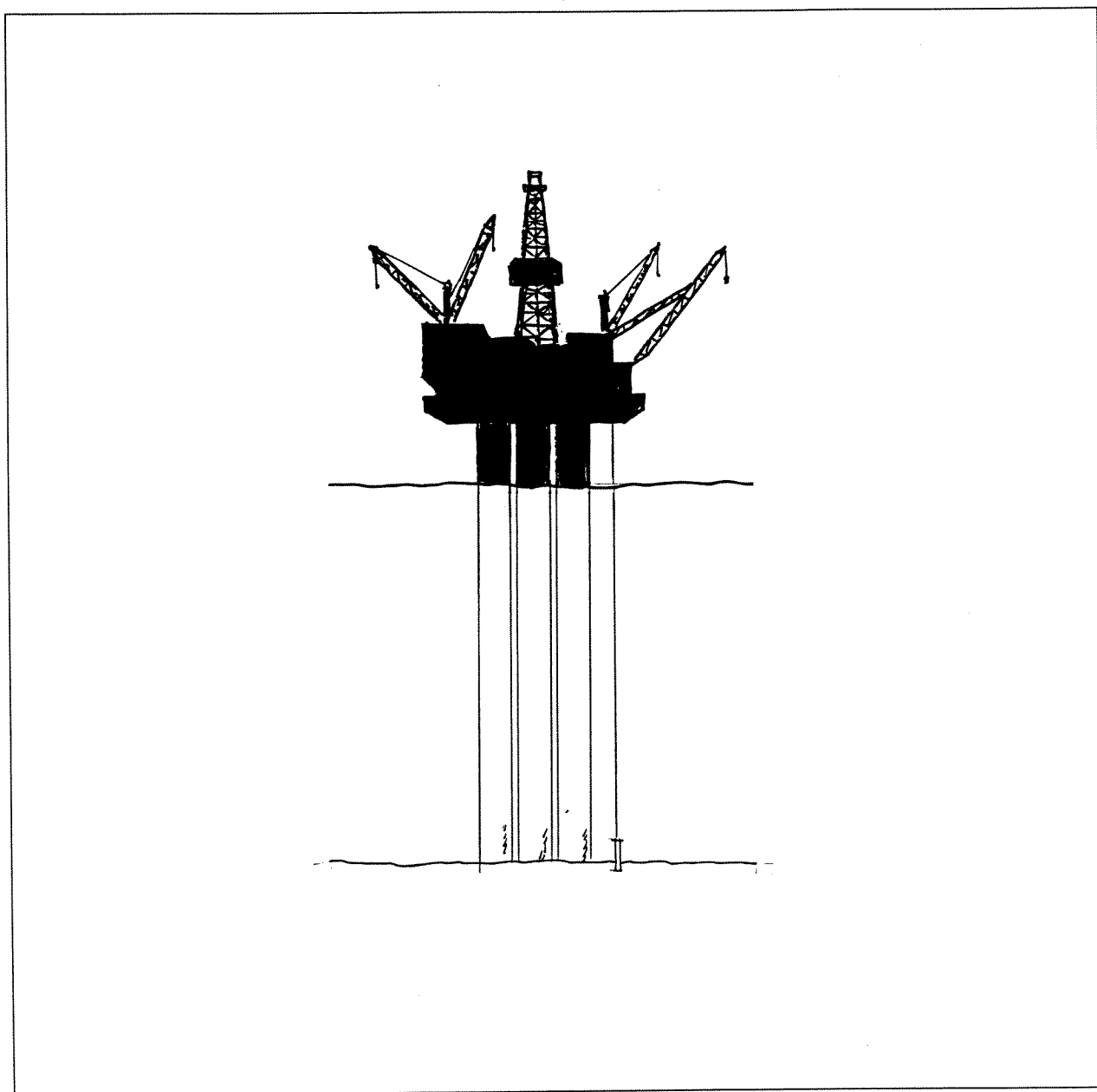


RAPPORT LNR 3626-97

Sammenlignende
laboratorieprøving
(ringtest) for bestemmelse
av tungmetaller og
organiske forbindelser i
marine sedimenter



RAPPORT

Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00

Sørlandsavdelingen

Televeien 1
4890 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5008 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-NIVA A/S

Søndre Tollbugate 3
9000 Tromsø
Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 77 68 05 09

Tittel Sammenlignende laboratorieprøving (ringtest) for bestemmelse av tungmetaller og organiske forbindelser i marine sedimenter.	Løpenr. (for bestilling) 3626-97	Dato 17. mars 1997
	Prosjektnr. Undernr. O 95276	Sider Pris 38
Forfatter(e) Håvard Hovind og Rainer Lichtenthaler	Fagområde Kjemisk analyse	Distribusjon
	Geografisk område Norge	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Statens Forurensningstilsyn	Oppdragsreferanse
--	-------------------

Sammendrag I august 1969 ble det gjennomført en sammenlignende laboratorieprøving (ringtest) for bestemmelse av metaller og organiske forbindelser i marine sedimenter. Tre prøver ble benyttet, et referansemateriale til de organiske forbindelsene, og et referansemateriale samt et marint sediment slemmet opp og blandet med borekaks (Safemul) til metaller. 12 laboratorier ble invitert til å delta, hvorav 10 sendte inn resultater. Det ble mottatt resultater for metaller fra 7 laboratorier og for organiske forbindelser fra 7 laboratorier. Medianverdien av de innsendte resultater ble brukt som referanseverdi ved vurdering av sammenlignbarheten mellom laboratoriene. Som akseptansegrenser ble $\pm 20\%$ benyttet for metaller, og $\pm 30\%$ for organiske forbindelser. For metaller hadde laboratoriene 59 - 100 % akseptable resultater ved oppslutning med salpetersyre, mens mer enn 70 % var akseptable ved totalbestemmelsen. For organiske forbindelser var andel akseptable resultater 58 - 90 % ved de enkelte laboratorier, de dårligste resultatene ble oppnådd for de forbindelsene som foreligger i de laveste konsentrasjonene. For å vurdere "riktigheten" av resultatene ble sertifiserte verdier benyttet som sanne verdier, og andel akseptable resultater ble da langt lavere, fra 0 til 44 % ved oppslutning med salpetersyre og 25 til 100 % ved totalbestemmelsen av metaller. Det er en tendens til for lave resultater ved metallbestemmelsene, spesielt markert er dette ved salpetersyreoppslutning av barium og krom. For organiske forbindelser ble fra 21 til 72 % av resultatene bedømt som akseptable ved de enkelte laboratorier når man sammenligner med sertifisert verdi.

Fire norske emneord	Fire engelske emneord
1. Kvalitetssikring	1. Quality assurance
2. Ringtest	2. Intercomparison
3. Metaller	3. Metals
4. Organiske forbindelser	4. Organic compounds


Håvard Hovind

Prosjektleder

ISBN 82-577-3184-6


Rainer Lichtenthaler

Forskningsjef

O - 95276

**Sammenlignende laboratorieprøvning (ringtest) for
bestemmelse av tungmetaller og organiske
forbindelser i marine sedimenter**

Forord

Årlig gjennomføres et stort antall analyser knyttet til miljøovervåking av oljeinstallasjoner i Nordsjøen. Selv om det fra Statens Forurensningstilsyn (SFT) sin side foreligger et generelt krav om at laboratoriene som deltar i overvåkingen skal være akkrediterte, synes kvaliteten av analysedata fortsatt å være varierende. Ved møtet i "Forum for offshore miljøovervåking" i SFT i mars 1996 (1) ble det anbefalt at man skulle gjennomføre en prøvningssammenligning både for tungmetaller og organiske mikroforurensninger i marine sedimenter.

Etter avtale med SFT ble det derfor organisert en sammenligningende laboratorieprøving (ringtest) som var åpen for alle laboratorier som kunne tenkes å utføre kontrollanalyser av marine sedimenter fra Nordsjøen. Den praktiske delen av denne sammenligningen ble gjennomført høsten 1996.

Oslo, 5. mars 1997

Håvard Hovind

Innhold

Sammendrag	6
1. Gjennomføring	7
1.1 Deltakere	7
1.2 Sedimentprøver	7
1.3 Analysevariable og metoder	8
1.4 Prøveutsendelse og resultatrapportering	8
1.5 Behandling av analyseresultatene	9
2. Resultater	9
2.1 Generelt	9
2.2 Barium	21
2.3 Kadmium	21
2.4 Kopper	22
2.5 Sink	22
2.6 Bly	22
2.7 Kvikksølv	22
2.8 Jern	23
2.9 Krom	23
2.10 Nikkel	23
2.11 Strontium	23
2.12 Organiske forbindelser	24
2.12.1 Totale hydrokarboner (THC)	24
2.12.2 NPD	24
2.12.3 Naftalener	25
2.12.4 Fenantrener og antracener	25
2.12.5 Dibenzotiafener	25
2.12.6 Acenaftylen	25
2.12.7 Acenaften	25
2.12.8 Fluoren	26
2.12.9 Fluoranten	26
2.12.10 Pyren	26
2.12.11 Benzo(a)antracen	26
2.12.12 Krysen	26
2.12.13 Benzo(b+k)fluoranten	27
2.12.14 Benzo(e)pyren	27
2.12.15 Benzo(a)pyren	27
2.12.16 Perylen	27
2.12.17 Benzo(ghi)perylene	27
2.12.18 Indeno(1,2,3-cd)pyren	27
2.12.19 Dibenzo(a,h)antracen	28
2.12.20 Summen av PAH	28
2.12.21 Dekaliner	28

3. Diskusjon	28
4. Litteratur	35
Tillegg	36
Tabell 5. Alfabetisk oversikt over deltakerne ved ringtesten	36
Tabell 6. Deltakernes resultater for metallene i prøve B og C	37
Tabell 7. Deltakernes resultater for organiske forbindelser i prøve A	38

Sammendrag

Det gjennomføres årlig et stort antall analyser knyttet til miljøovervåking av oljeinstallasjoner i Nordsjøen. Selv om det fra Statens Forurensningstilsyn sin side foreligger et generelt krav om at laboratoriene som deltar i overvåkingen skal være akkrediterte, synes kvaliteten av analysedata å være varierende. Ved akkrediteringen står kravet til sporbarhet av målingene sentralt, og for analyselaboratoriene innebærer dette at nøyaktigheten av resultatene må dokumenteres, blant annet gjennom deltakelse i sammenlignende laboratorieprøvnings, også kalt ringtester.

Invitasjon til å delta i ringtesten ble sendt ut til alle laboratorier som kunne tenkes å være interessert i å utføre analyser av marine sedimenter. Ialt ble det sendt ut invitasjon til 12 laboratorier hvorav 10 deltok, enten for metaller (3), organiske forbindelser (3) eller begge deler (4).

I utgangspunktet var det barium, bly, kadmium, kopper, kvikksølv og sink som skulle bestemmes av metallene, men etter oppfordring fra enkelte av deltakerne ble det også gitt mulighet for å inkludere jern, krom, nikkel og strontium. Disse metallene ble bestemt i to prøver, et sertifisert referansemateriale og et Nordsjøsediment slemmet opp og blandet med borekaks (Safemul). For organiske forbindelser ble det sendt ut et referansemateriale som skulle bestemmes med hensyn på THC (totale hydrokarboner), NPD (naftalener, fenantrener/-antracener og dibenzotiofener) og PAH (polyaromatiske hydrokarboner). To laboratorier rapporterte også resultater for dekaliner.

Det er foretatt to ulike vurderinger av laboratorienes resultater. Den ene fokuserer på sammenlignbarheten mellom resultatene de forskjellige laboratoriene produserer, og til denne vurderingen har vi benyttet medianverdien av de innsendte resultater som et uttrykk for "sann" verdi. For oppslutning med salpetersyre hadde laboratoriene fra 59 til 100 % akseptable resultater ved en slik vurdering, mens det ved totalbestemmelsen av metaller ble oppnådd mer enn 70 % akseptable resultater ved alle laboratorier. For organiske forbindelser varierte andel akseptable resultater fra 58 til 90 %. Akseptansegrensene ble satt lik "sann" verdi ± 20 % for metaller og ± 30 % for organiske forbindelser.

For å få opplysninger om hvor "riktige" resultatene er, ble det også foretatt en sammenligning med de sertifiserte verdier, ved at sann verdi er satt lik den sertifiserte verdi for prøve B for metaller, og prøve A for organiske forbindelser. I enkelte tilfeller kan det observeres god overensstemmelse mellom laboratoriene, selv om laboratoriene avviker mye fra den sertifiserte verdi. Dette er f.eks. tilfelle for naftalen der alle laboratoriene har omtrent fire ganger for høye resultater, og for metaller slik som barium og krom der de sertifiserte verdier representerer totalinnholdet i prøven, mens salpetersyre alene ikke er egnet til å ekstrahere hele innholdet av metallet. Et hovedtrekk er at laboratoriene har en tendens til å få for lave resultater, også ved totalbestemmelsen selv om avviket her er langt mindre enn ved bruk av salpetersyre alene.

For de organiske analysene ble resultatene dårligst for dibenzotiofen, acenaftylen, acenaften, fluoren og dibenzo(a,h)-antracen, men disse forbindelsene er tilstede i de laveste konsentrasjonene.

1. Gjennomføring

1.1 Deltakere

Invitasjon til å delta i prøvningssammenligningen ble sendt ut til alle laboratorier som kunne tenkes å være interesserte i å utføre analyser av marine sedimenter knyttet til overvåking av oljeinstallasjoner i Nordsjøen. Ialt ble det sendt ut invitasjon til 12 laboratorier hvorav 10 var interessert i å delta, enten for metaller (3 laboratorier), organiske forbindelser (3 laboratorier), eller begge deler (4 laboratorier). En alfabetisk oversikt over laboratoriene som deltok i ringtesten er gjengitt i Tillegget. Hvert enkelt laboratorium er tildelt et identifikasjonsnummer som er knyttet til laboratoriets resultater i rapporten, og det er kun den enkelte deltaker som kjenner sitt eget identifikasjonsnummer.

1.2 Sedimentprøver

Den opprinnelige planen var å gjennomføre en prøvningssammenligning for både tungmetaller og organiske mikroforurensninger i de samme marine sedimentene. Det var ønskelig å inkludere sertifiserte materialer som en av prøvene, slik at man også hadde mulighet for å vurdere nøyaktigheten til analysene utført ved de ulike laboratoriene. Da det ikke finnes kommersielt tilgjengelig sertifiserte materialer som omfatter både metaller og organiske forbindelser, var det nødvendig å velge minst to sertifiserte materialer, ett for tungmetaller og ett for organiske forbindelser.

For tungmetaller i sedimenter finnes det flere sertifiserte referansematerialer kommersielt tilgjengelige, og det ble valgt ut et sediment med relativt lave konsentrasjoner i forhold til det man ville forvente å finne i Nordsjøsedimenter nær oljeinstallasjonene. Det ble derfor benyttet et sertifisert referansemateriale fra Kina, med betegnelsen GBW 07 308, og dette materialet ble sendt ut som prøve B.

For de organiske forbindelsene var det ikke mulig å finne et materiale som var sertifisert for alle de forbindelsene som ble karakterisert som interessante under gruppearbeidet i "Forum for offshore miljøovervåking". Det ble valgt ut et kanadisk materiale, EC 4, som er sertifisert for PAH, totalinnholdet av PCB, og for klorbenzener. Det var også fremmet ønske om å inkludere THC (totale hydrokarboner) og NPD i tillegg til PAH, samt dekaliner, estere og alfaolefiner. For de tre siste gruppene forbindelser var det ikke mulig å finne noe sertifisert materiale som var kommersielt tilgjengelig, og ble derfor utelatt ved denne prøvningssammenligningen. For THC finnes det heller ingen sertifiserte materialer, men ble allikevel tatt med her da denne analysevariabelen er av stor interesse i Nordsjøprøvene. For dette materialet ble det derfor bedt om at det ble foretatt bestemmelser av THC, NPD og PAH, og denne prøven ble merket A.

Det ble på "Forum for offshore miljøovervåking" (1) anbefalt at man som naturlige prøver benyttet prøver fra Nordsjøen. I dette tilfelle ble det sendt ut et Nordsjøsediment som var slemmet opp og blandet med borekaks (Safemul). Dette ble sendt ut som en våt prøve, og var tenkt brukt til alle analysene, men etter råd fra flere av deltakerne ble bestemmelsene av de organiske forbindelsene i dette materialet utelatt. Denne prøven var merket C og ble bare brukt til bestemmelse av tungmetaller.

1.3 Analysevariable og metoder

I utgangspunktet var det tungmetallene barium, bly, kadmium, kopper, kvikksølv og sink som skulle bestemmes i prøve B og C. Etter oppfordring fra enkelte av deltakerne ble det også gitt mulighet til å rapportere resultater for andre tungmetaller hvis man ønsket det. Det ble påpekt av flere laboratorier at metallene jern, krom, nikkel og strontium ofte tas med i tillegg til de ovennevnte metallene ved analyse av marine sedimenter.

Den dominerende metode ved norske laboratorier når det gjelder oppslutning av sedimenter for bestemmelse av metaller, er salpetersyreoppslutning med autoklav i henhold til Norsk Standard (2). Men ettersom det ikke finnes referansematerialer som har sertifiserte verdier knyttet til denne metoden, er det vanskelig å evaluere nøyaktigheten til analyseresultatene fra det enkelte laboratorium. Den eneste informasjon som er sertifisert, er totalinnholdet av de enkelte metaller i de tilgjengelige materialene. Noen laboratorier i Norge har metoder for totaloppslutning på analyseprogrammet (3), og laboratoriene ble derfor oppfordret til å rapportere resultater for begge oppslutningsteknikker hvis de hadde mulighet for å gjennomføre begge oppslutningene.

Når det gjelder selve sluttbestemmelsen av de enkelte metaller, ble de enkelte deltakerne stilt helt fritt til å velge den metoden de selv fant fornuftig å bruke til disse prøvene. Det ble i praksis benyttet atomabsorpsjon (flamme eller grafittovn), eller emisjonsteknikker (ICP) til alle metallene. Ett laboratorium bestemte totalinnholdet av metallene ved hjelp av XRF (røntgenfluorescens).

For de organiske forbindelsene endte det opp med at man i denne omgang bare skulle analysere det sertifiserte materialet (A), og ikke den våte prøven (C) da det ble stilt spørsmålsteget ved hvilken homogenitet og representativitet dette materialet hadde i forhold til sedimenter tatt ved oljeinstallasjonene. Laboratoriene ble bedt om å sende inn resultater for THC, NPD og PAH-komponenter i prøve A, da dette ble ansett for å gi nyttig informasjon om hvilken spredning man kan forvente i analyseresultatene fra de laboratorier som er aktuelle ved Nordsjøovervåkingen. Det ble benyttet ulike versjoner av gasskromatografi og gasskromatografi/massespektrometri ved selve bestemmelsen av de organiske forbindelsene.

1.4 Prøveutsendelse og resultatrapportering

De sertifiserte materialene ble fordelt i like mengder i dramsglass (prøve A) og i scintillasjonsbeholdere (prøve B). Prøve C, som besto av en oppslemming av et Nordsjøsediment tilsatt borekaks (Safemul), ble - etterat vannfasen var fjernet - homogenisert ved omrøring og fordelt på noe større glass med skrulokk. På innsiden av lokket var det ble lagt inn en aluminiumsfolie. Etter oppdelingen i delprøver ble den våte prøven frosset ned og oppbevart i fryser fram til utsendelse av prøvene.

Prøvene ble sendt fra NIVA fredag den 16. august, og kom fram til deltakerne i løpet av den følgende uken. Den frosne prøven var da tint, og virket noe inhomogen fordi det var utskilt en vannfase. Laboratoriene ble anbefalt å homogenisere denne prøven best mulig før uttak av delprøver til bestemmelse av tørrstoff og oppslutninger. Deltakerne ble bedt om å analysere

prøvene så raskt som mulig, og rapportere resultatene ikke senere enn 15. oktober. Av ulike grunner ba flere laboratorier etter hvert om utsettelse av rapporteringen, slik at de siste resultatene for organiske forbindelser ble mottatt i slutten av desember.

Etter at resultatene fra alle deltakerne var mottatt, ble laboratorienes resultater lagt inn i datamaskinen og forskjellige statistiske størrelser ble beregnet. En oversikt over de enkelte laboratoriers resultater, medianverdi, middelværdi, standard avvik, samt sertifisert verdi for referansematerialene, ble sendt til hver enkelt deltaker slik at de kunne kontrollere sine egne resultater i forhold til de øvrige deltakerne, og i forhold til de sertifiserte verdier.

1.5 Behandling av analyseresultatene

Laboratoriene rapporterte fra ett til tre analyseresultater for den enkelte analysevariabel og prøve, og for de laboratorier som hadde rapportert mer enn ett resultat, ble det beregnet en middelværdi som er gjengitt i Tabell 6 og 7 i Tillegget, for henholdsvis metaller og organiske forbindelser. Disse tabellene inneholder resultatene for alle de metoder hvor deltakerne har rapportert verdier.

For hver enkelt analysevariabel og prøve er medianverdien av alle laboratorienes middelværdier bestemt, dessuten ble også middelværdien og standard avviket beregnet. Selv laboratorier med middelværdier som avviker svært mye fra medianverdien, ble **ikke** forkastet før de endelige statistiske beregningene. Årsaken til dette var det lave antall deltakere ved denne ringtesten, samt det faktum at ett enkelt avvikende resultat har svært liten effekt på medianverdien som er benyttet som "sann" verdi ved vurderingen av resultatene.

2. Resultater

2.1 Generelt

Laboratorienes middelværdi for metallene og de enkelte organiske forbindelser er gjengitt i henholdsvis Tabell 6 og 7 i Tillegget. Medianverdien av laboratorienes middelværdier er, i tillegg til middelværdien og standardavviket for laboratorienes middelværdier, gitt i Tabell 1 for metallene i prøve B og C, og i Tabell 2 for de organiske forbindelsene i prøve A. De sertifiserte verdier for prøve B og C er også gjengitt i tabellene, mens retningsgivende verdier er satt i parentes.

Syv laboratorier har sendt inn resultater for de spesielt etterspurte metallene barium, kadmium, kopper, sink og bly i prøve B, mens det var noen færre resultater for prøve C. Noen få resultater er også mottatt for jern, krom, nikkel og strontium. Det var en annen gruppe på syv laboratorier som sendte inn resultater for de organiske forbindelsene. Som et bilde på den "sanne" verdi er medianverdien av de innsendte resultater benyttet ved denne ringtesten.

Teksten fortsetter side 21

Tabell 1. Statistiske størrelser for metallene. Oversikt over de sertifiserte verdier, medianverdier, middelveidier og standard avvik for de enkelte metaller i prøve B og C.

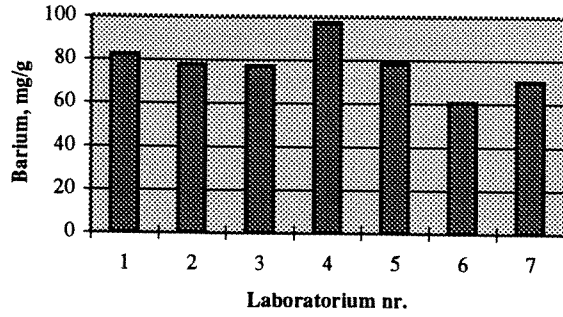
Metall	Metode	Sann verdi	Prøve B				Prøve C					
			Median	Middel	Std.avvik	Rel. std. %	Antall	Median	Middel	Std.avvik	Rel. std. %	Antall
Ba mg/g	Norsk Standard		77.7	77.6	11.3	14.5	7	3875	3268	1236	31.9	7
	Total	480 ± 18	454	426	113	24.9	5	4870	4622	1416	29.1	5
Cd µg/g	Norsk Standard		0.050	0.052	0.010	20.0	7	0.215	0.211	0.025	11.6	7
	Total	0.081 ± 0.008	0.053	0.056	0.009	17.0	3	0.213	0.213	0.003	1.4	3
Cu µg/g	Norsk Standard		2.53	2.43	0.42	16.6	7	43.8	40.8	6.2	14.2	7
	Total	4.1 ± 0.2	2.93	3.71	1.65	56.3	4	44.5	44.0	2.6	5.8	5
Zn µg/g	Norsk Standard		36.6	36.1	5.5	15.0	7	132.0	128.5	13.0	9.8	7
	Total	43 ± 2	48.0	45.9	6.0	12.5	5	147.7	144.7	8.1	5.5	5
Pb µg/g	Norsk Standard		17.0	17.1	2.4	14.1	7	62.3	61.5	11.5	18.5	7
	Total	21 ± 1.1	20.4	20.9	0.9	4.4	5	58.8	57.0	3.9	6.6	5
Hg µg/g	Norsk Standard		0.035	0.036	0.006	17.1	4	0.350	0.323	0.215	61.4	7
	Total	0.042 ± 0.003						0.233	0.233			1
Fe mg/g	Norsk Standard		10.7	11.2	2.1	19.6	4	24.2	24.7	3.3	13.6	4
	Total	15.4	16.7	16.7	3.2	19.2	2	31.3	31.3	0.1	0.3	2
Cr µg/g	Norsk Standard		2.48	2.56	0.86	34.7	4	52.3	52.5	8.1	15.5	5
	Total	7.6 ± 0.7	1.28	1.28			1	96.8	96.8	6.0	6.2	2
Ni µg/g	Norsk Standard		0.99	0.73	0.64	64.6	3	38.0	39.2	3.4	8.9	5
	Total	2.7 ± 0.4	4.03	4.03			1	50.1	50.1	0.3	0.6	2
Sr µg/g	Norsk Standard		8.31	8.31	2.11	25.4	2	159.9	159.9	20.0	12.5	2
	Total	52 ± 3	8.95	8.95			1	297	297			1

Tabell 2. Statistiske størrelser for de organiske forbindelsene i prøve A. Oversikt over de sertifiserte verdier, medianverdier, middelverdier og standard avvik for de organiske forbindelser.

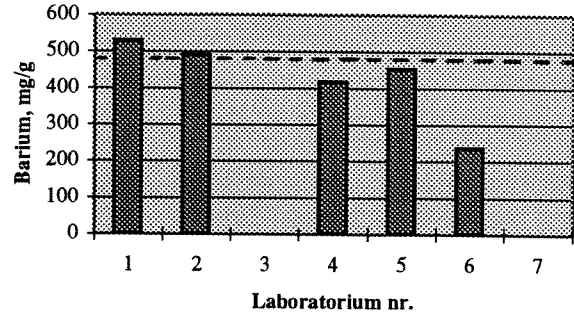
Forbindelse	Referanseverdi	Median	Middel	Std.avvik	Rel.std.	Antall
THC		1390	1074	499.9	46.5	5
NPD		4726	4624	982.0	21.2	6
Naftalen	58±14	220	230	26.1	11.4	7
C1-naftalen		314	316	62.9	19.9	6
C2-naftalen		449	447	75.6	16.9	6
C3-naftalen		429	443	137.4	31.0	6
Fenantren	732±75	666	695	240.8	34.7	7
Antracen	124±16	166	160	50.4	31.4	6
C1-fenantren/antracen		621	563	219.1	38.9	6
C2-fenantren/antracen		688	623	219.8	35.3	6
C3-fenantren/antracen		712	617	237.1	38.4	4
C4-fenantren/antracen		355	355			1
Dibenzotiofen		54	44	29.1	65.5	5
C1-dibenzotiofen		138	147	73.3	49.7	6
C2-dibenzotiofen		285	239	80.0	33.4	6
C3-dibenzotiofen		284	272	47.1	17.3	6
Bifenyl		27	27			1
Acenaftalen	48±12	24	53	39.0	74.1	7
Acenaften	32±9	52	51	14.0	27.4	7
Fluoren	88±35	60	62	21.7	35.0	7
Fluoranten	1087±139	1099	1080	493.0	45.7	7
Pyren	1085±170	1143	1120	122.4	10.9	6
Benzo(a)antracen	712±117	694	699	188.8	27.0	7
Krysen	1073±150 *	914	993	255.9	25.8	7
Benzo(b+k)fluoranten	1313±150	1629	1460	352.1	24.1	7
Benzo(e)pyren	747±93	732	707	83.0	11.7	4
Benzo(a)pyren	675±114	654	639	330.0	51.7	7
Perylen	280±93	274	268	13.1	4.9	3
Benzo(ghi)perylene	576±122	594	660	150.7	22.8	7
Indeno(1,2,3-cd)pyren	564±101	651	596	103.9	17.4	7
Dibenzo(a,h)antracen	241±96	121	174	140.4	80.7	7
C5-dekaliner		1381	762	875.4	114.9	2
C6-dekaliner		1939	877	1501.2	171.2	2
C7-dekaliner		1918	835	1530.9	183.3	2
C8-dekaliner		1907	814	1545.7	189.9	2
Sum PAH		12920	12222	2746.8	22.5	7

* summen av krysen og trifenylen

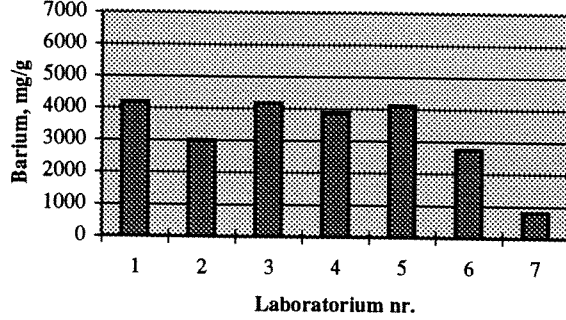
**Fig. 1a, barium i prøve B,
salpetersyreoppslutning**



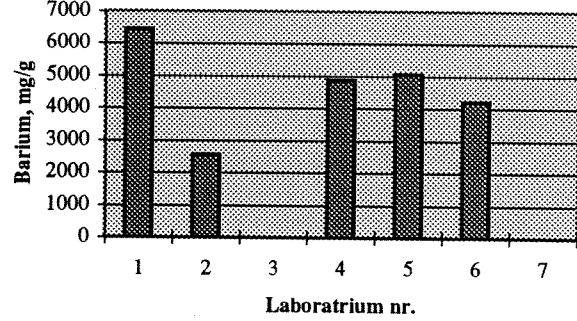
**Fig. 1b, barium i prøve B,
totaloppslutning**



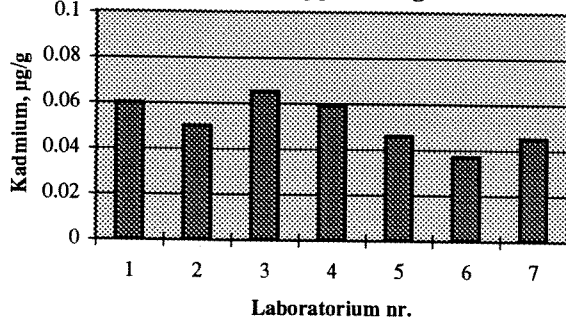
**Fig. 2a, barium i prøve C,
salpetersyreoppslutning**



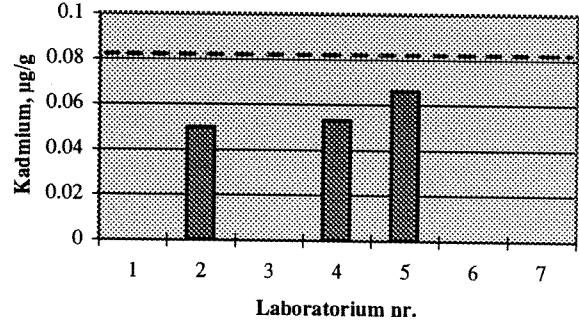
**Fig. 2b, barium i prøve C,
totaloppslutning**



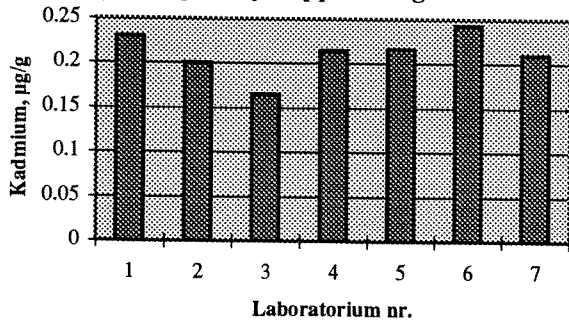
**Fig. 3a, kadmium i prøve B,
salpetersyreoppslutning**



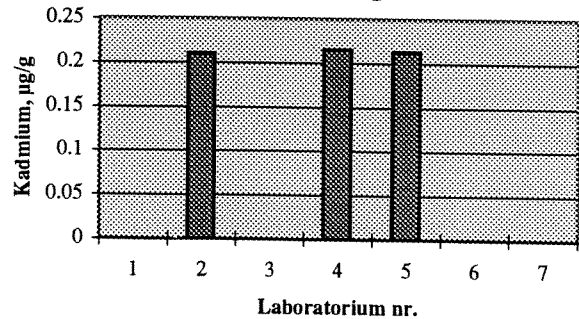
**Fig. 3b, kadmium i prøve B,
totaloppslutning**



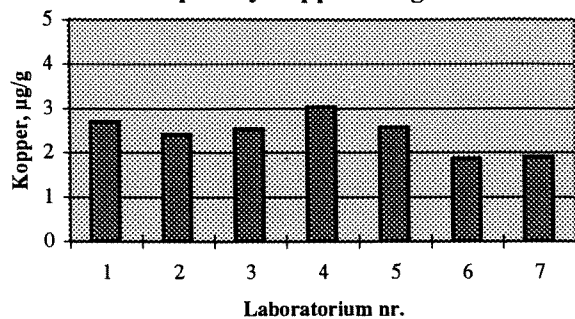
**Fig. 4a, kadmium i prøve C,
salpetersyreoppslutning**



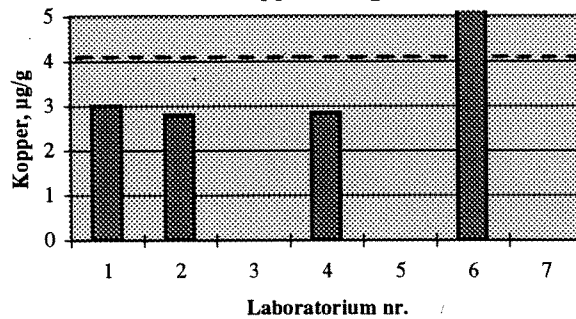
**Fig. 4b, kadmium i prøve C,
totaloppslutning**



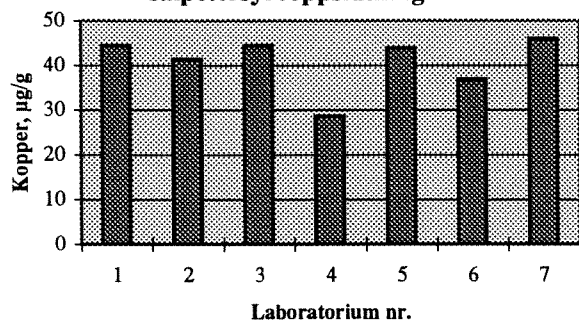
**Fig. 5a, kopper i prøve B,
salpetersyreoppslutning**



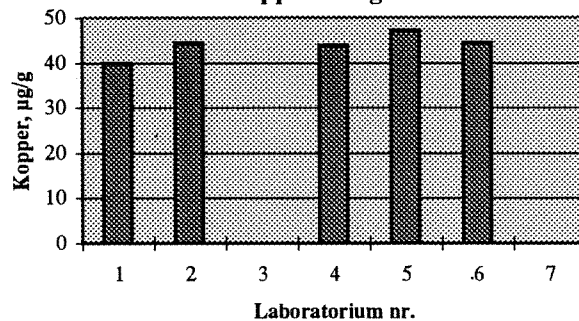
**Fig. 5b, kopper i prøve B,
totaloppslutning**



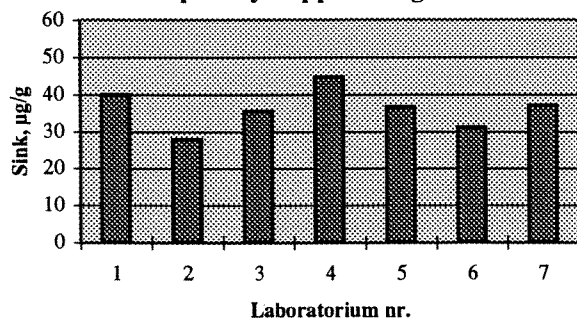
**Fig. 6a, kopper i prøve C,
salpetersyreoppslutning**



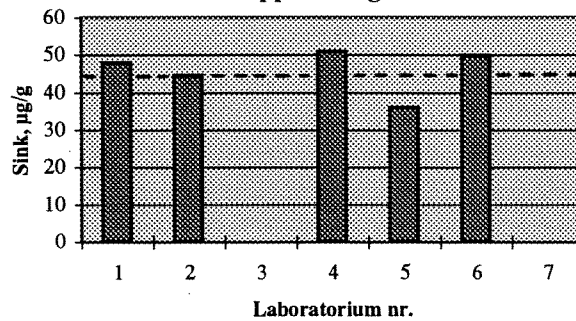
**Fig. 6b, kopper i prøve C,
totaloppslutning**



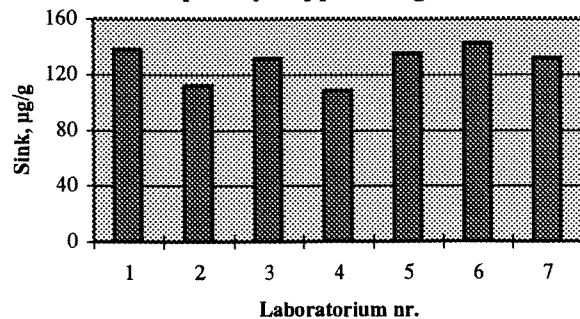
**Fig. 7a, sink i prøve B,
salpetersyreoppslutning**



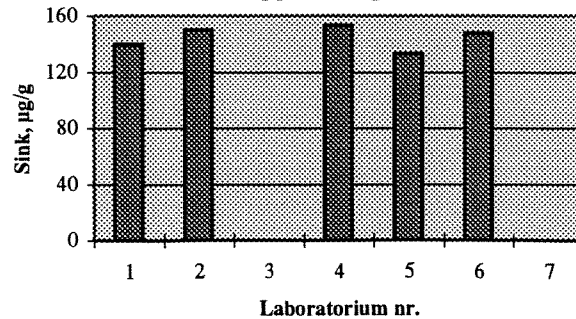
**Fig. 7b, sink i prøve B,
totaloppslutning**



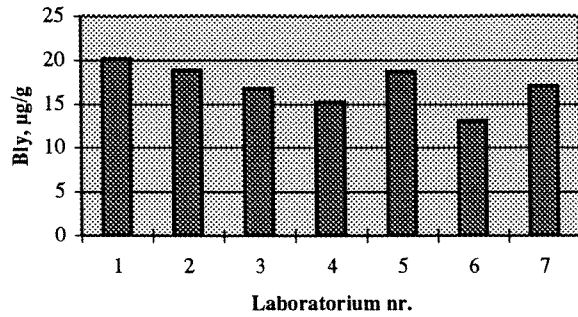
**Fig. 8a, sink i prøve C,
salpetersyreoppslutning**



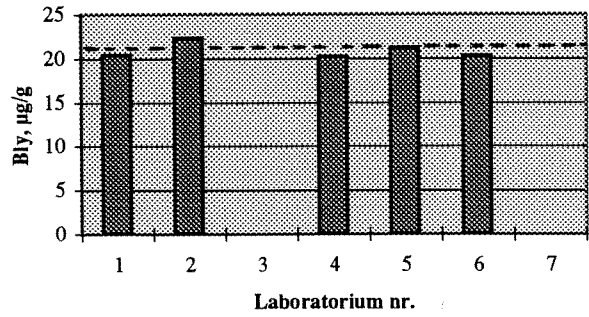
**Fig. 8b, sink i prøve C,
totaloppslutning**



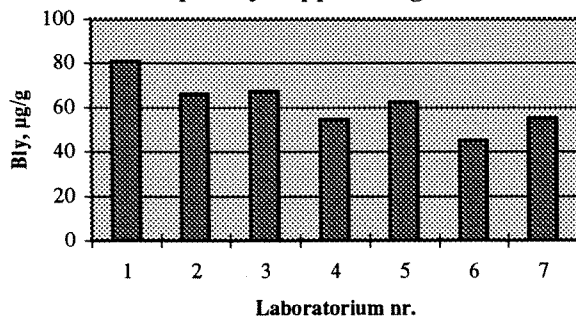
**Fig. 9a, bly i prøve B,
salpetersyreoppslutning**



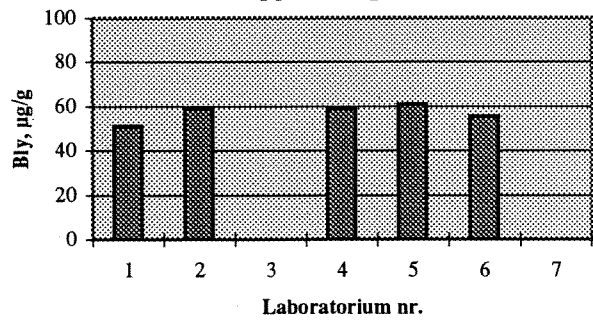
**Fig. 9b, bly i prøve B,
totaloppslutning**



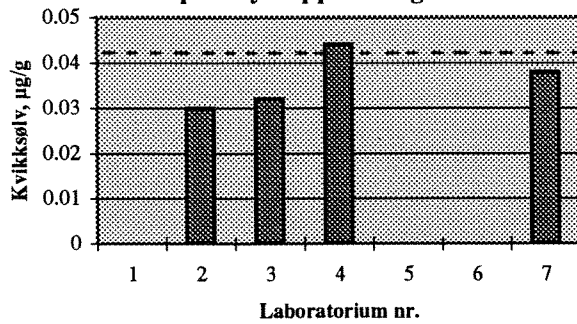
**Fig. 10a, bly i prøve C,
salpetersyreoppslutning**



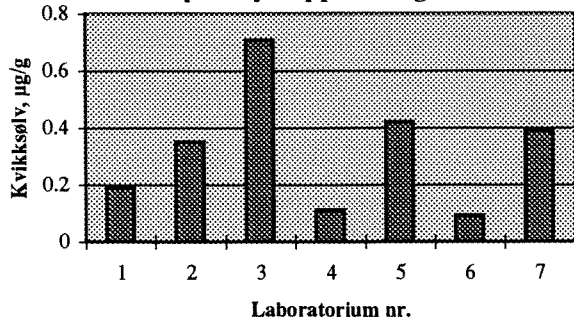
**Fig. 10b, bly i prøve C,
totaloppslutning**



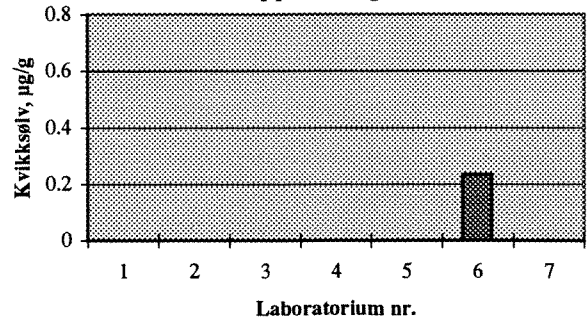
**Fig. 11a, kvikksølv i prøve B,
salpetersyreoppslutning**

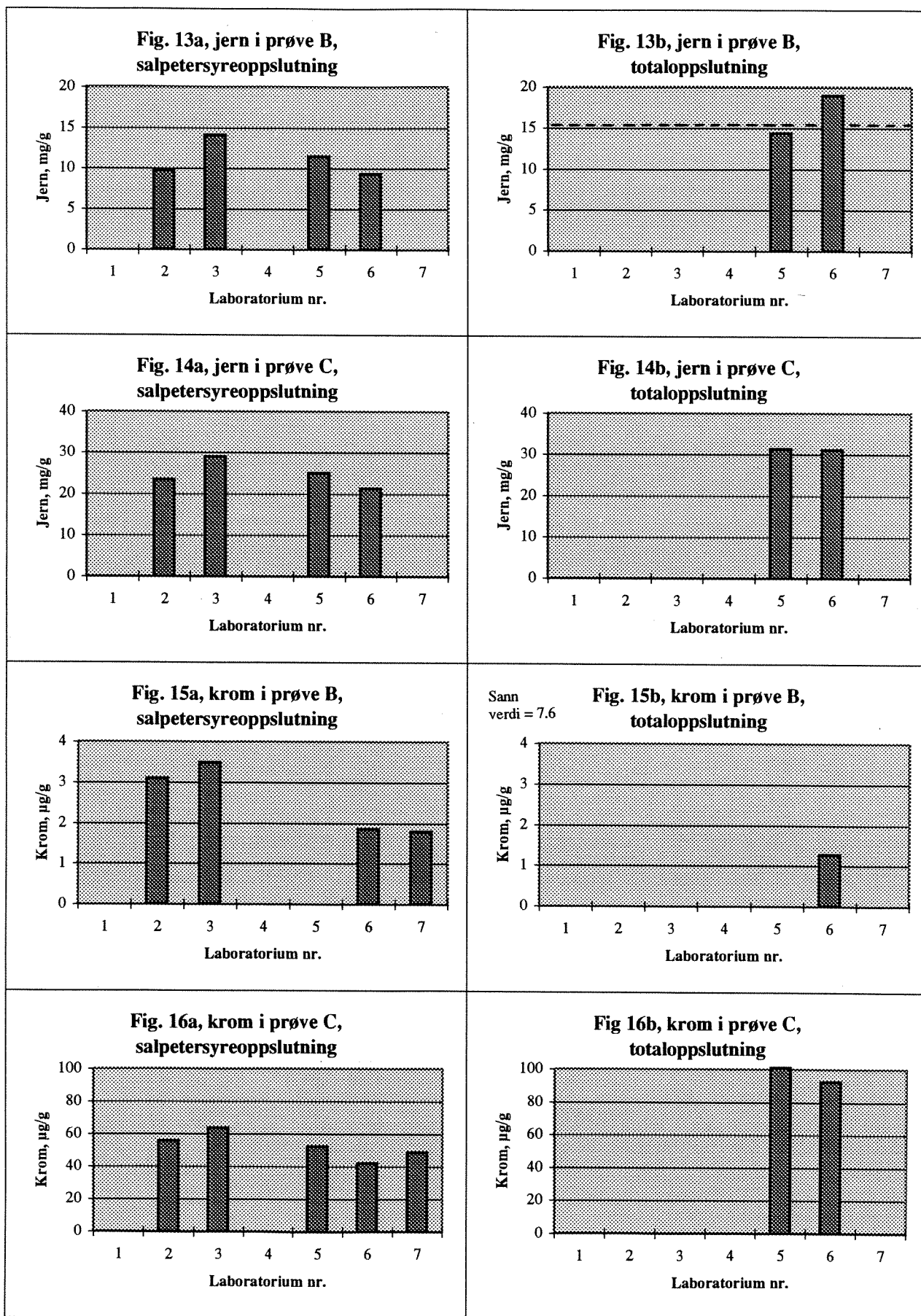


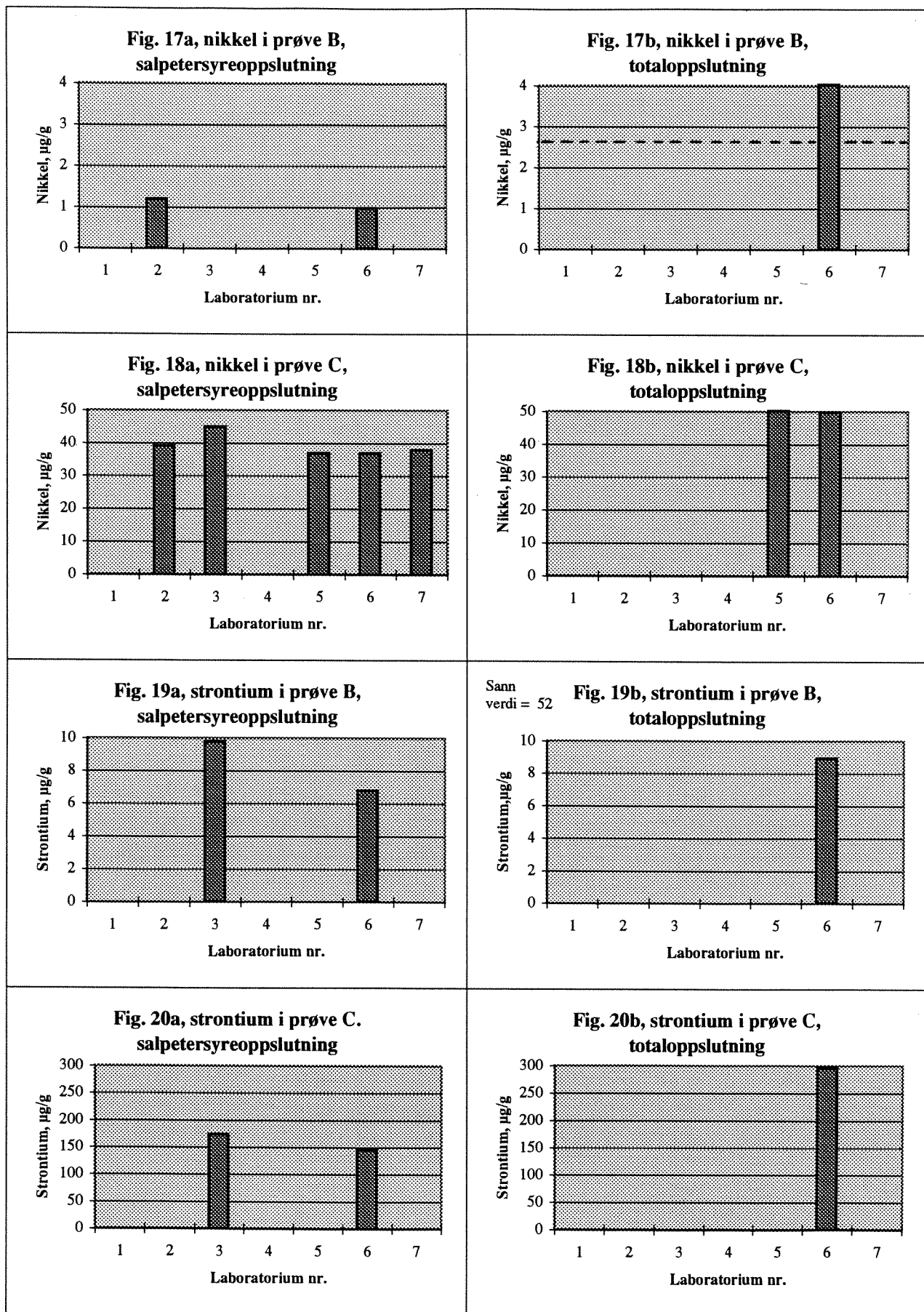
**Fig. 12a, kvikksølv i prøve C,
salpetersyreoppslutning**

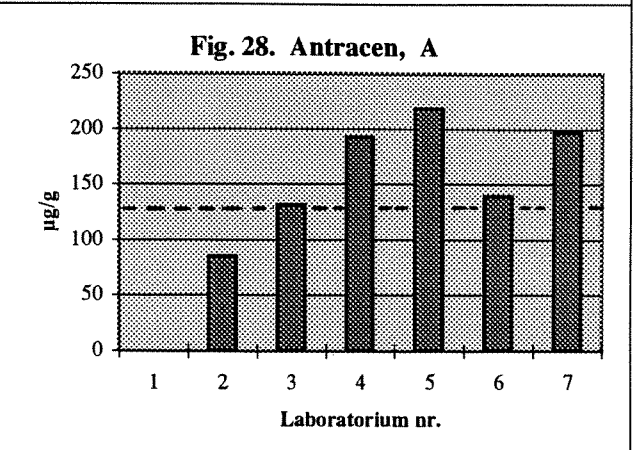
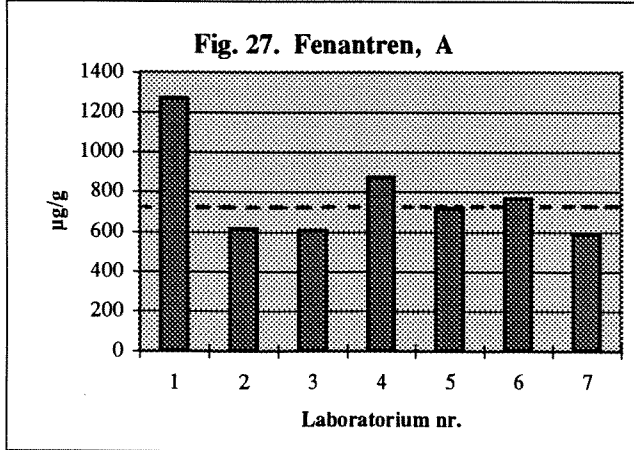
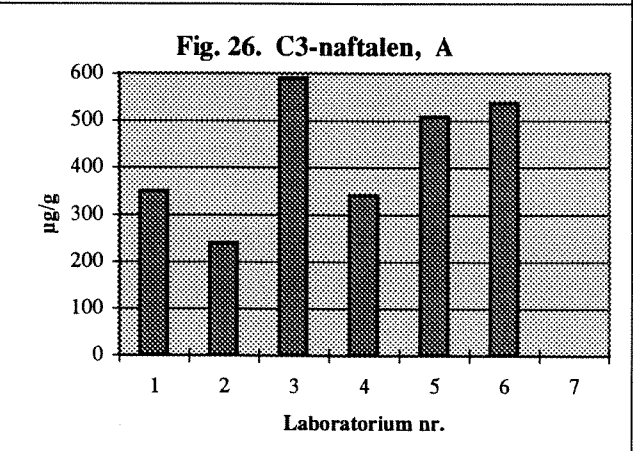
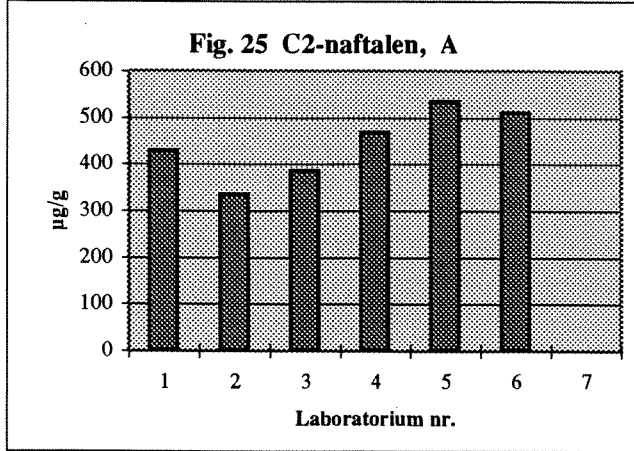
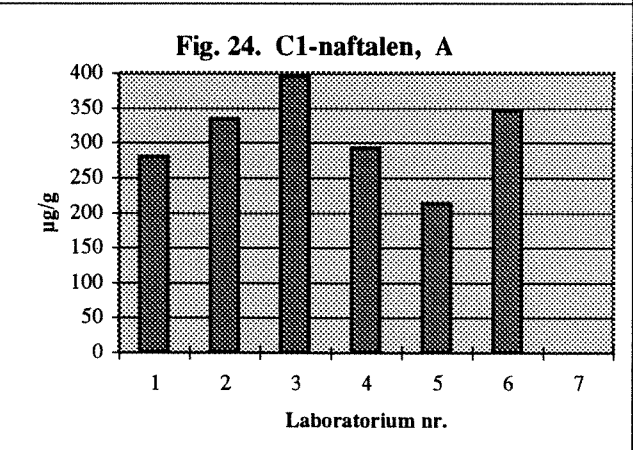
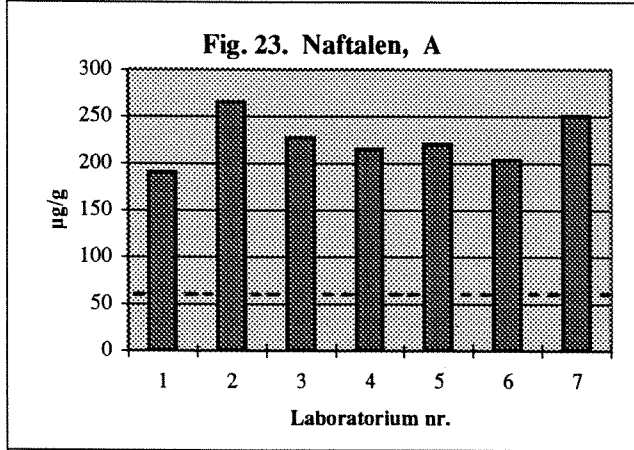
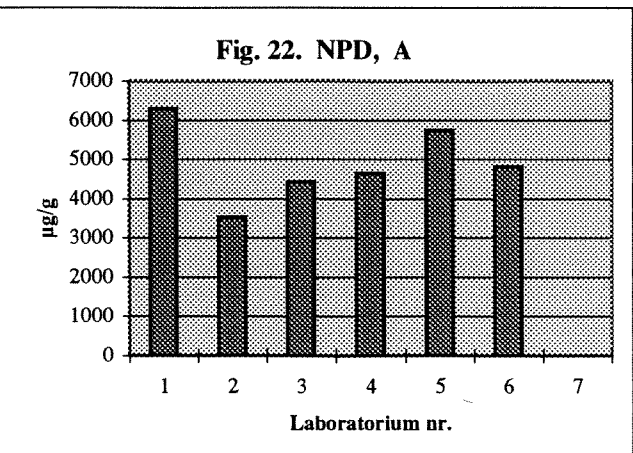
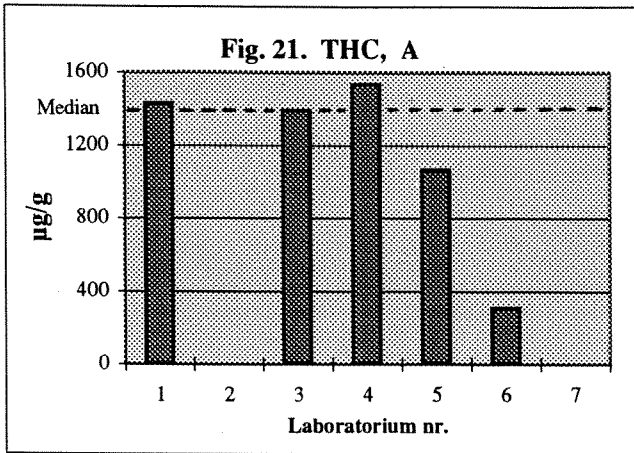


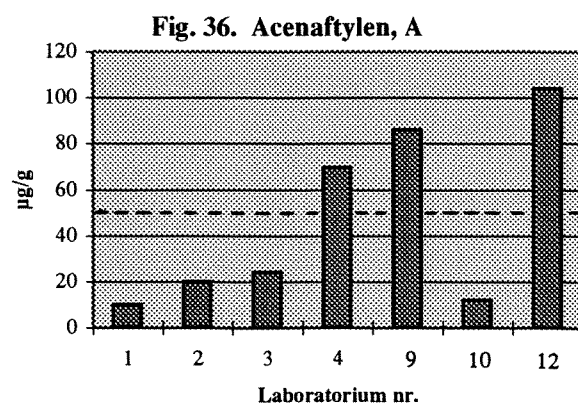
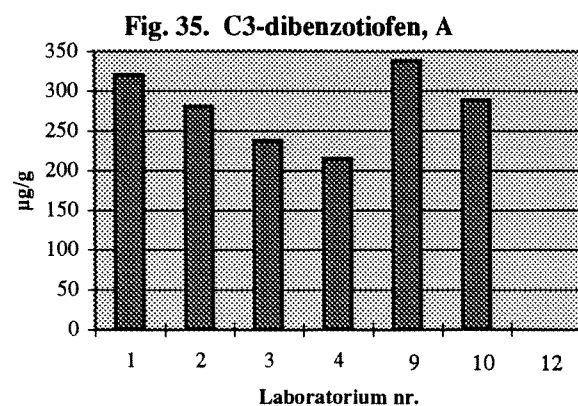
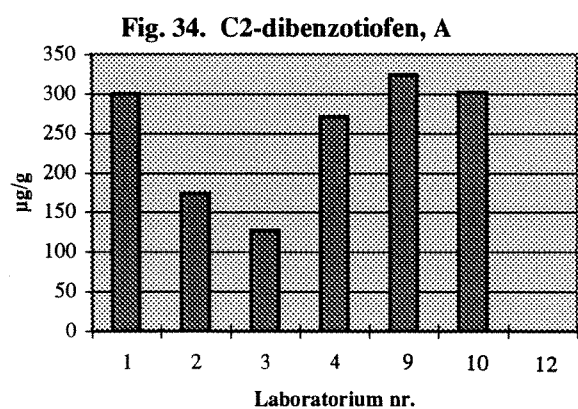
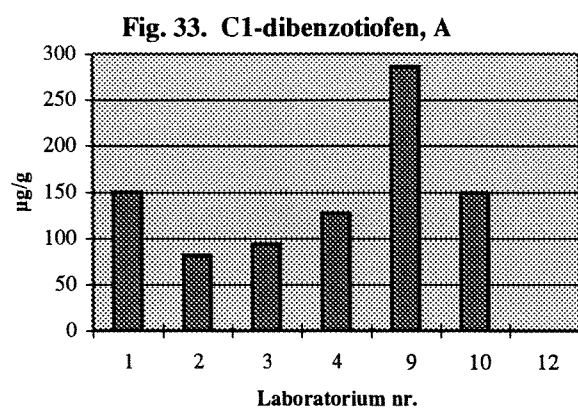
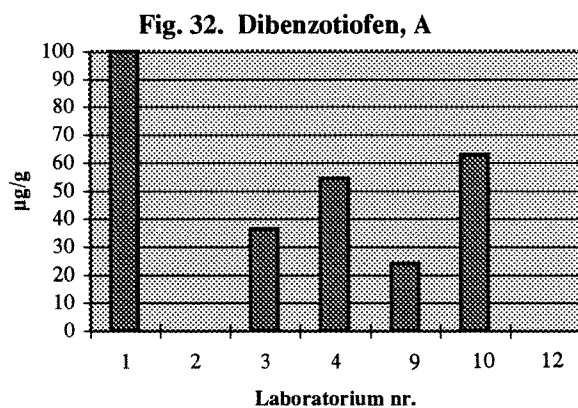
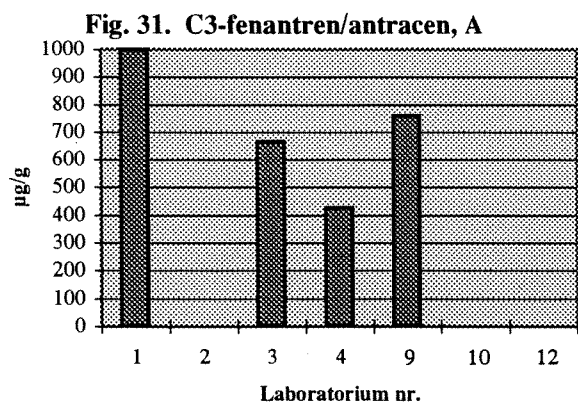
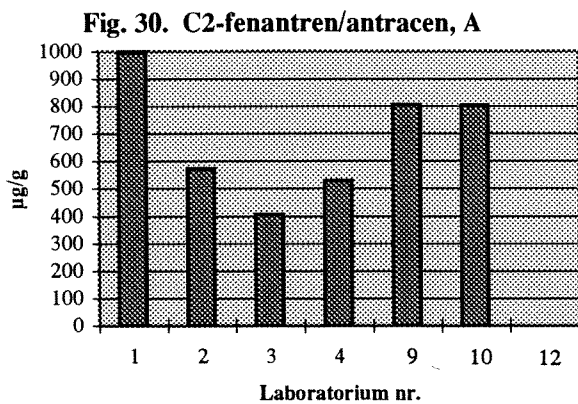
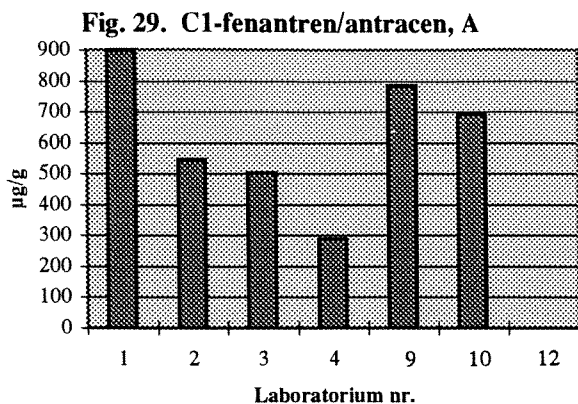
**Fig. 12b, kvikksølv i prøve C,
totaloppslutning**

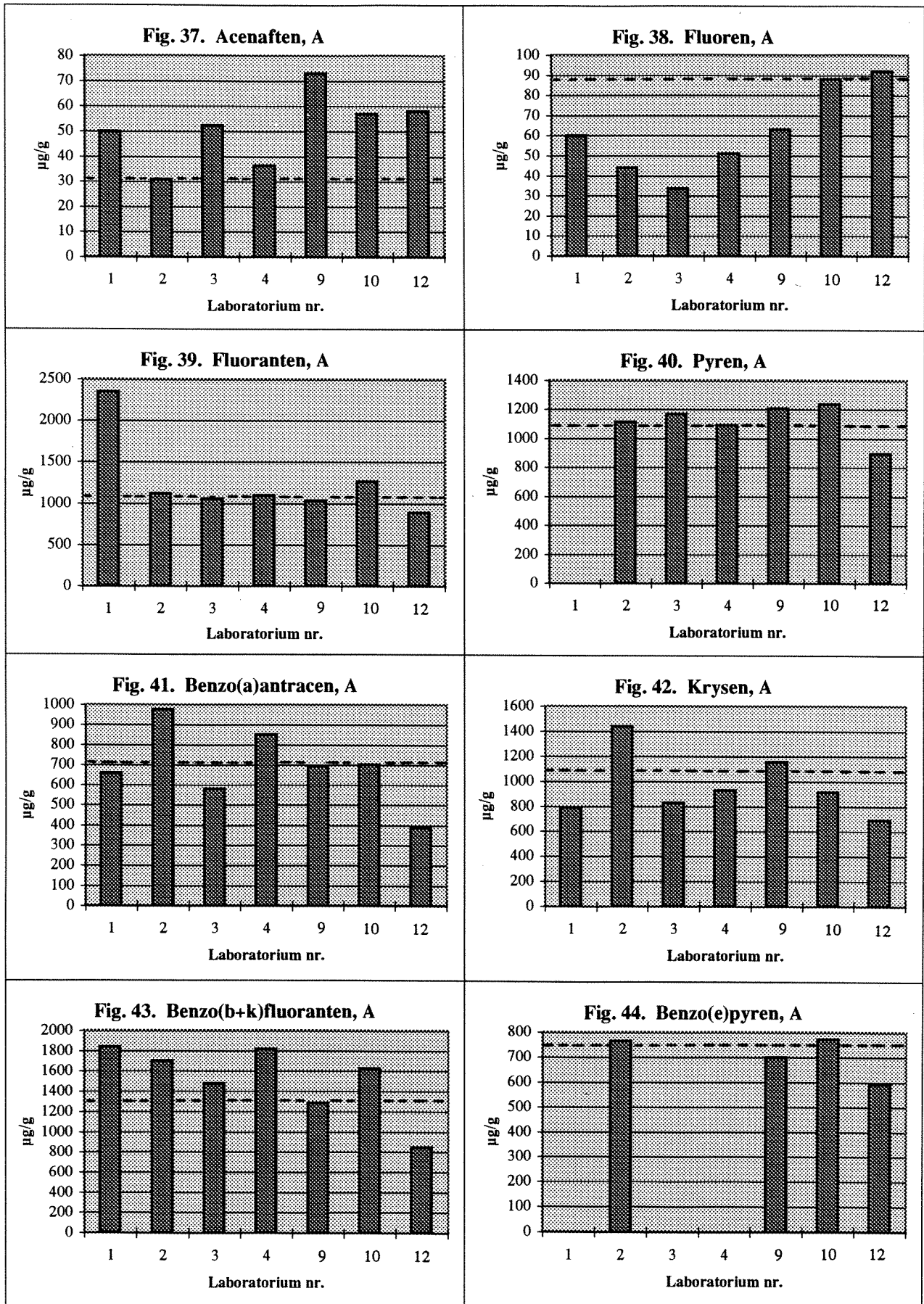


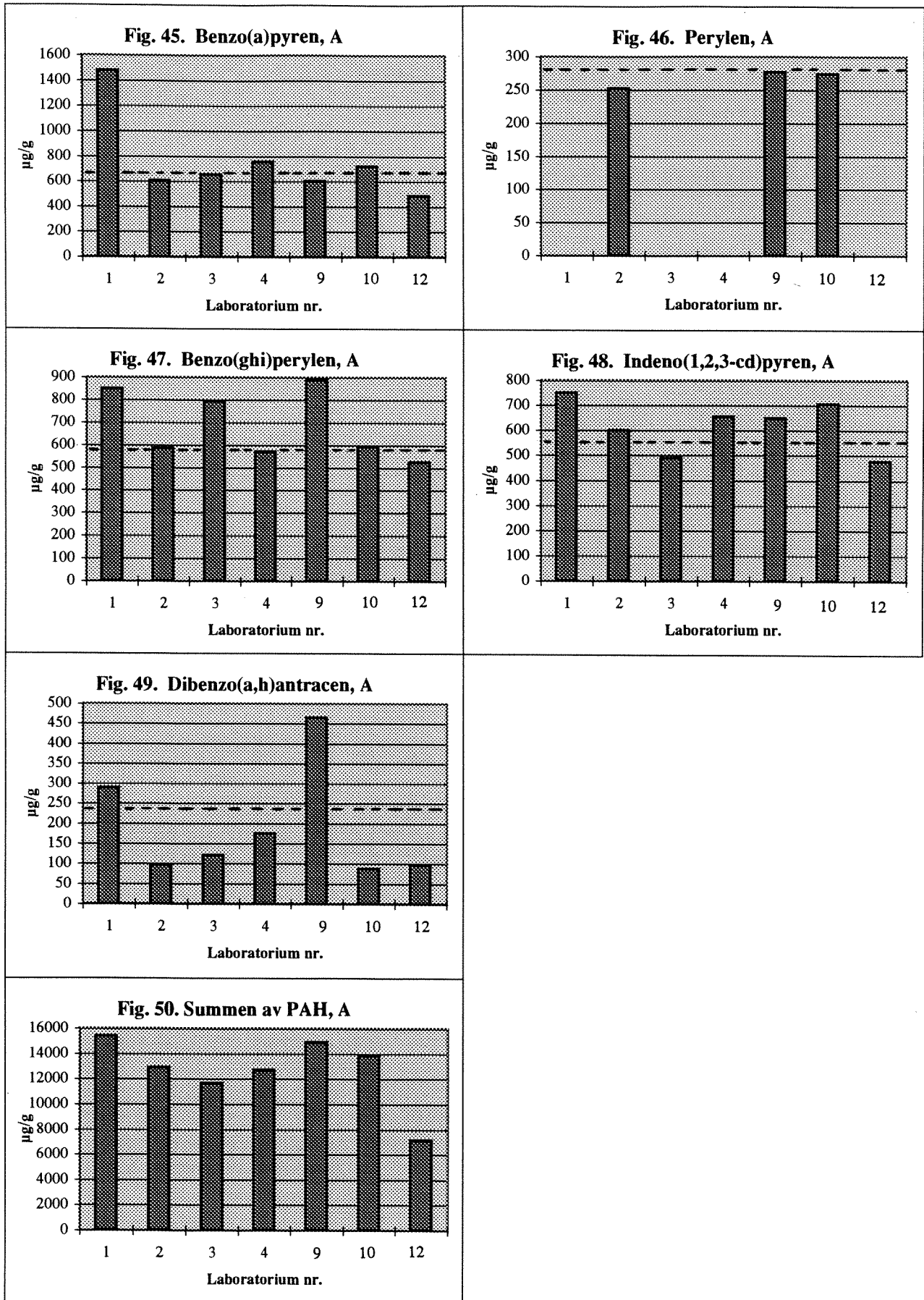












I figurene 1 - 50 er de enkelte laboratorienes middelveier plottet fortløpende som funksjon av laboratoriets identifikasjonsnummer. De organiske forbindelsene er plottet i figurene 21 - 50, mens metallene er illustrert i figurene 1 - 20. For lettere å få et inntrykk av hvor effektiv ekstraksjonen med salpetersyre i henhold til Norsk Standard er i forhold til en totalopplutning av sedimentet, er figurene for disse to opplutningsmetodene plassert ved siden av hverandre for alle metallene og for begge prøver. Med unntak av barium hvor forskjellen i ekstraksjonseffekt ved de to metodene er meget stor, er det benyttet samme skala på figurene for begge metoder. Det er stort sett færre laboratorier som har bestemt metaller etter totalopplutning enn etter opplutning med salpetersyre.

For referansematerialene er de sertifiserte verdier avmerket i figurene med en stiplet linje. For to av metallene, krom og strontium, er ikke denne linjen kommet med. Dette skyldes at laboratoriene har fått mye lavere resultater enn den sertifiserte verdi, slik at denne faller utenfor skalaen.

2.2 Barium

Laboratorienes resultater for barium er presentert i figurene 1 og 2 for prøvene B og C, hvor delfigur a gjengir resultatene etter opplutning med salpetersyre i henhold til Norsk Standard, og delfigur b gjengir tilsvarende resultater etter totalopplutning med blant annet flussyre. På grunn av den meget store forskjellen i resultatene som oppnås med disse to opplutningsmetodene for prøve B, er det benyttet forskjellig skala på figur 1a og 1b. Med salpetersyre alene ekstraheres bare omtrent en sjettedel av det som oppnås med totalopplutning av det sertifiserte materialet. Ved totalbestemmelsen fikk fire av laboratoriene god overensstemmelse med den sertifiserte verdi for barium, mens ett laboratorium fikk altfor lavt resultat.

Det er relativt god overensstemmelse laboratoriene imellom ved salpetersyreopplutning av prøve B. Ett laboratorium har fått systematisk noe for høyt resultat, mens ett laboratorium ligger systematisk for lavt i forhold til medianverdien. For prøve C er spredningen noe større, og her er forskjellen mellom de to opplutningsmetodene svært liten. Denne markerte forskjellen mellom prøve B og C med hensyn til effekten av opplutningsmetoden indikerer at barium foreligger bundet på svært ulik måte i de to prøvene. Alle laboratoriene benyttet ICP ved bestemmelse av barium, unntatt laboratorium nr. 1 som anvendte røntgen fluorescens.

2.3 Kadmium

Resultatene for kadmium i prøven B og C er presentert i figurene 3 og 4. For dette metallet er det god overensstemmelse mellom de to opplutningsmetodene, selv om resultatene ligger noe lavere enn den sertifiserte verdi for prøve B. To av syv laboratorier rapporterte resultater utenfor akseptansesgrensen for prøve B og ett laboratorium for prøve C. Bare tre laboratorier bestemte kadmium i totaloppluttet prøve, med god overensstemmelse mellom resultatene. De fleste av deltakerne benyttet atomabsorpsjon i grafittovn til bestemmelse av kadmium. Ett laboratorium benyttet ICP til prøve C, men innholdet av kadmium i denne prøven er noe lavt i forhold til metodens følsomhet.

2.4 Kopper

Resultatene for kopper i prøven B og C er presentert i figurene 5 og 6. Det er liten forskjell mellom de to oppslutningsmetodene, selv om resultatene er gjennomgående 10 % lavere med salpetersyre enn med flussyre i prøve B. I den tilsendte våte prøven er resultatene mellom metodene mer sammenlignbare. I de fleste tilfellene ble det benyttet ICP til bestemmelse av kopper, mens to laboratorier benyttet grafittovn til de laveste konsentrasjonene (prøve B). Det er ingen påvisbar forskjell mellom metodene. Med unntak av resultatene fra ett laboratorium som har altfor høye resultater, ligger alle de andre resultatene for lavt i forhold til den sertifiserte verdi for totalinnholdet av kopper i prøve B.

2.5 Sink

For dette metallet er resultatene presentert i figurene 7 og 8. Også her er resultatene høyere etter totaloppslutning enn når man bare benytter salpetersyre, selv om forskjellen ikke er større enn 10 - 20 %. Forskjellen ser ut til å være noe avhengig av konsentrasjonsnivået i prøvene. Alle resultatene for sink i prøve C er akseptable, mens det er noe større spredning for prøve B. Dette kan indikere at metallet er bundet med noe forskjellig styrke i de to prøvene. Konsentrasjonen er også en del lavere i prøve B enn i C. Med unntak av to laboratorier benyttet alle ICP ved bestemmelse av sink. Det ene laboratoriet, som benyttet flamme atomabsorpsjon, oppnådde gjennomgående noe for lave resultater.

2.6 Bly

Blyresultatene er presentert i figurene 9 og 10. Det er god overensstemmelse mellom resultatene for bly. Salpetersyreoppslutning har gitt 10 - 15 % lavere resultater enn flussyre for prøve B, mens det er en svak tendens i motsatt retning for prøve C. Ved totalbestemmelsen er det god overensstemmelse med den sertifiserte verdi. Bortsett fra tre resultater som ble bestemt etter salpetersyreoppslutning, er alle resultatene akseptable når man sammenligner med medianverdien. Med ett unntak ble atomabsorpsjon i grafittovn benyttet til sluttbestemmelsen av dette metallet. Det er ingen signifikant forskjell mellom metodene.

2.7 Kvikksølv

Resultaten for kvikksølv er presentert i figurene 11 og 12. Det er få laboratorier som har rapportert resultater for dette metallet. Bare ett laboratorium har rapportert resultater for kvikksølv etter oppslutning med flussyre av prøve C, og har fått langt høyere resultat enn ved salpetersyreoppslutning. Ett laboratorium har oppnådd god overensstemmelse med den sertifiserte verdi for prøve B, mens de andre laboratoriene ligger noe lavere. For prøve C er

resultatene langt mer spredt, således ligger 4 av 7 resultater langt fra medianverdien. Kalddampeteknikken er den dominerende når det gjelder bestemmelse av kvikksølv. Ett laboratorium benyttet ICP-MS ved bestemmelsen, men med gjennomgående for lave resultater. Det virker som om metoden ikke er følsom nok til de lave konsentrasjonene som er i disse prøvene.

2.8 Jern

Resultatene for dette metallet er presentert i figurene 13 og 14. Fire laboratorier har rapportert resultater for salpetersyreoppsluttede prøver, mens bare to har rapportert for oppslutning med flussyre. Resultatene ved totaloppslutning stemmer godt overens med den sertifiserte verdi, og er langt høyere enn etter oppslutning med salpetersyre, selv om forskjellen er gjennomgående noe mindre for prøve C. Alle deltakerne som bestemte jern benyttet ICP eller ICP-MS etter en passende fortykning.

2.9 Krom

Resultatene for krom er presentert i figurene 15 og 16. Bare to laboratorier rapporterte resultater for krom etter flussyreoppslutning. Alle resultatene for prøve B var langt lavere enn den sertifiserte verd, også resultatet etter totaloppslutning med flussyre. For prøve C var det det gjennomgående god overensstemmelse mellom laboratorienes resultater, men totaloppslutning ga omtrent dobbelt så høye resultater som oppslutning med salpetersyre. Til sluttbestemmelsen ble ICP eller ICP-MS benyttet av alle laboratoriene.

2.10 Nikkel

Laboratorienes resultater for nikkel er presentert i figurene 17 og 18 for prøvene B og C. De tre resultatene som er rapportert for totaloppslutning ligger langt høyere enn for oppslutning med salpetersyre hvor resultatene for prøve B er under halvparten av den sertifiserte verdi. Det ene resultatet for flussyre er altfor høyt, men her må man ha i minne at konsentrasjonen er meget lav og dette fører til langt større relativ spredning av resultatene. For prøve C er det god overensstemmelse mellom de rapporterte resultatene for oppslutning med salpetersyre, men resultatene etter oppslutning med flussyre ligger ca. 20 % høyere enn med salpetersyre. Alle laboratoriene benyttet ICP ved sluttbestemmelsen.

2.11 Strontium

Bare få resultater er rapportert for dette elementet. I prøve B er det sammenlignbare resultater for flussyre og salpetersyre, mens resultatet i prøve C er høyest for flussyre. Alle resultater i prøve B ligger langt under den sertifiserte verdi, og de rapporterte resultater utgjør bare

omtrent en tiendedel av denne. Laboratoriene benyttet ICP eller ICP-MS til selve sluttbestemmelsen.

2.12 Organiske forbindelser

I figurene 21 - 50 er deltakernes resultater for en lang rekke organiske forbindelser i prøve A grafisk presentert. Det er ikke laget noen grafisk fremstilling for forbindelser som bare er bestemt av ett laboratorium. De tilsvarende tallverdier er presentert i tabell 7 i Tillegget.

Av sertifikatet fra National Water Research Institute (NWRI) Canada fremgår det at de sertifiserte verdier for EC-4 vil bli vurdert på nytt når et tilstrekkelig antall ekstra resultater blir mottatt. Usikkerheten i de angitte sertifiserte verdier er representert ved standardavviket til enkeltmålinger. Dette må man merke seg ved vurdering av i hvilken grad det er overensstemmelse mellom de rapporterte resultater ved denne ringtesten og de sertifiserte verdier. I figurene representerer den stiplede linjen den sertifiserte verdi.

Det framgår ikke alltid av deltakernes resultatrapporter hvilke fremgangsmåter som i detalj er benyttet ved analysene ved de enkelte laboratorier, slik at enkelte avklaringer måtte gjennomføres pr. telefon. På grunn av det lave antall deltakere er ingen laboratoriers resultater utelatt i figurene eller ved de innledende statistiske beregninger. Spesielt store avvik er kommentert nedenfor.

2.12.1 Totale hydrokarboner (THC)

Fem laboratorier har rapportert resultater for totale hydrokarboner (THC), hvorav laboratorium nr. 10 har angitt et resultat som utgjør omtrent en fjerdedel av de fire øvrige laboratoriers resultater, se figur 21. Denne verdien er derfor utelatt ved de statistiske beregninger. Laboratoriet angir at de ikke har korrigert for gjenvinning, men dette kan ikke være hele forklaringen på den registrerte forskjellen fra de øvrige laboratoriers resultater. Ekstraksjon og rensing er foretatt på en litt annen måte enn ved de øvrige laboratorier. Det ideelle ville være at alle laboratoriene benyttet samme olje som ekstern standard ved bestemmelsen. Her har tre av laboratoriene angitt at de benyttet en baseolje som ekstern standard, og to har spesifisert den til å være av typen HDF 200, og med kvantifisering i området C12 - C35, mens et laboratorium har integrert arealet fra C1 - C40.

2.12.2 NPD

Bare to av laboratoriene har rapportert verdier for NPD, og med stor forskjell i resultatene. Følgende forbindelser regnes med blant NPD: naftalen, fenantren/antracen og dibenzotiofen, samt deres C1-, C2- og C3-derivater. Ved å legge sammen de rapporterte resultater for de nevnte forbindelser har vi resultater for seks av laboratoriene, og det relative standardavviket for alle disse er 21 prosent. Dette er framstilt grafisk i figur 22. Det er ikke gitt noen sertifisert verdi for disse forbindelsene.

2.12.3 Naftalener

Syv laboratorier rapporterte resultater for naftalen, mens seks av dem også sendte inn resultater for C1-, C2- og C3-derivatene, og dette er presentert grafisk i figurene 23 - 26. Det er relativt god overensstemmelse mellom laboratorienes resultater for naftalen, men alle ligger omtrent fire ganger høyere enn den sertifiserte verdi. For de tre derivatene er spredningen noe større, spesielt for C3-naftalen hvor det relative standardavviket er 31 prosent.

2.12.4 Fenantrener og antracener

Resultatene for disse to forbindelsene er framstilt grafisk i figurene 27 og 28, mens derivatene er vist grafisk i figurene 29 - 31. Laboratorium nr. 1 har rapportert summen av fenantren og antracen. For de øvrige seks laboratoriene er det god overensstemmelse mellom resultatene for fenantren, og dette stemmer stort sett godt overens med den sertifiserte verdi. For antracen er den relative spredningen mye større, men dette henger sammen med at konsentrasjonsnivået for antracen er langt lavere. Tilsvarende forhold gjenspeiles også i figurene for de tre derivatene hvor det relative standardavviket er mellom 30 og 40 prosent. Laboratorium nr. 1 har gjennomgående langt høyere resultater enn de øvrige deltakerne.

2.12.5 Dibenzotiofener

Resultatene som ble rapportert for disse forbindelsene er presentert grafisk i figurene 32 - 35. Den relative spredning er varierende, og tildels stor på grunn av den lave konsentrasjon det er for disse forbindelsene i denne prøven. Det er ikke angitt noen sertifisert verdi for disse forbindelsene.

2.12.6 Acenaftylene

Resultatene fra de syv laboratoriene som bestemte organiske mikroforensninger ved denne ringtesten er presentert grafisk i figur 36. Som det fremgår av denne grupperer resultatene seg på to nivåer, fire meget lave resultater og tre som ligger omtrent fire ganger høyere. Den sertifiserte verdi ligger omtrent midt mellom disse to nivåene.

2.12.7 Acenaften

De syv laboratorienes resultater er framstilt grafisk i figur 37. Den relative spredning resultatene imellom er stor, men man må huske at konsentrasjonen er meget lav. To laboratorier har god overensstemmelse med den sertifiserte verdi, mens de fleste ligger for høyt i forhold til denne.

2.12.8 Fluoren

De syv resultatene finnes presentert i figur 38, og som det fremgår av denne er spredningen relativt stor. Det relative standardavviket er således omtrent 35 prosent. Med unntak av to laboratorier med resultater nær den sertifiserte verdi, ligger alle resultatene for lavt i forhold til denne. Også her er konsentrasjonen meget lav.

2.12.9 Fluoranten

De syv deltakernes resultater finnes grafisk framstilt i figur 39. Laboratorium nr. 1 har rapportert summen av fluoranten og pyren, og dette resultatet kan derfor ikke sammenlignes med de øvrige. Det er god overensstemmelse mellom alle de andre laboratoriene, og disse deltakernes resultater ligger dessuten meget nær den sertifiserte verdi.

2.12.10 Pyren

Seks av laboratoriene rapporterte resultater for denne forbindelsen, og disse er illustrert i figur 40. Også for denne forbindelsen er det meget god overensstemmelse mellom laboratoriene, og likeledes med den sertifiserte verdi.

2.12.11 Benzo(a)antracen

Alle syv laboratorier som bestemmer organiske forbindelser i sedimenter rapporterte resultater for denne variabelen. Resultatene er vist grafisk i figur 41. Bortsett fra to spesielt avvikende resultater, hvorav ett er for høyt og det andre er for lavt, er det rimelig bra overensstemmelse mellom deltakernes resultater. Både medianverdi og middelvei stemmer godt overens med den sertifiserte verdi.

2.12.12 Krysen

Syv laboratorier rapporterte resultater for krysen, og to av disse har rapportert summen av krysen og trifenylen. Også den sertifiserte verdi representerer summen av disse to forbindelsene, og er noe høyere enn de to ovennevnte laboratorienes resultater. Bortsett fra ett resultat som ligger for høyt, er laboratorienes resultater for krysen jevnt over lavere enn den sertifiserte verdi for summen av krysen og trifenylen.

2.12.13 Benzo(b+k)fluoranten

Av de syv laboratoriene som rapporterte resultater for denne variabelen, var det tre som istedet har angitt resultatet for benzo(b+j+k)fluoranten. Disse tre laboratoriene, samt to til, har noe for høye resultater i forhold til den sertifiserte verdi, mens ett laboratorium har alfor lavt resultat.

2.12.14 Benzo(e)pyren

Resultatene fra de fire laboratoriene som rapporterte resultater for denne variabelen er framstilt grafisk i figur 44. Ett av resultatene ligger noe for lavt, de øvrige stemmer godt overens med den sertifiserte verdi.

2.12.15 Benzo(a)pyren

De syv rapporterte resultatene er presentert grafisk i figur 45. Med unntak av laboratorium nr. 1 som har rapportert et resultat som er mer enn dobbelt så høyt som de øvrige laboratoriene, er det jevnt over god overensstemmelse mellom deltakernes resultater. Ett laboratorium ligger noe lavt, ellers er det bra overensstemmelse med den sertifiserte verdi.

2.12.16 Perylen

De tre rapporterte resultatene er framstil grafisk i figur 46, og denne viser at det er god overensstemmelse mellom laboratoriene. Det er også god overensstemmelse med den sertifiserte verdi.

2.12.17 Benzo(ghi)perylene

Syv laboratorier har rapportert resultater for denne analysevariabelen, og disse er vist grafisk i figur 47. Disse resultatene kan deles inn i to grupper, der det er tre resultater som ligger spesielt høyt og avviker for mye fra den sertifiserte verdi, mens det er fire noe lavere resultater som stemmer godt overens med den sertifiserte verdi.

2.12.18 Indeno(1,2,3-cd)pyren

Syv resultater er presentert grafisk i figur 48. To av resultatene ligger noe lavere enn den sertifiserte verdi, mens de øvrige er noe høye. Totalt sett er overensstemmelsen ganske bra mellom laboratoriene, og resultatene er vurdert som akseptable i forhold til den sertifiserte verdi.

2.12.19 Dibenzo(a,h)antracen

Resultatene fra de syv deltakerne innen organiske analyser er presentert grafisk i figur 49. Med unntak av to laboratorier, deriblant en med altfor høye resultater, har laboratoriene gjennomgående for lave resultater når man sammenligner med den sertifiserte verdi. Det er god sammenlignbarhet mellom resultatene til fire av laboratoriene, men de er altfor lave i forhold til den sertifiserte verdi.

2.12.20 Summen av PAH

Det er foretatt en summering av resultatene for de enkelte forbindelsene det er rapportert resultater for, og denne summen er presentert i figur 50. Ser man bort fra laboratorium nummer 12 som har halvparten så høye resultater som de øvrige deltakerne, er det meget god overensstemmelse mellom deltakernes PAH-summer, dette viser seg ved at det relative standardavviket er bare omtrent 10 prosent.

2.12.21 Dekaliner

Det er mottatt resultater for C5 - C8 - dekaliner fra bare to laboratorier. Det er meget stor forskjell mellom resultatene fra disse to. Hvem som har best resultater kan ikke avgjøres da man ikke har noen sertifisert verdi for disse forbindelsene.

3. Diskusjon

En vurdering av om et analyseresultat er akseptabelt eller ikke, er avhengig av hva det skal brukes til. Ved fastsettelse av akseptansegrensene ved denne prøvingsammenligningen har vi valgt å bruke de generelle krav til den totale feil som anvendes internasjonalt: Resultater som ligger innenfor $\pm 20\%$ av den "sanne" verdi, er således karakterisert som akseptable for metallene i denne rapporten, mens $\pm 30\%$ ble benyttet som akseptansegrens for de organiske forbindelsene. Det enkelte laboratoriums middelvei for hver analysevariabel og prøve er benyttet ved bedømmelsen.

Det er foretatt to ulike vurderinger av laboratorienes resultater. Den ene fokuserer på sammenlignbarheten mellom resultatene de forskjellige laboratoriene produserer. Til denne vurderingen har vi benyttet medianverdien av de innsendte resultater som et uttrykk for den "sanne" verdi. Men dette gir ingen opplysninger om hvor "riktige" resultatene er. Derfor er det også foretatt en sammenligning med de sertifiserte verdier, ved at sann verdi er satt lik den sertifiserte verdi for prøve B for metaller, og prøve A for organiske forbindelser. I enkelte tilfeller kan det observeres god overensstemmelse mellom laboratoriene, selv om laboratoriene avviker mye fra den sertifiserte verdi. Dette er f.eks. tilfelle for enkelte metaller der de sertifiserte verdier representerer totalinnholdet i prøven, mens bruken av salpetersyre alene ved oppslutningen ikke er egnet til å ekstrahere hele innholdet av et gitt metall.

Ved de syv laboratoriene som deltok i metallanalysene ved denne ringtesten, er det oppslutning av sedimenter med salpetersyre i autoklav som dominerer. Ett laboratorium har angitt at de tilsatte hydrogenperoksid sammen med salpetersyren, men dette ser ikke ut til å ha gitt noen merkbar innvirkning på resultatene. To laboratorier har ikke angitt hvordan oppslutningen med salpetersyre ble gjennomført.

Fire av laboratoriene som bestemte totalinnholdet av metaller i sedimentene benyttet flussyre til oppslutningen. Ett av disse laboratoriene benyttet autoklaving til dette trinnet, mens de tre øvrige benyttet mikrobølgeovn. Laboratoriet som benyttet autoklav fikk gjennomgående noe høyere resultater enn de andre, men forskjellen var ikke signifikant og resultatene ble vurdert som akseptable. Et hovedtrekk ved denne ringtesten for metaller er at resultatene jevnt over er lavere enn de sertifiserte verdier, også når laboratoriene utfører totalbestemmelse, selv om forskjellen stort sett er liten i dette tilfellet.

Til totalbestemmelsen benyttet laboratorium nr. 1 røntgenfluorescens. Denne metoden var for lite følsom for kadmium og kvikksølv slik at disse elementene ble rapportert som "mindre enn" grenseverdi en for metoden. For resten av metallene var resultatene bestemt med røntgenfluorescens sammenlignbare med de resultatene man fikk etter totaloppslutning med flussyre.

Det har fra enkelte vært reist spørsmål om homogeniteten til prøve C, men som resultatene for de enkelte metallene viser er standardavviket sammenlignbart mellom denne prøven og det sertifiserte materialet forutsatt at konsentrasjonsnivåene er sammenlignbare. Ved lave konsentrasjoner blir nødvendigvis spredningen mye større enn ved høye konsentrasjoner. Den observerte forskjell mellom prøve B og C for enkelte metaller har sannsynligvis sammenheng med hvordan disse metallene er bundet i de to prøvene. I prøve C er metallene for en stor del bundet til finfordelt og lettere nedbrytbart materiale enn i prøve B, noe som vises gjennom større likhet mellom resultatene for totalbestemmelsen og resultatene fra oppslutning med salpetersyre for prøve C. For prøve B er det sannsynlig at en større andel av metallene er bundet i silikatmineralene.

I Tabellene 3 og 4 er gjengitt en evaluering av middelverdiene fra de enkelte laboratorier, når medianverdien benyttes som "sann" verdi. Som et mål for graden av overensstemmelse med medianverdiene er det benyttet en Z-faktor. Denne er beregnet på følgende måte:

$$A = (\text{Laboratoriets resultat} - \text{"sann" verdi}) \times 100 / \text{"sann verdi"},$$

hvor A er laboratoriets avvik fra den "sanne" verdi i prosent. Hvis vi sier at akseptansegrensen ved ringtesten er X %, og at tallverdien til Z skal være ≤ 2 for at resultatet skal bedømmes som akseptabelt, da blir

$$Z = | A / (X/2) |$$

Når Z-verdien er mindre eller lik 1, anses resultatet som meget bra. Hvis Z-verdien ligger mellom 2 og 3 anses resultatet som tvilsomt, og hvis Z er større enn 3 bedømmes resultatet som uakseptabelt.

Tabell 3 A. Evaluering av laboratorienes resultater ved bestemmelse av metaller i sedimentprøvene B og C. Oversikt over laboratorienes Z-faktor ved sammenligning med medianverdien (N = Norsk Standard, T = totalbestemmelse).

Metall	Prøve B							Prøve C							OK av ialt	%OK	
	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6	Lab 7	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6	Lab 7			
Ba mg/g	N	0.6	0.0	0.1	2.5	0.1	2.2	1.0	0.8	2.2	0.7	0.0	0.6	2.9	8.0	9 av 14	64
	T	1.7	0.8	0.8	0.8	0.0	4.8		3.2	4.8		0.0	0.4	1.4		7 av 10	70
Cd µg/g	N	2.0	0.0	3.0	1.8	0.8	2.6	1.0	0.7	0.7	2.3	0.0	0.0	1.3	0.2	11 av 14	79
	T		0.6		0.0	2.5			0.1	0.1		0.1	0.0		5 av 6		83
Cu µg/g	N	0.7	0.5	0.0	2.0	0.1	2.6	2.5	0.2	0.5	0.0	3.5	0.0	1.6	0.5	11 av 14	79
	T	0.3	0.4		0.3		11.1		1.0	0.0	0.1	0.6	0.0	0.0	8 av 9		89
Zn µg/g	N	0.9	2.4	0.3	2.2	0.0	1.5	0.1	0.5	1.5	0.0	1.8	0.2	0.8	0.0	12 av 14	86
	T	0.0	0.7		0.6	2.5	0.4		0.5	0.2		0.4	1.0	0.0	9 av 10		90
Pb µg/g	N	1.8	1.1	0.2	1.1	1.0	2.3	0.0	3.0	0.6	0.8	1.3	0.0	2.8	1.2	11 av 14	70
	T	0.0	0.9		0.1	0.4	0.0		1.3	0.0	0.1	0.3	0.6	0.6	10 av 10		100
Hg µg/g	N		1.4	0.9	2.6			0.9	4.6	0.0	10.2	6.8	2.0	7.4	1.1	6 av 11	55
	T													0.0	1		
Fe mg/g	N		0.8	3.2		0.8	1.2			0.3	2.0		0.3	1.2		7 av 8	88
	T					1.4	1.4						0.0	0.0	4 av 4		100
Cr µg/g	N		2.5	4.1		2.5	2.5	2.7		0.6	2.2		0.0	2.0	0.6	4 av 9	44
	T					0.0	0.0					0.4	0.4	0.4	3 av 3		100
Ni µg/g	N					0.0	0.0	10.0		0.3	1.8		0.3	0.3	0.0	6 av 8	75
	T											0.0	0.0	0.0	3 av 3		100
Sr µg/g	N			1.8		1.8	0.0				0.9			0.9		4 av 4	100
	T					0.0	0.0							0.0	2 av 2		100
% akseptable		100	79	67	73	82	59	63	70	86	70	82	100	89	88		
Antall res.		9	14	9	11	11	17	8	10	14	9	11	17	19	8		

Tabell 3 B. Evaluering av laboratorienes resultater ved bestemmelse av metaller i prøve B og C. Oversikt over laboratorienes Z-faktor ved sammenligning med sertifisert verdi. (N = Norsk Standard, T = totalbestemmelse).

Metall		Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6	Lab 7
Ba mg/g	N	8.3	8.4	8.4	8.0	8.4	8.7	8.5
	T	1.0	0.2		1.3	0.5	5.0	
Cd µg/g	N	2.6	3.8	2.0	2.7	4.3	5.4	4.4
	T		3.8		3.5	1.9		
Cu µg/g	N	3.4	4.1	3.8	2.6	3.8	5.5	5.4
	T	2.7	3.2		3.0		5.1	
Zn µg/g	N	0.7	3.5	1.8	0.4	1.5	2.7	1.4
	T	1.2	0.3		1.9	1.6	1.6	
Pb µg/g	N	0.4	1.0	2.0	2.8	1.1	3.8	1.9
	T	0.3	0.6		0.4	0.1	0.3	
Hg µg/g	N		2.9	2.4	0.5			1.0
	T							
Fe mg/g	N		3.6	0.8		2.5	3.9	
	T					0.6	2.3	
Cr µg/g	N		5.9	5.4			7.6	7.6
	T						8.3	
Ni µg/g	N		5.6				6.3	
	T						4.9	
Sr µg/g	N			8.1			8.7	
	T						8.3	
% akseptable	N	40	11	44	33	33	0	43
% akseptable	T	75	33		60	100	25	

Tabell 4 A. Evaluering av laboratorienes resultater ved bestemmelse av organiske forbindelser i prøve A. Oversikt over laboratorienes Z-faktor for de enkelte forbindelsene ved sammenligning med medianverdien.

Forbindelse	Z, lab 1	Z, lab 2	Z, lab 3	Z, lab 4	Z, lab 9	Z, lab 10	Z, lab 12
THC	0.19		0.00	0.69	1.56	5.19	
NPD	2.21	1.69	0.45	0.11	1.42	0.11	
Naftalen	0.91	1.36	0.21	0.14	0.00	0.52	0.94
C1-naftalen	0.72	0.43	1.73	0.43	2.14	0.71	
C2-naftalen	0.28	1.67	0.92	0.28	1.30	0.93	
C3-naftalen	1.23	2.95	2.52	1.39	1.23	1.68	
Fenantren *	6.05	0.52	0.57	2.10	0.52	1.00	0.81
Antracen		3.24	1.39	1.07	2.11	1.07	1.26
C1-fenantren/antracen	3.00	0.80	1.26	3.57	1.76	0.80	
C2-fenantren/antracen	3.03	1.12	2.72	1.53	1.13	1.12	
C3-fenantren/antracen	2.70		0.44	2.67	0.44		
C4-fenantren/antracen				0.00			
Dibenzotiofen	5.59		2.21	0.00	3.73	1.05	
C1-dibenzotiofen	0.58	2.70	2.16	0.54	7.16	0.54	
C2-dibenzotiofen	0.35	2.60	3.70	0.35	0.91	0.39	
C3-dibenzotiofen	0.85	0.09	1.08	1.63	1.27	0.09	
Bifenyl		0.00					
Acenaftalen	3.90	1.13	0.00	12.59	17.12	3.35	22.10
Acenaften	0.29	2.72	0.00	2.01	2.64	0.60	0.73
Fluoren	0.00	1.78	2.92	0.99	0.33	3.11	3.56
Fluoranten □	7.59	0.14	0.24	0.00	0.37	1.01	1.26
Pyren		0.16	0.16	0.28	0.38	0.56	1.44
Benzo(a)antracen	0.33	2.73	1.09	1.52	0.00	0.07	2.95
Krysen #	0.90	3.85	0.63	0.11	1.76	0.00	1.63
Benzo(b+k)fluoranten £ §	0.86	0.30	0.61	0.77	1.40	0.00	3.20
Benzo(e)pyren		0.30			0.30	0.38	1.26
Benzo(a)pyren	8.42	0.47	0.00	1.05	0.51	0.69	1.71
Perylen		0.51			0.07	0.00	
Benzo(ghi)perylene	2.87	0.07	2.23	0.23	3.31	0.00	0.77
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1.01	0.51	1.66	0.04	0.00	0.56	1.79
Dibenzo(a,h)antracen	9.31	1.32	0.00	3.03	18.95	1.82	1.32
C5-dekaliner							
C6-dekaliner							
C7-dekaliner							
C8-dekaliner							
Sum PAH	1.29	0.00	0.63	0.08	1.03	0.49	2.96
% akseptable	58	75	75	79	73	90	70

* summen av fenantren og antracen rapportert ved laboratorium nr. 1

□ summen av fluoranten og pyren rapportert ved laboratorium nr. 1

summen av krysen og trifenylene rapportert ved laboratorium nr. 1 og 3

£ benzo(b+j+k)fluoranten rapportert ved laboratorium nr. 1, 2 og 3

§ Summen av b = 701 og k = 146 ved laboratorium nr. 12

Tabell 4 B. Evaluering av laboratorienes resultater ved bestemmelse av organiske forbindelser i prøve A. Oversikt over laboratorienes Z-faktor, sammenligning med den sertifiserte verdi.

Forbindelse	Z, lab 1	Z, lab 2	Z, lab 3	Z, lab 4	Z, lab 9	Z, lab 10	Z, lab 12
THC							
NPD							
Naftalen	15.2	23.8	19.4	18.1	18.6	16.7	22.2
C1-naftalen							
C2-naftalen							
C3-naftalen							
Fenantren *	4.9	1.1	1.1	1.3	0.1	0.3	1.3
Antracen		2.1	0.4	3.7	5.1	0.8	3.9
C1-fenantren/antracen							
C2-fenantren/antracen							
C3-fenantren/antracen							
C4-fenantren/antracen							
Dibenzotiofen							
C1-dibenzotiofen							
C2-dibenzotiofen							
C3-dibenzotiofen							
Bifenyl							
Acenaftylen	5.3	3.9	3.3	3.0	5.3	5.0	7.8
Acenaften	3.8	0.2	4.2	0.9	8.5	5.2	5.4
Fluoren	2.1	3.3	4.1	2.8	1.9	0.0	0.3
Fluoranten □	7.7	0.2	0.2	0.1	0.3	1.1	1.2
Pyren		0.2	0.5	0.1	0.7	0.9	1.2
Benzo(a)antracen	0.5	2.5	1.2	1.3	0.2	0.1	3.0
Krysen #	1.8	2.3	1.5	0.9	0.5	1.0	2.4
Benzo(b+k)fluoranten £ §	2.7	2.0	0.8	2.6	0.1	1.6	2.4
Benzo(e)pyren		0.2	6.7	6.7	0.4	0.2	1.4
Benzo(a)pyren	8.0	0.7	0.2	0.8	0.7	0.5	1.9
Perylen		0.6	6.7	6.7	0.1	0.1	6.7
Benzo(ghi)perylene	3.2	0.1	2.5	0.0	3.6	0.2	0.6
Indeno(1,2,3-cd)pyren	2.2	0.4	0.9	1.1	1.0	1.7	1.0
Dibenzo(a,h)antracen	1.4	4.0	3.3	1.8	6.2	4.2	4.0
C5-dekaliner							
C6-dekaliner							
C7-dekaliner							
C8-dekaliner							
Sum PAH	4.2	2.5	1.6	2.3	3.9	3.1	1.6
% akseptable	21.0	50.0	56.0	56.0	61.0	72.0	50.0

Av Tabell 3 A fremgår hvilke laboratoriers resultater som er akseptable i henhold til dette kriteriet ved bestemmelsen av metaller, disse har en Z-verdi som er mindre eller lik 2. Her er det brukt en akseptansegrense på $\pm 20\%$. For de fleste metallene er andel akseptable resultater høyere for prøve C enn for prøve B, og dette har sammenheng med konsentrasjonsnivået i prøvene, generelt er konsentrasjonen av de enkelte metaller langt lavere i det sertifiserte materialet i prøve B enn i prøve C. Av Tabell 3 B framgår dessuten at det er en generell tendens til at andelen akseptable resultater for totaloppslutning er større enn ved oppslutning med salpetersyre, men dette kan også ha sammenheng med at det er færre laboratorier som har sendt inn resultater for totaloppslutning.

Det må også påpekes at i Tabell 3 A er alle resultatene tatt med under vurderingen, også de metallene som opprinnelig ikke var tatt med på SFTs oversikt. Andelen akseptable resultater ville blitt litt annerledes hvis man bare tok hensyn til de opprinnelig fem metallene.

I Tabell 3 B er det foretatt en vurdering basert på sammenligning med den sertifiserte verdi for metallene, men denne kan bare gjennomføres for prøve B. Denne oversikten viser i hvilken grad laboratoriene oppnår "riktige" resultater. Som det framgår av denne tabellen ser vi at oppslutning med salpetersyre bare for enkelte metaller gir resultater som er representative for den sanne verdi. Dette gjelder f.eks. for sink og bly.

I Tabell 4 A og 4 B er de tilsvarende Z-verdier beregnet for de organiske forbindelsene i prøve A, i Tabell 4 er medianverdien benyttet som "sann" verdi, og i Tabell 4 B er den sertifiserte verdi benyttet for de forbindelsene der denne er angitt. Enkelte sterkt avvikende resultater fører i noen få tilfeller til en meget høy Z-verdi.

De dårligste resultatene ved metallbestemmelsen ble oppnådd for barium, kvikksølv og krom i prøvene som var oppsluttet med salpetersyre. For kvikksølv skyldes nok den noe lavere andel akseptable resultater at konsentrasjonen er relativt lav i begge prøvene. Totaloppslutning ga derimot jevnt over meget god overensstemmelse mellom laboratoriene, med minst 70 % akseptable resultater.

For de organiske forbindelsene hadde laboratorium nr. 10 de beste resultatene, hvor 90 % var akseptable når man sammenligner med medianverdien, mens 72 % var akseptable i forhold til sertifisert verdi. Dårligst kom laboratorium nr. 1 ut, med 58 % akseptable resultater i forhold til medianverdien, og bare 21 % ved sammenligning med den sertifiserte verdi. De øvrige laboratoriene hadde fra 70 til 79 % akseptable resultater sett i forhold til medianverdien, og 50 - 61 % akseptable i forhold til sertifisert verdi. Ser man på de enkelte organiske forbindelsene var resultatene dårligst for dibenzotiofen, acenaftylene, acenaften, fluoren og dibenzo(a,h)-antracen, men disse forbindelsene er tilstede i de laveste konsentrasjonene. Det er mulig at en akseptansegrense på $\pm 30\%$ er for strengt ved vurdering av disse forbindelsene.

4. Litteratur

1. SFT, Erik Syversen (ed.): Forum for offshore miljøovervåking 1996. Sammendrag av innlegg på møtet. 1996.
2. Norges Standardiseringsforbund: NS 4770 - Bestemmelse av metaller ved atomabsorpsjonsspektrometri i flamme. Generelle prinsipper og retningslinjer. 2. utg. 1994.
3. R.T.T. Rantala, D.H. Loring: ICES Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended matter. 1992.

TILLEGG

Tabell 5. Alfabetisk oversikt over deltakerne ved ringtesten.

Det danske Hedeselskap, Laboratoriet
Klostermarken 12
P.O.Box 110, 8800 Viborg
Danmark

Havforskningsinstituttet
Postboks 1870 Nordnes
5024 Bergen

IKU Petroleumsforskning AS
S. P. Andersens vei 15 B
7034 Trondheim

Miljø-Kjemi AS
Nils Hansens vei 13
0667 Oslo

Miljølaboratoriet i Telemark
Postboks 2502
3701 Skien

Norsk Analyse Center AS
Postboks 24
1361 Billingstad

Norsk Institutt for Vannforskning
Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo

Rogalandsforskning, Vannlaboratoriet
Postboks 2503 Ullandhaug
4004 Stavanger

SINTEF Kjemi
Postboks 124
0314 Oslo

Unilab Analyse AS
Strandtorget 2 B
9008 Tromsø

Tabell 6. Deltakernes resultater for metaller i prøve B og C.

Metall	Prøve	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6	Lab 7
Ba mg/g	B-NS	82.4	77.7	77	97.3	78.2	60.5	70
	B-tot	530	490		416	454	238	
	C-NS	4179	3010	4160	3875	4110	2747	792
	C-tot	6440	2550		4870	5050	4200	
Cd µg/g	B-NS	0.06	0.05	0.065	0.059	0.046	0.037	0.045
	B-tot	< 4	0.05		0.053	0.066		
	C-NS	0.23	0.2	0.165	0.215	0.216	0.243	0.21
	C-tot	< 4	0.21		0.215	0.213		
Cu µg/g	B-NS	2.7	2.4	2.53	3.03	2.56	1.86	1.9
	B-tot	3	2.8		2.85		6.18	
	C-NS	44.5	41.4	44.4	28.6	43.8	36.9	46
	C-tot	40	44.5		43.85	47.1	44.5	
Zn µg/g	B-NS	40	27.9	35.4	44.6	36.6	31.2	37
	B-tot	48	44.5		51	36	49.9	
	C-NS	138	112	131.5	108.5	135	142.3	132
	C-tot	140	150		153	133	147.7	
Pb µg/g	B-NS	20.1	18.8	16.7	15.2	18.7	13.1	17
	B-tot	20.4	22.3		20.2	21.2	20.3	
	C-NS	80.8	66.1	67.1	54.37	62.3	45.1	55
	C-tot	51	58.8		59.2	60.8	55.4	
Hg µg/g	B-NS		0.03	0.032	0.044	< 0.09	< 0.001	0.038
	B-tot	< 4					< 0.05	
	C-NS	0.19	0.35	0.707	0.113	0.42	0.092	0.39
	C-tot	< 4					0.233	
Fe mg/g	B-NS		9.8	14.1		11.5	9.38	
	B-tot					14.4	18.99	
	C-NS		23.4	29		25	21.3	
	C-tot					31.4	31.2	
Cr µg/g	B-NS		3.1	3.49			1.86	1.8
	B-tot						1.28	
	C-NS		55.6	63.7		52.3	41.9	49
	C-tot					101	92.5	
Ni µg/g	B-NS		1.2				0.99	0
	B-tot						4.03	
	C-NS		39.1	45		37	36.9	38
	C-tot					50.3	49.9	
Sr µg/g	B-NS			9.8			6.81	
	B-tot						8.95	
	C-NS			174			145.7	
	C-tot						297	

Cu, Nr. 3: 4.57 med ICP

Tabell 7. Deltakernes resultater for organiske forbindelser i prøve A.

Forbindelse	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 9	Lab 10	Lab 12
THC	1430		1390	1534	1065	308	
NPD	6290	3554	4409.7	4649.7	5732	4803	
Naftalen	190	265	227	215.5	220	203	251
C1-naftalen	280	334	395	293.3	213	347	
C2-naftalen	430	336	387	467.3	536	511	
C3-naftalen	350	239	591	339.8	508	537	
Bifenyl		27					
Fenantren *	1270	614	609	875.5	718	766	585
Antracen	.	85	131	192.2	218	139	197
C1-fenantren/antracen	900	546	503	288.5	784	695	
C2-fenantren/antracen	1000	572	407	529.6	804	803	
C3-fenantren/antracen	1000		665	426.9	759		
C4-fenantren/antracen				354.9			
Dibenzotiofen	100		36.4	54.4	24	63	
C1-dibenzotiofen	150	82	93.3	126.8	286	149	
C2-dibenzotiofen	300	174	127	270.4	324	302	
C3-dibenzotiofen	320	280	238	214.6	338	288	
Acenaftylen	10	20	24.1	69.6	86	12	104
Acenaften	50	31	52.3	36.5	73	57	58
Fluoren	60	44	33.7	51.1	63	88	92
Fluoranten □	2350	1123	1060	1099.2	1038	1266	891
Pyren	.	1115	1170	1093.9	1207	1238	896
Benzo(a)antracen	660	978	581	852	694	701	387
Krysen #	790	1442	827	929.3	1155	914	690
Benzo(b+k)fluoranten £ §	1840	1702	1480	1816.2	1287	1629	847
Benzo(e)pyren	.	764			699	773	593
Benzo(a)pyren	1480	608	654	757.4	604	722	486
Perylen	.	253			277	274	
Benzo(ghi)perylene	850	588	793	573.1	889	594	525
Indeno(1,2,3-cd)pyren	750	601	489	655.2	651	706	476
Dibenzo(a,h)antracen	290	97	121	176	465	88	97
C5-dekaliner	2000		762				
C6-dekaliner	3000		877				
C7-dekaliner	3000		835				
C8-dekaliner	3000		814				
Sum PAH	15420	12920	11695	12759	14920	13865	7175

* summen av fenantren og antracen rapportert ved laboratorium nr. 1

□ summen av fluoranten og pyren rapportert ved laboratorium nr. 1

summen av krysen og trifenylen rapportert ved laboratorium nr. 1 og 3

£ benzo(b+j+k)fluoranten rapportert ved laboratorium nr. 1, 2 og 3

§ Summen av b = 701 og k = 146 ved laboratorium nr. 12

Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00
Telefax: 22 18 52 00

Ved bestilling av rapporten,
oppgi løpenummer 3626-97

ISBN 82-577-3184-6