

**Sammenlignende prøvning for:
Oplukning og analyse af simule-
rede filtre fra prøvetagning for
spormetaller.**

**Prøvning gennemført: Første
halvår 1998**

Udarbejdet af
Peter Blinksbjerg
30. oktober 1998

Resumé

Otte laboratorier har deltaget i den sammenlignende prøvning. Et af disse otte laboratorier har rapporteret 2 sæt data, baseret på 2 svagt forskellige oplukningsmetoder. I beregningerne indgår således i alt 9 sæt data.

Deltagerne blev opfordret til at analysere for Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl og V. For Tl og V gælder, at der kun foreligger resultater over detektionsgrænsen for ét laboratorium. Derfor indgår Tl og V ikke i beregningerne.

Hver deltager modtog 2 kunstigt fremstillede prøver. Den ene prøve blev fremstillet ved at blande en BCR-flyveaske med ren siliciumpulver. Det certificerede indhold i BCR-flyveasken fremgår af bilag 2. Denne prøvetype er benævnt "Prøve 1". Den anden prøve blev fremstillet på lignende vis ud fra en ukendt flyveaske fra et affaldsforbrændingsanlæg. Denne prøvetype er benævnt "Prøve 2".

Ved kvalitetssikringen af prøver blev prøvesættet mærket "Prøve 2" fundet inhomogen. Selvom der er gennemført et grundigt analysearbejde efterfølgende, har det ikke været muligt at fastlægge nogen forskelle mellem prøverne, der vil kunne anvendes til en korrektion af de rapporterede værdier.

Til evalueringen af resultaterne er z-score beregnet for alle deltagerne (for hvert analyseret metal og prøve). Af disse beregninger fremgår det, at **ingen af de deltagende laboratorier har rapporteret resultater, der giver anledning til en utilfredsstillende bedømmelse**. Kun 5 af de rapporterede værdier, svarende til under 5%, kan betragtes som tvivlsomme.

Med det formål at estimere den generelle usikkerhed på analysen af udtagne prøver, er repeterbarheden (variation indenfor ét laboratorium) og reproducerbarheden (variation mellem laboratorier) beregnet for hvert metal.

Indhold

RESUME	2
1 INDLEDNING	4
2 DELTAGERE OG PLANLÆGNING	5
3 KVALITETSSIKRING AF PRØVER	7
4 RESULTATER	9
5 EVALUERING	12
6 REFERENCER	14

1 Indledning

Styringsgruppen for Referencelaboratoriet besluttede at gennemføre en sammenlignende prøvning for oplukning og analyse af prøvetagningsfiltre til bestemmelse af spormetaller. Baggrunden var, at der i løbet af 1997 var diskussioner af forskellige metoder til dette, primært som emission til luften fra affaldsforbrændingsanlæg. Formålet med den sammenlignende prøvning var at give oplysning om den forventelige fremtidige variation i analyseresultater for sådanne prøver.

Samtidigt med at prøvningen skulle gennemføres, var der oplysninger om, at der i en arbejdsgruppe i CEN (CEN/TC 264/WG 10) var truffet beslutning om hvilken metode til oplukning, der vil blive inkluderet i en kommende EN-standard. Deltagerne blev informeret om denne metode og anbefalet at følge denne.

Det blev ligeledes besluttet, at prøvningen skulle gennemføres fuldt anonymiseret for alle danske laboratorier, herunder også Referencelaboratoriet. Dette betød, at et udenlandsk laboratorium fik til opgave at fremstille prøverne, og en ekstern konsulent anonymiserede deltageres resultater.

Prøvningen var oprindeligt planlagt til gennemførelse i slutningen af 1997. Men problemer med at få fremstillet prøverne på det udenlandske laboratorium betød, at prøvningen måtte udskydes til 1998. Samtidig hermed forelå oplysninger om den kommende metode fra CEN-standardiseringen, og deltagerne fik længere tid til at gennemføre prøvningen for at kunne indføre metoden.

Ved kontrol af prøverne for homogenitet blev der fundet tegn på en ikke ubetydelig inhomogenitet. Rapporteringen er derfor blevet yderligere forsinket på grund af et større analysearbejde i et forsøg på at bestemme størrelsen af inhomogeniteten, og dermed opnå mulighed for at korrigere for de enkelte prøvers inhomogenitet.

2 Deltagere og planlægning

I alt blev 11 laboratorier og/eller målefirmaer inviteret til at deltage i prøvningen. Heraf deltog 8 laboratorier, og ét af disse rapporterede 2 sæt data, baseret på 2 svagt forskellige oplukningsmetoder, så der foreligger ialt 9 sæt data. De deltagende laboratorier er givet i bilag 1 i alfabetisk rækkefølge.

Deltagerne blev opfordret til at analysere for følgende spormetaller:

Antimon (Sb)
Arsen (As)
Cadmium (Cd)
Chrom (Cr)
Cobolt (Co)
Kobber (Cu)
Bly (Pb)
Mangan (Mn)
Nikkel (Ni)
Thallium (Tl)
Vanadium (V).

Kun ét laboratorium har analyseret for alle spormetallerne. Der foreligger endvidere kun resultater over laboratoriets detektionsgrænse fra ét laboratorium for Tl og V, så disse metaller indgår ikke beregningerne.

Hver deltager modtog 2 kunstigt fremstillede prøver. Den ene prøve blev fremstillet ved at blande en BCR-flyveaske med ren siliciumpulver. Det certificerede indhold i BCR-flyveasken fremgår af bilag 2. Blandingsforholdet mellem aske og silicium var 25:1.000 (efter vægt). Denne prøvetype benævnes herefter "Prøve 1". Den anden prøve blev fremstillet på lignende vis ud fra en ukendt flyveaske fra et affaldsforbrændingsanlæg. Denne prøvetype benævnes herefter "Prøve 2". Hver prøve bestod af ca. 10 g.

Den oprindelige plan indeholdt også en analyse af en væskeprøve, baseret på oplukninger af en større prøvemængde. Denne del blev forkastet, fordi en europæisk sammenlignende prøvning havde vist, at flere europæiske laboratorier havde problemer med at håndtere en uvant syrematrix. Uvante matrixer giver anledning til urealistiske høje variationer.

Det er ikke fysisk muligt at fremstille identiske prøver bestående af eksponerede filtre, hvorpå der befinder sig en kendt mængde flyveaske, derfor blev der fremstillet kunstige prøver med et stort indhold af silicium på den ovenfor beskrevne måde. Formålet var at efterligne den analysematrix, der frem-

kommer ved oplukningen af et prøvetagningsfilter, hvor støv fra røggassen opsamles på et kvartsfiberfilter. Det resulterende høje indhold af silicium i analysevæsken kan medføre analysetekniske problemer.

Problemet med at blande to materialer på pulverform består i, at materialerne kan lagdele sig under transporten. Derfor blev deltagerne bedt om omhyggeligt at blande prøverne, inden der blev udtaget delprøver til analyse. De blev ligeledes bedt om at foretage ægte dobbeltbestemmelser, det vil sige at udtage 2 uafhængige delprøver og foretage oplukning og analyse på disse. Hver deltager har således rapporteret 2+2 resultater for hvert metal.

Deltagerne blev informeret om hvilken metode, det er besluttet at foreskrive i en kommende europæisk standard til oplukning af sådanne prøver, og opfordret til at følge denne. Metoden foreskriver oplukning i lukkede beholdere ved høj temperatur og tryk, og brug af en blanding af flussyre og salpetersyre til totaloplukning af hele filteret. Den foreløbige metode er vist i bilag 3. Kun en deltager valgte ikke at bruge denne metode.

Prøvningen blev gennemført efter følgende tidsplan:

1997-10-31	Opfordring til at deltage udsendes til potentielle deltagere.
1998-01-06	Endelig deltagerliste og flere oplysninger om prøvningens gennemførelse fremsendes.
1998-02-13	Oplysning til deltagerne om, at de først leverede prøver ikke havde den rette sammensætning.
1998-03-30	Prøverne fremsendes til deltagerne. Svarfrist fastlægges til 1. juni 1998.
Juli 1998	Data indtastes i regneark og kvalitetssikres.
1998-08-13	De resterende prøvemængder hos deltagerne returneres til producenten for dokumentation af inhomogenitet i prøverne.
November 1998	Resultaterne af inhomogenitetstesten foreligger.
December 1998	Rapportering.

3 Kvalitetssikring af prøver

Hver deltager i prøvningen fik tilsendt 2 prøver á ca. 10 g. Deltagerne blev bedt om, samtidig med at de udtog prøver til egne analyser, at udtage en kontrolprøve på ca. 100 mg af hver tilsendt prøve. Kontrolprøven blev sendt til det udenlandske laboratorium til dokumentation af prøvernes homogenitet.

Denne procedure blev foretrukket frem for, som normalt, at kontrollere prøvernes homogenitet, inden de sendes ud, fordi der ved denne type prøver er risiko for lagdeling under transport. Den her valgte procedure ville også fastlægge om deltagerne var i stand til at udtage analyseprøverne repræsentativt.

Af rapporten over homogenitetstestene (bilag 4) fremgår det, at prøverne baseret på BCR-materiale var homogene, ud fra analyse af kontrolprøver udtaget af deltagerne. Derimod var prøverne baseret på ægte flyveaske ikke homogene. I samarbejde med det laboratorium, der havde stået for fremstillingen af prøverne, blev det besluttet, at dette laboratorium skulle kontrollere homogeniteten af prøverne ved en række analyser af udvalgte metaller. Og hvis det gav mening, skulle der ud fra analyseresultaterne beregnes et index for hver prøve, og deltageres resultater korrigeres i overensstemmelse hermed.

Desværre havde 2 af deltagerne ikke mere prøve tilbage efter analysen, og det var ikke muligt at kontrollere alle prøver. Af bilag 4 fremgår det, at kun 2 af prøverne har et gennemsnitligt index, der afviger mere end $\pm 5\%$ fra det totale gennemsnit. Der er tale om en generel tendens til, at den prøve laboratoriet med id.nr. 2 har modtaget, har et lidt højere indhold end de øvrige. Ligeledes er der en generel tendens til, at den prøve laboratoriet med id.nr. 9 har modtaget, har et lidt lavere indhold end de øvrige.

Fordi 2 af deltagerne havde brugt den samlede prøvemængde, og det dermed ikke har været muligt at undersøge deres prøver, vil de beregnede index ikke blive anvendt i den efterfølgende samlede beregninger. Dog vil informationen kunne anvendes af deltageren.

Konklusionen er, at selvom der er identificeret inhomogenitet mellem prøverne baseret på ægte flyveaske, så har det ikke været muligt at fastlægge nogle forskelle mellem prøverne, der vil kunne anvendes til en korrektion af de rapporterede værdier. Fordi prøvesættet mærket "Prøve 2" er fundet inhomogen, må der forventes en større variation (højere reproducerbarhed) for resultaterne på disse prøver.

4 Resultater

Samtlige resultater fremgår af tabellen i bilag 5. I samme bilag er også gennemsnittene af dobbeltbestemmelserne samt variabiliteten af resultaterne givet. Det skal bemærkes, at den deltager, der har fremsendt 2 sæt resultater, indgår i beregningerne som to deltagere. Resultaterne er identificeret med id.nr. efterfulgt af henholdsvis A og B.

Til evalueringen af resultaterne, er z-score beregnet for alle deltagere (for hvert analyseret metal og prøve), jævnfør /1/.

z-score beregnes af følgende udtryk:

$$z = \frac{x - X}{s}$$

Hvor:

- s er et mål/estimat for variabiliteten. Som værdi for s vælges ofte det krav, der er til den aktuelle målemetode. Hvis denne ikke er givet, som det er tilfældet i denne situation, findes s ud fra deltagernes resultater. Som talværdi for s er her benyttet den beregnede reproducerbarhed (se afsnit 6).
- x er gennemsnittet af de 2 enkeltanalyser fra hver deltager.
- X er den "sande" værdi. Da denne ikke er kendt for begge prøver, er gennemsnittet af alle x-værdierne anvendt.

I henhold til /1/ skal den enkelte deltagers resultat vurderes ud fra z-score på følgende måde:

Tilfredsstillende: Hvis $|z| \leq 2$

Tvivlsom: Hvis $2 < |z| < 3$

Utilfredsstillende: Hvis $|z| \geq 3$

Resultaterne fremgår af tabel 1.

Metal/prøve	N	X	Antal deltagere bedømt som		
			Tilfredsstillende	Tvivlsomme	Utilfredsstillende
Sb, pr.1	7	10	6	1	0
Sb, pr.2	7	43	6	1	0
As, pr.1	6	2,1	6	0	0
As, pr.2	6	2,7	6	0	0
Cd, pr.1	9	7,9	9	0	0
Cd, pr.2	9	8,3	9	0	0
Cr, pr.1	9	14	8	1	0
Cr, pr.2	9	14	8	1	0
Co, pr.1	5	0,97	5	0	0
Co, pr.2	5	1,4	5	0	0
Cu, pr.1	8	25	8	0	0
Cu, pr.2	8	31	8	0	0
Pb, pr.1	9	192	9	0	0
Pb, pr.2	9	220	9	0	0
Mn, pr.1	8	27	8	0	0
Mn, pr.2	8	18	8	0	0
Ni, pr.1	6	2,8	6	0	0
Ni, pr.2	7	3,1	6	1	0

Tabel 1. Oversigt over de opnåede resultater.

N angiver antallet af deltagere, der har rapporteret værdier over detektionsgrænsen.

X angiver gennemsnittet af alle resultater.

Af tabel 1 fremgår det, at **ingen af de deltagende laboratorier har rapporteret resultater, der giver anledning til en utilfredsstillende bedømmelse** (z-score). Kun 5 af de i alt 135 rapporterede værdier, svarende til mindre end 5%, kan betragtes som tvivlsomme. For Sb (begge prøver) og Ni (prøve 2) er der tale om det samme laboratorium. Et andet laboratorium har opnået tvivlsomme resultater for Cr (begge prøver).

Et stolpediagram med de enkelte z-score er vist i bilag 6. Det skal bemærkes, at én deltager udelukkende har opnået negative værdier for z-score, mens to deltagere har opnået z-score overvejende enten er negativ eller positiv. Af de sidstnævnte har det laboratorium, der har overvejende negativ z-score, modtaget en prøve 2, hvor der er indikationer af, at denne prøve indeholder metaller i en lavere koncentration end udsendt til de øvrige deltagere.

Opluknings- og analysemetoder anvendt i prøvningen er givet i tabel 2.

Oplukning		Analyse	
Metode	Antal	Metode	Antal ¹
Autoclave	1	ICP-AES	5
Homogenisering, fast prøve	1	Hydrid-AAS	1
Bombe, varmeovn, HF/HNO ₃	2	PIXE	1
Bombe, mikrobølgeovn, HF/HNO ₃	5	GF-AAS	6

Tabel 2. Oversigt over anvendte opluknings- og analysemetoder.

¹ Flere deltagere har anvendt forskellige analysemetoder til forskellige metaller, derfor er antallet af anvendte metoder større end antallet af deltagere.

Af tabel 2 fremgår det, at 7 ud af de 9 deltagere har anvendt den metode, der vil blive beskrevet i den kommende Europæiske standard.

5 Evaluering

Med det formål at estimere den generelle usikkerhed på analysen af udtagne prøver er repeterbarheden (variation indenfor ét laboratorium) og reproducerbarheden (variation mellem laboratorier) beregnet for hvert metal. Beregningerne af disse værdier er udført efter retningslinierne i ISO/DIS 5725-2 /2/.

Først gennemføres test af homogeniteten indenfor det enkelte laboratorium ved hjælp af et Cochran's test, der undersøger, om variationen på samme prøve indenfor ét laboratorium er større end de øvrige deltageres. Der testes kun for "største variation", idet en "lav variation" ikke umiddelbart betragtes som et problem.

Cochran's test gennemført på de fremsendte resultater viste, at et resultat af prøve 1 og to resultater af prøve 2 skal forkastes. Disse værdier er forkastet inden de videre beregninger.

Dernæst testes homogeniteten mellem laboratorier ved hjælp af et Grubb's test, der undersøger, om resultatet fra ét laboratorium falder udenfor variationen fra de andre laboratorier. Der testes for både for høje og for lave værdier. Test for dobbelt-outliers jfr. /2/ er ikke foretaget, fordi antallet af deltagere er forholdsvis lille.

Grubb's test gennemført på de fremsendte resultater viste, at ét resultat for prøve 1 og ét resultat for prøve 2 skal forkastes. Disse værdier er forkastet inden de videre beregninger.

Værdierne af repeterbarheden og reproducerbarheden fremgår af tabel 3. De detaljerede resultater fremgår af bilag 7.

Metal	Prøve 1			Prøve 2		
	Middel	r	R	Middel	r	R
Sb	7,5	0,6	1,3	43	3,2	8,0
As	2,1	0,09	0,7	2,7	0,3	0,9
Cd	7,9	0,7	1,2	8,2	0,5	1,1
Cr	14	0,9	4,6	14	1,1	4,2
Co	0,72	0,06	0,33	0,65	0,05	0,32
Cu	25	1,7	4,6	31	2,5	4,8
Pb	192	9,8	19	220	17	28
Mn	27	3,0	6,9	18	2,0	3,2
Ni	2,8	0,2	1,3	2,3	0,24	0,71

Table 3. Oversigt over beregnede middelværdi (Middel), reperaturbarhed (r) og reproducerbarhed (R) for begge prøver og alle metaller.

Fordi prøve 2 ikke blev fundet homogen, var det forventeligt at reproducerbarheden for denne prøve var større end for prøve 1. Med undtagelse af bly synes dette umiddelbart ikke at være tilfældet. Årsagen hertil er ikke fundet.

6 Referencer

/1/ ISO/IEC GUIDE 43-1:1997. Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.

/2/ ISO/DIS 5725-2:1990. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: A basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.

Deltagere:

A/S Analycen, Vesterballevej 4, 7000 Fredericia

Danmarks Miljøundersøgelser, Frederiksborgvej 399, P.O.Box 358, 4000 Roskilde

Dansk Teknologisk Institut Miljøteknik Århus, Teknologiparken, 8000 Århus C

dk-TEKNIK, Gladsaxe Møllevej 15, 2860 Søborg

Hedeselskabets Laboratorium, Klostermarken 12, 8800 Viborg

MILJØ-KEMI Dansk Miljø Center, Smedeskovvej 38, 8464 Galten

Rockwool International A/S, Hovedgaden 584, 2640 Hedehusene

Sønderjyllands Højspændingsværk, Flensborgvej 185, 6200 Aabenraa