	75,1816	148,2648
79649232A	P6A-PR1-2	0,4883	17,4389	62,4481	18,4096	66,0370	146,7657
79649233A	P6A-PR1-3	0,5585	14,1726	63,3628	20,3772	77,3371	153,8065
79649234A	P6A-PR1-4	0,5004	11,5713	52,5707	16,5296	60,2120	133,8965
79649235A	P6A-PR1-5	0,4515	17,8314	58,9498	16,6221	56,8864	130,4268
79649236A	P6A-PR1-6	0,4714	14,0861	58,4034	15,5710	58,0163	135,7484
	RSD(%)	7,6%	16,1%	6,5%	11,1%	13,5%	6,6%
	Middel	0,4983	14,8254	59,2960	17,1524	65,6117	141,4848

Prøvenr	Prøvenavn	Cd 228.802	Cr 267.716	Cu 327.395	Ni 231.604	Pb 220.353	Zn 206.200
		mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
79649237A	P7A-PR1-1	0,0445	2,8313	43,1410	4,4816	691,8097	22,8422
79649238A	P7A-PR1-2	0,0402	2,8783	45,0487	4,6486	970,7789	22,1351
79649239A	P7A-PR1-3	0,0747	2,4313	<b>386,2701</b>	<b>12,1549</b>	<b>61344,0610</b>	25,7637
79649240A	P7A-PR1-4	0,0475	2,8025	50,5841	4,6187	797,5169	25,0741
79649241A	P7A-PR1-5	0,0526	2,9278	43,9440	4,5486	753,7729	22,9742
79649242A	P7A-PR1-6	0,0594	2,6800	41,9841	4,5156	651,2926	21,6310
	RSD(%)	23,5%	6,6%	136,9%	53,2%	227,5%	7,1%
	Middel	0,0531	2,7585	101,8287	5,8280	10868,2053	23,4034
79649243A	P8A-PR1-1	0,1227	7,9975	10,8037	6,7172	9,8654	81,7047
79649244A	P8A-PR1-2	0,0767	7,6740	11,8616	6,6773	9,4962	80,7312
79649245A	P8A-PR1-3	0,0940	8,0032	9,5803	6,4993	8,9014	81,5938
79649246A	P8A-PR1-4	0,0778	7,7872	8,4048	6,2147	8,1880	68,5903
79649247A	P8A-PR1-5	0,0906	10,0685	10,9257	8,1950	11,9667	97,2688
79649248A	P8A-PR1-6	0,1274	9,6065	10,7183	7,8522	11,8704	92,7976
	RSD(%)	22,3%	12,2%	11,7%	11,4%	15,5%	12,1%
	Middel	0,0982	8,5228	10,3824	7,0259	10,0480	83,7811
79649249A	P9A-PR1-1	0,0463	2,3988	5,2042	5,7770	5,9066	18,1595
79649250A	P9A-PR1-2	0,0444	2,3463	5,7683	5,1789	5,5459	24,5491
79649251A	P9A-PR1-3	0,0627	2,1792	4,3701	6,4331	4,8620	16,6454
79649252A	P9A-PR1-4	0,0557	2,0693	3,9567	4,1342	4,9892	14,3548
79649253A	P9A-PR1-5	0,0556	1,5353	5,3421	4,0482	4,3285	12,2603
79649254A	P9A-PR1-6	0,0751	2,8337	5,9297	5,8970	6,7180	19,5594
	RSD(%)	19,9%	19,2%	15,3%	18,7%	15,8%	24,4%
	Middel	0,0566	2,2271	5,0952	5,2447	5,3917	17,5881
79649255A	P10A-PR1-1	0,0871	15,8667	20,5132	24,0584	16,0633	50,0563
79649256A	P10A-PR1-2	<b>0,1797</b>	16,6234	21,7682	25,8771	16,6706	53,9383
79649257A	P10A-PR1-3	0,1025	14,8357	19,0041	21,5648	17,2600	47,5394
79649258A	P10A-PR1-4	0,1045	13,5806	18,0062	22,3035	16,9801	45,2559
79649259A	P10A-PR1-5	0,1067	16,7674	24,1877	23,0119	14,5586	47,5106
79649260A	P10A-PR1-6	0,0857	15,8236	19,7484	23,6789	15,3573	46,6461
	RSD(%)	31,4%	7,7%	10,7%	6,4%	6,4%	6,4%
	Middel	0,1110	15,5829	20,5379	23,4158	16,1483	48,4911
79649261A	P11A-PR1-1	0,1680	8,9882	10,2625	7,1648	12,7964	33,5106
79649262A	P11A-PR1-2	0,2678	10,5148	12,5086	<b>10,8795</b>	15,8705	39,3200
79649263A	P11A-PR1-3	0,1499	10,2052	10,7972	7,4184	13,9714	38,9944
79649264A	P11A-PR1-4	0,1513	9,4067	10,5170	7,1578	12,6273	34,2345
79649265A	P11A-PR1-5	0,1554	10,2351	10,3245	7,3476	13,7915	35,3511
79649266A	P11A-PR1-6	0,1624	11,1317	10,8253	8,1530	14,8479	36,6664
	RSD(%)	25,9%	7,7%	7,7%	18,1%	8,8%	6,7%
	Middel	0,1758	10,0803	10,8725	8,0202	13,9842	36,3462
79649267A	P12A-PR1-1	0,1383	5,9537	13,2224	5,0983	<b>50,3288</b>	36,0546
79649268A	P12A-PR1-2	0,1117	6,2652	13,9896	4,9308	26,9839	29,8273
79649269A	P12A-PR1-3	0,1205	5,1657	13,4240	4,4279	22,4035	28,1132
79649270A	P12A-PR1-4	0,0847	4,2497	9,2352	3,6427	20,2264	21,7489
79649271A	P12A-PR1-5	0,0866	4,9720	10,1111	3,7905	19,6816	22,5762
79649272A	P12A-PR1-6	0,1508	7,0605	15,7543	5,8570	27,5418	31,8495
	RSD(%)	23,2%	18,0%	19,6%	18,2%	41,3%	19,4%
	Middel	0,1154	5,6111	12,6228	4,6245	27,8610	28,3616

Resultater med grå baggrundsfarve er dixon's outliere (dog kun markeret hvis RSD% er >10 % uden frasortering af outlieren). Outliere der står med ikke-fed skrift er *ikke* sorteret fra. Outliere der står med fed skrift er sorteret fra hvor dette er angivet, ellers ikke.

**B I L A G C**

***Resultater for procedure 2***

Prøvenr	Prøvenavn	<b>Cd 228.802</b>	<b>Cr 267.716</b>	<b>Cu 327.395</b>	<b>Ni 231.604</b>	<b>Pb 220.353</b>	<b>Zn 206.200</b>
		mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
79649401A	P1B-PR2-1	0,0881	6,9042	4,6984	6,5593	3,6732	16,5753
79649402A	P1B-PR2-2	0,1004	5,9652	4,8837	6,4859	4,2080	19,2257
79649403A	P1B-PR2-3	0,0906	5,9613	4,8552	6,5720	3,7484	17,6115
79649404A	P1B-PR2-4	0,0896	6,2339	4,6737	6,1802	4,3580	18,1308
79649405A	P1B-PR2-5	0,0816	5,8559	4,4766	5,9492	3,8329	16,6887
79649406A	P1B-PR2-6	0,1243	5,7334	4,7402	7,0637	3,8381	17,0541
	RSD(%)	15,9%	6,9%	3,1%	5,9%	7,0%	5,7%
	Middel	0,0958	6,1090	4,7213	6,4684	3,9431	17,5477
79649407A	P2B-PR2-1	0,2080	9,6285	10,7428	7,2627	14,7309	46,3747
79649408A	P2B-PR2-2	0,2125	9,8082	11,0896	7,2274	15,2091	47,3818
79649409B	P2B-PR2-3	0,2247	10,2205	11,0678	7,3294	15,0028	49,7625
79649410A	P2B-PR2-4	0,2233	9,7260	11,0458	7,1338	15,3553	47,3810
79649411A	P2B-PR2-5	0,2061	9,4412	11,2650	7,0001	14,4755	46,5948
79649412A	P2B-PR2-6	0,2414	9,9214	10,9201	7,6026	15,3379	47,8302
	RSD(%)	6,0%	2,7%	1,6%	2,8%	2,4%	2,5%
	Middel	0,2193	9,7910	11,0218	7,2593	15,0186	47,5542
79649413A	P3B-PR2-1	0,1232	6,1057	6,5063	4,5351	<b>14,7542</b>	32,8731
79649414A	P3B-PR2-2	0,1175	5,4649	7,0450	4,9742	7,3776	35,3608
79649415A	P3B-PR2-3	0,1295	5,5187	6,7189	5,0855	9,3228	35,8103
79649416A	P3B-PR2-4	0,1243	5,0240	6,3462	4,8208	7,1071	32,0093
79649417A	P3B-PR2-5	0,1028	5,0059	6,6111	4,4096	7,0752	32,1322
79649418A	P3B-PR2-6	0,1325	5,1979	6,3696	4,5661	7,3537	32,3905
	RSD(%)	8,7%	7,7%	3,9%	5,7%	34,2%	5,1%
	Middel	0,1216	5,3862	6,5995	4,7319	8,8318	33,4293
79649419A	P4B-PR2-1	0,5288	8,7980	118,3013	8,3258	48,6748	82,1124
79649420A	P4B-PR2-2	0,4929	8,8303	114,4156	8,3578	45,8308	79,3911
79649421A	P4B-PR2-3	0,5038	8,9992	115,8117	8,3567	46,5961	82,3878
79649422A	P4B-PR2-4	0,5155	8,9993	116,8164	8,1770	47,6464	81,9906
79649423A	P4B-PR2-5	0,4912	8,6459	113,6098	7,9129	46,0685	79,5653
79649424A	P4B-PR2-6	0,5161	9,0278	118,6882	8,3971	48,5284	84,1469
	RSD(%)	2,9%	1,7%	1,8%	2,2%	2,6%	2,2%
	Middel	0,5081	8,8834	116,2738	8,2545	47,2242	81,5990
79649425A	P5B-PR2-1	0,2277	14,2032	11,9321	17,6920	7,6660	34,1221
79649426A	P5B-PR2-2	0,2410	13,9410	11,9222	17,8734	7,7304	34,2132
79649427A	P5B-PR2-3	0,2151	14,0196	11,7210	17,4086	7,5071	33,8643
79649428A	P5B-PR2-4	0,2066	13,2685	11,2853	16,2344	7,1665	32,3960
79649429A	P5B-PR2-5	0,2098	13,7730	11,5636	17,3070	7,6621	33,7028
79649430A	P5B-PR2-6	0,2226	14,0563	11,8235	17,4377	7,9827	33,8324
	RSD(%)	5,8%	2,4%	2,1%	3,3%	3,6%	2,0%
	Middel	0,2205	13,8769	11,7080	17,3255	7,6191	33,6885
79649431A	P6B-PR2-1	0,4466	11,9587	59,3507	16,2510	<b>278,4891</b>	124,9740
79649432A	P6B-PR2-2	0,5079	12,1707	72,0950	15,5631	58,0593	123,7367
79649433A	P6B-PR2-3	0,4913	11,9391	51,5581	16,5570	66,5463	131,9499
79649434A	P6B-PR2-4	0,4924	12,9047	63,7129	<b>42,9961</b>	55,6347	124,7773
79649435A	P6B-PR2-5	0,5255	11,9047	98,6205	17,2137	51,5869	134,2433
79649436A	P6B-PR2-6	0,4632	12,6204	51,2187	17,0771	55,6915	128,3998
	RSD(%)	5,9%	3,4%	<b>26,9%</b>	51,7%	95,8%	3,4%
	Middel	0,4878	12,2497	66,0926	20,9430	94,3346	128,0135

Prøvenr	Prøvenavn	<b>Cd 228.802</b>	<b>Cr 267.716</b>	<b>Cu 327.395</b>	<b>Ni 231.604</b>	<b>Pb 220.353</b>	<b>Zn 206.200</b>
		mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
79649437A	P7B-PR2-1	0,0497	2,8459	33,6463	3,9459	786,5127	21,0023
79649438A	P7B-PR2-2	0,0615	3,3742	37,5541	4,5122	1355,2491	22,8622
79649439A	P7B-PR2-3	0,0607	2,8815	37,8679	4,7929	1399,2482	23,5397
79649440A	P7B-PR2-4	0,0496	3,1696	37,0203	4,5402	953,9082	23,1112
79649441A	P7B-PR2-5	0,0592	2,9049	37,1667	4,5103	2234,0557	22,6462
79649442A	P7B-PR2-6	0,0609	3,3113	40,6072	5,3061	1725,9472	23,0256
	RSD(%)	10,0%	7,6%	6,0%	9,6%	37,3%	3,9%
	Middel	0,0569	3,0812	37,3104	4,6013	1409,1535	22,6979
79649443A	P8B-PR2-1	0,1263	10,1901	10,9973	8,4002	19,8514	98,1478
79649444A	P8B-PR2-2	0,0969	9,8288	10,1218	8,0708	10,4472	85,5829
79649445A	P8B-PR2-3	0,0965	9,2042	9,7940	7,7089	9,6953	87,4786
79649446A	P8B-PR2-4	0,0926	9,3380	9,8646	7,8214	11,2990	80,2279
79649447A	P8B-PR2-5	0,0996	9,5911	10,0811	7,8177	11,5156	85,3380
79649448A	P8B-PR2-6	0,1121	10,2123	10,2764	8,0407	14,3088	98,7779
	RSD(%)	12,3%	4,4%	4,3%	3,1%	29,3%	8,4%
	Middel	0,1040	9,7274	10,1892	7,9766	12,8529	89,2589
79649449A	P9B-PR2-1	0,0411	3,3469	6,6053	7,0452	6,2278	18,5469
79649450A	P9B-PR2-2	0,0399	2,7667	4,5982	5,0753	4,9814	15,1125
79649451A	P9B-PR2-3	0,0487	3,5686	4,9398	5,3567	5,4977	18,0717
79649452A	P9B-PR2-4	0,0257	2,7511	4,5511	4,9029	5,4694	16,2482
79649453A	P9B-PR2-5	0,0331	2,7510	4,8790	5,3284	4,7149	15,4412
79649454A	P9B-PR2-6	0,0372	2,7486	4,7630	5,3369	4,8978	20,0770
	RSD(%)	20,7%	12,4%	15,3%	14,1%	10,5%	11,4%
	Middel	0,0376	2,9888	5,0561	5,5076	5,2981	17,2496
79649455A	P10B-PR2-1	0,1070	20,7845	22,0261	27,3225	14,3525	50,3849
79649456A	P10B-PR2-2	0,1117	19,8898	17,7958	25,6703	11,9443	46,4038
79649457A	P10B-PR2-3	0,1003	22,1044	20,5842	28,3141	13,6507	49,9907
79649458A	P10B-PR2-4	0,1108	21,0279	19,3432	26,7695	12,7996	48,6495
79649459A	P10B-PR2-5	0,1091	20,5612	19,6021	27,1773	14,8675	49,8431
79649460A	P10B-PR2-6	0,1244	19,8167	19,3275	26,6683	13,5109	48,9926
	RSD(%)	7,2%	4,1%	7,2%	3,2%	7,8%	2,9%
	Middel	0,1106	20,6974	19,7798	26,9870	13,5209	49,0441
79649461A	P11B-PR2-1	0,1504	10,7093	10,5093	7,5244	14,3313	38,6599
79649462A	P11B-PR2-2	0,1461	10,9629	10,5685	7,6743	13,9923	39,8514
79649463A	P11B-PR2-3	0,1596	10,9086	10,9084	7,8803	14,1762	40,0197
79649464A	P11B-PR2-4	0,1851	11,6102	11,3910	9,0074	15,0927	42,9620
79649465A	P11B-PR2-5	0,1694	11,6432	11,2200	8,2116	15,0318	41,5790
79649466A	P11B-PR2-6	0,1822	11,3030	11,1575	8,2111	15,6979	42,6787
	RSD(%)	9,8%	3,5%	3,3%	6,6%	4,5%	4,2%
	Middel	0,1654	11,1895	10,9591	8,0849	14,7204	40,9584
79649467A	P12B-PR2-1	0,1065	5,8549	12,0430	5,3405	26,8648	27,7273
79649468A	P12B-PR2-2	0,0943	6,0199	12,9337	4,6480	26,8132	26,0739
79649469A	P12B-PR2-3	0,1180	5,9982	12,5586	4,9643	24,3862	26,0747
79649470A	P12B-PR2-4	0,0889	5,5575	12,2505	4,9607	25,8670	27,7758
79649471A	P12B-PR2-5	0,1030	5,7606	12,3277	4,9805	26,0572	28,3671
79649472A	P12B-PR2-6	0,0990	5,6685	12,3922	5,1692	25,8668	27,8481
	RSD(%)	10,0%	3,2%	2,5%	4,6%	3,5%	3,6%
	Middel	0,1016	5,8099	12,4176	5,0105	25,9758	27,3111

Resultater med grå baggrundsfarve er dixon's outliere (dog kun markeret hvis RSD% er >10 % uden frasortering af outlieren). Outliere der står med ikke-fed skrift er *ikke* sorteret fra. Outliere der står med fed skrift er sorteret fra hvor dette er angivet, ellers ikke.

**B I L A G D**

***Resultater for procedure 3***

Prøvenr	Prøvenavn	Cd 228.802	Cr 267.716	Cu 327.395	Ni 231.604	Pb 220.353	Zn 206.200
		mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
79649301A	P1A-PR3-1	0,0900	7,7989	9,1910	7,8550	8,7376	20,7542
79649302A	P1A-PR3-2	0,1259	8,6644	6,9453	8,7072	6,0633	22,4989
79649303A	P1A-PR3-3	0,1190	7,6466	5,9226	7,7094	5,0073	20,1029
79649304A	P1A-PR3-4	0,1071	7,3615	6,8710	7,7924	5,5427	21,4756
79649305A	P1A-PR3-5	0,1083	7,7577	6,7443	7,9196	5,8911	20,8694
79649306A	P1A-PR3-6	0,1057	23,1490	6,4990	7,7131	5,4944	20,0459
	RSD(%)	11,3%	60,2%	16,0%	4,8%	21,8%	4,4%
	Middel	0,1093	10,3963	7,0289	7,9494	6,1227	20,9578
79649307A	P2A-PR3-1	0,2273	10,1392	10,6917	7,6022	15,4742	45,7814
79649308A	P2A-PR3-2	0,2337	9,9212	11,6309	7,7826	16,2615	47,0096
79649309A	P2A-PR3-3	0,2550	10,1260	11,3672	8,0535	20,5874	47,8692
79649310A	P2A-PR3-4	0,2410	9,6991	11,3907	7,5481	16,5335	46,1199
79649311A	P2A-PR3-5	0,2441	9,9604	12,2435	7,8078	16,2185	47,5128
79649312A	P2A-PR3-6	0,2343	10,2310	11,5773	8,2063	16,0172	47,8978
	RSD(%)	4,1%	1,9%	4,4%	3,3%	11,1%	1,9%
	Middel	0,2392	10,0128	11,4836	7,8334	16,8487	47,0318
79649313A	P3A-PR3-1	0,1466	5,9369	7,4840	5,4100	8,0955	35,8251
79649314A	P3A-PR3-2	0,1247	6,2345	8,9426	5,6019	8,5810	35,6740
79649315A	P3A-PR3-3	0,1318	6,4600	7,3138	5,4774	8,0737	34,8926
79649316A	P3A-PR3-4	0,1518	6,7301	9,8195	6,0547	12,3217	39,3903
79649317A	P3A-PR3-5	0,1405	6,0768	6,9783	5,8447	7,5030	32,7587
79649318A	P3A-PR3-6	0,1262	5,9437	8,1883	5,2315	8,2903	35,3850
	RSD(%)	8,1%	5,0%	13,4%	5,4%	19,9%	6,0%
	Middel	0,1369	6,2303	8,1211	5,6034	8,8109	35,6543
79649319A	P4A-PR3-1	0,5924	11,6931	133,4949	11,6416	544,6529	111,4077
79649320A	P4A-PR3-2	0,5839	9,6289	129,2594	9,3609	52,6975	88,9505
79649321A	P4A-PR3-3	0,5824	9,6121	130,2670	9,3311	54,2996	89,5798
79649322A	P4A-PR3-4	0,5972	9,3943	126,8138	9,3101	51,4924	88,5808
79649323A	P4A-PR3-5	0,5937	9,5886	127,7534	9,4350	56,5456	91,3521
79649324A	P4A-PR3-6	0,5939	9,6371	129,6358	9,3670	52,8944	90,1744
	RSD(%)	1,0%	8,8%	1,8%	9,6%	148,0%	9,5%
	Middel	0,5906	9,9257	129,5374	9,7410	135,4304	93,3409
79649325A	P5A-PR3-1	0,2932	13,6040	12,6389	17,6888	8,5360	34,5579
79649326A	P5A-PR3-2	0,2652	12,7406	11,6059	16,7145	9,5204	33,1471
79649327A	P5A-PR3-3	0,2788	12,8709	11,5731	16,9658	10,1433	32,2127
79649328A	P5A-PR3-4	0,2787	12,4400	11,3786	16,6642	7,8209	32,7196
79649329A	P5A-PR3-5	0,2748	11,6428	12,1704	15,6516	41,2885	31,2028
79649330A	P5A-PR3-6	0,2802	12,4354	11,8086	16,9828	7,7709	31,6646
	RSD(%)	3,2%	5,1%	3,9%	3,9%	93,9%	3,7%
	Middel	0,2785	12,6223	11,8626	16,7780	14,1800	32,5841
79649331A	P6A-PR3-1	0,5333	13,1600	55,7729	16,7060	58,5413	133,5953
79649332A	P6A-PR3-2	0,5246	13,4654	52,1747	17,5067	68,2646	142,7143
79649333A	P6A-PR3-3	0,4901	13,7926	55,5214	16,2753	74,8373	136,3853
79649334A	P6A-PR3-4	0,4932	14,3717	55,9153	16,0912	79,0667	147,0176
79649335A	P6A-PR3-5	0,4917	14,5180	55,8290	15,8995	68,1535	135,5639
79649336A	P6A-PR3-6	0,5571	15,2227	59,9823	18,9314	65,6789	146,5755
	RSD(%)	5,4%	5,4%	4,4%	6,8%	10,4%	4,2%
	Middel	0,5150	14,0884	55,8660	16,9017	69,0904	140,3087

Prøvenr	Prøvenavn	Cd 228.802	Cr 267.716	Cu 327.395	Ni 231.604	Pb 220.353	Zn 206.200
		mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
79649337A	P7A-PR3-1	0,0797	3,8830	41,4702	5,3195	732,3442	25,2357
79649338A	P7A-PR3-2	0,0548	3,3340	38,8585	4,7208	693,2679	23,3134
79649339A	P7A-PR3-3	0,0778	4,2293	43,9009	5,4154	<b>1597,5117</b>	25,2043
79649340A	P7A-PR3-4	0,0842	4,5576	42,6705	5,6294	914,5368	26,6076
79649341A	P7A-PR3-5	0,0685	3,6221	37,8356	4,6380	727,5916	22,1157
79649342A	P7A-PR3-6	0,0850	4,1697	39,6865	5,2041	771,2620	25,5451
	RSD(%)	15,4%	11,2%	5,7%	7,7%	38,3%	6,7%
	Middel	0,0750	3,9660	40,7370	5,1545	906,0857	24,6703
79649343A	P8A-PR3-1	0,1218	11,8134	11,3664	9,2516	11,5738	86,1932
79649344A	P8A-PR3-2	0,1305	12,0750	11,6270	9,3153	18,3374	98,5363
79649345A	P8A-PR3-3	0,1658	11,6899	11,8662	9,1585	21,3130	113,2280
79649346A	P8A-PR3-4	0,1295	12,4756	11,9319	9,8259	13,7362	92,1019
79649347A	P8A-PR3-5	0,1366	12,9815	11,5392	9,9302	12,9096	83,2556
79649348A	P8A-PR3-6	0,1259	14,1841	12,6648	10,3512	11,2907	95,5003
	RSD(%)	11,7%	7,5%	3,9%	4,9%	27,3%	11,2%
	Middel	0,1350	12,5366	11,8326	9,6388	14,8601	94,8025
79649349A	P9A-PR3-1	0,0668	3,7890	5,3374	6,2844	7,2760	17,7813
79649350A	P9A-PR3-2	0,0967	4,2150	6,6551	7,3454	8,4896	20,7506
79649351A	P9A-PR3-3	0,0757	4,2522	5,9183	9,5384	7,6946	18,5453
79649352A	P9A-PR3-4	0,0756	3,4072	5,1284	5,6109	6,9429	16,9266
79649353A	P9A-PR3-5	0,0917	4,4050	6,7958	7,7322	9,4741	21,9806
79649354A	P9A-PR3-6	0,1072	4,6746	<b>9,5424</b>	8,0188	8,8677	21,8016
	RSD(%)	18,0%	11,0%	24,5%	18,6%	12,1%	11,0%
	Middel	0,0856	4,1238	6,5629	7,4217	8,1241	19,6310
79649355A	P10A-PR3-1	<b>0,5392</b>	27,2252	24,3824	34,0083	<b>20,8851</b>	57,7765
79649356A	P10A-PR3-2	0,1491	22,7751	20,4336	29,1291	15,8023	51,1538
79649357A	P10A-PR3-3	0,1449	24,8212	22,3253	30,9969	15,8101	55,2016
79649358A	P10A-PR3-4	0,1523	23,5331	20,6801	28,8151	15,6933	52,9923
79649359A	P10A-PR3-5	0,1465	23,2073	21,8139	29,5451	16,0732	54,3390
79649360A	P10A-PR3-6	0,1571	26,6915	23,1961	31,8807	17,1271	56,9394
	RSD(%)	74,0%	7,6%	6,8%	6,5%	12,0%	4,5%
	Middel	0,2148	24,7089	22,1386	30,7292	16,8985	54,7338
79649361A	P11A-PR3-1	0,2248	14,8095	13,0382	10,8010	18,3345	46,5413
79649362A	P11A-PR3-2	0,1978	12,5789	11,4995	8,7643	15,5554	41,5032
79649363A	P11A-PR3-3	0,2030	13,7791	12,1204	10,3766	15,0452	40,3020
79649364A	P11A-PR3-4	0,2230	13,0876	12,1256	8,7557	16,0712	41,9097
79649365A	P11A-PR3-5	0,2105	13,6830	12,5316	9,7685	17,2943	47,0490
79649366A	P11A-PR3-6	0,1922	12,8385	11,8840	8,9009	15,2658	42,3226
	RSD(%)	6,4%	6,0%	4,4%	9,3%	8,0%	6,5%
	Middel	0,2085	13,4628	12,1999	9,5612	16,2611	43,2713
79649367A	P12A-PR3-1	0,1326	7,6197	13,6626	5,8569	28,7094	33,0388
79649368A	P12A-PR3-2	0,1319	7,1799	13,8697	5,7517	28,0091	29,4262
79649369A	P12A-PR3-3	0,1295	6,5780	11,9310	5,3451	24,9711	29,3291
79649370A	P12A-PR3-4	0,1328	7,4274	14,0843	6,3159	28,0142	30,9245
79649371A	P12A-PR3-5	0,1109	6,5779	11,8285	5,0614	24,1220	27,1412
79649372A	P12A-PR3-6	0,1499	6,9589	13,6320	6,3555	29,7019	35,3321
	RSD(%)	9,5%	6,1%	7,7%	8,9%	8,1%	9,5%
	Middel	0,1313	7,0570	13,1680	5,7811	27,2546	30,8653

Resultater med grå baggrundsfarve er dixon's outliere (dog kun markeret hvis RSD% er >10 % uden frasortering af outlieren). Outliere der står med ikke-fed skrift er *ikke* sorteret fra. Outliere der står med fed skrift er sorteret fra hvor dette er angivet, ellers ikke.

**B I L A G E**

***Resultater for procedure 2-1***

Prøvenr	Prøvenavn	Cd 228.802	Cr 267.716	Cu 327.395	Ni 231.604	Pb 220.353	Zn 206.200
		mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
79649501A	P1B-PR1-1	0,0649	5,7017	5,4713	6,5057	4,2725	17,7026
79649502A	P1B-PR1-2	0,1150	6,1487	6,1068	7,4529	4,4909	19,0986
	RSD(%)	39,4%	5,3%	7,8%	9,6%	3,5%	5,4%
	Middel	0,0899	5,9252	5,7891	6,9793	4,3817	18,4006
79649503A	P2B-PR1-1	0,1871	9,7921	11,2192	6,9719	15,0915	41,8317
79649504A	P2B-PR1-2	0,2116	10,1593	11,6393	7,7991	15,2035	43,8255
	RSD(%)	8,7%	2,6%	2,6%	7,9%	0,5%	3,3%
	Middel	0,1994	9,9757	11,4292	7,3855	15,1475	42,8286
79649505A	P3B-PR1-1	0,1260	5,1738	7,3678	4,8924	7,6759	33,7381
79649506A	P3B-PR1-2	0,1088	6,1486	7,7623	5,2076	7,8562	34,7795
	RSD(%)	10,4%	12,2%	3,7%	4,4%	1,6%	2,1%
	Middel	0,1174	5,6612	7,5651	5,0500	7,7660	34,2588
79649507A	P4B-PR1-1	0,5576	8,8586	142,1934	8,2947	54,8966	82,4121
79649508A	P4B-PR1-2	0,5405	8,4748	126,7668	8,2371	49,6013	79,3211
	RSD(%)	2,2%	3,1%	8,1%	0,5%	7,2%	2,7%
	Middel	0,5490	8,6667	134,4801	8,2659	52,2490	80,8666
79649509A	P5B-PR1-1	0,2196	13,8508	14,4103	20,9058	8,3456	34,8405
79649510A	P5B-PR1-2	0,2034	13,8079	12,1798	18,6513	7,5767	33,4132
	RSD(%)	5,4%	0,2%	11,9%	8,1%	6,8%	3,0%
	Middel	0,2115	13,8293	13,2950	19,7786	7,9612	34,1268
79649511A	P6B-PR1-1	0,4366	12,2054	50,8601	14,9663	58,7576	114,9536
79649512A	P6B-PR1-2	0,6356	14,1614	60,6948	14,7083	58,2285	124,2914
	RSD(%)	26,2%	10,5%	12,5%	1,2%	0,6%	5,5%
	Middel	0,5361	13,1834	55,7775	14,8373	58,4930	119,6225
79649513A	P7B-PR1-1	0,0431	2,7496	51,9015	4,4265	3017,5646	26,9300
79649514A	P7B-PR1-2	0,0437	3,2139	44,8789	4,9057	743,0965	24,5675
	RSD(%)	1,0%	11,0%	10,3%	7,3%	85,5%	6,5%
	Middel	0,0434	2,9818	48,3902	4,6661	1880,3305	25,7487
79649515A	P8B-PR1-1	0,1210	9,5629	11,1516	8,0231	11,4800	93,8231
79649516A	P8B-PR1-2	0,1064	9,0524	11,3884	7,2379	10,1897	90,8671
	RSD(%)	9,1%	3,9%	1,5%	7,3%	8,4%	2,3%
	Middel	0,1137	9,3076	11,2700	7,6305	10,8349	92,3451
79649517A	P9B-PR1-1	0,0559	2,8451	5,9452	6,0407	6,7054	19,5283
79649518A	P9B-PR1-2	0,0211	3,0891	5,8901	5,7423	6,2391	42,5563
	RSD(%)	64,0%	5,8%	0,7%	3,6%	5,1%	52,5%
	Middel	0,0385	2,9671	5,9177	5,8915	6,4722	31,0423
79649519A	P10B-PR1-1	0,1101	13,0566	17,0901	19,6823	15,0576	40,4146
79649520A	P10B-PR1-2	0,0669	13,1569	17,0136	20,3234	14,3284	41,5899
	RSD(%)	34,6%	0,5%	0,3%	2,3%	3,5%	2,0%
	Middel	0,0885	13,1067	17,0518	20,0028	14,6930	41,0022
79649521A	P11B-PR1-1	0,1442	11,5091	13,0078	9,7466	17,1772	42,7293
79649522A	P11B-PR1-2	0,1596	10,9808	12,0402	8,1571	15,3929	39,6739
	RSD(%)	7,2%	3,3%	5,5%	12,6%	7,7%	5,2%
	Middel	0,1519	11,2449	12,5240	8,9518	16,2850	41,2016
79649523A	P12B-PR1-1	0,0969	5,9953	16,1229	4,6779	29,2586	29,0418
79649524A	P12B-PR1-2	0,1104	6,3483	14,6826	4,9143	27,9910	30,5664
	RSD(%)	9,2%	4,0%	6,6%	3,5%	3,1%	3,6%
	Middel	0,1036	6,1718	15,4028	4,7961	28,6248	29,8041

## **B I L A G F**

***Sammenligning af spredning og middelværdi for procedure 1, 2  
og 3***

	<b>RSD % oversigt</b>								
	Cd			Cr			Cu		
	Proces 1	Proces 2	Proces 3	Proces 1	Proces 2	Proces 3	Proces 1	Proces 2	Proces 3
P1	22,0%	15,9%	11,3%	8,1%	6,9%	60,2%	10,2%	3,1%	16,0%
P2	6,6%	6,0%	4,1%	2,7%	2,7%	1,9%	3,3%	1,6%	4,4%
P3	12,9%	8,7%	8,1%	2,5%	7,7%	5,0%	75,3%	3,9%	13,4%
P4	11,4%	2,9%	1,0%	2,7%	1,7%	8,8%	6,0%	1,8%	1,8%
P5	12,3%	5,8%	3,2%	3,9%	2,4%	5,1%	3,4%	2,1%	3,9%
P6	7,6%	5,9%	5,4%	16,1%	3,4%	5,4%	6,5%	26,9%	4,4%
P7	23,5%	10,0%	15,4%	6,6%	7,6%	11,2%	137%	6,0%	5,7%
P8	22,3%	12,3%	11,7%	12,2%	4,4%	7,5%	11,7%	4,3%	3,9%
P9	19,9%	20,7%	18,0%	19,2%	12,4%	11,0%	15,3%	15,3%	24,5%
P10	31,4%	7,2%	74,0%	7,7%	4,1%	7,6%	10,7%	7,2%	6,8%
P11	25,9%	9,8%	6,4%	7,7%	3,5%	6,0%	7,7%	3,3%	4,4%
P12	23,2%	10,0%	9,5%	18,0%	3,2%	6,1%	19,6%	2,5%	7,7%
	Ni			Pb			Zn		
	Proces 1	Proces 2	Proces 3	Proces 1	Proces 2	Proces 3	Proces 1	Proces 2	Proces 3
P1	9,4%	5,9%	4,8%	6,2%	7,0%	21,8%	7,5%	5,7%	4,4%
P2	5,4%	2,8%	3,3%	3,6%	2,4%	11,1%	1,2%	2,5%	1,9%
P3	3,1%	5,7%	5,4%	2,7%	34,2%	19,9%	2,3%	5,1%	6,0%
P4	4,8%	2,2%	9,6%	19,8%	2,6%	148,0%	3,4%	2,2%	9,5%
P5	4,7%	3,3%	3,9%	3,7%	3,6%	93,9%	3,8%	2,0%	3,7%
P6	11,1%	51,7%	6,8%	13,5%	95,8%	10,4%	6,6%	3,4%	4,2%
P7	53,2%	9,6%	7,7%	228%	37,3%	38,3%	7,1%	3,9%	6,7%
P8	11,4%	3,1%	4,9%	15,5%	29,3%	27,3%	12,1%	8,4%	11,2%
P9	18,7%	14,1%	18,6%	15,8%	10,5%	12,1%	24,4%	11,4%	11,0%
P10	6,4%	3,2%	6,5%	6,4%	7,8%	12,0%	6,4%	2,9%	4,5%
P11	18,1%	6,6%	9,3%	8,8%	4,5%	8,0%	6,7%	4,2%	6,5%
P12	18,2%	4,6%	8,9%	41,3%	3,5%	8,1%	19,4%	3,6%	9,5%

	<b>Koncentration oversigt, mg/kg TS</b>								
	Cd			Cr			Cu		
	Proces 1	Proces 2	Proces 3	Proces 1	Proces 2	Proces 3	Proces 1	Proces 2	Proces 3
P1	0,10	0,10	0,11	7,00	6,11	10,4	6,38	4,72	7,03
P2	0,22	0,22	0,24	9,98	9,79	10,0	11,8	11,0	11,5
P3	0,13	0,12	0,14	5,42	5,39	6,23	10,6	6,60	8,12
P4	0,62	0,51	0,59	8,91	8,88	9,93	144	116	130
P5	0,23	0,22	0,28	13,9	13,9	12,6	12,9	11,7	11,9
P6	0,50	0,49	0,52	14,8	12,2	14,1	59,3	66,1	55,9
P7	0,05	0,06	0,08	2,76	3,08	3,97	102	37,31	40,74
P8	0,10	0,10	0,14	8,52	9,73	12,5	10,4	10,2	11,8
P9	0,06	0,04	0,09	2,23	2,99	4,12	5,10	5,06	6,56
P10	0,11	0,11	0,21	15,6	20,7	24,7	20,5	19,8	22,1
P11	0,18	0,17	0,21	10,1	11,2	13,5	10,9	11,0	12,2
P12	0,12	0,10	0,13	5,61	5,81	7,06	12,6	12,4	13,2
	Ni			Pb			Zn		
	Proces 1	Proces 2	Proces 3	Proces 1	Proces 2	Proces 3	Proces 1	Proces 2	Proces 3
P1	7,77	6,47	7,95	4,87	3,94	6,12	20,3	17,5	21,0
P2	7,61	7,26	7,83	15,9	15,0	16,8	43,3	47,6	47,0
P3	4,92	4,73	5,60	7,75	8,83	8,81	34,8	33,4	35,7
P4	9,11	8,25	9,74	56,1	47,2	135,4	85,8	81,6	93,3
P5	19,7	17,3	16,8	7,82	7,62	14,18	33,8	33,7	32,6
P6	17,2	20,9	16,9	65,6	94,3	69,1	141	128	140
P7	5,83	4,60	5,15	10868	1409	906	23,4	22,7	24,7
P8	7,03	7,98	9,64	10,0	12,9	14,9	83,8	89,3	94,8
P9	5,24	5,51	7,42	5,39	5,30	8,12	17,6	17,2	19,6
P10	23,4	27,0	30,7	16,1	13,5	16,9	48,5	49,0	54,7
P11	8,02	8,08	9,56	14,0	14,7	16,3	36,3	41,0	43,3
P12	4,62	5,01	5,78	27,9	26,0	27,3	28,4	27,3	30,9

## **B I L A G G**

***Parret t-test: sammenligning af niveau for procedure 2 og 2-1***

Cd	middel alle			Cd normaliseret		Middelværdier signifikant
	procedure 1	procedure 2;1	procedurer	procedure 1	procedure 2;1	forskellige? : t-test 1-2
P1	0,10	0,09	0,10	1,072	0,928	udelukket
P2	0,22	0,20	0,21	1,052	0,948	udelukket
P3	0,13	0,12	0,12	1,042	0,958	udelukket
P4	0,62	0,55	0,59	1,062	0,938	0,125
P5	0,23	0,21	0,22	1,040	0,960	udelukket
P6	0,50	0,54	0,52	0,963	1,037	-0,073
P7	0,05	0,04	0,05	1,101	0,899	udelukket
P8	0,10	0,11	0,11	0,927	1,073	udelukket
P9	0,06	0,04	0,05	1,191	0,809	udelukket
P10	0,11	0,09	0,10	1,113	0,887	udelukket
P11	0,18	0,15	0,16	1,073	0,927	udelukket
P12	0,12	0,10	0,11	1,054	0,946	udelukket
$\bar{X}$				1,058	0,942	0,0258
$\bar{S}$						0,1399
t beregnet						0,64
t tabel (95 % konfidensniveau)						2,21
<b>Forskellige ?</b>						<b>Nej</b>

Udelukkelse for Cd skyldes at niveauet er indenfor 3\*detektionsgrænsen

Cr	middel alle			Cr normaliseret		Middelværdier signifikant
	procedure 1	procedure 2;1	procedurer	procedure 1	procedure 2;1	forskellige? : t-test 1-2
P1	7,00	5,93	6,46	1,083	0,917	0,166
P2	9,98	9,98	9,98	1,000	1,000	0,000
P3	5,42	5,66	5,54	0,978	1,022	-0,043
P4	8,91	8,67	8,79	1,014	0,986	0,028
P5	13,86	13,83	13,85	1,001	0,999	0,003
P6	14,83	13,18	14,00	1,059	0,941	0,117
P7	2,76	2,98	2,87	0,961	1,039	-0,078
P8	8,52	9,31	8,92	0,956	1,044	-0,088
P9	2,23	2,97	2,60	0,858	1,142	-0,285
P10	15,58	13,11	14,34	1,086	0,914	0,173
P11	10,08	11,24	10,66	0,945	1,055	-0,109
P12	5,61	6,17	5,89	0,952	1,048	-0,095
$\bar{X}$				0,991	1,009	-0,0177
$\bar{S}$						0,1300
t beregnet						-0,47
t tabel (95 % konfidensniveau)						2,21
<b>Forskellige ?</b>						<b>Nej</b>

Cu	middel alle			Cu normaliseret		Middelværdier signifikant
	procedure 1	procedure 2;1	procedurer	procedure 1	procedure 2;1	forskellige? : t-test 1-2
P1	6,38	5,79	6,09	1,049	0,951	0,098
P2	11,78	11,43	11,61	1,015	0,985	0,031
P3	10,60	7,57	9,08	1,167	0,833	0,334
P4	143,85	134,48	139,16	1,034	0,966	0,067
P5	12,95	13,30	13,12	0,987	1,013	-0,027
P6	59,30	55,78	57,54	1,031	0,969	0,061
P7	101,83	48,39	75,11	1,356	0,644	0,711
P8	10,38	11,27	10,83	0,959	1,041	-0,082
P9	5,10	5,92	5,51	0,925	1,075	-0,149
P10	20,54	17,05	18,79	1,093	0,907	0,185
P11	10,87	12,52	11,70	0,929	1,071	-0,141
P12	12,62	15,40	14,01	0,901	1,099	-0,198
<u>X</u>				1,037	0,963	0,0741
<u>S</u>						0,2511
t beregnet						1,02
t tabel (95 % konfidensniveau)						2,21
<b>Forskellige ?</b>						<b>Nej</b>

Ni	middel alle			Ni normaliseret		Middelværdier signifikant
	procedure 1	procedure 2;1	procedurer	procedure 1	procedure 2;1	forskellige? : t-test 1-2
P1	7,77	6,98	7,38	1,054	0,946	0,107
P2	7,61	7,39	7,50	1,015	0,985	0,030
P3	4,92	5,05	4,99	0,987	1,013	-0,025
P4	9,11	8,27	8,69	1,048	0,952	0,097
P5	19,73	19,78	19,75	0,999	1,001	-0,003
P6	17,15	14,84	15,99	1,072	0,928	0,145
P7	5,83	4,67	5,25	1,111	0,889	0,221
P8	7,03	7,63	7,33	0,959	1,041	-0,083
P9	5,24	5,89	5,57	0,942	1,058	-0,116
P10	23,42	20,00	21,71	1,079	0,921	0,157
P11	8,02	8,95	8,49	0,945	1,055	-0,110
P12	4,62	4,80	4,71	0,982	1,018	-0,036
<u>X</u>				1,016	0,984	0,0320
<u>S</u>						0,1122
t beregnet						0,99
t tabel (95 % konfidensniveau)						2,21
<b>Forskellige ?</b>						<b>Nej</b>

Pb	middel alle			Pb normaliseret		Middelværdier signifikant
	procedure 1	procedure 2;1	procedurer	procedure 1	procedure 2;1	forskellige? : t-test 1-2
P1	4,87	4,38	4,63	1,053	0,947	0,106
P2	15,85	15,15	15,50	1,023	0,977	0,045
P3	7,75	7,77	7,76	0,999	1,001	-0,002
P4	56,11	52,25	54,18	1,036	0,964	0,071
P5	7,82	7,96	7,89	0,991	1,009	-0,017
P6	65,61	58,49	62,05	1,057	0,943	0,115
P7	10868,21	1880,33	6374,27	1,705	0,295	1,410
P8	10,05	10,83	10,44	0,962	1,038	-0,075
P9	5,39	6,47	5,93	0,909	1,091	-0,182
P10	16,15	14,69	15,42	1,047	0,953	0,094
P11	13,98	16,29	15,13	0,924	1,076	-0,152
P12	27,86	28,62	28,24	0,986	1,014	-0,027
<u>X</u>				1,058	0,942	0,1155
<u>S</u>						0,4190
t beregnet						0,95
t tabel (95 % konfidensniveau)						2,21
<b>Forskellige ?</b>						<b>Nej</b>

Zn	middel alle			Zn normaliseret		Middelværdier signifikant
	procedure 1	procedure 2;1	procedurer	procedure 1	procedure 2;1	forskellige? : t-test 1-2
P1	20,29	17,55	18,92	1,072	0,928	0,145
P2	43,27	47,55	45,41	0,953	1,047	-0,094
P3	34,82	33,43	34,13	1,020	0,980	0,041
P4	85,80	81,60	83,70	1,025	0,975	0,050
P5	33,84	33,69	33,76	1,002	0,998	0,004
P6	141,48	128,01	134,75	1,050	0,950	0,100
P7	23,40	22,70	23,05	1,015	0,985	0,031
P8	83,78	89,26	86,52	0,968	1,032	-0,063
P9	17,59	17,25	17,42	1,010	0,990	0,019
P10	48,49	49,04	48,77	0,994	1,006	-0,011
P11	36,35	40,96	38,65	0,940	1,060	-0,119
P12	28,36	27,31	27,84	1,019	0,981	0,038
<u>X</u>				1,006	0,994	0,0117
<u>S</u>						0,0760
t beregnet						0,53
t tabel (95 % konfidensniveau)						2,21
<b>Forskellige ?</b>						<b>Nej</b>

## **B I L A G H**

***Test for niveauforskel mellem måleserier for kontrolprøve  
husjord***

Prøve: Husjord  
 Alle resultater i mg/kg ts  
 Anvendt spredning Spredning i 4 kvartal 2008, fra intern kvalitetskontrol

		<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Spredning		0,038	1,9	0,76	1,3	1,5	3,1
<b>Serie 1</b>		0,284	16,288	12,261	16,253	16,570	44,456
procedure 1 & procedure 2; 1		0,216	15,712	11,739	14,747	15,430	40,344
middel		0,250	16,000	12,000	15,500	16,000	42,400
spredning		0,049	0,407	0,370	1,065	0,807	2,908
<b>Serie 2</b>		0,327	17,880	12,840	17,180	16,130	46,950
procedure 2		0,293	18,550	13,170	17,550	16,590	48,320
middel		0,310	18,215	13,005	17,365	16,360	47,635
spredning		0,024	0,474	0,233	0,262	0,325	0,969
<b>Serie 3</b>		0,245	16,719	11,629	15,713	14,432	42,579
procedure 3		0,249	16,898	11,670	16,212	15,919	43,002
middel		0,247	16,808	11,649	15,962	15,176	42,791
spredning		0,003	0,127	0,029	0,353	1,051	0,299
Sp		0,0269	1,3435	0,5374	0,9192	1,0607	2,1920
1-2	t0	-2,224	-1,649	-1,870	-2,029	-0,339	-2,388
1-3	t0	0,109	-0,602	0,653	-0,503	0,777	-0,178
2-3	t0	2,333	1,047	2,523	1,526	1,116	2,210
	t tabel	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303
<b>1-2</b>	<b>Er <u>X</u> signifikant forskellige ?</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>
<b>1-3</b>	<b>Er <u>X</u> signifikant forskellige ?</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>
<b>2-3</b>	<b>Er <u>X</u> signifikant forskellige ?</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>	<b>nej</b>

Da der kun foreligger to bestemmelser af kontrolprøven i hver serie er de beregnede estimateter for spredning meget usikre. Der er derfor anvendt beregnede spredninger fra intern kvalitetskontrol ved beregning af t0 og t-test værdier. T-test gælder for 95 % konfidensniveau og 2 frihedsgrader ( $n_1+n_2-2 = 2+2-2 = 2$ )

## **B I L A G 11**

***Sammenligning af niveau procedure 1, 2 og 3. Parret t-test uden  
frasortering af outliere***

Cd				middel alle	Cd normaliseret			Forskel på middelværdier ?: t-test		
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	processer	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	0,10	0,10	0,11	0,10	1,009	0,930	1,061	0,079	-0,052	-0,131
P2A	0,22	0,22	0,24	0,23	0,976	0,968	1,056	0,008	-0,080	-0,088
P3A	0,13	0,12	0,14	0,13	0,992	0,945	1,064	0,047	-0,072	-0,119
P4A	0,62	0,51	0,59	0,57	1,085	0,886	1,030	0,199	0,055	-0,144
P5A	0,23	0,22	0,28	0,24	0,944	0,908	1,147	0,036	-0,203	-0,239
P6A	0,50	0,49	0,52	0,50	0,996	0,975	1,029	0,021	-0,033	-0,054
P7A	0,05	0,06	0,08	0,06	0,861	0,923	1,216	-0,061	-0,354	-0,293
P8A	0,10	0,10	0,14	0,11	0,874	0,925	1,201	-0,051	-0,327	-0,276
P9A	0,06	0,04	0,09	0,06	0,945	0,627	1,428	0,317	-0,483	-0,801
P10A	0,11	0,11	0,21	0,15	0,763	0,760	1,477	0,003	-0,713	-0,717
P11A	0,18	0,17	0,21	0,18	0,959	0,903	1,138	0,057	-0,179	-0,235
P12A	0,12	0,10	0,13	0,12	0,994	0,875	1,131	0,119	-0,137	-0,256
$\bar{X}$					0,94984689	0,88538804	1,16476507	0,0645	-0,2149	-0,2794
$\bar{S}$								0,1064	0,2197	0,2376
t ber								2,10	-3,39	-4,07
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Ja	Ja

Cr	Procedure			middel alle	Cr normaliseret			Forskel på middelværdier ?: t-test		
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	processer	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	7,00	6,11	10,40	7,83	0,893	0,780	1,327	0,113	-0,434	-0,547
P2A	9,98	9,79	10,01	9,93	1,005	0,986	1,009	0,019	-0,004	-0,022
P3A	5,42	5,39	6,23	5,68	0,955	0,948	1,097	0,006	-0,142	-0,149
P4A	8,91	8,88	9,93	9,24	0,964	0,961	1,074	0,003	-0,110	-0,113
P5A	13,86	13,88	12,62	13,45	1,030	1,031	0,938	-0,001	0,092	0,093
P6A	14,83	12,25	14,09	13,72	1,080	0,893	1,027	0,188	0,054	-0,134
P7A	2,76	3,08	3,97	3,27	0,844	0,943	1,213	-0,099	-0,369	-0,271
P8A	8,52	9,73	12,54	10,26	0,830	0,948	1,222	-0,117	-0,391	-0,274
P9A	2,23	2,99	4,12	3,11	0,715	0,960	1,325	-0,245	-0,609	-0,365
P10A	15,58	20,70	24,71	20,33	0,767	1,018	1,215	-0,252	-0,449	-0,197
P11A	10,08	11,19	13,46	11,58	0,871	0,966	1,163	-0,096	-0,292	-0,196
P12A	5,61	5,81	7,06	6,16	0,911	0,943	1,146	-0,032	-0,235	-0,202
$\bar{X}$					0,90550084	0,94820926	1,1462899	-0,0427	-0,2408	-0,1981
$S$								0,1291	0,2214	0,1624
t ber								-1,15	-3,77	-4,22
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Ja	Ja

Cu	Procedure			middel alle	Cu normaliseret			Forskel på middelværdier ?: t-test		
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	processer	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	6,38	4,72	7,03	6,04	1,056	0,781	1,163	0,275	-0,107	-0,382
P2A	11,78	11,02	11,48	11,43	1,031	0,964	1,005	0,067	0,026	-0,040
P3A	10,60	6,60	8,12	8,44	1,256	0,782	0,962	0,474	0,293	-0,180
P4A	143,85	116,27	129,54	129,89	1,107	0,895	0,997	0,212	0,110	-0,102
P5A	12,95	11,71	11,86	12,17	1,064	0,962	0,975	0,102	0,089	-0,013
P6A	59,30	66,09	55,87	60,42	0,981	1,094	0,925	-0,112	0,057	0,169
P7A	101,83	37,31	40,74	59,96	1,698	0,622	0,679	1,076	1,019	-0,057
P8A	10,38	10,19	11,83	10,80	0,961	0,943	1,095	0,018	-0,134	-0,152
P9A	5,10	5,06	6,56	5,57	0,915	0,908	1,178	0,007	-0,263	-0,270
P10A	20,54	19,78	22,14	20,82	0,987	0,950	1,063	0,036	-0,077	-0,113
P11A	10,87	10,96	12,20	11,34	0,958	0,966	1,075	-0,008	-0,117	-0,109
P12A	12,62	12,42	13,17	12,74	0,991	0,975	1,034	0,016	-0,043	-0,059
$\bar{X}$					1,0837671	0,9035589	1,01267401	0,1802	0,0711	-0,1091
$S$								0,3223	0,3314	0,1362
t ber								1,94	0,74	-2,77
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Nej	Ja

Ni	middel alle				Ni normaliseret			1-2	1-3	2-3
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	processer	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3			
P1A	7,77	6,47	7,95	7,40	1,051	0,875	1,075	0,176	-0,024	-0,200
P2A	7,61	7,26	7,83	7,57	1,006	0,959	1,035	0,046	-0,030	-0,076
P3A	4,92	4,73	5,60	5,09	0,968	0,930	1,102	0,038	-0,134	-0,171
P4A	9,11	8,25	9,74	9,03	1,008	0,914	1,078	0,094	-0,070	-0,165
P5A	19,73	17,33	16,78	17,94	1,099	0,966	0,935	0,134	0,164	0,031
P6A	17,15	20,94	16,90	18,33	0,936	1,142	0,922	-0,207	0,014	0,220
P7A	5,83	4,60	5,15	5,19	1,122	0,886	0,992	0,236	0,130	-0,107
P8A	7,03	7,98	9,64	8,21	0,855	0,971	1,173	-0,116	-0,318	-0,202
P9A	5,24	5,51	7,42	6,06	0,866	0,909	1,225	-0,043	-0,359	-0,316
P10A	23,42	26,99	30,73	27,04	0,866	0,998	1,136	-0,132	-0,270	-0,138
P11A	8,02	8,08	9,56	8,56	0,937	0,945	1,118	-0,008	-0,180	-0,173
P12A	4,62	5,01	5,78	5,14	0,900	0,975	1,125	-0,075	-0,225	-0,150
$\bar{X}$					0,96779309	0,95582255	1,07638436	0,0120	-0,1086	-0,1206
$S$								0,1337	0,1688	0,1352
t ber								0,31	-2,23	-3,09
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Ja	Ja

Pb				middel alle			Pb normaliseret			
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	processer	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	4,87	3,94	6,12	4,98	0,978	0,792	1,230	0,187	-0,251	-0,438
P2A	15,85	15,02	16,85	15,91	0,997	0,944	1,059	0,052	-0,063	-0,115
P3A	7,75	8,83	8,81	8,46	0,916	1,043	1,041	-0,128	-0,125	0,002
P4A	56,11	47,22	135,43	79,59	0,705	0,593	1,702	0,112	-0,997	-1,108
P5A	7,82	7,62	14,18	9,87	0,792	0,772	1,436	0,021	-0,644	-0,664
P6A	65,61	94,33	69,09	76,35	0,859	1,236	0,905	-0,376	-0,046	0,331
P7A	10868,21	1409,15	906,09	4394,48	2,473	0,321	0,206	2,152	2,267	0,114
P8A	10,05	12,85	14,86	12,59	0,798	1,021	1,181	-0,223	-0,382	-0,159
P9A	5,39	5,30	8,12	6,27	0,860	0,845	1,295	0,015	-0,436	-0,451
P10A	16,15	13,52	16,90	15,52	1,040	0,871	1,089	0,169	-0,048	-0,218
P11A	13,98	14,72	16,26	14,99	0,933	0,982	1,085	-0,049	-0,152	-0,103
P12A	27,86	25,98	27,25	27,03	1,031	0,961	1,008	0,070	0,022	-0,047
$\bar{X}$					1,03188659	0,86507023	1,10304318	0,1668	-0,0712	-0,2380
$S$								0,6462	0,7939	0,3821
t ber								0,89	-0,31	-2,16
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Nej	Nej

Zn	Procedure			middel alle			Zn normaliseret			
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	processer	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	20,29	17,55	20,96	19,60	1,035	0,895	1,069	0,140	-0,034	-0,174
P2A	43,27	47,55	47,03	45,95	0,942	1,035	1,023	-0,093	-0,082	0,011
P3A	34,82	33,43	35,65	34,64	1,005	0,965	1,029	0,040	-0,024	-0,064
P4A	85,80	81,60	93,34	86,91	0,987	0,939	1,074	0,048	-0,087	-0,135
P5A	33,84	33,69	32,58	33,37	1,014	1,010	0,976	0,005	0,038	0,033
P6A	141,48	128,01	140,31	136,60	1,036	0,937	1,027	0,099	0,009	-0,090
P7A	23,40	22,70	24,67	23,59	0,992	0,962	1,046	0,030	-0,054	-0,084
P8A	83,78	89,26	94,80	89,28	0,938	1,000	1,062	-0,061	-0,123	-0,062
P9A	17,59	17,25	19,63	18,16	0,969	0,950	1,081	0,019	-0,113	-0,131
P10A	48,49	49,04	54,73	50,76	0,955	0,966	1,078	-0,011	-0,123	-0,112
P11A	36,35	40,96	43,27	40,19	0,904	1,019	1,077	-0,115	-0,172	-0,058
P12A	28,36	27,31	30,87	28,85	0,983	0,947	1,070	0,036	-0,087	-0,123
<u>X</u>					0,98011488	0,9687504	1,05113472	0,0114	-0,0710	-0,0824
<u>S</u>								0,0739	0,0603	0,0600
t ber								0,53	-4,08	-4,75
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Ja	Ja

## **B I L A G 12**

***Sammenligning af niveau procedure 1, 2 og 3. Parret t-test efter  
frasortering af outliere***

Cd	Procedure			middel alle processer	Cd normaliseret			Forskel på middelværdier?: t-test		
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3		Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	0,10	0,10	0,11	0,10	1,009	0,930	1,061	0,079	-0,052	-0,131
P2A	0,22	0,22	0,24	0,23	0,976	0,968	1,056	0,008	-0,080	-0,088
P3A	0,13	0,12	0,14	0,13	0,992	0,945	1,064	0,047	-0,072	-0,119
P4A	0,62	0,51	0,59	0,57	1,085	0,886	1,030	0,199	0,055	-0,144
P5A	0,23	0,22	0,28	0,24	0,944	0,908	1,147	0,036	-0,203	-0,239
P6A	0,50	0,49	0,52	0,50	0,996	0,975	1,029	0,021	-0,033	-0,054
P7A	0,05	0,06	0,08	0,06	0,861	0,923	1,216	-0,061	-0,354	-0,293
P8A	0,10	0,10	0,14	0,11	0,874	0,925	1,201	-0,051	-0,327	-0,276
P9A	0,06	0,04	0,09	0,06	0,945	0,627	1,428	0,317	-0,483	-0,801
P10A	0,11	0,11	0,15	0,12	0,897	0,893	1,211	0,004	-0,314	-0,318
P11A	0,18	0,17	0,21	0,18	0,959	0,903	1,138	0,057	-0,179	-0,235
P12A	0,12	0,10	0,13	0,12	0,994	0,875	1,131	0,119	-0,137	-0,256
$\bar{X}$					0,961	0,896	1,143	0,0645	-0,1817	-0,2462
$S$								0,1064	0,1593	0,1949
t ber								2,10	-3,95	-4,38
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Ja	Ja

Cr	Procedure			middel alle processer	Cr normaliseret			Forskel på middelværdier?: t-test		
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3		Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	7,00	6,11	7,85	6,98	1,002	0,875	1,124	0,127	-0,122	-0,249
P2A	9,98	9,79	10,01	9,93	1,005	0,986	1,009	0,019	-0,004	-0,022
P3A	5,42	5,39	6,23	5,68	0,955	0,948	1,097	0,006	-0,142	-0,149
P4A	8,91	8,88	9,93	9,24	0,964	0,961	1,074	0,003	-0,110	-0,113
P5A	13,86	13,88	12,62	13,45	1,030	1,031	0,938	-0,001	0,092	0,093
P6A	14,83	12,25	14,09	13,72	1,080	0,893	1,027	0,188	0,054	-0,134
P7A	2,76	3,08	3,97	3,27	0,844	0,943	1,213	-0,099	-0,369	-0,271
P8A	8,52	9,73	12,54	10,26	0,830	0,948	1,222	-0,117	-0,391	-0,274
P9A	2,23	2,99	4,12	3,11	0,715	0,960	1,325	-0,245	-0,609	-0,365
P10A	15,58	20,70	24,71	20,33	0,767	1,018	1,215	-0,252	-0,449	-0,197
P11A	10,08	11,19	13,46	11,58	0,871	0,966	1,163	-0,096	-0,292	-0,196
P12A	5,61	5,81	7,06	6,16	0,911	0,943	1,146	-0,032	-0,235	-0,202
$\bar{X}$					0,915	0,956	1,129	-0,0416	-0,2148	-0,1732
$S$								0,1307	0,2148	0,1219
t ber								-1,10	-3,46	-4,92
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Ja	Ja

Cu	Procedure			middel alle processer	Cu normaliseret			Forskel på middelværdier?: t-test		
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3		Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	6,38	4,72	7,03	6,04	1,056	0,781	1,163	0,275	-0,107	-0,382
P2A	11,78	11,02	11,48	11,43	1,031	0,964	1,005	0,067	0,026	-0,040
P3A	7,34	6,60	8,12	7,35	0,998	0,898	1,104	0,100	-0,106	-0,207
P4A	143,85	116,27	129,54	129,89	1,107	0,895	0,997	0,212	0,110	-0,102
P5A	12,95	11,71	11,86	12,17	1,064	0,962	0,975	0,102	0,089	-0,013
P6A	59,30	66,09	55,87	60,42	0,981	1,094	0,925	-0,112	0,057	0,169
P7A	44,94	37,31	40,74	41,00	1,096	0,910	0,994	0,186	0,103	-0,084
P8A	10,38	10,19	11,83	10,80	0,961	0,943	1,095	0,018	-0,134	-0,152
P9A	5,10	5,06	6,56	5,57	0,915	0,908	1,178	0,007	-0,263	-0,270
P10A	20,54	19,78	22,14	20,82	0,987	0,950	1,063	0,036	-0,077	-0,113
P11A	10,87	10,96	12,20	11,34	0,958	0,966	1,075	-0,008	-0,117	-0,109
P12A	12,62	12,42	13,17	12,74	0,991	0,975	1,034	0,016	-0,043	-0,059
$\bar{X}$					1,012	0,937	1,051	0,0750	-0,0386	-0,1135
$S$								0,1076	0,1161	0,1370
t ber								2,41	-1,15	-2,87
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Ja	Nej	Ja

Ni	Ni			middel alle	Ni normaliseret					
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	processer	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	7,77	6,47	7,95	7,40	1,051	0,875	1,075	0,176	-0,024	-0,200
P2A	7,61	7,26	7,83	7,57	1,006	0,959	1,035	0,046	-0,030	-0,076
P3A	4,92	4,73	5,60	5,09	0,968	0,930	1,102	0,038	-0,134	-0,171
P4A	9,11	8,25	9,74	9,03	1,008	0,914	1,078	0,094	-0,070	-0,165
P5A	19,73	17,33	16,78	17,94	1,099	0,966	0,935	0,134	0,164	0,031
P6A	17,15	16,53	16,90	16,86	1,017	0,980	1,002	0,037	0,015	-0,022
P7A	4,56	4,60	5,15	4,77	0,956	0,964	1,080	-0,008	-0,124	-0,116
P8A	7,03	7,98	9,64	8,21	0,855	0,971	1,173	-0,116	-0,318	-0,202
P9A	5,24	5,51	7,42	6,06	0,866	0,909	1,225	-0,043	-0,359	-0,316
P10A	23,42	26,99	30,73	27,04	0,866	0,998	1,136	-0,132	-0,270	-0,138
P11A	8,02	8,08	9,56	8,56	0,937	0,945	1,118	-0,008	-0,180	-0,173
P12A	4,62	5,01	5,78	5,14	0,900	0,975	1,125	-0,075	-0,225	-0,150
$\bar{X}$					0,961	0,949	1,090	0,0119	-0,1296	-0,1415
$\underline{S}$								0,0951	0,1513	0,0899
t ber								0,43	-2,97	-5,45
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Ja	Ja

Pb	Procedure			middel alle	Pb normaliseret					
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	processer	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	4,87	3,94	6,12	4,98	0,978	0,792	1,230	0,187	-0,251	-0,438
P2A	15,85	15,02	16,85	15,91	0,997	0,944	1,059	0,052	-0,063	-0,115
P3A	7,75	7,65	8,81	8,07	0,960	0,948	1,092	0,013	-0,131	-0,144
P4A	56,11	47,22	53,59	52,31	1,073	0,903	1,024	0,170	0,048	-0,122
P5A	7,82	7,62	8,76	8,07	0,970	0,944	1,086	0,025	-0,116	-0,141
P6A	65,61	57,50	69,09	64,07	1,024	0,898	1,078	0,127	-0,054	-0,181
P7A	773,03	1409,15	767,80	983,33	0,786	1,433	0,781	-0,647	0,005	0,652
P8A	10,05	12,85	14,86	12,59	0,798	1,021	1,181	-0,223	-0,382	-0,159
P9A	5,39	5,30	8,12	6,27	0,860	0,845	1,295	0,015	-0,436	-0,451
P10A	16,15	13,52	16,90	15,52	1,040	0,871	1,089	0,169	-0,048	-0,218
P11A	13,98	14,72	16,26	14,99	0,933	0,982	1,085	-0,049	-0,152	-0,103
P12A	23,37	25,98	27,25	25,53	0,915	1,017	1,067	-0,102	-0,152	-0,050
$\bar{X}$					0,945	0,967	1,089	-0,0219	-0,1444	-0,1224
$\underline{S}$								0,2311	0,1469	0,2743
t ber								-0,33	-3,40	-1,55
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Ja	Nej

Zn	Procedure			middel alle	Zn normaliseret					
	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	processer	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	1-2	1-3	2-3
P1A	20,29	17,55	20,96	19,60	1,035	0,895	1,069	0,140	-0,034	-0,174
P2A	43,27	47,55	47,03	45,95	0,942	1,035	1,023	-0,093	-0,082	0,011
P3A	34,82	33,43	35,65	34,64	1,005	0,965	1,029	0,040	-0,024	-0,064
P4A	85,80	81,60	93,34	86,91	0,987	0,939	1,074	0,048	-0,087	-0,135
P5A	33,84	33,69	32,58	33,37	1,014	1,010	0,976	0,005	0,038	0,033
P6A	141,48	128,01	140,31	136,60	1,036	0,937	1,027	0,099	0,009	-0,090
P7A	23,40	22,70	24,67	23,59	0,992	0,962	1,046	0,030	-0,054	-0,084
P8A	83,78	89,26	94,80	89,28	0,938	1,000	1,062	-0,061	-0,123	-0,062
P9A	17,59	17,25	19,63	18,16	0,969	0,950	1,081	0,019	-0,113	-0,131
P10A	48,49	49,04	54,73	50,76	0,955	0,966	1,078	-0,011	-0,123	-0,112
P11A	36,35	40,96	43,27	40,19	0,904	1,019	1,077	-0,115	-0,172	-0,058
P12A	28,36	27,31	30,87	28,85	0,983	0,947	1,070	0,036	-0,087	-0,123
$\bar{X}$					0,980	0,969	1,051	0,0114	-0,0710	-0,0824
$S$								0,0739	0,0603	0,0600
t ber								0,53	-4,08	-4,75
t tabel								2,21	2,21	2,21
Forskellige ?								Nej	Ja	Ja

## **B I L A G J 1**

***Sammenligning af poolet RSD(%) og poolet spredning for procedure 1, 2 og 3 uden frasortering af outliere***

	Poollet RSD(%) sammenligning						Poollet s
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	sammenligning
							Cd, mg/L TS
Procedure 1	9,7%	10,7%	46,1%	18,9%	67,5%	10,7%	0,02428
Procedure 2	4,7%	5,8%	9,6%	16,2%	32,7%	5,3%	0,01126
Procedure 3	3,9%	18,8%	10,3%	8,4%	53,6%	7,2%	0,05150
F-test 1-2	4,33	3,38	22,93	1,37	4,25	4,07	4,65
Forskellige?	ja	ja	ja	nej	ja	ja	ja
F-test 1-3	6,28	3,10	20,21	5,05	1,59	2,21	4,50
Forskellige?	ja	nej	ja	ja	ja	ja	nej
F-test 2-3	1,45	10,49	1,13	3,68	2,68	1,84	20,93
Forskellige?	nej	ja	nej	nej	ja	ja	ja
F tabel(0,05;60;60)	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53
Konfidensniveau: 95 %							
For Cd indgår følgende prøver i poollet S:							1,2,3,5,7,8,9,10,11,12
For Cd indgår følgende prøver i poollet RSD(%):							4,6

## **B I L A G J 2**

***Sammenligning af poolet RSD(%) og poolet spredning for procedure 1, 2 og 3 efter frasortering af outliers***

	Poollet RSD(%) sammenligning						Poollet s
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	sammenligning
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd, mg/L TS
Procedure 1	9,7%	10,7%	10,0%	11,1%	12,1%	10,7%	0,02428
Procedure 2	4,7%	5,8%	9,6%	6,3%	15,2%	5,3%	0,01126
Procedure 3	3,9%	7,3%	10,3%	8,4%	14,6%	7,2%	0,01130
F-test 1-2	4,33	3,38	1,07	3,06	1,57	4,07	4,65
Forskellige?	ja	ja	nej	ja	nej	ja	ja
F-test 1-3	6,28	2,15	1,06	1,73	1,45	2,21	4,62
Forskellige?	ja	ja	nej	ja	nej	ja	ja
F-test 2-3	1,45	1,57	1,13	1,76	1,09	1,84	1,01
Forskellige?	nej	ja	nej	ja	nej	ja	nej
F tabel(0,05;60;60)	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53
Konfidensniveau: 95 %							
For Cd indgår følgende prøver i poollet S:							1,2,3,5,7,8,9,10,11,12
For Cd indgår følgende prøver i poollet RSD(%):							4,6

## **B I L A G K**

### ***Vægt af delfraktioner for procedure 2***

Prøve	Vægt af tør prøve (g)	Vægt af materiale > 2 mm (sten) (g)	Vægt i alt (g)
P1B	339	176,6	516
P2B	359	104,3	464
P3B	388	98,5	487
P4B	397	39,5	437
P5B	421	15,7	437
P6B	340	166,7	507
P7B	424	32,6	457
P8B	415	51,2	466
P9B	393	57,8	451
P10B	367	43,8	411
P11B	405	70,5	476
P12B	387	102,2	489