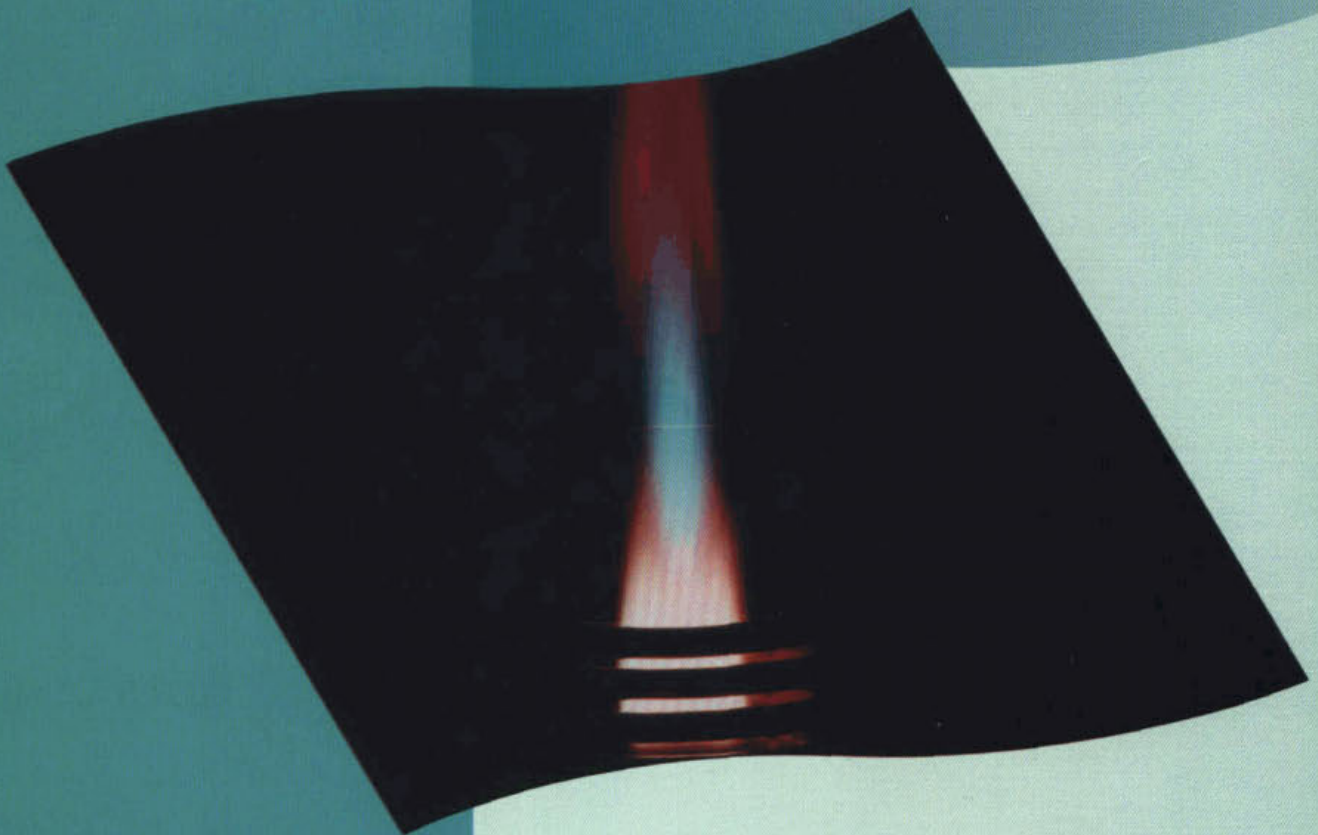


1999-03_vergelijkbaarheid-analyse-resultaten

Vergelijkbaarheid van
analyse-resultaten
verkregen met
ICP-AES en AAS
voor diverse matrices



99

03

**Vergelijkbaarheid van
analyse-resultaten
verkregen met
ICP-AES en AAS
voor diverse matrices**

Arthur van Schendelstraat 816
Postbus 8090, 3503 RB Utrecht
Telefoon 030 232 11 99
Fax 030 232 17 66

Publicaties en het publicatie-
overzicht van de STOWA kunt u
uitsluitend bestellen bij:

Hageman Verpakkers BV
Postbus 281

2700 AC Zoetermeer
tel. 079 - 361 11 88
fax 079 - 361 39 27

o.v.v. ISBN- of bestelnummer en
een duidelijk afleveradres.

ISBN 90.5773.054.5

99 03

INHOUDSOPGAVE

| | |
|--|--|
| TEN GELEIDE | 2 |
| SAMENVATTING EN CONCLUSIES | 3 |
| 1 INLEIDING | 5 |
| 2 OPZET EN UITVOERING VAN HET ONDERZOEK | 6 |
| 2.1 Fase 1 | 6 |
| 2.2 Fase 2 | 6 |
| 2.3 Fase 3 | 6 |
| 3 RESULTATEN VAN DE ENQUÊTE | 7 |
| 3.1 Doelstelling | 7 |
| 3.2 Uitvoering van de enquête | 7 |
| 3.3 Resultaten | 7 |
| 3.4 Discussie | 11 |
| 4 ANALYSE VAN DEVALIDATIEGEGEVENS | 12 |
| 4.1 Aanpak van het vergelijkingsonderzoek | 12 |
| 4.2 Uitvoering van het vergelijkingsonderzoek | 13 |
| 4.2.1 Praktische uitvoering | 13 |
| 4.2.2 Statistiek | 13 |
| 4.2.3 Korte beschrijving van de toegepaste analytische methoden | 15 |
| 4.2.4 Beschrijving van de monsters: matrices en referentiematerialen | 19 |
| 4.3 Resultaten | 19 |
| 4.3.1 De vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS op basis van lineaire regressie | 19 |
| 4.3.2 De vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS op basis van juistheid | 21 |
| 4.3.3 De vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS op basis van precisie | 24 |
| 4.4 Vergelijking tussen axiale en radiale ICP-AES metingen | 25 |
| 4.5 Discussie | 26 |
| 5 RINGONDERZOEKEN | 27 |
| 5.1 Inleiding | 27 |
| 5.2 Statistiek | 27 |
| 5.3 Statistische analyse van ringonderzoekresultaten | 27 |
| 5.3.1 Ringonderzoek aan waterbodem/sediment | 27 |
| 5.3.2 Ringonderzoek aan drinkwater | 28 |
| 5.3.3 Ringonderzoek aan oppervlaktewater | 30 |
| 5.3.4 Ringonderzoek aan grondwater | 32 |
| 5.3.5 Ringonderzoek aan zuiveringsslib | 33 |
| 5.3.6 Ringonderzoek aan afvalwater | 34 |
| 5.4 Discussie | 35 |
| 6 LITERATUUR | 36 |
| BIJLAGE 1 | Lijst van laboratoria, die gegevens beschikbaar hebben gesteld |
| BIJLAGE 2 | Enquêteformulier |
| BIJLAGE 3 | Overzicht van de performance-sheets |

TEN GELEIDE

In de afgelopen twee jaar is het merendeel van de Nederlandse laboratoria, waaronder de meeste ILOW-laboratoria overgestapt van atomaire absorptiespectrometrie (AAS) naar inductief gekoppeld plasma atomaire emissiespectrometrie (ICP-AES) voor de elementenanalyse van diverse matrices. De voordelen van een techniek als ICP-AES boven de AAS-techniek zijn groot: kortere analysetijden, een groot lineair bereik, lagere aantoonbaarheids grenzen en 'overnacht' operationeel. Van de vergelijkbaarheid van analyseresultaten van ICP-AES en AAS wordt vaak zonder meer uitgegaan.

Het onderhavige onderzoek had tot doel inzicht te verschaffen in de vergelijkbaarheid van analyseresultaten verkregen met inductief gekoppeld plasma atomaire emissiespectrometrie en atomaire absorptiespectrometrie voor de matrices bodem, waterbodembodem, zuiveringsslib, baggerspecie, afvalwater, oppervlaktewater, influent en effluent.

Juistheid en precisie van analyseresultaten met ICP-AES en AAS voor een aanzienlijk aantal elementen in de matrices water, waterbodembodem, afvalwater, grond en gecertificeerde referentiematerialen blijken in het algemeen goed vergelijkbaar.

Het onderzoek werd door het bestuur van de STOWA opgedragen aan de afdeling Onderzoek en Advies van Kiwa N.V. (projectteam bestaande uit de heer H. van der Jagt en mevr. dr. P.M. van Berkel), drs. B.B. Hoogcarspel, mevr. drs.ir. I.F. Kramps-Luitwieler, de heer H. Kroon, ir. P.C. Stamperius, mevr. G.C. Tielens-Wester en drs. P.J.M. van Tulder.

Een groot aantal laboratoria heeft deelgenomen aan de enquête en/of heeft validatiegegevens ter beschikking gesteld. Met name bij het toegankelijk maken van de RIZA-ringonderzoekgegevens speelde drs. J.F.N. Maaskant een onmisbare rol. De STOWA is de instanties en personen, die meewerkten aan dit onderzoek, zeer erkentelijk voor hun inspanningen.

Utrecht, april 1999

De directeur van de STOWA
ir. J.M.J. Leenen

SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In het voorliggende rapport "*Vergelijkbaarheid van analyseresultaten verkregen met ICP-AES en AAS voor diverse matrices*" zijn de uitkomsten van een onderzoek beschreven, waarvoor de informatie aangeleverd werd door 19 laboratoria in Nederland via enquêtegegevens en validatierapporten. Deze informatie werd aangevuld met geanonimiseerde ringonderzoekgegevens van RIZA en Kiwa en gegevens uit de literatuur. De uitkomsten van het onderzoek betreffen de statistische analyse van meetgegevens voor de elementen Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn en Zn in de matrices drinkwater, oppervlaktewater, grondwater, afvalwater, waterbodemsediment, zuiveringsslib en gecertificeerde referentiematerialen, verkregen met ICP-AES (inductief gekoppeld plasma atomaire emissie spectrometrie) en AAS (atomaire absorptie spectrometrie).

Enquête

Uit de enquête komt naar voren dat de elementen As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Zn en Hg door ruim 53% van de ondervraagde laboratoria worden bepaald, waarbij door 95% van deze laboratoria een ontsluiting wordt toegepast. Hierbij wordt de norm NVN 5770 voor de matrices bodem, waterbodemsediment, zuiveringsslib, effluent en baggerspecie het meest toegepast. Echter, deze norm is door ruim 90% van de laboratoria aangepast voor het eigen gebruik. Bij de matrix afvalwater is de norm NEN 6465 de meest toegepaste norm. Voor de matrices oppervlaktewater en influent worden beide genoemde normen door evenveel laboratoria toegepast. De norm NEN 6465 wordt door meer dan 90% van de laboratoria ongewijzigd toegepast. De norm NEN-EN-ISO 5961, ontsluiting van cadmium in water, wordt door geen van de ondervraagde laboratoria gebruikt. Naast ICP-AES (100%) komen GF-AAS (95%) en CV-AAS (79%) als de op dit moment meest toegepaste technieken naar voren. Daarnaast blijkt dat een aantal laboratoria een AAS-techniek als F-AAS nog niet geheel door ICP-AES vervangen heeft. Welke matrices en parameters dit betreft, is niet naar voren gekomen. Voor de elementen As, Se en Hg wordt geen ICP-AES ingezet, tenzij deze gekoppeld is met een hydridegeneratiesysteem.

De verdeling tussen de toepassing axiaal en radiaal ICP-AES is fifty-fifty. Het gebruik van dual view ICP-AES wordt door één laboratorium gemeld. Meer dan 50% van de laboratoria die axiaal of radiaal ICP-AES toepassen, maakt tevens gebruik van ultrasone verstuiving. Uit literatuuronderzoek komt naar voren dat een axiale ICP-AES 2 tot 3 maal lagere detectielimieten geeft dan een radiale ICP-AES. Een axiale ICP-AES is echter gevoeliger voor matrixeffecten dan een radiale ICP-AES. Dit kan ondervangen worden door het meten onder robuuste omstandigheden. Compensatie van matrixeffecten door toepassing van interne standaarden is beter toepasbaar bij een radiale ICP-AES.

Validatiegegevens

Lineaire regressie van de aangeleverde validatiegegevens van de medewerkende laboratoria geeft aan dat voor de metalen Ag, Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sn en Zn in diverse praktijkmonsters de vergelijkbaarheid tussen ICP-AES en AAS goed is.

Terugvinding

De resultaten voor terugvinding voor ICP-AES en AAS van een aantal gecertificeerde referentiematerialen voor de elementen As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se en Zn voldoen over het algemeen aan de eis van het Bouwstoffenbesluit (tussen 80% en 100%).

Vergelijking van ICP-AES en AAS

Op basis van de gepaarde t-toets kan worden geconcludeerd dat voor beide technieken de terugvinding van de gecertificeerde waarden van een aantal referentiematerialen voor de metalen Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se en Zn vergelijkbaar is. Voor de metalen As, Ca, Fe, Mg en Sb waren onvoldoende gegevens beschikbaar om een gepaarde t-toets uit te kunnen voeren zodat geen uitspraak kan worden gedaan. Voor de metalen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn in diverse matrices kan op basis van de z-score worden geconcludeerd dat de gemiddelde resultaten met ICP-AES nagenoeg gelijk zijn aan de resultaten verkregen met de referentiemethoden. Bij de vergelijking van ICP-AES en AAS op basis van precisie met behulp van de F-toets komt naar voren dat voor de metalen As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se en Zn in een aantal gecertificeerde referentiematerialen de precisie van ICP-AES beter is dan die van AAS. Daarnaast is voor bovengenoemde metalen de relatieve standaardafwijking van de herhaalbaarheid voor zowel ICP-AES als AAS gemiddeld lager dan 10% en de relatieve standaardafwijking van de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid voor ICP-AES gemiddeld lager dan 15%.

Ringonderzoekgegevens

Statistische analyse van gegevens uit RIZA- en Kiwa-ringonderzoeken laat zien dat voor het merendeel van de metalen in de matrices drink-, oppervlakte- en grond- en afvalwater, waterbodembodem en zuiveringsslib de juistheid en precisie voor ICP-AES en AAS niet verschillen. In de matrices drink- en oppervlaktewater en zuiveringsslib geeft AAS in een aantal gevallen een betere precisie, in de matrix grondwater is dit weer voor ICP-AES het geval. Een significante afwijking van de juistheid wordt alleen in de matrix oppervlaktewater en grondwater gesignaleerd voor de metalen Al, Ba en Cr.

Prestatiekenmerken in performance-sheets

Voor de metalen Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb en Zn zijn de prestatiekenmerken en de vergelijkbaarheid voor diverse matrices in performance-sheets vastgelegd, die overzichtelijk statistische gegevens als juistheid, precisie, z-score, terugvinding en lineaire regressie weergeven.

Conclusie en aanbevelingen

De juistheid en precisie van de resultaten met ICP-AES en AAS voor de elementen Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, en Zn in de matrices water, waterbodembodem, afvalwater, grond en (gecertificeerde) referentiematerialen (CRM's) zijn vergelijkbaar.

In samenhang met deze conclusie en op basis van eerdere ervaringen van de aan dit onderzoek deelnemende laboratoria met chemisch onderzoek aan diverse matrices wordt aanbevolen:

1. als voorbehandeling de monsters te ontsluiten in een gesloten systeem (microgolfoven) met koningswater,
2. bij de metingen met ICP-AES, indien lagere aantoonbaarheidsgrenzen in de grondmonsters worden vereist, bij voorkeur het axiale plasma te gebruiken voor de elementen Co, Cr, Cu, Ni en Pb, en
3. voor extra complexe monsters met hoge gehalten aan Fe, Al, Ca (500 mg/l) en andere storende elementen de metingen met ICP-AES van de elementen Cd, Cr, Ni, Cu, Pb en Zn bij voorkeur via een selectieve golflengte en/of bij meerdere golflengtes uit te voeren.

Kader

In de afgelopen twee jaar is het merendeel van de laboratoria in Nederland overgestapt van atomaire absorptie spectrometrie (AAS) naar inductief gekoppeld plasma atomaire emissie spectrometrie (ICP-AES) voor de elementanalyse van diverse matrices. De voordelen van een techniek als ICP-AES ten opzichte van de technieken omschreven als AAS zijn hier credit aan. Onder AAS-technieken wordt verstaan vlam atomaire absorptie spectrometrie (F-AAS), grafietoven atomaire absorptie spectrometrie (GF-AAS), hydridegeneratie atomaire absorptie spectrometrie (HG-AAS) en koude damp atomaire absorptie spectrometrie (CV-AAS). Bij de voordelen van ICP-AES moet gedacht worden aan kortere analysetijden door het multi-elementkarakter en het grote lineaire bereik, aan lagere aantoonbaarheids grenzen (uitgezonderd GF-AAS) en het overnacht operationeel kunnen zijn. Een belangrijk verschil in principe is dat de meting van metalen bij ICP-AES is gebaseerd op meting van de emissie en bij AAS is gebaseerd op meting van de absorptie.

Door de technologische ontwikkelingen op het gebied van ICP-AES van de afgelopen jaren zijn er inmiddels verschillende 'varianten' van ICP-AES apparatuur op de markt en in gebruik. Onderscheiden worden ICP-AES met een axiaal plasma, ICP-AES met een radiaal plasma en simultane meting of sequentiële meting van de elementen. Daarnaast kan tevens gebruik gemaakt worden van een zogenaamde ultrasoon-verstuiver bij de monsterintrodactie.

Van de vergelijkbaarheid van analyseresultaten verkregen met ICP-AES en AAS wordt vaak zonder meer uitgegaan. Het is echter zeer wenselijk deze vergelijkbaarheid ook aan te tonen. Ieder STERLAB geaccrediteerd laboratorium dat een nieuwe techniek in gebruik neemt en daarmee (deels) zijn oude techniek vervangt, zal een ingangscontrole en validatieprocedure moeten doorlopen om te zien of de prestatiekenmerken voor de verschillende parameters in de diverse matrices van de nieuwe methode minimaal zo goed zijn als die van de oude methode. Informatie over vergelijkbaarheid van meetresultaten verkregen met ICP-AES en AAS zal bij alle (STERLAB geaccrediteerde) laboratoria die de overstap hebben gemaakt dan ook aanwezig zijn. Ieder laboratorium zal voor de voor hen specifieke elementen en matrices een validatie-onderzoek uitgevoerd hebben. Door de diversiteit van aangeboden matrices en het aantal verschillende elementen dat bepaald wordt, is er binnen de Nederlandse laboratoria een grote schat aan informatie aanwezig.

Op basis van die informatie geeft dit rapport een algeheel en objectief beeld van de vergelijkbaarheid van analyseresultaten verkregen met ICP-AES en AAS. Hierbij staan de matrices bodem, waterbodem, zuiveringsslib, baggerspecie, diverse typen afvalwater, oppervlaktewater, influent en effluent van de zuivering, alsmede de elementen Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn en Zn centraal. Dit is vormgegeven door middel van een inventarisatie bij diverse Nederlandse laboratoria (ILOW-, waterleiding-, milieulaboratoria en rijksinstituten), gevolgd door een bundeling van de verschillende validatie-onderzoeken. Bij deze inventarisatie hebben de toegepaste destructiemethoden tevens een rol gespeeld. Een enquête, geannomiseerde gegevens uit RIZA- en Kiwa-ringonderzoeken en gegevens uit literatuur-onderzoek zijn de informatiebronnen, die bij dit onderzoek zijn gebruikt.

2 OPZET EN UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

Het onderzoek naar de vergelijkbaarheid van analyseresultaten verkregen met ICP-AES en AAS voor diverse matrices en elementen is uitgevoerd in drie fasen. In dit hoofdstuk wordt hier nader op ingegaan.

2.1 Fase 1

Deze fase behelst de enquête betreffende de vergelijkbaarheid van metingen met ICP-AES en AAS, die is uitgestuurd naar de laboratoria van de verschillende waterkwaliteitsbeheerders in Nederland (ILOW-laboratoria), rijksinstituten, nationale onderzoeksinstituten, milieulaboratoria (VGLI-leden) en drinkwaterlaboratoria. De lijst met medewerkende laboratoria is opgenomen in bijlage 1. In bijlage 2 is het enquêteformulier opgenomen. Tevens werd gevraagd gedetailleerde analysegegevens in de vorm van een validatierapport, of anderszins, of informatie betreffende meetresultaten van referentiematerialen beschikbaar te stellen.

2.2 Fase 2

In de tweede fase zijn de resultaten van de enquête verwerkt en zijn de toegezonden validatiegegevens en andere informatie geanalyseerd. Tevens is een literatuuronderzoek uitgevoerd aan de hand van (inter)nationale vakliteratuur, gegevens van fabrikanten van ICP-AES apparatuur, de resultaten van de ANVM studie 129 en informatie verkregen uit de Kiwa- en RIZA-ringonderzoeken. De informatie uit de ringonderzoeken is opnieuw statistisch verwerkt zodat een vergelijking tussen ICP-AES en AAS mogelijk werd.

2.3 Fase 3

In de derde fase is het voorliggende eindrapport opgesteld. Hierin zijn de gegevens uit de enquête, de validatie-onderzoeken van de medewerkende laboratoria en het literatuuronderzoek verwerkt. Daarnaast is het effect van radiale en axiale meting met ICP-AES nader beschouwd. De invloed van storingen van de matrices bij metingen met ICP-AES is aan de hand van vaststelling van de optimale golflengtes in relatie tot de mate van interferenties vastgelegd. Teneinde zoveel mogelijk informatie in één oogopslag te verkrijgen ten aanzien van de prestatiekenmerken en de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS in diverse matrices, is voor een groot aantal elementen per element één performance-sheet gemaakt. Deze performance-sheets zijn opgenomen in bijlage 3.

3 RESULTATEN VAN DE ENQUÊTE

In dit hoofdstuk wordt nader ingegaan op de resultaten van de enquête "Vergelijkbaarheid van analyseresultaten verkregen met ICP-AES en AAS voor diverse matrices", gehouden onder een aantal Nederlandse laboratoria in juni 1998.

3.1 Doelstelling

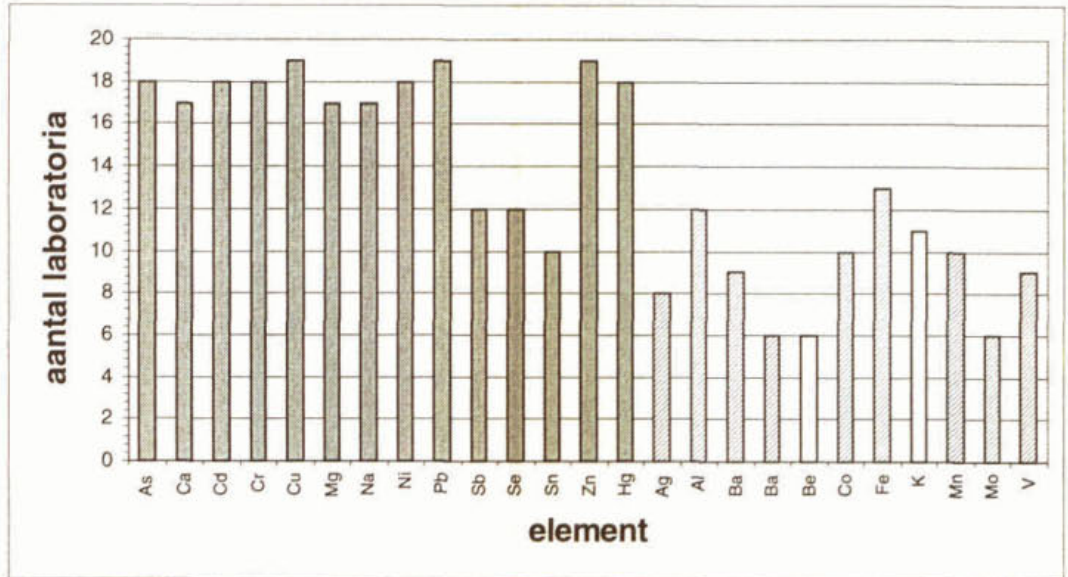
De enquête (opgenomen in bijlage 2) had tot doel om zo volledig mogelijk bij Nederlandse laboratoria te inventariseren welke AAS methoden vervangen zijn door ICP-AES methoden in relatie tot de te analyseren matrix, de te meten parameters en de toegepaste destructiemethodiek. Tevens werd beoogd om zoveel mogelijk informatie te verkrijgen uit validatierapporten of andere gegevens van de laboratoria, waarmee de vergelijkbaarheid van meetresultaten verkregen met ICP-AES en AAS statistisch kon worden onderbouwd.

3.2 Uitvoering van de enquête

Negentien laboratoria (bijlage 1) hebben aan de enquête meegewerkt. Deze 19 laboratoria zijn onder te verdelen in 8 waterleidinglaboratoria, 4 ILOW-laboratoria en 7 overige laboratoria. Onder overige laboratoria worden rijksinstituten, nationale onderzoeksinstituten en milieulaboratoria verstaan. Dertien laboratoria hebben informatie opgestuurd in de vorm van een validatierapport en/of andere aanvullende gegevens.

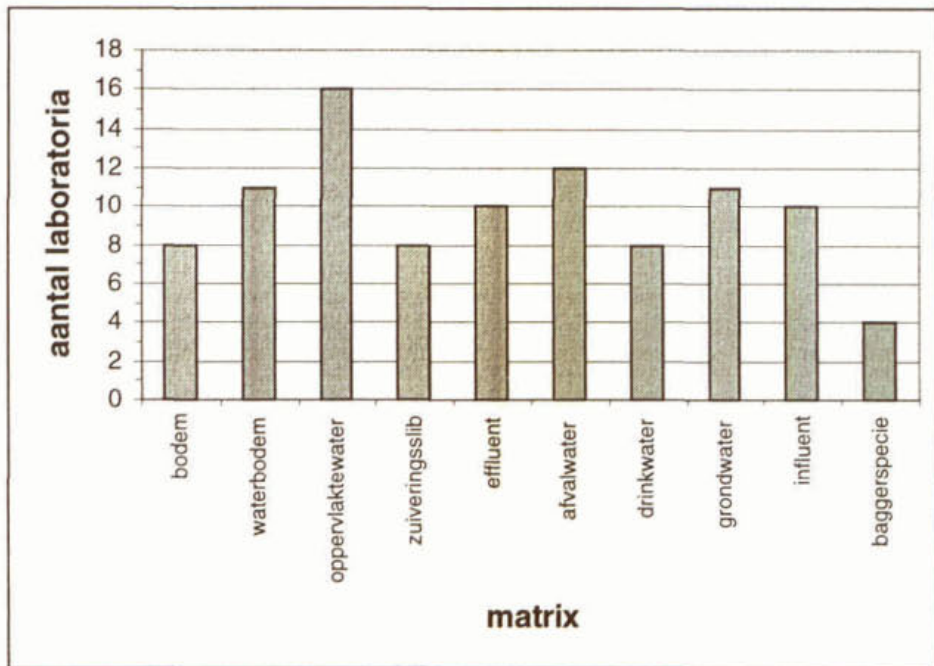
3.3 Resultaten

In figuur 1 zijn de belangrijkste metalen die door de laboratoria worden bepaald, weergegeven. Naast de 14 parameters genoemd in de enquête, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Na, Ni, Mg, Pb, Sb, Se, Sn en Zn kwamen tevens de elementen Ag, Al, B, Ba, Be, Co, Fe, K, Mn, Mo en V als 'vaak' geanalyseerd naar voren. Hierbij is als criterium gebruikt dat 30% of meer van de geënquêteerde laboratoria dit element in de enquête opgaven.



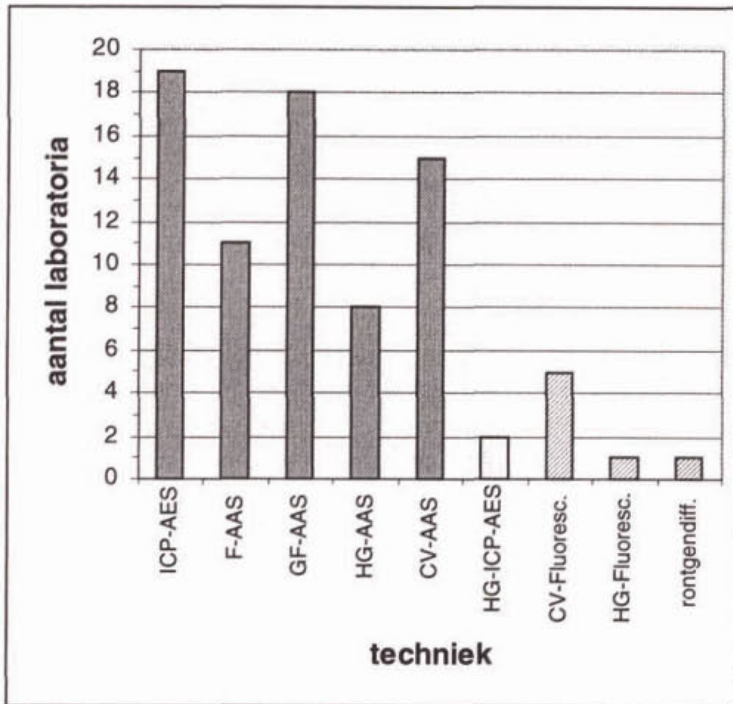
Figuur 1 *Overzicht van de geanalyseerde elementen (de donker gearceerde staven in het diagram betreffen de elementen uit de onderzoeksdoelstelling)*

Het type monsters dat door deze laboratoria geanalyseerd wordt, staat weergegeven in *figuur 2*.



Figuur 2 *Overzicht van de geanalyseerde matrices*

In figuur 3 staan de door de laboratoria toegepaste analysemethoden weergegeven. Naast de in de enquête genoemde methoden (ICP-AES, F-AAS, GF-AAS, hydridegeneratie-AAS (HG-AAS) en koudedamp-AAS (CV-AAS)) worden tevens de volgende methoden genoemd: hydridegeneratie-ICP-AES (2 labs), koudedamp met fluorescentie-meting (5 labs), hydridegeneratie met fluorescentiemeting (1 lab) en energie dispersieve röntgendiffractie (1 lab).



Figuur 3 *Overzicht van de toegepaste analysetechnieken.*
(de donker gearceerde staven van het diagram betreffende analysemethoden uit de onderzoeksdoelstelling)

Op de vraag “maakt u gebruik van een ontsluiting?” antwoordden 18 van de 19 laboratoria positief. Door 8 laboratoria wordt de NEN 6465 (open ontsluiting met koningswater) toegepast. Door 10 laboratoria wordt de NVN 5770 (gesloten ontsluiting in een microgolfoven met koningswater) toegepast. De norm NEN-EN-ISO 5961 (open ontsluiting met waterstofperoxide en salpeterzuur) wordt door geen van de geënquêteerde laboratoria gebruikt. Daarnaast worden nog genoemd: NEN 6464 (open ontsluiting met zwavelzuur), Kiwa 1-02-x, bom- en smeltontsluitingen, ontsluiting met salpeterzuur en peroxide en het gebruik van een huisvoorschrift. In totaal wordt door 8 laboratoria gebruik gemaakt van deze overige typen ontsluitingen. Opvallend is het feit dat het merendeel van de laboratoria (>90%) die de NEN 6465 toepassen, deze conform het voorschrift uitvoeren. Terwijl bij de NVN 5770 meer dan 90% van de laboratoria deze norm gewijzigd gebruiken. Voorbeelden van deze wijzigingen zijn:

- hoeveelheden zuur aangepast;
- energietoevoer wordt geregeld via drukregeling;
- tijdsduur aangepast;
- monsterhoeveelheid aangepast;
- andere wijze van schoonmaken van de bekercs.

Deze wijzigingen betreffen een eenvoudige aanpassing van de methode, waardoor met name door deze optimalisatie de destructierementen voor de elementen tenderen naar groter dan 95 % voor gecertificeerde referentiematerialen. Tevens worden lagere aantoonbaarheidsgrenzen bereikt.

Tabel 1 geeft de relatie weer tussen de ontsluitingswijze en de matrix. Hierbij moet bedacht worden dat de norm NVN 5770 door meer dan 90% van de laboratoria aangepast gebruikt wordt.

Tabel 1. Toegepaste ontsluitingen gerelateerd aan de matrix.

| Matrix | NEN 6465 (aantal labs) | NVN 5770 (aantal labs) | overige typen ontsluiting (aantal labs) |
|------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| Bodem | 3 | 6 | - |
| Waterbodem | 1 | 7 | 1 |
| Oppervlaktewater | 3 | 3 | 5 |
| Zuiveringsslib | 3 | 7 | - |
| Effluent | 1 | 2 | 2 |
| Afvalwater | 7 | 4 | 2 |
| Drinkwater | - | - | 1 |
| Grondwater | - | - | 3 |
| Influent | 2 | 2 | 2 |
| Baggerspecie | 1 | 4 | - |

De overige typen ontsluitingen betreffen een opslag van de monsters gedurende 16 uur bij een pH kleiner dan 2 gevolgd door directe meting met ICP-AES of AAS.

Op de vraag "van welk type ICP-AES maakt u gebruik (axiaal, radiaal, axiaal/ultrasoon, radiaal/ultrasoon)?" komt naar voren dat 9 laboratoria axiaal, 9 laboratoria radiaal en 1 laboratorium met dual view meten. Van de 9 laboratoria, die axiaal meten, meten tevens 5 laboratoria axiaal/ultrasoon. Van de 9 laboratoria die radiaal meten, meten tevens 6 laboratoria radiaal/ultrasoon, 2 laboratoria radiaal met hydridegeneratie en 1 laboratorium radiaal met crossflow. Er is geen correlatie tussen het type ICP-AES en de toepassing, dat wil zeggen de matrix en de te analyseren elementen. Met als enige uitzondering de elementen As, Se en Hg. Voor deze elementen wordt geen ICP-AES ingezet, tenzij deze gekoppeld is met een hydride-generatiesysteem. Door 18 laboratoria wordt aangegeven dat zij F-AAS vervangen hebben door ICP-AES. Voor GF-AAS zijn dat 13 laboratoria en voor HG-AAS zijn dit 4 laboratoria.

Door 17 van de 19 laboratoria is een validatie uitgevoerd bij de vervanging van (een) AAS-techniek(en) door ICP-AES. Eén laboratorium heeft geen validatie uitgevoerd en één laboratorium is net gestart met valideren. Van de 19 laboratoria antwoordden 13 positief op de vraag of zij hun validatiegegevens voor dit project beschikbaar wilden stellen. Deze 13 laboratoria hebben validatierapporten en/of andere aanvullende informatie opgestuurd.

3.4

Discussie

De veertien elementen genoemd in de enquête (As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Zn en Hg) worden minimaal 10 laboratoria van de 19 laboratoria geanalyseerd. De elementen Cu, Pb en Zn worden door alle 19 laboratoria geanalyseerd. Daarnaast worden de elementen Al, Co, Fe, K en Mn door 13 laboratoria geanalyseerd.

Het toepassen van een ontsluiting wordt door 18 van de 19 van de ondervraagde laboratoria gedaan. Hierbij wordt voor de matrices bodem, waterbodem, zuiveringslib, effluent en baggerspecie de norm NVN 5770 door de meeste laboratoria toegepast. Echter deze norm wordt door meer dan 90% van de ondervraagde laboratoria gewijzigd toegepast. Bij de matrix afvalwater is de norm NEN 6465 voor 7 van de 13 laboratoria de meest toegepaste. Voor de matrices oppervlaktewater en influent worden beide normen door evenveel laboratoria (6 van de 11) toegepast. De norm NEN 6465 wordt door 17 van de 19 van de laboratoria ongewijzigd toegepast. De in de enquête genoemde norm NEN-EN-ISO 5961 wordt door geen van de ondervraagde laboratoria toegepast.

Het blijkt dat van de 19 ondervraagden allen ICP-AES (100%) in combinatie met GF-AAS (95%) en CV-AAS (79%) als de op dit moment meest toegepaste technieken gebruiken, gevolgd door een combinatie ICP-AES met F-AAS (58%) en HG-AAS (42%). Echter, 95% van de laboratoria geeft aan dat zij F-AAS vervangen hebben door ICP-AES en 68% van de laboratoria geeft aan dat zij GF-AAS vervangen hebben door ICP-AES. Dit betekent dat een aantal laboratoria deze AAS-technieken nog niet geheel door ICP-AES vervangen heeft. Welke matrices en parameters dit betreft, is helaas niet uit de enquête naar voren gekomen. Bij vervanging van een AAS-techniek door ICP-AES heeft 95% van de ondervraagde laboratoria een validatie uitgevoerd of is daarmee bezig.

De verdeling tussen de toepassing axiaal/radiaal ICP-AES is fifty-fifty. Dual view ICP-AES wordt door één laboratorium opgegeven. Meer dan 50% van de laboratoria die axiaal ICP-AES toepassen, maken ook gebruik van ultrasone verstuviging. Hetzelfde geldt voor de radiale/ultrasone toepassing. Uit de enquête kwam geen correlatie naar voren tussen het type ICP-AES en de toepassing, dat wil zeggen de matrix en de te analyseren elementen. Als uitzondering kunnen de elementen As, Se en Hg genoemd worden. Voor deze elementen wordt geen ICP-AES ingezet, tenzij deze gekoppeld is met een hydridegeneratiesysteem.

4 ANALYSE VAN DE VALIDATIEGEGEVENS

In dit hoofdstuk worden de resultaten beschreven van het vergelijkingsonderzoek gebaseerd op de door medewerkende laboratoria aangeleverde validatiegegevens en andere relevante verstrekte informatie. Daarnaast wordt in dit hoofdstuk een vergelijking gemaakt tussen de toepassing van een radiaal en axiaal plasma bij ICP-AES op basis van beschikbare (inter)nationale literatuur.

4.1 Aanpak van het vergelijkingsonderzoek

De analyseresultaten uit de diverse validatierapporten en andere meetgegevens van de metalen Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn en Zn in de matrices bodem, waterbodem, zuiveringsslib, baggerspecie, afvalwater, oppervlaktewater, influent en effluent van de zuivering verkregen met ICP-AES en AAS, zijn paarsgewijs aan elkaar getoetst en statistisch verwerkt. Op basis hiervan zijn tabellen samengesteld die een overzicht geven van verschillende prestatiekenmerken van beide technieken. Naast de hierboven genoemde metalen en matrices zijn tevens, daar waar mogelijk, de analyseresultaten van andere metalen (o.a. Ag, Fe, K etc.) en matrices (o.a. drinkwater) getoetst.

De bepalingmethoden voor de relevante elementen in de verschillende matrices zijn paarsgewijs bekeken aan de hand van de volgende prestatiekenmerken [1]:

- *lineaire regressie*. Om tot een uitspraak te komen over de vergelijkbaarheid van de gemiddelde uitkomsten van twee bepalingmethoden wordt de lineaire regressie toegepast. Daarvoor moeten met beide methoden bepalingen zijn uitgevoerd aan actuele monsters, die een bepaald concentratiebereik beslaan. Als de resultaten in een spreidingsdiagram tegen elkaar worden uitgezet, wordt bij vergelijkbaarheid van methoden verwacht dat de punten op een rechte liggen, die door de oorsprong gaat met een helling van 45° . Als de rechte niet door de oorsprong gaat, wijken de methoden systematisch van elkaar af. Als de helling ongelijk is aan 45° duidt dit op een systematische afwijking, die afhangt van het concentratieniveau.
- *precisie*. Onder de precisie van een bepalingmethode kan de mate van overeenstemming tussen zijn uitkomsten worden verstaan. Bij het vergelijken van de precisie van twee bepalingmethoden is het niet alleen van belang dat de uitkomsten gemiddeld vergelijkbaar zijn (juist zijn), maar tevens dat de methoden dezelfde precisie vertonen. De precisie van de bepalingmethoden wordt uitgedrukt in verschillende soorten precisiematen zoals de standaardafwijking van de herhaalbaarheid (s_r) of de standaardafwijking van de binnen- en tussenlaboratoriumreproduceerbaarheid (s_R), afhankelijk van de spreidingsbronnen die van invloed zijn op de uitkomsten.
- *juistheid*. Een bepalingmethode vertoont een systematische fout als er een persistente tendens is voor onderschatting van de werkelijke waarde of een persistente overschatting daarvan. De juistheid van een bepalingmethode is een maat voor het ontbreken van een systematische fout. De juistheid neemt toe als de systematische fout afneemt. Een geschikte maat voor de juistheid is de terugvinding. Hiervoor is het nodig om de werkelijke waarde te kennen.

Dit is mogelijk bij toetsing aan standaarden (addities) of gecertificeerde referentiematerialen.

- *z-score*. De *z-score* wordt uitgedrukt als de fractie van de spreiding (σ).

$$z = (x_{\text{resultaat te toetsen methode}} - x_{\text{referentiewaarde}}) / \sigma$$

Voor de spreiding is uitgegaan van een spreiding van 5% uitgaande van de referentiewaarde. Voor lagere concentraties aan metalen is een spreiding van 10% van de referentiewaarde genomen. De *z-score* geeft een indruk van het rendement van de te toetsen methode ten opzichte van de referentiemethode. Een gemiddelde *z-score* van $< -1,0$ duidt op gemiddeld lagere resultaten en een gemiddelde *z-score* van $> +1,0$ op gemiddeld hogere resultaten. Een *z-score* tussen $-1,0$ en $1,0$ duidt aan dat de resultaten met de te toetsen methode nagenoeg gelijk zijn aan de referentiemethode.

Vergelijkbaarheid van de prestatiekenmerken juistheid en precisie voor ICP-AES en AAS is getoetst aan de hand van een tweetal statistische toetsen, respectievelijk de *t*-toets en de *F*-toets (zie hiervoor paragraaf 4.2.2).

4.2 Uitvoering van het vergelijkingsonderzoek

4.2.1 Praktische uitvoering

De vergelijkbaarheid van ICP-AES met AAS is getoetst aan de hand van meetresultaten verkregen uit validatierapporten, overige informatie en beschikbare ringonderzoekgegevens (RIZA en Kiwa), die apart voor dit doel opnieuw statistisch zijn verwerkt. In totaal zijn honderden praktijkmonsters met verschillende matrices en diverse gecertificeerde materialen in dit onderzoek betrokken. Deze praktijkmonsters zijn of met één van beide methoden bepaald of met beide methoden. Daarnaast is geen onderscheid gemaakt tussen monsters, die direct zonder ontsluiting zijn gemeten of gemeten na ontsluiting volgens NEN 6465 cq. NVN 5770 of de ontsluiting beschreven in NEN-EN-ISO 5961 voor cadmium in water. Over het algemeen is voor grond, waterbodemp, zuiveringsslib en afvalwater een ontsluiting volgens NVN 5770 toegepast. Bij ICP-AES is er een onderscheid in de meting met een axiaal geplaatst plasma, een radiaal geplaatst plasma, een axiaal plasma in combinatie met een ultrasoon verstuiver, een radiaal plasma in combinatie met een ultrasoon verstuiver of een dual view plasma. Onder AAS-technieken worden verstaan F-AAS, GF-AAS, HG-AAS en CV-AAS.

4.2.2 Statistiek

Ten behoeve van de vaststelling van de vergelijkbaarheid is de statistische verwerking in de vorm van prestatiekenmerken gebundeld. De specifieke toetsing is separaat uitgevoerd op de beschikbare informatie, zodat voor beide methoden diverse toetsingsresultaten konden worden verkregen. De gebundelde statistische informatie betreft in eerste instantie de lineaire regressie, de standaardafwijkingen van de herhaalbaarheid, de standaardafwijkingen van de reproduceerbaarheid en de juistheid.

Hieraan is toegevoegd statistische informatie betreffende de z-score van de individuele methode, de F-toets en de t-toets voor toetsing van de precisie en juistheid tussen de bepalingmethoden.

- *De gepaarde t-toets [1]*

Bij de gepaarde t-toets wordt uitgegaan van n monsters waaraan zowel met methode 1 (ICP-AES) als met methode 2 (AAS) bepalingen zijn uitgevoerd. Voor elk monster wordt het verschil v tussen de waarnemingen met methode 1 en methode 2 berekend. Daaruit wordt het gemiddelde verschil v_m en de standaardafwijking van het verschil $s(v_m)$ berekend.

De nulhypothese luidt dat de twee methoden hetzelfde gemiddelde resultaat opleveren als de toetsingsgrootte $|T|$ niet groter is dan de Student-t-waarde $t_{(\alpha/2=5\%, v_g=n-1)}$, waarbij:

$$T = v_m / (s(v_m)/\sqrt{n})$$

en de Student-t-waarde een tweezijdige overschrijdingskans ($\alpha/2$) heeft van 5% die geldt bij $n-1$ vrijheidsgraden (v_g).

Deze toets is gebruikt bij vergelijking van de juistheid van ICP-AES versus AAS.

- *F-toets [1]*

Hetzelfde monster wordt herhaald bepaald volgens twee bepalingmethoden (A (AAS) en B (ICP-AES)).

De nulhypothese luidt dat de precisie van de bepalingmethoden gelijk zijn:

$$H_0 : \sigma_A = \sigma_B$$

De toetsingsgrootte van de F-toets (f) is gedefinieerd als de ratio van de varianties waarbij de grootste van beide in de teller is geplaatst zodat $f \geq 1$:

$$f = S_A^2 / S_B^2$$

De nulhypothese wordt verworpen als geldt: $f > F_{(\alpha/2=5\%, v_{gt}, v_{gn})}$

met F de waarde van de F-verdeling met een tweezijdige overschrijdingskans ($\alpha/2$) van 5%, bij v_{gt} vrijheidsgraden voor de teller en v_{gn} vrijheidsgraden voor de noemer (hier is $v_{gt} = n_A - 1$ en $v_{gn} = n_B - 1$, met n het aantal monsters).

Als daarentegen bepaald moet worden of de precisie van bepalingmethode B (ICP-AES) groter is dan die van bepalingmethode A (AAS) wordt de alternatieve hypothese:

$$H_a : \sigma_A > \sigma_B$$

De toetsingsgrootte van de F-toets (f) is nu gedefinieerd als de ratio van de varianties, waarbij de variantie die volgens de alternatieve hypothese het grootst is, in de teller wordt geplaatst.

$$f = S_A^2 / S_B^2$$

De nulhypothese wordt verworpen als geldt: $f > F_{(\alpha=5\%, vgt, vgn)}$

met F de waarde van de F -verdeling met een eenzijdige overschrijdingskans (α) van 5%, bij vgt vrijheidsgraden voor de teller en vgn vrijheidsgraden voor de noemer.

4.2.3 Korte beschrijving van de toegepaste analytische methoden

Door Van den Berg [2] is onderzoek uitgevoerd naar de vergelijkbaarheid van ontsluitingen voor de metalen Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, en Zn in onder meer afvalwater en gecertificeerd referentiemateriaal (BCR 277). Hij concludeert dat de prestatiekenmerken voor NVN 5770 en NEN 6465 voor verschillende soorten afvalwater en de BCR 277 gemiddeld genomen voor alle metalen vergelijkbaar zijn. Beide ontsluitingsmethoden voor de genoemde metalen hebben een rendement van minimaal 75 %. De ontsluiting volgens NEN-EN-ISO 5961 levert gemiddeld genomen een structureel lager rendement dan de methode volgens NEN 6465. Van de ontsluiting NEN-EN-ISO 5961 zijn geen resultaten in dit onderzoek meegenomen vanwege de afwijking, die gemiddeld 16% lager is. Van der Jagt *et al.* [3] concluderen dat de drie ontsluitingsmethoden met een aangepaste concentratie aan zuren (koningswater en salpeterzuur) voor slibhoudend oppervlaktewater en gecertificeerde referentiematerialen goed toepasbaar zijn en geen significante verschillen te zien geven. Kooistra [7] concludeerde in zijn onderzoek naar de vergelijkbaarheid van de ontsluiting met refluxmethode en de microgolf-ovenmethode dat voor de elementen Cd, Cu, Ni, Pb, Fe, Zn, Mn, Ca, Mg, Ag en Co voor de gecertificeerde referentiematerialen BCR 143 (grond verrijkt met zuiverings-slib), ISE 921 (rivierklei) en QC 97 (watermonster WHO) de resultaten goed vergelijkbaar waren. De opbrengsten lagen gemiddeld tussen de 90 en 110 % en de bijbehorende standaarddeviatie was kleiner of gelijk aan 10 %. In de bundeling van resultaten voor dit onderzoek en uit de enquête (zie hoofdstuk 3) blijkt de ontsluiting volgens de NVN 5770 door de meeste laboratoria te zijn toegepast. Onderstaand volgt een korte omschrijving van de toegepaste ontsluitingen en meettechnieken.

- Ontsluiting NEN 6465

NEN 6465 beschrijft de ontsluiting van water, lucht en bodem. Volgens deze norm wordt koningswater – een mengsel van geconcentreerd zoutzuur en geconcentreerd salpeterzuur in een verhouding 3 : 1 (v/v) – gebruikt als oxiderend zuur. Het mengsel van zuren en monster wordt ten behoeve van de ontsluiting onder atmosferische druk gekookt in een refluxopstelling.

- Ontsluiting NVN 5770

NVN 5770 beschrijft de ontsluiting van bodem en slib. Volgens deze norm vindt verhitting plaats in een microgolfoven in een gesloten vaatje van inert materiaal. Hierdoor worden tijdens de ontsluiting een hogere temperatuur en druk bereikt, waardoor de ontsluiting in een korter tijdsbestek plaatsvindt. De ontsluitingsvaatjes zijn beveiligd tegen overdruk; bij overschrijding van een bepaalde druk wordt kortstondig een drukklep geopend, waardoor een deel van het gasmengsel uit het vaatje kan ontsnappen. De norm schrijft geen vast instelprogramma voor, maar stelt nadrukkelijk dat dit gericht moet zijn op een optimaal ontsluitingsrendement, gecontroleerd aan de hand van gecertificeerd materiaal.

• Ontsluiting NEN-EN-ISO 5961

NEN-EN-ISO 5961 beschrijft de ontsluiting van cadmium in water. Volgens deze norm vindt de ontsluiting plaats met behulp van salpeterzuur en waterstofperoxide, waarbij deze laatste optreedt als oxiderende component. Het mengsel wordt ingedampd tot een klein volume, teneinde afbraakproducten van organische stof te verwijderen en wordt vervolgens weer verdund tot een vast eindvolume. De uiteindelijk matrix is salpeterzuur.

- AAS: vlam-AAS, grafietoven-AAS, hydridegeneratie-AAS, koudedamp-AAS

Atoomspectrometrie: deze techniek omvat een groep van kwantitatieve, instrumentele analysemethoden, die berusten op verneveling van een oplossing, introductie in een brander, en de eigenschap van in vlam ontstane losse atomen om straling met een karakteristieke golflengte zowel uit te kunnen zenden als absorberen. De straling bevindt zich binnen de spectra voor UV en zichtbaar licht. Men onderscheidt: de atomaire emissiespectrometrie (AES), waarbij de intensiteit van de uitgezonden straling met een golflengte, die karakteristiek is voor een bepaald element gemeten wordt, en de atomaire absorptiespectrometrie (AAS), waar juist de intensiteit van absorptie van straling afkomstig van een speciale lamp met een golflengte die karakteristiek is voor een bepaald element, wordt gemeten. De grafietoven-AAS is te beschouwen als een geavanceerde variant op de vlam-AAS, waarbij de verstuiver is geëlimineerd en de vlam als excitatiebron is vervangen door een grafietbuisje met aansluiting op een regelbare elektrische stroombron. Bij hydridegeneratie-AAS en koudedamp-AAS worden de dampvormige elementen (b.v. arsine, kwikdamp) bij een karakteristieke golflengte via atomaire absorptie gemeten.

• ICP-AES

Bij AES met een inductief gekoppeld plasma (ICP) vindt excitatie plaats in een plasma (radiaal of axiaal geplaatst) bij een temperatuur van circa 6000°C, dus bijna 3000 °C tot 4000°C boven de voor AAS noodzakelijke temperatuur. De exciteerde deeltjes vallen terug (relaxatie) tot een lagere energietoestand, waarbij de opgenomen energie onder meer door uitzending van fotonen weer wordt afgestaan. Detectie vindt plaats door meting van de intensiteit van de uitgezonden straling met een golflengte, die karakteristiek is voor een bepaald element. Naast het lijnspectrum is ook een achtergrond aanwezig die voornamelijk wordt veroorzaakt door recombinatiestraling en moleculaire emissiebanden.

Bij de ICP-AES is het voor de meeste elementen mogelijk om bij meerdere golflengtes te meten. Het streven is om de golflengte te kiezen, die de hoogste intensiteit geeft en het minst wordt gestoord door interferenties. De spectrale storingen kunnen worden onderscheiden in overlapping van de emissielijnen, de overlapping van een molecuulband (b.v. N of NO, OH of NH, en CN), achtergrondverhoging door strooilicht ontstaan door straling van een element, die in hoge concentratie aanwezig is, en door achtergrondverhoging ten gevolge van een aanwezig deel van een nabij gelegen sterke emissielijn. De storingen leiden meestal tot de keuze van een alternatieve lijn zodat dit in het algemeen altijd de mogelijkheid geeft om naar een andere emissielijn uit te kunnen wijken. In de praktijk blijkt veelal dat indien de primaire golflengte en de minder optimale secundaire golflengten niet meer dan 10 % van elkaar verschillen ze als gemiddeld worden gekwantificeerd.

In andere gevallen wordt de primaire golflengte gekwantificeerd en wordt de secundaire golflengte als controle beschouwd. Wiarda [14] maakte in zijn onderzoek bij het vaststellen van de belangrijkste golflengtes gebruik van de relatieve intensiteitsgegevens van Boumans en de gegevens van Wohlers, die de relatieve indicatie van de gevoeligheid van specifieke golflengtes weergeven bij metingen met ICP-AES onder vaste plasma-condities, waarbij signaalruisverhoudingen van oplossingen van 100 mg/l voor mogelijk storende elementen worden gemeten. Daarnaast zijn de gegevens van de 'Background Equivalent Concentration' (BEC), de subarray en interferenties vastgelegd. De BEC geeft de concentratie in mg/l van een oplossing weer die een signaal veroorzaakt dat gelijk is aan het achtergrond-signaal bij dezelfde golflengte. De bovengenoemde gegevens zijn een indicatie voor vergroting van de gevoeligheid van de metingen met ICP-AES op basis van een optimale golflengte bij aanwezigheid van storingen en interferenties van de matrices. Als gevolg van deze storingen wordt in tabel 2 een overzicht gegeven van primaire emissielijnen (p), mogelijke alternatieve emissielijnen (s1 en s2) voor een aantal elementen en hun interferenties. Van der Velde-Koerts [15] testte in haar onderzoek de spectrale storingen voor gekozen emissielijnen op basis van enkelvoudige oplossingen met concentraties van 500 mg/l aan Al, Fe en Ca voor een groot aantal metalen, waaronder Cd, Cr, Ni, Cu, Pb en Zn. Op basis van deze informatie wordt bevestigd dat voor extra moeilijke monsters met hoge gehalten aan Al, Fe en Ca (500 mg/l) en andere storende elementen (1 mg/l tot 1000 mg/l afhankelijk van het element) de analyse van destrukaten met ICP-AES van de elementen Cd, Cr, Ni, Cu, Pb en Zn bij voorkeur via een selectieve golflengte en/bij meerdere golflengtes dient te worden uitgevoerd.

Er zijn twee basis typen van ICP-AES instrumenten, sequentieel en simultaan. Sequentiële instrumenten meten de emissie bij één golflengte, die door de analist is vastgelegd in het programma. Als bijvoorbeeld lood bij 220.353 nm is gemeten, kan vervolgens chroom bij 205.552 nm worden gemeten. Bij simultane instrumenten worden de emissielijnen van minimaal 20 elementen gelijktijdig gemeten. Bij een sequentieel instrument kan men de golflengtes apart scannen, die interessant zijn voor het monster, met als voordeel dat men de mogelijke spectrale interferenties als gevolg van de matrix direct kan vaststellen. In het algemeen kost dit voor één element evenveel tijd als de simultane analyse van 20 elementen.

Tabel 2. Overzicht van de lijnkeuze voor optimalisatie van de metingen met ICP-AES in destruaten van water, waterbodern, afvalwater en grond

| Golflengte in nm | Boumans Rel. intensiteit | Wohlers Sign./ruis | BEC Achter- grond | Sub- array | Interferenties |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|--------------------|
| Arseen (As) | | | | | |
| 193.696 p | 5800 | 100 | 1.8 | 008 | Fe, Al |
| 197.197 s1 | 4300 | 63.1 | 2.6 | 010 | Pb, Pd, Fe, Al |
| 188.979 s2 | 2100 | 125.9 | 4.6 | 012 | Pd |
| Cadmium (Cd) | | | | | |
| 214.438 s1 | 170000 | 1000 | 0.08 | 040 | Fe, Al, Si |
| 228.802 p | 150000 | 2000 | 0.09 | 063 | Co, As [7] |
| 226.502 s2 | | 1600 | 0.11 | 036 | Ba, Fe, Ti |
| 361.051 | 6100 | 50 | | 195 | Fe |
| Chroom (Cr) | | | | | |
| 205.552 s1 | | 500 | 0.2 | 020 | Fe, Ni, Mo |
| 206.149 p | | 400 | 0.24 | 024 | Bi, La, Zn |
| 267.716 s2 | | 1000 | 0.24 | 098/111 | Fe, Mn, V [7] |
| 357.869 | | 1000 | 0.77 | 205 | Fe, Tb |
| Koper (Cu) | | | | | |
| 324.754 p | | 5000 | 0.10 | 153 | Fe, Co, Ti, Cr [7] |
| 224.700 s2 | | 1000 | 0.26 | 053 | Fe, Pb, Ni |
| 327.396 s1 | | 3200 | 0.32 | 145 | Ta, Na, Fe |
| 221.458 | | 158 | 0.77 | 043 | Fe |
| Mangaan (Mn) | | | | | |
| 257.610 p | 580000 | 10000 | 0.05 | 091 | Fe, Co, Mo, Cr [7] |
| 260.569 s1 | | 6300 | 0.07 | 090 | Fe, Co |
| 294.920 s2 | 150000 | 1600 | 0.26 | 121 | Fe, Zr, Ca |
| 279.482 | 72000 | 2000 | 0.42 | 103 | Mg, Fe |
| 403.060 | 44000 | 400 | 1.47 | 235 | Fe, Al, La |
| Nikkel (Ni) | | | | | |
| 221.647 s1 | | 630 | 0.34 | 032/045 | Si |
| 232.003 s2 | 35000 | 250 | 0.5 | 071 | Fe, Cr, Ni |
| 231.604 p | 27000 | 630 | 0.53 | 052 | Co, Mo, Sb [7] |
| 341.476 | 30000 | 316 | 1.61 | 173 | Co, Ca |
| Lood (Pb) | | | | | |
| 220.353 p | | 126 | 1.43 | 054 | Fe, Al, Co, Ti [7] |
| 216.999 s1 | 4900 | 100 | 3.03 | 042 | Fe, Cu |
| 261.418 | | 63 | 4.35 | 081 | Fe, Co |
| 283.306 | | 50 | 4.76 | 120 | Fe, K |
| Zink (Zn) | | | | | |
| 213.856 s2 | 240000 | 3200 | 0.06 | 039 | Cu, Ni, Fe, Ca [7] |
| 202.548 s1 | 76000 | 1000 | 0.13 | 025 | Co, Ni, Cr, Co, Mg |
| 206.200 p | | 1000 | 0.2 | 024 | Cr, Fe |
| 334.502 | 9600 | 40 | 4.55 | 167 | Mo, Zr, Si |

[7] Kooistra bevestigt in zijn onderzoek aan 40 praktijkmonsters sediment deze keuze. Hij baseert dit op een betere vergelijkbaarheid, juistheid, gevoeligheid voor interferenties en lagere detectiegrens

4.2.4 Beschrijving van de monsters: matrices en referentiematerialen

Ten behoeve van het vergelijkingsonderzoek is een selectie gemaakt van matrices, gecertificeerde referentiematerialen en laboratoriumspecifieke referentiematerialen. Van de volgende referentiematerialen (al dan niet gecertificeerd) zijn de resultaten in het onderzoek verwerkt:

- Referentieslib van de Dienst Waterbeheer en Riolering (Amsterdam);
- Exportslib, referentieslib;
- Hammerhof waterbodemp, referentiewater;
- SRM 2704, grond;
- BCR 141, leem- en kalkrijke grond;
- BCR 143R, afvalwaterslib gemengd met grond;
- BCR 144, huishoudelijk afvalwaterslib.

4.3 Resultaten

Om objectief te kunnen toetsen of de twee bepalingmethoden ICP-AES en AAS voor praktijkmonsters en gecertificeerde materialen gemiddeld hetzelfde resultaat opleveren, werd een hoeveelheid vergelijkbare informatie, afkomstig uit de diverse beschikbare validatierapporten, samengevoegd. De uitkomsten van de analyses met ICP-AES en AAS werden getoetst op basis van lineaire regressie, juistheid en precisie. Hierbij werd de verkregen informatie statistisch getoetst aan de kritische waarden van de diverse toetsingsgrootheden zoals de z-score, de F-verdeling en de Student-t-verdeling. In bijlage 3, waarin de performance sheets zijn weergegeven, is deze informatie nader weergegeven, zodat het per element mogelijk is de prestatiekenmerken in één oogopslag nader beoordelen.

4.3.1 De vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS op basis van lineaire regressie

In deze paragraaf is de vergelijkbaarheid van ICP-AES versus AAS op basis van lineaire regressie getoetst. Hierbij is ervan uitgegaan dat de uitkomsten gemiddeld vergelijkbaar zijn en/of dat deze dezelfde precisie vertonen. Hiervoor is gebruik gemaakt van meetresultaten van praktijkmonsters, die een bepaald concentratiegebied beslaan en afkomstig zijn van de medewerkende laboratoria.

Van de resultaten, die in spreidingsdiagrammen tegen elkaar zijn uitgezet, wordt verwacht dat de punten op een rechte liggen en door de oorsprong gaan met een helling van 45° . Bij de vaststelling van de vergelijkbaarheid van beide methoden in dit rapport dient de lineaire regressie minimaal 0,90 te zijn, waarbij de richtingscoëfficiënt tendert rond 1 en de asafsnede rond de nul ligt. De afwijking van de richtingscoëfficiënt, die net niet de oorsprong echter de X-as of Y-as afsnijdt, dient verwaarloosbaar te zijn. In alle overige gevallen, waarbij de asafsnede significant is, kan worden geconcludeerd dat de ene methode systematisch van de andere methode afwijkt.

In tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS op basis van lineaire regressie, zoals hierboven beschreven, van praktijkmonsters met diverse matrices voor de diverse metalen.

Tabel 3. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS op basis van lineaire regressie van praktijkmonsters met diverse matrices.

| Parameters | Water Serie 1 \$ | Water Serie 2 \$ | Water | Bodem | Water-bodem & | Zuiverings-slib | Influent OW & | Effluent & | Afvalwater & |
|------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------|---------------|-------------------|---------------|------------|--------------|
| Ag | 0,990 | | | | | | | | |
| Al | 0,996 | | 0,997 # | | | | | | |
| As | | | | 0,992 \$\$ 0,991 * | | | | | |
| B | 0,984 | | 0,998 # | | | | | | |
| Ba | 0,997 | 0,997 | 0,997 # | | | | | | |
| Ca | 0,999 | 0,999 | 0,996 # | 0,999 \$\$ | | | | | |
| Cd | | | | 0,997 \$\$ 0,868 @ | 0,88 | 0,983 @ 0,86 & | | | 0,998 |
| Co | 0,994 | | 0,976 # | 0,998 \$\$ 0,998 \$\$ | | | | | |
| Cr | 0,997 | | 0,998@ 0,997 # | 0,985 \$\$ 0,907 @ | 0,98 | 0,992 @ 0,97 & | | | 0,998 |
| Cu | 0,999 | | 1,000@ 0,997 # | 0,990 \$\$ 0,984 @ | 0,99 | 0,953 @ 0,99 & | 0,972 | | 0,999 |
| Fe | 0,999 | 0,999 | 0,987 # | 0,992 \$\$ | | | | | |
| K | 0,999 | 0,997 | 0,968 # | | | | | | |
| Mg | 0,999 | 0,999 | 0,973 # | 0,994 \$\$ | | | | | |
| Mn | 0,999 | 0,997 | 0,980 # | 1,000 \$\$ | | | | | |
| Na | 0,998 | 0,999 | 0,971 # | | | | | | |
| Ni | 0,996 | | 0,997@ 0,991 # | 0,999 \$\$ 0,999 @ | 0,91 | 0,998 @ 0,96 & | | | 0,992 |
| Pb | | | 1,000 @ | 9,994 \$\$ 0,999 @ | 0,99 | 0,998 @ 0,97 & | | | 0,999 |
| Sb | | | | 0,999 \$\$ | | | | | |
| Sn | 0,996 | | | | | | | | |
| Zn | 0,999 | | 0,999@ 0,998 # | 0,996 \$\$ 0,998 @ | 0,99 | 0,994 @ 0,95 & | 0,997 | 0,982 | 0,991 |

grijs= voldoen niet aan de eis van lineaire regressie minimaal 0,90

Opmerking 1:

\$ betreft bijdrage drink-, grond- en oppervlaktewater, radiaal ICP/AES (cross-flow) versus AAS, lab 18. Voor de gegevens van Ag, Al, Cr, Co, Ni en Sn geldt ultrasoon verstuiwer.

\$\$ betreft bijdrage grond, slib en grindmonsters, radiaal ICP/AES (cross-flow) versus lab 18. De richting-coëfficiënt van de rechte is in alle gevallen rond 1,0 met een bandbreedte kleiner dan 10%.

De ICP resultaten zijn gemiddeld gelijk aan of hoger dan AAS.

Opmerking 2:

@ betreft bijdrage water, zuiveringsslib en bodem, axiaal ICP/AES versus AAS, lab 11 voor gegevens Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, en Zn.

Opmerking 3:

betreft bijdrage water (ruw en rein), axiaal ICP/AES versus AAS, lab 17 voor gegevens Ca, Mg, Na en K. Voor Al, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Zn en B gelden dezelfde omstandigheden.

Opmerking 4:

& betreft bijdrage exportslib en waterbodem voor de gegevens van Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn, axiaal ICP/AES/USN versus AAS, lab 8. Tevens is zonder USN gegevens voor afvalwater, na destructie voorhanden.

Opmerking 5:

* betreft bijdrage van 172 monsters bodemmonsters, na destructie gemeten met radiaal ICP/AES versus AAS/FIAS, lab 25 (Rc=0,9948, asafsnede = 0,855)

Uit tabel 3 blijkt dat de meetresultaten voor de metalen Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, en Zn met ICP-AES en AAS in diverse matrices vergelijkbaar zijn aangezien de lineaire regressie voldoet aan de eis van minimaal 0,90. De richtingscoëfficiënten van de resultaten bij vergelijking van ICP-AES en AAS zijn voor de betreffende elementen rondom 1 en de asafsneden tenderen rond 0.

Alleen voor cadmium in bodem, waterbodem en zuiveringsslib is in sommige rapporten een lineaire regressie van 0,86 tot 0,88 gerapporteerd. Deze afwijkingen zijn het gevolg van een storing van een hoge concentratie aan ijzer bij de meting van cadmium met ICP-AES bij de golflengte (214,438). In zo'n geval is meting bij een tweede golflengte (228,802) een goed alternatief, zoals in andere resultaten wordt bevestigd [14,15].

Uit de informatie van de laboratoria blijkt verder dat de gemiddelde standaardafwijking tussen de beide bepalingsmethoden in geval van drink-, grond- en oppervlaktewater en slib-, bodem- en grindmonsters minder dan 5% bedraagt met uitzondering van calcium waarvoor een gemiddelde standaardafwijking tussen beide methoden van respectievelijk 8,8% en 7,3% is gevonden.

4.3.2 De vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS op basis van juistheid

In tabel 4 worden de resultaten voor terugvinding van de waarden van de gecertificeerde referentiematerialen SRM 2704, BCR 141 en BCR 144 weergegeven voor zowel ICP-AES als AAS. Daarnaast worden de resultaten van de gepaarde t-toets (met $|T|$ is kleiner of gelijk aan de Student-t-waarde $t_{(\alpha/2=5\%, \text{vg}=n-1)}$) voor de vergelijking van ICP-AES en AAS op basis van juistheid gegeven. De waarde voor $|T|$ voor $n=3$ bedraagt 4,303 en voor $n=2$ bedraagt die 12,706 [1]. Wanneer $n=1$ kan geen gepaarde t-toets worden uitgevoerd.

Tabel 4. Resultaten voor terugvinding (in %) van de waarden van gecertificeerde referentiematerialen en de vergelijking van de juistheid van beide methoden (ICP-AES versus AAS).

| Parameter | Terugvinding ICP-AES SRM 2704 | Terugvinding AAS SRM 2704 | Terugvinding ICP-AES BCR 141 | Terugvinding AAS BCR 141 | Terugvinding ICP-AES BCR 144 | Terugvinding AAS BCR 144 | $ T $ Gepaarde t-toets ($\alpha/2=5\%$, $\text{vg}=n-1$) |
|-----------|-------------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|---|
| As | 99 | Nb | 104 | nb | 108 | Nb | - |
| Ca | Nb | 89 | Nb | 105 | | | - |
| Cd | 89 | 101 | | 92 | 74 | 76 | 0,4 |
| Co | 82 | 83 | 90 | 94 | 117 | 89 | 0,75 |
| Cr | 83 | 69 | 81 | 44 | 97 | 91 | 2,20 |
| Cu | 101 | 97 | 99 | 90 | 101 | 98 | 1,94 |
| Fe | 96 | 90 | | | | | - |
| Mg | 98 | 80 | Nb | 107 | | | - |
| Mn | 97 | 96 | 96 | 96 | 100 | 97 | 1,51 |
| Ni | 97 | 84 | 98 | 86 | 103 | 99 | 3,39 |
| Pb | 96 | 102 | 70 | 86 | 93 | 95 | -1,92 |
| Sb | 100 | 90 | 111 | nb | 104 | Nb | |
| Se | 101 | 71 | 97 | 97 | 107 | 68 | 1,95 |
| Zn | 96 | 98 | 83 | 91 | 101 | 102 | -1,68 |

nb= niet bekend.

grijs= valt buiten 80-110% interval.

De terugvinding van de gevonden waarden voor gecertificeerde referentiematerialen dient tussen de 80% en 110% te zijn (criterium voor terugvinding in Bouwstoffenbesluit AP-04). In bovenstaande gevallen wordt deze eis voor alle in tabel 4 genoemde metalen gehaald. Een incidentele uitzondering wordt gesignaleerd voor chroom en seleen met AAS. De oorzaak van de lage opbrengst is de storing van hoge concentraties aan ijzer (500 mg/l) bij de meting van chroom en seleen met AAS. In zo'n geval wordt bij de meting van chroom aanbevolen natriumsulfaat als matrix-modifier en acetylene/lachgas voor atomisering te gebruiken. Hydride-generatie is een mogelijkheid om de opbrengst voor seleen te verbeteren. De terugvinding van de werkelijke waarden voor de gecertificeerde referentiematerialen gemeten met de ICP-AES voldoet aan de eis met uitzondering van cadmium in BCR 144. In geval van een laag rendement voor cadmium met ICP-AES bij monsters met een hoge concentratie aan ijzer is de lijnkeuze bepalend voor het resultaat. Veelal is de golfhoogte 228.802 in plaats van 214.438 aan te bevelen.

Er wordt bevestigd dat de terugvinding voor beide technieken vergelijkbaar is, ondanks dat in sommige gevallen een te lage opbrengst is bereikt. Op basis van de gepaarde t-toets kan worden geconcludeerd dat de beide technieken vergelijkbaar zijn voor de metalen Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se en Zn in de betreffende referentiematerialen. Voor de metalen As, Ca, Fe, Mg en Sb waren niet genoeg gegevens beschikbaar om een gepaarde t-toets uit te kunnen voeren. Er kan dan ook geen uitspraak gedaan worden over de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS voor deze metalen op basis van juistheid.

In tabel 5 worden de resultaten voor terugvinding van de werkelijke waarden van de, al dan niet, gecertificeerde referentiematerialen DWR-referentieslib, exportslib, Hammerhof waterbodem, waterbodem en BCR 143R voor ICP-AES gegeven.

Daarnaast worden per metaal en referentiemateriaal de z-score's voor ICP-AES gegeven. De z-score is als volgt berekend:

$$z = (x_{\text{resultaat te toetsen methode}} - x_{\text{referentiewaarde}}) / \sigma,$$

waarin σ de spreiding in de referentiewaarde is; hier is 10% voor genomen. Wanneer de z-score tussen -1,0 en 1,0 ligt, kan geconcludeerd worden dat ICP-AES als meetmethode zeer goed scoort en dat de resultaten zeer goed vergelijkbaar zijn met die van de referentiewaarde en dat er geen systematische afwijkingen zijn. Bij een z-score tussen de -2,0 en 2,0 scoort de methode nog steeds goed, maar zijn de resultaten in mindere mate vergelijkbaar. Een absolute z-score tussen 2 en 3 geeft een matige prestatie aan en een absolute z-score groter dan 3 geeft een slechte prestatie aan.

Voor een aantal in tabel 5 genoemde metalen voldoen de resultaten van de terugvinding aan het juistheidscriterium uit het Bouwstoffenbesluit (AP04) van 80-110 %. Daarnaast is voor alle in tabel 5 genoemde metalen de absolute z-score kleiner dan 2, wat duidt op een goede prestatie van de ICP-AES methode ten opzichte van de referentiemethode(n). Voor de metalen chroom, koper, lood en zink wordt voor meer dan 50% van de referentiematerialen een absolute z-score van kleiner dan 1 behaald, wat aangeeft dat de ICP-AES methode in deze matrices zeer goed vergelijkbaar is met de referentiemethode(n). Van een grenswaarde voor z groter dan 3 in het onderhavige onderzoek is geen sprake zodat kan worden geconcludeerd dat de terugvinding voor de genoemde metalen voldoende is voor ICP-AES.

Tabel 5. Resultaten voor terugvinding (in %) van de werkelijke waarden van (al dan niet) gecertificeerde referentiematerialen en de berekende z-score voor ICP-AES

| Parameter | Terugvinding ICP-AES DWR Referentie slib | Terugvinding ICP-AES Exportslib | Terugvinding ICP-AES Hammerhof Waterbodem + additie | Terugvinding ICP-AES Waterbodem | Terugvinding ICP-AES BCR 143R 1 ^e serie | Terugvinding ICP-AES BCR 143R 2 ^e serie | Terugvinding ICP-AES BCR 143R + additie |
|-----------|--|--|---|--|--|--|---|
| Cd | 82 z-sc= -1,8 | 89,5 z-sc= -1,05 86,7 z-sc= -1,33 | 84 z-sc= -1,6 | 96,3 z-sc= -0,37 96,2 z-sc= -0,38 | 86 z-sc= -1,4 | 91 z-sc= -0,9 | 97 z-sc= -0,3 |
| Cr | 85 z-sc= -1,5 | 95,2 z-sc= -0,48 83,0 z-sc= -1,7 | 87 z-sc= -1,3 | 91,9 z-sc= -0,81 89,5 z-sc= -1,05 | 90 z-sc= -1,0 | 95 z-sc= -0,5 | 106 z-sc= 0,6 |
| Cu | 92 z-sc= -0,8 | 89,3 z-sc= -1,07 86,8 z-sc= -1,36 | 94 z-sc= -0,6 | 93,1 z-sc= -0,69 91,9 z-sc= -0,81 | 84 z-sc= -1,6 | 91 z-sc= -0,9 | 115 z-sc= -1,5 |
| Ni | 89 z-sc= -1,1 | 85,1 z-sc= -1,49 87,7 z-sc= -1,23 | 89 z-sc= -1,1 | 86,9 z-sc= -1,31 87,7 z-sc= -1,23 | 94 z-sc= -0,6 | 99 z-sc= -0,1 | 105 z-sc= 0,5 |
| Pb | 85 z-sc= -1,5 | 89,7 z-sc= -1,33 80,3 z-sc= -1,97 | 84 z-sc= -1,6 | 91,1 z-sc= -0,89 89,2 z-sc= -1,08 | 90 z-sc= -1,0 | 95 z-sc= -0,5 | 109 z-sc= 0,9 |
| Zn | 93 z-sc= -0,7 | 87,6 z-sc= -1,24 94,5 z-sc= -0,55 | 87 z-sc= -1,3 | 95,3 z-sc= -0,47 94,5 z-sc= -0,55 | 94 z-sc= -0,6 | 99 z-sc= -0,1 | 89 z-sc= -1,1 |

grijs= absolute z-score > 1

4.3.3

De vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS op basis van precisie

In tabel 6 worden de resultaten van een aantal metalen in diverse matrices op basis van de precisie (standaardafwijking van de herhaalbaarheid r , relatieve standaardafwijking van de herhaalbaarheid rd en relatieve standaardafwijking van de reproduceerbaarheid R) van ICP-AES en AAS gegeven. Daarnaast is met de F-toets zoals beschreven in paragraaf 4.2.2. getoetst of de precisie van ICP-AES gelijk aan of groter is dan die van AAS.

Tabel 6. Resultaten voor ICP-AES en AAS in diverse matrices op basis van precisie (als standaardafwijking van de herhaalbaarheid r , relatieve standaardafwijking van de herhaalbaarheid rd in % en de relatieve standaardafwijking van de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid R in %) en de toetsing met de F-toets.

| Parameter | Precisie ICP-AES SRM 2704 | Precisie AAS SRM 2704 | F-toets $f > F$ $\sigma(\text{ICP}) > \sigma(\text{AAS})$ | Precisie ICP-AES BCR 141 | Precisie AAS BCR 141 | F-toets $f > F$ $\alpha(\text{ICP}) > \alpha(\text{AAS})$ | Precisie ICP-AES BCR 144 | Precisie AAS BCR 144 | F-toets $f > F$ $\sigma(\text{ICP}) > \sigma(\text{AAS})$ |
|-----------|---|------------------------------|--|--|------------------------------|--|--|------------------------------|--|
| As | $r = 0,819$ $rd = 9,4\%$ $R = 17,3\%$ | $r = 2,7$ $rd = 13\%$ | $f = 10,8$ | $r = 0,15$ $rd = 2,3\%$ $R = 4,6\%$ | $r = 0,33$ $rd = 5,1\%$ | $f = 4,84$ | $r = 0,095$ $rd = 1,7\%$ $R = 3,8\%$ | $r = 0,46$ $rd = 8,3\%$ | $f = 9,2$ |
| Ca | $r = 0,084$ $rd = 0,9\%$ $R = 3,5\%$ | $r = 0,420$ $rd = 1,8\%$ | $f = 25,0$ | $r = 0,500$ $rd = 1,1\%$ $R = 3,7\%$ | $r = 2,72$ $rd = 2,3\%$ | $f = 29,5$ | $r = 0,148$ $rd = 1,0\%$ $R = 4,3\%$ | $r = 0,536$ $rd = 1,4\%$ | $f = 13,1$ |
| Cd | $r = 0,048$ $rd = 4,5\%$ $R = 15,8\%$ | $r = 0,15$ $rd = 4,5\%$ | $f = 9,8$ | | $r = 0,057$ $rd = 17,3\%$ | | $r = 0,0406$ $rd = 3,4\%$ $R = 13,4\%$ | $r = 0,108$ $rd = 3,0\%$ | $f = 7,1$ |
| Co | $r = 0,332$ $rd = 8,2\%$ $R = 8,3\%$ | $r = 0,557$ $rd = 4,5\%$ | $f = 2,8$ | $r = 0,190$ $rd = 6,4\%$ $R = 14,5\%$ | $r = 0,60$ $rd = 7,0\%$ | $f = 99,7$ | $r = 0,0575$ $rd = 1,6\%$ $R = 15,9\%$ | $r = 0,371$ $rd = 4,6\%$ | $f = 41,6$ |
| Cr | $r = 0,585$ $rd = 1,5\%$ $R = 8,2\%$ | $r = 9,44$ $rd = 10\%$ | $f = 260$ | $r = 0,246$ $rd = 1,1\%$ $R = 6,5\%$ | $r = 6,71$ $rd = 20\%$ | $f = 744$ | $r = 1,82$ $rd = 1,1\%$ $R = 5,1\%$ | $r = 10,6$ $rd = 2,4\%$ | $f = 33,9$ |
| Cu | $r = 0,583$ $rd = 1,7\%$ $R = 5,0\%$ | $r = 6,684$ $rd = 7,0\%$ | $f = 263$ | $r = 0,257$ $rd = 2,2\%$ $R = 3,7\%$ | $r = 9,50$ $rd = 32,5\%$ | $f = 1366$ | $r = 1,67$ $rd = 0,7\%$ $R = 4,5\%$ | $r = 20,7$ $rd = 3,0\%$ | $f = 154$ |
| Fe | $r = 0,166$ $rd = 1,2\%$ $R = 4,1\%$ | $r = 2,37$ $rd = 6,4\%$ | $f = 204$ | $r = 0,165$ $rd = 1,9\%$ $R = 2,5\%$ | $r = 3,06$ $rd = 13,6\%$ | $f = 344$ | $r = 0,199$ $rd = 1,2\%$ $R = 5,2\%$ | $r = 1,27$ $rd = 2,8\%$ | $f = 40,7$ |
| Mg | $r = 0,0989$ $rd = 2,4\%$ $R = 7,4\%$ | $r = 1,08$ $rd = 12,5\%$ | $f = 119$ | $r = 0,0417$ $rd = 1,7\%$ $R = 6,8\%$ | $r = 0,270$ $rd = 4,2\%$ | $f = 42$ | $r = 0,0247$ $rd = 1,6\%$ $R = 6,0\%$ | $r = 0,086$ $rd = 1,9\%$ | $f = 12,1$ |
| Mn | $r = 0,0048$ $rd = 2,5\%$ $R = 4,9\%$ | $r = 0,0212$ $rd = 4,0\%$ | $f = 19,5$ | $r = 0,0048$ $rd = 2,6\%$ $R = 2,8\%$ | $r = 0,014$ $rd = 2,6\%$ | $f = 8,5$ | $r = 0,0019$ $rd = 1,2\%$ $R = 5,8\%$ | $r = 0,01$ $rd = 2,3\%$ | $f = 27,7$ |
| Ni | $r = 0,273$ $rd = 1,9\%$ $R = 3,8\%$ | $r = 1,51$ $rd = 4,1\%$ | $f = 30,6$ | $r = 0,294$ $rd = 2,8\%$ $R = 5,2\%$ | $r = 1,72$ $rd = 6,5\%$ | $f = 34,2$ | $r = 5,64$ $rd = 1,7\%$ $R = 7,4\%$ | $r = 55,7$ $rd = 6,0\%$ | $f = 97,5$ |
| Pb | $r = 0,916$ $rd = 1,7\%$ $R = 8,0\%$ | $r = 5,49$ $rd = 3,3\%$ | $f = 35,9$ | $r = 0,583$ $rd = 8,1\%$ $R = 18,3\%$ | $r = 1,97$ $rd = 7,8\%$ | $f = 11,4$ | $r = 2,27$ $rd = 1,4\%$ $R = 5,5\%$ | $r = 33,0$ $rd = 7,0\%$ | $f = 34,2$ |
| Sb | $r = 0,25$ $rd = 1,2\%$ $R = 2,1\%$ | $r = 0,707$ $rd = 20,7\%$ | $f = 8,0$ | $r = 0,012$ $rd = 3,4\%$ $R = 0,2\%$ | $r = 0,131$ $rd = 38\%$ | $f = 119$ | $r = 0,032$ $rd = 1,2\%$ $R = 3,7\%$ | $r = 0,541$ $rd = 20,3\%$ | $f = 285$ |
| Se | $r = 0,0213$ $rd = 1,9\%$ $R = 2,6\%$ | $r = 0,0770$ $rd = 9,6\%$ | $f = 13,0$ | $r = 0,0147$ $rd = 9,2\%$ $R = 21,5\%$ | $r = 0,032$ $rd = 21\%$ | $f = 4,74$ | $r = 0,045$ $rd = 2,9\%$ $R = 5,3\%$ | $r = 0,159$ $rd = 10\%$ | $f = 12,5$ |
| Zn | $r = 1,85$ $rd = 1,3\%$ $R = 5,4\%$ | $r = 8,91$ $rd = 2,1\%$ | $f = 23,2$ | $r = 0,152$ $rd = 0,7\%$ $R = 2,2\%$ | $r = 6,03$ $rd = 8,1\%$ | $f = 1573$ | $r = 9,7$ $rd = 0,9\%$ $R = 9,3\%$ | $r = 154,3$ $rd = 4,8\%$ | $f = 253$ |

Voor de gecertificeerde referentiematerialen SRM 2704, BCR 141, en BCR 144 gemeten met zowel ICP-AES als AAS is de relatieve standaardafwijking van de herhaalbaarheid in de meeste gevallen lager dan 10%. De relatieve standaardafwijking van de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid is voor ICP-AES in meeste gevallen gemiddeld een factor 3 hoger dan de herhaalbaarheid, maar beneden de 15%. Op basis van de F-toets met een eenzijdige overschrijdingskans blijkt dat de precisie voor de ICP-AES in alle gevallen groter is dan voor AAS.

4.4 Vergelijking tussen axiale en radiale ICP-AES metingen

In een onderzoek uitgevoerd door Dubuisson *et al.* [4] werd axiale en radiale ICP-AES-apparatuur van verschillende fabrikanten getest. Als testparameters werden Cd, Ni en Pb genomen. Uit dit onderzoek komt naar voren dat het gebruik van een axiale ICP-AES 2 tot 3 maal betere detectielimieten geeft dan een radiale ICP-AES. Dit verschil is marginaal te noemen. Echter, in combinatie met een efficiënt monsterintroduktiesysteem (bijv. een microconcentrische verstuiver) en een langere verblijftijd kunnen detectielimieten met een axiaal systeem een factor 5 verbeterd worden ten opzichte van een radiaal systeem. Axiale systemen zijn daarentegen gevoeliger voor matrixeffecten, met name door elementen die eenvoudig ioniseerbaar zijn zoals Na. Echter, onder robuuste omstandigheden, dat wil zeggen een hoog rf-vermogen en een lage snelheid van het dragergas (argon), is een axiale ICP-AES even gevoelig voor matrix- of reagentseffecten als een radiale ICP-AES [5 en 6]. Het gebruik van interne standaarden om te compenseren voor matrixeffecten van bijvoorbeeld Na is echter beter toepasbaar bij radiale ICP-AES dan bij axiale ICP-AES [5].

Kooistra [7] concludeert in zijn onderzoek dat bij toepassing van een axiaal geplaatst plasma er in het algemeen meer interferenties optreden dan bij een radiaal geplaatst plasma. Deze interferenties kunnen worden geminimaliseerd door een zo groot mogelijk deel van het koude uiteinde van het plasma waar de meeste interferenties optreden weg te blazen met stikstof. Voor een groot aantal elementen werd met 95% betrouwbaarheid een significant verschil aangetoond tussen de resultaten van de radiale ICP-AES en de resultaten van de axiale ICP-AES. Daarentegen blijkt bij vergelijking van axiale en radiale ICP-AES metingen geen significant verschil op te treden bij chroom in sediment en bij aluminium en barium in afvalwater. Voor chroom en barium wordt wel gewerkt met een interne-standaardcorrectie op de axiale ICP-AES. De meetresultaten van ijzer en mangaan in water en de meetresultaten van de afzonderlijke analysemethoden voor sediment en afvalwater met de axiale ICP-AES zijn gemiddeld tot maximaal 10% hoger of lager dan de meetresultaten met de radiale ICP-AES. Dit valt echter binnen de standaardafwijking van de methode [5]. De meetresultaten voor zink in water met de axiale ICP-AES kunnen gemiddeld enigszins lager liggen dan de meetresultaten met de radiale ICP-AES. Echter, de meetresultaten voor de terugvinding van een additie bij diverse watermonsters geven geen enkele aanleiding om te twifelen aan de juistheid van de zinkmetingen met de axiale ICP-AES. Daarentegen geeft de zinkmeting in sediment met de axiale ICP-AES een meetresultaat dat gemiddeld 5% hoger is dan het meetresultaat met de radiale ICP-AES. Dit kan verklaard worden door het hogere concentratiegebied (100 maal hoger) voor sediment. De detectiegrens ligt bij de axiale ICP-AES voor een groot aantal elementen (o.a. Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb en V) lager dan bij de radiale ICP-AES. In concreto kan worden geconcludeerd dat bij de metingen met ICP-AES bij voorkeur het axiale plasma moet worden gebruikt voor de elementen kobalt, koper, nikkel en lood indien lagere aantoonbaarheidsgrenzen in bodemonsters worden vereist.

Op basis van lineaire regressie kan worden geconcludeerd dat de vergelijkbaarheid tussen ICP-AES en AAS bij analyse van de metalen Ag, Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sn en Zn in diverse praktijkmonsters (water, bodem, waterbodem, zuiveringsslib, influent, effluent en afvalwater) goed is. Alleen bij Cd in zuiveringsslib en bodem werd bij een eis van 0,9 waarden van 0,87, 0,88 en 0,86 gevonden. Dit werd veroorzaakt door de keuze van de effectieve emissielijn als gevolg van de aanwezigheid van een hoog gehalte aan ijzer in de monsters.

De resultaten voor terugvinding voor ICP-AES en AAS van een aantal gecertificeerde referentiematerialen voor de elementen As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se en Zn voldoen over het algemeen aan de eis van het Bouwstoffenbesluit (tussen 80% en 100%). Een opvallende uitzondering is Cd in BCR 144 waarbij voor beide technieken een vergelijkbare maar te lage terugvinding wordt gedaan. Op basis van de gepaarde t-toets kan worden geconcludeerd dat de beide technieken vergelijkbaar zijn voor de metalen Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se en Zn in de betreffende referentiematerialen. Voor de metalen As, Ca, Fe, Mg en Sb waren niet genoeg gegevens beschikbaar om een gepaarde t-toets uit te kunnen voeren. Er kan dan ook geen uitspraak gedaan worden over de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS voor deze metalen op basis van juistheid. Voor de metalen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb en Zn kan op basis van de z-score eveneens geconcludeerd worden dat ICP-AES een goede prestatie te zien geeft in diverse matrices ten opzichte van de referentiemethoden.

Bij de vergelijking van ICP-AES en AAS op basis van precisie met behulp van een F-toets komt naar voren dat voor de metalen As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se en Zn voor een aantal gecertificeerde referentiematerialen de precisie van ICP-AES beter is dan voor AAS. Daarnaast blijkt dat voor bovengenoemde metalen de herhaalbaarheid voor zowel ICP-AES als AAS lager is dan 10% en dat de reproduceerbaarheid voor ICP-AES lager is dan 15%.

Uit literatuuronderzoek komt naar voren dat een axiale ICP-AES 2 tot 3 maal betere detectielimieten geeft dan een radiale ICP-AES. Een axiale ICP-AES is gevoeliger voor matrixeffecten dan een radiale ICP-AES; dit kan ondervangen worden door het meten onder robuuste omstandigheden. Compensatie van matrixeffecten door toepassing van interne standaarden is beter toepasbaar bij een radiale ICP-AES. Verder komt naar voren dat 'problemelementen' zoals chroom, aluminium en barium in afvalwater vergelijkbare resultaten geven met een axiale of radiale ICP-AES. Voor de elementen ijzer en mangaan liggen de resultaten gemiddeld iets hoger bij axiale toepassing, echter binnen de spreiding van beide methoden.

5 RINGONDERZOEKEN

5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de vergelijkbaarheid van analyseresultaten verkregen met ICP-AES en AAS op basis van gegevens uit een aantal RIZA- en Kiwa-ringonderzoeken¹. De informatie uit de ringonderzoeken is voor de beide bepalingmethoden opnieuw statistisch verwerkt aan de hand van het vergelijken van gemiddelden en de precisie. Om een objectieve uitspraak te kunnen doen of de uitkomsten vergelijkbaar zijn en of de methoden dezelfde precisie vertonen, zijn respectievelijk de t-toets en de F-toets toegepast.

5.2 Statistiek

Bij het vergelijken van de bepalingmethoden ICP-AES en AAS is het van belang of de beide uitkomsten gemiddeld vergelijkbaar zijn. Daarnaast is het tevens van belang dat de beide methoden dezelfde precisie vertonen. Bij deze vergelijkingen zijn de gepaarde t-toets en F-toets gebruikt, voor respectievelijk het vergelijken van het gemiddelde (juistheid) en het vergelijken van de variantie (precisie). De gebruikte toetsingsgrootheden zijn in paragraaf 4.2.2 beschreven.

Als nulhypothese voor de F-toets is gesteld dat de precisie van beide methoden gelijk is als $f < F_{\text{kritisch}}$. Als nulhypothese voor de t-toets is gesteld dat de juistheid van de beide methoden is als $|T_{\text{kritisch}}| > t$.

5.3 Statistische analyse van ringonderzoekresultaten

5.3.1 Ringonderzoek aan waterbodem/sediment

In tabel 7 wordt een overzicht gegeven van de toetsing van de analyseresultaten van ICP-AES en AAS in waterbodem/sediment voor een aantal metalen. De gegevens zijn afkomstig uit het RIZA-ringonderzoek 'Waterbodem en sediment, totaal pakket' [8].

¹ De gegevens uit de RIZA-ringonderzoeken zijn geanonimiseerd voordat zij ter beschikking gesteld zijn aan de auteurs van dit rapport.

Tabel 7. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS voor waterbodem/sediment op basis van gemiddelde en variantie [8] (concentraties in $\mu\text{g/l}$).

| Parameters | ICP-AES Gem. Conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | AAS Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | F-toets F-kritische waarde voor Nulhypothese | t-toets. T-kritische waarde voor Nulhypothese | Toetsuitspraak nul- hypothese van geen verschil bij gehan- teerd risico van 5% |
|------------|---|---|---|--|---|
| As | Gem. = 16.66 Var. = 0.66 | Gem. = 18.37 Var. = 3.23 | f = 4.85 Fc = 9.27 | t. = -1.73 Tkrit. = 2.44 | Geen verschil |
| Cd | Gem. = 16.66 Var. = 0.66 | Gem. = 18.37 Var. = 3.23 | f = 4.85 Fc = 9.27 | t. = -2.33 Tkrit. = 2.14 | Geen verschil |
| Cr | Gem. = 55.52 Var. = 74.85 | Gem. = 57.06 Var. = 124.50 | f = 1.66 Fc = 4.15 | t. = -0.30 Tkrit. = 2.14 | Geen verschil |
| Cu | Gem. = 42.4 Var. = 18.2 | Gem. = 43.46 Var. = 3.72 | f = 4.89 Fc = 3.58 | t. = -0.66 Tkrit. = 2.14 Unequal V | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| Fe | Gem. = 19548 Var. = 3736061 | Gem. = 20655 Var. = 1002089 | f = 3.73 Fc = 4.87 | t. = -1.27 Tkrit. = 2.17 | Geen verschil |
| Mn | Gem. = 682.5 Var. = 4982.3 | Gem. = 637.1 Var. = 1263.3 | f = 3.94 Fc = 4.74 | t. = -1.47 Tkrit. = 2.26 | Geen verschil |
| Ni | Gem. = 20.84 Var. = 4.87 | Gem. = 21.28 Var. = 0.77 | f = 6.33 Fc = 3.68 | t. = -0.55 Tkrit. = 2.16 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| Pb | Gem. = 72.13 Var. = 92.72 | Gem. = 76.41 Var. = 30.28 | f = 3.06 Fc = 3.58 | t. = -1.12 Tkrit. = 2.14 | Geen verschil |
| Zn | Gem. = 532.3 Var. = 1979.2 | Gem. = 548.1 Var. = 1158 | f = 1.70 Fc = 3.83 | t. = -0.75 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |

Uit tabel 7 blijkt dat op basis van statistische analyse (F-toets en t-toets) van de ringonderzoekresultaten van de metalen As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb en Zn in de matrices waterbodem en sediment geen verschil is tussen de bepalingsmethoden ICP-AES en AAS. Met uitzondering van Cu en Ni waarvoor de F-toets een verschil te zien geeft als gevolg van een betere precisie voor AAS dan bij ICP-AES. De gemiddelden voor deze twee metalen gemeten met ICP-AES en AAS zijn echter vergelijkbaar qua juistheid op basis van de gepaarde t-toets.

5.3.2 Ringonderzoek aan drinkwater

In de tabellen 8 en 9 wordt een overzicht gegeven van de toetsing van de analyse-resultaten met ICP-AES en AAS in drinkwater voor een aantal metalen. De gegevens zijn afkomstig uit het Kiwa-ringonderzoek '(Zware) metalen in drinkwater' [9]. In dit ringonderzoek werden actueel-niveaumonters en monsters plus additie aangeboden.

Tabel 8. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS in praktijkmonsters drinkwater op basis van gemiddelde en variantie [9] (concentraties in $\mu\text{g/l}$).

| Parameters | ICP-AES Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | AAS Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | F-toets F-kritische waarde voor Nulhypothese | t-toets. T-kritische waarde voor Nulhypothese | Toetsuitspraak nul- hypothese van geen verschil bij gehan- teerd risico van 5% |
|------------|---|---|---|--|---|
| Al | gem. = 10.12 Var. = 1.45 | Gem. = 11.06 Var. = 1.37 | f = 1.05 Fc = 6.38 | t = -1.25 Tkrit. = 2.31 | Geen verschil |
| Cd | gem. = 2.01 Var. = 0.017 | Gem. = 2.03 Var. = 0.023 | f = 1.35 Fc = 8.81 | t = -0.21 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |
| Cr | gem. = 16.40 Var. = 3.10 | Gem. = 16.70 Var. = 0.56 | f = 5.51 Fc = 3.97 | t = 0.43 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |
| Cu | gem. = 49.95 Var. = 27.33 | Gem. = 47.29 Var. = 27.99 | f = 1.02 Fc = 3.97 | t = 0.93 Tkrit. = 2.18 | V(ICP)>V(AAS) Geen verschil |
| Ni | gem. = 28.06 Var. = 4.62 | Gem. = 30.64 Var. = 7.37 | f = 1.59 Fc = 3.97 | t = -1.99 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |
| Pb | gem. = 56.63 Var. = 15.93 | Gem. = 62.16 Var. = 40.74 | f = 2.56 Fc = 4.81 | t = -1.88 Tkrit. = 2.16 | Geen verschil |
| Zn | gem. = 78.54 Var. = 26.44 | Gem. = 83.0 Var. = 19.0 | f = 1.39 Fc = 19.39 | t = -1.35 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |

Uit tabel 8 blijkt dat er op basis van statistische analyse (F-toets en t-toets) van de ringonderzoekresultaten van metalen in de matrix drinkwater geen verschil is tussen de bepalingsmethoden ICP-AES en AAS. Voor chroom geeft de F-toets een verschil te zien als gevolg van een betere precisie voor AAS dan voor ICP-AES. De gemiddelden voor dit metaal gemeten met ICP-AES en AAS zijn echter qua juistheid vergelijkbaar conform de gepaarde t-toets.

Tabel 9. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS in drinkwater plus additie op basis van gemiddelde en variantie [9] (concentraties in $\mu\text{g/l}$).

| Parameter | ICP-AES Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | AAS Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | F-toets F-kritische waarde voor nulhypothese | t-toets T-kritische waarde voor nulhypothese | Toetsuitspraak nul- hypothese van geen verschil bij gehan- teerd risico van 5% |
|-----------|---|---|---|---|---|
| Al | Gem. = 16.21 Var. = 9.12 | Gem. = 18.46 Var. = 3.25 | f = 2.79 Fc = 6.16 | t = -1.15 Tkrit. = 2.23 | Geen verschil |
| Cd | Gem. = 3.65 Var. = 0.033 | Gem. = 3.725 Var. = 0.0225 | f = 1.46 Fc = 8.81 | t = 0.75 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |
| Cr | Gem. = 9.75 Var. = 0.137 | Gem. = 9.73 Var. = 1.04 | f = 7.56 Fc = 3.97 | t = 0.06 Tkrit. = 2.18 | V(ICP) < V(AAS) geen verschil |
| Cu | Gem. = 64.87 Var. = 32.12 | Gem. = 66.15 Var. = 58.18 | f = 1.81 Fc = 3.87 | t = -0.37 Tkrit. = 2.16 | Geen verschil |
| Ni | Gem. = 34.25 Var. = 10.21 | Gem. = 38.70 Var. = 11.86 | f = 1.16 Fc = 3.97 | t = -2.49 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |
| Pb | Gem. = 62.15 Var. = 40.74 | Gem. = 56.63 Var. = 15.92 | f = 2.55 Fc = 4.81 | t = -1.87 Tkrit. = 2.16 | Geen verschil |
| Zn | Gem. = 95.27 Var. = 37.82 | Gem. = 99.76 Var. = 78.66 | f = 2.08 Fc = 4.10 | t = -1.03 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |

Uit tabel 9 blijkt dat er op basis van statistische analyse (F-toets en t-toets) van de ringonderzoekresultaten van metalen in de matrix drinkwater plus additie geen verschil bestaat tussen de bepalingsmethoden ICP-AES en AAS. Voor chroom geeft de F-toets een verschil te zien als gevolg van een betere precisie voor AAS dan voor ICP-AES. De gemiddelden voor dit metaal gemeten met ICP-AES en AAS zijn echter qua juistheid vergelijkbaar conform de gepaarde t-toets.

5.3.3 Ringonderzoek aan oppervlaktewater

In de tabellen 10 en 11 wordt een overzicht gegeven van de toetsing van de analyse-resultaten met ICP-AES en AAS in oppervlaktewater voor een aantal metalen. De gegevens zijn afkomstig uit het Kiwa-ringonderzoek '(Zware) metalen in oppervlaktewater' [10]. In dit ringonderzoek werden praktijkmonsters oppervlaktewater en identieke praktijkmonsters oppervlaktewater met additie aangeboden.

Tabel 10. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS in oppervlaktewater op basis van gemiddelde en variantie [10] (concentraties in $\mu\text{g/l}$).

| Parameters | ICP-AES Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | AAS Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | F-toets F-kritische waarde voor Nulhypothese | t-toets T-kritische waarde voor nulhypothese | Toetsuitspraak nul- hypothese van geen verschil bij gehan- teerd risico van 5% |
|------------|---|---|---|---|---|
| Al tot. | Gem. = 145.56 Var. = 743.8 | Gem. = 299.5 Var. = 18877 | f = 2.53 Fc = 3.97 | t = -2.58 Tkrit. = 2.19 | Nulhypothese Verworpen voor t-toets |
| Al opg. | Gem. = 6.71 Var. = 2.17 | Gem. = 9.28 Var. = 12.72 | f = 5.86 Fc = 6.25 | t = -1.50 Tkrit. = 2.26 | Geen verschil |
| Ba | Gem. = 55.38 Var. = 15.62 | Gem. = 61.67 Var. = 9.33 | f = 1.67 Fc = 19.38 | t = -2.50 Tkrit. = 2.20 | Nulhypothese Verworpen voor t-toets |
| Be | Gem. = 1.027 Var. = 0.015 | Gem. = 0.93 Var. = 0.016 | f = 1.04 Fc = 9.55 | t = 1.07 Tkrit. = 2.57 | Geen verschil |
| Co | Gem. = 6.52 Var. = 1.07 | Gem. = 7.48 Var. = 2.57 | f = 2.40 Fc = 8.94 | t = -1.07 Tkrit. = 2.26 | Geen verschil |
| Cr | Gem. = 52.41 Var. = 92.38 | Gem. = 58.20 Var. = 32.34 | f = 2.85 Fc = 3.37 | t = -1.56 Tkrit. = 2.13 | Geen verschil |
| Cu | Gem. = 10.22 Var. = 1.19 | Gem. = 10.73 Var. = 3.95 | f = 3.32 Fc = 5.94 | t = -0.53 Tkrit. = 2.13 | Geen verschil |
| Fe | Gem. = 520 Var. = 6.8 | Gem. = 558 Var. = 10.6 | f = 1.60 Fc = 3.97 | t = -0.76 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |
| Mn | Gem. = 371 Var. = 0.5 | Gem. = 371 Var. = 0.23 | f = 2.35 Fc = 8.78 | t = 4.38 E-15 Tkrit. = 2.16 | Geen verschil |
| Ni | Gem. = 33.82 Var. = 81.86 | Gem. = 26.73 Var. = 14.98 | F = 5.46 Fc = 3.32 | t = 1.83 Tkrit. = 2.45 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| V | Gem. = 19.27 Var. = 0.38 | Gem. = 19.08 Var. = 1.49 | F = 3.90 Fc = 9.12 | t = 0.28 Tkrit. = 2.36 | Geen verschil |
| Zn | Gem. = 59.20 Var. = 44.70 | Gem. = 62.07 Var. = 34.67 | F = 1.28 Fc = 3.63 | t = -0.85 Tkrit. = 2.16 | Geen verschil |

tot. = totaal

opg. = opgelost

Uit tabel 10 blijkt dat op basis van statistische analyse (F-toets en t-toets) van de ringonderzoekresultaten van metalen in de matrix oppervlaktewater er voor de meeste van de in tabel 10 genoemde metalen geen verschil is tussen de bepalingsmethoden ICP-AES en AAS. Voor nikkel geeft de F-toets een verschil te zien als gevolg van een betere precisie voor AAS dan voor ICP-AES. De gemiddelden voor dit metaal gemeten met ICP-AES en AAS zijn qua juistheid echter vergelijkbaar conform de gepaarde t-toets. De resultaten voor totaal aluminium en barium qua juistheid wijken significant af bij de t-toets. De precisie voor deze beide metalen geeft geen verschil te zien tussen ICP-AES en AAS.

Tabel 11. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS in oppervlaktewater plus additie op basis van gemiddelde en variantie [10] (concentraties in $\mu\text{g/l}$).

| Parameters | ICP-AES Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | AAS Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | F-toets F-kritische waarde voor Nul hypothese | t-toets T-kritische waarde voor nulhypothese | Toetsuitspraak nul- hypothese van geen verschil bij gehan- teerd risico van 5% |
|------------|---|---|--|---|---|
| Al tot. | Gem. = 241.43 Var. = 6591 | gem. = 361.67 Var. = 6016 | f = 1.09 Fc = 4.87 | t = -2.79 Tkrit. = 2.17 | Nulhypothese ver- worpen |
| Al opg. | Gem. = 105.15 Var. = 157.3 | gem. = 102.25 Var. = 64.25 | f = 2.44 Fc = 9.01 | t = 0.40 Tkrit. = 2.31 | Geen verschil |
| Ba | Gem. = 84.66 Var. = 25.34 | gem. = 102.67 Var. = 41.33 | f = 1.63 Fc = 4.25 | t = -5.14 Tkrit. = 2.20 | Nulhypothese ver- worpen |
| Be | Gem. = 0.61 Var. = 0.016 | gem. = 0.56 Var. = 0.003 | f = 5.37 Fc = 19.00 | t = 0.58 Tkrit. = 2.78 | Geen verschil |
| Co | Gem. = 5.40 Var. = 0.52 | gem. = 5.58 Var. = 0.94 | f = 1.80 Fc = 19.33 | t = -0.29 Tkrit. = 2.31 | Geen verschil |
| Cr | Gem. = 73.38 Var. = 121.68 | gem. = 78.49 Var. = 94.53 | f = 1.29 Fc = 5.96 | t = -0.35 Tkrit. = 2.16 | Geen verschil |
| Cu | Gem. = 14.42 Var. = 0.33 | gem. = 14.63 Var. = 3.01 | f = 9.06 Fc = 5.96 | t = -0.68 Tkrit. = 2.13 | V(ICP) < V(AAS) Geen verschil |
| Fe | Gem. = 740 Var. = 4.5 | gem. = 770 Var. = 21 | f = 4.68 Fc = 3.97 | t = -0.50 Tkrit. = 2.18 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| Mn | Gem. = 169 Var. = 0.1 | gem. = 172 Var. = 0.1 | f = 1.15 Fc = 4.10 | t = -0.43 Tkrit. = 2.18 | Geen verschil |
| Ni | Gem. = 14.18 Var. = 0.292 | gem. = 14.41 Var. = 2.97 | f = 10.16 Fc = 5.96 | t = 0.84 Tkrit. = 2.45 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| V | Gem. = 14.52 Var. = 14.85 | gem. = 14.08 Var. = 0.47 | f = 31.8 Fc = 6.39 | t = 0.25 Tkrit. = 2.31 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| Zn | Gem. = 85.0 Var. = 31.33 | gem. = 89.11 Var. = 15.47 | f = 2.23 Fc = 2.86 | t = -1.57 Tkrit. = 2.16 | Geen verschil |

opg.= opgelost
tot.= totaal

Uit tabel 11 blijkt dat op basis van statistische analyse (F-toets en t-toets) van de ring-onderzoekresultaten van metalen in de matrix oppervlaktewater plus additie er geen verschil is voor de meeste in tabel 11 genoemde metalen tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS. Voor nikkel, ijzer en vanadium geeft de F-toets een verschil te zien als gevolg van een betere precisie voor AAS dan voor ICP-AES. Bij koper wordt ook de nulhypothese van de F-toets verworpen, maar hier geeft juist ICP-AES een betere precisie dan AAS. De gemiddelden voor al deze metalen gemeten met ICP-AES en AAS zijn echter vergelijkbaar conform de t-toets. De gemiddelde resultaten voor totaal aluminium en barium wijken qua juistheid significant af bij de gepaarde t-toets, dus daar zijn de beide methoden op dit lage concentratieniveau niet vergelijkbaar.

De reden voor dit verschil in concentratie bij de aluminiummeting met de grafietoven (GFAAS) en ICP-AES is onvoldoende onderdrukking van het signaal als gevolg van een hoge concentratie calcium, instabiliteit van het monster en mogelijk storende effecten in het kalk-koolzuur-evenwicht. Dit is te voorkomen door bij de meting met de grafietoven een hogere concentratie aan palladiumnitraat als matrixmodifier toe te voegen.

5.3.4 Ringonderzoek aan grondwater

In de tabellen 12 en 13 wordt een overzicht gegeven van de toetsing van de resultaten voor ICP-AES en AAS in praktijkmonsters grondwater. De gegevens zijn afkomstig uit het Kiwa-ringonderzoek '(Zware) metalen in grondwater' [11]. In dit ringonderzoek werden praktijkmonsters grondwater en identieke praktijkmonsters grondwater plus additie aangeboden.

Tabel 12. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS in praktijkmonsters grondwater op basis van gemiddelde en variantie [11] (concentraties in $\mu\text{g/l}$).

| Parameters | ICP-AES Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | AAS Gem. conc. in $\mu\text{g/l}$ en de variantie | F-toets F-kritische waarde voor Nulhypothese | t-toets T-kritische waarde voor nulhypothese | Toetsuitspraak nul- hypothese van geen verschil bij gehan- teerd risico van 5% |
|------------|---|---|---|---|---|
| Co | Gem. = 54.46 Var. = 8.25 | gem. = 54.8 Var. = 43.7 | F = 5.29 Fc = 5.19 | T = -0.10 Tkrit. = 2.57 | V(ICP) < V(AAS) Geen verschil |
| Cr | Gem. = 4.79 Var. = 0.73 | gem. = 6.12 Var. = 0.70 | F = 1.04 Fc = 8.88 | t = -2.57 Tkrit. = 2.45 | Nulhypothese ver- worpen voor t-toets |
| Ni | Gem. = 79.73 Var. = 34.24 | gem. = 78.2 Var. = 144.7 | F = 4.22 Fc = 4.12 | t = 0.26 Tkrit. = 2.57 | V(ICP) < V(AAS) Geen verschil |

Uit tabel 12 blijkt dat op basis van statistische analyse (F-toets en t-toets) van de ringonderzoekresultaten van de metalen in de matrix grondwater er in het algemeen geen verschil bestaat tussen de bepalingsmethoden ICP-AES en AAS. Voor kobalt en nikkel geeft de F-toets een gering verschil te zien als gevolg van een betere precisie voor ICP-AES dan AAS. De gemiddelden voor kobalt en nikkel gemeten met ICP-AES en AAS zijn echter vergelijkbaar conform de t-toets. Het gemiddelde resultaat voor chroom heeft qua juistheid een afwijking conform de gepaarde t-toets maar geen verschil in de gevonden varianties.

Uit tabel 13 blijkt dat op basis van statistische analyse (F-toets en t-toets) van de ringonderzoekresultaten van metalen in de matrix grondwater plus additie over het algemeen geen verschil is tussen de bepalingsmethoden ICP-AES en AAS. Voor kobalt en nikkel geeft de F-toets een gering verschil te zien als gevolg van een betere precisie voor ICP-AES dan AAS. De gemiddelden voor deze metalen gemeten met ICP-AES en AAS zijn echter vergelijkbaar conform de t-toets.

Tabel 13. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS in grondwater met additie op basis van gemiddelde en variantie [11] (concentraties in µg/l).

| Parameters | ICP-AES Gem. conc. in µg/l en de variantie | AAS Gem. conc. in µg/l en de variantie | F-toets F-kritische waarde voor Nulhypothese | t-toets T-kritische waarde voor nulhypothese | Toetsuitspraak nul- hypothese van geen verschil bij gehan- teerd risico van 5% |
|------------|--|--|---|---|---|
| Co | Gem. = 64.15 Var. = 8.50 | gem. = 65.4 Var. = 66.8 | f = 7.85 Fc = 5.19 | t = -0.32 Tkrit. = 2.57 | V(ICP) < V(AAS) Geen verschil |
| Cr | Gem. = 7.41 Var. = 0.63 | gem. = 8.52 Var. = 1.70 | f = 2.67 Fc = 4.34 | t = -1.56 Tkrit. = 2.78 | Geen verschil |
| Cu | Gem. = 21.28 Var. = 5.73 | gem. = 19.78 Var. = 2.49 | f = 2.30 Fc = 4.28 | t = 1.38 Tkrit. = 2.23 | Geen verschil |
| Ni | Gem. = 89.25 Var. = 56.01 | gem. = 89.8 Var. = 308.7 | f = 5.51 Fc = 4.12 | t = -0.06 Tkrit. = 2.57 | V(ICP) < V(AAS) Geen verschil |

5.3.5

Ringonderzoek aan zuiveringslib

In tabel 14 wordt een overzicht gegeven van de toetsing van de resultaten voor ICP-AES en AAS in zuiveringslib voor een aantal metalen. De gegevens zijn afkomstig van het RIZA-ringonderzoek 'Zuiveringslib, totaal pakket' [12].

Tabel 14. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS in zuiveringslib op basis van gemiddelde en variantie [12] (concentraties in mg/kg).

| Parameters | ICP-AES Gem. Conc. in mg/kg en de variantie | AAS Gem. conc. in mg/kg en de variantie | F-toets F-kritische waarde voor Nulhypothese | t-toets T-kritische waarde voor Nulhypothese | Toetsuitspraak nul- hypothese van geen verschil bij gehan- teerd risico van 5% |
|------------|--|--|---|---|---|
| As | Gem. = 7.79 Var. = 16.77 | Gem. = 7.65 Var. = 1.29 | F = 12.99 Fc = 3.25 | t = 0.12 Tkrit. = 2.12 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| Cd | Gem. = 1.88 Var. = 0.073 | gem. = 1.81 Var. = 0.16 | f = 2.26 Fc = 3.14 | t = 0.44 Tkrit. = 2.09 | Geen verschil |
| Cr | Gem. = 32.88 Var. = 13.95 | gem. = 33.46 Var. = 19.40 | f = 1.39 Fc = 2.95 | t = -0.33 Tkrit. = 2.09 | Geen verschil |
| Cu | Gem. = 474 Var. = 1748.2 | gem. = 484 Var. = 378 | f = 4.61 Fc = 3.34 | t = -0.70 Tkrit. = 2.10 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| Fe | Gem. = 57086.9 Var. = 28161918 | gem. = 57038.6 Var. = 7596339 | f = 3.70 Fc = 3.35 | t = 0.02 Tkrit. = 2.10 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| Mn | Gem. = 528.42 Var. = 2136.4 | gem. = 556.84 Var. = 102.0 | f = 20.94 Fc = 8.85 | t = -1.18 Tkrit. = 2.20 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |
| Ni | Gem. = 27.02 Var. = 14.10 | gem. = 26.87 Var. = 7.47 | f = 1.89 Fc = 3.63 | t = 0.09 Tkrit. = 2.11 | Geen verschil |
| Pb | Gem. = 210.3 Var. = 624.5 | gem. = 217.1 Var. = 320.9 | f = 1.95 Fc = 3.31 | t = -0.69 Tkrit. = 2.09 | Geen verschil |
| Zn | Gem. = 957.5 Var. = 5882.5 | gem. = 975.7 Var. = 1492.3 | f = 3.94 Fc = 3.63 | t = -0.62 Tkrit. = 2.11 | V(ICP) > V(AAS) Geen verschil |

Uit tabel 14 blijkt dat op basis van statistische analyse (F-toets en t-toets) van de ringonderzoekresultaten van metalen in de matrix zuiveringslib er geen verschil bestaat tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS. Voor arseen, koper, ijzer en mangaan geeft de F-toets een verschil te zien als gevolg van een betere precisie voor AAS dan ICP-AES. De gemiddelden voor deze metalen gemeten met ICP-AES en AAS zijn echter qua juistheid vergelijkbaar conform de gepaarde t-toets.

5.3.6 Ringonderzoek aan afvalwater

In tabel 15 wordt een overzicht gegeven van de toetsing van de resultaten voor ICP-AES en AAS in afvalwater voor een aantal metalen. De gegevens zijn afkomstig uit het RIZA-ringonderzoek 'Afvalwater' [13].

Tabel 15. Resultaten van de toetsing van de vergelijkbaarheid van ICP-AES en AAS in afvalwater op basis van gemiddelde en variantie [13] (concentraties in mg/l).

| Parameters | ICP-AES Gem. conc. in mg/l en de variantie | AAS Gem. conc. in mg/l en de variantie | F-toets F-kritische waarde voor Nulhypothese | t-toets T-kritische waarde voor nulhypothese | Toetsuitspraak nulhypothese van geen verschil bij gehanteerd risico van 5% |
|------------|--|---|---|---|--|
| Al tot. | Gem. = 1,65 Var. = 0,084 | Gem. = 1,94 Var. = 0,0005 | f = 186,8 Fc = 245,4 | t = -1,33 Tkrit. = 2,13 | Geen verschil |
| As | Gem. = 3,77 Var. = 0,58 | Gem. = 4,90 Var. = 0,54 | f = 1,09 Fc = 3,41 | t = -1,78 Tkrit. = 2,12 | Geen verschil |
| Cd | Gem. = 0,0437 Var. = 0,00009 | Gem. = 0,0444 Var. = 0,00018 | f = 2,02 Fc = 2,69 | t = -0,51 Tkrit. = 2,06 | Geen verschil |
| Cr | Gem. = 0,023 Var. = 0,0002 | Gem. = 0,026 Var. = 0,0002 | f = 1,18 Fc = 2,76 | t = -0,40 Tkrit. = 2,07 | Geen verschil |
| Cu | Gem. = 0,0337 Var. = 0,00005 | Gem. = 0,0358 Var. = 0,0005 | f = 1,09 Fc = 2,65 | t = -0,71 Tkrit. = 2,06 | Geen verschil |
| Fe | Gem. = 5,61 Var. = 4,27 | Gem. = 6,21 Var. = 5,55 | f = 1,29 Fc = 2,91 | t = -0,61 Tkrit. = 2,09 | Geen verschil |
| Mn | Gem. = 0,0103 Var. = 0,0008 | Gem. = 0,116 Var. = 0,0003 | f = 2,95 Fc = 4,64 | t = -1,04 Tkrit. = 2,09 | Geen verschil |
| Ni | Gem. = 0,139 Var. = 0,0001 | Gem. = 0,145 Var. = 0,0002 | f = 1,77 Fc = 2,59 | t = -1,08 Tkrit. = 2,06 | Geen verschil |
| Pb | Gem. = 0,14 Var. = 0,0001 | Gem. = 0,13 Var. = 0,0002 | f = 2,06 Fc = 2,65 | t = 2,10 Tkrit. = 2,07 | Geen verschil |
| Zn | Gem. = 0,036 Var. = 0,00008 | Gem. = 0,035 Var. = 0,00005 | f = 1,66 Fc = 3,96 | t = 0,24 Tkrit. = 2,09 | Geen verschil |

Uit tabel 15 blijkt dat er op basis van statistische analyse (F-toets en t-toets) van de ringonderzoekresultaten van metalen in de matrix afvalwater voor alle in tabel 14 genoemde metalen geen verschil bestaat in precisie en juistheid tussen de bepalingsmethoden ICP-AES en AAS.

5.4

Discussie

Voor de metalen As, Cd, Cr, Fe, Mn, Pb en Zn in de matrix waterbodem/sediment is er geen verschil in juistheid en precisie tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS. Voor Cu en Ni geeft AAS een betere precisie dan ICP-AES, terwijl de juistheid van beide methoden voor deze metalen gelijk is.

Geen verschil in juistheid en precisie tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS bleek voor de metalen Al, Cd, Cu, Ni, Pb en Zn in de matrix drinkwater en drinkwater plus additie. Voor Cr geeft AAS een betere precisie dan ICP-AES, terwijl de juistheid van beide methoden voor dit metaal gelijk is.

Eveneens is er geen verschil in juistheid en precisie tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS voor de metalen Al-opgelost, Be, Co, Cr, Fe, Mn, V en Zn in de matrix oppervlaktewater. Voor Ni geeft AAS een betere precisie dan ICP-AES, terwijl de juistheid van beide methoden voor dit metaal gelijk is. De resultaten voor Al totaal en Ba wijken voor juistheid significant af bij de t-toets. De precisie voor deze metalen geeft geen verschil te zien tussen ICP-AES en AAS.

Voor de metalen Al-opgelost, Be, Co, Cr, Mn en Zn in de matrix oppervlaktewater plus additie is er geen verschil in juistheid en precisie tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS. Voor Fe, Ni en V geeft AAS een betere precisie dan ICP-AES, terwijl de juistheid van beide methoden voor dit metaal gelijk is. Voor Cu geeft juist ICP-AES een betere precisie dan AAS. De juistheid van beide methoden is gelijk voor Cu. De resultaten voor Al totaal en Ba wijken voor 'juistheid' significant af bij de t-toets. De precisie voor deze metalen geeft geen verschil te zien tussen ICP-AES en AAS.

Geen verschil in 'juistheid' tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS. werd geconstateerd voor de metalen Co en Ni in de matrix grondwater. De precisie is voor beide metalen beter voor ICP-AES. Voor Cr is de juistheid van beide methoden niet gelijk en geeft de precisie geen verschil te zien.

Voor de metalen Cr en Cu in de matrix grondwater plus additie bestaat geen verschil in juistheid en precisie tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS. Voor Co en Ni is de precisie beter voor ICP-AES, terwijl de juistheid voor deze twee metalen van beide methoden gelijk is. Eveneens werd geen verschil gevonden in juistheid en precisie tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS voor de metalen Cd, Cr, Ni en Pb in de matrix zuiveringsslib. Voor As, Cu, Fe, Mn en Zn geeft AAS een betere precisie dan ICP-AES, terwijl de juistheid van beide methoden voor deze metalen gelijk is.

Voor de metalen Al totaal, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb en Zn in de matrix afvalwater is er geen verschil in juistheid en precisie tussen de bepalingmethoden ICP-AES en AAS.

Voor de weergave van de prestatiekenmerken zijn in bijlage 3 overzichten opgenomen, per element en matrix, in de vorm van een "performance-sheet", met daarin de werkwijze, informatie over aantoonbaarheidsgrenzen en het gebruik van controlemonsters en informatie over vergelijkbaarheid van ICP-AES aan de hand van 1e, 2e en 3e lijnscontrole en hun statistische toetsen. In sheets wordt tevens informatie gegeven over praktijkmonsters en gecertificeerde referentiematerialen.

1. Baggelaar, P.K. *et al.*: Syllabus toegepaste statistiek voor drinkwaterlaboratoria, Kiwa SWE 96.001, 1996.
2. Van den Berg, J.: Vergelijkbaarheid van ontsluitingen voor metalen in water, ANVM-project 129, 23 december 1997.
3. Van der Jagt, H. *et al.*: Onderzoek zware metalen in slibhoudend water met en zonder ontsluiting (microgolfoven), Kiwa SWI 96.180, 1996.
4. Dubuisson, C. *et al.*: Comparison of Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in Terms of Signal-to-Background Ratio and Matrix Effects, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 12, 1997, p 281-286.
5. Dubuisson, C *et al.*: Comparison of ionic line-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 13, 1998, p. 1265-1269.
6. Brenner, I.B. *et al.*: Ca and Na interference effects in an axially viewed ICP using low and high aerosol loadings, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 13, 1998, p. 1257-1264.
7. Kooistra, C.: Implementatierapport ICP Optima 3000 XL, RIZA 97.020X, februari 1997.
8. RIZA-ringonderzoek: Waterbodem/sediment; totaal pakket, Project 116, 1997.
9. Van der Kooij, M. Th.: Ringonderzoek (zware) metalen in drinkwater VIO 98-01, Kiwa, februari 1998.
10. Van der Kooij, M.Th.: Ringonderzoek (zware) metalen in oppervlaktewater VIO 97-09, Kiwa, oktober 1997.
11. Van der Kooij, M.Th.: Ringonderzoek (zware) metalen in grondwater VIO 97-12, Kiwa, oktober 1997.
12. RIZA-ringonderzoek: Zuiveringsslib; totaal pakket, Project 130, 1997.
13. RIZA-ringonderzoek: Metalen in afvalwater, Project 140, 1998.
14. Wiarda, W. Invoering van de Optima 3000 ICP voor de bepaling van zware metalen in koningswaterdestruaten, Gerechtelijk Laboratorium Rijswijk, oktober 1995.
15. Van der Velde-Koets. Optimalisatie van de analyse van koningswaterdestruaten met axiaal ICP-AES, Rapport nr. 502501062, december 1997.

BIJLAGE 1 Lijst van medewerkende laboratoria

Onderstaande 19 laboratoria namen deel aan de enquête en/of stuurden validatiegegevens en/of andere gegevens m.b.t. ICP-AES of AAS:

| | |
|------------------------------|--|
| - Mevrouw E. Trines | Zuiveringschap Limburg |
| - De heer E. de Rijke | Hoogheemraadschap van Rijnland |
| - De heer O.B. Kluiving | Zuiveringsbeheer Provincie Groningen |
| - De heer P. Maan | Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden |
| - De heer B.P. Beckers | Laboratorium van de NV Waterleidingbedrijf Midden-Nederland |
| - De heer A.P.A. de Booij | Laboratorium van de NV DELTA Nutsbedrijven |
| - De heer S. Schijf | Laboratorium NV PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland |
| - De heer M. Stuurman | Laboratorium van de Waterleiding Maatschappij Overijssel NV (WMO) |
| - De heer D.J. Sohl | Laboratorium van Gemeentewaterleidingen Amsterdam |
| - De heer W. Keurentjes | NV WLO onderzoek en Advies |
| - De heer W.J.H. Eussen | Laboratorium van NV Waterwinningsbedrijf Brabantsche Biesbosch (WBB) |
| - De heer M. Brow | Laboratorium van de NV Duinwaterbedrijf Zuid-Holland (DZH) |
| - De heer B. van Munster | RIZA |
| - De heer A. Meys | INTRON |
| - De heer J. van Oppenraaij | ECN |
| - De heer W. Wiarda | Gerechtelijk Laboratorium |
| - De heer E. Korver | IWACO |
| - De heer J.W. Hutter | Biochem Laboratorium B.V. |
| - De heer A.E. van der Zande | RIKZ |

BIJLAGE 2 Enquêteformulier

Enquêteformulier vergelijkbaarheid ICP-AES versus AAS

1. Welke elementen worden bij u geanalyseerd ?

- | | | | | | |
|--------------------------|----|--------------------------|----|--------------------------|----|
| <input type="checkbox"/> | As | <input type="checkbox"/> | Cu | <input type="checkbox"/> | Pb |
| <input type="checkbox"/> | Ca | <input type="checkbox"/> | Na | <input type="checkbox"/> | Sb |
| <input type="checkbox"/> | Cd | <input type="checkbox"/> | Ni | <input type="checkbox"/> | Se |
| <input type="checkbox"/> | Cr | <input type="checkbox"/> | Mg | <input type="checkbox"/> | Sn |
| <input type="checkbox"/> | Zn | <input type="checkbox"/> | Hg | | |

2. Welke matrices worden bij u geanalyseerd ?

- | | | | |
|--------------------------|----------------|--------------------------|------------------|
| <input type="checkbox"/> | Bodem | <input type="checkbox"/> | Afvalwater |
| <input type="checkbox"/> | Waterbodem | <input type="checkbox"/> | Oppervlaktewater |
| <input type="checkbox"/> | Zuiveringsslib | <input type="checkbox"/> | Influent |
| <input type="checkbox"/> | Baggerspecie | <input type="checkbox"/> | Effluent |
| <input type="checkbox"/> | Drinkwater | <input type="checkbox"/> | Grondwater |

3. Welke analysetechnieken worden bij u momenteel toegepast ?

- ICP-AES
- Vlam-AAS
- Grafietoven-AAS
- Hydridegeneratie-AAS
- Koudedamp-AAS
- Andere, nl.:

4. Maakt u bij uw analyses gebruik van een ontsluiting ?

Ja (4a en 5)

Nee (ga verder naar 6)

a) Zo ja, welke methode wordt bij u toegepast voor de ontsluiting van de bovengenoemde matrices ?

- NEN 6565
- NVN 5770
- NEN-EN-ISO 5961
- andere, nl.:

b) Zo nee, waaruit bestaan de afwijkingen ?

5. Van welke ontsluiting maakt u gebruik bij de volgende matrices ?
- | | | | | | |
|--------------------------|----------------|-------|--------------------------|------------------|-------|
| <input type="checkbox"/> | Bodem | norm: | <input type="checkbox"/> | Oppervlaktewater | norm: |
| <input type="checkbox"/> | Waterbodem | norm: | <input type="checkbox"/> | Drinkwater | norm: |
| <input type="checkbox"/> | Zuiveringsslib | norm: | <input type="checkbox"/> | Grondwater | norm: |
| <input type="checkbox"/> | Baggerspecie | norm: | <input type="checkbox"/> | Influent | norm: |
| <input type="checkbox"/> | Afvalwater | norm: | <input type="checkbox"/> | Effluent | norm: |
6. Wanneer u bij vraag 3 ICP-AES heeft aangekruist, gelieve dan aan te geven of u gebruik maakt van een ICP-AES met:
- | | | | |
|--------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| <input type="checkbox"/> | Axiaal plasma | <input type="checkbox"/> | Axiaal plasma/ultrasoon |
| <input type="checkbox"/> | Radiaal plasma | <input type="checkbox"/> | Radiaal plasma/ultrasoon |
| <input type="checkbox"/> | Duel view | <input type="checkbox"/> | andere, nl.: |
7. Wanneer u bij vraag 3 ICP-AES heeft aangekruist, gelieve dan aan te geven welke techniek(en) eventueel door ICP-AES vervangen is/zijn ?
- | | | | |
|--------------------------|----------------------|--------------------------|---------------|
| <input type="checkbox"/> | Vlam-AAS | <input type="checkbox"/> | Koudedamp-AAS |
| <input type="checkbox"/> | Grafietoven-AAS | <input type="checkbox"/> | andere, nl.: |
| <input type="checkbox"/> | Hydridegeneratie-AAS | | |
8. Validatiegegevens
- a) Heeft u bij vervanging van (een) AAS-techniek(en) door ICP-AES een validatie uitgevoerd ? ja/nee
- b) Zo ja, wilt u uw analysegegevens en/of validatierapport, verkregen met ICP-AES en AAS, aan ons ter beschikking te stellen ? ja/nee
- Als u ja heeft geantwoord, kunt u dan de analysegegevens en/of het validatierapport meezenden met dit enquêteformulier ?
9. Bent u bereid om mee te werken aan een persoonlijk interview ? ja/nee
10. Indien u ten aanzien van dit project nog extra informatie wenst, of opmerkingen/suggesties heeft, kunt u onderstaande ruimte hiervoor benutten.

Bedrijf :
Naam :
Adres/Postbus :
Postcode :
Plaats :
Telefoonnummer :

Dit formulier s.v.p. voor 30 mei 1998 retourneren aan:

Kiwa
t.a.v. de heer H. van der Jagt
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein
fax: (030) – 60 61 165

BIJLAGE 3 Overzicht van de performance-sheets

In deze bijlage zijn de volgende performance-sheets weergegeven:

Performance-sheet Al

Performance-sheet As

Performance-sheet Ca

Performance-sheet Cd

Performance-sheet Co

Performance-sheet Cr

Performance-sheet Cu

Performance-sheet Fe

Performance-sheet Mg

Performance-sheet Mn

Performance-sheet Ni

Performance-sheet Pb

Performance-sheet Zn

PERFORMANCE-SHEET Al (aluminium)

Vergelijkbaarheid van analysesresultaten voor het element aluminium verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodembodem, afvalwater en bodembodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodembodem | Afval- water | Grond |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <i>WERKWIJZE</i> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 3/ 0,3-45 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 10 / 0,33- 150 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 50 | - | - | - |
| <i>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</i> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,996 0,997 | - - | - - | - - |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal Gemiddelde waarde, mg/kg 21,4 Standaarddeviatie (gem.) | | | - | |
| - Juistheid ICP-AES, in % AAS, in % | - - | - - | - - | |
| - Precisie ICP-AES Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | - - - | - - - | - - - | |
| AAS Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | - - - | - - - | - - - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | - | - | - | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Al (aluminium)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element aluminium verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodembodem, afvalwater en bodembodem

C. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodembodem | Waterbodembodem |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|-----------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | - | - | - | |
| Standaarddeviatie (gem.) | - | - | - | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | |
| Z-score | - | - | - | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Waterbodembodem | Afvalwater | Grond |
|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l (98-01) | | in mg/kg | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 10,12 / 11,06 | | - | |
| Variantie | 1,45 / 1,37 | | - | |
| F-toets, F / Fc | 1,05 / 6,38 | | - | |
| T-toets, tStat / t crit. | -1,25 / 2,31 | | - | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | | - | |
| - Precisie | in µg/l (98-09) | in mg/kg | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 145,6 / 299,5 | | 1,65 / 1,94 | |
| Variantie | 743,8 / 18877 | | 0,084 / 0,0005 | |
| F-toets, F / Fc | 2,53 / 3,97 | | 186,8 / 245,4 | |
| T-toets, tStat / t crit. | -2,58 / 2,19 | | -1,33 / 2,13 | |
| Nulhypothese, 5 % | verschil | | geen verschil | |

PERFORMANCE-SHEET As (arseen)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element arseen verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 50/ 0,03-150 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 165 / 0,1- 495 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 5 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | | | | 0,992 0,991 |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal Gemiddelde waarde, mg/kg 21,4 Standaarddeviatie (gem.) | | | 6,7 | |
| - Juistheid ICP-AES, in % AAS, in % | 99 89 | 104 add. | 108 add. 83 | |
| - Precisie ICP-AES Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | 0,819 9,4 17,3 | 0,15 2,3 4,6 | 0,095 1,7 3,8 | |
| AAS Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | 2,7 13,0 - | 0,33 5,1 - | 0,46 8,3 - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 10,8 | 4,84 | 9,2 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET As (arseen)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element arseen verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

D. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | - | | | |
| Standaarddeviatie (gem.) | - | | | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | |
| Z-score | - | - | - | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|---------|-----------------|-----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l | | in mg/kg (130) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | | 7,79 / 7,65 | |
| Variantie | - | | 16,8 / 1,29 | |
| F-toets, F / Fc | - | | 13,0 / 3,25 | |
| T-toets, tStat / t crit. | - | | 0,12 / 2,12 | |
| Nulhypothese, 5 % | - | | geen verschil | |
| - Precisie | in µg/l | in mg/kg (116) | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | 16,66 / 18,37 | 3,77 / 4,90 | |
| Variantie | - | 0,66 / 3,23 | 0,58 / 0,54 | |
| F-toets, F / Fc | - | 4,85 / 9,27 | 1,09 / 3,41 | |
| T-toets, tStat / t crit. | - | -1,73 / 2,44 | -1,78 / 2,12 | |
| Nulhypothese, 5 % | - | geen verschil | geen verschil | |

PERFORMANCE-SHEET Ca (calcium)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element calcium verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--|-------------------------|-----------------|-----------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode | ICP-AES/AAS | ICP-AES/AAS | ICP-AES/AAS | ICP-AES/AAS |
| in meervoud | n.v.t. | n.v.t. | n.v.t. | n.v.t. |
| metingen in 1 monster | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | - | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | - | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | - | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,999 0,999 0,996 | - | - | 0,999 - |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, g/kg | 26,2 | 113,5 | 40,57 | |
| Standaarddeviatie (gem.) | | | | |
| - Juistheid | | | | |
| ICP-AES, in % | 98 | - | - | |
| AAS, in % | 89 | 105 | 94 | |
| - Precisie | | | | |
| ICP-AES | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,084 | 0,500 | 0,148 | |
| RSD, in % | 0,9 | 1,1 | 1,0 | |
| Reproduceerbaarheid, R | 3,5 | 3,7 | 4,3 | |
| AAS | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,420 | 2,72 | 0,536 | |
| RSD, in % | 1,8 | 2,3 | 1,4 | |
| Reproduceerbaarheid, R | - | - | - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 25,0 | 29,5 | 13,1 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Ca (calcium)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element calcium verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

E. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | - | - | - | |
| Standaarddeviatie (gem.) | - | - | - | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | |
| Z-score | - | - | - | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l | in mg/kg | in mg/kg | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | - | - | |
| Variantie | - | - | - | |
| F-toets, F / Fc | - | - | - | |
| T-toets, tStat / t crit. | - | - | - | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | - | - | |
| - Precisie | in µg/l | in mg/kg | in mg/l | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | - | - | |
| Variantie | - | - | - | |
| F-toets, F / Fc | - | - | - | |
| T-toets, tStat / t crit. | - | - | - | |
| Nulhypothese, 5 % | - | - | - | |

PERFORMANCE-SHEET Cd (cadmium)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element cadmium verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 1 / 0,02-0,8 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 3,3 / 0,066-2,6 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 5 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | - | 0,88 | 0,983 0,86 0,998 | 0,997 0,868 |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | 3,45 | 0,36 | 3,41 | |
| Standaarddeviatie (gem.) | | 0,10 | 0,25 | |
| - Juistheid | | | | |
| ICP-AES, in % | 89 | - | 74 | 0,4 |
| AAS, in % | 101 | 92 | 76 | - |
| - Precisie | | | | |
| ICP-AES | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,048 | - | 0,0406 | |
| RSD, in % | 4,5 | - | 3,4 | |
| Reproduceerbaarheid, R | 15,8 | - | 13,4 | |
| AAS | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,15 | 0,057 | 0,108 | |
| RSD, in % | 4,5 | 17,3 | 3,0 | |
| Reproduceerbaarheid, R | - | - | - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 9,8 | - | 7,1 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Cd (cadmium)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element cadmium verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

F. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 82 | 89,5 | 84 | 96,3 |
| Z-score | 1,8 | 1,05 | 1,6 | 0,37 |
| Opbrengst, in % | - | 86,7 | - | 96,2 |
| Z-score | - | 1,33 | - | 0,38 |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | 71,84 | | | |
| Standaarddeviatie (gem.) | 1,286 | | | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 86 | 91 | 97 | |
| Z-score | 1,4 | 0,9 | 0,3 | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------|
| - Precisie | in µg/l (98-01) | | in mg/kg (130) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 2,01 / 2,03 | | 1,88 / 1,81 | |
| Variatie | 0,017/ 0,023 | | 0,073 / 0,16 | |
| F-toets, F / Fc | 1,35 / 8,81 | | 2,26 / 3,14 | |
| T-toets, tStat / t crit. | -0,21 / 2,18 | | 0,44 / 2,09 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | | geen verschil | |
| - Precisie | in µg/l | in mg/kg (116) | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | 16,66 / 18,37 | 0,044 / 0,0444 | |
| Variatie | - | 0,66 / 3,23 | 0,00009 / 0,00018 | |
| F-toets, F / Fc | - | 4,85 / 9,27 | 2,02 / 2,69 | |
| T-toets, tStat / t crit. | - | -2,33 / 2,14 | -0,51 / 2,06 | |
| Nulhypothese, 5 % | - | geen verschil | geen verschil | |

PERFORMANCE-SHEET Co (kobalt)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element kobalt verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 1 / 0,4-9 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 3,3/ 1,3-30 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 50 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,994 0,976 | - | - | 0,998 0,998 |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg 14 | | 9,2 | 9,06 | |
| Standaarddeviatie (gem.) | | | 0,60 | |
| - Juistheid | | | | |
| ICP-AES, in % | 82 | 90 | 117 | 0,75 |
| AAS, in % | 83 | 94 | 89 | - |
| - Precisie | | | | |
| ICP-AES | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,332 | 0,190 | 0,0575 | |
| RSD, in % | 8,2 | 6,4 | 1,6 | |
| Reproduceerbaarheid, R | 8,3 | 14,5 | 15,9 | |
| AAS | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,557 | 0,60 | 0,371 | |
| RSD, in % | 4,5 | 7,0 | 4,6 | |
| Reproduceerbaarheid, R | - | - | - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 2,8 | 99,7 | 41,6 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Co (kobalt)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element kobalt verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

G. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | - | - | - | - |
| Standaarddeviatie (gem.) | - | - | - | - |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l | in mg/kg | in mg/kg | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | - | - | - |
| Variatie | - | - | - | - |
| F-toets, F / Fc | - | - | - | - |
| T-toets, tStat / t crit. | - | - | - | - |
| Nulhypothese, 5 % | - | - | - | - |
| - Precisie | in µg/l (97-09) | in mg/kg | in mg/l | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 6,52 / 7,48 | - | - | - |
| Variatie | 1,07 / 2,57 | - | - | - |
| F-toets, F / Fc | 2,40 / 8,94 | - | - | - |
| T-toets, tStat / t crit. | -1,07/ 2,26 | - | - | - |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | - | - | - |

PERFORMANCE-SHEET Cr (chrom)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element chroom verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 2 / 0,08-3 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 7 / 0,26-10 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 50 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,996 0,997 0,998 | 0,98 | 0,998 0,97 | 0,985 0,907 |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal Gemiddelde waarde, mg/kg Standaarddeviatie (gem.) | 135 | 75 | 485 20 | |
| - Juistheid ICP-AES, in % AAS, in % | 83 69 | 81 44 | 97 91 | 2,20 - |
| - Precisie ICP-AES Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | 0,585 1,5 8,2 | 0,246 1,1 6,5 | 1,82 1,1 5,1 | |
| AAS Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | 9,44 10,0 - | 6,71 20 - | 10,6 2,4 - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 260 | 744 | 33,9 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Cr (chrom)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element chroom verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodembodem, afvalwater en bodembodem

H. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodembodem | Waterbodembodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 85 | 95,2 | 87 | 91,9 |
| Z-score | 1,5 | 0,48 | 1,3 | 0,81 |
| Opbrengst, in % | - | 83,0 | - | 89,5 |
| Z-score | - | 1,7 | - | 1,05 |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | 426 | | | |
| Standaarddeviatie (gem.) | 13 | | | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 90 | 95 | 106 | |
| Z-score | 1,0 | 0,5 | 0,6 | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water bodembodem | Afval water | Grond |
|--------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l (98-01) | | in mg/kg (130) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 16,4 / 16,7 | | 32,9 / 33,5 | |
| Variantie | 3,1 / 0,56 | | 14,0 / 19,4 | |
| F-toets, F / Fc | 5,51 / 3,97 | | 1,39 / 2,95 | |
| T-toets, tStat / t crit. | 0,43 / 2,18 | | -0,33 / 2,09 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | | geen verschil | |
| - Precisie | in µg/l (97-09) | in mg/kg (116) | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 52,4 / 58,2 | 55,5 / 57,06 | 0,023 / 0,026 | |
| Variantie | 92,4 / 43,3 | 74,9 / 124,5 | 0,0002 / 0,0002 | |
| F-toets, F / Fc | 2,85 / 3,37 | 1,66 / 4,15 | 1,18 / 2,76 | |
| T-toets, tStat / t crit. | -1,56 / 2,13 | -0,30 / 2,14 | -0,40 / 2,07 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | geen verschil | geen verschil | |

PERFORMANCE-SHEET Cu (koper)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element koper verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 0,4/ 0,25-1,5 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 1,3/ 0,83-5,0 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 50 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,999 1,000 0,997 | 0,99 | 0,953 0,99 0,972 0,999 | 0,990 0,984 |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal Gemiddelde waarde, mg/kg Standaarddeviatie (gem.) | 99 | 31,2 | 713 26 | |
| - Juistheid ICP-AES, in % AAS, in % | 101 97 | 99 90 | 101 98 | 1,94 |
| - Precisie ICP-AES Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | 0,583 1,7 5,0 | 0,257 2,2 3,7 | 1,67 0,7 4,5 | |
| AAS Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | 6,684 7,0 - | 9,50 32,5 - | 20,7 3,0 - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 263 | 1366 | 154 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Cu (koper)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element koper verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

I. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 92 | 89,3 | 94 | 93,1 |
| Z-score | 0,8 | 1,07 | 0,6 | 0,69 |
| Opbrengst, in % | - | 86,8 | - | 91,9 |
| Z-score | - | 1,36 | - | 0,81 |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | 130,59 | | | |
| Standaarddeviatie (gem.) | 1,68 | | | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 84 | 91 | 115 | |
| Z-score | 1,6 | 0,9 | 1,5 | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water bodem | Afval water | Grond |
|--------------------------|-----------------|----------------|----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l (98-01) | in mg/kg | in mg/l (130) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 49,9 / 47,3 | | 474 / 484 | |
| Variantie | 27,3 / 28,0 | | 1748 / 378 | |
| F-toets, F / Fc | 1,02 / 3,97 | | 4,61 / 3,34 | |
| T-toets, tStat / t crit. | 0,93 / 2,18 | | -0,70 / 2,10 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | | geen verschil | |
| - Precisie | in µg/l (97-09) | in mg/kg (116) | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 10,2 / 10,7 | 42,4 / 43,5 | - | |
| Variantie | 1,19 / 3,95 | 18,2 / 3,72 | - | |
| F-toets, F / Fc | 3,32 / 5,94 | 4,89 / 3,58 | - | |
| T-toets, tStat / t crit. | -0,53 / 2,13 | -0,66 / 2,14 | - | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | geen verschil | - | |

PERFORMANCE-SHEET Fe (ijzer)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element ijzer verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 2,0/ 0,1-5,0 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 6,6/ 0,33-16,5 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 50 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,999 0,999 0,987 | - | - | 0,992 |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | | | | |
| Standaarddeviatie (gem.) | | | | |
| - Juistheid | | | | |
| ICP-AES, in % | 96 | - | - | - |
| AAS, in % | 90 | - | - | - |
| - Precisie | | | | |
| ICP-AES | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,166 | 0,165 | 0,199 | |
| RSD, in % | 1,2 | 1,9 | 1,2 | |
| Reproduceerbaarheid, R | 4,1 | 2,5 | 5,2 | |
| AAS | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 2,37 | 2,72 | 1,27 | |
| RSD, in % | 6,4 | 2,3 | 2,8 | |
| Reproduceerbaarheid, R | - | - | - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 204 | 344 | 40,7 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Fe (ijzer)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element ijzer verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

J. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | . |
| Z-score | - | - | - | . |
| Opbrengst, in % | - | - | - | . |
| Z-score | - | - | - | . |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | - | - | - | - |
| Standaarddeviatie (gem.) | - | - | - | - |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|-----------------|-----------------|------------------|-------|
| - Precisie | in µg/l | in mg/kg | in mg/l (130) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | | | 57087 / 57038 | |
| Variantie | | | 28161918/7596339 | |
| F-toets, F / Fc | | | 3,70 / 3,35 | |
| T-toets, tStat / t crit. | | | 0,02 / 2,10 | |
| Nulhypothese, 5 % | | | geen verschil | |
| - Precisie | in mg/l (97-09) | in mg/kg (116) | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 0,52 / 0,558 | 19548 / 20655 | 5,61 / 6,21 | |
| Variantie | 0,0068 / 0,0106 | 3736061/1002089 | 4,27 / 5,55 | |
| F-toets, F / Fc | 1,60 / 3,97 | 3,73 / 4,87 | 1,29 / 2,91 | |
| T-toets, tStat / t crit. | -0,76/ 2,18 | -1,27 / 2,17 | -0,61 / 2,09 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | geen verschil | geen verschil | |

PERFORMANCE-SHEET Mg (magnesium)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element magnesium verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | - | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | - | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | - | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,999 0,999 0,973 | - - - | - - - | 0,994 - - |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, g/kg | 11,95 | 5,98 | 5,54 | |
| Standaarddeviatie (gem.) | | | | |
| - Juistheid | | | | |
| ICP-AES, in % | 98 | - | - | |
| AAS, in % | 80 | 107 | 83 | |
| - Precisie | | | | |
| ICP-AES | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,0989 | 0,0417 | 0,0247 | |
| RSD, in % | 2,4 | 1,7 | 1,6 | |
| Reproduceerbaarheid, R | 7,4 | 6,8 | 6,0 | |
| AAS | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 1,08 | 0,270 | 0,086 | |
| RSD, in % | 12,5 | 4,2 | 1,9 | |
| Reproduceerbaarheid, R | - | - | - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 119 | 42 | 12,1 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Mg (magnesium)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element magnesium verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

K. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | - | - | - | |
| Standaarddeviatie (gem.) | - | - | - | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | |
| Z-score | - | - | - | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l | in mg/kg | in mg/kg | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | - | - | |
| Variantie | - | - | - | |
| F-toets, F / Fc | - | - | - | |
| T-toets, tStat / t crit. | - | - | - | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | - | - | |
| - Precisie | in µg/l | in mg/kg | in mg/l | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | - | - | |
| Variantie | - | - | - | |
| F-toets, F / Fc | - | - | - | |
| T-toets, tStat / t crit. | - | - | - | |
| Nulhypothese, 5 % | - | - | - | |

PERFORMANCE-SHEET Mn (mangaan)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element mangaan verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 0,4 / 0,04-1,5 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 1,3 / 0,13-5 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 50 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,999 0,997 0,980 | - - | - - | 1,000 - |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, g/kg | 0,56 | 0,547 | 0,449 | |
| Standaarddeviatie (gem.) | - | - | 0,013 | |
| - Juistheid | | | | |
| ICP-AES, in % | 97 | 96 | 100 | 1,51 |
| AAS, in % | 96 | 96 | 97 | |
| - Precisie | | | | |
| ICP-AES | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,0048 | 0,0048 | 0,0019 | |
| RSD, in % | 2,5 | 2,6 | 1,2 | |
| Reproduceerbaarheid, R | 4,9 | 2,8 | 5,8 | |
| AAS | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,0212 | 0,014 | 0,01 | |
| RSD, in % | 4,0 | 2,6 | 2,3 | |
| Reproduceerbaarheid, R | - | - | - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 19,5 | 8,5 | 27,7 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Mn (mangaan)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element arseen verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

L. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| Opbrengst, in % | - | - | - | - |
| Z-score | - | - | - | - |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | - | - | - | |
| Standaarddeviatie (gem.) | - | - | - | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | - | - | - | |
| Z-score | - | - | - | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l | | in mg/kg (130) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | | 528,4 / 556,8 | |
| Variantie | - | | 2136 / 102 | |
| F-toets, F / Fc | - | | 20,94 / 8,85 | |
| T-toets, tStat / t crit. | - | | -1,18 / 2,20 | |
| Nulhypothese, 5 % | - | | geen verschil | |
| - Precisie | in mg/l (98-09) | in mg/kg | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 0,371 / 0,371 | | 0,0103 / 0,116 | |
| Variantie | 0,0005 / 0,00023 | | 0,0008 / 0,0003 | |
| F-toets, F / Fc | 2,35 / 8,78 | | 2,95 / 4,64 | |
| T-toets, tStat / t crit. | 4,38.E-15 / 2,16 | | -1,04 / 2,09 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | | geen verschil | |

PERFORMANCE-SHEET Ni (nikkel)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element nikkel verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 5 / 0,8-6 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 16,5 / 2,6-20 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 50 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,996 0,997 0,991 | 0,91 | 0,998 0,96 0,992 | 0,999 0,999 |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal Gemiddelde waarde, mg/kg 44,1 Standaarddeviatie (gem.) | | 30,9 | 942 22 | |
| - Juistheid ICP-AES, in % AAS, in % | 97 84 | 98 86 | 103 99 | 3,39 |
| - Precisie ICP-AES Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | 0,273 1,9 3,8 | 0,294 2,8 5,2 | 5,64 1,7 7,4 | |
| AAS Herhaalbaarheid, r RSD, in % Reproduceerbaarheid, R | 1,51 4,1 - | 1,72 6,5 - | 55,7 6,0 - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 30,6 | 34,2 | 97,5 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Ni (nikkel)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element nikkel verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

M. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 89 | 85,1 | 89 | 86,9 |
| Z-score | 1,1 | 1,49 | 1,1 | 1,31 |
| Opbrengst, in % | - | 87,7 | - | 87,7 |
| Z-score | - | 1,23 | - | 1,23 |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | 298,98 | | | |
| Standaarddeviatie (gem.) | 4,87 | | | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 94 | 99 | 105 | |
| Z-score | 0,6 | 0,1 | 0,5 | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l (98-01) | | in mg/kg (130) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 28,06 / 30,64 | | 27,02 / 26,87 | |
| Variantie | 4,62 / 7,37 | | 14,1 / 7,47 | |
| F-toets, F / Fc | 1,59 / 3,97 | | 1,89 / 3,63 | |
| T-toets, tStat / t crit. | -1,99 / 2,18 | | -0,09 / 2,11 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | | geen verschil | |
| - Precisie | in µg/l (97-09) | in mg/kg (116) | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 33,82 / 26,73 | 20,84 / 21,28 | 0,139 / 0,145 | |
| Variantie | 81,86 / 14,98 | 4,87 / 0,77 | 0,0001 / 0,0002 | |
| F-toets, F / Fc | 5,46 / 3,32 | 6,33 / 3,68 | 1,77 / 2,59 | |
| T-toets, tStat / t crit. | 1,83 / 2,45 | -0,55 / 2,16 | -1,08 / 2,06 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | geen verschil | geen verschil | |

PERFORMANCE-SHEET Pb (lood)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element lood verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodembodem, afvalwater en bodembodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodembodem | Afval- water | Grond |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 10 / 0,15-3 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 33 / 0,50-10 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 50 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 1,000 | 0,99 | 0,998 0,97 0,999 | 0,9994 0,999 |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | 166 | 29,4 | 495 | |
| Standaarddeviatie (gem.) | | 2,6 | 19 | |
| - Juistheid | | | | |
| ICP-AES, in % | 96 | 70 | 93 | -1,92 |
| AAS, in % | 102 | 86 | 95 | |
| - Precisie | | | | |
| ICP-AES | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 0,916 | 0,583 | 2,27 | |
| RSD, in % | 1,7 | 8,1 | 1,4 | |
| Reproduceerbaarheid, R | 8,0 | 18,3 | 5,5 | |
| AAS | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 5,49 | 1,97 | 33,0 | |
| RSD, in % | 3,3 | 7,8 | 7,0 | |
| Reproduceerbaarheid, R | - | - | - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 35,9 | 11,4 | 34,2 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Pb (lood)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element lood verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

N. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| - Juisheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 85 | 89,7 | 84 | 91,1 |
| Z-score | 1,5 | 1,33 | 1,6 | 0,89 |
| Opbrengst, in % | - | 80,3 | - | 89,2 |
| Z-score | - | 1,97 | - | 1,08 |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | 179,7 | | | |
| Standaarddeviatie (gem.) | 2,24 | | | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 90 | 95 | 109 | |
| Z-score | 1,0 | 0,5 | 0,9 | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| - Precisie | in µg/l (98-01) | | in mg/kg (130) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 56,63 / 62,16 | | 210,3 / 217,1 | |
| Variantie | 15,93 / 40,74 | | 624,5 / 320,9 | |
| F-toets, F / Fc | 2,56 / 4,81 | | 1,95 / 3,31 | |
| T-toets, tStat / t crit. | 1,88 / 2,16 | | -0,69 / 2,09 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | | geen verschil | |
| - Precisie | in µg/l | in mg/kg (116) | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | - | 72,13 / 76,41 | 0,14 / 0,13 | |
| Variantie | - | 92,72 / 30,28 | 0,0001 / 0,0002 | |
| F-toets, F / Fc | - | 3,06 / 3,58 | 2,06 / 2,65 | |
| T-toets, tStat / t crit. | - | -1,12 / 2,14 | 2,10 / 2,07 | |
| Nulhypothese, 5 % | - | geen verschil | geen verschil | |

PERFORMANCE-SHEET Zn (zink)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element zink verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--|----------------------------|----------------------------|--|--|
| <u>WERKWIJZE</u> | | | | |
| Monsterneming methode | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 | ISO 5667 |
| Verrichting methode in meervoud metingen in 1 monster | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 | ICP-AES/AAS n.v.t. 3 |
| Instrumentele detectie IDL, in µg/l | 1 / 0,3 – 1,5 | - | - | - |
| Bepalingsgrens, (3,3*Ag), in µg/l | 3,3 / 1,0 – 5 | - | - | - |
| Aantoonbaarheidsgrens, in µg/l | - | - | - | - |
| Controlemonster | standaard | standaard | standaard | standaard |
| Gecertificeerd referentiemateriaal | EPA | CRM | CRM | SRM/CRM |
| Overheidseisen, in µg/l | 50 | - | - | - |
| <u>VERGELIJKBAARHEID ICP-AES en AAS</u> | | | | |
| A. 1e LIJNSCONTROLE | | | | |
| - lineaire regressie | 0,999 0,999 0,998 | 0,99 | 0,994 0,95 0,997 0,982 0,991 | 0,996 0,998 |
| B. GECERTIFICEERDE REFERENTIEMATERIALEN | | | | |
| Prestatiekenmerken | SRM 2704 | CRM 141 | CRM 144 | Gepaarde t-toets 2σ=5%, vg=2, (4,3) |
| - Gecertificeerd referentiemateriaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | 436,7 | 81,3 | 3143 | |
| Standaarddeviatie (gem.) | | 3,7 | 103 | |
| - Juistheid | | | | |
| ICP-AES, in % | 96 | 83 | 101 | -1,68 |
| AAS, in % | 98 | 91 | 102 | |
| - Precisie | | | | |
| ICP-AES | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 1,85 | 0,152 | 9,7 | |
| RSD, in % | 1,3 | 0,7 | 0,9 | |
| Reproduceerbaarheid, R | 5,4 | 2,2 | 9,3 | |
| AAS | | | | |
| Herhaalbaarheid, r | 8,91 | 6,03 | 154,3 | |
| RSD, in % | 2,1 | 8,1 | 4,8 | |
| Reproduceerbaarheid, R | - | - | - | |
| - F-toets, σ (AAS) > σ (ICP-AES) | 23,2 | 1573 | 253 | |

(VERVOLG)

PERFORMANCE-SHEET Zn (zink)

Vergelijkbaarheid van analyseresultaten voor het element zink verkregen met ICP-AES en AAS voor de matrices water, waterbodem, afvalwater en bodem

O. REFERENTIEMATERIALEN

| | RWA slib | Exportslib | Hammerhof Waterbodem | Waterbodem |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------|
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 93 | 87,6 | 87 | 95,3 |
| Z-score | 0,7 | 1,24 | 1,3 | 0,47 |
| Opbrengst, in % | - | 94,5 | - | 94,5 |
| Z-score | - | 0,55 | - | 0,55 |
| | CRM 143 R 1e serie | CRM 143 R 2e serie | CRM 143 R + additie | |
| - Gecertificeerd ref. materiaal | | | | |
| Gemiddelde waarde, mg/kg | 1055,2 | | | |
| Standaarddeviatie (gem.) | 21,42 | | | |
| - Juistheid | | | | |
| Opbrengst, in % | 94 | 99 | 89 | |
| Z-score | 0,6 | 0,1 | 1,1 | |

D. 3e LIJNSCONTROLE

| Prestatiekenmerken | Water | Water- bodem | Afval- water | Grond |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------|
| - Precisie | in µg/l (98-01) | | in mg/kg (130) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 78,5 / 83,0 | | 957,5 / 975,7 | |
| Variatie | 26,4 / 19,0 | | 5882 / 1492 | |
| F-toets, F / Fc | 1,99 / 19,4 | | 3,94 / 3,63 | |
| T-toets, tStat / t crit. | -1,35 / 2,18 | | -0,62 / 2,11 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | | geen verschil | |
| - Precisie | in µg/l (97-09) | in mg/kg (116) | in mg/l (140) | |
| Gem. ICP-AES/ AAS | 59,2 / 62,1 | 532,3 / 548,1 | 0,036 / 0,035 | |
| Variatie | 44,7 / 34,7 | 1979 / 1158 | 0,00008 / 0,00005 | |
| F-toets, F / Fc | 1,28 / 3,63 | 1,70 / 3,83 | 1,66 / 3,96 | |
| T-toets, tStat / t crit. | -0,85 / 2,16 | -0,75 / 2,18 | 0,24 / 2,09 | |
| Nulhypothese, 5 % | geen verschil | geen verschil | geen verschil | |

