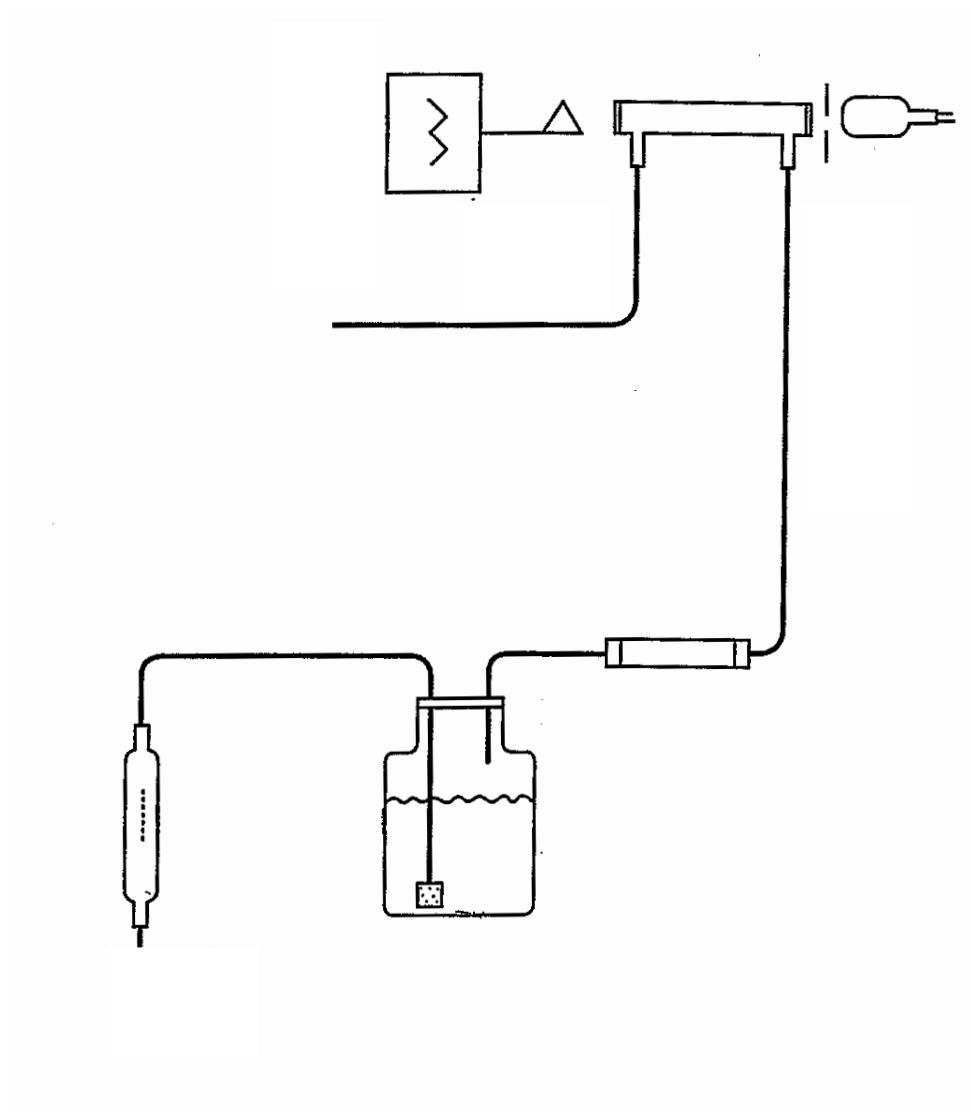


Sammenlignende laboratorieprøvning: Kvikksølv og arsen i vann



Norsk institutt for vannforskning

RAPPORT

Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internett: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Postboks 2026
5817 Bergen
Telefon (47) 2218 51 00
Telefax (47) 55 23 24 95

NIVA Midt-Norge

Postboks 1266
7462 Trondheim
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 73 54 63 87

Tittel Sammenlignende laboratorieprøving for kvikksølv og arsen i vann	Løpenr. (for bestilling) 5721-2009	Dato Januar 2009
	Prosjektnr. Undernr. 29008	Sider Pris 24
Forfatter(e) Håvard Hovind	Fagområde Kjemisk analyse	Distribusjon
	Geografisk område	Trykket CopyCat AS

Oppdragsgiver(e) NIVA	Oppdragsreferanse
--------------------------	-------------------

Sammen drag

I november - desember 2008 ble det gjennomført en prøvningsammenligning for bestemmelse av kvikksølv i vann, i syntetiske løsninger tilsatt kjente mengder av en kvikksølv-løsning. Som en forsøksordning ble arsen tatt med i det ene prøveparet. 15 laboratorier bestemte kvikksølv med sin egen rutinemetode, som i halvparten av tilfellene var kalddamp atomabsorpsjon, og seks av laboratoriene benyttet atomfluorescens, og et høytoppløselig ICP-MS. Bare to laboratorier benyttet oppkonsentrering med gullfelle. Alle unntatt et benyttet tinnklorid som reduksjonsmiddel, mens et laboratorium benyttet natrium-borhydrid. De beste resultater ble oppnådd med de mest følsomme metodene: gullfelle-teknikk og atomfluorescens. De sanne verdier ble definert som medianverdien av de rapporterte resultater, og akseptansgrensene ble definert som sann verdi $\pm 20\%$. Denne grensen kan virke streng for de laboratorier som hadde de høyeste deteksjonsgrensene. Det er relativt få laboratorier som kan bestemme kvikksølv med tilstrekkelig presisjon og nøyaktighet ved de laveste konsentrasjonene, således var 86 % av resultatparene akseptable ved ca 1 $\mu\text{g/l}$, mens 47 % var det ved ved 0,02 – 0,04 $\mu\text{g/l}$. Bare 38 % av arsenresultatene var akseptable.


Fire norske emneord	Fire engelske emneord
1. Sammenlignende laboratorieprøving	1. Proficiency test
2. Kvalitetskontroll	2. Quality control
3. Kvikksølv	3. Mercury
4. Arsen	4. Arsenic



Håvard Hovind
Prosjektleder



Torgunn Sætre
Forskningsleder



Jarle Nygard
Fag- og markedsdirektør

ISBN 978-82-577-5456-3

O - 27003

**Sammenlignende laboratorieprøvning for kvikksølv
og arsen i vann**

Forord

I 1991 ble det opprettet en nasjonal akkrediteringsordning for laboratorier. Ansvar for gjennomføring av ordningen er tillagt Norsk Akkreditering (NA), som nå er en selvstendig etat direkte underlagt Nærings- og handelsdepartementet. Ved akkreditering etter standarden NS-EN ISO 17025, står kravet til sporbarhet av målingene sentralt. For analyselaboratorier innebærer dette at nøyaktigheten av resultatene må dokumenteres gjennom deltagelse i sammenlignende laboratorieprøvinger, i det følgende betegnet slp.

Slp for vannanalytelaboratorier har vært gjennomført regelmessig av Norsk institutt for vannforskning (NIVA) siden 1973. For å kunne dekke hele spektret av vanntyper, analysevariabler og konsentrasjonsnivåer er det behov for et bredt slp-tilbud. I 1992 etablerte derfor NIVA egne slp'er for vassdragsanalyse, spesielt med tanke på laboratorier som deltar i forurensningsovervåking. Men for kvikksølv i vann har ikke behovet blitt dekket, og i 1996 ble det gjennomført en slp for et mindre antall laboratorier. Etter ønske fra flere ble det i år gjennomført en ny slp for kvikksølv, og som en forsøksordning er også arsen tatt med denne gangen. Slp'ene er åpne for alle interesserte og finansieres i sin helhet av de deltagende laboratorier. Deltageravgiften for denne slp'en var kr. 3 000.

Oslo, 12. januar 2009

Håvard Hovind

Innhold

1.	Sammendrag	5
2.	Bakgrunn	6
3.	Gjennomføring	6
	3.1 Deltakere	6
	3.2 Vannprøver	6
	3.3 Metoder	7
	3.4 Prøveutsendelse og resultatrapportering	8
	3.5 Behandling av analysedata	8
4.	Resultater	8
	4.1 Vurdering av resultatene	14
5.	Henvisninger	16
	TILLEGG	17
	Youdens metode	18
	Tabell 3. NIVAs resultater ved kontrollanalysene	19
	Tabell 4. Alfabetisk oversikt over deltakerne	19
	Tabell 5. Analyseresultatene fra de enkelte deltakere	20
	Tabell 6. Statistikk	21

1. Sammendrag

Det er sjelden at det dukker opp tilbud om deltakelse i prøvningssammenligninger for bestemmelse av kvikksølv i vann, og spesielt i lave konsentrasjoner, dessuten er det ofte begrenset hvilke laboratorier som får mulighet til å delta i enkelte av disse prøvningene. Etter henvendelser fra flere norske laboratorier med forespørsel om NIVA kunne organisere en slik prøvningssammenligning, ble det sendt ut et spørreskjema til laboratoriene for å kartlegge hvor stort behovet kunne være. Denne forespørselen ble også sendt til de øvrige nordiske land, og da som en henvendelse gjennom det nasjonale referanselaboratorium, eller det sentrale vannlaboratorium, i Danmark, Finland og Sverige. Men ingen laboratorier fra disse landene ønsket å delta i denne slp'en. Invitasjon til å delta i prøvningssammenligningen ble sendt til alle norske laboratorier som kunne tenkes å utføre slike analyser rutinemessig. 15 laboratorier deltok i denne kvalitetstestingen for bestemmelse av kvikksølv i ferskvann, og som ble gjennomført i november - desember 2008. Som en forsøksordning ble det etter ønske fra noen laboratorier tatt med arsen i det ene prøveparet, og 8 laboratorier sendte også inn resultater for arsen.

Prøvningssammenligningen ble organisert etter Youdens metode der deltakerne analyserer prøver som hører sammen parvis. Det ble sendt ut to prøvepar hvor konsentrasjonen og sammensetningen av prøvene var parvis sammenlignbare. Alle prøvene var syntetiske løsninger med ulike konsentrasjoner av kvikksølv, mens prøvepar CD også ble tilsatt kjente mengder arsen. Tilsatt mengde kvikksølv i de enkelte prøver framgår av Tabell 3.

Ved vurderingen av analyseresultatene ble medianverdien av de innsendte resultater brukt som "sann verdi", og de som lå innenfor medianverdien ± 20 % ble karakterisert som akseptable. Andelen av akseptable resultater varierte svært mye mellom prøvene, og de beste resultatene ble oppnådd ved de høyeste konsentrasjonene. Således ble 86 % av resultatparene bedømt som akseptable for prøvene A og B (ca. 1 $\mu\text{g/l}$), mens det var 47 % akseptable resultatpar for prøvene C og D (0,02 – 0,04 $\mu\text{g/l}$). Det er ikke alle laboratorier som benytter tilstrekkelig følsomme metoder til å kunne bestemme kvikksølv i meget lave konsentrasjoner.

2. BAKGRUNN

I 1991 ble det opprettet en nasjonal akkrediteringsordning for laboratorier i Norge. Ansvaret for gjennomføring av ordningen er tillagt Norsk Akkreditering (NA), som er en etat under Nærings og handelsdepartementet. Ved akkreditering i henhold til NS-EN ISO/IEC 17025 står kravet til sporbarhet av målingene sentralt. For analyselaboratoriene betyr dette at nøyaktigheten av resultatene må kunne dokumenteres, og én måte å gjøre dette på er gjennom deltakelse i prøvningssammenligninger.

Det er svært sjelden at det dukker opp tilbud om deltakelse i prøvningssammenligninger for bestemmelse av kvikksølv i vann, og spesielt i lave konsentrasjoner. Dessuten er det ofte begrenset hvilke laboratorier som får mulighet til å delta i enkelte av disse prøvningene. Etter henvendelse fra flere norske laboratorier med forespørsel om NIVA på nytt kunne organisere en slik prøvningssammenligning, ble det sendt ut et spørreskjema til laboratoriene for å å kartlegge hvor stort behovet kunne være. Denne forespørselen ble også sendt til de øvrige nordiske land, og da som en henvendelse gjennom det nasjonale vannlaboratorium i Danmark, Finland og Sverige, men de viste liten interesse ettersom behovet dekkes gjennom nasjonale tester.

Femten laboratorier i Norge svarte at de var interessert i å delta i en slik kvalitetstesting for bestemmelse av kvikksølv i ferskvann, og noen ønsket også å delta med bestemmelse av arsen. Det ble derfor som en forsøksordning tilsatt ekstra mengde arsen til det ene prøvesettet.

Prøvningssammenligningen ble gjennomført november - desember 2008.

3. GJENNOMFØRING

3.1 DELTAKERE

Invitasjon til å delta i prøvningssammenligningen ble sendt til alle laboratorier som kunne tenkes å utføre slike analyser rutinemessig i Norge. Ialt svarte 15 laboratorier positivt til dette. Et par laboratorier ga beskjed om at de av ulike årsaker ikke kunne delta denne gangen. En alfabetisk oversikt over de 15 laboratorier som deltok i prøvningssammenligningen er gjengitt i Tabell 4 i Tillegget.

3.2 VANNPRØVER

Prøvningssammenligningen ble organisert etter Youdens metode der deltakerne analyserer prøver som hører sammen parvis. Det ble sendt ut to prøvepar hvor konsentrasjonen og sammensetningen av prøvene var parvis sammenlignbare. Alle prøvene var syntetiske løsninger. Disse ble framstilt ved først å løse opp 50 g natriumklorid i avionisert vann i en 5 liter målekolbe av glass, og deretter tilsette 50 ml suprapure salpetersyre. Deretter ble prøvene A og B framstilt ved tilsetning av henholdsvis 1 og 2 ml av en kvikksølvnitratløsning med konsentrasjon 100 µg/l.

På tilsvarende måte ble prøve C og D framstilt ved å løse opp 50 g natriumklorid i avionisert vann i en 5 liter målekolbe av glass, og deretter tilsette 50 ml suprapure salpetersyre, med etterfølgende tilsetning av henholdsvis 0,25 og 0,50 ml av en kvikksølvnitratløsning med konsentrasjon 10 mg/l. Den beregnede kvikksølvkonsentrasjon i prøve A og B skulle da være henholdsvis 0,02 og 0,04 µg/l (eller 20 og 40 ng/l), mens konsentrasjonene i prøve C og D skulle være 0,5 og 1,0 µg/l. Konserveringsmetoden med tilsetning av salpetersyre og natriumklorid ble benyttet for disse løsningene, fordi tidligere forsøk ved NIVA har vist at kvikksølvkonsentrasjonen i slike løsninger er stabil over flere måneder, selv for konsentrasjoner ned mot 1 ng/l når ionestyrken i løsningen er tilstrekkelig høy.

Prøve C og D ble også tilsatt en stamløsning av arsen slik at arsenkonsentrasjonen i den endelige løsningen skulle være henholdsvis 5 og 10 µg/l.

I løpet av perioden for gjennomføringen av slp'en ble det ved NIVAs laboratorium foretatt jevnlig kontrollanalyser av delprøver fra disse fire løsningene. Dette ble gjennomført for å kontrollere at prøvene virkelig var stabile i den aktuelle perioden.

Resultatene for kontrollanalysene er gjengitt i Tabell 3 i Tillegget. Som det framgår av disse resultatene er prøvene stabile gjennom hele den aktuelle perioden. Avviket mellom den teoretisk beregnede verdi på grunnlag av tilsatt kvikksølvmengde, og middelverdien ved kontrollmålingene, kan skyldes ulike små feilkilder. Det ble ved tillagingen av løsningene tilsatt meget små volum av utgangsløsningen av kvikksølv. Ved lave konsentrasjoner er dessuten kontaminering en reell feilkilde.

3.3 METODER

Deltakerne ble stilt fritt med hensyn til hvilken analysemetode de ønsket å benytte til bestemmelse av kvikksølv ved denne prøvningssammenligningen. Det ble spurt etter detaljerte opplysninger om metoden i rapporteringsskjemaet, slik at det skulle være mulig å foreta en vurdering av metodene i forhold til hverandre. Deltakerne ble bedt om å rapportere bare ett resultat for hver prøve.

Det er flere metoder som er egnet for bestemmelse av kvikksølv ved de aktuelle konsentrasjonsnivåer, og omtrent halvparten av laboratoriene (åtte deltakere) benyttet kalddamp atomabsorpsjon til bestemmelsen, mens seks laboratorier benyttet atomfluorescens, samt ett laboratorium som benyttet høyt oppløselig ICP-MS. Ved bruk av atomabsorpsjon kan man benytte flere mulige framgangsmåter: bestemmelsen kan foretas direkte, eller det kan foretas en oppkonsentrering av kvikksølvet før sluttbestemmelsen. Blant oppkonsentreringsmetodene er det gullfelleknikken som dominerer idag, selv om det også finnes andre alternativer. I tillegg har man muligheten for å velge mellom tinnklorid og natriumborhydrid som reduksjonsmiddel ved bestemmelsen, både ved direkte bestemmelse og ved bruk av gullfelleknikk.

3.4 PRØVEUTSENDELSE OG RESULTATRAPPORTERING

Det ble sendt ut 250 ml av hver prøveløsning til deltakerne, i henhold til de ønsker som var framkommet på påmeldingsskjemaene med hensyn til konsentrasjonsnivå og prøvetyper. Noen svært få laboratorier ba om å få tilsendt mer prøveløsning, og dette ønsket ble etterkommet. Prøvene ble sendt til deltakerne 5. november 2008, og ankom til praktisk talt alle laboratoriene i løpet av samme uke. Deltakerne ble bedt om å analysere prøvene så raskt som mulig, og sende inn resultatene ikke senere enn 28. november. Med ulike begrunnelser ba et par laboratorier om forskyvning av rapporteringsfristen, noe som ble innvilget.

3.5 BEHANDLING AV ANALYSEDATA

Ved registrering og behandling av data fra de sammenlignende laboratorieprøvningene benyttes følgende programvare: *Microsoft Access 2003*, *Microsoft Excel 2003*, *Microsoft Word 2003*. Administrativ informasjon om deltagerne og samtlige data fra de enkelte ringtester lagres i *Access*. Ved hjelp av makroer foretas statistiske beregninger og produseres grunnlag for figurer og tabeller. *Access* blir dessuten benyttet ved søking i databasen og til generering av adresselister. *Excel* brukes ved registrering av laboratorienes analyseresultater samt til fremstilling av Youdendiagrammer og rapporttabeller. Rapporter og brev skrives i *Word*.

Analyseresultater behandles generelt etter disse reglene: Resultatpar hvor én eller begge verdier avviker mer enn 50 % fra sann verdi forkastes. Av gjenstående data finnes middelerverdi (\bar{x}) og standardavvik (s). Resultatpar med én eller begge verdier utenfor $\bar{x} \pm 3s$ utelates før endelig beregning av middelerverdi, standardavvik og andre statistiske parametre. Deltagernes resultater – ordnet etter stigende identitetsnummer – er sammenstilt i tabell C1. Statistisk materiale fra den siste beregningsomgangen er oppført i tabell C2. Resultatene listes etter stigende verdier og utelatte enkeltresultater merkes med U. Forkastede resultater er gjengitt i parentes i Tabell 5 i Tillegget.

For prøver med konsentrasjoner nær metodenes deteksjonsgrenser blir et forkastingsgrunnlag på $\pm 50\%$ for strengt når det samtidig er et relativt lavt antall deltakere ved denne slp'en. Derfor ble det her benyttet medianverdi $\pm 100\%$ som kriterium for å forkaste resultater for kvikksølv i prøvepar AB.

4. RESULTATER

Laboratorienes enkeltresultater - ordnet etter stigende identitetsnummer - er gjengitt i Tabell 5 i Tillegget. Statistisk materiale fra den siste beregningsomgangen er oppført i tabellene 6.1 – 6.3 i Tillegget, hvor den beregnede medianverdi, middelerverdi og standardavvik for hver prøve er gjengitt. Her er deltakernes resultater listet etter stigende verdier. Resultater som avviker for mye fra medianverdien er utelatt ved beregningene (se avsnitt 3.5), og er derfor merket med bokstaven U i tabellene 6.1 – 6.3.

For hver prøve er resultatene framstilt grafisk i et såkalt Youdendiagram, se figur 1 - 3. Her er verdiene fra det enkelte laboratorium presentert med en liten sirkel, som merkes med

laboratoriets identitetsnummer. Sirkelens plassering i diagrammet gir et mål for analysefeilens art og størrelse. En sirkel med akseptansegrensen som radius er lagt inn i figur 1 - 3. Resultater som faller innenfor sirkelen har en totalfeil som er mindre enn grensen og regnes som akseptable. Akseptansegrensen er ved denne prøvingsammenligningen satt lik $\pm 20\%$. Framgangsmåten er nærmere beskrevet i Tillegget.

Ialt 15 laboratorier sendte inn resultater for kvikksølv, og 8 for arsen. For prøvepar AB ble 3 resultatsett utelatt fordi to resultatsett ble rapportert som "mindre enn" en nærmere angitt grenseverdi. Ytterligere 1 resultatpar ble utelatt ved de statistiske beregninger fordi de rapporterte verdier avvek altfor mye fra de sanne verdier (se avsnitt 3.5).

For prøvepar CD, hvor konsentrasjonen av kvikksølv er langt høyere enn i prøvepar AB, ble 2 av 14 resultatpar utelatt ved de statistiske beregningene, fordi de rapporterte verdier avvek altfor mye fra de sanne verdier.

8 laboratorier sendte inn resultater for arsen, og 2 av disse ble utelatt fordi de ble rapportert som "mindre enn" deteksjonsgrensen eller kvantifiseringsgrensen, og begge disse laboratoriene benyttet ICP-AES som åpenbart ikke er en følsom nok metode. Dessuten ble ett resultatpar utelatt fordi de rapporterte verdier avvek altfor mye fra de sanne verdier, her var ICP-MS benyttet ved bestemmelsen. To laboratorier benyttet GFAAS med godt resultat, og tre laboratorier benyttet høyttopløselig ICP-MS, hvorav ett resultatpar var systematisk for lavt.

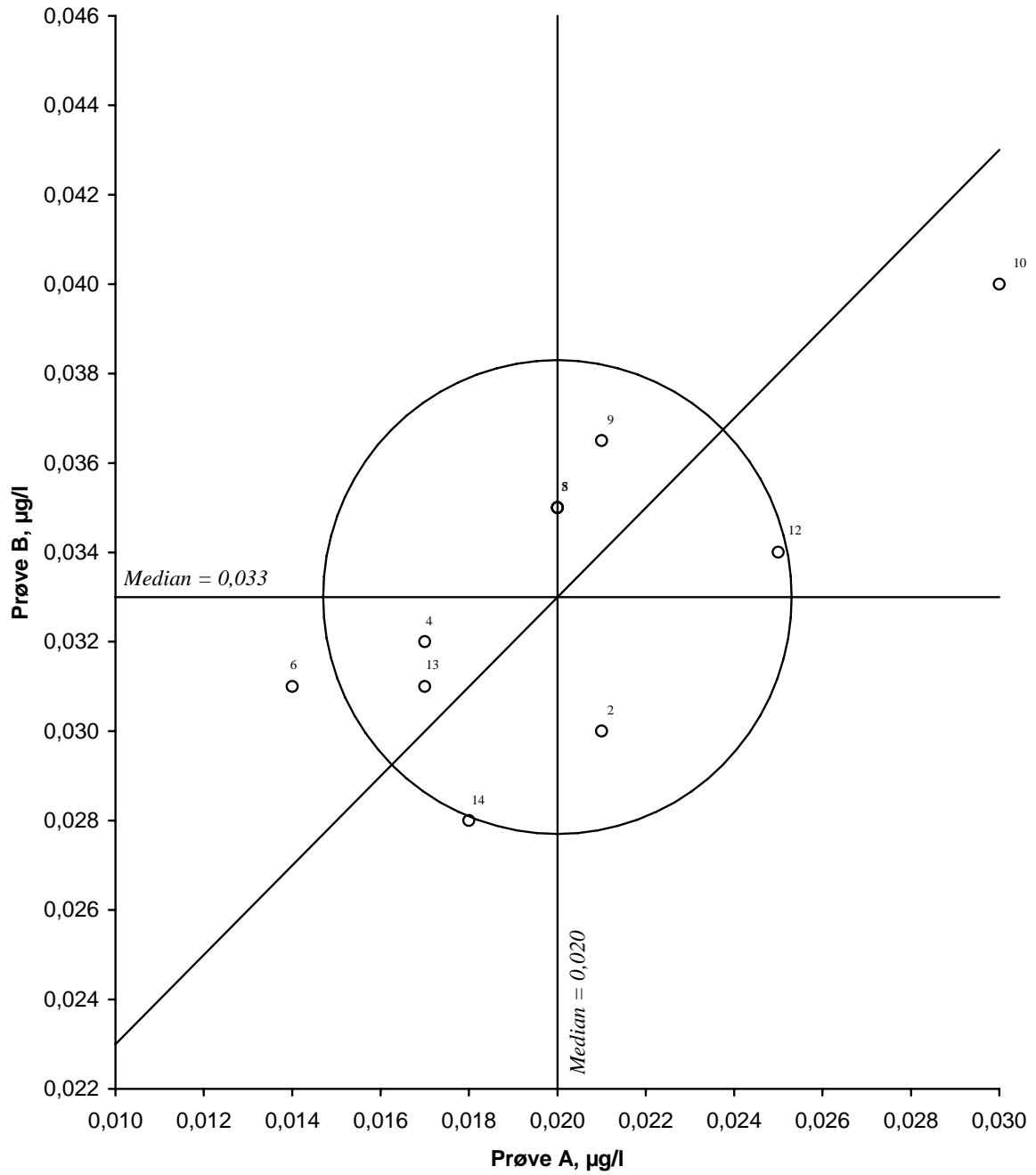
Samlet antall resultatpar og andel akseptable resultater framgår av tabell 1. Tabellen gjengir også det prosentvise antall resultater, og totalt sett ble 59 % av de rapporterte resultatpar bedømt som akseptable. Størst andel akseptable resultater (86 %) ble oppnådd for prøvepar CD med de høyeste kvikksølvkonsentrasjonene, mens det for prøvepar AB bare var 47 % akseptable resultater. For arsen var andel akseptable resultater bare 38 %.

Fortsetter side 15

Tabell 1. Statistisk sammendrag ved slp for kvikksølv og arsen.

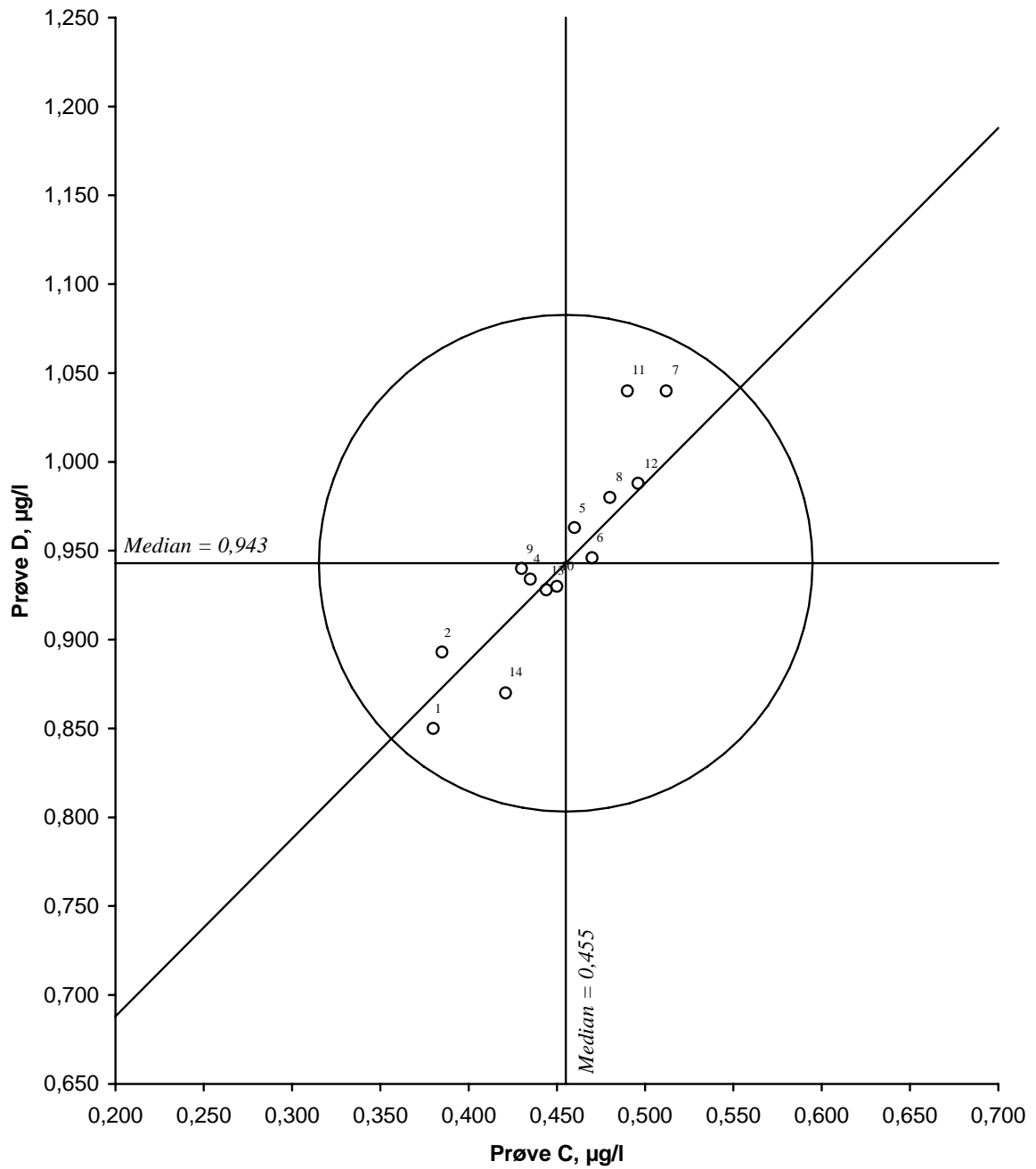
Analysevariable og metoder	Prøvepar	Sann verdi		Antall laber		Median		Middel/Std.av.		Middel/Std.av.		Rel. std.av. %		Relativ feil, %	
		1	2	Ialt	Utelatt	1	2	Prøve 1	Prøve 2	1	2	1	2		
Arsen, µg/l	CD	4,96	9,95	8	3	4,96	9,95	4,33	1,69	8,53	3,33	38,9	39,0	-12,7	-14,3
ICP-AES				2	2										
ICP-MS				1	1			20,50		25,00				304,0	146,0
HR-ICP-MS				3	0			5,32		10,50				4,6	3,1
GFAAS				2	0			4,80		9,41				-5,5	-7,6
Kvikksølv, µg/l	AB	0,020	0,034	15	4	0,020	0,033	0,020	0,005	0,033	0,004	22,3	10,6	1,5	0,8
PE-FIMS				8	4	0,023	0,035	0,024	0,004	0,035	0,004	17,6	12,0	21,3	6,4
AFS				6	0	0,018	0,032	0,018	0,002	0,032	0,003	8,2	9,2	-8,0	-2,4
ICP-MS				1	0			0,014		0,031				-30,0	-6,1
Kvikksølv, µg/l	CD	0,455	0,943	14	2	0,455	0,943	0,452	0,042	0,947	0,060	9,3	6,3	-0,8	0,5
PE-FIMS				8	2	0,470	0,964	0,461	0,048	0,972	0,061	10,4	6,3	1,2	3,1
AFS				5	0	0,444	0,928	0,437	0,390	0,918	0,057	8,8	6,2	-4,0	-2,6
ICP-MS				1	0			0,470		0,946				3,3	0,3

Kvikksølv



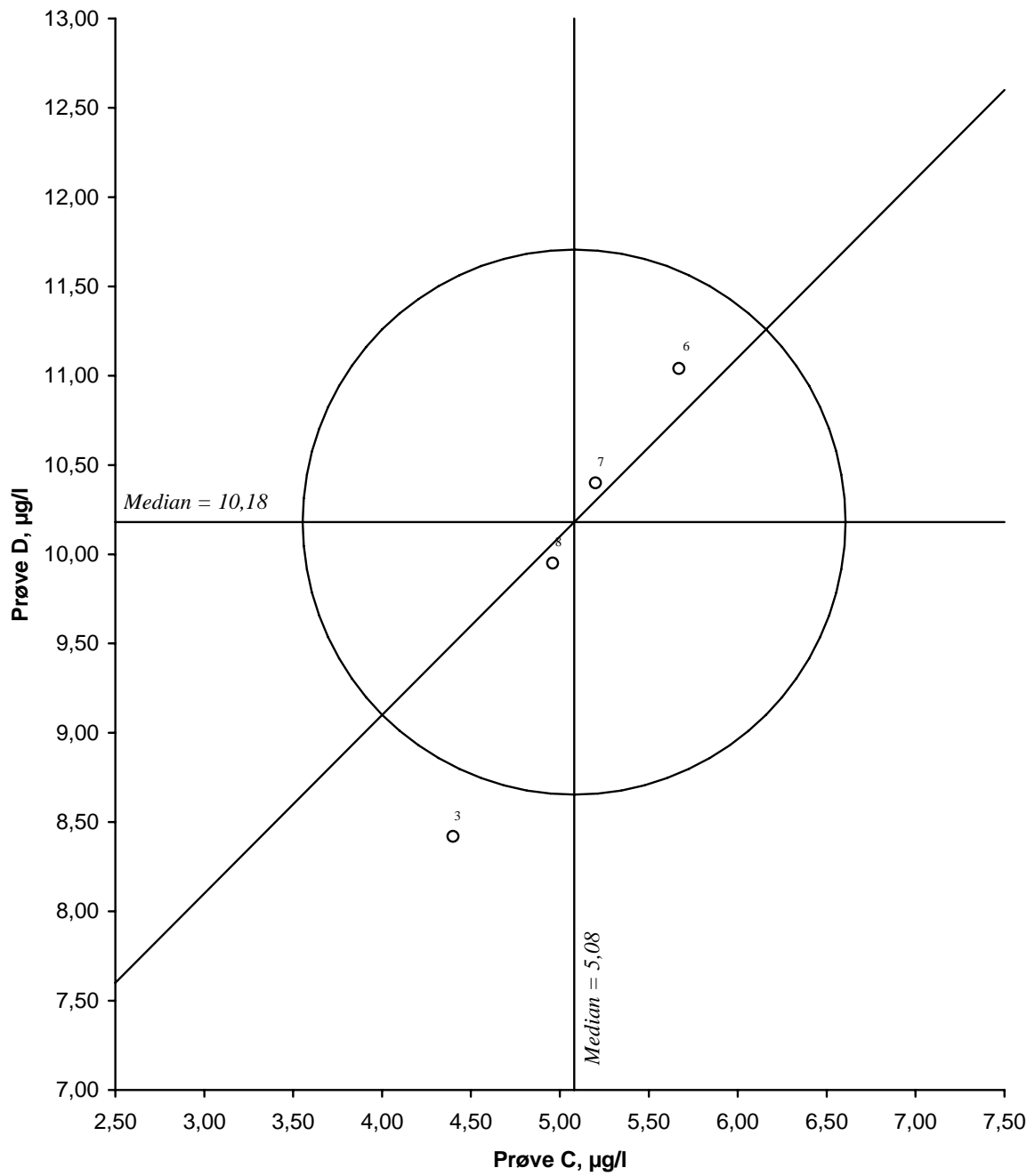
Figur 1. Youdendiagram for kvikksølv, prøvepar AB
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 20 %

Kvikksølv



Figur 2. Youdendiagram for kvikksølv, prøvepar CD
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 20 %

Arsen



Figur 3. Youdendiagram for arsen, prøvepar CD
 Akseptansegrensen, angitt med en sirkel, er 20 %

4.1 VURDERING AV RESULTATENE

Når kvaliteten til analyseresultater skal vurderes er det vesentlig å ha klart for seg hva resultatene skal benyttes til. Dette er grunnlaget for å stille de nødvendige krav til nøyaktighet og presisjon ved analysen. Bedømmelsen av resultatene kan skje ut fra absolutte nøyaktighetskrav eller ved bruk av statistiske kriterier, ofte relatert til standardavviket ved analysen. Ved denne prøvningssammenligningen ble det funnet hensiktsmessig å fastlegge absolutte kvalitetskrav til resultatene.

I Tabell 1 er det gjengitt en vurdering av analyseresultatene fra alle laboratorier som deltok i denne laboratoriesammenligningen. Som det framgår av denne tabellen er andelen akseptable resultater svært varierende, og er sterkt knyttet til konsentrasjonen i prøvene. Det er bare for prøvepar CD at de fleste av resultatene er vurdert som akseptable ut fra kriteriet at de da skal ligge innenfor medianverdien $\pm 20\%$. Et slikt krav kan virke meget strengt ved så lave konsentrasjoner som det er i prøvepar AB.

Tabell 1. Evaluering av resultatene ved prøvningssammenligningen for kvikksølv og arsen i vann.

Analysevariabel og enhet	Prøvepar	Sann verdi		Aksept.-gr. i %	Antall resultatpar		% aksept. ved slp	
		1	2		Ialt	Aksept.	2008	1996
Kvikksølv, $\mu\text{g/l}$	AB	0,020	0,033	20	15	7	47	
	CD	0,455	0,943	20	14	12	86	(41)
Arsen, $\mu\text{g/l}$	CD	5,08	10,18	20	8	3	38	-
Totalt					37	22	59	(41)

For drikkevann er EU-kravet at vannet kan inneholde maksimum $0,5 \mu\text{g/l}$ kvikksølv. Dette betyr, rent generelt, at det vil være tilstrekkelig med en analysemetode der deteksjonsgrensen er en tiendedel av dette, dvs $0,05 \mu\text{g/l}$. Sett i forhold til dette burde vi benyttet langt videre akseptansesgrenser ved evalueringen av resultatene for prøvepar AB. På den annen side er vår erfaring at naturlig forekommende vann, både ferskvann og sjøvann, normalt har et kvikksølvinnhold under $0,01 \mu\text{g/l}$, og i de fleste norske vannforekomster også lavere enn $0,001 \mu\text{g/l}$. For bestemmelse av kvikksølv på bakgrunnsnivå er det helt nødvendig med mer følsomme metoder enn hva mange av deltakerne ved denne prøvningssammenligningen har benyttet.

Laboratoriene ble bedt om å angi deteksjonsgrensen for den metoden som ble benyttet ved denne prøvningssammenligningen, og blant disse var det bare ett som ikke hadde gitt slike opplysninger. I oversikten nedenfor er laboratoriene gruppert etter hvilken deteksjonsgrense de har angitt, og som det framgår av denne er det store ulikheter. De laboratorier som er representert i gruppene med lavest deteksjonsgrense for kvikksølv benyttet gullfelleteknikk

eller atomfluorescens. De laboratorier som benyttet direkte bestemmelse finnes i gruppene med høyere deteksjonsgrenser.

Deteksjonsgrense Hg µg/l	Antall laboratorier	Deteksjonsgrense As µg/l	Antall laboratorier
0,001 – 0,005	5	0,01 – 0,1	3
0,01 – 0,04	7	0,5 - 5	3
0,05 – 0,1	2	> 5	1

Halvparten av laboratoriene har benyttet en eller annen versjon av kalddamp atomabsorpsjon (CVAAS) ved bestemmelse av kvikksølv, mens den andre halvparten benyttet atomfluorescens, og ett laboratorium benyttet høyttopløselig ICP-MS. Den sistnevnte teknikken ga resultater som var sammenlignbare med de mest følsomme metodene. Atomfluorescens ga meget gode resultater også ved de laveste konsentrasjonene.

Nesten alle laboratoriene benyttet tinnklorid som reduksjonsmiddel, mens kun ett laboratorium benyttet natriumborhydrid, resultatene til sistnevnte avviker ikke fra de som benyttet tinnklorid.

Ved sammenligning av Figur 1 og 2 ser man at det er langt større tilfeldige feil ved de lave konsentrasjonene i prøvepar AB enn i CD hvor resultatparene ligger tydelig langs 45°-linjen. Vi finner således ingen resultatpar som er preget av dominerende tilfeldige feil for prøvepar CD hvor kvikksølvkonsentrasjonen er langt høyere enn for prøvepar AB.

I disse prøvene som ble framstilt av avionisert vann og derfor har et meget lavt saltinnhold, ble det tilsatt natriumklorid i tillegg til salpetersyre. Dette ble gjort fordi langvarige lagringsforsøk ved NIVA har vist at prøver med kvikksølvkonsentrasjoner ned på ng/l-nivå er stabile ved flere måneders lagring når saltinnholdet er tilstrekkelig høyt. For laboratorier som benytter ICP-teknikk kan det høye saltinnholdet by på problemer. Konsentrasjonen av konserveringsreagensene framgår av avsnitt 3.2 som beskriver framstillingen av prøvene.

Når det gjelder arsen er EU-kravet til drikkevann at det skal inneholde maksimum 10 µg/l As, og dette betyr at deteksjonsgrensen til metoden som benyttes helst skal være ca. 1 µg/l. Av resultatene her ser det ut til at ICP-AES ikke er tilstrekkelig følsom til å oppfylle dette kravet, mens de øvrige metodene som er benyttet kan anvendes til drikkevannsanalyse.

5. HENVISNINGER

Norsk Akkreditering: Rapport fra Norsk Akkrediteringskomite P 2. Prøvnings sammenligninger og referansematerialer. 1994.

Norges Standardiseringsforbund: Norsk Standard NS-EN 1483 (2007). Bestemmelse av kvikksølv – atomabsorpsjonsspektrometrisk metode.

NS-EN 12338 (1999). Bestemmelse av kvikksølv – metode etter anrikning med amalgamering.

NIVA, 2006. Intern kvalitetskontroll. Håndbok for kjemiske laboratorier. (Nordtest report TR 569).

TILLEGG

YOUDENS METODE

Prinsipp og presentasjon

Youdens metode bygger på at deltakerne analyserer parvise prøver med tilnærmet lik sammensetning. Det foretas én bestemmelse pr. analysevariabel og prøve. Resultatene for hvert prøvepar framstilles grafisk ved at det enkelte laboratoriums resultater blir avsatt i diagrammet som en punkt, merket med tilhørende identitetsnummer (figur 1 - 3).

Tolkning av resultater

Presentasjonsmåten gjør det mulig - på en enkel måte - å skjelne mellom tilfeldige og systematiske feil hos deltakerne. De to linjene som viser prøvenes sanne verdier deler diagrammet i fire kvadranter. I et tenkt tilfelle hvor analysen utelukkende er påvirket av tilfeldige feil vil punktene fordele seg jevnt over kvadrantene. I praksis har de en tendens til å gruppere seg langs 45° -linjen, som uttrykker differansen mellom de sanne verdier. Dette viser at deltakerne ofte gjør samme systematiske feil ved analyse av to nærstående prøver.

Grensen for akseptable resultater kan angis som en sirkel med sentrum i skjæringspunktet mellom linjene som markerer de sanne verdier. Avstanden fra det enkelte punkt til sirkelens sentrum er et mål for laboratoriets totale analysefeil. Avstanden parallelt med 45° -linjen uttrykker bidraget fra systematiske feil, mens avstanden vinkelrett på denne viser bidraget fra tilfeldige feil. Totalfeilens størrelse er gitt ved avvikene for de to resultater i prøveparet:

$$\text{Totalfeil} = ((\text{Sann}_1 - \text{Resultat}_1)^2 + (\text{Sann}_2 - \text{Resultat}_2)^2)^{1/2}$$

Årsaker til analysefeil

Analysefeil kan deles inn i to hovedtyper (NIVA 2006): Tilfeldige feil innvirker primært på analysens presisjon, mens systematiske feil avgjør nøyaktigheten av resultatene. I praksis vil avvik mellom et resultat og en sann verdi skyldes en kombinasjon av de to feiltyper.

Tilfeldige feil stammer fra uregelmessige og ukontrollerbare variasjoner i de mange enkeltfaktorer som påvirker analyseresultatet: små endringer i reagensvolum, ulik reaksjonstid, vekslende kontaminering – spesielt ved ekstremt lave konsentrasjoner, ustabile måleinstrumenter, usikkerhet ved avlesning osv.

Systematiske feil henger gjerne sammen med forhold knyttet til selve metoden. De kan deles i konstante (absolutte) feil, som ikke påvirkes av konsentrasjonen og proporsjonale (relative) feil, som er konsentrasjonsavhengige. De viktigste årsaker til konstante feil er interferens fra andre stoffer under analysen, pipetterings- og fortynningsfeil samt ukorrekt eller manglende blindprøvekorreksjon. Proporsjonale feil oppstår særlig dersom kalibreringskurven regnes som lineær i et konsentrasjonsområde hvor dette ikke er tilfelle eller når de syntetiske løsninger metoden kalibreres mot gir en annen helning på kurven enn ved analyse av reelle prøver.

Enkelte feil kan gi seg både tilfeldige og systematiske utslag, f.eks. slike som beror på dårlig arbeidsteknikk eller annen svikt hos analytikeren. En spesiell feil forekommer ved automatiserte analyser, der én prøve kan påvirke den neste (smitteeffekt).

Tabell 3. NIVAs resultater ved kontrollanalyse av delprøver av løsningene A - D gjennom hele testperioden. Dato for uttak av delprøvene framgår av tabellen. Alle beregnede og målte verdier er i denne tabellen gitt i µg/l.

Prøve	Kvikksølv				Arsen*	
	A	B	C	D	C	D
Tilsatt	0,02	0,04	1,0	0,5	5	10
Prøve 3/11	0,021	0,037	0,94	0,43	-	-
Prøve 13/11	0,021	0,036	0,93	0,48	-	-
Prøve 27/11	0,018	0,035	0,93	0,47	-	-
Middelverdi	0,020	0,036	0,933	0,460		
Standard avvik	0,0017	0,0010	0,0058	0,026		
Relativt std. avvik, %	8,5	2,8	0,6	5,8		

* NIVA utfører ikke analyse av arsen ved disse konsentrasjonene

Tabell 4. Deltakere i slp for kvikksølv og arsen 2008.

Boliden Odda, 5750 Odda
 Hardanger miljøsentor AS, 5750 Odda
 Institutt for kjemi, 7491 Trondheim
 Intertek WestLab, 4098 Tananger
 LabNett avd. Skien, 3702 Skien
 Molab AS, 8607 Mo i Rana
 NGU - lab, 7491 Trondheim
 NILU, 2027 Kjeller
 NIVA, 0349 Oslo
 NOAH AS, 3081 Holmestrand
 NRV, 2010 Strømmen
 Oslo kommune, 0561 Oslo
 Trondheim kommune, 7047 Trondheim
 VEAS, 3470 Slemmestad
 Vestfoldlab AS, 3170 Sem

Tabell 5. Resultatene til de deltagende laboratorier.

Lab.	Kvikksølv, µg/l		Kvikksølv, µg/l		Arsen, µg/l	
	A	B	C	D	C	D
1	0,030	0,050	0,380	0,850		
2	0,021	0,030	0,385	0,893		
3	(<0,01)	(0,023)	(0,832)	(1,810)	4,40	8,42
4	0,017	0,032	0,435	0,934		
5	0,020	0,035	0,460	0,963		
6	0,014	0,031	0,470	0,946	5,67	11,04
7	(0,065)	(0,069)	0,512	1,040	5,20	10,40
8	0,020	0,035	0,480	0,980	4,96	9,95
9	0,021	0,037	0,430	0,940	(<30)	(<30)
10	0,030	0,040	0,450	0,930		
11	(<0,05)	(0,050)	0,490	1,040	1,43	2,83
12	0,025	0,034	0,496	0,988		
13	0,017	0,031	0,444	0,928	(20,5)	(25,0)
14	0,018	0,028	0,421	0,870		
15	(<1)	(<1)	(9,0)	(18,0)	(<2)	(<2)

Resultater som står i parentes er utelatt før de endelige statistiske beregninger.

Tabell 6.1. Statistikk - Kvikksølv**Prøve A**

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltagere	15	Variasjonsbredde	0,016
Antall utelatte resultat	4	Varians	0,000
Sann verdi	0,020	Standardavvik	0,005
Middelverdi	0,021	Relativt standardavvik	24,5%
Median	0,020	Relativ feil	6,0%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

15	< 1 U	13	0,017	9	0,021
11	< 0,05 U	14	0,018	12	0,025
3	< 0,01 U	5	0,020	1	0,030
6	0,014	8	0,020	10	0,030
4	0,017	2	0,021	7	0,065 U

Prøve B

Antall deltagere	15	Variasjonsbredde	0,022
Antall utelatte resultater	4	Varians	0,000
Sann verdi	0,034	Standardavvik	0,012
Middelverdi	0,038	Relativt standardavvik	32,4%
Median	0,034	Relativ feil	11,2%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

3	0,023 U	4	0,032	10	0,040
14	0,028	12	0,034	1	0,050
2	0,030	5	0,035	11	0,050 U
13	0,031	8	0,035	7	0,069 U
6	0,031	9	0,037	15	1,000 U

U = Utelatte resultater

Tabell 6.2. Statistikk - Kvikksølv**Prøve C**

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltagere	14	Variasjonsbredde	0,132
Antall utelatte resultater	2	Varians	0,002
Sann verdi	0,455	Standardavvik	0,042
Middelverdi	0,452	Relativt standardavvik	9,3%
Median	0,455	Relativ feil	-0,8%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

1	0,380	10	0,450	12	0,496
2	0,385	5	0,460	7	0,512
14	0,421	6	0,470	3	0,832 U
9	0,430	8	0,480	15	9,000 U
13	0,444	11	0,490		

Prøve D

Antall deltagere	14	Variasjonsbredde	0,190
Antall utelatte resultater	2	Varians	0,004
Sann verdi	0,943	Standardavvik	0,060
Middelverdi	0,947	Relativt standardavvik	6,3%
Median	0,943	Relativ feil	0,5%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

1	0,850	9	0,940	7	1,040
14	0,870	6	0,946	11	1,040
2	0,893	5	0,963	3	1,810 U
13	0,928	8	0,980	15	18,0 U
10	0,930	12	0,988		

U = Utelatte resultater

Tabell 6.3. Statistikk - Arsen**Prøve C**

Analysemetode: Alle

Enhet: µg/l

Antall deltagere	8	Variasjonsbredde	4,24
Antall utelatte resultater	3	Varians	2,86
Sann verdi	4,96	Standardavvik	1,69
Middelverdi	4,33	Relativt standardavvik	38,9%
Median	4,96	Relativ feil	-12,7%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

9	< 30 U	3	4,40	6	5,67
15	< 2 U	8	4,96	13	20,50 U
11	1,43	7	5,20		

Prøve D

Antall deltagere	8	Variasjonsbredde	8,21
Antall utelatte resultater	3	Varians	11,10
Sann verdi	9,95	Standardavvik	3,33
Middelverdi	8,53	Relativt standardavvik	39,0%
Median	9,95	Relativ feil	-14,3%

Analyseresultater i stigende rekkefølge:

9	< 30 U	3	8,42	6	11,04
15	< 2 U	8	9,95	13	25,00 U
11	2,83	7	10,40		

U = Utelatte resultater

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnæringsmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsliv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no