



O-95020

Ringtest for
bestemmelse av
tungmetaller og PAH i
vegstøv fra tunneler

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Prosjektnr.:	Undernr.:
Løpenr.:	Begr. distrib.:
12 3249	

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen	Akvaplan-NIVA A/S
Postboks 173, Kjelsås	Televeien 1	Rute 866	Thormøhlensgt 55	Søndre Tollbugate 3
0411 Oslo	4890 Grimstad	2312 Ottestad	5008 Bergen	9000 Tromsø
Telefon (47) 22 18 51 00	Telefon (47) 37 04 30 33	Telefon (47) 62 57 64 00	Telefon (47) 55 32 56 40	Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 22 18 52 00	Telefax (47) 37 04 45 13	Telefax (47) 62 57 66 53	Telefax (47) 55 32 88 33	Telefax (47) 77 68 05 09

Rapportens tittel: Ringtest for bestemmelse av tungmetaller og PAH i vegstøv fra tunneler	Dato: Trykket: NIVA 1995
	Faggruppe: Analyse
Forfatter(e): Håvard Hovind	Geografisk område:
	Antall sider: Opplag: 24

Oppdragsgiver: Vegdirektoratet	Oppdragsg. ref.:
-----------------------------------	------------------

Ekstrakt: Det ble gjennomført en ringtest som omfattet bestemmelse av metallene bly, kadmium, krom og nikkel, samt PAH, i vegstøv fra tunneler. Dessuten var det tatt med referansematerialet PACS-1 for metaller, mens SES-1 viste seg i ettertid å være uegnet som referansemateriale for PAH. Åtte laboratorier deltok i ringtesten, men bare fire av disse rapporterte PAH-resultater, hvorav et laboratorium benyttet en underleverandør. Det var relativt bra overensstemmelse mellom resultater rapportert etter bruk av Norsk Standard til oppslutning for metallbestemmelse, men resultatene lå vesentlig lavere enn de sertifiserte verdier for krom og nikkel i PACS-1, mens resultatene for bly og kadmium var mer sammenlignbare med de sertifiserte verdier. Det er kun totaloppslutning med flusssyre som gir direkte sammenlignbarhet med sertifiserte verdier. For PAH var det bare to laboratorier som lå innenfor den normerte verdi $\pm 20\%$. Vegdirektoratet må stille krav til laboratorienes dokumentasjon av metodenes egnethet ved at resultatene ved analyse av sertifiserte materialer rapporteres sammen med rutineanalysene.

4 emneord, norske

1. Ringtest
2. Metaller
3. PAH
4. Vegstøv

4 emneord, engelske

1. Intercomparison
2. Metals
3. PAH
4. Road dust

Prosjektleder

Håvard Hovind

For administrasjonen

Rainer Lichtenthaler

ISBN-82-577-2757-1

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Oslo

O - 95020

**RINGTEST FOR BESTEMMELSE AV TUNGMETALLER
OG PAH I VEGSTØV FRA TUNNELER**

Mai 1995

Saksbehandler: Håvard Hovind

For administrasjonen: Rainer Lichtenthaler

SAMMENDRAG

På oppdrag fra Vegdirektoratet ble det gjennomført en ringtest som omfattet bestemmelse av metallene bly, kadmium, krom og nikkel, samt tjærestoffer (PAH) i vegstøv fra tunneler, og i to referansematerialer PACS-1 for metaller og SES-1 for PAH. De naturlige prøvene var siktet gjennom 1 mm duk, slik at prøvene kunne anses for å være homogene ved innveining av tilstrekkelig store delprøver. Prøvene ble sendt til åtte laboratorier, og samtlige returnerte resultater for metallene, mens bare fire laboratorier rapporterte resultater for PAH, hvorav ett laboratorium benyttet en underleverandør.

Ved vurderingen av sammenlignbarheten mellom laboratorienes resultater ble benyttet medianverdien som et uttrykk for sann verdi, og $\pm 20\%$ av denne som akseptansegrenser. Med såvidt få deltakere som åtte laboratorier, må man regne med at den "sanne verdi" bestemt på denne måten kan være beheftet med en viss usikkerhet på grunn av at flere laboratorier kan ha samme systematiske feil i resultatene. Dette kommer tydelig fram for krom hvor bruk av Norsk Standard ved oppslutningen av referansematerialet gir altfor lave resultater i forhold til den sertifiserte verdi. Det er allikevel relativt god sammenlignbarhet mellom laboratorienes resultater selv om de avviker mye fra den sertifiserte verdi.

Alle resultatene for det sertifiserte materialet gjenspeiler det faktum at oppslutning med salpetersyre bare ekstraherer en viss andel av metallene fra dette materialet, og spesielt framtreddende er dette for krom og nikkel, mens kadmium og bly ligger i nærheten av de sertifiserte verdier. Det er kun totaloppslutning med flussyre som gir resultater som kan sammenlignes direkte med de sertifiserte verdier.

For PAH er det tildels meget stor spredning mellom resultatene for de enkelte forbindelsene, fordi effekten av å benytte ulike metoder ved forbehandling og sluttbestemmelse er enda større enn for metallene. To av laboratoriene har rapportert resultater for summen av PAH som ligger innenfor den normerte verdi $\pm 20\%$. Ett laboratorium ligger systematisk for lavt i forhold til denne verdien, mens ett laboratorium har rapportert et resultat som er omtrent det dobbelte av den normerte verdi. Siden SES-1 viste seg å være uegnet som referansemateriale ved vurdering av riktigheten ved PAH-analysene, kan man bare vurdere sammenlignbarheten mellom de deltakende laboratorier.

Ved rutinemessig analyse av støvprøver fra tunneler bør det stilles krav om at det er etablert et kvalitetssikringssystem ved laboratoriet, og at resultatet fra kontrollanalysene rapporteres sammen med prøveresultatene. For metaller anbefales å bestemme totalinnholdet etter oppslutning med flussyre. Til kontroll av PAH-bestemmelsene må det benyttes et sertifisert materiale med entydig angitte sanne verdier for de enkelte forbindelsene, f.eks. SRM 1650 (PAH in diesel particulate matter) fra NIST (National Institute of Standard and Technology).

BAKGRUNN

Statens Vegvesen har en rekke tunneler både på riksvegs- og fylkesvegnettet som krever vedlikehold og ettersyn. Til dette arbeidet hører kontroll med kjemiske forurensninger som tilføres tunnelen fra biltrafikken og fra eventuelle andre ytre kilder. For å holde kontroll med disse forurensningene, finnes prosedyrer som sier at før en tunnel vaskes ned, skal det samles opp støvprøver fra tunnelen slik at man kan dokumentere nivået av tungmetaller og tjærestoffer i støvet.

For å oppnå ønsket kvalitet på resultatene ved slike analyser, er det viktig å kvalitetssikre alle faser i analyseprosessen, både prøvetaking, forbehandling og selve sluttbestemmelsen. Det er under utarbeidelse egne rutiner for prøvetaking av vegstøv i tunneler. Disse rutinene skal bidra til at prøver samles opp på samme måte uavhengig av person og sted. For å vurdere kvaliteten på analysesiden, ble det planlagt å gjennomføre en ringtest med laboratorier som var interessert i å utføre slike analyser som rutine.

Ringtesten ble gjennomført som oppdrag for Vegdirektoratet, og deltakelsen var frivillig og gratis for laboratoriene. NIVA bearbeidet resultatene og sammenfattet den foreliggende rapport. Ringtesten ble gjennomført med fire naturlige prøver fra vegtunneler. Sammen med de naturlige prøvene som ble sendt til samtlige deltakende laboratorier, fulgte det også med to referansematerialer med kjent innhold av de aktuelle analysevariable. Ettersom det ikke finnes sertifiserte materialer av denne typen med verdier både for metaller og tjærestoffer (PAH), ble det benyttet to forskjellige referansematerialer. Begge ble valgt ut slik at de skulle være mest mulig like de naturlige prøvene.

PRØVER

Det ble hentet inn fire prøver fra tunneler i Vest-Norge, og disse ble etter tørking siktet gjennom 1 mm duk, og fordelt i plastposer som senere ble sendt til de deltakende laboratorier for bestemmelse av tungmetallene bly, kadmium, krom og nikkel, samt PAH. Til kontroll av metallanbestemmelsene ble det oversendt 6 gram av et havnesediment, PACS-1, fra National Research Council of Canada. Til kontroll av PAH-bestemmelsene ble det oversendt 20 gram av et naturlig sediment med tilsetning av kjente mengder av de aktuelle forbindelser, SES-1, fra samme produsent. Dessverre viste det seg i ettertid - da dokumentasjonen av SES-1 ble mottatt - at dette materialet ikke var egnet til å vurdere kvaliteten av PAH-bestemmelsene. SES-1 ikke er sertifisert etter samme strenge kriterier som PACS-1, men er et forskningsmateriale med retningsgivende verdier angitt for ulike analysemetoder.

DELTAKERE

Det ble sendt ut invitasjon om å delta i denne ringtesten til noen laboratorier som kunne tenkes å være interessert i å utføre slike analyseoppdrag på rutinemessig basis, i tillegg til de laboratorier som vegkontorene tradisjonelt har benyttet til slike analyser.

I de tilfeller der det ble benyttet underleverandører til deler av analyseoppdraget, ble laboratoriene bedt om dokumentasjon som viser at kravene til kvalitetssikring er ivaretatt.

Dessuten ble det sagt at de laboratorier som ikke utfører PAH-analysene, kunne sende inn resultater for tungmetallene, selv om de ikke ønsket å benytte underleverandører til PAH-analysene. En oversikt over de deltakende laboratorier finnes i Vedlegg 1, denne listen er ordnet i tilfeldig rekkefølge og har ingen sammenheng med identifikasjonsnummeret til det enkelte laboratorium.

ANALYSEVARIABLE

Laboratoriene ble bedt om å bestemme bly (Pb), kadmium (Cd), krom (Cr) og nikkel (Ni) i de naturlige prøvene og PACS-1. Det ble ikke gitt noen som helst retningslinjer når det gjaldt valg av forbehandlingsmetode for sedimentene, slik at laboratoriene sto helt fritt til å benytte sine egne rutiner ved denne ringtesten.

Når det gjelder bestemmelse av PAH (polysykliske aromatiske hydrokarboner), ble laboratoriene bedt om å bestemme de forbindelser som er spesifisert i EPA Method 8310, SW-846, 3rd edition, November 1986:

1	Naftalen	9	Benz(a)antracen
2	Acenaftylen	10	Krysen
3	Acenaften	11	Benzo(b)fluoranten
4	Fluoren	12	Benzo(k)fluoranten
5	Fenantren	13	Benzo(a)pyren
6	Antracen	14	Dibenz(a,h)antracen
7	Fluoranten	15	Benzo(g,h,i)perylene
8	Pyren	16	Indeno(1,2,3-c,d)pyren

Disse analysevariablene skulle bestemmes i de naturlige prøvene og i det normerte materialet SES-1.

UTSENDELSE OG RESULTATRAPPORTERING

Prøvene ble sendt fra Statens Vegvesen Hordaland i begynnelsen av januar 1995, og svarfristen ble satt til 15. februar 1995. Senere ble det sendt prøver til et ekstra laboratorium, som fikk svarfrist 6. april 1995. Resultatene skulle returneres til Vegdirektoratet, som senere sendte datamaterialet over til NIVA for bearbeidelse og rapportering.

Ialt 8 laboratorier svarte positivt på invitasjonen til å delta i ringtesten, og samtlige sendte inn resultater for de fire aktuelle tungmetallene. Bare fire av laboratoriene returnerte resultater for PAH, hvorav ett laboratorium benyttet en underleverandør til disse analysene.

RESULTATER

Laboratoriens enkeltresultater er gjengitt i Vedlegg 2, sammen med den beregnede medianverdi, middelverdi og standardavvik for de innsendte resultater for hver enkelt analysevariabel i hver prøve. Øvre og nedre grense beregnet som medianverdien $\pm 20\%$ er også angitt i dette tillegget. De sertifiserte verdier for metallene i prøve A er også gjengitt, sammen med grensene som er beregnet til $\pm 20\%$ av den sertifiserte verdi.

Prøve B skulle brukes til å vurdere kvaliteten av PAH-bestemmelsene, men dokumentasjonen som ble mottatt på et senere tidspunkt viste at dette materialet ikke var egnet. Dessverre var prøvene allerede analysert ved laboratoriene da dette ble mottatt, slik at det var for sent å skaffe et mer velegnet materiale. SES-1 er ikke behandlet i henhold til internasjonale standarder. Det er ikke gitt sertifiserte verdier for PAH-forbindelsene, men fire forskjellige retningsgivende verdier bestemt etter ulike metoder. Det ble valgt å benytte de retningsgivende verdier som produsenten har angitt for GC-MS, ettersom alle laboratoriene i denne ringtesten har angitt at de anvendte en slik metode. Grenseverdiene er beregnet som normert verdi $\pm 20\%$ for dette materialet. For de naturlige prøvene er medianverdien av laboratoriens resultater benyttet som grunnlag for å vurdere sammenlignbarheten mellom laboratoriene. Disse er også gjengitt i vedlegg 2.

For metallene er laboratoriens resultater plottet som funksjon av laboratoriets identifikasjonsnummer for å gi et visuelt inntrykk av sammenlignbarheten mellom laboratoriens resultater. Disse figurene er vist på sidene 6 - 10.

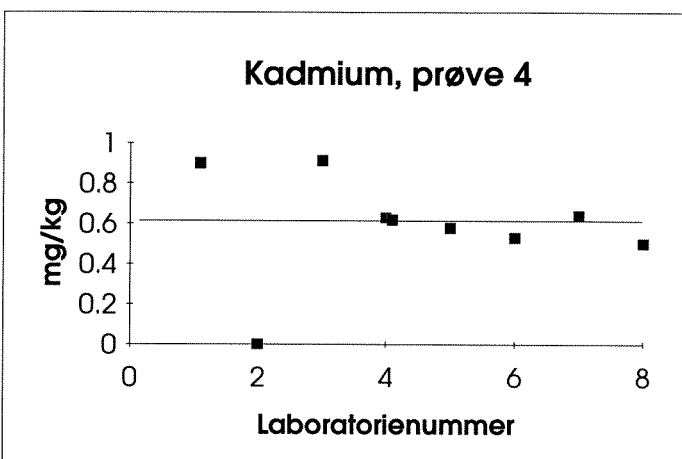
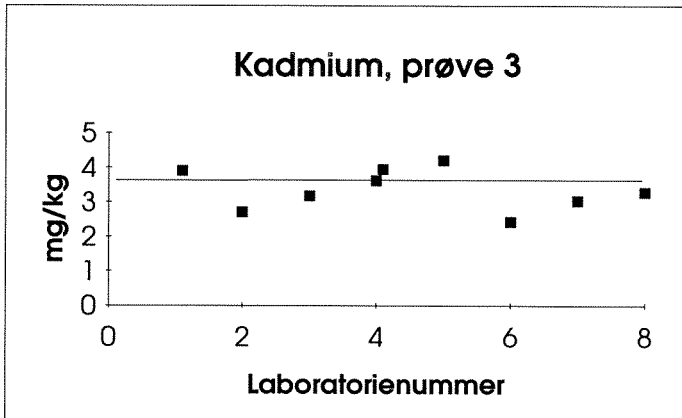
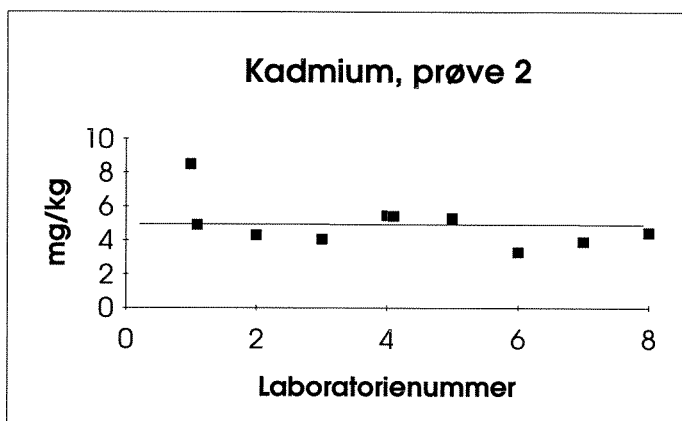
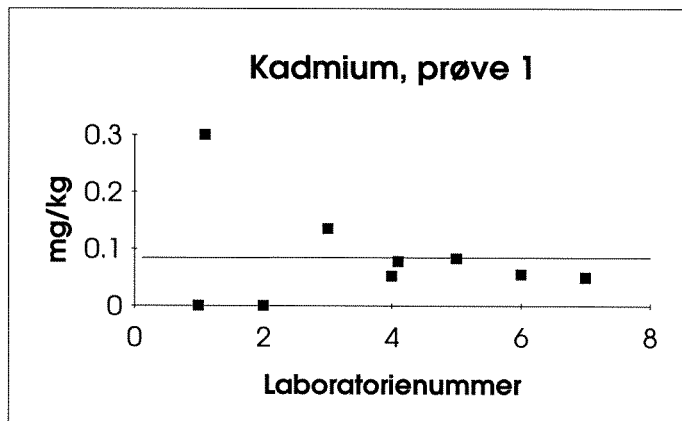
Kadmium

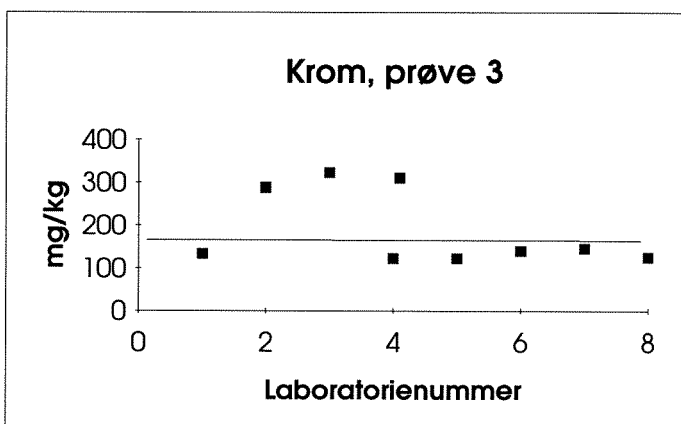
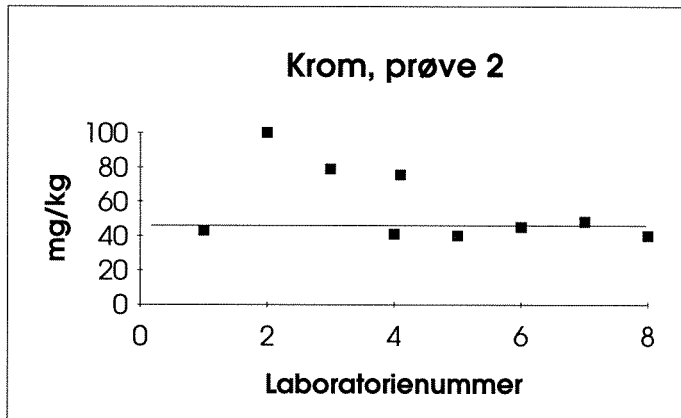
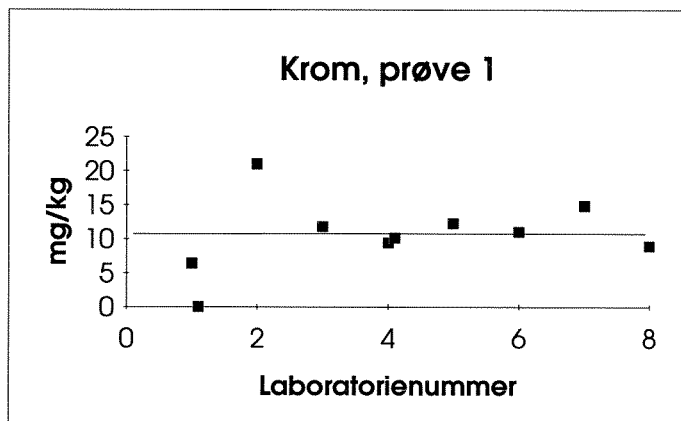
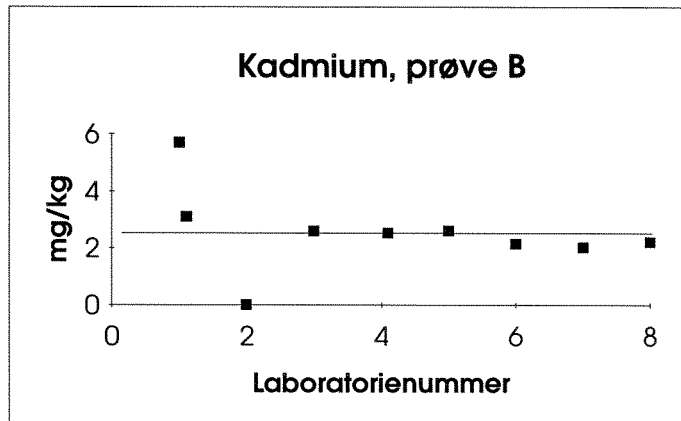
Laboratorium nr. 1 har rapportert langt høyere resultater for kadmium enn de andre laboratoriene. Selv om dette laboratoriet har benyttet flussyre ved oppslutningen og derfor skulle oppnå fullstendig oppslutning, er disse resultatene altfor høye. Dette bekreftes av resultatet for det sertifiserte materialet, og dette laboratoriet er derfor utelatt ved de statistiske beregninger. Det er en generell tendens til at enkelte laboratorier får systematisk høye resultater for kadmium, noe som antas å skyldes interferensproblemer ved selve sluttbestemmelsen. Dette illustreres godt ved å sammenligne median- og middelverdien for prøve B med sann verdi.

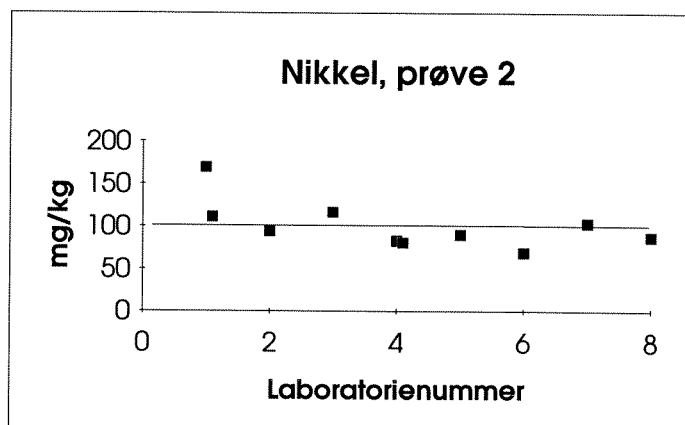
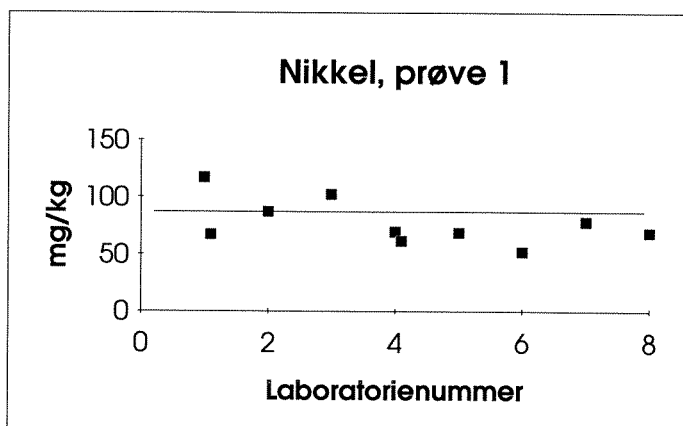
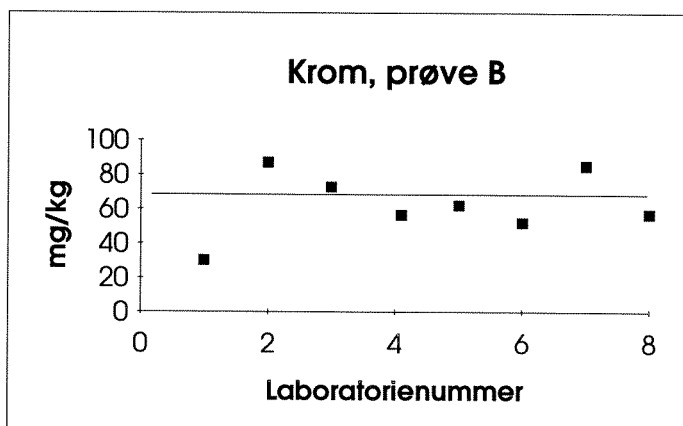
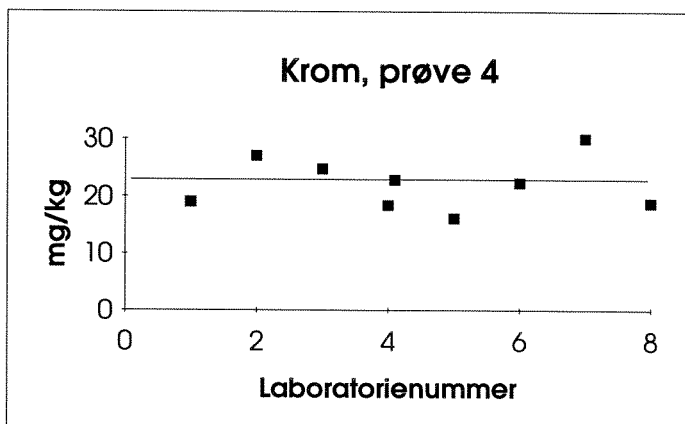
For prøve 1 er kadmiuminnholdet så lavt at resultatene ligger ned mot analysemetodens deteksjonsgrense, som ved de fleste laboratorier ligger et sted i nærheten av 0.1 mg/kg. For denne prøven er derfor akseptansengrensene utvidet fra $\pm 20\%$ til den absolutte grenseverdien ± 0.1 mg/kg. Dette konsentrasjonsnivået ligger langt under den grenseverdien som avgjør om veistøvet skal behandles som spesialavfall eller ikke.

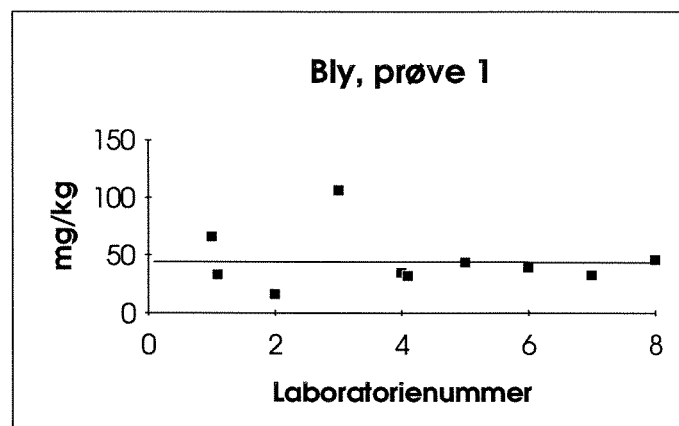
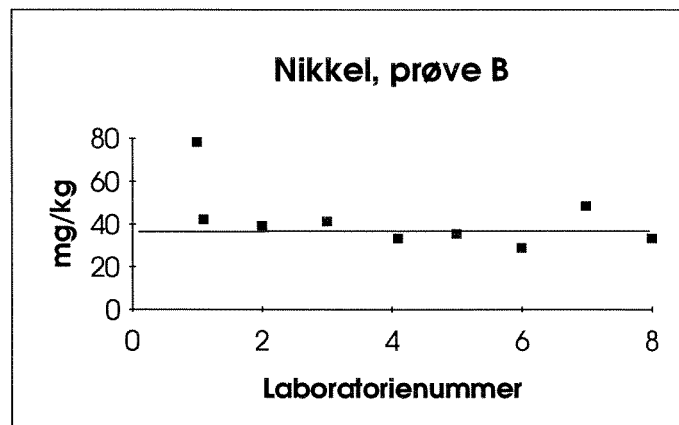
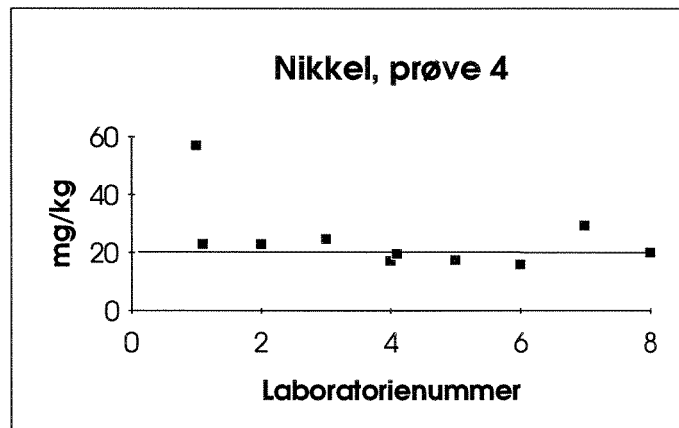
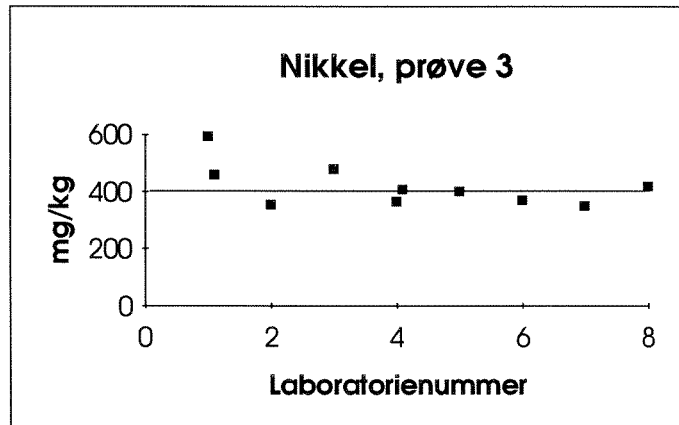
Krom

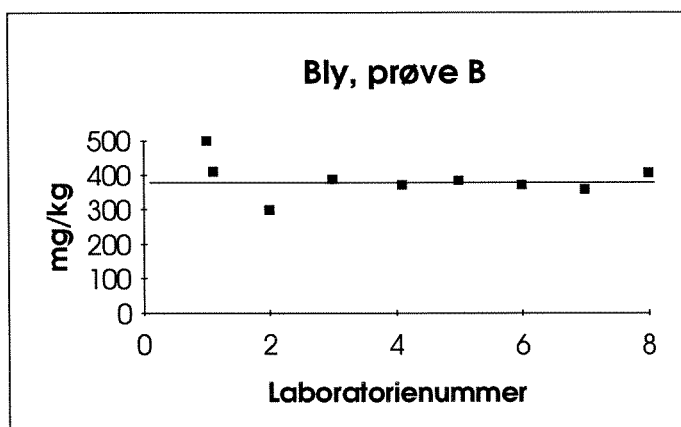
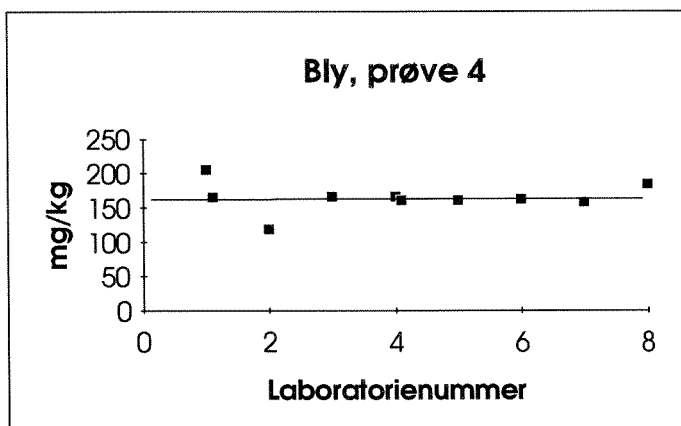
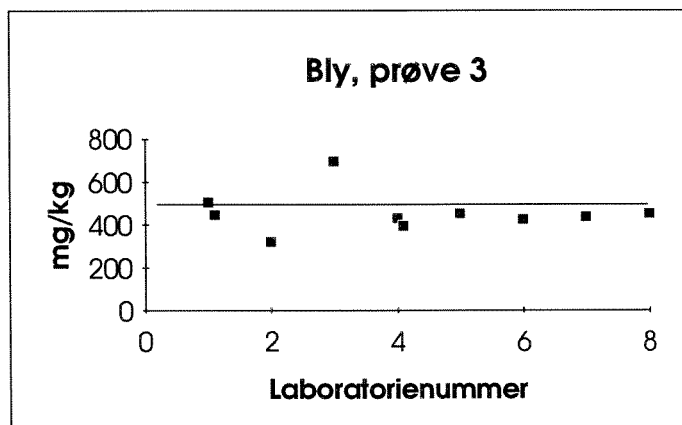
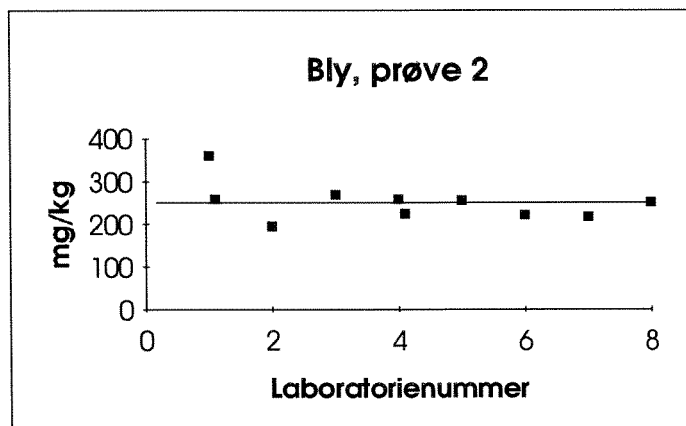
Alle laboratorier har rapportert for lave resultater for krom i det sertifiserte materiale, også de to laboratoriene som har utført totaloppslutning med flussyre. Dette er overraskende da det er ventet at oppslutning med flussyre skulle gi 100 % utbytte. Det er mulig at interferenser ved











bestemmelsestrinnet kan være årsak til dette. Det er relativt brukbar sammenlignbarhet mellom resultatene fra laboratorier som har benyttet Norsk Standard, selv om resultatene for prøve B er omtrent halvparten av den sertifiserte verdi. Ingen laboratorier har resultater som ligger innenfor sann verdi $\pm 20\%$ for det sertifiserte materialet.

For dette metallet er det åpenbart at oppslutningsmetoden er avgjørende for analyseresultatet. Det ser ut til å være stor forskjell mellom de ulike prøvene med hensyn til sammensetning og matrise, således gir åpen oppslutning med konge vann langt høyere resultater for prøvene 2 og 3 hos laboratorium nr. 4B. Det samme er tilfelle for de samme prøvene hos laboratorium nr. 3 som benyttet mikrobølgeoppslutning. Laboratorium nr. 2 som benyttet flussyre ved oppslutningen, har gjennomgående høyere resultater enn de andre deltakerne, mens laboratorium nr. 1 som også benyttet flussyre, har altfor lave resultater.

Nikkel

For dette metallet har laboratorium 1 langt høyere resultater enn de øvrige laboratoriene, og har rapportert et resultat som er nesten det dobbelte av den sertifiserte verdi for prøve B. Laboratorium nr. 2 som også benyttet flussyre ved oppslutningen, ligger også gjennomgående høyere enn de øvrige laboratorier, men har allikevel resultater som er mer sammenlignbare med de andre. Det er ventet at oppslutning i henhold til Norsk Standard vil gi lavere resultat enn oppslutning med flussyre. Det er relativt bra samsvar mellom resultatene til laboratorier som benyttet oppslutning med salpetersyre i autoklav i henhold til Norsk Standard. Oppslutningstiden er avgjørende for resultatet for dette metallet.

Bly

For dette metallet har laboratorium nr. 1 rapportert et altfor høyt resultat for prøve B, og resultatene for de øvrige prøvene ligger også langt høyere enn ved de andre laboratoriene. Resultatene etter konge vann-oppslutning fra dette laboratoriet stemmer godt overens med det som oppnås med salpetersyreoppslutning. Laboratorium nr. 2 har derimot for lave resultater til tross for at det benyttet flussyre til oppslutningen, men dette kan skyldes interferenser ved sluttbestemmelsen. Oppslutning i henhold til Norsk Standard har gitt noe lavere resultater enn totalinnholdet som er angitt for prøve B.

SiO₂

Bare to laboratorier har bestemt innholdet av α -kvarts, og ingen av de har bestemt dette i det sertifiserte materialet, slik at det er vanskelig å vurdere disse resultatene. Laboratorium 4 har angitt askeinnholdet, og dette gir naturlig nok altfor høye resultater.

PAH

Det er store forskjeller i graden av overensstemmelse mellom laboratoriene når det gjelder resultatene for PAH, spesielt tydelig er dette for de enkelte forbindelsene. Resultatene for totalinnholdet av PAH ser ut til å stemme relativt bra overens, og ved bruk av den generelle

akseptansegrensen som for de naturlige prøvene er medianverdien $\pm 20 \%$, ligger de fleste av resultatene innenfor dette området. Laboratorium 3 har gjennomgående for høye resultater for det normerte materialet, og ligger også gjennomgående høyt for flere av enkeltkomponentene. Dette laboratoriet benyttet en forsåpning av prøvene før ekstraksjonen, noe som skiller forbehandlingen ved dette laboratoriet fra de andre laboratoriene.

For enkelte forbindelser er det brukbar overensstemmelse mellom alle fire laboratorier, eventuelt for noen av prøvene, mens det i andre tilfeller kan være bra overensstemmelse mellom to og to av laboratoriene. Når det gjelder det normerte materialet har to av laboratoriene fått en totalverdi for PAH som ligger innenfor de generelle grensene på $\pm 20 \%$. Laboratorium nr. 3 har rapportert et resultat som ligger høyere enn akseptanseområdet basert på den normerte verdi for GC-MS, men ville kunne aksepteres hvis man benyttet den normerte verdi for en annen metode. Laboratorium nr. 8 har åpenbart fått for lavt resultat. Ingen av laboratoriene har funnet igjen de mengder av enkeltkomponentene som produsenten har rapportert er tilsatt ved fremstillingen av materialet.

Bruken av ulike ekstraksjonsmidler forventes å kunne gi ulike resultater med hensyn til ekstraksjonseffekt. Således har laboratorium nr. 6 benyttet sykloheksan/acetone som ekstraksjonsmiddel og benyttet GPC ved opparbeidelsen, slik at langsomt ekstraherbare forbindelser lett kan bli noe for lave. Resultatene vil i dette tilfelle aldri overestimeres. Toluene, som ble benyttet av underleverandør til laboratorium nr. 4, er antatt å gi effektiv ekstraksjon.

Tabell 1. Normerte verdier for polisykliske aromatiske hydrokarboner i spikede estuarin sediment, for ulike analysemetoder, angitt av produsenten. Verdiene er angitt i $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørket materiale, og tilsvarer prøve A i denne ringtesten. Ved vurderingene i denne ringtesten ble verdiene for GC-MS benyttet.

Analysevariabel	Spike	HPLC-FLD	HPLC-MS	GC-MS	GC-FID
Naftalen	3620	1600	2160	1700	570
Acenaftylene					
Acenaften	7210	2900	690	590	670
Fluoren	1420	1600	640	550	570
Fenantren	1370	1000	1470	1050	1140
Antracene	1630	900	20	20	60
Fluoranten	1580	1100	1940	1350	1400
Pyren	4090	3500	2790	2400	2720
Benzo(a)antracene	1310	800	680	500	1000
Chrysen	1320	1400	1140	1100	1190
Benzo(a)pyren	1210	800	290	150	340
Benzo(b)fluoranten		1200	1460	<	<
Benzo(k)fluoranten		1000	1270	<	<
Benzo(g,h,i)perylene	1210	800	1390	690	1100
Dibenzo(a,h)antracene	1300	1000	1040	600	940
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1280	1000	1420	800	1200
Sum PAH	28550	20600	18400	11500	12900

Laboratorium nr. 8 har anført at analyseresultatene er beheftet med stor usikkerhet fordi prøvenes høye innhold av emulgerende stoffer, bensin- og diselrester, gjør at væskefasene er vanskelig å skille ved ekstraksjonen, blant annet fordi det dannes emulsjoner. Dermed blir resultatene lett for lave.

Produsenten av prøve A har undersøkt effekten ved soxhlet-ekstraksjon med henholdsvis heksan og diklormetan, men fant ingen signifikant forskjell mellom disse. Det må påpekes at ved denne fremgangsmåten kan det tenkes at ekstraksjonen har pågått over lang tid selv om dette ikke er angitt i sertifikatet. Derimot var det tildels meget store forskjeller mellom resultatene oppnådd med ulike analyseteknikker ved sluttbestemmelsen, og produsenten har derfor valgt å angi flere normerte verdier for samme forbindelse i prøven, og disse verdiene er avhengig av hvilken analysemetode som er benyttet, se tabell 1 ovenfor. Det anbefales derfor at man i fremtiden benytter et sertifisert materiale med entydig angitte verdier for de enkelte forbindelser, slik som f.eks. SRM 1650 fra NIST.

DISKUSJON

Det er en generell internasjonal regel at man benytter den sanne verdi $\pm 20 \%$ som akseptanseområde ved vurdering av analyseresultatenes kvalitet. For at dette skal være en fruktbar framgangsmåte må følgende forutsetninger være oppfylt:

man kjenner den sanne verdi

prøvene er tilstrekkelig homogene

laboratoriene benytter sammenlignbare metoder både til forbehandlingen og til selve sluttbestemmelsen.

Ved denne ringtesten er ikke alle disse tre kravene oppfylt for både metaller og PAH. Ettersom det er benyttet et sertifisert referansemateriale som en av prøvene, skulle det første kravet være oppfylt ved metallbestemmelsen. Når det gjelder punkt to ovenfor, er dette kravet delvis oppfylt, ettersom prøvene var siktet gjennom 1 mm duk før utsendelse til laboratoriene. Ved uttak av tilstrekkelig store delprøver til oppslutning, skulle prøvene kunne anses for å være tilnærmet homogene. Det siste punktet er ikke oppfylt fordi laboratoriene sto helt fritt til å velge analysemetode.

Ved vurdering av analyseresultatene ble medianverdien av de innsendte resultater benyttet som et uttrykk for den sanne verdi, da denne blir langt mindre påvirket av sterkt avvikende resultater enn middelveien. Men med et lite antall deltakende laboratorier blir også medianverdien beheftet med en viss usikkerhet fordi flere laboratorier kan få resultater som er påvirket av samme type systematiske feil. Ved vurderingen er det også benyttet den generelt aksepterte tommelfingerregel at sann verdi (eventuelt medianverdien) $\pm 20 \%$ er passende akseptansegrenser. For de laveste verdiene ned mot deteksjonsgrensen anbefales at man istedet benytter absolutte grenser, da kravet til presisjon ellers blir altfor strengt.

Ved en vurdering av sammenlignbarheten mellom laboratorienes resultater kan allikevel medianverdien benyttes, selv om noen laboratorier benytter metoder som gir systematisk

avvikende resultater. I dette tilfelle kan man vurdere i hvilken grad resultatene stemmer overens når prøvene analyseres ved ulike laboratorier, selv om man ikke vet hvilke laboratorier som får mest "riktig" resultat. Et typisk eksempel på dette er resultatene for krom.

Noen av laboratoriene har kommentert at de naturlige prøvene ikke var homogene, og laboratorium 5 har således angitt at de siktet prøvene gjennom 500 μm før uttak til analyse. Det skulle derfor ventes at dette laboratoriet fikk noe høyere resultater enn de andre, spesielt for kadmium og bly, da tungmetallene har en tendens til å være bundet til overflaten av fortrinnsvis små partikler. Det fremgår ikke av rapportene om laboratoriene har foretatt noen form for homogenisering eller annen forbehandling før selve innveilingen til oppslutningen.

Det anbefales at alle laboratorier som skal utføre slike analyser av tunnelprøver benytter samme metode. Som vi har sett er sammenlignbarheten mellom resultatene gjennomgående akseptabel for de fleste laboratorier også ved anvendelse av en mer ufullstendig oppslutningsmetode slik som gitt i Norsk Standard, som er basert på oppslutning med salpetersyre i autoklav. Det beste alternativet er oppslutning med flussyre, da man kan få bedre sammenlignbarhet mellom ulike prøver, selv om sammensetningen til prøvene varierer sterkt. Dessuten kan man kontrollere analysekvaliteten gjennom analyse av sertifiserte materialer sammen med prøvene.

Generelt er det gitt for lite informasjon om analysene, og noen av laboratoriene har ikke gitt opplysninger om analysemetodene i det hele tatt. Disse måtte kontaktes slik at eventuelle forskjeller som skyldes ulikheter i forbehandling og bestemmelse kunne avdekkes. Blant annet hadde ikke laboratoriene angitt om det var benyttet bakgrunnskorreksjon eller andre teknikker for å redusere interferenser ved bestemmelse av metallene. Det kan gi meget store forskjeller i resultatene om man benytter bakgrunnskorreksjon eller ikke.

For PAH er det langt større spredning i resultatene for de enkelte forbindelser. Dette skyldes at bruk av ulike metoder til forbehandling og sluttbestemmelse påvirker resultatet i meget stor grad. Således er det lettere å oppnå for lave resultater for de lavtkokende forbindelsene hvis man damper inn prøvene til et svært lite volum etter ekstraksjonen. Det ser også ut til at de høyt kokende fraksjonene gir best overensstemmelse med de normerte verdier.

Dokumentasjonen av prøve B, som skulle benyttes til å vurdere kvaliteten av PAH-bestemmelsene ved laboratoriene, ble dessverre mottatt etterat prøvene var analysert. Det viste seg at dette materialet ikke hadde sertifiserte verdier for de enkelte forbindelsene, men bare retningsgivende verdier gitt for fire ulike metoder, og disse verdiene var tildels meget forskjellige. Det ble valgt å benytte de retningsgivende verdier som produsenten har angitt for GC-MS til å få et *bilde* av analysekvaliteten, ettersom alle laboratoriene i denne ringtesten har angitt at de anvendte en slik metode. Grenseverdiene er beregnet som normert verdi $\pm 20\%$ for dette materialet. For prøve B og de naturlige prøvene er først og fremst medianverdien av laboratorienes resultater benyttet som grunnlag for å vurdere sammenlignbarheten mellom deres resultater for PAH, men disse sammenligningene kan ikke tillegges for stor vekt.

For slike analyser er det derfor meget viktig at det spesifiseres hvilken forbehandling og analysemetode som skal benyttes ved analysene, og at det angis hvilke kontrollanalyser som skal rapporteres sammen med resultatene for prøvene. To av laboratoriene rapporterte resultater for summen av PAH som ligger innenfor den normerte verdi $\pm 20\%$. Ett laboratorium har fått for lavt resultat og ett laboratorium ligger omtrent dobbelt så høyt som den normerte verdi for GC-MS.

Bare fire av laboratoriene har levert resultater for både metaller og PAH, og dette kan være et problem for oppdragsgiver når begge deler ønskes analysert.

To av laboratoriene har angitt at analyse av vegstøv ikke er rutine ved deres laboratorium, slik at man må regne med en viss innkjøringsperiode for at metodene skal kunne fungere tilfredsstillende.

VEDLEGG 1**OVERSIKT OVER DE DELTAKENDE LABORATORIER**

Norsk Analysesenter
Postboks 24
1361 Billingstad

SINTEF MOLAB
Postboks 500
8601 Mo

Landbrukets analysesenter
1432 Ås

Arbeidstilsynet 8. distrikt
Møllendalsveien 6
5009 Bergen

Arbeidstilsynet 6. distrikt
Henrik Wergelandsgt. 23/25
Postboks 639
4601 Kristiansand

SINTEF
7035 Trondheim

Chemlab Services
Postboks 1517
5035 Bergen Sandviken

Norsk institutt for vannforskning
Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo

Rekkefølgen er tilfeldig og har ingen sammenheng med identifikasjonsnummeret til det enkelte laboratorium.

VEDLEGG 2. De enkelte laboratoriers analyseresultater

Kadmium, mg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve B	
1	2.1	8.5	6.3	4.2	5.7	Flussyre/kongevann 5:1 i teflonbombe
1 B	0.3	4.9	3.9	0.9	3.1	Kongevann, åpent system
2	< 0.8	4.3	2.7	< 0.8	< 0.8	Kongevann/flussyre 10:1, mikrobølgeovn
3	0.135	4.06	3.17	0.913	2.59	Salpetersyre, mikrobølgeovn
4	0.052	5.45	3.61	0.629		Salpetersyre, autoklav
4 B	0.078	5.4	3.94	0.62	2.52	Kongevann, åpen oppslutning
5	0.083	5.3	4.2	0.58	2.6	Salpetersyre, autoklav
6	0.055	3.28	2.42	0.53	2.14	Salpetersyre, autoklav
7	0.05	3.9	3.03	0.64	2.02	Salpetersyre, autoklav
8	1	4.44	3.28	0.5	2.21	Salpetersyre, autoklav
Median	0.081	4.44	3.28	0.62	2.52	
Øvre	0.181	5.33	3.94	0.75	3.02	
Nedre	0.000	3.55	2.62	0.50	2.02	
Middel	0.219	4.56	3.36	0.66	2.45	
Std.avvik	0.326	0.76	0.60	0.16	0.37	
Sann verdi					2.38 ± 0.20	
Sann verdi ± 20 %					1.90 - 2.86	

Krom, mg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve B	
1	6.4	43	133	19	30	Flussyre/kongevann 5:1 i teflonbombe
1 B						Kongevann, åpent system
2	21	100	288	27	87	Kongevann/flussyre 10:1, mikrobølgeovn
3	11.8	78.8	322	24.7	72.7	Salpetersyre, mikrobølgeovn
4	9.4	41.1	122	18.4		Salpetersyre, autoklav
4 B	10.1	75.6	310	22.8	56.4	Kongevann, åpen oppslutning
5	12.3	40.1	122	16.1	62	Salpetersyre, autoklav
6	11	45	139	22.3	52	Salpetersyre, autoklav
7	14.9	48.3	145	30	85.1	Salpetersyre, autoklav
8	8.95	40	125	18.8	57.1	Salpetersyre, autoklav
Median	11.4	46.7	142.0	22.6	62.0	
Øvre	13.7	56.0	170.4	27.1	74.4	
Nedre	9.1	37.3	113.6	18.0	49.6	
Middel	12.4	58.6	196.6	22.5	67.5	
Std.avvik	3.9	23.0	91.9	4.7	14.3	
Sann verdi					113 ± 8	
Sann verdi ± 20 %					90 - 136	

Nikkel, mg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve B	
1	117	169	593	57	78	Flussyre/kongevann 5:1 i teflonbombe
1 B	67	111	458	23	42	Kongevann, åpent system
2	87	94	353	23	39	Kongevann/flussyre 10:1, mikrobølgeovn
3	102	116	478	24.7	41.1	Salpetersyre, mikrobølgeovn
4	69.6	83	364	17.3		Salpetersyre, autoklav
4 B	61.5	80.6	407	19.7	33	Kongevann, åpen oppslutning
5	68.7	89.8	400	17.5	35.3	Salpetersyre, autoklav
6	52	69	368	16	28.6	Salpetersyre, autoklav
7	78.1	103	349	29.3	48.2	Salpetersyre, autoklav
8	68.7	87.4	417	20	33.1	Salpetersyre, autoklav
Median	68.7	89.8	400.0	20.0	37.2	
Øvre	82.4	107.8	480.0	24.0	44.6	
Nedre	55.0	71.8	320.0	16.0	29.7	
Middel	72.7	92.6	399.3	21.2	37.5	
Std.avvik	14.7	15.1	46.0	4.2	6.3	
Sann verdi					44.1 ± 2.0	
Sann verdi ± 20 %					35.3 - 52.9	

Bly, mg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve B	
1	66	359	504	205	500	Flussyre/kongevann 5:1 i teflonbombe
1 B	33	258	445	165	409	Kongevann, åpent system
2	16	194	320	118	298	Kongevann/flussyre 10:1, mikrobølgeovn
3	106	268	696	166	387	Salpetersyre, mikrobølgeovn
4	34.6	258	428	166		Salpetersyre, autoklav
4 B	31.6	224	394	160	370	Kongevann, åpen oppslutning
5	43.3	255	449	160	383	Salpetersyre, autoklav
6	39	220	422	162	370	Salpetersyre, autoklav
7	32.2	216	434	157	357	Salpetersyre, autoklav
8	45.7	251	450	183	406	Salpetersyre, autoklav
Median	34.6	251	434	162	377	
Øvre	41.5	301	521	194	452	
Nedre	27.7	201	347	130	301	
Middel	42.4	238	449	160	373	
Std.avvik	25.3	25.2	101.3	17.3	35.0	
Sann verdi					404 ± 20	
Sann verdi ± 20 %					323 - 485	

SiO₂, %

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve B	
3	< 1	5.6	2.4	3.4		Alfa-kvarts
4	84.1	82	72.7	79.1	68.6	Askeinnholdet
8	6	11	13	18		Alfa-kvarts
Sann verdi					55.7 ± 0.5	

Naftalen, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	171	442	458	1590	4424
4	20	116	95	332	215
6	377	485	513	777	1285
8		180			550
Median	171	311	458	777	917.5
Øvre	205	373	550	932	1101
Nedre	137	249	366	622	734
Middel	189	306	355	900	1619
Std.avvik	179	185	227	638	1923
Normert verdi, GC-MS					1700
Sann verdi ± 20 %					1360 -2040

Acenaftylen, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	14	140	176	1761	1370
4	19	78	141	238	52
6	30	34	39	89	29
Median	19	78	141	238	52
Øvre	23	94	169	286	62
Nedre	15	62	113	190	42
Middel	21	84	119	696	484
Std.avvik	8	53	71	925	768
Normert verdi, GC-MS					
Sann verdi ± 20 %					

Acenaften, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	14	185	217	86	4350
4	6	31	55	28	129
6	25	42	58	35	59
8					120
Median	14	42	58	35	124.5
Øvre	17	50	70	42	149
Nedre	11	34	46	28	100
Middel	15	86	110	50	1165
Std.avvik	10	86	93	32	2124
Normert verdi, GC-MS					590
Sann verdi ± 20 %					472 - 708

Fluoren, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	20	53	141	453	270
4	20	62	122	332	226
6	54	88	218	465	252
8				330	160
Median	20	62	141	392.5	239
Øvre	24	74	169	471	287
Nedre	16	50	113	314	191
Middel	31	68	160	395	227
Std.avvik	20	18	51	74	48
Normert verdi, GC-MS					550
Sann verdi ± 20 %					

Fenantren, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	422	487	967	6340	1320
4	249	496	882	4980	962
6	426	496	1258	6662	1028
8	668	180	960	5150	590
Median	424	491.5	963.5	5745	995
Øvre	509	590	1156	6894	1194
Nedre	339	393	771	4596	796
Middel	441	415	1017	5783	975
Std.avvik	172	157	165	842	300
Normert verdi, GC-MS					1050
Sann verdi ± 20 %					840 - 1260

Antracen, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	151	425	841	12377	58
4	39	131	248	858	28
6	94	135	278	890	71
8				1030	
Median	94	135	278	960	58
Øvre	113	162	334	1152	70
Nedre	75	108	222	768	46
Middel	95	230	456	3789	52
Std.avvik	56	169	334	5726	22
Normert verdi, GC-MS					20
Sann verdi ± 20 %					16 - 24

Fluoranten, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	598	638	6749	8654	1750
4	411	628	5250	7730	1260
6	523	646	9964	8919	1076
8	607	706	5620	9420	1000
Median	560.5	642	6184.5	8786.5	1168
Øvre	673	770	7421	10544	1402
Nedre	448	514	4948	7029	934
Middel	535	655	6896	8681	1272
Std.avvik	91	35	2143	709	337
Normert verdi, GC-MS					1350
Sann verdi ± 20 %					1080 - 1620

Pyren, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	780	806	5742	9181	2550
4	485	800	4300	8110	1890
6	594	953	8050	9636	1577
8	429	577	4160	9770	1320
Median	539.5	803	5021	9408.5	1733.5
Øvre	647	964	6025	11290	2080
Nedre	432	642	4017	7527	1387
Middel	572	784	5563	9174	1834
Std.avvik	155	155	1806	753	531
Normert verdi, GC-MS					2400
Sann verdi ± 20 %					1920 - 2880

Benzo(a)antracen, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	13	190	1058	1493	270
4	39	275	793	562	277
6	79	279	1425	650	288
8		202	1040	620	190
Median	39	238.5	1049	635	273.5
Øvre	47	286	1259	762	328
Nedre	31	191	839	508	219
Middel	44	237	1079	831	256
Std.avvik	33	47	260	443	45
Normert verdi, GC-MS					500
Sann verdi ± 20 %					400 - 600

Chrysen, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A	
3	97	258	1142	3407	980	
4	112	576	1640	1150	942	Inkluderer trifenylen
6	127	661	2533	1245	863	Inkluderer trifenylen
8	177	660	2280	1970	660	
Median	119.5	618	1960	1607.5	902.5	
Øvre	143	742	2352	1929	1083	
Nedre	96	494	1568	1286	722	
Middel	128	539	1899	1943	861	
Std.avvik	35	191	629	1042	143	
Normert verdi, GC-MS					1100	
Sann verdi ± 20 %					880 - 1320	

Benzo(b)fluoranten, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A	
3	103	868	2216	510	1840	
4	58	921	2630	836	2160	Benzofluorantener b, j, k
6	107	645	1932	422	802	Benzofluorantener b, j, k i prøve 1
8		394	1360	590	870	
Median	103	756.5	2074	550	1355	
Øvre	124	908	2489	660	1626	
Nedre	82	605	1659	440	1084	
Middel	89	707	2035	590	1418	
Std.avvik	27	241	533	178	685	
Normert verdi, GC-MS						
Sann verdi ± 20 %						

Benzo(k)fluoranten, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A	
3	79	901	2115	553	1310	
6		260	786	177	772	Benzo(j,k)fluoranten
8					660	
Median	79	580.5	1450.5	365	772	
Øvre	95	697	1741	438	926	
Nedre	63	464	1160	292	618	
Middel	79	581	1451	365	914	
Std.avvik					347	
Normert verdi, GC-MS						
Sann verdi ± 20 %						

Benzo(a)pyren, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	98	873	1004	486	90
4	16	443	471	348	76
6	204	664	828	442	313
8		299	510		
Median	98	553.5	669	442	90
Øvre	118	664	803	530	108
Nedre	78	443	535	354	72
Middel	106	570	703	425	160
Std.avvik	94	252	256	70	133
Normert verdi, GC-MS					150
Sann verdi ± 20 %					120 - 180

Indeno(1,2,3-cd)pyren, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	57	717	870	439	1800
4	26	480	552	247	1300
6	14	502	979	365	826
8		725	1120	3030	390
Median	26	609.5	924.5	402	1063
Øvre	31	731	1109	482	1276
Nedre	21	488	740	322	850
Middel	32	606	880	1020	1079
Std.avvik	22	133	242	1342	608
Normert verdi, GC-MS					800
Sann verdi ± 20 %					640 - 960

Dibenzo(a,h)antracen, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	0	142	177	86	1400
4	7	155	134	679	1110
6	0	142	355	101	388
8		236		2250	450
Median	0	148.5	177	390	780
Øvre	0	178	212	468	936
Nedre	0	119	142	312	624
Middel	2	169	222	779	837
Std.avvik	4	45	117	1019	498
Normert verdi, GC-MS					600
Sann verdi ± 20 %					480 - 720

Benzo(g,h,i)perylene, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	150	761	752	1032	1600
4	109	717	664	606	1360
6	110	853	1200	1035	819
8		864	1340	970	460
Median	110	807	976	1001	1089.5
Øvre	132	968	1171	1201	1307
Nedre	88	646	781	801	872
Middel	123	799	989	911	1060
Std.avvik	23	71	331	205	516
Normert verdi, GC-MS					690
Sann verdi ± 20 %					552 - 828

Sum PAH, µg/kg

Labnr.	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve A
3	2767	7887	24626	48449	25382
4	1616	5909	17977	27036	12608
6	2765	6885	30418	31929	10448
8	1881	5023	18390	35130	7420
Median	2323	6397	21508	33529.5	11528
Øvre	2788	7676	25810	40235	13834
Nedre	1858	5118	17206	26824	9222
Middel	2257	6426	22853	35636	13965
Std.avvik	597	1236	5890	9168	7903
Normert verdi, GC-MS					11500
Sann verdi ± 20 %					9200 - 13800

NIVA



Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås, 0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00 Fax: 22 18 52 00

ISBN 82-577-2757-1