

RIVM rapport 518001 009

**Salpeterzuurdestructie en ICP-MS analyse van  
biotisch materiaal en voeding**

T. van der Velde-Koerts

juni 2000

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de Directie van het RIVM, in het kader van project 518001, Analytische methodiekontwikkeling milieu.  
Het onderzoek werd uitgevoerd in de periode april 1999 t/m januari 2000 en gearchiveerd onder code 99/LAC/518001/bio\_destructie.

## Abstract

An analytical method consisting of a nitric acid digestion and an ICP-MS analysis, has been developed for the determination of elements in food and biological material. The digestion was optimised for nitric acid concentration and destruction time. The ICP-MS analysis was optimised for minimal spectral interferences and matrix effects using interference corrections, internal standards and matrix matching of the calibration standards.

Based on detection limits, reproducibility, trueness and recovery, the analytical method was found suitable for the determination of As, B, Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Zn in food and biological material. The method was also found suitable for the determination of Al, Fe, Cr, Co, Ni in food and animal material, but not for this determination in plant material: the digestion of Al, Fe, Cr, Co and Ni in plant material was not complete. The method was found not suitable for the determination of Bi, Br, S, Se and Sn. Trueness for Sb, Si, Ti, Tl and V could not be checked, because reference materials were lacking. The elements Ca, K, Mg, Na and P can be better determined using ICP-AES because of the high concentrations.

# Inhoud

## Samenvatting 4

1. Inleiding 5
2. Materiaal en methoden 6
  - 2.1 Chemicaliën 6
  - 2.2 Monsters 6
  - 2.3 Monsterbehandeling en destructie 6
    - 2.3.1 Invloed van de zuurconcentratie 7
    - 2.3.2 Invloed van de destructietijd 7
    - 2.3.3 Invloed van het zuurtype 7
  - 2.4 Analyse met ICP-MS 8
    - 2.4.1 ICP-MS-instellingen 8
    - 2.4.2 Spectrale storingen 8
    - 2.4.3 Matrixeffecten 9
    - 2.4.4 Dual-detector-kalibratie 9
  - 2.5 Validatie van de destructie en analyse 9
3. Ontwikkeling van de methode 11
  - 3.1 Spectrale storingen en isotoopkeuze 11
  - 3.2 Matrixeffecten en keuze interne standaard 11
  - 3.3 Detectorkalibratie 12
  - 3.4 Invloed van de destructiecondities 14
  - 3.5 Voorgestelde methode voor destructie en analyse 17
4. Validatie van de destructie en analyse 19
  - 4.1 Uithijters 19
  - 4.2 Validatie van de analyse 19
  - 4.3 Validatie van de destructie 20
5. Conclusies 22

## Literatuur 23

- Bijlage 1 Verzendlijst 24**  
**Bijlage 2 Maximale concentraties in destruatens van biotisch materiaal 25**  
**Bijlage 3 Spectrale storingen, isotoopkeuze en keuze correcties 26**  
**Bijlage 4 Verontreinigingen in matrixoplossingen 28**  
**Bijlage 5 Terugvinding van een spike met verschillende interne standaarden 29**  
**Bijlage 6 Invloed van de destructiecondities op de extractie-efficiënties 30**  
**Bijlage 7 Aantoonbaarheidsgrens, meetbereik en modelfout 34**  
**Bijlage 8 Juistheid, reproduceerbaarheid en terugvinding 35**  
**Bijlage 9 Juistheid voor waterig materiaal en reproduceerbaarheid en terugvinding voor praktijkmonsters (diervoer) 41**

## Samenvatting

Doel van dit onderzoek is het ontwikkelen van een salpeterzuurdestructiemethode en een ICP-MS-analysemethode voor Al, As, B, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Si, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V en Zn in biotisch materiaal en voeding. Voor de elementen Al, Si en Co is de extractie-efficiëntie hoger naarmate de zuurconcentratie hoger wordt (5%-100% (v/v) HNO<sub>3</sub>), maar voor de overige elementen is bij een concentratie van 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> en hoger geen verbetering meer te zien in extractie-efficiëntie. Voor de elementen Al, Si, Fe en Tl is de extractie-efficiëntie hoger naarmate de destructietijd langer wordt (15 min – 180 min), maar voor de overige elementen is na 30 min geen verbetering meer te zien in extractie-efficiëntie. Voor de elementen Al, Si, Mn en Fe is de extractie-efficiëntie hoger indien HCl wordt toegevoegd aan het destructiemengsel; voor de overige elementen is er geen verschil tussen verdund koningswater (10% (v/v) HNO<sub>3</sub>; 30% (v/v) HCl) en verdund salpeterzuur (10% (v/v) HNO<sub>3</sub>).

De ontwikkelde destructiemethode bestaat uit een destructie met 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> gedurende 30 min in een gesloten magnetronstelsel.

De ICP-MS-analysemethode werd geoptimaliseerd op basis van minimale spectrale storingen en matrixeffecten met behulp van correctieformules, interne standaarden en matrixmatching. Op grond van aantoonbaarheidsgrens, reproduceerbaarheid, juistheid en terugvinding was de ontwikkelde destructie- en analysemethode geschikt voor de bepaling van As, B, Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Zn in biotisch materiaal en voeding. De ontwikkelde methode was wel geschikt voor de bepaling van (Al), Fe, Cr, Co, Ni in dierlijk materiaal en voeding, maar niet voor de bepaling van Al, Fe, Cr, Co en Ni in plantaardig materiaal aangezien de destructie in plantaardig materiaal onvolledig was. De elementen Bi, Br, S en Sn konden niet met ICP-MS bepaald worden vanwege hetzij hoge memory (Br), hetzij hoge ondergrond (S), hetzij instabiliteit in verdund salpeterzuur (Bi, Sn). De elementen Sb, Si, Ti, Tl en V konden niet geverifieerd worden op juistheid in vaste materialen vanwege het ontbreken van gecertificeerde referentiematerialen. De elementen Ca, K, Mg, Na en P kwamen in hoge concentraties voor, zodat deze elementen beter onverdund met ICP-AES bepaald kunnen worden. Voor Se werd een niet verklaarbare systematische fout gevonden.

De vereiste aantoonbaarheidsgrenzen voor Al (20 µg/gds), Ba (40 µg/gds), Cd (0.005 µg/gds), Co (2 µg/gds), Cr (15 µg/gds), Cu (0.9 µg/gds), Mo (1.5 µg/gds), Ni (3 µg/gds), V (1 µg/gds), Zn (20 µg/gds) werden ruim gehaald. De vereiste aantoonbaarheidsgrens voor As (0.01 µg/gds) en Pb (0.02 µg/gds) werd niet gehaald: As = 0.03 µg/gds, Pb = 0.03 µg/gds.

De reproduceerbaarheid en de terugvinding van een spike voldeed aan de eisen, respectievelijk <7.5% en 90-110%.

# 1. Inleiding

In voorgaande jaren werd de destructie van biotisch materiaal uitgevoerd met verdund koningswater gevolgd door een analyse met axiaal-ICP-AES [1]. Maar in veel gevallen werd als analysesresultaat “kleiner dan de aantoonbaarheidsgrens” opgegeven, omdat de aantoonbaarheidsgrenzen van de analysemethode niet voldoende laag waren.

Als alternatief kan de analyse worden uitgevoerd met ICP-MS. Voor de analyse met ICP-MS is de aanwezigheid van chloride echter niet gewenst, omdat elementen als V en As dan niet meer gemeten kunnen worden vanwege  $\text{ClO}^+$  en  $\text{ArCl}^+$  storingen. Hoewel voor abiotisch materiaal werd aangetoond dat de aanwezigheid van HCl noodzakelijk is voor de ontsluiting van Ca, Cr, Fe, Sb en Ti [2], werd dit voor biotisch materiaal niet expliciet onderzocht.

Doel van dit onderzoek is het ontwikkelen van een salpeterzuurdestructie en een ICP-MS bepalingmethode voor Al, As, B, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Si, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V en Zn in biotisch materiaal en voeding.

Bij de salpeterzuurdestructie werd de invloed van de zuurconcentratie en de destructietijd onderzocht. Verder werd onderzocht of er een verschil was tussen een destructie met verdund salpeterzuur en verdund koningswater. Bij de ICP-MS-bepalingmethode werd een keus gemaakt in de te gebruiken isotopen, interne standaarden en de detector mode. De ontwikkelde methode werd uiteindelijk gevalideerd met gecertificeerde referentiematerialen. De validatie werd uitgevoerd op basis van aantoonbaarheidsgrens, reproduceerbaarheid, terugvinding, modelfout en juistheid.

Voor een aantal elementen werden eisen gesteld aan de prestatiekenmerken van de uiteindelijke methode (zie tabel 1).

Tabel 1 Vereiste prestatiekenmerken voor de methode

Element	MTC ( $\mu\text{g/g vers}$ )	$AG_{\text{eis}}$ ( $\mu\text{g/gds}$ )	$RSD_{R,\text{eis}}^f$	Eis terugvinding <sup>f</sup> van een spike
Al	200 <sup>a</sup>	20	7.5%	90-110%
As	0.1 <sup>b,c,d</sup>	0.01	7.5%	90-110%
Ba	-	40 <sup>e</sup>	7.5%	90-110%
Cd	0.03 <sup>b</sup> ; 0.05 <sup>c,d</sup>	0.005	7.5%	90-110%
Co	-	2	7.5%	90-110%
Cr	1000 <sup>a</sup>	15 <sup>e</sup>	7.5%	90-110%
Cu	3 <sup>b</sup> ; 15 <sup>a</sup>	0.9	7.5%	90-110%
Mo	-	1.5 <sup>e</sup>	7.5%	90-110%
Ni	-	3 <sup>e</sup>	7.5%	90-110%
Pb	0.2 <sup>b,d</sup> ; 0.3 <sup>c</sup>	0.02	7.5%	90-110%
Sn	-	6 <sup>e</sup>	7.5%	90-110%
V	10 <sup>a</sup>	1	7.5%	90-110%
Zn	250 <sup>a</sup>	20 <sup>e</sup>	7.5%	90-110%

- geen waarde gesteld; MTC = maximaal toelaatbare concentratie; AG = aantoonbaarheidsgrens

a MTC voor droge diervoeders [3]

b MTC voor groente, fruit, aardappels, graan volgens de Warenwet of Bestrijdingsmiddelenwet [4].

c MTC voor vlees, organen, vis, schaal/schelpdieren volgens de Warenwet of Bestrijdingsmiddelenwet [3, 4].

d MTC voor droge proefdiervoeders volgens eisen van het RIVM [5]

e vereiste aantoonbaarheidsgrens voor abiotisch materiaal [6]

f eisen die door LAC-EL worden gehanteerd voor de Elan 6000 ICP-MS

$AG_{\text{eis}}$  uitgedrukt als  $\mu\text{g/gds}$  werd berekend uit 10% van de MTC. Voor de omrekeningsfactor van vers naar droog werd een droge stofgehalte van 30% aangenomen voor plantaardig en dierlijk materiaal en werd een droge stofgehalte van 100% aangehouden voor de diervoeders.

## 2. Materiaal en methoden

### 2.1 Chemicaliën

- Gedemineraliseerd water; milli-Q kwaliteit;
- Salpeterzuur; 65% (w/w); Merck, suprapur;
- Zoutzuur; 37% (w/w); Baker, instra-analyzed;
- Chloorvrije zouten voor de bereiding van mengmatrixoplossingen:
  - Ammoniumdiwaterstoffosfaat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ); Merck, suprapur
  - Calciumnitraat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ); Merck, suprapur;
  - Kaliumbromide (KBr); Baker, pro analyse;
  - Kaliumnitraat ( $\text{KNO}_3$ ); Merck, suprapur;
  - Magnesiumnitraat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ); Merck, suprapur;
  - Natriumnitraat ( $\text{NaNO}_3$ ); Merck, suprapur;
  - Natriumsulfaat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); Merck, suprapur
- D(+)-Galactose; Fluka (microbiologische zuiverheid) voor de C-oplossing;
- Enkelvoudige standaardoplossingen voor de bereiding van mengstandaarden, interne standaarden of mengmatrixoplossingen:
 

Baker, Instra-analyzed (1.000 g/l)	Hg, Mo, Pd, Th;
Fluka, (1.000 g/l)	Cs
MBH, VHG-labs (1.000 g/l)	Ce, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Re, Rh, Sc, Sm, Tb,
.	Tm, Yb, Zr,
MBH, VHG-labs (10.000 g/l)	Mn
Merck, Titrisol-ampul (1.000 g)	Bi; Li, Ti
Merck, AAS-standaard (1.000 g/l)	Be, Rb, Tl
Perkin Elmer, pure (1.000 g/l)	Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, In, K, Mg,
.	Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, V, Zn;
Spex, ICP-standaard (1.000 g/l)	Si.

### 2.2 Monsters

De destructie en analyse werd uitgevoerd op diervoermonsters en op referentiemateriaal:

- Diervoer: RG (LIMSnr. 51168) en SSP-TOX (LIMSnr. 67882);
- Plantaardig: NIST SRM 1515 (appelblad); NIST SRM 1573a (tomatenblad); NIST SRM 1575 (dennennaald); BCR CRM 281 (raaigras); BCR CRM 402 (witte klaver)
- Vlees: NIST SRM 1577b (runderlever); BCR CRM 184 (runderspier); BCR CRM 185 (runderlever).
- Vis: BCR CRM 422 (kabeljauwspier); IAEA 350 (tonijn)
- Voeding: NIST SRM 1568a (rijstebloem); ARC/CL RM (totaal dieet).

### 2.3 Monstervoorbehandeling en destructie

Diervoer (type RG) werd vermalen in een keukenmixer (Moulinex), waarvan de roestvrijstalen messen vervangen waren door titaan messen. Diervoer type SSP-TOX en de referentiematerialen werden in poedervorm aangeleverd.

Van de referentiematerialen werd het droge stofgehalte bepaald in een deelmonster volgens SOPnr. LAC/M080 [7]. Van het diervoer werd geen droge stofgehalte bepaald.

De destructie werd uitgevoerd in een CEM MDS 2000 magnetron. Het effectief vermogen van de magnetron was  $605 \pm 22$  W (2s) bij 100% vermogen. De destructie werd op een van onderstaande manieren uitgevoerd (zie 2.3.1 t/m 2.3.3). Na afloop van de destructie werd water toegevoegd tot een eindvolume van 50 ml. Het destruaat werd gecentrifugeerd (5 min 2500 rpm; Sorvall T6000D) en het supernatant werd overgebracht in 50 ml polypropyleen buizen (Greiner) en daarin bewaard.

### 2.3.1 Invloed van de zuurconcentratie

De invloed van de zuurconcentratie op de extractie-efficiëntie werd onderzocht door de ingewogen hoeveelheid materiaal (0.5 g) en het eindvolume (10.0 ml) constant te houden, maar de verhouding  $\text{HNO}_3$  en water te variëren:

- 0.5 ml 65% (w/w) salpeterzuur + 9.0 ml water (eindconc. 5% (v/v)  $\text{HNO}_3$ );
- 1.0 ml 65% (w/w) salpeterzuur + 8.5 ml water (eindconc. 10% (v/v)  $\text{HNO}_3$ );
- 9.5 ml 65% (w/w) salpeterzuur + 0.0 ml water (eindconc. 100% (v/v)  $\text{HNO}_3$ ).

De destructie werd uitgevoerd in dezelfde carrousel met een 60 min programma: 10 min 300 W, 8 min 480 W; 52 min 360 W. In het monitorvat werd 0.5 g NIST 1577b ingewogen en aangevuld met geconcentreerd salpeterzuur (situatie c), waarbij het programma op druk gestuurd werd.

Omdat de analyseresultaten afhankelijk kunnen zijn van de zuurconcentratie werd bij de analyse een blanco-zuur oplossing gemeten (1%, 2% en 20% (v/v)  $\text{HNO}_3$ ) en werd een terugvinding vastgesteld van een mengstandaard (10  $\mu\text{g/l}$  Co, Cd, Tl, 50  $\mu\text{g/l}$  Ni, Mo, 100  $\mu\text{g/l}$  V, Cr, Se, Rb, Pb, 200  $\mu\text{g/l}$  As, 250  $\mu\text{g/l}$  Sb, 500  $\mu\text{g/l}$  B, Sr, Ba, 1 mg/l Cu, Zn, 2.5 mg/l Na, Mg, Al, Si, Ti, Mn, 3 mg/l P, 5 mg/l K, Ca, Fe in 1%, 2% en 20% (v/v)  $\text{HNO}_3$ ).

Elementen waarvoor de concentratie in het blanco-zuur hoger was dan de aantoonbaarheidsgrens ( $\text{AG}_{\text{max}}$ ; bijlage 7) en/of waarvoor de terugvinding lager dan 90% of hoger dan 110% was, werden gecorrigeerd. De concentraties in de destruatens werden gecorrigeerd met de formule:  $(\text{conc}_{\text{destruaat}} - \text{blanco})/\text{terugvinding}$ .

### 2.3.2 Invloed van de destructietijd

De invloed van de destructietijd op de extractie-efficiëntie werd onderzocht door de ingewogen hoeveelheid materiaal (0.5 g), het eindvolume (10.0 ml) en de zuurconcentratie (10% (v/v)  $\text{HNO}_3$ ) constant te houden, maar de duur van de destructie te variëren. Hoewel iedere destructie in een andere carrousel werd uitgevoerd, werden de destructiecondities constant gehouden door een niet op druk gestuurd programma te gebruiken:

- 15 min: 10 min 300W; 8 min 480 W; 7 min 360 W; max 130 psi
- 30 min: 10 min 300 W; 8 min 480 W; 22 min 360 W; max 130 psi
- 60 min: 10 min 300 W; 8 min 480 W; 52 min 360 W; max 130 psi
- 120 min: 10 min 300 W; 8 min 480 W; 112 min 360 W; max 130 psi
- 180 min: 10 min 300 W; 8 min 480 W; 172 min 360 W; max 130 psi.

### 2.3.3 Invloed van het zuurtype

De invloed van het zuurtype op de extractie-efficiëntie werd onderzocht door de ingewogen hoeveelheid materiaal (0.5 g) en het eindvolume (10.0 ml) constant te houden, maar het zuurtype te variëren:

- Verdund salpeterzuur: 1.0 ml 65% (w/w)  $\text{HNO}_3$ , 8.5 ml water.
- Verdund koningswater: 1.0 ml 65% (w/w)  $\text{HNO}_3$ , 3.0 ml 37% (w/w)  $\text{HCl}$ , 5.5 ml water.

De destructie werd uitgevoerd in twee carrousel met een 60 min programma: 10 min 300 W, 8 min 480 W; 52 min 360 W. Het programma werd niet op druk gestuurd. Voor verdund

salpeterzuur werd een druk van 130 psi ingesteld, voor verdund koningswater werd een druk van 175 psi ingesteld.

## 2.4 Analyse met ICP-MS

### 2.4.1 ICP-MS-instellingen

De analyse van de monsters werd uitgevoerd met ICP-MS (Perkin Elmer, Elan 6000), uitgerust met een “Gem Tip cross flow” verstuiver en een Rytton verstuiverkamer. De instellingen voor de ICP-MS-apparatuur zijn weergegeven in tabel 2. Voorafgaand aan iedere meting werd het indiumsignaal (groter dan 100000 counts/s), het oxideniveau ( $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 0.05$ ) en het tweewaardige ionenniveau ( $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+ < 0.03$ ) gecontroleerd met een 10 µg/l In, Ba, Ce oplossing. Zonodig werd het vermogen, het verstuivergasdebiet en het voltage van puls-count en analoge detector aangepast. Voorafgaand aan iedere meting werd een autolenskalibratie uitgevoerd met een 10 µg/l Mg, Co, In oplossing bij  $m/z = 24, 59, 115$ .

Tabel 2 Instellingen voor de ICP-MS-apparatuur

<i>Instelling</i>	<i>Waarde</i>	<i>Instelling</i>	<i>Waarde</i>
Vermogen (W):	950 – 1100	Sample wash	160 s (pompstand –40)
Verstuivergasdebiet (l/min)	0.78 – 0.90	Sample flush	80 s (pompstand –20)
Voltage analoge detector (V):	-1950 – -2187	Sample time	#
Voltage puls-count detector (V):	900 – 1500	Sweeps:	12- 20*
“Discriminator threshold”:	70	Replicates:	3
“AC Rod Offset”:	-6.0	Dwelltime/amu	20 ms
Detector	dual mode	Scan mode:	peak hopping
Detector dode tijd (ns)	35		

\* sweeps zodanig gekozen dat de “sample time” ca. 60 s bedraagt;

# “sample time” is afhankelijk van het aantal gemeten isotopen, maar bedraagt ca. 60 s.

### 2.4.2 Spectrale storingen

Spectrale storingen werden vastgesteld voor ieder analyt-isotoop door (meng)matrix-oplossingen te verstuiven die hetzij overeen kwamen met de maximaal voorkomende concentraties in destrukaten van biotisch materiaal (zie bijlage 2) hetzij met de concentraties in de kalibratiestandaarden (zie 3.5). Storingen van Ru, Te, Dy, Er, Os, U werden niet getest. De geteste concentraties waren:

- 10 µg/l Eu, Ge, Li, Pd, Sc, Tb, Tl, Yb;
- 20 µg/l Ho, In, Lu, Rh, Th, Tm;
- 50 µg/l Ce, Gd, Hg, Sm, Sn;
- 100 µg/l Be, Bi, Co, Nb, Pr, Re, Ti, V;
- 200 µg/l La, Mo, Nd, Ni, Se, Zr;
- 300 µg/l Cd; 400 µg/l Cr, As; 500 µg/l Cs, Sb;
- 1 mg/l B, Rb; 2 mg/l Pb; 3 mg/l Ba, Cu; 4 mg/l Sr;
- 6 mg/l Zn; 10 mg/l Al, Mn; 20 mg/l Br; 25 mg/l Fe; 30 mg/l Si;
- 100 mg/l Na; 150 mg/l Mg, P, S; 200 mg/l Cl; 400 mg/l K; 500 mg/l Ca; 5 g/l C.

De kalibratie werd uitgevoerd bij twee concentratienivo's, waarbij de elementen verdeeld werden over tien standaarden (zonder interne standaard), rekening houdend met onderlinge spectrale storingen en verontreinigingen:

- Nivo 1 = 0 µg/l analyt; 2% (v/v)  $\text{HNO}_3$ ;
- Nivo 2 = 10 µg/l Eu, Li; Sc, Sm, Tb, Tl, Yb; 20 µg/l Bi, Co, Cd, Ho, In, Lu, Rh, Tm; 50 µg/l Ce, Gd, Sn, 100 µg/l Be, Ni, Nb, Mo, Pr, Re, Ti, V; 200 µg/l Cr, La, Nd, Pb, Rb, Se,



Zr; 400 µg/l As, 500 µg/l Cs, Sb; 1 mg/l B, Ba, Sr, 2 mg/l Cu, Zn, 5 mg/l Al, Br, K, Mg, Mn, Na, Si, 6 mg/l Ca, P, 10 mg/l Fe; 100 mg/l C, Cl; 150 mg/l S in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>.

### 2.4.3 Matrixeffecten

Matrixeffecten werden vastgesteld in enkelvoudige oplossingen van 100 mg/l Na; 150 mg/l Mg, P, S; 200 mg/l Cl; 400 mg/l K; 500 mg/l Ca; 1 g/l C en destrukaten van biotisch materiaal. De kalibratie werd uitgevoerd met twee standaarden:

- SA = 0 µg/l analyt in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;
- SB = 10 µg/l Tl; 20 µg/l Co, Cd, Bi, 50 µg/l Sn, 100 µg/l Ni, Mo, V; 200 µg/l Cr, Se, Rb, Pb, 400 µg/l As, 500 µg/l B, Sb, 1 mg/l Sr, Ba, 2 mg/l Cu, Zn, 5 mg/l Na, Mg, Al, S, Si, Ti, Mn, Br, 6 mg/l P, 7.448 mg/l K, 10 mg/l Ca, Fe in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>.

De matrixeffecten werden berekend voor verschillende interne standaarden: 20 µg/l Rh, In, Tm, 100 µg/l Be, Pr, Re; 500 µg/l Cs. De matrixeffecten voor As en Se werden in een vervolgetperiment nog berekend met 20 µg/l Bi, 50 µg/l Sb, 200 µg/l Te. Interne standaarden werden on-line in de verhouding 1:1 toegevoegd aan standaarden en monsters.

De matrixeffecten werden berekend met de formule:  $(aA - a0) / \text{conc}_{\text{geaddeerd}}$ , waarbij:

- $a0 = 4.8 \text{ ml monster} + 0.2 \text{ ml SA} = 2\% \text{ (v/v) HNO}_3$ ;
- $aA = 4.8 \text{ ml monster} + 0.2 \text{ ml additiestandaard} = 10 * \text{SB}$  (zie 2.4.2).

Matrixeffecten kleiner dan 90% of groter dan 110% werden als significant aangemerkt.

### 2.4.4 Dual-detector-kalibratie

De dual-detector-kalibratie werd op twee manieren uitgevoerd (zie 3.3):

- Bij m/z = 24, 27, 31, 35, 39, 43, 57, 115 en 208 met een 20 µg/l K, 50 µg/l In, Pb, 100 µg/l Al, 200 µg/l Mg, 2 mg/l P, 4 mg/l Fe, 50 mg/l Ca, 0.01% (v/v) HCl in 0.7% (v/v) HNO<sub>3</sub> oplossing.
- Bij m/z = 24, 27, 31, 35, 39, 55, 57, 63, 64, 85, 88, 115, 208 met een 20 µg/l K, 25 µg/l Sr, 50 µg/l Mn, Rb, In, Pb, 100 µg/l Al, 150 µg/l Cu, 200 µg/l Mg, 300 µg/l Zn, 2 mg/l P, 4 mg/l Fe, 0.01% (v/v) HCl in 0.7% (v/v) HNO<sub>3</sub>.

## 2.5 Validatie van de destructie en analyse

De validatie werd uitgevoerd volgens de voorgestelde analysemethode (zie 3.5).

Ten behoeve van de validatie werden de monsters uit 2.2 en een blanco-destructie (=destructiezuur zonder monster) in zevenvoud gedeutruerd (in verschillende carrousel). ARC/CL, NIST 1568a, IAEA350 en BCR184 werden gebruikt als opvulmateriaal bij de carrousel, deze werden in enkelvoud of in duplo gedeutruerd. Alle analyses (behalve die voor de selectiviteit en de memory) werden uitgevoerd onder reproduceerbaarheidscondities (op zeven verschillende dagen). Analyseresultaten werden getest op uitbijters volgens Grubbs [8, 9]; uitbijters werden verwijderd.

Memory tijdens de analyse werd vastgesteld door een blanco-standaard achter ieder monster te plaatsen (op drie verschillende dagen) en memory in de destructievaten werd vastgesteld door de positie van de blanco-destructies te wisselen (op zeven verschillende dagen). De maximaal gevonden waarde werd als memory genomen.

Selectiviteit werd vastgesteld door matrixoplossingen drie maal te meten (in verschillende kalibratiereeksen op dezelfde dag). De absoluut maximale waarde werd als selectiviteit genomen bij analytconcentratie = 0. De volgende mengmatrixoplossingen werden getest:

- T01 = 50 µg/l Sm in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;
- T02 = 400 µg/l Cr; 150 mg/l P in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;
- T03 = 150 mg/l S in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;

- T04 = 200 mg/l Ca; in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;
- T05 = 200 µg/l Mo, Ni, Nd, 1 mg/l Ba; 6.1 mg/l Br; in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;
- T06 = 200 µg/l Zr, 150 mg/l Mg, 206 mg/l Cl; (geen extra HNO<sub>3</sub> toegevoegd)
- T07 = 50 µg/l Gd, 10 mg/l Fe; in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;
- T08 = 200 µg/l V; 4 mg/l Sr; 400 mg/l K; in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;
- T09 = 3 mg/l Zn; 10 mg/l Mn; 100 mg/l Na; in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;
- T10 = 100 µg/l Ti; 1 mg/l B (geen extra HNO<sub>3</sub> toegevoegd, bevat HCl).

De aantoonbaarheidsgrens ( $AG_{\min}$ ) werd vastgesteld uit de 3s waarde van de blanco-destructie ( $H_{bd}$ ;  $n=7$ ). Daarna werd voor ieder monster, waarvoor de concentratie kleiner was dan  $5AG_{\min}$ , de aantoonbaarheidsgrens ( $AG_{\text{gemeten}}$ ;  $n=7$ ) berekend uit de 3s waarde. Het monster met de hoogste 3s waarde werd gebruikt als  $AG_{\text{monster}}$ . De aantoonbaarheidsgrens waarbij rekening wordt gehouden met ruis, selectiviteit en memory ( $AG_{\max}$ ), werd berekend met de formule:  $AG_{\max} = 1.5 * \max(AG_{\text{monster}}, \text{memory}_{\text{analyse}}, \text{memory}_{\text{destructievaten}}, \text{selectiviteit})$ . Deze aantoonbaarheidsgrens werd vervolgens naar boven afgerond.

De reproduceerbaarheid werd vastgesteld voor alle destruatens van biotisch materiaal door de relatieve standaarddeviatie te berekenen ( $RSD_R$ ;  $n=7$ ).

De relatieve modelfout ( $\{\text{conc}_{\text{gemeten}} - \text{conc}_{\text{verwacht}}\} / \text{conc}_{\text{verwacht}}$ ) werd vastgesteld met een mengstandaard (in 3 g/l C, 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>). De verwachte eindconcentratie van de mengstandaard is: 5 µg/l Tl; 50 µg/l Co, 100 µg/l V, Ni, Se, Mo; 150 µg/l Cd; 200 µg/l Cr, As; 250 µg/l Pb; 500 µg/l B, Rb, Ba; 1.5 mg/l Cu, Zn; 2 mg/l Sr, 2.5 mg/l Al, Mn, Fe.

De relatieve juistheid ( $\{\text{conc}_{\text{gemeten}} - \text{conc}_{\text{verwacht}}\} / \text{conc}_{\text{verwacht}}$ ) van de analyse werd vastgesteld met NIST SRM 1643d (water) en de relatieve juistheid van de destructie werd vastgesteld met de destruatens van de referentiematerialen.

De terugvinding ( $\{aA - a0\} / \text{conc}_{\text{additie}}$ ) van een spike werd vastgesteld door een additie uit te voeren op ieder destruaat. Hierbij is  $a0$  een mengsel van 2.4 ml monster en 0.1 ml S3 (2% (v/v) HNO<sub>3</sub>) en  $aA$  een mengsel van 2.4 ml monster en 0.1 ml additiestandaard. De verwachte eindconcentratie van de additie is: 4 µg/l Tl; 40 µg/l Co, 80 µg/l V, Ni, Se, Mo; 120 µg/l Cd; 160 µg/l Cr, As; 200 µg/l Pb; 400 µg/l B, Rb, Ba; 1.2 mg/l Cu, Zn; 1.6 mg/l Sr, 2 mg/l Al, Mn, Fe.

## 3. Ontwikkeling van de methode

### 3.1 Spectrale storingen en isotoopkeuze

Spectrale storingen hebben invloed op het intercept van de kalibratielijns en kunnen optreden bij elementconcentraties die hoger zijn dan 1 µg/l. Bijlage 3 geeft een overzicht van de mogelijke isotopen per element, de ruis (3s van blanco) en de schijnbare analytconcentratie in een matrixoplossing. Op basis van de hoogste abundantie, de laagste ruis en de laagste spectrale storing werd een isotoopkeuze gemaakt (zie bijlage 3). S heeft op alle isotopen een onacceptabele hoge ondergrond (3s = 5 mg/l bij <sup>34</sup>S). S werd daarom niet meer meegenomen bij de analyse.

Een verontreiniging in een mengmatrixoplossing kan ten onrechte worden aangezien voor een spectrale storing. In vrijwel alle mengmatrixoplossingen werden verontreinigingen aangetroffen voor Na, Mg, Al, K, Cu, Zn, Ba en Pb. Het vaststellen van spectrale storingen beneden 50 µg/l Na, 2 µg/l Mg, 2 µg/l Al, 30 µg/l K, 0.3 µg/l Cu, 0.6 µg/l Zn, 1 µg/l Ba en 0.3 µg/l Pb is vanwege deze verontreinigingen onmogelijk geworden. Hoge concentraties Na, Mg, Ca, K, S en P kunnen beter worden aangemaakt met suprapur vaste stoffen in plaats van met de ICP-standaarden (bijlage 4). Maar ook bij de suprapur vaste stoffen moet rekening worden gehouden met een forse Sr-verontreiniging in de Ca-oplossing en een forse Rb-verontreiniging in de K-oplossing (bijlage 4). Verder is de C-oplossing verontreinigd met diverse elementen (bijlage 4) en is de Si-standaard verontreinigd met Al (bijlage 4).

De selectiviteit bij analytconcentratie 0 werd verbeterd door spectrale storingen te corrigeren. De voor correctie gebruikte isotopen zijn weergegeven in bijlage 3. Spectrale storingen van Na (op <sup>63</sup>Cu) en K (op <sup>55</sup>Mn) werden niet gecorrigeerd, omdat Na en K vaak in zodanig hoge concentraties voorkomen dat de analoge detector gesatureerd is. Bij de maximaal voorkomende Na en K concentraties (respectievelijk 100 mg/l en 400 mg/l) was de spectrale storing voor Cu en Mn acceptabel (respectievelijk 1.0 µg/l en 0.6 µg/l). Een hoge concentratie Br (20 mg/l) gaf een hoge aantoonbaarheidsgrens voor <sup>82</sup>Se (2.3-4.2 µg/l). Om de correctie te verbeteren werd een grens gesteld aan de maximale Br-concentratie, namelijk 6 mg/l.

### 3.2 Matrixeffecten en keuze interne standaard

Matrixeffecten hebben invloed op de helling van de kalibratielijns en kunnen optreden bij elementconcentraties die hoger zijn dan 50 mg/l. Matrixeffecten kunnen gereduceerd worden door aan monsters en kalibratiestandaarden (on-line) een interne standaard toe te voegen en de signalen te relateren aan het signaal van de interne standaard. Omdat Be, Rh, In, Cs, Pr, Tm en Re geen of weinig spectrale storingen veroorzaken en in zeer lage concentraties voorkomen in destrukaten van biotisch materiaal (zie bijlage 2), zijn deze elementen mogelijk geschikt als interne standaard.

De effectiviteit van de interne standaardcorrectie werd getest door een additie uit te voeren op enkelvoudig oplossingen van Ca (500 mg/l), K (400 mg/l), P (150 mg/l), Mg (150 mg/l), S (150 mg/l), Na (100 mg/l), C (1 g/l) en destrukaten van biotisch materiaal. Interne standaarden waarbij de terugvinding van de geaddeerde standaard tussen 90%-110% lag, werden als geschikt aangemerkt. De uiteindelijke keus werd gemaakt voor Be (m/z=9-26), Rh (m/z=27-88) en In (m/z =98-209).

De terugvinding voor Sn en Bi (met In als interne standaard) was per testoplossing en per dag zeer variabel: Sn (32%-190%), Bi (30%-180%). Waarschijnlijk zijn deze elementen niet

stabiel in een 2% (v/v) HNO<sub>3</sub> oplossing. Sn en Bi werden daarom niet meer meegenomen bij de analyse.

Bij de 500 mg/l Ca oplossing ontstonden bij latere analyses toch problemen met de terugvinding (<90%). Om matrixeffecten ten gevolge van Ca te voorkomen werd een grens gesteld aan de maximum Ca-concentratie, namelijk 200 mg/l.

Bij de destruaten van biotisch materiaal was de terugvinding van As en Se met alle geteste interne standaarden te hoog (zie RG 51168 in bijlage 5), waarschijnlijk vanwege de hoge koolstofconcentratie in deze destruaten. Matrixmatching van de As- en Se-standaarden met 3 g/l C was voor plantaardig materiaal, voeding en diervoer voldoende om de terugvinding te reduceren tot 90-110% (zie RG 51168 in bijlage 5). Voor het dierlijk materiaal was matrixmatching echter niet voldoende. Daarom werden voor As en Se nog Bi, Sb en Te getest als interne standaard. Met Te bleek het mogelijk om de terugvinding binnen 90-110% te houden (zie BCR 184 in bijlage 5).

### 3.3 Detectorkalibratie

Bij de analyse van Cu en Zn werd voor vrijwel alle destruaten een te hoge afwijking gevonden indien een meting in dual mode werd uitgevoerd (zie tabel 3). Als de resultaten gereproceest werden in analoog mode, waren de resultaten aanzienlijk verbeterd (zie tabel 3). De reden voor de hoge afwijkingen in dual mode moet gezocht worden bij de dual-detectorkalibratie.

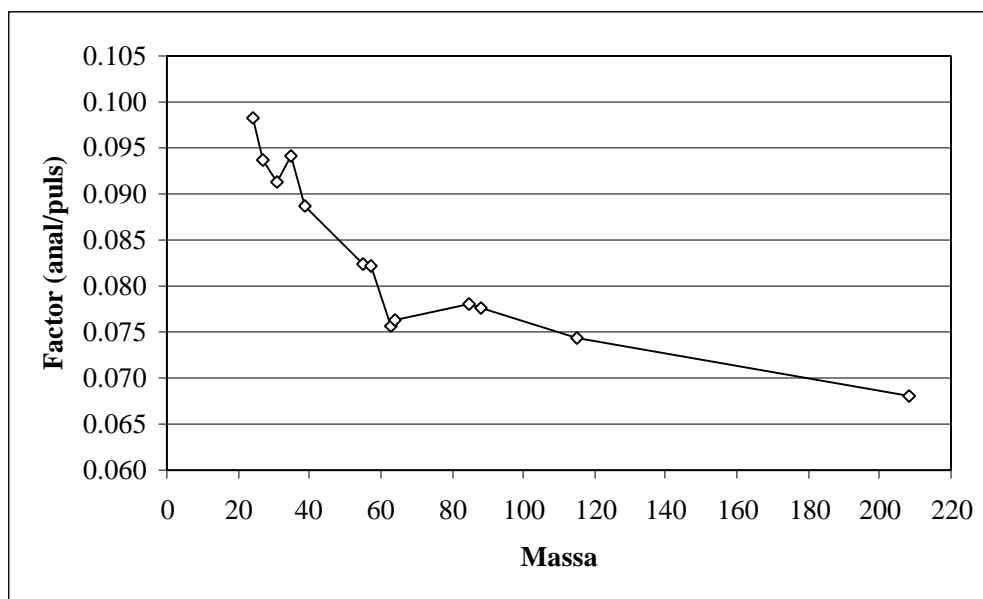
Tabel 3 Relatieve juistheid voor Cu en Zn in dual en analoog mode met een dual-detectorkalibratie zonder Cu en Zn

Ref.mat.	Type	n	Verwachte conc (µg/gds)		Afwijking in dual mode				Afwijking in analoog mode			
			Cu	Zn	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu	<sup>64</sup> Zn	<sup>66</sup> Zn	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu	<sup>64</sup> Zn	<sup>66</sup> Zn
BCR281	Plant	n=10	9.65	31.50	9.1%	<b>14.6%</b>	<b>12.5%</b>	<b>17.4%</b>	3.7%	5.1%	2.4%	3.2%
N1515	plant	n=9	5.64	12.50	4.3%	9.4%	<b>10.2%</b>	<b>16.6%</b>	-0.2%	2.7%	2.1%	4.1%
N1573a	plant	n=9	4.70	30.90	<b>10.1%</b>	<b>19.3%</b>	<b>18.9%</b>	<b>20.0%</b>	2.8%	3.9%	4.4%	5.0%
N1575	plant	n=11	3.00		7.7%	<b>14.4%</b>			0.0%	0.1%		
BCR422	vis	n=8	1.05	19.60	<10AG	<10AG	<b>13.3%</b>	<b>20.3%</b>	<10AG	<10AG	<b>11.1%</b>	<b>12.7%</b>
IAEA350	vis	n=2	2.83	17.40	<10AG	<10AG	<b>11.3%</b>	<b>19.7%</b>	<10AG	<10AG	5.4%	7.8%
BCR184	vlees	n=2	2.36	166.00	<10AG	<10AG	<b>14.7%</b>	<b>27.5%</b>	<10AG	<10AG	<b>16.6%</b>	<b>17.6%</b>
BCR185	vlees	n=11	189.00	142.00	<b>11.2%</b>	9.6%	<b>16.9%</b>	<b>22.7%</b>	5.1%	5.3%	<b>10.1%</b>	<b>10.7%</b>
N1577b	vlees	n=10	160.00	127.00	<b>14.8%</b>	<b>14.3%</b>	<b>17.4%</b>	<b>23.0%</b>	9.8%	9.1%	<b>9.8%</b>	<b>10.7%</b>
ARC/CL	voeding	n=2	3.18	28.90	<b>11.4%</b>	<b>19.4%</b>	<b>20.6%</b>	<b>21.8%</b>	8.2%	4.4%	8.1%	9.4%
N1568a	voeding	n=2	2.40	19.40	<10AG	<10AG	<b>20.1%</b>	<b>28.1%</b>	<10AG	<10AG	<b>11.0%</b>	<b>12.0%</b>

Vetgedrukt: afwijking hoger dan gewenst (>10%)

Bij analyses waarbij zowel hoge signalen (groter dan  $2 \cdot 10^6$  counts/s) als lage signalen moeten worden gemeten, wordt de analyse uitgevoerd in "dual mode". Dit betekent dat hoge signalen gemeten worden met de analoge detector en lage signalen met de puls-count detector. Daarna worden de signalen van de analoge detector omgerekend naar de signalen zoals die met de puls-count detector gemeten zouden zijn. Voor deze omrekening wordt gebruik gemaakt van een dual-detector-kalibratie waarbij de factor analoog/puls wordt uitgezet tegen de isotoopmassa. Massa's die niet meegenomen werden bij de dual detector kalibratie, worden geïnterpoleerd uit de kalibratielijn. Voor de resultaten uit tabel 3 werd de omrekeningsfactor

voor Cu en Zn geïnterpoleerd uit een dual-detector-kalibratie die was opgesteld voor de massa's 24, 27, 31, 35, 39, 57, 115 en 208.



Figuur 1 Dual-detector-kalibratie bij  $m/z = 24, 27, 31, 35, 39, 55, 57, 63, 64, 85, 88, 115, 208$

Voor Cl, Cu en Zn bleek deze omrekeningsfactor van analoog naar puls echter af te wijken van de overige elementen (zie figuur 1). Als de analyses herhaald werden met een dual-detector-kalibratie waarbij ook Cu en Zn werden meegenomen, bleken de resultaten aanzienlijk verbeterd te zijn (zie tabel 4). De resultaten tussen dual mode en analoog mode waren nu nagenoeg gelijk. Het is dus belangrijk dat bij een dual-detector-kalibratie alle elementen worden meegenomen, waarvoor signalen boven  $2 \cdot 10^6$  counts/s verwacht worden.

Tabel 4 Relatieve juistheid voor Cu en Zn in dual en analoog mode met een dual-detector-kalibratie met Cu en Zn

Ref.mat.	Type	n	Verwachte conc (µg/gds)		Afwijking in dual mode				Afwijking in analoog mode			
			Cu	Zn	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu	<sup>64</sup> Zn	<sup>66</sup> Zn	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Cu	<sup>64</sup> Zn	<sup>66</sup> Zn
BCR281	plant	n=7	9.65	31.50	-1.3%	3.5%	2.6%	3.7%	4.5%	3.8%	1.1%	1.2%
N1515	plant	n=7	5.64	12.50	-3.4%	-2.2%	-1.1%	-0.6%	0.2%	-0.7%	1.4%	1.1%
N1573a	plant	n=7	4.70	30.90	7.6%	8.3%	5.7%	4.3%	4.1%	-0.6%	4.2%	2.5%
N1575	plant	n=7	3.00		6.3%	7.3%			4.4%	2.3%		
BCR422	vis	n=7	1.05	19.60	<10AG	<10AG	4.1%	6.1%	<10AG	<10AG	8.9%	8.7%
IAEA350	vis	n=2	2.83	17.40	<10AG	<10AG	-4.2%	-2.8%	<10AG	<10AG	2.5%	1.8%
BCR184	vlees	n=2	2.36	166.00	<10AG	<10AG	<b>10.3%</b>	9.8%	<10AG	<10AG	9.8%	10.7%
BCR185	vlees	n=7	189.00	142.00	6.9%	6.6%	10.2%	3.7%	3.1%	2.2%	8.6%	8.1%
N1577b	vlees	n=7	160.00	127.00	<b>12.7%</b>	<b>12.4%</b>	5.5%	6.7%	9.3%	8.5%	9.5%	11.0%
ARC/CL	voeding	n=1	3.18	28.90	4.2%	1.0%	3.9%	3.2%	7.9%	2.1%	8.5%	6.5%
N1568a	voeding	n=2	2.40	19.40	<10AG	<10AG	<b>10.0%</b>	<b>11.1%</b>	<10AG	<10AG	<b>13.4%</b>	<b>13.3%</b>

Vetgedrukt: afwijking hoger dan gewenst (>10%)

De omrekening van analoog naar puls kan de afwijking voor <sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu en <sup>64</sup>Zn verklaren, aangezien de signalen van een 3 mg/l Cu en Zn standaard gemiddeld respectievelijk  $5.9 \cdot 10^6$ ;  $2.7 \cdot 10^6$  en  $2.6 \cdot 10^6$  counts/s bedragen. Echter de afwijking van <sup>66</sup>Zn kan niet verklaard worden uit de omrekening van analoog naar puls, aangezien alle metingen steeds met de puls-

count detector werd uitgevoerd (gemiddelde signaal  $1.5 \cdot 10^6$  counts/s bij 3 mg/l Zn). Waarschijnlijk is de puls-count detector in tabel 3 niet lineair in het gebied tussen  $0.6$ - $2.0 \cdot 10^6$  counts/s. Het aantal counts waarbij de detector omschakelt van puls-count naar analoog kan echter niet ingesteld worden, dit ligt vast op  $2 \cdot 10^6$  counts/s. De alineariteit van de puls-count detector kan omzeild worden door de analyse voor Cu en Zn altijd te reprocessen in analoog mode. Echter een analyse in analoog mode kan hogere aantoonbaarheidsgrenzen opleveren. Daarom werd voor elementen met hogere concentraties (Al, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb) een dubbele analyse uitgevoerd: de ene analyse in dual mode met een lage concentratie (maximaal  $0.5 \cdot 10^6$  counts/s), de andere analyse in analoog mode met een hoge concentratie (tenminste  $2 \cdot 10^6$  counts/s). Beide analyses kunnen tegelijk worden uitgevoerd door twee standaarden te definiëren en eerst in dual mode te meten en daarna in analoog mode te reprocessen.

### 3.4 Invloed van de destructiecondities

De invloed van de zuurconcentratie, de destructietijd en het zuurtype werd getest in vier referentiematerialen: plantaardig (NIST 1515, NIST 1573a), dierlijk (NIST 1577b) en voeding (ARC/CL). De resultaten zijn weergegeven in bijlage 6A t/m 6D.

De hoeveelheid organisch materiaal die na destructie nog aanwezig was, kon worden afgeleid uit de grootte van het pellet en de koolstofconcentratie. In vrijwel ieder destruaat was een pellet zichtbaar, hetgeen betekent dat de destructie van het organische materiaal onder alle omstandigheden niet volledig is. In ieder destruaat werden behoorlijk hoge concentraties koolstof aangetroffen ( $0.6$ - $3.2$  g/l C), hetgeen betekent dat een deel van het organisch materiaal wel in oplossing is gegaan, maar niet is afgebroken tot  $\text{CO}_2$ . Het pellet was kleiner en de koolstofconcentratie werd lager naarmate met een hogere zuurconcentratie (tot 100% (v/v) salpeterzuur) werd gedestruëerd, naarmate langer werd gedestruëerd (tot 180 min) en indien HCl werd toegevoegd (tot 30% (v/v) HCl) aan het destructiemengsel.

Destruaten van geconcentreerd salpeterzuur werden gecorrigeerd voor verontreinigingen:  $7.0$   $\mu\text{g/g}$  Si,  $20$   $\mu\text{g/g}$  P,  $6.2$   $\mu\text{g/g}$  Ca,  $0.41$   $\mu\text{g/g}$  Ni,  $1.4$   $\mu\text{g/g}$  Zn en afwijkende terugvindingen: B (116%), Na (118%), Mg (113%), Ca (112%), Ti (114%), Mo (115%), Zn (84%), As (86%), Se (75%).

Br heeft een zeer hoge memory. Bij de analyse was de memory  $175$   $\mu\text{g/l}$  na een  $20$  mg/l Br oplossing, maar bij de destructie was de memory  $450$   $\mu\text{g/l}$  Br na een destructie van NIST 1573a (concentratie tijdens de destructie ca.  $65$  mg/l). Br werd daarom niet verder meegenomen als analyt.

De invloed van een destructieconditie werd significant verondersteld als het verschil tussen de maximale en de minimale waarde van een reeks groter was dan 10% (t.o.v. de minimale waarde) of groter was dan  $2 \cdot \text{AG}_{\text{max}}$  en als de reeks opklimmend was bij verhoging van de zuurconcentratie, verlenging van de destructietijd of verhoging van de HCl concentratie.

Uit bijlage 6A t/m 6D blijkt dat een toenemende zuurconcentratie (5-100% (v/v) salpeterzuur) een significante toename van de extractie-efficiëntie geeft voor:

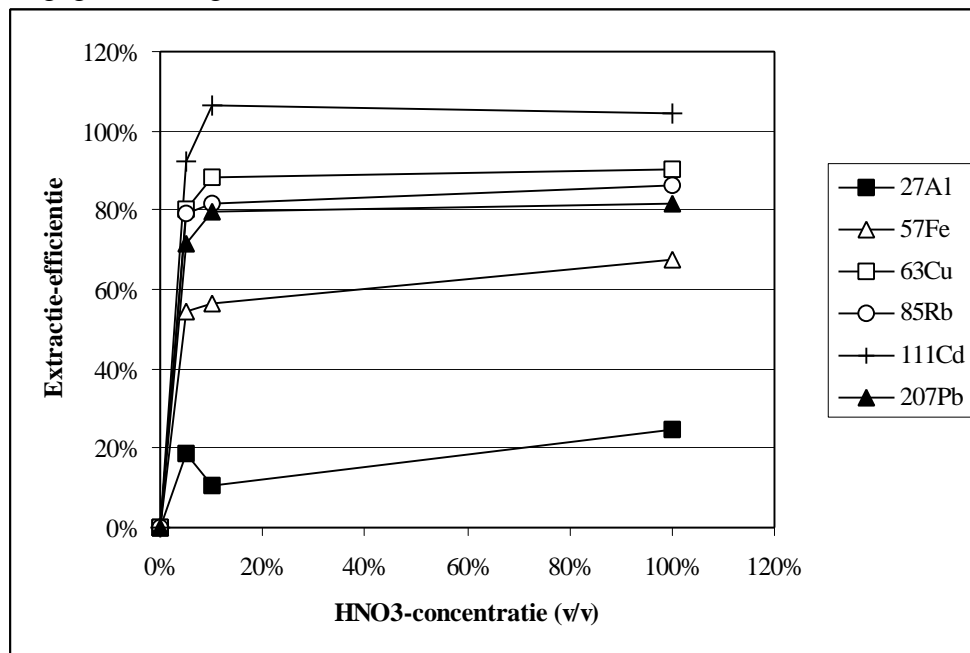
- Al, Si, Mn, Co, Ni, Sr, Ba, Tl in plantaardig materiaal (NIST 1515),
- P, Mn, Fe, Co, Ni, Rb, Mo in dierlijk materiaal (NIST 1577b)
- Mn, Ni, Rb, Sr, Mo in voeding (ARC/CL).

Het verschil tussen een destructie met 10% (v/v)  $\text{HNO}_3$  en 100% (v/v)  $\text{HNO}_3$  is significant ( $>2\text{AG}$  of  $>10\%$ ) voor:

- Al, Si, Co, Ni in plantaardig materiaal (NIST 1515),
- Ni, Rb, Mo in dierlijk materiaal (NIST 1577b),

- Ni, Rb, Sr, Mo in voeding (ARC/CL).

De resultaten voor Al, Fe, Cu, Rb, Cd en Pb voor NIST 1515 (appelblad) zijn grafisch weergegeven in figuur 2.



Figuur 2 Invloed van de HNO<sub>3</sub>-concentratie op de extractie-efficiëntie van Al, Fe, Cu, Rb, Cd en Pb in NIST 1515 (appelblad)

Bij de hoogst mogelijke salpeterzuurconcentratie (100% (v/v) HNO<sub>3</sub>) is de destructie van Al (24-25%) en Fe (67-77%) in plantaardig materiaal (NIST 1515 en NIST 1573) niet volledig. De concentratie Si was niet gecertificeerd, maar mogelijk is deze destructie evenmin volledig. De verhoging voor Ni en Mo is waarschijnlijk te wijten aan een analyseprobleem, aangezien de gevonden concentratie bij 100% (v/v) HNO<sub>3</sub> hoger is dan de gecertificeerde waarde. Bij de vervolggexperimenten (invloed destructietijd) werd de lage extractie-efficiëntie in 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> voor Rb en Sr niet bevestigd. Hoe is dit mogelijk?

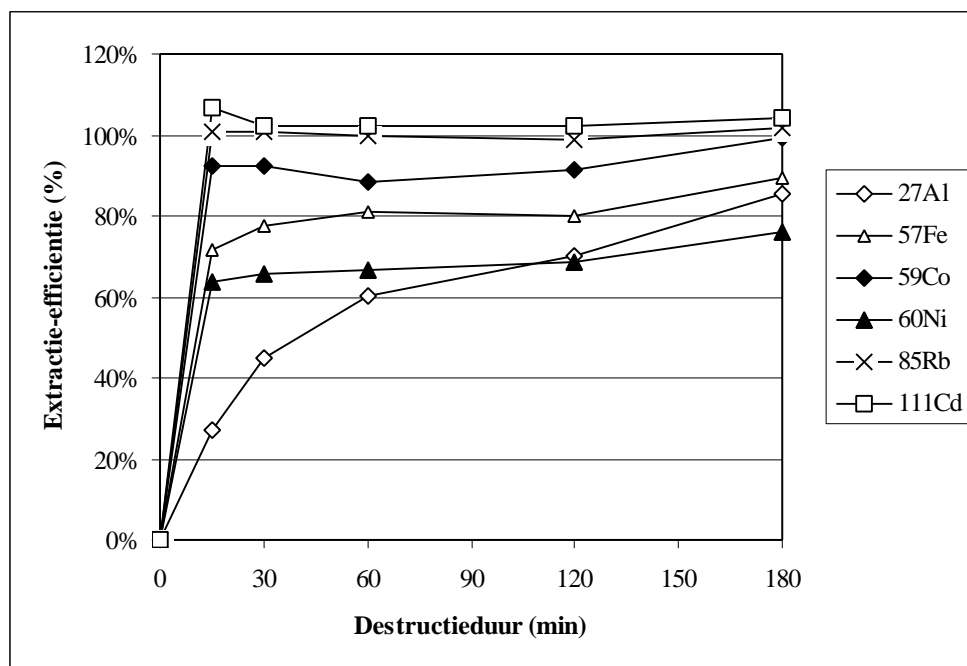
Bij het experiment naar de invloed van de zuurconcentratie werd NIST 1577b in het monitorvat geplaatst met 100% (v/v) HNO<sub>3</sub>. Het programma was al na 15 min drukgestuurd, hetgeen betekent dat het ingestelde vermogen gereduceerd wordt tot een onbekende waarde. Dus bij hogere zuurconcentraties ontstaat een hogere druk in het monitorvat, waardoor het vermogen afneemt en dus ook de temperatuur in het monitorvat afneemt. Waarschijnlijk zijn de lage extractie-efficiënties bij 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> voor Rb en Sr te wijten aan het lagere vermogen (=lagere temperatuur) tijdens de destructie. Dus hoewel verhoging van de zuurconcentratie mogelijk de extractie-efficiëntie verbetert, wordt het effect van de hogere zuurconcentratie teniet gedaan, doordat het vermogen gereduceerd moet worden om de daarbij ontstane druk te verminderen.

Uit deze resultaten blijkt dat voor de elementen Al, Si en Co de extractie-efficiëntie hoger is naarmate de zuurconcentratie hoger wordt (5%-100% (v/v) HNO<sub>3</sub>). Voor de overige elementen is een concentratie van 5% (v/v) HNO<sub>3</sub> te laag, maar bij een concentratie van 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> en hoger is geen verbetering meer te zien in extractie-efficiëntie.

In een eerder onderzoek waarbij de invloed van de koningswaterconcentratie op de extractie-efficiëntie van abiotische materialen werd onderzocht, werd geen invloed van de zuurconcentratie aangetoond [2].

Uit bijlage 6A t/m 6D blijkt dat de extractie-efficiëntie van Al, Si, Fe, Tl in plantaardig materiaal (NIST 1515, NIST 1573), Mo in dierlijk materiaal (NIST 1577b) en Si in voeding (ARC/CL) significant (>10% of >2AG) toeneemt naarmate de destructietijd langer wordt

(15 – 180 min). Voor NIST 1573a (tomatenblad) werd de invloed van de destructietijd grafisch weergegeven voor Al, Fe, Co, Ni, Rb, Cd (figuur 3). Bij de langst mogelijke destructietijd (180 min) is de destructie van Al (85-86%) en Fe (81-92%) in plantaardig materiaal (NIST 1515, NIST 1573a) niet volledig. De concentraties Si en Tl waren niet gecertificeerd, maar mogelijk zijn deze destructies evenmin volledig. De verhoging voor Mo is waarschijnlijk te wijten aan een analyseprobleem, aangezien de concentratie Mo in NIST 1577 hoger is dan de gecertificeerde waarde. Als de elementen Al, Si, Fe, Mo en Tl buiten beschouwing worden gelaten, blijkt dat een aantal elementen nog een lichte verbetering te zien geven tussen een destructietijd van 15 min en 30 min, maar daarna blijft de concentratie constant.



Figuur 3 Invloed van de destructieduur op de extractie-efficiëntie van Al, Fe, Co, Ni, Rb, Cd in NIST 1573a (tomatenblad)

In bijlage 6A t/m 6D wordt een vergelijking gemaakt tussen een destructie met verdund salpeterzuur (10% (v/v)  $\text{HNO}_3$ ) en een destructie met verdund koningswater (10% (v/v)  $\text{HNO}_3$ ; 30% (v/v)  $\text{HCl}$ ). De resultaten voor Ti, V, Cr, As en Se in verdund koningswater worden sterk beïnvloed door spectrale chloorstoringen, die bij de hoge  $\text{HCl}$  concentraties (6% (v/v) = 24.7 g/l  $\text{Cl}$ ) niet goed gecorrigeerd worden. Bij de overige elementen blijkt dat de extractie-efficiëntie van Al, Si, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr in plantaardig materiaal (NIST 1515, NIST 1573a), Zn, Mo, Cd in dierlijk materiaal (NIST 1577b) en Al, Si in voeding (ARC/CL) significant toeneemt indien met verdund koningswater wordt gedestruerd. De toename voor Cu, Zn, Rb, Sr, Mo en Cd is waarschijnlijk te wijten aan een analyseprobleem, aangezien de concentratie hoger wordt dan de gecertificeerde waarde. Dus alleen voor Al, Si, Mn, Fe wordt een verbetering gevonden van de extractie-efficiëntie indien met koningswater wordt gedestruerd. Een 60 min destructie met verdund koningswater is niet voldoende om een volledige destructie van Al (80-91%) en mogelijk ook Si in plantaardig materiaal te verkrijgen. Voor Fe wordt in alle materialen een volledige destructie bereikt in verdund koningswater.

In een eerder onderzoek waarbij het verschil tussen een destructie van abiotisch materiaal met (verdund) koningswater en (verdund) salpeterzuur werd onderzocht, werd een verschil gevonden voor Ca, Cr, Fe, Sb, Ti en V [2]. In de hier geteste biotische materialen werd alleen het verschil voor Fe bevestigd. De destructie in verdund salpeterzuur voor Ca was volledig in



plantaardig materiaal, dierlijk materiaal en voeding en de concentraties Ti, Cr, Sb en V lagen op of onder de aantoonbaarheidsgrens, zodat deze niet beoordeeld kunnen worden. Uit bovenstaande gegevens blijkt dat Al en Fe in plantaardig materiaal onvolledig gedestruerd worden met salpeterzuur onder alle geteste omstandigheden. Fe kan volledig gedestruerd worden met verdund koningswater, maar Al wordt ook met verdund koningswater niet goed gedestruerd. Omdat de analyse van Ti, V, Cr, As, Se met ICP-MS in verdund koningswater niet goed verloopt, wordt toch de voorkeur gegeven aan een destructie met salpeterzuur.

Een destructie met 100% (v/v) HNO<sub>3</sub> en een destructieduur van 180 min gaf een maximaal rendement voor Al, Si, Fe, Co, (Ni), Rb, Sr, (Mo) en Tl. Een lange destructieduur heeft als nadeel dat per dag slechts 1 carousel verwerkt kan worden en een destructie met geconcentreerd salpeterzuur heeft als nadelen dat:

- de invloed van de verontreinigingen die in het zuur aanwezig zijn, hoger is;
- de kosten van de analyse omhoog gaan, aangezien zowel voor de destructie als voor de analyse hogere concentraties suprapur zuur nodig zijn;
- bij het loskoppelen van de drukslangen en de drukventielen de analist wordt blootgesteld aan nitreuze dampen.

Omdat een lagere zuurconcentratie en een kortere destructieduur ook goede extractie-efficiënties geven, wordt de voorkeur gegeven aan een destructie in 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> met een destructieduur van 30 min. Onder deze condities worden de elementen Al en Fe en mogelijk ook Si en Tl onvolledig gedestruerd. Voor Si en Tl zijn echter geen gecertificeerde referentiematerialen beschikbaar.

Na, Mg, P, Ca, K komen vaak in zodanig hoge concentraties voor dat verdunningen van 5-50 maal noodzakelijk zijn om deze elementen te kunnen meten (zie bijlage 6A t/m 6D). Deze elementen kunnen derhalve beter met radiaal-ICP-AES gemeten worden. Deze elementen werden niet meegenomen bij de validatie.

Omdat voor Sb, Si en Ti voor vast materiaal geen referentiematerialen beschikbaar zijn en omdat verwacht wordt dat deze elementen niet volledig gedestruerd worden met verdund salpeterzuur, werden deze elementen niet meegenomen bij de validatie.

### 3.5 Voorgestelde methode voor destructie en analyse

Op basis van bovenstaande resultaten wordt de volgende methode voorgesteld:

#### **Destructie:**

- Destructie van 0.5 g (luchtdroog, gemalen) materiaal met 1.0 ml 65% (w/w) HNO<sub>3</sub> en 8.5 ml water (eindconcentratie 10% (v/v) HNO<sub>3</sub>).
- Destructieprogramma: 10 min 300 W; 8 min 480 W; 22 min 360 W; max 130 psi.
- Destruaten: aanvullen tot 50 ml met water (eindconcentratie 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>).
- Niet-gedestruerd materiaal verwijderen (5 minuten centrifugeren bij 2500 rpm).

#### **Analyse:**

- Instellingen ICP-MS-apparatuur (zie tabel 2).
- Dual-detector-kalibratie bij m/z = 24 (Mg), 27 (Al), 31 (P), 35 (Cl), 39 (K), 55 (Mn), 57 (Fe), 63 (Cu), 64 (Zn), 85 (Rb), 88 (Sr), 115 (In), 208 (Pb).

- Kalibratie: S1 = 3 g/l C en 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . S2 = 200 µg/l Se, 400 µg/l As, 1000 µg/l B in 3 g/l C en 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . S3 = 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . S4 = 10 µg/l Tl, 50 µg/l Rb, Mn, 150 µg/l Al, 100 µg/l Pb, 200 µg/l Mo, Ni,  
 . 400 µg/l Ba, 1200 µg/l Fe in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . S5 = 40 µg/l Sr, 100 µg/l Co, V, Cu, 300 µg/l Cd, 400 µg/l Cr, Zn  
 in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . S6 = 1000 µg/l Rb, 2000 µg/l Pb, 3000 µg/l Ba, 5000 µg/l Al, Mn  
 in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . S7 = 4000 µg/l Sr, 6000 µg/l Zn in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . S8 = 3000 µg/l Cu, 25000 µg/l Fe in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>.
- Interne standaard: 20 µg/l Rh, In, 100 µg/l Be, 200 µg/l Te in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>.  
 Voeg interne standaard on-line 1:1 toe aan standaarden en monsters.
- Stel correctiefactoren voor spectrale storingen vast met de volgende oplossingen;
  - MA01 = 50 µg/l Sm in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>  
 . <sup>147</sup>Sm correctiefactor voor <sup>75</sup>As en <sup>77</sup>Se
  - MA02 = 400 µg/l Cr, 150 mg/l P in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>  
 . <sup>53</sup>Cr correctiefactor voor <sup>54</sup>Fe;  
 . <sup>31</sup>P correctiefactor voor <sup>63</sup>Cu
  - MA03 = 150 mg/l S in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . <sup>34</sup>S correctiefactor voor <sup>65</sup>Cu, <sup>64</sup>Zn, <sup>66</sup>Zn;
  - MA04 = 200 mg/l Ca in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . <sup>43</sup>Ca correctiefactor voor <sup>57</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>65</sup>Cu, <sup>64</sup>Zn, <sup>66</sup>Zn, <sup>82</sup>Se;
  - MA05 = 200 µg/l Ni, Mo, Nd, 1000 µg/l Ba, 6000 µg/l Br in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . <sup>60</sup>Ni correctiefactor voor <sup>64</sup>Zn;  
 . <sup>100</sup>Mo correctiefactor voor <sup>111</sup>Cd;  
 . <sup>143</sup>Nd correctiefactor voor <sup>75</sup>As;  
 . <sup>135</sup>Ba correctiefactor voor <sup>65</sup>Cu;  
 . <sup>79</sup>Br correctiefactor voor <sup>82</sup>Se;
  - MA06 = 200 µg/l Zr, 200 mg/l Cl, 150 mg/l Mg  
 . <sup>90</sup>Zr correctiefactor voor <sup>111</sup>Cd;  
 . <sup>35</sup>Cl correctiefactor voor <sup>51</sup>V, <sup>53</sup>Cr, <sup>54</sup>Fe, <sup>55</sup>Mn, <sup>75</sup>As, <sup>77</sup>Se;  
 . <sup>25</sup>Mg correctiefactoren voor <sup>57</sup>Fe, <sup>65</sup>Cu, <sup>64</sup>Zn, <sup>66</sup>Zn, <sup>88</sup>Sr;
  - MA07 = 50 µg/l Gd, 10 mg/l Fe in 2% (v/v) HNO<sub>3</sub>;  
 . <sup>160</sup>Gd correctiefactor voor <sup>77</sup>Se;  
 . <sup>54</sup>Fe correctiefactor voor <sup>55</sup>Mn, <sup>59</sup>Co, <sup>75</sup>As, <sup>88</sup>Sr.
 Stel de correctiefactoren bij tot de schijnbare analytconcentratie kleiner is dan 0.5\*AG<sub>max</sub>.
- Voer de meting uit in dual mode, reprocres daarna in analoog mode.  
 Neem in eerste instantie de analyseresultaten die verkregen zijn in dual mode met kalibratie S1, S2, S3, S4, S5.  
 Neem de analyseresultaten die verkregen zijn in analoog mode met kalibratie S3, S6, S7, S8 als de analyseresultaten de bovengrens van S2, S4, S5 overschrijden.
- Verdun destrukaten waarbij de maximale matrixconcentratie van 200 mg/l Ca of 6 mg/l Br wordt overschreden.

## 4. Validatie van de destructie en analyse

### 4.1 Uitbijters

Bij de evaluatie van de resultaten werden uitbijters verwijderd. Een aantal uitbijters moeten worden toegeschreven aan analyseproblemen, omdat bij herhaling van de analyse de uitbijter niet meer aanwezig was. De uitbijters kunnen niet worden toegeschreven aan memory omdat het verschil groter was dan  $2AG_{\max}$  en de waarde meer dan 10% afweek van de gemiddelde waarde:

- BCR 185 (runderlever):  $^{59}\text{Co}$  (21.2%),  $^{100}\text{Mo}$  (39.2%);
- BCR 281 (raaigras); een uitbijter voor  $^{27}\text{Al}$  (83.2%),  $^{54}\text{Fe}$  (-12.6%),  $^{57}\text{Fe}$  (-10.7%),  $^{64}\text{Zn}$  (25.2%),  $^{66}\text{Zn}$  (24.6%);

Een aantal uitbijters moeten worden toegeschreven aan inhomogeniteit van het monster omdat bij herhaling van de analyse hetzelfde resultaat werd gevonden:

- BCR 185 (runderlever): een uitbijter voor  $^{60}\text{Ni}$  (76.3%);
- NIST 1575 (dennennaald); een uitbijter voor  $^{53}\text{Cr}$  (65.7%),  $^{54}\text{Fe}$  (46.3%),  $^{57}\text{Fe}$  (42.2%);
- RG (konijnenvoer); een uitbijter voor  $^{53}\text{Cr}$  (63.8%);
- SSP-TOX (synthetisch diervoer); een uitbijter voor  $^{54}\text{Fe}$  (61.6%),  $^{57}\text{Fe}$  (69.1%),  $^{59}\text{Co}$  (500%) en twee uitbijters voor  $^{63}\text{Cu}$  (tot 632%),  $^{65}\text{Cu}$  (tot 641%).

### 4.2 Validatie van de analyse

Het meetbereik van de analyse is aangegeven in bijlage 7. Het meetbereik voor Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba en Pb werd opgesplitst in een meetbereik voor dual mode en een meetbereik voor analoog mode. De aantoonbaarheidsgrens voor analoog mode is voor Rb en Pb iets hoger dan die voor dual mode.

De modelfout voor een mengstandaard bij concentraties boven  $20AG_{\max}$  was beter dan 5% voor alle elementen (zie bijlage 7). Dit is beter dan de vereiste 15% ( $2^* RSD_R$ ).

De reproduceerbaarheid van de analyse werd vastgesteld met een gecertificeerd referentiemateriaal van water (NIST 1643d). Uit bijlage 9 blijkt dat de relatieve standaarddeviatie van concentraties boven de aantoonbaarheidsgrens ( $AG_{\max}$ ) kleiner is dan 7.0%. Dit is beter dan de vereiste 7.5% bij  $50AG_{\max}$ .

De juistheid van de analyse werd getest met een gecertificeerd waterig referentiemateriaal (NIST 1643d). Uit bijlage 9 blijkt dat de afwijking van concentraties boven  $10AG_{\max}$  binnen de maximaal toegestane afwijking ( $2^* \sqrt{RSD_{\text{ref}}^2 + RSD_{\text{eis}}^2}$ ) ligt; de afwijking van concentraties boven  $10AG_{\max}$  was kleiner dan 6%. Voor Rb was geen gecertificeerde waarde bekend, de Fe-concentratie lag beneden de aantoonbaarheidsgrens en de concentraties B, Al, V, Cr, Cu, Zn, Se lagen beneden  $10AG_{\max}$ .

De terugvinding van een geaddeerde standaard werd getest op afzonderlijke destruat (n=1) en op een mengsel van BCR 402 destruat (plant; n=7) en een mengsel van NIST 1577 destruat (vlees; n=7). De terugvinding lag voor alle destruat tussen de vereiste 90-110% (zie bijlage 8A t/m 8F en bijlage 9).

### 4.3 Validatie van de destructie

De aantoonbaarheidsgrens ( $AG_{\max}$ ) van de analyse + destructie werd vastgesteld in verschillende monsters en referentiematerialen op basis van ruis, memory en selectiviteit (zie bijlage 7). Voor B, Mn, Cu, Zn, Mo en Ba werd de aantoonbaarheidsgrens voor een deel bepaald door memory tijdens de analyse of destructie. Bij memory blijft na analyse van een oplossing met hoge concentratie analyt, analyt achter in de aanvoerslangen of in de verstuiverkamer, zodat dit nog meetbaar is in een volgende oplossing. Bij de destructie kan de memory optreden indien analyt achterblijft in de destructievaten. Voor V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd werd de aantoonbaarheidsgrens voor een deel bepaald door variabiliteit in de correctie van de spectrale storingen (selectiviteit). De vereiste aantoonbaarheidsgrenzen voor Al (20  $\mu\text{g/gds}$ ), Ba (40  $\mu\text{g/gds}$ ), Cd (0.005  $\mu\text{g/gds}$ ), Co (2  $\mu\text{g/gds}$ ), Cr (15  $\mu\text{g/gds}$ ), Cu (0.9  $\mu\text{g/gds}$ ), Mo (1.5  $\mu\text{g/gds}$ ), Ni (3  $\mu\text{g/gds}$ ), V (1  $\mu\text{g/gds}$ ), Zn (20  $\mu\text{g/gds}$ ) werden ruim gehaald. De vereiste aantoonbaarheidsgrens voor As (0.01  $\mu\text{g/gds}$ ) en Pb (0.02  $\mu\text{g/gds}$ ) werd niet gehaald: As = 0.03  $\mu\text{g/gds}$ , Pb = 0.03  $\mu\text{g/gds}$  (dual mode). Voor de overige elementen werden geen eisen gesteld.

De reproduceerbaarheid van de analyse + destructie werd vastgesteld met gecertificeerde referentiematerialen van voeding (NIST SRM 1568a), planten (BCR 281, BCR 402, NIST 1515, NIST 1573a, NIST 1575), vlees (NIST 1577b, BCR 184, BCR185), vis (BCR 422, IAEA 350) en praktijkmonsters (RG 51168 en SSP-TOX). Uit bijlage 8A t/m 8F en bijlage 9 blijkt dat de relatieve standaarddeviatie van concentraties boven  $20AG_{\max}$  kleiner is dan de vereiste 7.7%, behalve voor:

- BCR 185:  $^{60}\text{Ni}$   $RSD_R=13.8\%$  (n=6) bij  $23AG_{\max}$ ;
- BCR 281:  $^{27}\text{Al}$   $RSD_R=11.1\%$  (n=6) bij  $21AG_{\max}$ ;  
   .  $^{111}\text{Cd}$   $RSD_R=16.1\%$  (n=7) bij  $64AG_{\max}$ ;
- BCR 402:  $^{27}\text{Al}$   $RSD_R=13.8\%$  (n=7) bij  $33AG_{\max}$ ;  
   .  $^{54}\text{Fe}$   $RSD_R=11.8\%$  (n=7) bij  $52AG_{\max}$ ;  
   .  $^{57}\text{Fe}$   $RSD_R=9.9\%$  (n=7) bij  $37AG_{\max}$ ;
- NIST 1515:  $^{27}\text{Al}$   $RSD_R=23.8\%$  (n=7) bij  $31AG_{\max}$ ;
- NIST 1573a:  $^{27}\text{Al}$   $RSD_R=10.6\%$  (n=7) bij  $23AG_{\max}$ ;
- NIST 1575:  $^{64}\text{Zn}$   $RSD_R=20.7\%$  (n=7) bij  $98AG_{\max}$ ;  
   .  $^{66}\text{Zn}$   $RSD_R=20.4\%$  (n=7) bij  $98AG_{\max}$ ;  
   .  $^{111}\text{Cd}$   $RSD_R=10.0\%$  (n=7) bij  $103AG_{\max}$ ;
- RG 51168:  $^{54}\text{Fe}$   $RSD_R=25.4\%$  (n=7) bij  $34AG_{\max}$ ;  
   .  $^{57}\text{Fe}$   $RSD_R=25.9\%$  (n=7) bij  $24AG_{\max}$ ;  
   .  $^{59}\text{Co}$   $RSD_R=13.9\%$  (n=7) bij  $35AG_{\max}$ ;  
   .  $^{63}\text{Cu}$   $RSD_R=7.8\%$  (n=7) bij  $68AG_{\max}$ ;  
   .  $^{65}\text{Cu}$   $RSD_R=8.2\%$  (n=7) bij  $68AG_{\max}$ ;  
   .  $^{207}\text{Pb}$   $RSD_R=21.1\%$  (n=7) bij  $23AG_{\max}$ ;
- SSP-TOX:  $^{55}\text{Mn}$   $RSD_R=18.7\%$  (n=7) bij  $159AG_{\max}$ ;  
   .  $^{64}\text{Zn}$   $RSD_R=18.4\%$  (n=7) bij  $25AG_{\max}$ ;  
   .  $^{66}\text{Zn}$   $RSD_R=18.3\%$  (n=7) bij  $25AG_{\max}$ .

Voor deze destruatens wordt aangenomen dat de elementen inhomogeen verdeeld zijn over het monster. Voor  $^{60}\text{Ni}$  in BCR 185 is inhomogeniteit zeer aannemelijk omdat ook al een uitbijter verwijderd werd vanwege inhomogeniteit. In plantenmaterialen is de destructie van Al vrijwel altijd onvolledig en is de destructie van Fe en Co soms onvolledig. Waarschijnlijk wordt de slechte reproduceerbaarheid van Al, Fe en Co veroorzaakt doordat de extractie-efficiëntie per destructie variabel is.

Voor  $^{111}\text{Cd}$  in BCR 281 is de slechte reproduceerbaarheid niet verklaarbaar, aangezien dit element wel gecertificeerd is en de destructie volledig is in verdund salpeterzuur.

Voor  $^{207}\text{Pb}$  in RG 51168 is de slechte reproduceerbaarheid zelfs onverwacht, aangezien in een eerder experiment werd aangetoond dat de relatieve standaarddeviatie van de destructie beter was dan 4.4% [5]

De juistheid van de analyse + destructie werd getest met gecertificeerde referentiematerialen van voeding (ARC/CL, NIST SRM 1568a), planten (BCR 281, BCR 402, NIST 1515, NIST 1573a, NIST 1575), vlees (NIST 1577b, BCR 184, BCR185) en vis (BCR 422, IAEA 350). Uit bijlage 8A t/m 8F blijkt dat de afwijking van concentraties van de meeste elementen binnen de maximaal toegestane afwijking ( $2 \cdot \sqrt{\text{RSD}_{\text{ref}}^2 + \text{RSD}_{\text{eis}}^2}$ ) liggen; er zijn een paar uitzonderingen:

- In BCR 184 was de afwijking voor  $^{111}\text{Cd}$  te groot. De oorzaak hiervoor is niet duidelijk.
- In BCR 402 (plant) en BCR 422 (vis) was de afwijking voor  $^{77}\text{Se}$  en  $^{82}\text{Se}$  te groot. De oorzaak hiervoor is niet duidelijk.
- In plantaardig materiaal werden een aantal elementen onvolledig gedgestrueerd: Al (NIST 1515, NIST 1573a en mogelijk NIST 1575), Fe (NIST 1515, NIST 1575), Cr (BCR 281, NIST 1575), Co (BCR 402), Ni (BCR281) en mogelijk ook As (BCR281) en Pb (NIST 1515).

De juistheid kon voor een aantal elementen niet getest worden omdat geen gecertificeerde waarde was gegeven of omdat de concentratie rond  $\text{AG}_{\text{max}}$  lag:

- In voeding: B, Al, V, Cr, Co, Sr, Ba, Tl, Pb;
- In plantaardig materiaal: V, Tl;
- In dierlijk materiaal (vlees, vis): B, Al, V, Ba, Tl.

## 5. Conclusies

Bij gelijkblijvende magnetroncondities is de extractie-efficiëntie van biotisch materiaal voor een aantal elementen afhankelijk van de zuurconcentratie, de destructietijd en de aanwezigheid van HCl in het destructiemengsel.

Voor de elementen Al, Si en Co is de extractie-efficiëntie hoger naarmate de zuurconcentratie hoger wordt (5%-100% (v/v) HNO<sub>3</sub>), maar voor de overige elementen is bij een concentratie van 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> en hoger geen verbetering meer te zien in extractie-efficiëntie. Voor de elementen Al, Si, Fe en Tl is de extractie-efficiëntie hoger naarmate de destructietijd langer wordt (15 min – 180 min), maar voor de overige elementen is na 30 min geen verbetering meer te zien in extractie-efficiëntie. Voor de elementen Al, Si, Mn en Fe is de extractie-efficiëntie hoger indien HCl wordt toegevoegd aan het destructiemengsel; voor de overige elementen is er geen verschil tussen verdund koningswater (10% (v/v) HNO<sub>3</sub>; 30% (v/v) HCl) en verdund salpeterzuur (10% (v/v) HNO<sub>3</sub>). Voor een aantal elementen waarvoor wel verschillen verwacht werden (Ti, V, Cr, Sb) tussen verdund koningswater en verdund salpeterzuur, kon de invloed niet onderzocht worden, omdat de concentraties in de destruat te laag waren.

De ontwikkelde destructiemethode bestaat uit een destructie met 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> gedurende 30 min in een gesloten magnetronstelsel. De ontwikkelde ICP-MS-analysemethode bestaat uit een tweepuntskalibratie, waarbij signalen tot  $0.5 \cdot 10^6$  counts/s met dual mode worden gemeten en signalen boven  $0.5 \cdot 10^6$  counts met analoog mode worden gemeten. Spectrale storingen worden gecorrigeerd door een fractie van het signaal van het storende element af te trekken van het analytsignaal. Matrixeffecten worden gecorrigeerd door matrixmatching met 3 g/l C (alleen voor B, As, Se) en door het analytsignaal te relateren aan een interne standaardsignaal (Be, Rh, In, Te).

Op grond van aantoonbaarheidsgrenzen, reproduceerbaarheid, modelfout, juistheid en terugvinding is de ontwikkelde methode geschikt voor de bepaling van As, B, Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, Zn in biotisch materiaal en voeding. De ontwikkelde methode is wel geschikt voor de bepaling van (Al), Fe, Cr, Co, Ni in dierlijk materiaal en voeding, maar niet voor de bepaling van Al, Fe, Cr, Co en Ni in plantaardig materiaal aangezien de destructie in plantaardig materiaal onvolledig is. De elementen Bi, Br, S en Sn konden met ICP-MS niet bepaald worden vanwege hetzij hoge memory (Br), hetzij hoge ondergrond (S), hetzij instabiliteit in verdund salpeterzuur (Bi, Sn). De elementen Sb, Si, Ti, Tl en V konden niet geïdentificeerd worden op juistheid in vaste materialen vanwege het ontbreken van gecertificeerde referentiematerialen. De elementen Ca, K, Mg, Na en P komen in hoge concentraties voor, zodat deze elementen beter onverdund met ICP-AES bepaald kunnen worden. Voor Se werd een niet verklaarbare systematische fout gevonden.

De vereiste aantoonbaarheidsgrenzen voor Al (20 µg/gds), Ba (40 µg/gds), Cd (0.005 µg/gds), Co (2 µg/gds), Cr (15 µg/gds), Cu (0.9 µg/gds), Mo (1.5 µg/gds), Ni (3 µg/gds), V (1 µg/gds), Zn (20 µg/gds) worden ruim gehaald. De vereiste aantoonbaarheidsgrens voor As (0.01 µg/gds) en Pb (0.02 µg/gds) wordt niet gehaald: As = 0.03 µg/gds, Pb = 0.03 µg/gds. De reproduceerbaarheid en de terugvinding van een spike voldoet aan de eisen, respectievelijk <7.5% en 90-110%.

## Literatuur

- 1 SOPnr. LAC/M370; Elementbepalingen in verdund koningswaterdestruaat met ICP-AES DualView (PE Optima 3000 DV). RIVM. Bilthoven. Januari 2000.
- 2 Van der Velde-Koerts T. Optimalisatie van de destructie van vaste stoffen met magnetron en koningswater. RIVM rapportnr. 502501063. Bilthoven december 1997.
- 3 Veterinaire Hoofdinspectie voor de volksgezondheid. Milieucontaminanten bij dierlijke productie in relatie tot de volksgezondheid. Uitg. Samson HD Tjeenk Willink, Alphen aan de Rijn. 1995.
- 4 CCRX. Metingen in het milieu in Nederland 1993. Bilthoven. Januari 1995.
- 5 Van der Velde-Koerts T, Bom CM. Prestatiekenmerken van de bepaling van As, Cd, Pb en Hg in voeding en biologisch materiaal met ICP-MS en AFS. RIVM rapportnr. 160000 002. Bilthoven maart 1999.
- 6 Accreditatie-programma bouwstoffenbesluit, onderdeel: grond; samenstelling. Raad voor Accreditatie. Utrecht. Documentnr. AP 04-SG; versie 4; juni 1998.
- 7 SOPnr. LAC/M080; Bepaling van de fractie droge stof in diverse materialen. RIVM. Bilthoven november 1996.
- 8 Grubbs FE, Beck G. Extension of sample sizes and percentage points for significance tests of outlying observations. *Technometrics* 1972;14(4):847-854.
- 9 Excel sjabloon voor Grubb's test. LAC-dossier Grubbs.xlt.

## **Bijlage 1            Verzendlijst**

- 1            Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 2            Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie
- 3            Dr. Ir. G. de Mik
- 4            Dr. P. van Zoonen
- 5            Ir. H.J. van de Wiel
- 6            Dr. R. Ritsema
- 7            Dr. J.L.M. de Boer
- 8            Dr. Ir. R.F.M.J. Cleven
- 9            Ing. P.M. Wolfs
- 10-11      Auteur
- 12           SBD/Voorlichting & Public Relations
- 13           Bureau Rapportenregistratie
- 14           Bibliotheek RIVM
- 15-28      Bureau Rapportenbeheer
- 29-38      Reserve exemplaren



## Bijlage 2 Maximale concentraties in destrukaten van biotisch materiaal (0.5 g / 50 ml)

Elem	Materiaal:	Conc (ug/gds)	Conc (ug/l)
Li	TotalQuant [1]	0.56	5.6
Be	TotalQuant [1]	0.08	0.8
B	NRCC GBW07604 (poplar leaves)	53	530
C	TotalQuant [1]	500000	5000000
Na	ARC/CL (total diet)	7870	78700
Mg	NIST SRM 1573a (tomato leaves)	12000	120000
Al	NRCC GBW07602 (branches/leaves)	2140	21400
Si	NIST SRM 1573a (tomato leaves)	963	9630
P	BCR185 (bovine liver)	11700	117000
S	BCR422 (cod muscle)	11500	115000
Cl	NIST 1573a (tomato leaves)	6600	66000
K	NIST1573a (tomato leaves)	27000	270000
Ca	NIST1573a (tomato leaves)	50500	505000
Sc	TotalQuant [1]	0.77	7.7
Ti	NIST 1573a (tomato leaves)	5.2	52
V	BCR CRM414 (plankton)	8.1	81
Cr	NRC DORM-2 (dogfish muscle)	34.7	347
Mn	NRCC GBW07605 (tea)	1240	12400
Fe	NRC DOLT-2 (dogfish liver)	1103	11030
Co	BCR CRM482 (korstmoss)	7.03	70.3
Ni	NRC DORM-2 (dogfish muscle)	19.4	194
Cu	BCR 185 (bovine liver)	189	1890
Zn	NRC TORT-2 (lobster)	180	1800
Ge	TotalQuant [1]	0.28	2.8
As	NRC TORT-2 (lobster)	21.6	216
Se	BCR CRM186 (pig kidney)	10.3	103
Br	NIST1573a (tomato leaves)	1300	13000
Rb	NRCC GBW07605 (tea)	74	740
Sr	NRCC GBW07602 (branches/leaves)	345	3450
Y	TotalQuant [1]	0.43	4.3
Zr	TotalQuant [1]	12.17	121.7
Nb	TotalQuant [1]	0.07	0.7
Mo	BCR 402 (white clover)	6.93	69.3
Ru	TotalQuant [1]	0.04	0.4
Rh	TotalQuant [1]	0	
Pd	TotalQuant [1]	0.94	9.4
Cd	NRC TORT-2 (lobster)	26.7	267
In	TotalQuant [1]	0	
Sn	TotalQuant [1]	2.64	26.4
Sb	BCR422 (cod muscle)*	0.039	0.39
Te	TotalQuant [1]	0.03	0.3
Cs	TotalQuant [1]	0.11	1.1
Ba	NIST SRM 1547 (peach leaves)	124	1240
La	NIST SRM 1515 (apple leaves)	20	200
Ce	NIST SRM 1515 (apple leaves)	30	300
Pr	TotalQuant [1]	0.1	1
Nd	NIST SRM 1515 (apple leaves)	17	170
Sm	NIST SRM 1515 (apple leaves)	3	30
Eu	NIST SRM 1515 (apple leaves)	1	10
Gd	NIST SRM 1515 (apple leaves)	3	30
Tb	NIST SRM 1515 (apple leaves)	0.4	4
Dy	TotalQuant [1]	0.04	0.4
Ho	TotalQuant [1]	0.01	0.1
Er	TotalQuant [1]	0.02	0.2
Tm	TotalQuant [1]	-	< 50 ng/l
Yb	NIST SRM 1515 (apple leaves)	0.3	3
Lu	TotalQuant [1]	-	< 50 ng/l
Os	TotalQuant [1]	-	< 50 ng/l
Re	TotalQuant [1]	0.07	0.7
Hg	IAEA 350 (tonijn)	4.68	46.8
Tl	TotalQuant [1]	0.09	0.9
Pb	NRCC GBW07603 (branches/leaves)	47	470
Bi	TotalQuant [1]	0.04	0.4
Th	TotalQuant [1]	1.116	11.16
U	NIST 1573a (tomato leaves)	0.035	0.35

\* in het certificaat wordt een indicatieve waarde van 39 ug/g aangegeven; dit moet 39 ng/g zijn

[1] Van der Velde-Koerts. Prestatiekenmerken van een TotalQuant elementanalyse met ICP-MS. RIVM rapportnr. 518001 003. Bilthoven. Oktober 1998.

### Bijlage 3 Spectrale storingen, isotoopkeuze en keuze correcties

Isot.	Keus	Abund.(%)	3s; ug/l	Correctie	Spectrale storing uitgedrukt als schijnbare analytconc in de aangegeven matrixoplossing
10B	K	19.78	1.40	-	<3s (Be)
11B	C	80.22	2.62	-	-
23Na	D	100	11.68	-	<50 ug/l contam (Li. Ca. Ti. Sc)
24Mg		78.7	0.31	-	3.5 ug/l (Ca); 2 ug/l contam (Ti)
25Mg	D. Eq	10.13	0.32	-	<2 ug/l contam (Li. Be. C. Na. Ti)
26Mg		11.17	0.33	-	<2 ug/l contam (Be. B. C)
27Al	K	100	1.47	-	2.7 ug/l (C); <2 ug/l contam (Be. B. Mg)
28Si	D	92.21	14.56	-	1000 ug/l (C); <3s (B. Al)
29Si		4.7	54.70	-	6500 ug/l (C); <3s (B)
30Si		3.09	2971.03	-	3100 ug/l (C)
31P	D. Eq	100	12.18	-	<3s (C. Si)
32S		95	22225.38	-	<3s (P)
33S		0.76	19258.46	-	-
34S	Eq	4.22	5138.03	-	-
36S		0.014	9900.66	-	<3s (Cl)
39K	D	93.1	31.98	-	<3s (Se)
40K		0.00118	21671.54	-	<30 ug/l contam (Mg. Ca)
41K		6.88	saturatie	-	saturatie
40Ca		96.97	1382.89	-	<3s (Mg)
42Ca	C	0.64	442.90	-	1920 ug/l Rb (=contam); <3s (Mg.Sr)
43Ca	K. Eq	0.145	18.24	-	2508 ug/l (Sr); 510 ug/l (C); 110 ug/l (Rb=contam); 42 ug/l (Al); 37 ug/l (Mg); <3s (B)
44Ca	C	2.06	226.60	-	1270 ug/l (Sr); 1020 ug/l (C. Rb=contam); 346 ug/l (Si);
46Ca		0.0033	4265.50	-	<26000 ug/l (Ti); -13000 ug/l C; <3s (S. Zr)
48Ca		0.18	579.44	-	24000 ug/l (Ti); 6900 ug/l (S); 2500 ug/l (P); <3s (C. Mg. Zr)
46Ti		7.93	13.11	-	236 ug/l (Ca); 38 ug/l (C); 14 ug/l (S); <3s (Zr)
47Ti		7.28	1.79	-	459 ug/l (P); 8.6 ug/l (Si); <3s (C. S. Cl. Ca. Zr)
48Ti		73.94	1.65	-	1800 ug/l (Ca); 23 ug/l (S); 8.5 ug/l (P); <3s (C. Mg. Zr)
49Ti	D	5.51	1.59	-	7.6 ug/l (S); <3s (P. Cl. Ca)
50Ti		5.34	1.80	-	200 ug/l (Cr); 21 ug/l (S); 2.7 ug/l (V); <3s (C. Mg. P. Cl)
50V		0.24	49.11	-	4800 ug/l (Cr); 1980 ug/l (Ti); 371 ug/l (S); <3s (C. Mg. P. Cl)
51V	K	99.76	0.66	Cl	0.72 ug/l (Cl); <3s (S)
50Cr		4.31	3.99	-	160 ug/l (Ti); 30 ug/l (S); 5 ug/l (V); <3s (C. Mg. P. Cl)
52Cr	C	83.76	0.50	-	36 ug/l (C); <3s (Mg. S. Cl)
53Cr	K. Eq	9.55	2.16	Cl	2.7 ug/l (Cl); <3s (S)
54Cr		2.38	29.47	-	46000 ug/l (Fe); <3s (C. S. Cl. Ca)
55Mn	K	100	0.04	Fe. Cl	1.2 ug/l (Fe); 0.38 ug/l (K); 0.04 ug/l (Cl); < 3s (Cr)
54Fe	K. Eq	5.82	14.82	Cr. Cl	168 ug/l (Cr); 32 ug/l (C); <3s (S. Cl. Ca)
56Fe		91.66	186.58	-	206 ug/l (Ca); <3s (C. Mg. Cl. Mn)
57Fe	K	2.19	56.09	Ca. Mg	2200 ug/l (Ca); <3s (Mg)
58Fe		0.33	82.24	-	28000 ug/l (Ni); 340 ug/l (Ca); <3s (Na. Mg. Cl)
59Co	K	100	0.01	Ca. Fe	0.64 ug/l (Ca); 0.15 (Fe); < 3s (Na)
58Ni		67.84	0.56	-	183 ug/l (Fe); 2.1 ug/l (Ca)
60Ni	K. Eq	26.23	0.07	Ca	12.9 ug/l (Ca)
61Ni		1.19	0.42	-	128 ug/l (Ca); 0.54 ug/l (Sc)
62Ni		3.66	0.99	-	<3s (Na. P. K. Ca. Ti)
64Ni		1.08	9.56	-	129000 ug/l (Zn); 440 ug/l (S); 34 ug/l (Ca); 32 ug/l (Ti); 18 ug/l (Mg); <3s (Na. P)
63Cu	K	69.09	0.09	P	0.87 ug/l (Na); 0.45 ug/l (P); <0.3 ug/l contam (Ca. Ti)
65Cu	K	30.91	0.05	S. Ca. Ba. Mg	1.6 ug/l(S); 0.73 ug/l(Ca); 0.45 ug/l(Ba); 0.34 ug/l(Zn); <0.3 ug/l contam (Mg. Ti. P)
64Zn	K	48.89	0.38	S. Ni. Ca. Mg	20 ug/l (S); 8.4 ug/l (Ni); 1.7 ug/l (Ca); 1.4 ug/l (Ti); 1.1 ug/l (Mg); <0.6 ug/l contam (Na. P)
66Zn	K	27.81	0.19	S. Ca. Mg	1.9 ug/l (S); 0.74 ug/l (Mg); 0.9 ug/l (Ba); < 0.6 ug/l contam (Cr. Ca. V. P. Ti. Cs)
67Zn		4.11	1.18	-	130 ug/l (Ba); 15 ug/l (V); <3s (S. Cl. P. Ti. Cs)
68Zn		18.57	0.25	-	90 ug/l (Ba); < 0.6 ug/l conam (S. Cr. Ce)
70Zn		0.62	3.64	-	469 ug/l(Ge); 363 ug/l(Ce); 4 ug/l (Fe); 3.6 ug/l (Cr); <3s (Cl. La. Pr)
75As	K	100	0.09	Nd. Cl. Sm. Fe	2.7 ug/l (Nd); 0.54 ug/l (Cl); 0.28 ug/l (Sm); 0.18 ug/l (Ca); < 3s (Fe. Eu)
74Se		0.87	3.37	-	2200 ug/l (Ge); 120 ug/l (Nd); 45 ug/l (Sm); 13.5 ug/l (Fe); <3s (S. Cl. Ca)
76Se		9.02	62.22	-	<3s (S. Ca. Ge. Sm. Eu. Gd)
77Se	K	7.58	0.50	Cl. Sm. Gd	9.9 ug/l (Sm); 2 ug/l (Cl); <3s (Eu. Gd)
78Se		23.52	7.40	-	<3s (Ca. Gd. Dy)
80Se		49.82	175.83	-	< 3s (S. Ca. Gd. Tb. Dy)
82Se	K	9.19	0.54	Br. Ca	112 ug/l (Br); 0.77 ug/l (S); <3s (Ca. Dy. Er. Ho)
79Br	Eq	50.54	0.46	-	1.2 ug/l (Gd); < 3s (Ni. Cu. Dy. Tb)
81Br		49.46	4.28	-	< 3s (S. Cu. Dy. Er)
85Rb	K	72.15	0.00	-	< 3s (S. Er. Tm. Yb)
87Rb		27.85	0.03	-	1040 ug/l (Sr); 0.03 ug/l (Yb); < 3s (Mn. Fe. Lu)
84Sr		0.56	1.08	-	0.8 ug/l (Mg); <3s (Er. Tm. Yb); Ca=contaminatie
86Sr	C	9.86	0.07	-	0.9 ug/l (Mg); 0.28 ug/l (Fe); < 3s (Yb); Ca=contaminatie
87Sr		7.02	0.09	-	3050 ug/l (Rb); 0.53 ug/l Mg; 0.09 ug/l (Yb); < 3s (Fe. Lu); Ca=contaminatie
88Sr	K	82.56	0.07	Fe. Mg	0.37 ug/l (Mg); < 3s (Mn. Fe. Yb. Lu); Ca=contaminatie
92Mo		15.84	1.97	-	39 ug/l (Zr); <3s (As)
94Mo		9.04	3.19	-	64 ug/l (Zr); <3s (K. Fe)
95Mo		15.72	0.04	-	0.25 ug/l (Br); 0.12 ug/l (Mn); < 3s (K)
96Mo		16.53	0.30	-	5.8 ug/l (Zr); 1.0 ug/l (Br); < 3s (K. Fe. Ru)
97Mo		9.46	0.03	-	0.39 ug/l (Br); < 3s (Fe. K)
98Mo	C	23.78	0.04	-	0.054 ug/l (P); < 3s (S. Cl. Fe. Cu. Br. Ru)
100Mo	K. Eq	9.63	0.03	-	< 3s (Cl. Cu. Sr. Ru)
106Cd		1.22	0.92	-	114 ug/l (Pd); 23 ug/l (Zr)
108Cd		0.88	0.57	-	151 ug/l (Pd); 11 ug/l (Zr); 9 ug/l (Mo)

110Cd		12.39	0.04		5.1 ug/l (Pd); 0.75 ug/l (Zr); 0.4 ug/l (Mo); < 3s (Cl)
111Cd	K	12.75	0.01	Mo, Zr	0.66 ug/l (Mo); < 3s (Zr)
112Cd		24.07	0.01		1.6 ug/l (Sn); 0.58 ug/l (Mo); 0.063 ug/l (Zr)
113Cd		12.26	0.01		10.9 ug/l (In); 0.40 ug/l (Mo)
114Cd	C	28.86	0.01		0.92 ug/l (Sn); 0.46 ug/l (Mo); < 3s (Cl)
116Cd		7.58	0.57		71 ug/l (Sn); 0.68 ug/l (Mo); <3s (Th)
112Sn		0.96	0.19		5620 ug/l (Cd); 12 ug/l (Mo); 1.3 ug/l (Zr)
114Sn		0.66	0.25		9750 ug/l (Cd); 16.4 ug/l (Mo)
115Sn		0.35	3.88		6200 ug/l (In); 71 ug/l (Cd); < 3s (Mo)
116Sn		14.3	0.05		120 ug/l (Cd); 0.32 ug/l (Mo); 0.16 ug/l (Th)
117Sn		7.61	0.06		< 3s (U)
118Sn	C	24.03	0.04		< 3s (U)
119Sn		8.58	0.05		< 3s (U)
120Sn	C	32.85	0.04		< 3s (Te)
122Sn		4.72	0.04		< 3s (Te)
124Sn		5.94	0.08		< 3s (Te)
121Sb	C	57.25	0.02		-
123Sb		42.75	0.03		< 3s (Te)
130Ba		0.101	4.50		< 3s (Te)
132Ba		0.097	17.92		-
134Ba		2.42	0.49		-
135Ba	K; Eq	6.59	0.03		-
136Ba		7.81	0.10		<1 ug/l contam (Ce)
137Ba	C	11.32	0.02		< 1 ug/l contam (La)
138Ba		71.66	0.02		< 1 ug/l contam (La, Ce)
203Tl		29.5	0.00		0.3 ug/l (Re)
205Tl	K	70.5	0.00		-
204Pb		1.48	0.33		47 ug/l (Hg)
206Pb	C	23.6	0.02		-
207Pb	K	22.6	0.02		-
208Pb	C	52.3	0.01		-
209Bi	C	100	0.01		-

K Isotoopkeuze op basis van hoogste abundantie, laagste 3s en laagste spectrale storing  
D Isotoop gebruikt voor evaluatie van de destructie, maar niet opgenomen in uiteindelijke analysemethode  
C Alternatieve isotoop, niet opgenomen in uiteindelijke analysemethode  
Eq Isotoop gebruikt in de correctie-formules

# Geteste matrixconcentraties:

10 ug/l (Eu, Ge, Li, Pd, Sc, Tb, Tl, Yb), 20 ug/l (Ho, In, Lu, Rh, Th, Tm); 50 ug/l (Ce, Gd, Hg,

Sm, Sn);

100 ug/l (Be, Bi, Co, Nb, Pr, Re, Ti, V), 200 ug/l (La, Mo, Nd, Ni, Se, Zr); 300 ug/l (Cd); 400 ug/l (Cr, As); 500 ug/l (Cs, Sb);

1 mg/l (B, Rb); 2 mg/l (Pb); 3 mg/l (Ba, Cu); 4 mg/l (Sr); 6 mg/l (Zn); 10 mg/l (Al, Mn); 20 mg/l (Br); 25 mg/l (Fe); 30 mg/l (Si,

100 mg/l Na; 150 mg/l (Mg, P, S), 200 mg/l Cl; 400 mg/l (K); 500 mg/l (Ca); 5 g/l C

**Bijlage 4 Verontreinigingen in matrixoplossingen**

Conc	Vorm; fabrikant	Na (ug/l)	Mg (ug/l)	Al (ug/l)	K (ug/l)	Cu (ug/l)	Zn (ug/l)	Ba (ug/l)	Pb (ug/l)	Overige verontreinigingen
500 mg/l Ca	Ca(NO3)2; Merck sp	9.4	0.95	0.49	21	spectr	-	0.11	-	8.5 ug/l P; 115 ug/l Sr
	CaCO3; MBH	28	3.9	3.6	66	spectr	1.5	0.51	0.72	15.2 ug/l P; 0.29 ug/l Cr; 3.7 ug/l Br; 16 ug/l Sr; 0.18 ug/l Mo; 0.12 ug/l Sb; 1.9 ug/l La; 0.03 ug/l Ce; 0.02 ug/l Yb
	CaCO3; PE	5.6	6.4	3	19	spectr	2.5	0.79	0.63	12.7 ug/l P; 0.57 ug/l Cr; 0.89 ug/l Br; 15 ug/l Sr; 0.076 ug/l Nb; 0.14 ug/l Mo; 0.06 ug/l Sn; 0.15 ug/l Sb; 1.3 ug/l La; 0.4 ug/l Cd; 0.05 ug/l Ce; 0.02 ug/l Yb
150 mg/l P	NH4H2PO4; Merck sp	4.3	0.63	1.2	-	spectr	-	0.035	-	0.78 ug/l Nb; 0.16 ug/l Sb
	P; MBH	5.1	0.4	0.99	-	0.25	0.5	0.12	-	0.14 ug/l As; 0.26 ug/l Nb
	NH4H2PO4; PE	1.4	-	0.3	-	spectr	-	0.36	-	42 ug/l B; 176 ug/l Si; 2.6 ug/l As; 33 ug/l Zr; 0.16 ug/l Nb; 0.15 ug/l Sb
400 mg/l K	KNO3; Merck sp	6.6	-	0.43	K	-	-	0.045	-	5.3 ug/l Br; 18 ug/l Rb; 0.12 ug/l Cs
	KNO3; MBH	31.5	0.87	0.77	K	0.35	0.54	0.18	0.07	6.2 ug/l Br; 4.2 ug/l Rb; 0.04 ug/l Ce
	KCl; Titrisol	51.3	1.7	0.26	K	0.08	0.73	0.091	1.9	0.8 ug/l Se; 93 ug/l Br; 9.9 ug/l Rb; 0.07 ug/l Tl; 1.9 ug/l Pb
	KNO3; PE	9.3	1.2	0.95	K	-	0.84	0.19	0.5	7.7 ug/l Br; 5.1 ug/l Rb; 0.35 ug/l Sn
100 mg/l Na	NaNO3; Merck sp	Na	-	0.71	K-memory	-	0.21	0.21	-	-
	Na2CO3; MBH	Na	4	0.86	K-memory	0.11	0.78	0.38	0.06	8.6 ug/l Si; 0.36 ug/l Se
	Na/Na2CO3; PE	Na	-	0.3	K-memory	0.06	0.55	0.084	-	0.04 ug/l Pr; 0.09 ug/l Nd
150 mg/l S	Na2SO4; Merck sp	Na	0.34	0.15	4.9	spectr	spectr	0.064	-	-
	(NH4)2SO4; MBH	Na-memory	-	1.2	20	0.48	spectr	0.28	0.38	0.24 ug/l Cr; 0.06 ug/l Rb; 0.6 ug/l Cs
150 mg/l Mg	Mg(NO3)2; Merck sp	4.4	Mg	0.54	5.2	0.07	-	0.55	0.094	2.2 ug/l Fe; 0.07 ug/l Cs
	Mg; MBH	1.7	Mg	2	15	0.38	-	0.14	0.61	0.90 ug/l Cr; 4.4 ug/l Mn; 12 ug/l Fe; 0.83 ug/l Ni; 0.23 ug/l As; 0.11 ug/l Sb; 0.09 ug/l Ce; 0.04 ug/l Nd; 0.08 ug/l Tl
	Mg/MgO; PE	1.8	Mg	0.77	2.7	0.09	-	0.05	0.088	1.4 mg/l C; 53 ug/l Si; 0.69 ug/l Cr; 4.0 ug/l Mn; 14 ug/l Fe; 0.11 ug/l La; 0.04 ug/l Ce; 0.05 ug/l Nd; 0.04 ug/l Yb
1000 mg/l Cl	HCl; Merck sp	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	1.25	5.7 ug/l Sn; 2.2 ug/l Sb
	HCl; Baker	16.8	0.6	0.68	38.1	0.22	1.0	0.64	1.3	13.3 ug/l Br; 0.074 ug/l Se
5 g/l C	Galactose; Fluka	97.5	51.5	76.5	107.5	4.5	60	9	3.5	330 ug/l Fe; 4.8 ug/l Cr; 0.55 ug/l Sn; 0.25 ug/l Sb
30 mg/l Si	Spex	22	1.2	6.7	57.5	0.2	2.7	0.9	0.14	0.045 ug/l Rb

## Bijlage 5 Terugvinding van een spike met verschillende interne standaarden

Analyt	Kalibratie ug/l	Additie ug/l	Keus int.std	Terugvinding van een geadderde standaard in 500 mg/l Ca						
				Be	Rh	In	Cs	Pr	Tm	Re
10B	500	200	Be	102.6%	90.7%	<b>84.5%</b>	<b>78.5%</b>	<b>81.7%</b>	<b>82.7%</b>	<b>86.7%</b>
23Na	5000	2000	Be	105.7%	93.6%	<b>87.2%</b>	<b>81.0%</b>	<b>84.3%</b>	<b>85.5%</b>	<b>89.6%</b>
25Mg	5000	2000	Be	99.9%	<b>88.6%</b>	<b>82.7%</b>	<b>76.7%</b>	<b>79.8%</b>	<b>81.0%</b>	<b>84.8%</b>
27Al	5000	2000	Rh	107.0%	94.8%	<b>88.4%</b>	<b>82.0%</b>	<b>85.4%</b>	<b>86.6%</b>	90.7%
28Si	5000	2000	Rh	<b>111.3%</b>	98.5%	91.8%	<b>85.2%</b>	<b>88.7%</b>	<b>89.9%</b>	94.2%
31P	6000	2400	Rh	<b>110.0%</b>	97.4%	90.8%	<b>84.3%</b>	<b>87.8%</b>	<b>88.9%</b>	93.2%
39K	7448	2979	Rh	109.0%	96.5%	90.0%	<b>83.5%</b>	<b>86.9%</b>	<b>88.1%</b>	92.3%
43Ca	10000	4000	Rh	>BG	>BG	>BG	>BG	>BG	>BG	>BG
49Ti	5000	2000	Rh	106.6%	94.4%	<b>88.1%</b>	<b>81.7%</b>	<b>85.1%</b>	<b>86.3%</b>	90.4%
51V	200	80	Rh	<b>115.5%</b>	102.4%	95.5%	<b>88.6%</b>	92.2%	93.6%	98.0%
53Cr	200	80	Rh	<b>115.0%</b>	101.9%	95.0%	<b>88.1%</b>	91.7%	93.0%	97.4%
55Mn	5000	2000	Rh	<b>112.6%</b>	99.8%	93.1%	<b>86.3%</b>	<b>89.9%</b>	91.2%	95.5%
54Fe	10000	4000	Rh	103.8%	91.8%	<b>85.6%</b>	<b>79.5%</b>	<b>82.7%</b>	<b>83.8%</b>	<b>87.8%</b>
57Fe	10000	4000	Rh	<b>117.4%</b>	103.8%	96.9%	<b>89.8%</b>	93.5%	95.0%	99.4%
59Co	20	8	Rh	<b>110.1%</b>	97.5%	90.8%	<b>84.4%</b>	<b>87.8%</b>	<b>89.0%</b>	93.2%
60Ni	100	40	Rh	105.6%	93.6%	<b>87.3%</b>	<b>81.0%</b>	<b>84.3%</b>	<b>85.5%</b>	<b>89.6%</b>
63Cu	2000	800	Rh	97.6%	<b>86.5%</b>	<b>80.6%</b>	<b>74.9%</b>	<b>77.9%</b>	<b>79.0%</b>	<b>82.8%</b>
65Cu	2000	800	Rh	98.5%	<b>87.3%</b>	<b>81.4%</b>	<b>75.5%</b>	<b>78.6%</b>	<b>79.7%</b>	<b>83.5%</b>
64Zn	2000	800	Rh	97.0%	<b>85.9%</b>	<b>80.1%</b>	<b>74.4%</b>	<b>77.4%</b>	<b>78.5%</b>	<b>82.2%</b>
66Zn	2000	800	Rh	102.5%	90.8%	<b>84.7%</b>	<b>78.6%</b>	<b>81.8%</b>	<b>83.0%</b>	<b>86.9%</b>
75As	400	160	Rh	<b>112.2%</b>	99.5%	92.8%	<b>86.1%</b>	<b>89.7%</b>	90.9%	95.2%
77Se	200	80	Rh	108.9%	96.5%	<b>89.9%</b>	<b>83.6%</b>	<b>87.0%</b>	<b>88.0%</b>	92.2%
82Se	200	80	Rh	107.5%	95.4%	<b>88.9%</b>	<b>82.6%</b>	<b>86.0%</b>	<b>87.1%</b>	<b>91.2%</b>
79Br	5000	2000	Rh	<b>113.9%</b>	100.9%	94.0%	<b>87.3%</b>	90.9%	92.0%	96.5%
85Rb	200	80	Rh	<b>112.5%</b>	99.7%	93.0%	86.3%	89.9%	91.1%	95.4%
86Sr	1000	400	Rh	<b>119.8%</b>	104.0%	96.2%	90.4%	93.9%	94.4%	99.4%
100Mo	100	40	In	<b>116.7%</b>	103.5%	96.6%	89.6%	93.3%	94.6%	99.0%
111Cd	20	8	In	<b>115.1%</b>	102.0%	95.1%	88.3%	91.9%	93.2%	97.6%
120Sn	50	20	In	92.5%	<b>81.8%</b>	<b>76.0%</b>	<b>71.1%</b>	<b>74.0%</b>	<b>74.3%</b>	<b>77.9%</b>
121Sb	500	200	In	<b>115.6%</b>	102.5%	95.7%	<b>88.8%</b>	92.4%	93.6%	98.1%
135Ba	1000	400	In	<b>128.2%</b>	<b>113.5%</b>	105.9%	98.3%	102.3%	103.7%	108.7%
205Tl	20	8	In	<b>115.4%</b>	102.3%	95.4%	88.5%	92.2%	93.4%	97.9%
207Pb	200	80	In	<b>118.9%</b>	105.4%	98.3%	91.3%	95.0%	96.3%	100.9%
209Bi	20	8	In	93.8%	<b>82.1%</b>	<b>76.5%</b>	<b>71.5%</b>	<b>74.2%</b>	<b>74.8%</b>	<b>78.6%</b>

\* kalibratie = mengstandaard met alle elementen (zonder C-matching)

Analyt	Kalibratie ug/l	Additie ug/l	Keus int.std	Terugvinding van een spike in RG 51168 destruaat (konijnenvoer)						
				Be	Rh	In	Cs	Pr	Tm	Re
75As	400	160	?	<b>119.6%</b>	<b>120.7%</b>	<b>120.2%</b>	<b>112.1%</b>	<b>111.9%</b>	<b>120.0%</b>	<b>116.7%</b>
77Se	200	80	?	<b>132.7%</b>	<b>133.7%</b>	<b>133.3%</b>	<b>124.2%</b>	<b>124.1%</b>	<b>133.1%</b>	<b>129.4%</b>
82Se	200	80	?	<b>128.7%</b>	<b>129.8%</b>	<b>129.3%</b>	<b>120.5%</b>	<b>120.3%</b>	<b>129.1%</b>	<b>125.5%</b>

\* kalibratie = mengstandaard met alle elementen (zonder C-matching)

Analyt	Kalibratie ug/l	Additie ug/l	Keus int.std	Terugvinding in RG 51168 destruaat (konijnenvoer)			
				Rh	Sb	Te	Bi
75As	400	160		104%	96.5%	104.1%	100.7%
77Se	200	80		101%	93.4%	100.7%	97.6%
82Se	200	80		101%	93.2%	100.4%	97.4%

\* kalibratie = B. As. Se standaard (met 3 g/l C matrix-matching)

Analyt	Kalibratie ug/l	Additie ug/l	Keus int.std	Terugvinding in BCR 184 destruaat (runderlever)			
				Rh	Sb	Te	Bi
75As	400	160	Te	<b>116.4%</b>	<b>110.7%</b>	108.8%	<b>116.3%</b>
77Se	200	80	Te	<b>115.8%</b>	<b>110.2%</b>	108.5%	<b>115.9%</b>
82Se	200	80	Te	<b>113.4%</b>	<b>107.9%</b>	106.2%	<b>113.2%</b>

\* kalibratie = B. As. Se standaard (met 3 g/l C matrix-matching)

## Bijlage 6A; Invloed van de destructiecondities op de extractie-efficiënties

NIST SRM 1515 (appelblad)					Invloed zuurconcentratie				Invloed destructietijd					Invloed zuurtype			
Droge stof fractie:					0.96	0.96	0.96		0.96	0.96	0.96	0.96	0.96		0.96	0.96	
Ingewogen (g):					0.4789	0.4513	0.4616		0.4846	0.4537	0.4915	0.4724	0.4745		0.4915	0.4789	
HCl+HNO3+water (eindvolume 9.5 ml)					0+0.5+9.0	0+1.0+8.5	0+9.5+0		0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5		0+1.0+8.5	3.0+1.0+5.5	
Programmaduur #					60 min	60 min	60 min		15 min	30 min	60 min	120 min	180 min		60 min	60 min	
Isotoop	Detector	AG@	VF	verwacht	gemeten	gemeten	gemeten*	Vershil	gemeten	gemeten	gemeten	gemeten	gemeten	Vershil	gemeten	gemeten	Vershil
Int.std	Mode	ug/gds		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds		ug/gds	ug/gds	
10B/Be	dual	2.0	1	27.0	28.2	31.0	29.1	OK	30.2	28.6	27.9	27.5	28.7	OK	27.9	31.8	OK
23Na/Be	dual	6.0	1	24.4	16.6	19.0	23.5	OK	36.6	35.0	35.5	34.0	38.8	OK	35.5	41.5	OK
25Mg/Be	dual	15.0	5	2710.0	2720.4	2906.1	2551.0	OK	2619.0	2569.0	2553.8	2668.3	2711.9	OK	2553.8	2461.2	OK
27Al/Rh	dual	3.0	1	286.0	53.9	30.0	70.8	136%	57.3	88.3	152.0	203.1	245.7	329%	152.0	229.1	51%
28Si/Rh	dual	3.0	1	nb	95.5	93.6	132.6	42%	149.3	222.0	330.5	437.2	526.3	253%	330.5	492.8	49%
31P/Rh	dual	15.0	5	1590.0	1593.3	1542.0	1583.1	OK	1561.0	1561.9	1580.0	1618.0	1655.4	OK	1580.0	1596.7	OK
39K/Rh	dual	300.0	50	16100.0	15781.7	16713.0	16244.7	OK	16142.4	16478.7	16468.1	16358.0	15524.0	OK	16468.1	16308.0	OK
43Ca/Rh	dual	250.0	50	15260.0	14050.6	15668.7	13719.4	OK	15193.7	15447.5	15669.3	15321.5	14508.0	OK	15669.3	15488.8	OK
49Ti/Rh	dual	0.60	1	nb	0.24	0.28	0.48	<AG	0.29	0.33	0.42	0.51	nb	<AG	0.87	4.36	Cl
51V/Rh	dual	0.20	1	0.260	0.09	0.09	0.11	<AG	0.09	0.12	0.13	0.16	nb	<AG	1.89	7.48	Cl
53Cr/Rh	dual	0.40	1	nb	0.31	0.31	0.29	<AG	0.25	0.25	0.25	0.28	nb	<AG	5.73	11.95	Cl
55Mn/Rh	dual	0.10	1	nb	47.86	52.98	54.95	15%	54.67	52.56	52.36	53.60	54.76	OK	52.36	58.48	12%
54Fe/Rh	dual	5.0	1	83.0	43.6	48.2	44.4	OK	59.3	59.2	60.3	63.7	67.5	OK	60.3	80.4	33%
57Fe/Rh	dual	7.0	1	83.0	45.1	47.1	55.9	OK	55.4	59.6	59.6	68.1	69.3	OK	59.6	85.1	43%
59Co/Rh	dual	0.020	1	nb	0.075	0.073	0.114	57%	0.086	0.080	0.085	0.084	0.090	OK	0.085	0.102	OK
60Ni/Rh	dual	0.080	1	0.910	0.780	0.892	1.182	52%	0.924	0.948	0.884	0.938	0.891	OK	0.884	0.970	OK
63Cu/Rh	dual	0.30	1	5.64	4.52	4.98	5.10	OK	5.82	5.76	5.70	5.81	5.78	OK	5.70	6.20	OK
65Cu/Rh	dual	0.30	1	5.64	4.63	5.17	5.27	14%	6.85	6.71	6.58	6.72	6.58	OK	6.58	7.29	11%
64Zn/Rh	dual	0.80	1	12.50	10.84	11.35	9.94	OK	13.09	12.45	12.62	12.69	12.80	OK	12.62	14.29	13%
66Zn/Rh	dual	0.80	1	12.50	11.12	11.61	10.31	OK	12.16	11.66	11.50	11.85	11.92	OK	11.50	13.31	16%
75As/Rh	dual	0.030	1	0.038	0.037	0.044	0.055	OK	0.041	0.031	0.037	0.040	nb	OK	0.286	5.532	Cl
77Se/Rh	dual	0.30	1	0.05	0.24	0.22	0.30	OK	0.23	0.14	0.16	0.21	nb	<AG	1.13	19.59	Cl
82Se/Rh	dual	0.30	1	0.05	0.30	0.33	0.48	OK	0.55	0.44	0.41	0.44	0.44	OK	0.41	0.51	OK
85Rb/Rh	dual	0.0090	1	10.2000	8.0958	8.3278	8.7783	OK	10.2705	9.9908	9.7279	9.8974	10.1587	OK	9.7279	10.7766	11%
88Sr/Rh	dual	0.060	1	25.000	26.629	28.741	30.072	13%	25.094	24.608	23.906	24.265	24.542	OK	23.906	30.228	26%
100Mo/In	dual	0.020	1	0.094	0.087	0.092	0.113	OK	0.097	0.092	0.094	0.089	0.098	OK	0.094	0.109	OK
111Cd/In	dual	0.0020	1	0.0130	0.0120	0.0138	0.0135	OK	0.0129	0.0103	0.0191	0.0143	0.0143	OK	0.0191	0.0174	OK
121Sb/In	dual	0.20	1	nb	0.01	0.01	0.02	<AG	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	<AG	0.02	0.15	<AG
135Ba/In	dual	2.0	1	49.0	48.2	52.1	54.2	13%	60.7	58.3	59.6	58.0	59.1	OK	59.6	57.7	OK
205Tl/In	dual	0.00080	1	nb	0.01196	0.01385	0.01467	23%	0.01612	0.01607	0.01590	0.01544	0.01756	14%	0.01590	0.01414	OK
207Pb/In	dual	0.030	1	0.470	0.337	0.374	0.384	OK	0.463	0.461	0.482	0.455	0.490	OK	0.482	0.456	OK
12C conc in destruktaat (g/l)					0.7	0.6	0.3		1.7	1.3	1.3	1.2	1.1		1.3	1.2	
pellet					+	+	+/-		+	+	+	+	+		+	+	

nb niet bepaald of niet vermeld

OK Verschil &lt;2\*AG of &lt;10% van minimum concentratie of geen oplopende reeks

&lt;AG &lt;AG = maximale concentratie kleiner dan AG

% Verschil (maximum-minimum)/minimum indien verschil &gt;2\*AG of &gt;10% van minimum concentratie

# Programma: 10 min 300 W; 8 min 480 W; (duur -8) min 360 W; 12 ACV-100 vaten; maximaal ingestelde druk 130 psi (HNO3) of 170 psi (HCl+HNO3)

\* OHCl + 9.5 HNO3 + 0 water werd gecorrigeerd voor verontreinigingen en terugvinding

@ AG=AGmax\*verdunningsfactor (VF)

Cl concentratieverhoging moet toegeschreven worden aan spectrale chloride storing (wordt onvoldoende gecorrigeerd)

## Bijlage 6B; Invloed van de destructiecondities op de extractie-efficiënties

NIST SRM 1573 (tomatenblad)					Invloed zuurconcentratie				Invloed destructietijd					Invloed zuurtype				
Droge stof fractie:					0.94	0.94	0.94		0.94	0.94	0.94	0.94	0.94		0.94	0.94		
Ingewogen (g):					0.4681	0.4779	0.4776		0.4378	0.4639	0.4741	0.4824	0.4787		0.4741	0.4799		
HCl+HNO <sub>3</sub> +water (eindvolume 9.5 ml)					0+0.5+9.0	0+1.0+8.5	0+9.5+0		0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5		0+1.0+8.5	3.0+1.0+5.5		
Programmaduur #					60 min	60 min	60 min		15 min	30 min	60 min	120 min	180 min		60 min	60 min		
Isotoop	Detector	AG@	VF	verwacht	gemeten	gemeten	gemeten	Vershil	gemeten	gemeten	gemeten	gemeten	gemeten	Vershil	gemeten	gemeten	Vershil	
Int.std	Mode	ug/gds		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds		ug/gds	ug/gds		
10B/Be	dual	8.0	4	33.3	32.7	34.8	28.2	OK	33.3	33.7	33.0	33.7	35.1	OK	33.0	38.0	OK	
23Na/Be	dual	24.0	4	136.0	73.3	82.1	70.9	OK	117.3	123.9	139.2	148.4	159.6	OK	139.2	160.8	OK	
25Mg/Be	dual	150.0	50	nb	12042.1	10895.3	10552.2	OK	12244.4	11961.0	12049.8	12079.1	12482.1	OK	12049.8	12229.1	OK	
27Al/Rh	dual	12.0	4	598.0	152.3	171.1	142.7	OK	162.9	267.3	359.5	419.4	510.2	213%	359.5	541.6	51%	
28Si/Rh	dual	12.0	4	nb	339.8	380.5	100.7	OK	318.8	538.2	669.3	813.8	963.2	202%	669.3	908.2	36%	
31P/Rh	dual	12.0	4	2160.0	2155.4	2266.1	1976.1	OK	2430.2	2508.6	2331.2	2457.0	2556.3	OK	2331.2	2327.0	OK	
39K/Rh	dual	300.0	50	27000.0	30428.1	26835.5	29604.2	OK	28799.3	28218.9	27943.4	28528.0	29365.9	OK	27943.4	28917.2	OK	
43Ca/Rh	dual	250.0	50	50500.0	56638.9	48838.1	49672.4	OK	53215.4	51230.9	50581.2	52543.5	54061.2	OK	50581.2	54411.1	OK	
49Ti/Rh	dual	2.40	4	nb	2.52	2.94	2.94	OK	3.65	4.60	4.97	5.20	nb	OK	5.33	17.01	Cl	
51V/Rh	dual	0.80	4	0.835	0.32	0.36	0.33	<AG	0.29	0.47	0.58	0.64	nb	<AG	1.24	6.14	Cl	
53Cr/Rh	dual	1.60	4	1.99	0.68	0.60	1.05	<AG	0.53	0.78	0.94	1.06	nb	<AG	2.98	20.79	Cl	
55Mn/Rh	dual	0.40	4	246	230.92	242.88	229.90	OK	249.48	248.71	248.22	245.46	253.24	OK	248.22	262.39	OK	
54Fe/Rh	dual	20.0	4	368.0	229.6	254.0	254.7	OK	263.6	302.3	313.4	319.3	339.3	29%	313.4	376.3	20%	
57Fe/Rh	dual	28.0	4	368.0	260.0	272.0	282.7	OK	263.3	284.6	297.2	294.3	328.7	25%	297.2	367.2	24%	
59Co/Rh	dual	0.080	4	0.570	0.514	0.539	0.539	OK	0.527	0.526	0.505	0.520	0.564	OK	0.505	0.595	OK	
60Ni/Rh	dual	0.320	4	1.590	1.295	1.385	1.599	OK	1.010	1.047	1.061	1.089	1.210	OK	1.061	1.594	OK	
63Cu/Rh	dual	1.20	4	4.70	4.04	4.28	3.95	OK	4.95	4.71	4.82	4.68	4.77	OK	4.82	5.06	OK	
65Cu/Rh	dual	1.20	4	4.70	4.19	4.48	4.07	OK	5.73	5.54	5.70	5.48	5.63	OK	5.70	5.87	OK	
64Zn/Rh	dual	3.20	4	30.90	28.57	29.85	28.67	OK	32.21	31.56	30.82	29.63	29.96	OK	30.82	32.26	OK	
66Zn/Rh	dual	3.20	4	30.90	29.27	30.98	29.61	OK	30.46	29.82	29.29	27.92	28.43	OK	29.29	30.04	OK	
75As/Rh	dual	0.120	4	0.112	0.114	0.120	0.109	<AG	0.102	0.110	0.107	0.110	0.110	nb	<AG	0.275	12.960	Cl
77Se/Rh	dual	1.20	4	0.05	0.11	0.12	0.20	<AG	0.05	0.04	0.08	0.15	nb	<AG	0.64	14.38	Cl	
82Se/Rh	dual	1.20	4	0.05	0.89	1.13	1.97	OK	0.65	0.46	0.50	0.73	0.52	<AG	0.50	0.52	<AG	
85Rb/Rh	dual	0.0360	4	14.8900	11.8405	12.4659	11.3065	OK	14.9952	15.0287	14.8523	14.7104	15.1630	OK	14.8523	16.2933	OK	
88Sr/Rh	dual	0.240	4	nb	88.588	95.916	88.367	OK	100.874	98.902	95.722	94.491	95.236	OK	95.722	104.461	OK	
100Mo/In	dual	0.080	4	nb	0.400	0.459	0.468	OK	0.492	0.476	0.471	0.487	0.472	OK	0.471	0.532	OK	
111Cd/In	dual	0.0080	4	1.5200	1.4000	1.5404	1.4211	OK	1.6196	1.5548	1.5539	1.5558	1.5812	OK	1.5539	1.6526	OK	
121Sb/In	dual	0.80	4	0.06	0.07	0.07	0.09	<AG	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	<AG	0.07	0.23	<AG	
135Ba/In	dual	8.0	4	nb	60.7	64.0	62.2	OK	63.7	63.5	64.9	68.0	71.7	OK	64.9	72.4	OK	
205Tl/In	dual	0.00320	4	nb	0.03636	0.04007	0.04009	OK	0.03766	0.03784	0.04039	0.04411	0.04667	24%	0.04039	0.04212	OK	
207Pb/In	dual	0.120	4	nb	0.514	0.548	0.499	OK	0.580	0.564	0.585	0.629	0.664	OK	0.585	0.657	OK	
12C signaal					0.8	0.8	0.4		1.9	1.7	1.5	1.4	1.2		1.5	0.6		
pellet					+	+	+/-		+	+	+	+	+		+	+/-		

nb niet bepaald of niet vermeld

OK Verschil &lt;2\*AG of &lt;10% van minimum concentratie of geen oplopende reeks

&lt;AG &lt;AG = maximale concentratie kleiner dan AG

% Verschil (maximum-minimum)/minimum indien verschil &gt;2\*AG of &gt;10% van minimum concentratie

# Programma: 10 min 300 W; 8 min 480 W; (duur -8) min 360 W; 12 ACV-100 vaten; maximaal ingestelde druk 130 psi (HNO<sub>3</sub>) of 170 psi (HCl+HNO<sub>3</sub>)\* OHCl + 9.5 HNO<sub>3</sub> + 0 water werd gecorrigeerd voor verontreinigingen en terugvinding

@ AG=AGmax\*verdunningsfactor (VF)

Cl concentratieverhoging moet toegeschreven worden aan spectrale chloride storing (wordt onvoldoende gecorrigeerd)

**Bijlage 6C; Invloed van de destructiecondities op de extractie-efficiënties**

NIST SRM 1577 (runderlever)					Invloed zuurconcentratie				Invloed destructietijd					Invloed zuurtype			
Droge stof fractie:					0.93	0.93	0.93		0.93	0.93	0.93	0.93	0.93		0.93	0.93	
Ingewogen (g):					0.506	0.5041	0.4833		0.4905	0.4540	0.4499	0.4520	0.4524		0.4499	0.4782	
HCl+HNO3+water (eindvolume 9.5 ml)					0+0.5+9.0	0+1.0+8.5	0+9.5+0		0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5		0+1.0+8.5	3.0+1.0+5.5	
Programmaduur #					60 min	60 min	60 min		15 min	30 min	60 min	120 min	180 min		60 min	60 min	
Isotoop	Detector	AG@	VF	verwacht	gemeten	gemeten	gemeten	Vershil	gemeten	gemeten	gemeten	gemeten	gemeten	Vershil	gemeten	gemeten	Vershil
Int.std	Mode	ug/gds		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds		ug/gds	ug/gds	
10B/Be	dual	2.0	1	nb	0.6	0.7	1.0	<AG	0.6	0.7	0.6	0.5	0.7	<AG	0.6	0.9	<AG
23Na/Be	dual	30.0	5	2420.0	2400.5	2248.1	2065.0	OK	2335.0	2297.1	2221.9	2170.5	2329.2	OK	2221.9	2268.6	OK
25Mg/Be	dual	15.0	5	601.0	527.6	486.0	465.3	OK	636.1	589.9	571.6	569.1	564.7	OK	571.6	555.3	OK
27Al/Rh	dual	3.0	1	nb	-4.3	-4.7	-0.4	<AG	-0.3	0.0	-0.2	-0.2	0.5	<AG	-0.2	4.0	OK
28Si/Rh	dual	3.0	1	nb	0.2	-2.9	-2.3	<AG	-7.4	-7.5	-8.8	-11.0	-5.4	<AG	-8.8	2.6	<AG
31P/Rh	dual	150.0	50	11000.0	10653.4	11206.4	12264.8	15%	12223.9	11465.2	12167.1	12159.9	12298.8	OK	12167.1	12311.1	OK
39K/Rh	dual	300.0	50	9940.0	9777.3	9835.8	10649.0	OK	10961.8	10176.4	10816.8	10695.3	10763.7	OK	10816.8	10994.4	<AG
43Ca/Rh	dual	5.0	1	116.0	134.6	125.8	125.6	OK	155.6	148.1	125.4	187.8	124.2	OK	125.4	139.2	<AG
49Ti/Rh	dual	0.600	1	nb	0.03	0.09	0.23	<AG	0.07	0.11	0.05	0.08	nb	<AG	0.30	3.26	Cl
51V/Rh	dual	0.200	1	nb	0.11	0.12	0.12	<AG	0.13	0.13	0.12	0.13	nb	<AG	-0.08	2.14	Cl
53Cr/Rh	dual	0.400	1	nb	0.43	0.43	0.57	OK	0.46	0.39	0.35	0.45	nb	OK	-0.27	8.40	Cl
55Mn/Rh	dual	0.100	1	10.5	8.47	9.25	9.75	15%	10.59	10.82	10.67	10.67	10.51	OK	10.67	10.88	OK
54Fe/Rh	dual	5.0	1	184.0	140.4	174.7	178.8	27%	179.6	196.0	192.7	193.1	191.4	OK	192.7	209.4	OK
57Fe/Rh	dual	7.0	1	184.0	143.2	175.3	189.7	33%	189.8	204.2	204.5	205.0	202.0	OK	204.5	223.5	OK
59Co/Rh	dual	0.020	1	nb	0.233	0.254	0.293	26%	0.246	0.258	0.261	0.256	0.250	OK	0.261	0.273	OK
60Ni/Rh	dual	0.080	1	nb	0.268	0.340	0.704	163%	0.311	0.330	0.547	0.422	0.496	OK	0.547	0.423	OK
63Cu/Rh	dual	0.30	1	160.00	159.88	179.06	177.74	OK	170.53	177.65	177.77	179.23	181.37	OK	177.77	198.63	12%
65Cu/Rh	dual	0.30	1	160.00	164.48	180.77	181.63	10%	184.22	194.84	193.02	192.55	192.45	OK	193.02	208.63	OK
64Zn/Rh	dual	0.80	1	127.00	135.04	142.88	140.49	OK	134.54	140.21	140.73	143.76	144.12	OK	140.73	159.77	14%
66Zn/Rh	dual	0.80	1	127.00	118.68	125.05	123.81	OK	131.35	138.72	137.83	140.16	139.85	OK	137.83	157.99	15%
75As/Rh	dual	0.030	1	nb	0.071	0.066	0.060	OK	0.069	0.068	0.061	0.073	nb	OK	0.037	0.425	Cl
77Se/Rh	dual	0.30	1	0.73	1.06	1.23	1.08	OK	1.03	1.04	1.01	1.18	nb	OK	0.85	1.20	Cl
82Se/Rh	dual	0.30	1	0.73	1.19	1.29	1.11	OK	1.19	1.21	0.99	1.00	0.99	OK	0.99	1.12	OK
85Rb/Rh	dual	0.0090	1	13.7000	11.9650	11.3553	13.6595	20%	13.6847	14.2319	14.0593	14.0855	14.1943	OK	14.0593	15.1768	OK
88Sr/Rh	dual	0.060	1	0.136	0.137	0.150	0.185	OK	0.171	0.176	0.216	0.275	0.150	OK	0.216	0.182	OK
100Mo/In	dual	0.020	1	3.500	2.476	3.555	4.482	81%	3.554	4.022	4.199	4.206	4.300	21%	4.199	4.751	13%
111Cd/In	dual	0.0020	1	0.5000	0.5058	0.5301	0.4872	OK	0.5327	0.5376	0.5354	0.5567	0.5550	OK	0.5354	0.6307	18%
121Sb/In	dual	0.20	1	nb	0.00	0.00	0.02	<AG	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<AG	0.01	0.20	<AG
135Ba/In	dual	2.0	1	nb	0.3	0.4	0.5	<AG	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0	<AG	0.3	0.1	<AG
205Tl/In	dual	0.00080	1	nb	0.00319	0.00320	0.00445	OK	0.00329	0.00355	0.00359	0.00357	0.00357	OK	0.00359	0.00337	OK
207Pb/In	dual	0.030	1	0.129	0.101	0.106	0.110	OK	0.124	0.124	0.133	0.123	0.130	OK	0.133	0.143	OK
12C signaal					1.0	1.0	0.5		3.2	3.0	2.4	2.4	2.2		2.4	1.2	
pellet					+	+	+/-		+	+	-	-	-		-	-	

- nb niet bepaald of niet vermeld
- OK Verschil <2\*AG of <10% van minimum concentratie of geen oplopende reeks
- <AG <AG = maximale concentratie kleiner dan AG
- % Verschil (maximum-minimum)/minimum indien verschil >2\*AG of >10% van minimum concentratie
- # Programma: 10 min 300 W; 8 min 480 W; (duur -8) min 360 W; 12 ACV-100 vaten; maximaal ingestelde druk 130 psi (HNO3) of 170 psi (HCl+HNO3)
- \* OHCl + 9.5 HNO3 + 0 water werd gecorrigeerd voor verontreinigingen en terugvinding
- @ AG=AGmax\*verduuningsfactor (VF)
- Cl concentratieverhoging moet toegeschreven worden aan spectrale chloride storing (wordt onvoldoende gecorrigeerd)



## Bijlage 6D; Invloed van de destructiecondities op de extractie-efficiënties

ARC/CL (totaal dieet)					Invloed zuurconcentratie			Invloed destructietijd					Invloed zuurtype				
Droge stof fractie:					0.9	0.9	0.9	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90			
Ingewogen (g):					0.4813	0.4887	0.4593	0.4565	0.4874	0.4717	0.4332	0.4628	0.4717	0.4703			
HCL+HNO3+water (eindvolume 9.5 ml)					0+0.5+9.0	0+1.0+8.5	0+9.5+0	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	0+1.0+8.5	3.0+1.0+5.5			
Programmaduur #					60 min	60 min	60 min	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min	60 min	60 min			
Isotoop	Detector	AG@	VF	verwacht	gemeten	gemeten	gemeten	Verschil	gemeten	gemeten	gemeten	gemeten	gemeten	Verschil	gemeten	gemeten	Verschil
Int.std	Mode	ug/gds		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds		ug/gds	ug/gds	
10B/Be	dual	2.0	1	nb	3.2	3.5	3.9	OK	3.3	3.6	3.6	3.6	3.5	OK	3.623	3.727	OK
23Na/Be	dual	300.0	50	7870.0	9197.9	8567.9	7833.5	OK	7928.4	8076.2	8013.6	8054.0	8122.3	OK	8013.568	8133.638	OK
25Mg/Be	dual	15.0	5	nb	725.1	748.4	690.9	OK	902.4	936.8	848.7	858.9	870.2	OK	848.733	780.123	OK
27Al/Rh	dual	3.0	1	nb	24.4	0.8	22.0	OK	3.5	4.7	4.7	8.1	5.5	OK	4.666	34.405	637%
28Si/Rh	dual	3.0	1	nb	16.7	17.9	18.3	OK	22.5	28.6	28.6	29.5	32.8	46%	28.645	42.675	49%
31P/Rh	dual	150.0	50	nb	4287.5	4122.8	4490.2	OK	4413.3	4619.9	4579.4	4678.0	4622.3	OK	4579.358	4625.003	OK
39K/Rh	dual	300.0	50	9420.0	9467.4	9174.1	9698.3	OK	9433.4	9839.7	9390.4	9817.4	9813.2	OK	9390.385	9742.599	OK
43Ca/Rh	dual	25.0	5	2860.0	2764.3	2908.9	2599.2	OK	2912.9	2876.6	2970.8	2836.5	2978.8	OK	2970.750	2853.675	OK
49Ti/Rh	dual	0.60	1	nb	0.14	0.13	0.38	<AG	0.07	0.13	0.15	0.19	nb	<AG	0.12	2.61	Cl
51V/Rh	dual	0.20	1	nb	0.00	0.01	0.02	<AG	0.02	0.03	0.02	0.03	nb	<AG	-0.96	3.29	Cl
53Cr/Rh	dual	0.40	1	nb	0.30	0.36	0.32	<AG	0.37	0.32	0.30	0.31	nb	<AG	-3.09	13.88	Cl
55Mn/Rh	dual	0.10	1	12.9	9.71	10.23	11.24	16%	10.16	10.64	10.97	11.00	10.47	OK	10.97	10.40	OK
54Fe/Rh	dual	5.0	1	30.4	20.0	22.6	19.6	OK	19.8	22.0	22.9	21.7	20.9	OK	22.9	29.5	OK
57Fe/Rh	dual	7.0	1	30.4	23.1	24.0	30.3	OK	20.7	24.5	25.9	24.1	23.7	OK	25.9	32.6	OK
59Co/Rh	dual	0.020	1	nb	0.029	0.030	0.057	OK	0.034	0.030	0.031	0.069	0.026	OK	0.031	0.038	OK
60Ni/Rh	dual	0.080	1	0.271	0.254	0.301	0.615	142%	0.253	0.274	0.320	0.342	0.220	OK	0.320	0.370	OK
63Cu/Rh	dual	0.30	1	3.18	2.92	3.10	3.40	OK	2.68	3.03	3.07	3.01	2.98	OK	3.07	3.04	OK
65Cu/Rh	dual	0.30	1	3.18	2.84	3.00	3.28	OK	3.08	3.53	3.57	3.54	3.48	OK	3.57	3.57	OK
64Zn/Rh	dual	0.80	1	28.90	27.05	27.97	28.31	OK	26.84	29.15	29.86	28.39	28.86	OK	29.86	30.43	OK
66Zn/Rh	dual	0.80	1	28.90	27.06	27.74	27.99	OK	26.16	28.65	29.34	27.43	28.05	OK	29.34	29.64	OK
75As/Rh	dual	0.030	1	nb	0.145	0.155	0.145	OK	0.147	0.164	0.145	0.140	nb	OK	-0.080	2.112	Cl
77Se/Rh	dual	0.30	1	0.18	0.29	0.31	0.28	<AG	0.35	0.30	0.26	0.23	nb	<AG	-0.67	7.84	Cl
82Se/Rh	dual	0.30	1	0.18	0.30	0.33	0.31	OK	0.27	0.19	0.24	0.19	0.18	<AG	0.24	0.23	<AG
85Rb/Rh	dual	0.0090	1	nb	6.8241	7.0379	7.8199	15%	7.4735	7.7668	7.9983	7.6613	7.8364	OK	7.9983	8.1934	OK
88Sr/Rh	dual	0.060	1	nb	2.900	3.141	3.571	23%	2.997	3.188	3.368	3.112	3.054	OK	3.368	3.250	OK
100Mo/In	dual	0.020	1	0.262	0.232	0.271	0.322	39%	0.213	0.236	0.236	0.240	0.223	OK	0.236	0.239	OK
111Cd/In	dual	0.0020	1	0.0210	0.0196	0.0193	0.0230	OK	0.0170	0.0182	0.0247	0.0218	0.0216	OK	0.0247	0.0213	OK
121Sb/In	dual	0.20	1	nb	0.02	0.02	0.09	<AG	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<AG	0.01	0.13	<AG
135Ba/In	dual	2.0	1	nb	1.6	1.6	1.9	<AG	1.4	1.9	1.8	1.9	1.2	<AG	1.8	1.2	<AG
205Tl/In	dual	0.00080	1	nb	0.00231	0.00227	0.00242	OK	0.00122	0.00114	0.00118	0.00128	0.00120	OK	0.00118	0.00118	OK
207Pb/In	dual	0.030	1	0.043	0.028	0.035	0.035	OK	0.037	0.054	0.044	0.059	0.035	OK	0.044	0.039	OK
12C signaal					0.7	0.7	0.3		2.2	1.4	1.5	0.9	1.2		1.5	0.6	
pellet					+	+	+/-		+	+	+	+/-	+/-		+	-	

nb niet bepaald of niet vermeld

OK Verschil &lt;2\*AG of &lt;10% van minimum concentratie of geen oplopende reeks

&lt;AG &lt;AG = maximale concentratie kleiner dan AG

% Verschil (maximum-minimum)/minimum indien verschil &gt;2\*AG of &gt;10% van minimum concentratie

# Programma: 10 min 300 W; 8 min 480 W; (duur -8) min 360 W; 12 ACV-100 vaten; maximaal ingestelde druk 130 psi (HNO3) of 170 psi (HCl+HNO3)

\* 0HCl + 9.5 HNO3 + 0 water werd gecorrigeerd voor verontreinigingen en terugvinding

@ AG=AGmax\*verduuningsfactor (VF)

Cl concentratieverhoging moet toegeschreven worden aan spectrale chloride storing (wordt onvoldoende gecorrigeerd)

**Bijlage 7; Aantoonbaarheidsgrens, meetbereik en modelfout**

Isotoop Int.std.	Detector Mode	Aantoonbaarheidsgrens gebaseerd op 3s. memory en selectiviteit										Meetbereik (ug/l)		Modelfout voor mengstandaard			
		Gebruikte monster	Monster conc n=7 ug/g	Monster 3s n=7 ug/g	H_bd 3s n=7 ug/g	memory analyse ug/g	memory destructie ug/g	select ug/g	AGmax 1.5*max ug/gds	AGmax afgerond ug/gds	AGmax afgerond ug/l	Boven grens analyse ug/l	Conc verwacht (ug/l)	Nivo mengstd. (*AGmax)	Gemidd afwijking n=7	Toegepaste afwijking	
10B/Be	dual	SSP_TOX	0.5699	1.04	1.23	0.50	0.86	0.00	1.85	2.00	20	1000	500	25	-3.7%	15.2%	
27Al/Rh	dual	BCR422	0.9173	1.86	0.18	0.29	0.18	0.06	2.80	3.00	30	150	2500	83	nb	15.0%	
27Al/Rh	analogue	BCR422	0.8673	1.68	0.20	0.29	0.18	0.08	2.52	3.00	30	5000	2500	83	-0.6%	15.0%	
51V/Rh	dual	BCR185	0.0196	0.02	0.03	0.04	0.08	0.02	0.12	0.20	2	100	100	50	-4.1%	15.0%	
53Cr/Rh	dual	NIST1573_4x	1.7088	0.14	0.12	0.13	0.23	0.09	0.35	0.40	4	400	200	50	-1.0%	15.0%	
55Mn/Rh	dual	-	-	-	0.02	0.02	0.02	0.06	0.095	0.10	1	50	2500	2500	nb	15.0%	
55Mn/Rh	anal	-	-	-	0.02	0.02	0.01	0.08	0.12	0.20	2	5000	2500	1250	-2.6%	15.0%	
54Fe/Rh	dual	BCR422	5.5156	2.93	0.80	1.88	0.22	1.66	4.39	5.00	50	1200	2500	50	nb	15.0%	
54Fe/Rh	analogue	BCR422	6.6115	3.12	0.80	1.96	0.11	1.89	4.67	5.00	50	25000	2500	50	-0.3%	15.0%	
57Fe/Rh	dual	BCR422	4.5685	2.60	1.09	4.03	0.17	2.78	6.04	7.00	70	1200	2500	36	nb	15.1%	
57Fe/Rh	analogue	BCR422	4.5781	3.76	1.83	4.24	0.13	3.86	6.36	7.00	70	25000	2500	36	-0.9%	15.1%	
59Co/Rh	dual	BCR422	0.0199	0.011	0.003	0.003	0.009	0.005	0.017	0.020	0.2	100	50	250	-2.1%	15.0%	
60Ni/Rh	dual	SSP_TOX	0.1664	0.052	0.030	0.005	0.028	0.013	0.078	0.080	0.8	200	100	125	0.5%	15.0%	
63Cu/Rh	dual	-	-	-	0.16	0.18	0.19	0.10	0.28	0.30	3	100	1500	500	nb	15.0%	
63Cu/Rh	analogue	-	-	-	0.15	0.17	0.18	0.13	0.27	0.30	3	3000	1500	500	-1.7%	15.0%	
65Cu/Rh	dual	-	-	-	0.17	0.19	0.19	0.01	0.29	0.30	3	100	1500	500	nb	15.0%	
65Cu/Rh	analogue	-	-	-	0.17	0.17	0.17	0.03	0.26	0.30	3	3000	1500	500	-1.5%	15.0%	
64Zn/Rh	dual	-	-	-	0.05	0.47	0.27	0.04	0.70	0.80	8	400	1500	188	nb	15.0%	
64Zn/Rh	analogue	-	-	-	0.16	0.49	0.25	0.06	0.73	0.80	8	6000	1500	188	1.2%	15.0%	
66Zn/Rh	dual	-	-	-	0.06	0.48	0.26	0.09	0.72	0.80	8	400	1500	188	nb	15.0%	
66Zn/Rh	analogue	-	-	-	0.24	0.52	0.23	0.06	0.77	0.80	8	6000	1500	188	0.8%	15.0%	
75As/Te	dual	NIST1573_4x	0.1122	0.011	0.013	0.007	0.008	0.015	0.022	0.030	0.3	400	200	667	-3.3%	15.0%	
77Se/Te	dual	SSP_TOX	0.1094	0.12	0.12	0.15	0.12	0.09	0.23	0.30	3	200	100	33	-3.6%	15.1%	
82Se/Te	dual	SSP_TOX	0.1133	0.13	0.07	0.19	0.07	0.13	0.29	0.30	3	200	100	33	-3.9%	15.1%	
85Rb/Rh	dual	-	-	-	0.0049	0.0056	0.0052	0.0000	0.0084	0.0090	0.09	50	500	5556	nb	15.0%	
85Rb/Rh	analogue	-	-	-	0.0135	0.0101	0.0031	0.0000	0.0202	0.030	0.3	1000	500	1667	-2.1%	15.0%	
88Sr/Rh	dual	-	-	-	0.0190	0.0168	0.0287	0.0386	0.0579	0.060	0.6	40	2000	3333	nb	15.0%	
88Sr/Rh	analogue	-	-	-	0.0172	0.0173	0.0216	0.0379	0.0569	0.060	0.6	4000	2000	3333	-0.8%	15.0%	
100Mo/In	dual	BCR422	0.0094	0.0022	0.0038	0.0123	0.0038	0.0092	0.0185	0.020	0.2	200	100	500	-1.6%	15.0%	
111Cd/In	dual	-	-	-	0.0010	0.0010	0.0007	0.0012	0.0018	0.0020	0.02	300	150	7500	0.9%	15.0%	
135Ba/In	dual	NIST1577	0.5342	0.67	0.31	0.04	0.33	0.00	1.01	2.00	20	400	500	25	nb	15.2%	
135Ba/In	analogue	NIST1577	0.4226	0.65	0.30	0.07	0.25	0.00	0.98	1.00	10	3000	500	50	-1.5%	15.0%	
205Tl/In	dual	BCR422	0.0010	0.00052	0.00027	0.00020	0.00010	0.00000	0.00077	0.00080	0.0080	10	5	1000	1.2%	15.0%	
207Pb/In	dual	-	-	-	0.009	0.015	0.009	0.000	0.022	0.030	0.3	100	250	833	nb	15.0%	
207Pb/In	analogue	-	-	-	0.052	0.026	0.016	0.000	0.077	0.080	0.8	2000	250	313	0.2%	15.0%	

H\_bd = blanco-destructie  
 select = maximale (absolute) schijnbare analytconcentratie (met correctie voor spectrale storingen) vastgesteld in matrixoplossingen (n=3)  
 Toegepaste afwijking voor modelfout berekend met 2\*RSD\_R\_eis

## Bijlage 8A; Juistheid, reproduceerbaarheid en terugvinding voor voeding

Isotoop Int.std.	Detector Mode	ARC/CL (totaal dieet)										NIST SRM 1568a (rijstbloem)									
		conc verwacht ug/gds	stdev ref ug/gds	conc gemeten ug/gds	stdev gemeten ug/gds	Niveau verwacht (*AGmax)	Gemidd afwijking n=1	Toegestane afwijking	RSD_R gemeten n=1	RSD_R eis	Terug vinding n=1	conc verwacht ug/gds	stdev ref ug/gds	conc gemeten ug/gds	stdev gemeten ug/gds	Niveau verwacht (*AGmax)	Gemidd afwijking n=2	Toegestane afwijking	RSD_R gemeten n=2	RSD_R eis	Terug vinding n=1
10B/Be	dual	-	-	3.7	nb	2	nb	nb	nb	19.5%	103.5%	-	-	0.9	0.0	0	nb	nb	<AG	<AG	101.7%
27Al/Rh	dual	-	-	6.0	nb	2	nb	nb	nb	18.2%	>BG	4.4	0.5	3.6	0.4	1	<AG	<AG	<AG	<AG	>BG
27Al/Rh	analogue	-	-	6.0	nb	2	nb	nb	nb	18.2%	101.6%	4.4	0.5	3.6	0.4	1	<AG	<AG	<AG	<AG	107.4%
51V/Rh	dual	-	-	0.01	nb	0	nb	nb	nb	<AG	102.9%	-	-	0.00	0.00	0	nb	nb	<AG	<AG	101.9%
53Cr/Rh	dual	-	-	0.21	nb	1	nb	nb	nb	<AG	101.9%	-	-	0.31	0.02	1	nb	nb	<AG	<AG	104.8%
55Mn/Rh	dual	12.90	0.29	-	nb	129	nb	15.7%	nb	7.5%	>BG	20.00	0.80	>BG	nb	200	nb	17.0%	nb	7.5%	>BG
55Mn/Rh	anal	12.90	0.29	12.67	nb	65	-1.8%	15.7%	nb	7.5%	102.5%	20.00	0.80	21.16	0.05	100	5.8%	17.0%	0.2%	7.5%	103.9%
54Fe/Rh	dual	30.4	0.5	25.2	nb	6	-17.0%	18.8%	nb	9.3%	>BG	7.4	0.5	4.7	0.4	1	<AG	<AG	<AG	<AG	>BG
54Fe/Rh	analogue	30.4	0.5	25.8	nb	6	-15.1%	15.3%	nb	9.3%	104.4%	7.4	0.5	5.0	0.5	1	<AG	<AG	<AG	<AG	103.5%
57Fe/Rh	dual	30.4	0.5	29.1	nb	4	-4.3%	21.7%	nb	10.7%	>BG	7.4	0.5	5.2	0.4	1	<AG	<AG	<AG	<AG	>BG
57Fe/Rh	analogue	30.4	0.5	28.9	nb	4	-5.0%	15.3%	nb	10.7%	102.5%	7.4	0.5	4.8	0.7	1	<AG	<AG	<AG	<AG	103.4%
59Co/Rh	dual	-	-	0.033	nb	2	nb	nb	nb	21.5%	101.4%	-	-	0.025	0.002	1	nb	nb	9.6%	<AG	101.3%
60Ni/Rh	dual	0.271	0.019	0.284	nb	3	4.9%	28.4%	nb	12.4%	103.5%	-	-	0.199	0.004	2	nb	nb	1.8%	15.3%	104.5%
63Cu/Rh	dual	3.18	0.10	3.49	nb	11	9.7%	17.3%	nb	8.1%	>BG	2.40	0.15	2.82	0.16	8	17.6%	21.2%	5.5%	8.6%	>BG
63Cu/Rh	analogue	3.18	0.10	3.43	nb	11	7.9%	23.3%	nb	8.1%	99.3%	2.40	0.15	2.81	0.15	8	17.3%	21.2%	5.5%	8.6%	102.2%
65Cu/Rh	dual	3.18	0.10	3.42	nb	11	7.6%	17.3%	nb	8.1%	>BG	2.40	0.15	2.82	0.16	8	17.5%	21.2%	5.5%	8.6%	>BG
65Cu/Rh	analogue	3.18	0.10	3.25	nb	11	2.1%	23.3%	nb	8.1%	98.7%	2.40	0.15	2.76	0.15	8	15.0%	21.2%	5.5%	8.6%	100.4%
64Zn/Rh	dual	28.90	0.65	30.35	nb	36	5.0%	15.8%	nb	7.6%	>BG	19.40	0.25	22.04	0.67	24	13.6%	15.5%	3.0%	7.6%	>BG
64Zn/Rh	analogue	28.90	0.65	31.35	nb	36	8.5%	15.7%	nb	7.6%	103.8%	19.40	0.25	22.00	0.49	24	13.4%	15.5%	2.2%	7.6%	102.9%
66Zn/Rh	dual	28.90	0.65	30.42	nb	36	5.3%	15.8%	nb	7.6%	>BG	19.40	0.25	22.29	0.45	24	14.9%	15.5%	2.0%	7.6%	>BG
66Zn/Rh	analogue	28.90	0.65	30.79	nb	36	6.5%	15.7%	nb	7.6%	103.1%	19.40	0.25	21.98	0.26	24	13.3%	15.5%	1.2%	7.6%	101.6%
75As/Te	dual	-	-	0.114	nb	4	nb	nb	nb	11.5%	104.2%	0.290	0.015	0.331	0.012	10	14.3%	19.5%	3.6%	8.3%	103.0%
77Se/Te	dual	0.18	0.01	0.19	nb	1	<AG	<AG	nb	<AG	101.0%	0.38	0.02	0.60	0.01	1	<AG	<AG	<AG	<AG	102.8%
82Se/Te	dual	0.18	0.01	0.21	nb	1	<AG	<AG	nb	<AG	97.8%	0.38	0.02	0.56	0.06	1	<AG	<AG	<AG	<AG	100.5%
85Rb/Rh	dual	-	-	-	nb	nb	nb	nb	nb	7.5%	>BG	6.1400	0.0450	>BG	nb	682	nb	15.1%	nb	7.5%	>BG
85Rb/Rh	analogue	-	-	8.8646	nb	295	nb	nb	nb	7.5%	103.9%	6.1400	0.0450	6.9750	0.0319	205	13.6%	15.1%	0.5%	7.5%	100.7%
88Sr/Rh	dual	-	-	3.537	nb	59	nb	nb	nb	7.5%	>BG	-	-	0.188	0.011	3	nb	nb	6.0%	13.0%	>BG
88Sr/Rh	analogue	-	-	3.665	nb	61	nb	nb	nb	7.5%	103.5%	-	-	0.177	0.011	3	nb	nb	6.2%	13.5%	100.6%
100Mo/In	dual	0.262	0.018	0.257	nb	13	-1.8%	20.7%	nb	7.9%	105.2%	1.460	0.040	1.644	0.016	73	12.6%	16.0%	1.0%	7.5%	100.2%
111Cd/In	dual	0.0210	0.0015	0.0219	nb	11	4.5%	21.7%	nb	8.1%	103.5%	0.0220	0.0010	0.0229	0.0005	11	3.9%	18.6%	2.2%	8.1%	101.6%
135Ba/In	dual	-	-	2.5	nb	1	nb	nb	nb	<AG	>BG	-	-	1.0	0.3	1	nb	nb	<AG	<AG	>BG
135Ba/In	analogue	-	-	2.4	nb	2	nb	nb	nb	15.9%	104.1%	-	-	0.9	0.3	1	nb	nb	<AG	<AG	100.3%
205Tl/In	dual	-	-	0.00186	nb	2	nb	nb	nb	16.2%	102.6%	-	-	0.00000	0.00000	0	nb	nb	<AG	<AG	102.0%
207Pb/In	dual	0.043	0.004	0.043	nb	1	<AG	<AG	nb	<AG	>BG	-	-	0.009	0.000	0	nb	nb	<AG	<AG	>BG
207Pb/In	analogue	0.043	0.004	0.010	nb	1	<AG	<AG	nb	<AG	102.7%	-	-	-0.026	0.008	0	nb	nb	<AG	<AG	102.8%

nb = niet bepaald; >BG = groter dan de bovengrens van het meetbereik; <AG = concentratie kleiner dan of gelijk aan AGmax

RSDDeis = 7.5% bij conc > 50AGmax, anders geldt RSDDeis =  $\sqrt{RSDDeis^2 + [(AGmax/(3*conc))^2]}$

Toegestane afwijking voor referentiemateriaal =  $2\sqrt{RSD\_R\_eis^2 + RSDref^2}$

**Bijlage 8B; Juistheid, reproduceerbaarheid en terugvinding voor planten (I)**

Isotoop Int.std.	Detector Mode	BCR CRM 281 (raaigras)										BCR CRM 402 (witte klaver)									
		Conc verwacht ug/gds	stdev ref ug/gds	conc gemeten ug/gds	stdev gemeten ug/gds	Niveau verwacht (*AGmax)	Gemidd afwijking n=7	Toegestane afwijking	RSD_R gemeten n=7	RSD_R eis	Terug vinding n=1	Conc verwacht ug/gds	stdev ref ug/gds	conc gemeten ug/gds	stdev gemeten ug/gds	Niveau verwacht (*AGmax)	Gemidd afwijking n=7	Toegestane afwijking	RSD_R gemeten n=7	RSD_R eis	Terug vinding n=7
10B/Be	dual	5.9	0.4	5.7	0.4	3	-4.2%	29.6%	7.5%	13.6%	102.3%	-	-	35.5	1.1	18	nb	nb	3.0%	7.7%	99.0%
27Al/Rh	dual	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	7.5%	>BG	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	nb	7.5%	nb	nb
27Al/Rh	analogue	-	-	62.0	6.9	21	nb	nb	11.1%	7.7%	93.5%	-	-	97.8	13.5	33	nb	nb	13.8%	7.6%	93.7%
51V/Rh	dual	-	-	0.27	0.01	1	nb	nb	<AG	<AG	95.3%	-	-	0.79	0.73	4	nb	nb	91.8%	11.3%	97.2%
53Cr/Rh	dual	2.14	0.06	0.65	0.06	5	-69.8%	20.3%	9.4%	9.8%	94.6%	-	-	1.54	0.12	4	nb	nb	8.1%	11.5%	96.0%
55Mn/Rh	dual	81.60	1.30	>BG	nb	816	nb	15.3%	nb	7.5%	>BG	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	7.5%	nb	nb
55Mn/Rh	anal	81.60	1.30	80.80	3.56	408	-1.0%	15.3%	4.4%	7.5%	94.4%	-	-	28.94	1.14	145	nb	nb	3.9%	7.5%	95.6%
54Fe/Rh	dual	-	-	131.1	10.4	26	nb	nb	7.9%	7.6%	>BG	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	7.5%	nb	nb
54Fe/Rh	analogue	-	-	146.4	3.8	29	nb	nb	2.6%	7.6%	91.3%	-	-	257.8	30.3	52	nb	nb	11.8%	7.5%	98.0%
57Fe/Rh	dual	-	-	134.2	10.8	19	nb	nb	8.1%	7.7%	>BG	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	7.5%	nb	nb
57Fe/Rh	analogue	-	-	146.1	2.7	21	nb	nb	1.9%	7.7%	93.0%	-	-	259.0	25.6	37	nb	nb	9.9%	7.6%	96.4%
59Co/Rh	dual	-	-	0.057	0.007	3	nb	nb	11.9%	13.9%	94.4%	0.178	0.004	0.144	0.023	9	-19.3%	17.4%	15.9%	8.4%	95.7%
60Ni/Rh	dual	3.000	0.085	2.290	0.139	38	-23.7%	16.1%	6.1%	7.6%	95.1%	-	-	7.499	0.357	94	nb	nb	4.8%	7.5%	93.6%
63Cu/Rh	dual	9.65	0.19	10.02	0.49	32	3.8%	15.6%	4.9%	7.6%	>BG	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	7.5%	nb	nb
63Cu/Rh	analogue	9.65	0.19	10.08	0.43	32	4.5%	15.6%	4.3%	7.6%	92.1%	-	-	14.65	0.99	49	nb	nb	6.7%	7.5%	92.5%
65Cu/Rh	dual	9.65	0.19	10.07	0.46	32	4.4%	15.6%	4.6%	7.6%	>BG	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	7.5%	nb	nb
65Cu/Rh	analogue	9.65	0.19	10.02	0.45	32	3.8%	15.6%	4.4%	7.6%	92.3%	-	-	14.58	1.06	49	nb	nb	7.3%	7.5%	92.4%
64Zn/Rh	dual	31.50	0.70	31.69	1.58	39	0.6%	15.7%	5.0%	7.5%	>BG	-	-	28.23	1.01	35	nb	nb	3.6%	7.6%	nb
64Zn/Rh	analogue	31.50	0.70	31.84	1.17	39	1.1%	15.7%	3.7%	7.5%	94.6%	-	-	28.09	0.87	35	nb	nb	3.1%	7.6%	95.5%
66Zn/Rh	dual	31.50	0.70	32.02	1.58	39	1.6%	15.7%	4.9%	7.5%	>BG	-	-	28.40	0.94	35	nb	nb	3.3%	7.6%	nb
66Zn/Rh	analogue	31.50	0.70	31.88	1.20	39	1.2%	15.7%	3.8%	7.5%	94.2%	-	-	28.12	0.66	35	nb	nb	2.3%	7.6%	94.9%
75As/Te	dual	0.057	0.002	0.035	0.005	2	-39.0%	38.8%	15.2%	19.1%	102.9%	0.093	0.005	0.090	0.022	3	-3.1%	28.3%	24.0%	13.1%	105.1%
77Se/Te	dual	0.03	0.00	0.02	0.03	0	<AG	<AG	<AG	<AG	99.4%	6.70	0.13	7.97	0.36	22	18.9%	15.7%	4.5%	7.6%	100.7%
82Se/Te	dual	0.03	0.00	0.04	0.04	0	<AG	<AG	<AG	<AG	98.6%	6.70	0.13	8.02	0.37	22	19.7%	15.7%	4.6%	7.6%	101.5%
85Rb/Rh	dual	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	7.5%	>BG	-	-	3.2558	0.1128	362	nb	nb	3.5%	7.5%	nb	nb
85Rb/Rh	analogue	-	-	43.9776	0.9931	1466	nb	nb	2.3%	7.5%	98.6%	-	-	3.1965	0.0663	107	nb	nb	2.1%	7.5%	102.0%
88Sr/Rh	dual	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	7.5%	>BG	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	nb	7.5%	nb	nb
88Sr/Rh	analogue	-	-	26.463	0.675	441	nb	nb	2.6%	7.5%	101.3%	-	-	36.067	0.687	601	nb	nb	1.9%	7.5%	103.2%
100Mo/In	dual	0.840	0.030	0.756	0.019	42	-9.9%	16.7%	2.5%	7.5%	104.8%	6.930	0.095	7.484	0.285	347	8.0%	15.2%	3.8%	7.5%	107.2%
111Cd/In	dual	0.1200	0.0015	0.1280	0.0206	60	6.6%	15.2%	16.1%	7.5%	102.7%	-	-	0.1789	0.0088	89	nb	nb	4.9%	7.5%	101.2%
135Ba/In	dual	-	-	16.1	0.6	8	nb	nb	3.5%	8.6%	>BG	-	-	12.1	0.2	6	nb	nb	1.4%	9.3%	nb
135Ba/In	analogue	-	-	15.9	0.7	16	nb	nb	4.4%	7.8%	104.5%	-	-	11.7	0.4	12	nb	nb	3.2%	8.0%	104.9%
205Tl/In	dual	-	-	0.00633	0.00015	8	nb	nb	2.3%	8.6%	100.2%	-	-	0.00328	0.00055	4	nb	nb	16.7%	11.1%	100.9%
207Pb/In	dual	2.380	0.055	2.494	0.108	79	4.8%	15.7%	4.3%	7.5%	>BG	-	-	0.563	0.021	19	nb	nb	3.8%	7.7%	nb
207Pb/In	analogue	2.380	0.055	2.455	0.088	30	3.2%	15.9%	3.6%	7.6%	99.6%	-	-	0.527	0.027	7	nb	nb	5.0%	9.0%	98.8%

nb = niet bepaald; >BG = groter dan de bovengrens van het meetbereik; <AG = concentratie kleiner dan of gelijk aan AGmax

RSDeis = 7.5% bij conc > 50AGmax. anders geldt  $RSDeis = \sqrt{RSDeis^2 + [(AGmax / (3 * conc))^2]}$

Toegestane afwijking voor referentiemateriaal =  $2 * \sqrt{RSD_Reis^2 + RSDref^2}$

**Bijlage 8C Juistheid, reproduceerbaarheid en terugvinding voor planten (II)**

		NIST SRM 1515 (appelblad)										NIST SRM 1573a (tomatenblad; 4x verdund i.v.m. hoge Ca- en Br-concentratie)									
Isotoop	Detector	Conc	stdev	conc	stdev	Niveau	Gemidd	Toegestane	RSD_R	RSD_R	Terug	Conc	stdev	conc	stdev	Niveau	Gemidd	Toegestane	RSD_R	RSD_R	Terug
Int.std.	Mode	verwacht	ref	gemeten	gemeten	verwacht	afwijking	afwijking	gemeten	eis	vinding	verwacht	ref	gemeten	gemeten	verwacht	afwijking	afwijking	gemeten	eis	vinding
		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds	(*AGmax)	n=7	n=7	n=7	n=7	n=1	ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds	(*AGmax)	n=7	n=7	n=7	n=7	n=1
10B/Be	dual	27.0	1.0	30.0	0.5	14	11.2%	17.4%	1.7%	7.9%	102.8%	33.3	0.4	34.9	2.0	4	4.9%	15.7%	5.6%	7.8%	96.4%
27Al/Rh	dual	286.0	4.5	>BG	nb	95	nb	15.3%	nb	7.5%	>BG	598.0	6.0	>BG	nb	50	nb	15.1%	nb	7.5%	>BG
27Al/Rh	analogue	286.0	4.5	92.7	22.1	95	-67.6%	15.3%	23.8%	7.5%	94.2%	598.0	6.0	276.6	29.4	50	-53.7%	15.1%	10.6%	7.5%	93.0%
51V/Rh	dual	0.26	0.02	0.12	0.02	1	<AG	<AG	<AG	<AG	96.8%	0.84	0.01	0.50	0.06	1	<AG	<AG	<AG	<AG	94.9%
53Cr/Rh	dual	-	-	0.33	0.04	1	nb	nb	<AG	<AG	96.1%	1.99	0.03	1.71	0.19	1	<AG	<AG	<AG	<AG	96.6%
55Mn/Rh	dual	54.00	1.50	>BG	nb	540	nb	16.0%	nb	7.5%	>BG	246.00	4.00	>BG	nb	615	nb	15.3%	nb	7.5%	>BG
55Mn/Rh	anal	54.00	1.50	54.70	1.21	270	1.3%	16.0%	2.2%	7.5%	95.2%	246.00	4.00	252.74	4.78	308	2.7%	15.3%	1.9%	7.5%	95.0%
54Fe/Rh	dual	83.0	2.5	59.7	2.8	17	-28.1%	16.7%	4.7%	7.8%	>BG	368.0	3.5	321.2	17.3	18	-12.7%	15.1%	5.4%	7.5%	>BG
54Fe/Rh	analogue	83.0	2.5	61.6	1.8	17	-25.8%	16.7%	2.8%	7.8%	96.1%	368.0	3.5	323.9	11.8	18	-12.0%	15.1%	3.7%	7.5%	98.1%
57Fe/Rh	dual	83.0	2.5	64.8	5.1	12	-21.9%	17.1%	7.9%	8.0%	>BG	368.0	3.5	332.4	18.5	13	-9.7%	15.2%	5.6%	7.5%	>BG
57Fe/Rh	analogue	83.0	2.5	66.1	6.5	12	-20.4%	17.1%	9.9%	8.0%	92.2%	368.0	3.5	337.0	13.0	13	-8.4%	15.2%	3.8%	7.5%	98.6%
59Co/Rh	dual	-	-	0.084	0.003	4	nb	nb	4.1%	10.9%	95.5%	0.570	0.010	0.568	0.018	7	-0.4%	15.6%	3.1%	7.6%	95.5%
60Ni/Rh	dual	0.910	0.060	0.864	0.043	11	-5.1%	20.8%	5.0%	8.1%	96.7%	1.590	0.035	1.392	0.152	5	-12.4%	16.0%	10.9%	7.7%	96.5%
63Cu/Rh	dual	5.64	0.12	5.69	0.16	19	0.8%	16.0%	2.9%	7.7%	>BG	4.70	0.07	5.08	0.11	4	8.1%	15.9%	2.2%	7.8%	>BG
63Cu/Rh	analogue	5.64	0.12	5.65	0.12	19	0.2%	16.0%	2.1%	7.7%	92.1%	4.70	0.07	4.89	0.14	4	4.1%	15.9%	2.9%	7.8%	95.4%
65Cu/Rh	dual	5.64	0.12	5.68	0.17	19	0.6%	16.0%	3.0%	7.7%	>BG	4.70	0.07	5.09	0.11	4	8.3%	15.9%	2.1%	7.8%	>BG
65Cu/Rh	analogue	5.64	0.12	5.60	0.16	19	-0.7%	16.0%	2.9%	7.7%	91.9%	4.70	0.07	4.67	0.24	4	-0.6%	15.9%	5.2%	7.8%	95.9%
64Zn/Rh	dual	12.50	0.15	12.72	0.44	16	1.8%	15.8%	3.4%	7.8%	>BG	30.90	0.35	32.76	0.89	10	6.0%	15.3%	2.7%	7.5%	>BG
64Zn/Rh	analogue	12.50	0.15	12.67	0.27	16	1.4%	15.8%	2.1%	7.8%	95.7%	30.90	0.35	32.19	0.75	10	4.2%	15.3%	2.3%	7.5%	97.4%
66Zn/Rh	dual	12.50	0.15	12.80	0.32	16	2.4%	15.8%	2.5%	7.8%	>BG	30.90	0.35	32.61	0.73	10	5.5%	15.3%	2.2%	7.5%	>BG
66Zn/Rh	analogue	12.50	0.15	12.64	0.27	16	1.1%	15.8%	2.2%	7.8%	95.0%	30.90	0.35	31.68	0.69	10	2.5%	15.3%	2.2%	7.5%	96.8%
75As/Te	dual	0.038	0.004	0.031	0.006	1	<AG	<AG	<AG	<AG	102.7%	0.112	0.002	0.112	0.015	1	<AG	<AG	<AG	<AG	102.6%
77Se/Te	dual	0.05	0.00	0.04	0.02	0	<AG	<AG	<AG	<AG	99.3%	0.05	0.00	0.29	0.26	0	<AG	<AG	<AG	<AG	101.6%
82Se/Te	dual	0.05	0.00	0.29	0.04	0	<AG	<AG	<AG	<AG	98.6%	0.05	0.00	0.57	0.29	0	<AG	<AG	<AG	<AG	101.3%
85Rb/Rh	dual	10.2000	0.7500	>BG	nb	1133	nb	21.0%	nb	7.5%	>BG	14.8900	0.1350	15.1275	0.3249	414	1.6%	15.1%	2.1%	7.5%	>BG
85Rb/Rh	analogue	10.2000	0.7500	10.3422	0.2046	340	1.4%	21.0%	2.0%	7.5%	100.5%	14.8900	0.1350	14.8362	0.1959	124	-0.4%	15.1%	1.3%	7.5%	101.2%
88Sr/Rh	dual	25.000	2.000	>BG	nb	417	nb	21.9%	nb	7.5%	>BG	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	nb	7.5%	>BG
88Sr/Rh	analogue	25.000	2.000	27.483	0.432	417	9.9%	21.9%	1.6%	7.5%	100.4%	-	-	91.077	1.448	379	nb	nb	1.6%	7.5%	103.3%
100Mo/In	dual	0.094	0.007	0.088	0.005	5	-6.6%	24.8%	5.8%	10.3%	101.5%	-	-	0.438	0.025	5	nb	nb	5.8%	7.7%	99.6%
111Cd/In	dual	0.0130	0.0010	0.0143	0.0012	7	10.3%	23.8%	8.6%	9.1%	100.5%	1.5200	0.0200	1.5687	0.0309	190	3.2%	15.2%	2.0%	7.5%	97.6%
135Ba/In	dual	49.0	2.0	>BG	nb	25	nb	17.3%	nb	7.6%	>BG	-	-	63.3	1.3	8	nb	nb	2.0%	7.6%	>BG
135Ba/In	analogue	49.0	2.0	51.7	1.4	49	5.4%	17.1%	2.7%	7.5%	99.9%	-	-	61.2	1.8	15	nb	nb	2.9%	7.5%	98.3%
205Tl/In	dual	-	-	0.01360	0.00046	17	nb	nb	3.4%	7.8%	100.8%	-	-	0.03891	0.00163	12	nb	nb	4.2%	7.5%	95.8%
207Pb/In	dual	0.470	0.012	0.402	0.014	16	-14.5%	16.4%	3.4%	7.8%	>BG	-	-	0.609	0.013	5	nb	nb	2.1%	7.7%	>BG
207Pb/In	analogue	0.470	0.012	0.367	0.023	6	-21.8%	19.5%	6.2%	9.4%	99.0%	-	-	0.446	0.079	1	nb	nb	<AG	<AG	95.2%

nb = niet bepaald; >BG = groter dan de bovengrens van het meetbereik; <AG = concentratie kleiner dan of gelijk aan AGmax

RSDDeis = 7.5% bij conc > 50AGmax. anders geldt RSDDeis = sqrt{RSDDeis^2+[(AGmax/(3\*conc))^2]}

Toegestane afwijking voor referentiemateriaal =2sqrt(RSD\_R\_eis^2+RSDref^2)

**Bijlage 8D Juistheid, reproduceerbaarheid en terugvinding voor planten (III) en vlees (I)**

		NIST SRM 1575 (dennennaald)										NIST SRM 1577b (runderlever)									
Isotoop	Detector	Conc	stdev	conc	stdev	Niveau	Gemidd	Toegestane	RSD_R	RSD_R	Terug	Conc	stdev	conc	stdev	Niveau	Gemidd	Toegestane	RSD_R	RSD_R	Terug
Int.std.	Mode	verwacht	ref	gemeten	gemeten	verwacht	afwijking	afwijking	gemeten	eis	vinding	verwacht	ug/gds	gemeten	gemeten	verwacht	afwijking	afwijking	gemeten	eis	vinding
		ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds	(*AGmax)	n=7	n=7	n=7	n=7	n=1	ug/gds	ug/gds	ug/gds	ug/gds	(*AGmax)	n=7	n=7	n=7	n=7	n=8
10B/Be	dual	-	-	17.5	0.6	9	nb	nb	3.4%	8.4%	96.5%	-	-	0.7	0.4	0	nb	nb	<AG	<AG	96.9%
27Al/Rh	dual	545.0	15.0	>BG	nb	182	nb	16.0%	nb	7.5%	>BG	-	-	0.9	0.1	0	nb	nb	<AG	<AG	nb
27Al/Rh	analogue	545.0	15.0	481.0	16.7	182	-11.8%	16.0%	3.5%	7.5%	>BG	-	-	0.9	0.1	0	nb	nb	<AG	<AG	101.4%
51V/Rh	dual	-	-	0.29	0.02	1	nb	nb	<AG	<AG	97.8%	-	-	0.11	0.01	1	nb	nb	<AG	<AG	99.0%
53Cr/Rh	dual	2.60	0.10	1.14	0.03	7	-56.2%	19.7%	2.7%	9.1%	98.4%	-	-	0.44	0.03	1	nb	nb	<AG	<AG	100.1%
55Mn/Rh	dual	675.00	7.50	>BG	nb	6750	nb	15.2%	nb	7.5%	>BG	10.50	0.85	>BG	nb	105	nb	22.1%	nb	7.5%	nb
55Mn/Rh	anal	675.00	7.50	710.30	28.90	3375	5.2%	15.2%	4.1%	7.5%	>BG	10.50	0.85	11.30	0.16	53	7.7%	22.1%	1.5%	7.5%	100.4%
54Fe/Rh	dual	200.0	5.0	121.7	5.4	40	-39.1%	15.9%	4.4%	7.5%	>BG	184.0	7.5	>BG	nb	37	nb	17.2%	nb	7.6%	nb
54Fe/Rh	analogue	200.0	5.0	123.6	7.0	40	-38.2%	15.9%	5.7%	7.5%	103.1%	184.0	7.5	209.2	3.4	37	13.7%	17.2%	1.6%	7.6%	102.8%
57Fe/Rh	dual	200.0	5.0	122.7	5.2	29	-38.6%	16.0%	4.2%	7.6%	>BG	184.0	7.5	>BG	nb	26	nb	17.3%	nb	7.6%	nb
57Fe/Rh	analogue	200.0	5.0	124.9	5.2	29	-37.5%	16.0%	4.2%	7.6%	103.4%	184.0	7.5	205.2	3.4	26	11.5%	17.3%	1.7%	7.6%	101.1%
59Co/Rh	dual	-	-	0.095	0.003	5	nb	nb	3.7%	10.3%	98.8%	-	-	0.271	0.007	14	nb	nb	2.5%	7.9%	100.3%
60Ni/Rh	dual	-	-	2.183	0.093	27	nb	nb	4.2%	7.6%	100.1%	-	-	0.367	0.071	5	nb	nb	19.2%	10.4%	101.0%
63Cu/Rh	dual	3.00	0.15	3.15	0.15	10	5.1%	19.2%	4.9%	8.2%	>BG	160.00	4.00	>BG	nb	533	nb	15.8%	nb	7.5%	nb
63Cu/Rh	analogue	3.00	0.15	3.13	0.18	10	4.4%	19.2%	5.7%	8.2%	99.4%	160.00	4.00	174.85	2.81	533	9.3%	15.8%	1.6%	7.5%	96.8%
65Cu/Rh	dual	3.00	0.15	3.15	0.17	10	5.0%	19.2%	5.5%	8.2%	>BG	160.00	4.00	>BG	nb	533	nb	15.8%	nb	7.5%	nb
65Cu/Rh	analogue	3.00	0.15	3.07	0.17	10	2.3%	19.2%	5.4%	8.2%	99.2%	160.00	4.00	173.60	3.41	533	8.5%	15.8%	2.0%	7.5%	97.4%
64Zn/Rh	dual	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	nb	7.5%	>BG	127.00	8.00	>BG	nb	159	nb	19.6%	nb	7.5%	nb
64Zn/Rh	analogue	-	-	78.29	16.25	98	nb	nb	20.7%	7.5%	103.8%	127.00	8.00	139.07	3.54	159	9.5%	19.6%	2.5%	7.5%	102.8%
66Zn/Rh	dual	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	nb	7.5%	>BG	127.00	8.00	>BG	nb	159	nb	19.6%	nb	7.5%	nb
66Zn/Rh	analogue	-	-	78.21	15.93	98	nb	nb	20.4%	7.5%	103.6%	127.00	8.00	140.95	1.46	159	11.0%	19.6%	1.0%	7.5%	102.5%
75As/Te	dual	0.210	0.020	0.202	0.012	7	-3.7%	26.0%	5.7%	8.9%	99.9%	-	-	0.043	0.005	1	nb	nb	<AG	<AG	101.0%
77Se/Te	dual	-	-	0.06	0.03	0	nb	nb	<AG	<AG	100.1%	0.73	0.03	0.90	0.08	2	23.4%	32.3%	8.5%	15.6%	100.0%
82Se/Te	dual	-	-	0.06	0.01	0	nb	nb	<AG	<AG	101.0%	0.73	0.03	0.95	0.08	2	30.4%	32.3%	8.7%	15.6%	100.7%
85Rb/Rh	dual	11.7000	0.0500	>BG	nb	1300	nb	15.0%	nb	7.5%	>BG	13.7000	0.5500	>BG	nb	1522	nb	17.0%	nb	7.5%	nb
85Rb/Rh	analogue	11.7000	0.0500	12.2222	0.2877	390	4.5%	15.0%	2.4%	7.5%	102.5%	13.7000	0.5500	14.4331	0.2825	457	5.4%	17.0%	2.0%	7.5%	101.4%
88Sr/Rh	dual	4.800	0.100	4.599	0.138	80	-4.2%	15.6%	3.0%	7.5%	>BG	0.136	0.001	0.147	0.020	2	8.0%	33.0%	13.7%	16.5%	nb
88Sr/Rh	analogue	4.800	0.100	4.716	0.104	80	-1.7%	15.6%	2.2%	7.5%	102.8%	0.136	0.001	0.136	0.017	2	-0.3%	33.0%	12.7%	16.5%	102.4%
100Mo/In	dual	-	-	0.094	0.007	5	nb	nb	7.3%	10.3%	99.5%	3.500	0.150	3.932	0.142	175	12.3%	17.3%	3.6%	7.5%	100.2%
111Cd/In	dual	-	-	0.2066	0.0207	103	nb	nb	10.0%	7.5%	100.6%	0.5000	0.0150	0.5496	0.0179	250	9.9%	16.2%	3.3%	7.5%	101.7%
135Ba/In	dual	-	-	7.6	0.2	4	nb	nb	3.0%	11.5%	>BG	-	-	0.5	0.2	0	nb	nb	<AG	<AG	96.7%
135Ba/In	analogue	-	-	7.4	0.2	7	nb	nb	2.5%	8.8%	99.5%	-	-	0.4	0.2	0	nb	nb	<AG	<AG	100.8%
205Tl/In	dual	-	-	0.04826	0.00136	60	nb	nb	2.8%	7.5%	99.1%	-	-	0.00321	0.00017	4	nb	nb	5.3%	11.2%	100.4%
207Pb/In	dual	10.800	0.250	10.922	0.374	360	1.1%	15.7%	3.4%	7.5%	>BG	0.129	0.002	0.129	0.005	4	0.1%	21.8%	3.9%	10.8%	nb
207Pb/In	analogue	10.800	0.250	10.982	0.402	135	1.7%	15.7%	3.7%	7.5%	97.8%	0.129	0.002	0.089	0.010	2	-30.8%	44.1%	11.1%	22.0%	99.7%

nb = niet bepaald; >BG = groter dan de bovengrens van het meetbereik; <AG = concentratie kleiner dan of gelijk aan AGmax

RSDDeis = 7.5% bij conc > 50AGmax. anders geldt RSDDeis = sqrt{RSDDeis^2+[(AGmax/(3\*conc))^2]}

Toegestane afwijking voor referentiemateriaal =2sqrt(RSD\_R\_eis^2+RSDref^2)

## Bijlage 8E Juistheid, reproduceerbaarheid en terugvinding voor vlees (II)

Isotoop Int.std.	Detector Mode	BCR CRM 184 (runderspier)										BCR CRM 185 (runderlever)									
		Conc verwacht ug/gds	stdev ref ug/gds	conc gemeten ug/gds	stdev gemeten ug/gds	Niveau verwacht (*AGmax)	Gemidd afwijking n=2	Toegestane afwijking	RSD_R gemeten n=2	RSD_R eis	Terug vinding n=1	Conc verwacht ug/gds	stdev ref ug/gds	conc gemeten ug/gds	stdev gemeten ug/gds	Niveau verwacht (*AGmax)	Gemidd afwijking n=7	Toegestane afwijking	RSD_R gemeten n=7	RSD_R eis	Terug vinding n=1
10B/Be	dual	-	-	0.5	0.3	0	nb	nb	<AG	<AG	105.0%	-	-	0.5	0.4	0	nb	nb	<AG	<AG	105.5%
27Al/Rh	dual	-	-	1.4	0.2	0	nb	nb	<AG	<AG	>BG	-	-	1.6	0.2	1	nb	nb	<AG	<AG	>BG
27Al/Rh	analogue	-	-	1.4	0.1	0	nb	nb	<AG	<AG	107.7%	-	-	1.6	0.2	1	nb	nb	<AG	<AG	106.8%
51V/Rh	dual	-	-	0.00	0.01	0	nb	nb	<AG	<AG	100.8%	-	-	0.02	0.01	0	nb	nb	<AG	<AG	100.6%
53Cr/Rh	dual	-	-	0.43	0.07	1	nb	nb	<AG	<AG	101.0%	-	-	0.33	0.03	1	nb	nb	<AG	<AG	102.9%
55Mn/Rh	dual	0.33	0.01	0.34	0.00	3	2.5%	26.3%	1.1%	12.5%	>BG	9.30	0.15	>BG	nb	93	nb	15.3%	nb	7.5%	>BG
55Mn/Rh	anal	0.33	0.01	0.35	0.02	2	4.1%	43.5%	6.2%	21.3%	104.4%	9.30	0.15	9.94	0.29	47	6.9%	15.4%	2.9%	7.5%	105.2%
54Fe/Rh	dual	79.0	1.0	75.1	6.5	16	-4.9%	15.8%	8.7%	7.8%	>BG	214.0	2.5	>BG	nb	43	nb	15.3%	nb	7.5%	>BG
54Fe/Rh	analogue	79.0	1.0	84.1	1.6	16	6.4%	15.8%	1.9%	7.8%	103.4%	214.0	2.5	225.1	4.0	43	5.2%	15.3%	1.8%	7.5%	106.2%
57Fe/Rh	dual	79.0	1.0	75.2	2.9	11	-4.8%	16.3%	3.8%	8.1%	>BG	214.0	2.5	>BG	nb	31	nb	15.3%	nb	7.6%	>BG
57Fe/Rh	analogue	79.0	1.0	80.7	2.2	11	2.2%	16.3%	2.8%	8.1%	102.9%	214.0	2.5	220.8	3.6	31	3.2%	15.3%	1.7%	7.6%	109.5%
59Co/Rh	dual	-	-	0.010	0.002	0	nb	nb	AG	67.4%	102.3%	-	-	0.237	0.009	12	nb	nb	4.0%	8.0%	101.6%
60Ni/Rh	dual	-	-	0.232	0.002	3	nb	nb	0.9%	13.7%	103.4%	-	-	1.875	0.259	23	nb	nb	13.8%	7.6%	104.8%
63Cu/Rh	dual	2.36	0.03	2.48	0.03	8	5.0%	17.4%	1.0%	8.6%	>BG	189.00	2.00	>BG	nb	630	nb	15.1%	nb	7.5%	>BG
63Cu/Rh	analogue	2.36	0.03	2.54	0.06	8	7.7%	17.4%	2.4%	8.6%	101.2%	189.00	2.00	194.87	2.94	630	3.1%	15.1%	1.5%	7.5%	101.9%
65Cu/Rh	dual	2.36	0.03	2.60	0.01	8	10.0%	17.4%	0.5%	8.6%	>BG	189.00	2.00	>BG	nb	630	nb	15.1%	nb	7.5%	>BG
65Cu/Rh	analogue	2.36	0.03	2.49	0.07	8	5.6%	17.4%	2.8%	8.6%	100.2%	189.00	2.00	193.18	4.19	630	2.2%	15.1%	2.2%	7.5%	103.9%
64Zn/Rh	dual	166.00	1.50	>BG	nb	208	nb	15.1%	nb	7.5%	>BG	142.00	1.50	>BG	nb	178	nb	15.1%	nb	7.5%	>BG
64Zn/Rh	analogue	166.00	1.50	182.31	6.19	208	9.8%	15.1%	3.4%	7.5%	99.2%	142.00	1.50	154.17	4.86	178	8.6%	15.1%	3.2%	7.5%	109.7%
66Zn/Rh	dual	166.00	1.50	>BG	nb	208	nb	15.1%	nb	7.5%	>BG	142.00	1.50	>BG	nb	178	nb	15.1%	nb	7.5%	>BG
66Zn/Rh	analogue	166.00	1.50	183.76	6.45	208	10.7%	15.1%	3.5%	7.5%	99.5%	142.00	1.50	153.54	4.88	178	8.1%	15.1%	3.2%	7.5%	107.3%
75As/Te	dual	-	-	0.023	0.006	1	nb	nb	AG	43.6%	108.8%	0.024	0.002	0.014	0.002	1	<AG	<AG	<AG	<AG	104.5%
77Se/Te	dual	0.18	0.01	0.28	0.07	1	<AG	<AG	AG	55.2%	108.5%	0.45	0.01	0.53	0.02	1	<AG	<AG	<AG	<AG	103.3%
82Se/Te	dual	0.18	0.01	0.43	0.03	1	<AG	<AG	7.3%	55.2%	106.2%	0.45	0.01	0.59	0.03	1	<AG	<AG	<AG	<AG	102.1%
85Rb/Rh	dual	-	-	>BG	nb	nb	nb	7.5%	nb	7.5%	>BG	-	-	>BG	nb	nb	nb	nb	7.5%	7.5%	>BG
85Rb/Rh	analogue	-	-	14.2088	0.1223	474	nb	nb	0.9%	7.5%	102.8%	-	-	17.2995	0.4904	577	nb	nb	2.8%	7.5%	103.2%
88Sr/Rh	dual	-	-	0.081	0.003	1	nb	nb	4.0%	25.7%	>BG	-	-	0.095	0.018	2	nb	nb	19.1%	22.4%	>BG
88Sr/Rh	analogue	-	-	0.070	0.001	1	nb	nb	2.0%	29.6%	103.8%	-	-	0.083	0.020	1	nb	nb	<AG	<AG	103.4%
100Mo/In	dual	-	-	0.022	0.003	1	nb	nb	14.8%	31.2%	104.0%	-	-	4.238	0.228	212	nb	nb	5.4%	7.5%	103.2%
111Cd/In	dual	0.0130	0.0010	0.0210	0.0016	7	61.9%	23.8%	7.7%	9.1%	100.9%	0.2980	0.0125	0.3306	0.0128	149	10.9%	17.2%	3.9%	7.5%	104.3%
135Ba/In	dual	-	-	0.3	0.0	0	nb	nb	AG	217.2%	>BG	-	-	0.5	0.2	0	nb	nb	<AG	<AG	>BG
135Ba/In	analogue	-	-	0.2	0.0	0	nb	nb	AG	195.3%	103.4%	-	-	0.4	0.2	0	nb	nb	<AG	<AG	101.9%
205Tl/In	dual	-	-	0.00071	0.00022	1	nb	nb	AG	38.4%	100.4%	-	-	0.00101	0.00011	1	nb	nb	<AG	<AG	101.5%
207Pb/In	dual	0.239	0.006	0.242	0.014	8	1.1%	17.8%	6.0%	8.6%	>BG	0.501	0.014	0.504	0.053	17	0.5%	16.4%	10.5%	7.8%	>BG
207Pb/In	analogue	0.239	0.006	0.190	0.025	3	-20.5%	27.3%	13.2%	13.4%	100.7%	0.501	0.014	0.455	0.049	6	-9.2%	19.2%	10.7%	9.2%	101.4%

nb = niet bepaald; >BG = groter dan de bovengrens van het meetbereik; <AG = concentratie kleiner dan of gelijk aan AGmax

RSDDeis = 7.5% bij conc > 50AGmax. anders geldt  $RSDDeis = \sqrt{RSDDeis^2 + [(AGmax/(3 \cdot conc))^2]}$

Toegestane afwijking voor referentiemateriaal =  $2 \cdot \sqrt{RSD\_R\_eis^2 + RSDref^2}$

### Bijlage 8F Juistheid, reproduceerbaarheid en terugvinding voor vis

Isotoop Int.std.	Detector Mode	BCR CRM 422 (kabeljauwspier)										IAEA 350 (tonijn)									
		Conc verwacht ug/gds	stdev ref ug/gds	conc gemeten ug/gds	stdev gemeten ug/gds	Niveau verwacht (*AGmax)	Gemidd afwijking n=7	Toegestane afwijking	RSD_R gemeten n=7	RSD_R eis	Terug vinding n=1	Conc verwacht ug/gds	stdev ref ug/gds	conc gemeten ug/gds	stdev gemeten ug/gds	Niveau verwacht (*AGmax)	Gemidd afwijking n=7	Toegestane afwijking	RSD_R gemeten n=7	RSD_R eis	Terug vinding n=1
10B/Be	dual	-	-	0.4	0.2	0	nb	nb	<AG	<AG	98.2%	-	-	0.3	0.2	0	nb	nb	<AG	<AG	104.6%
27Al/Rh	dual	-	-	0.9	0.6	0	nb	nb	<AG	<AG	>BG	-	-	1.7	0.1	1	nb	nb	<AG	<AG	>BG
27Al/Rh	analogue	-	-	0.9	0.6	0	nb	nb	<AG	<AG	97.9%	-	-	1.8	0.0	1	nb	nb	<AG	<AG	107.3%
51V/Rh	dual	-	-	0.01	0.01	0	nb	nb	<AG	<AG	94.5%	-	-	-0.01	0.00	0	nb	nb	<AG	<AG	100.6%
53Cr/Rh	dual	-	-	0.44	0.05	1	nb	nb	<AG	<AG	94.5%	0.65	0.09	0.81	0.10	2	24.8%	50.9%	12.1%	21.8%	101.8%
55Mn/Rh	dual	0.54	0.01	0.60	0.02	5	10.4%	20.1%	3.5%	9.7%	>BG	0.60	0.04	0.50	0.00	6	-16.6%	22.9%	0.0%	9.3%	>BG
55Mn/Rh	anal	0.54	0.01	0.59	0.02	3	9.6%	29.2%	3.4%	14.4%	98.5%	0.60	0.04	0.50	0.03	3	-16.3%	29.9%	5.2%	13.4%	104.5%
54Fe/Rh	dual	5.5	0.2	5.2	0.4	1	<AG	<AG	<AG	<AG	>BG	72.1	2.7	71.8	0.3	14	-0.5%	17.4%	0.4%	7.8%	>BG
54Fe/Rh	analogue	5.5	0.2	6.6	1.0	1	<AG	<AG	<AG	<AG	105.0%	72.1	2.7	76.1	0.4	14	5.5%	17.4%	0.5%	7.8%	107.2%
57Fe/Rh	dual	5.5	0.2	4.6	0.9	1	<AG	<AG	<AG	<AG	>BG	72.1	2.7	70.2	0.9	10	-2.6%	18.0%	1.3%	8.2%	>BG
57Fe/Rh	analogue	5.5	0.2	4.6	1.3	1	<AG	<AG	<AG	<AG	102.1%	72.1	2.7	72.5	2.0	10	0.5%	18.0%	2.8%	8.2%	104.0%
59Co/Rh	dual	-	-	0.020	0.004	1	nb	nb	<AG	<AG	96.9%	0.037	0.006	0.025	0.007	2	-32.9%	49.1%	26.2%	19.5%	101.1%
60Ni/Rh	dual	-	-	0.073	0.019	1	nb	nb	<AG	<AG	98.8%	0.320	0.010	0.288	0.022	4	-10.0%	23.3%	7.6%	11.2%	103.1%
63Cu/Rh	dual	1.05	0.04	1.22	0.13	4	16.1%	25.1%	10.7%	12.1%	>BG	2.83	0.14	2.75	0.11	9	-3.0%	19.3%	4.2%	8.3%	>BG
63Cu/Rh	analogue	1.05	0.04	1.24	0.14	4	18.0%	25.1%	11.1%	12.1%	98.3%	2.83	0.14	2.75	0.02	9	-2.8%	19.3%	0.7%	8.3%	100.3%
65Cu/Rh	dual	1.05	0.04	1.18	0.11	4	12.6%	25.1%	9.5%	12.1%	>BG	2.83	0.14	2.79	0.07	9	-1.3%	19.3%	2.4%	8.3%	>BG
65Cu/Rh	analogue	1.05	0.04	1.17	0.15	4	11.1%	25.1%	12.5%	12.1%	99.1%	2.83	0.14	2.72	0.00	9	-3.8%	19.3%	0.0%	8.3%	100.8%
64Zn/Rh	dual	19.60	0.25	20.64	0.51	25	5.3%	15.5%	2.5%	7.6%	>BG	17.40	0.40	17.74	0.29	22	1.9%	16.0%	1.6%	7.7%	>BG
64Zn/Rh	analogue	19.60	0.25	21.43	0.53	25	9.3%	15.5%	2.5%	7.6%	101.3%	17.40	0.40	17.83	0.00	22	2.5%	16.0%	0.0%	7.7%	102.1%
66Zn/Rh	dual	19.60	0.25	20.86	0.44	25	6.4%	15.5%	2.1%	7.6%	>BG	17.40	0.40	17.99	0.51	22	3.4%	16.0%	2.8%	7.7%	>BG
66Zn/Rh	analogue	19.60	0.25	21.34	0.62	25	8.9%	15.5%	2.9%	7.6%	102.0%	17.40	0.40	17.71	0.42	22	1.8%	16.0%	2.4%	7.7%	102.8%
75As/Te	dual	21.100	0.250	22.305	0.729	703	5.7%	15.2%	3.3%	7.5%	106.3%	-	-	5.280	0.090	176	nb	nb	1.7%	7.5%	105.3%
77Se/Te	dual	1.63	0.04	2.64	0.12	5	61.8%	19.8%	4.6%	9.7%	102.8%	5.57	0.58	6.68	0.00	19	20.0%	25.8%	0.1%	7.7%	103.8%
82Se/Te	dual	1.63	0.04	2.82	0.14	5	73.1%	19.8%	5.0%	9.7%	104.4%	5.57	0.58	6.62	0.13	19	18.9%	25.8%	1.9%	7.7%	102.2%
85Rb/Rh	dual	-	-	4.9125	0.1399	546	nb	nb	2.8%	7.5%	>BG	2.5000	0.0450	2.6761	0.0481	278	7.0%	15.4%	1.8%	7.5%	>BG
85Rb/Rh	analogue	-	-	4.9263	0.1810	164	nb	nb	3.7%	7.5%	102.6%	2.5000	0.0450	2.6897	0.0407	83	7.6%	15.4%	1.5%	7.5%	103.3%
88Sr/Rh	dual	-	-	0.691	0.030	12	nb	nb	4.3%	8.0%	>BG	-	-	0.575	0.010	10	nb	nb	1.7%	8.3%	>BG
88Sr/Rh	analogue	-	-	0.686	0.033	11	nb	nb	4.9%	8.0%	104.5%	-	-	0.560	0.018	9	nb	nb	3.2%	8.3%	103.4%
100Mo/In	dual	-	-	0.009	0.001	0	nb	nb	<AG	<AG	101.3%	-	-	0.020	0.005	1	nb	nb	<AG	<AG	104.1%
111Cd/In	dual	0.0170	0.0010	0.0201	0.0015	9	18.0%	20.6%	7.3%	8.5%	98.1%	0.0200	0.0030	0.0158	0.0008	10	-20.8%	34.2%	4.7%	8.2%	103.0%
135Ba/In	dual	-	-	0.5	0.2	0	nb	nb	<AG	<AG	>BG	-	-	0.5	0.1	0	nb	nb	<AG	<AG	>BG
135Ba/In	analogue	-	-	0.4	0.2	0	nb	nb	<AG	<AG	98.9%	-	-	0.4	0.1	0	nb	nb	<AG	<AG	102.1%
205Tl/In	dual	-	-	0.00098	0.00017	1	nb	nb	<AG	<AG	98.5%	-	-	0.00097	0.00004	1	nb	nb	<AG	<AG	101.8%
207Pb/In	dual	0.085	0.008	0.075	0.007	3	-12.2%	33.0%	9.3%	14.0%	>BG	-	-	0.034	0.001	1	nb	nb	<AG	<AG	>BG
207Pb/In	analogue	0.085	0.008	0.031	0.016	1	<AG	<AG	<AG	<AG	95.9%	-	-	-0.003	0.004	0	nb	nb	<AG	<AG	102.9%

nb = niet bepaald; >BG = groter dan de bovengrens van het meetbereik; <AG = concentratie kleiner dan of gelijk aan AGmax

RSDDeis = 7.5% bij conc > 50AGmax. anders geldt RSDDeis = sqrt{RSDDeis^2+[(AGmax/(3\*conc))^2]}

Toegestane afwijking voor referentiemateriaal =2sqrt(RSD\_R\_eis^2+RSDref^2)



**Bijlage 9; Juistheid voor waterig materiaal en reproduceerbaarheid en terugvinding voor praktijkmonsters (diervoer)**

Isotoop	Detector	Juistheid voor NIST1643d (water)							SSP-TOX (synthetisch diervoer; LAC-LIMSnr 67882)					RG (konijnenvoer; LAC-LIMSnr 51168)				
		conc	RSD	conc	RSD	Niveau	Gemidd	Toegestane	conc	Niveau	RSD_R	RSD_R	Terug	conc	Niveau	RSD_R	RSD_R	Terug
		verwacht	ref	gemeten	gemeten	(*AGmax)	afwijking	afwijking	n=7	(*AGmax)	gemeten	eis	vinding	n=7	(*AGmax)	gemeten	eis	vinding
Int.std.	Mode	ug/l		ug/l			n=7	ug/gds		n=7		n=1	ug/gds		n=7		n=1	
10B/Be	dual	72.4	3.6%	62.7	5.8%	4	-13.3%	24.8%	0.6	0	<AG	<AG	96.2%	17.0	8	1.2%	8.5%	97.7%
27Al/Rh	dual	63.8	2.7%	64.9	2.4%	2	1.7%	35.2%	>BG	nb	nb	nb	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
27Al/Rh	analogue	63.8	2.7%	63.3	4.4%	2	-0.8%	35.2%	53.3	18	6.1%	7.7%	101.2%	274.8	92	7.0%	7.5%	107.0%
51V/Rh	dual	17.55	4.0%	17.79	2.6%	9	1.4%	18.6%	0.07	0	<AG	<AG	99.7%	1.82	9	7.2%	8.3%	99.4%
53Cr/Rh	dual	9.27	1.1%	9.88	6.8%	2	6.7%	32.5%	0.36	1	<AG	<AG	101.1%	2.62	7	5.5%	9.1%	99.0%
55Mn/Rh	dual	18.83	2.2%	19.80	3.8%	19	5.2%	16.0%	>BG	nb	nb	nb	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
55Mn/Rh	anal	18.83	2.2%	19.21	3.4%	9	2.0%	17.2%	31.76	159	18.7%	7.5%	101.6%	104.55	523	5.3%	7.5%	101.6%
54Fe/Rh	dual	45.6	4.3%	20.6	<AG	1	<AG	<AG	56.2	11	9.6%	8.1%	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
54Fe/Rh	analogue	45.6	4.3%	19.4	<AG	1	<AG	<AG	57.7	12	11.1%	8.0%	106.5%	168.3	34	25.4%	7.6%	108.9%
57Fe/Rh	dual	45.6	4.3%	43.2	<AG	1	<AG	<AG	56.4	8	9.9%	8.6%	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
57Fe/Rh	analogue	45.6	4.3%	45.2	<AG	1	<AG	<AG	58.1	8	10.8%	8.5%	106.1%	166.5	24	25.9%	7.6%	108.8%
59Co/Rh	dual	12.500	2.4%	12.931	2.5%	63	3.4%	15.7%	0.104	5	28.5%	9.9%	100.2%	0.708	35	13.9%	7.6%	100.2%
60Ni/Rh	dual	29.050	4.6%	29.090	3.6%	36	0.1%	17.7%	0.166	2	10.4%	17.7%	103.5%	2.311	29	4.8%	7.6%	101.5%
63Cu/Rh	dual	10.25	18.5%	10.57	2.6%	3	3.1%	44.5%	1.23	4	10.3%	11.0%	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
63Cu/Rh	analogue	10.25	18.5%	10.56	4.0%	3	3.0%	44.5%	1.23	4	11.2%	11.1%	101.4%	20.39	68	7.8%	7.5%	99.4%
65Cu/Rh	dual	10.25	18.5%	10.44	2.7%	3	1.9%	44.5%	1.20	4	8.8%	11.2%	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
65Cu/Rh	analogue	10.25	18.5%	10.29	4.8%	3	0.3%	44.5%	1.16	4	10.4%	11.4%	102.2%	20.29	68	8.2%	7.5%	99.4%
64Zn/Rh	dual	36.24	0.9%	42.57	4.1%	5	17.5%	21.1%	20.11	25	18.4%	7.6%	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
64Zn/Rh	analogue	36.24	0.9%	42.13	4.3%	5	16.3%	21.1%	20.19	25	18.6%	7.6%	104.6%	89.44	112	4.5%	7.5%	104.6%
66Zn/Rh	dual	36.24	0.9%	42.49	3.7%	5	17.2%	21.1%	20.24	25	18.3%	7.6%	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
66Zn/Rh	analogue	36.24	0.9%	42.16	4.4%	5	16.3%	21.1%	20.20	25	18.5%	7.6%	103.4%	89.60	112	5.8%	7.5%	105.3%
75As/Te	dual	28.010	1.3%	26.933	2.3%	93	-3.8%	15.2%	0.006	0	<AG	<AG	105.0%	0.307	10	4.2%	8.2%	104.1%
77Se/Te	dual	5.72	1.5%	5.81	5.7%	2	1.7%	38.2%	0.11	0	<AG	<AG	103.0%	0.30	1	<AG	<AG	100.7%
82Se/Te	dual	5.72	1.5%	5.51	4.8%	2	-3.6%	38.2%	0.11	0	<AG	<AG	101.4%	0.28	1	<AG	<AG	100.4%
85Rb/Rh	dual	-	-	6.1839	2.6%	72	nb	-	0.2638	29	1.5%	7.6%	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
85Rb/Rh	analogue	-	-	6.0034	2.6%	22	nb	-	0.2531	8	2.3%	8.5%	103.2%	10.7225	357	3.8%	7.5%	103.7%
88Sr/Rh	dual	147.400	1.2%	>BG	nb	246	nb	15.2%	3.662	61	1.5%	7.5%	>BG	>BG	nb	nb	>BG	
88Sr/Rh	analogue	147.400	1.2%	153.312	2.6%	246	4.0%	15.2%	3.717	62	1.5%	7.5%	106.3%	25.315	422	4.4%	7.5%	106.8%
100Mo/In	dual	56.450	1.5%	56.000	1.7%	282	-0.8%	15.3%	0.112	6	10.6%	9.6%	100.2%	1.561	78	3.4%	7.5%	103.0%
111Cd/In	dual	3.2350	5.7%	3.2041	3.4%	162	-1.0%	18.9%	0.0063	3	8.7%	13.0%	99.1%	0.0920	46	3.9%	7.5%	99.6%
135Ba/In	dual	253.3	1.8%	258.9	2.7%	13	2.2%	16.3%	3.7	2	7.3%	19.5%	>BG	14.3	7	4.4%	8.8%	>BG
135Ba/In	analogue	253.3	1.8%	254.6	3.5%	25	0.5%	15.6%	3.5	4	8.8%	12.1%	100.3%	14.1	14	4.2%	7.9%	101.6%
205Tl/In	dual	3.64000	3.4%	3.73514	2.8%	455	2.6%	16.5%	0.00097	1	<AG	<AG	99.9%	0.01185	15	3.8%	7.8%	96.1%
207Pb/In	dual	9.075	3.5%	9.317	3.2%	30	2.7%	16.7%	0.047	2	5.0%	22.5%	>BG	0.683	23	21.1%	7.6%	>BG
207Pb/In	analogue	9.075	3.5%	9.080	3.9%	11	0.1%	17.6%	0.019	0	<AG	<AG	97.6%	0.648	8	22.9%	8.6%	95.0%

nb = niet bepaald; >BG = groter dan de bovengrens van het meetbereik; <AG = concentratie kleiner dan of gelijk aan AGmax

RSDDeis = 7.5% bij conc > 50AGmax, anders geldt RSDDeis =  $\sqrt{RSDDeis^2 + [(AGmax/(3 \cdot conc))^2]}$

Toegestane afwijking voor referentiemateriaal =  $2 \cdot \sqrt{RSD\_R\_eis^2 + RSDref^2}$