

BORBESTEMMELSER I GRUNDVAND

En udredning om analysekvaliteten

INTRODUKTION

Denne redegørelse omfatter resultaterne for borbestemmelser i to præstationsprøvnings, GRUMO II fra 1992 og præstationsprøvning for grundvand 1989 samt pilotundersøgelser gennemført af Referencelaboratoriet (VKI) fra 1992-1994.

RESULTATER FRA PRÆSTATIONSPRØVNINGER

Præstationsprøvningen GRUMO II

Ved præstationsprøvningen GRUMO II i 1992 deltog ved borbestemmelsen i alt 16 laboratorier. Uddrag af rapporten er vedlagt i bilag 1. Bor blev fortrinsvis bestemt ved kolorimetri med azomethin-H metoden/3/. Herudover har enkelte laboratorier anvendt ICP-AES og ICP-MS og et af laboratorierne, der indgik i fastsættelsen af den nominelle værdi anvendte atomabsorption med grafitovnsteknik (AAS-grafitovn). Resultaterne opdelt efter de anvendte metoder er angivet i nedenstående tabel 1. To laboratorieresultater er ikke medtaget i denne tabel, da analysekvaliteten generelt var utilfredsstillende, og resultaterne for de naturlige prøver lå under laboratoriernes analysedetekteringsgrænser. Disse laboratorier anvendte henholdsvis atomabsorption med grafitovnsteknik og en spektrofotometrisk bestemmelse ved curcuminmetoden /7/.

*Tabel 1 Præstationsprøvning 1992 - GRUMO II
Bor - resultater for de respektive metoder*

Prøvepar	Analysemetode	\bar{X}	CV _R	Antal laboratorier
		µg/l B	%	
Syntetisk grundvand SW (nominel værdi 125 µg/l)	ICP-AES	127	4	3
	ICP-MS	119	(15)	2
	AAS-grafitovn	127	-	1
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	119	15	8
Naturligt grundvand TZ	ICP-AES	9,8	5	3
	ICP-MS	9,5	(3)	2
	AAS-grafitovn	11	-	1
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	38	18	8
Naturligt grundvand UX	ICP-AES	23	2	3
	ICP-MS	26	(3)	2
	AAS-grafitovn	28	-	1
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	68	27	8

\bar{X} : Gennemsnit

CV_R : Den totale variationskoefficient, her beregnet som $\frac{S_R \cdot 100}{\bar{X}}$

Tabel 2 Præstationsprøvning 1992 - GRUMO II
Resultater for genfindning af bor tilsat til den ene prøve i prøvepar

Prøvepar	Analysemetode	\bar{X} for split genfindning	Forskel fra nominel split	S_r	Antal laboratorier
		$\mu\text{g/l B}$	$\mu\text{g/l B}$	$\mu\text{g/l B}$	
Syntetisk grundvand SW (nominel splitværdi: 25 $\mu\text{g/l}$)	ICP-AES	28	+ 3	2	3
	ICP-MS	29	+ 4	(2)	2
	AAS-grafitovn	21	+ 4	-	1
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	28	+ 3	5	8
Naturligt grundvand TZ (nominel splitværdi: 10 $\mu\text{g/l}$)	ICP-AES	12	+ 2	2	3
	ICP-MS	10	0	2	2
	AAS-grafitovn	6	+ 4	-	1
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	6	+ 4	7	8
Naturligt grundvand UX (nominel splitværdi: 15 $\mu\text{g/l}$)	ICP-AES	15	0	0,3	3
	ICP-MS	17	+ 2	1,2	2
	AAS-grafitovn	11	+ 4	-	1
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	13	+ 2	5	8

S_r : Standardafvigelse inden for laboratorierne

Præstationsprøvningen for grundvand 1989

I præstationsprøvningen i 1989 deltog i alt 10 laboratorier. Der var tre prøver. De fleste laboratorier anvendte azomethin-H metoden et laboratorium anvendte ICP-AES og to anvendte atomabsorption med grafitovnsteknik. Et laboratorium anvendte curcumin-metoden /7/. Disse resultater er ikke medtaget i tabel 3, idet salpetersyre, anvendt ved konserveringen, interfererer på resultatet. Et uddrag af rapporten er vedlagt i bilag 2.

Tabel 3 Præstationsprøvning 1989
Bor - resultater for de respektive metoder

Prøvepar	Analysemetode	\bar{X}	CVR (Variations- koefficient)	Antal laboratorier
		$\mu\text{g/l B}$	%	
Syntetisk grundvand (nominel værdi: 114 $\mu\text{g/l}$)	ICP-AES	126	-	1
	AAS-grafitovn	130	(8,1)	2
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	128	8,0	6
Syntetisk grundvand (nominel værdi: 409 $\mu\text{g/l}$)	ICP-AES	425	-	1
	AAS-grafitovn	416	(4,2)	2
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	431	4,9	6
Naturligt grundvand	ICP-AES	151	-	1
	AAS-grafitovn	156	(14)	2
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	179	10	6
Naturligt grundvand	ICP-AES	239	-	1
	AAS-grafitovn	272	(23)	2
	Spektrofotometri (Azomethin-H)	277	8	6

Forudsætning

VED denne vurdering er der generelt kun tale om tendenser i resultaterne, idet der kun er få laboratorier, der anvender ICP-AES, ICP-MS og AAS med grafitovnsteknik.

Azomethin-H metoden/3/

For den spektrofotometriske metode med azomethin-H genfindes ved GRUMO II, 1992 de teoretiske værdier for de syntetiske prøver (tabel 1). Herudover genfindes den tilsatte mængde bor, der tilsættes som splitværdi til den ene af prøverne i hvert af prøveparrene, både i de naturlige og de syntetiske prøver (tabel 2). Repeterbarheden for de syntetiske prøver s_R er dog mindre tilfredsstillende. Resultaterne er generelt højere for de naturlige prøver ved Azomethin-H metoden end ved de øvrige metoder, ICP-AES og ICP-MS og AAS-grafitovn. Der er stor forskel på laboratoriernes resultater, specielt på de naturlige prøver, svarende til systematiske fejl. På baggrund af disse observationer vurderes det, at den væsentligste årsag til den forringede analysekvalitet stammer fra blindbidrag fra stoffer, som har eller udvikler samme farve, som der måles ved borreaktionen. Ved præstationsprøvningen i 1989 ses antydningvis de samme tendenser (tabel 3), men ingen konklusioner kan drages idet der er kun to laboratorier, der ikke anvender azomethin-H metoden. Der er ikke forskel på genfindingen ved ICP-AES, ved AAS-grafitovn eller Azomethin-H metoden ved den syntetiske prøve, medens der ved de naturlige prøver genfindes mere ved den Azomethin-H metoden end ved ICP-AES.

Repeaterbarheden er ikke tilfredsstillende for bestemmelse af bor i syntetiske prøver, og i særdeleshed ikke i visse typer naturligt grundvand.

Øvrige metoder

For de tre metoder, der ud over Azomethin-H metoden har været anvendt, er datagrundlaget forholdsvis svagt, og der kan derfor alene ses tendenser i materialet. ICP-AES har været anvendt af 3 laboratorier i 1992 og 1 laboratorium i 1989, ICP-MS har været anvendt af 2 laboratorier i 1992 og AAS-grafitovn af 1 laboratorium i 1992 og 2 laboratorier i 1989.

De tre metoder giver, med mulig undtagelse af én naturlig prøve i 1989, overensstemmende resultater for alle prøver. Datamaterialet fra 1992 antyder desuden, at reproducerbarheden (CV_R) ved ICP-metoderne (kun 1 laboratorium anvendte AAS-grafitovn) er tilfredsstillende. Tendenserne i dataene indikerer tillige, at kravet til analysedetekteringsgrænse på 10 $\mu\text{g/l}$ for bor i grundvandsmonitoring kan overholdes.

PILOTUNDERSØGELSER PÅ AZOMETHIN-H METODEN GENNEMFØRT PÅ REFERENCELABORATORIET

Egenfarvemålinger

Ved azomethin-H metoden måles farveudviklingen ved 414 nm, dvs en gul farve svarende til mange grundvandprøvers egenfarve. Egenfarvemålinger blev målt på de naturlige prøver ved GRUMO II (tabel 4). Egenfarvebidraget er lille i forhold til detektionsgrænsen og de fundne forskelle mellem denne metode og ICP-metoden. Det konkluderes at egenfarve bør måles og indgå som en korrektion ved beregningen, men at dette ikke er den afgørende årsag til de observerede analytiske problemer ved præstationsprøvningerne.

Tabel 4 Grundvandspræstationsprøvning 1992

Egenfarveeffekt	$\mu\text{g/l B}$
Naturlig prøve ZT	7
Naturlig prøve XU	3

Nedenfor i tabel 5 er anført resultater for en undersøgelse af om reaktionstiden kan have en effekt. Udgangsmaterialet er GRUMO II prøve X, som er konserveret med HNO_3 . Analyseserierne med hhv 2 og 3 timers reaktionstid er udført med særskilt standarddrække. Standarderne er ukonserverede (neutral pH).

Tabel 5 Forsøg med varierende reaktionstid

Borkoncentrationer ($\mu\text{g/l}$)		
Reaktionstid	2 Timer	3 Timer
Naturlig prøve X fra 1992-præstationsprøvning (konserveret med HNO_3)	93	132
Samme prøve neutraliseret med NaOH	132	165
Borkoncentrat (50 $\mu\text{g/l}$) tilsat til samme prøve	54	46
Borkoncentrat (50 $\mu\text{g/l}$) tilsat til samme prøve og neutraliseret med NaOH	47	46

Resultaterne indikerer at reaktionstiden er af betydning for bestemmelsen ved den naturlige prøve, men ikke for genfindingen ved spikning. Herudover indikerer resultaterne at pH eller NaOH tilsætning kan påvirke resultatet. Det er ikke sandsynligt, men kan ikke udelukkes at årsagen kan være at NaOH er forurenset med bor.

Calcium og jern, som findes i mg/l koncentrationer i dansk grundvand, blev undersøgt for mulig interfererende effekt. Stofferne blev opløst i typiske grundvandskoncentrationer i milliporevand og analyseret ved azomethin-H metoden. Herudover blev NaOH analyseret på samme måde, som videre undersøgelse af de forhøjede resultater vist i tabel 5.

Tabel 6 Interferensforsøg

Prøve	Interferenseffekt målt som bor $\mu\text{g/l B}$	Interferenseffekter efter oprensning med 2-ethyl-hexan-1.3-diol målt som bor $\mu\text{g/l B}$
1 mg/l Fe(II)-opløsning	54	i m
5 mg/l Fe(II)-opløsning	105	2
4 N NaOH-opløsning	19	2
5 dH Ca-opløsning	24	i m
20 dH Ca-opløsning	30	4

Det blev fundet, at alle undersøgte opløsninger gav en målelig farve-reaktion ved 414 nm i forhold til blindprøver (milliporevand og egenfarve). Dette gælder specielt ved Fe(II)-prøven. Det konkluderes, at der er komponenter i grundvand, som kan interferere ved at udvikle samme farve som bor ved azomethin-H metoden. Disse komponenter påvirker ikke reaktionskinetikken ved borbestemmelsen, idet tilsat bor genfindes. Påvirkningen er tilsyneladende afhængigt af faktorer som reaktionstid og NaOH-tilsætning/pH. Når den systematiske ændring er afhængigt af reaktionstiden, styrkes teorien om, at det ikke er prøvens egenfarve alene, som påvirker bestemmelsen. Det kan konkluderes at borbestemmelser ved azomethin-H metoden på lavt niveau i grundvand påvirkes af tilstedeværende komponenter i grundvand.

I den tyske standard for azomethin-H metoden /3 / henvises til litteraturen /4,5/ vedrørende prøveoprensning ved ekstraktion med 2-ethylhexan-1,3-diol. Denne ekstraktion blev afprøvet for nogle af opløsningerne, som gav interferens. Resultaterne indikerer (tabel 6) at de interfererende effekter kan minimeres med denne prøveoprensning.

KONKLUSIONER

Resultaterne fra præstationsprøvningserne for grundvand /1 og 2/, specielt GRUMO II /1/, indikerer, at der kan være analytiske vanskeligheder ved bestemmelse af bor i grundvandsprøver.

Det er konstateret, at Azomethin-H metoden giver resultater, der afviger signifikant fra resultater opnået ved andre metoder (ICP-AES, ICP-MS og AAS-grafitovn), og at reproducerbarheden for denne metode ikke er tilfredsstillende. Pilotundersøgelser udført af Referencelaboratoriet viser, at nogle af de i dansk grundvand almindeligt forekommende ioner interfererer signifikant på bestemmelsen. Pilotforsøgene indikerer desuden, at disse interferenser muligvis kan elimineres ved ekstraktion af prøverne med 2-ethyl-hexan-1,3-diol.

Bestemmelser ved ICP-AES, ICP-MS og AAS-grafitovnsteknik er kun dokumenteret ved nogle få laboratoriers resultater. Der er generelt opnået en overensstemmelse mellem resultaterne ved disse metoder. Resultaterne fra præstationsprøvningen i 1992 indikerer herudover, at reproducerbarheden for ICP-metoderne er tilfredsstillende (kun ét laboratorium anvendte AAS-grafitovnsteknikken). Kravet til analysedetekteringsgrænsen på 10 µg/l ved bor-bestemmelser i grundvand synes at kunne overholdes ved disse metoder.

VIDERE UNDERSØGELSER

Denne vurdering er alene baseret på resultaterne fra præstationsprøvningen og Referencelaboratoriets pilotundersøgelser. For at vurdere laboratoriernes reelle muligheder for at optimere analysekvaliteten for borbestemmelser, vil denne rapport i første omgang udsendes til de laboratorier, der deltog i GRUMO II med azomethin-H metoden sammen med et spørgeskema /bilag 3/. På baggrund af spørgeskemaets besvarelser vil det blive vurderet om azomethin-H metoden kan optimeres. Er dette ikke tilfældet må materialet om ICP-metoderne og AAS-grafitovn forbedres, formentligt ved samarbejde med relevante institutioner i udlandet. VKI deltager i efteråret 1994 i en interlaboratorie undersøgelse af bor i grundvand arrangeret af The International Measurement Evaluation Programme, IMEP. Undersøgelsen har til formål, at skabe sporbarhed af analyseresultaterne og iøvrigt evaluere analysekvaliteten af visse grundstoffer i grundvand.

REFERENCER

- /1/ Præstationsprøvning GRUMO II, Rapport fra VKI 1993.
- /2/ Interkalibrering - Metal II - 1989. Barium, Bor, Litium, Molybdæn, strontium og vanadium. Rapport fra VKI 1990.
- /3/ DIN 38 405 teil 17 1981, Tysk norm: Bestimmung von Borat-ion.
- /4/ ISO/DIS 9390 Draft international standard Water Quality - Determination of borate-Spectrometric method with azomethin-H.

- /5/ A. Hofer et al. "Spektralphotometrische Bestimmung von wasserlöslichen Bor in Komplexdüngern mit azomethin-H nach vorheriger Isolierung durch extraktion mit 2-äthyl-1,3-hexandiol." Z. Anal. Chem. 1971 253 117-119
- /6/ G. Graffmann et al. "Spurenbestimmung von Bor in Oberflächengewässern und trinkwässern". Chemiker Zeitung 1974 98(10) s.499
- /7/ Standard Methods for the examination of water and wastewater. APHA, Washington, 17 th ed. (1989) 4-7 "4500-B B. Curcumin Method"

BILAG I

MILJØSTYRELSENS REFERENCELABORATORIUM

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV

PRÆSTATIONSPRØVNING
GRUMO II

STATISTISK RAPPORT

AOX, NVOC, VOX, TOTAL CYANID,
BARIUM, BLY, BOR, CHROM, KOBBER,
SELEN, VANADIUM OG ZINK
I GRUNDEVAND

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV

Agern Allé 11 - 2970 Hørsholm

Sag nr. 403160

1993-08-03/ACE

SAGSBEHANDLERE:

Lic.pharm. Kirsten Andersen

Civ.ing. Lis Rasmussen

Lic.pharm. Ulla Lund

5.7 BOR

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.7.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.7.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

PRØVETYPE	BOR ($\mu\text{g/l}$)									
	T	N	m	Sr	SL	SR	CVr	CVL	CVR	REF
Syntetisk prøve	114	8	127	4	9	9	3.4	6.8	7.6	89SI
	409	8	426	9	20	22	2.1	4.7	5.2	89SI
	125	13	120	2.9	11.9	12.2	2.3	9.5	9.8	92SI
Grundvand	.	9	170	7	20	22	4.4	12	13	89SI
	.	9	272	10	30	31	3.8	11	12	89SI
	-	12	26.3	2.2	20.0	20.2	-	-	-	92SI
	-	13	51.3	3.1	29.9	30.0	-	-	-	92SI
	.									

Tabel 5.7.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - bor i grundvand.

Koncentrationsniveauet er 3 - 10 gange lavere i de naturlige prøver sammenlignet med præstationsprøvningen i 1989. Dette har givet anledning til en stigning i standardafvigelsen inden for og mellem laboratorier i forhold til de målte gennemsnit i de naturlige prøver.

Ved en variansanalyse har det vist sig, at variansen i hver af de to dele af et prøvepar kan anses for ens for alle tre prøvepar, og standardafvigelsen mellem laboratorierne er som forventeligt signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium. Teststørrelserne fremgår af bilag 7.

For det syntetiske prøvepar SW er det fundet, at den gennemsnitlige differens efter korrektion for splitværdien afviger signifikant fra nul (99 % niveau), hvilket fremgår af bilag 8. Dette stemmer overens med, at standardafvigelsen hidhørende fra de to prøver i et prøvepar er signifikant større end standardafvigelsen inden for laboratorierne (bilag 7).

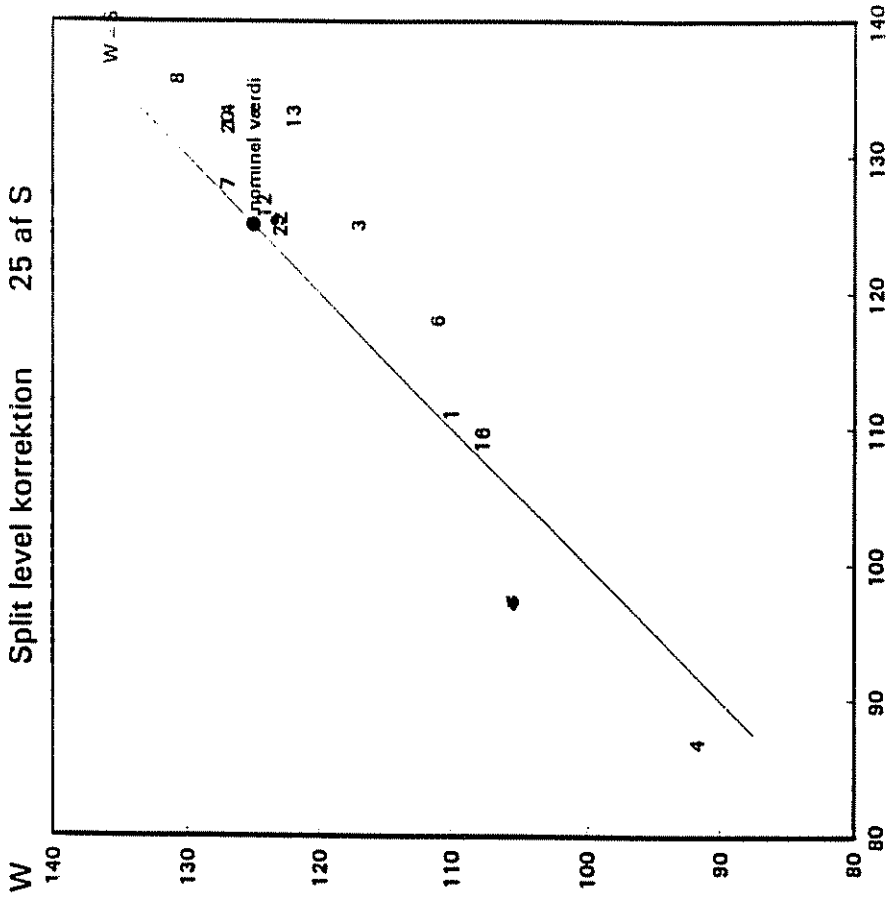
Resultaterne fra for-interkalibreringen og fra præstationsprøvningen indikerer, at resultaterne for de naturlige prøver er metodeafhængige. Laboratorier, der anvender ICP-MS, ICP-AES eller ETAAS får systematisk lavere resultater end de laboratorier, der anvender azomethin-H metoden. Nominelle værdier er derfor ikke fastsat for de naturlige prøver. Laboratoriernes middelværdi afviger ikke signifikant fra den nominelle værdi for det syntetiske prøvepar SW. Teststørrelsen fremgår af bilag 8. Genfindingen for prøveparret SW er 96 %.

Tabel 5.7.2

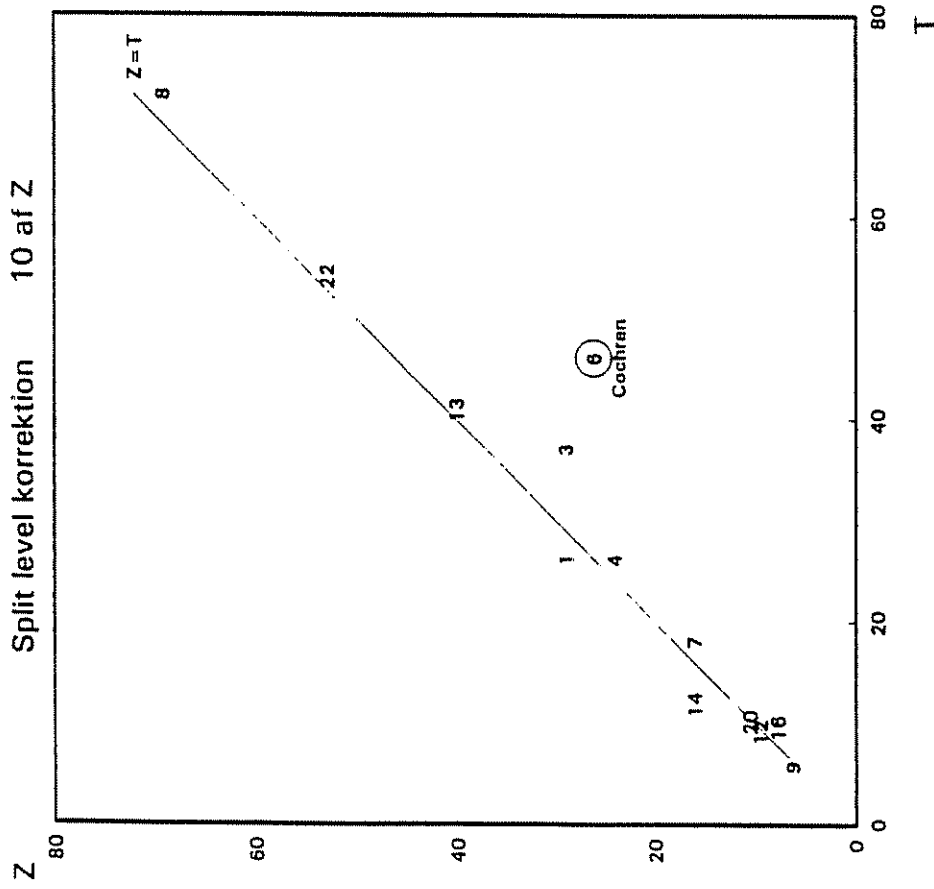
Bor, µg/l
 IS05725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratorium	Prøvepar SH		Prøvepar TZ		Prøvepar UX		Metode
	Nominal værdi µg/l	125	Nominal værdi µg/l	-	Nominal værdi µg/l	-	
1	136	110	26	39	56	70	701
2	-	-	-	-	-	-	-
3	150	117	37	39	67	72	701
4	111.8	91.8	26.1	34.1	45.8	57.0	701
5	-	-	-	-	-	-	-
6	143	111	46.1	36.2	64.6	72.5	701
7	153	127	18	26	39.8	56	701
8	160.7	130.8	72.1	79.2	121.4	135.0	701
9	150.3	123.2	5.78	16.34	22.0	37.1	501
11	-	-	-	-	-	-	-
12	151.4	124.2	9.25	19.58	25.99	40.58	501
13	158	122	41	50	73	84	701
14	158	127	12	26	22	37	501
15	-	-	-	-	-	-	-
16	134.3	107.7	9.68	17.82	24.23	40.04	521
17	0.15	0.12 U	< 0.01	0.01 U	0.02	0.03 U	801
18	96	74 U	< 50	< 50 U	< 50	< 50 U	131
19	-	-	-	-	-	-	-
20	157.5	127.0	10.18	20.56	26.45	43.93	521
21	-	-	-	-	-	-	-
22	150	123	54.1	62.7	86.8	109.1	701

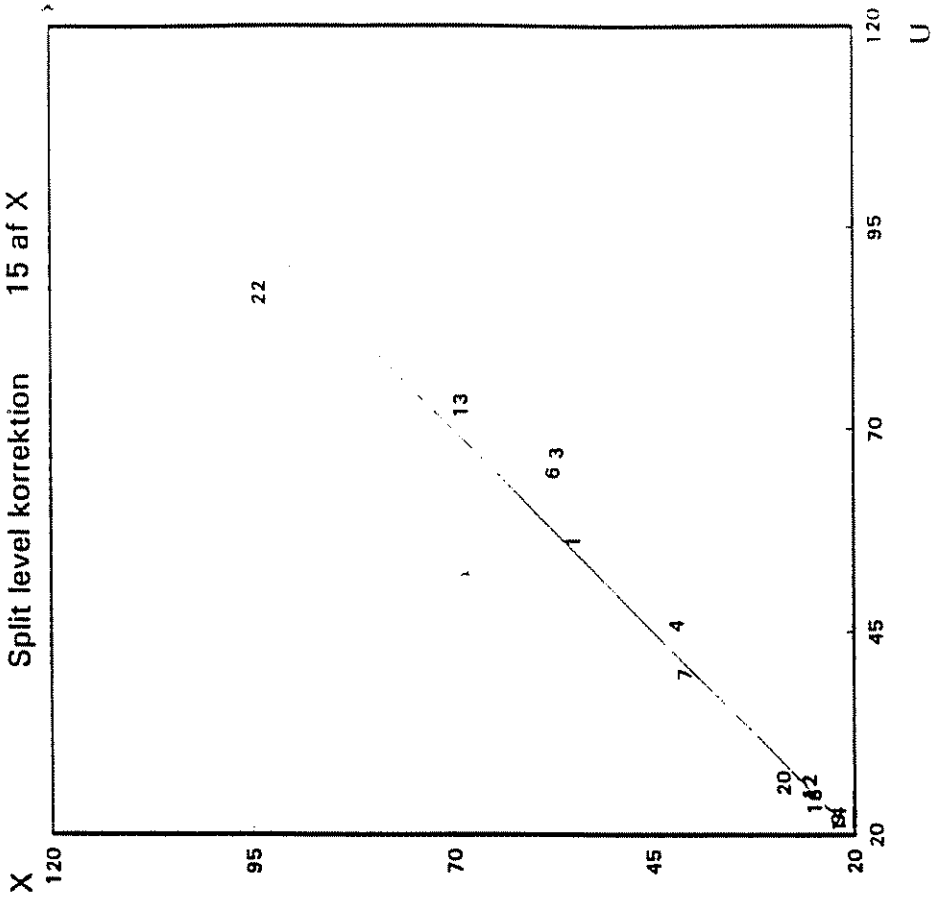
Youden plot, Bor, µg/l prøvepar SW
 Split level korrektion 25 af S



Youden plot, Bor, $\mu\text{g/l}$ prøvepar TZ
 Split level korrektion 10 af Z



Youden plot, Bor, $\mu\text{g/l}$ prøvepar UX
 Split level korrektion 15 af X



Laboratorier udenfor det afbildede område:
 8

METODER TIL BESTEMMELSE AF SPORELEMENTER I GRUNDTVAND

METODE-NUMMER	ANALYSEMETODER
10	AAS - grafitovn - standardaddition
11	AAS - grafitovn - kalibreringskurve
12	AAS - Zeeman grafitovn - standardaddition
13	AAS - Zeeman grafitovn - kalibreringskurve
20	AAS - flamme
30	AAS - hydrid - standardaddition
31	AAS - hydrid - kalibreringskurve
50	ICP - AES
51	ICP - AES m/ ultrasonisk nebulizer
52	ICP - MS
60	Potentiometrisk stripping analyse
70	Spektrofotometrisk metode, reaktion med azomethin-H (DIN 38405-D 17)
80	Colorimetrisk metode
90	Andet:

METODE-NUMMER	FORBEHANDLING AF PRØVERNE
1	Ingen forbehandling
2	Ekstraktion
3	Opkoncentrering ved inddampning
4	Opkoncentrering ved ionbytning
5	Opkoncentrering ved multipel injektion
6	Destruktion med HNO ₃ (DS 259) eller varmebehandling af prøven (30 min., 120°C)
7	Destruktion med kaliumpersulfat
8	Reduktion med HCl ved varmebehandling
9	Autoklavereduktion med HCl
10	Andet:

BILAG II

MILJØSTYRELSENS REFERENCELABORATORIUM

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV

INTERKALIBRERING - METAL II

**BARIUM, BOR, LITIUM, MOLYBDÆN,
STRONTIUM OG VANADIUM
I SYNTETISKE PRØVER OG GRUNDVAND**

1989

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV

Agern Allé 11 - 2970 Hørsholm

Sag nr. 401039

1990-02-28/SAA

SAGSBEHANDLERE:

Lic.pharm. Kirsten J. Andersen

Lic.pharm. Ulla Lund

3.2 BOR

Laboratoriernes resultater findes i bilag 6.2.

I tabel 2 er angivet de statistiske parametre ved denne interkalibrering. Bor er ikke tidligere interkalibreret.

BOR ($\mu\text{g/l}$)										
T	N	\bar{X}	SW	SB	STOT	CV _W	CV _B	CVTOT	PRTYP	REF
114	8	127	4	9	9	3,4	6,8	7,6	1	89SI
409	8	426	9	20	22	2,1	4,7	5,2	1	89SI
	9	170	7	20	22	4,4	12	13	2	89SI
	9	272	10	30	31	3,8	11	12	2	89SI

Tabel 2. Præcision og nøjagtighed - Bor.

I figur 3 og 4 er optegnet resultaterne fra henholdsvis de syntetiske prøver R og S og de naturlige prøver T og U.

Nøjagtighed For prøverne R og S afviger de fundne middelværdier henholdsvis 11,4 og 4% fra de beregnede værdier. For medianværdierne er afvigelserne 8,7 og 4%. Forskellene er signifikante og kan være begrundet i kontaminering af prøverne, såvel under fremstillingen som under analysegangen på laboratorierne.

**Præcision, Grundvands-
overvågning** For de syntetiske prøver er præcisionen tilfredsstillende inden for laboratorierne såvel som mellem laboratorierne (CV_W = henholdsvis 3,4 og 2,1% og CV_B = henholdsvis 7,6 og 5,2%). For de naturlige grundvandsprøver T og U er præcisionen inden for laboratorierne tilfredsstillende ($CV_W < 7\%$) og præcisionen mellem laboratorierne er tilnærmelsesvis tilfredsstillende (CV_B = henholdsvis 12 og 11%). I denne vurdering antages det, at en opnåelig

analysedetektionsgrænse - ca. 25 $\mu\text{g/l}$, således at indholdet i alle prøverne er større end 5 x DL.

Analyse-
metode

Seks laboratorier har anvendt en spektrofotometrisk metode, hvor der dannes farvekompleks med azometthin-H. To laboratorier har anvendt AAS med grafit-ovn og et laboratorium har anvendt ICP. Et laboratorium har anvendt metode angivet i Standard Methods (curcuminmetoden), men disse resultater er ikke medtaget i beregningerne, idet salpetersyre anvendt til konservering interfererer på resultatet, jf. laboratoriernes bemærkninger, bilag 5.2.

PRØVE	METODE-KODE	\bar{X} $\mu\text{g/l}$	CV %	N
R	5A	128	8,0	6
	1A	130	8,1	2
	4A	126	-	1
S	5A	431	4,9	6
	1A	416	4,2	2
	4A	425	-	1
T	5A	179	10	6
	1A	156	14	2
	4A	151	-	1
U	5A	277	7,8	6
	1A	272	23	2
	4A	239	-	1

Tabel 3. Oversigt over resultaterne for de respektive metoder - bor.
(Dixon-outliere ikke medtaget).

Der er ikke et tilstrækkeligt datagrundlag for en egentlig statistisk metodevurdering. Resultaterne i tabel 3 giver ikke anledning til at fremhæve én metode frem for en anden.

BILAG 5. ANALYSEMETODER OG LABORATORIERNES BEMÆRKNINGER
**BILAG 5.1 METODER TIL BESTEMMELSE AF SPORELEMENTER OG
MAKROIONER I GRUNDVAND**

Forbehandling af prøverne	Metodenummer*
Ingen forbehandling	A
Destruktion med HNO ₃ (DS 259)	B
Opkoncentrering ved inddampning	C
Fældning af interfererende stoffer i henhold til Standard Methods, 16th Ed. 317 B.	D

Analysemetoder	Metodenummer*
AAS - grafitovn	1
AAS - flamme	2
AES	3
ICP - AES	4
Spektrofotometrisk metode, reaktion med azomethin-H (DIN 38405 - D 17)	5
Ionchromatografi	6
Andet	7

* : Metoderne er i basistabellerne angivet ved et tal (1-6), der angiver analysemetode, samt et bogstav, der angiver forbehandling af prøverne.

BILAG 6.2

Bor, prøve R ($\mu\text{g/l}$)

Laboratorium	1	2	3	4	X	S	n	Metode
	1							
	2	142	145	133	133	138,3	6,18	4 5A
	3	140	130			135,0	7,07	2 5A
	4	118	119			118,5	0,71	2 5A
	5	117	121	119		119,0	2,00	3 5A
	6	124,9	126,5			125,7	1,13	2 4A
	7	120	115			117,5	3,54	2 5A
C**	8	150	125			137,5	17,68	2 5A
	9	139	135			137,0	2,83	2 1A
	10	123	118	120	127	122,0	3,92	4 1A
C**	11	90	145			117,5	38,89	2 7

Antal laboratorier	:	8
Gennemsnit	:	126,62
Standardafvigelse inden for laboratorierne	:	4,31
Standardafvigelse mellem laboratorierne	:	8,56
Variationskoefficient, % inden for laboratorierne	:	3,40
Variationskoefficient, % mellem laboratorierne	:	6,76
Beregnet værdi	:	114

Alle resultater ligger inden for $\pm 21\%$ fra beregnet værdi.

C** : Angiver Cochran outlier, ikke medtaget i beregningen

D** : Angiver Dixon outlier, ikke medtaget i beregningen

Bor, prøve S ($\mu\text{g/l}$)

Laboratorium	1	2	3	4	X	S	n	Metode
	1						4	5A
	2	462	468	446	446	455,5	11,24	2
D**	3	600	600			600,0	0,00	2
	4	409	411			410,0	1,41	2
	5	416	407	411		411,3	4,51	3
	6	418,0	431,4			424,7	9,48	2
	7	450	450			450,0	0,00	2
	8	420	436			428,0	11,31	2
	9	419	437			428,0	12,73	2
	10	411	409	393	400	403,3	8,34	4
D**	11	190	195			192,5	3,54	2

Antal laboratorier : 8
 Gennemsnit : 426,35
 Standardafvigelse inden
 for laboratorierne : 8,82
 Standardafvigelse mellem
 laboratorierne : 20,13
 Variationskoefficient, %
 inden for laboratorierne : 2,07
 Variationskoefficient, %
 mellem laboratorierne : 4,72
 Beregnet værdi : 409

Laboratorier, hvis resultater afviger mere end 20% fra beregnet værdi:

Lab. 3 og 11

C** : Angiver Cochran outlier, ikke medtaget i beregningen
 D** : Angiver Dixon outlier, ikke medtaget i beregningen

Bor, prøve T ($\mu\text{g/l}$)

Laboratorium	1	2	3	4	X	S	n	Metode
1								
2	180	167	185	172	176,0	8,04	4	5A
3	200	200			200,0	0,00	2	5A
4	158	157			157,5	0,71	2	5A
5	156	159			157,5	2,12	2	5A
6	150,0	152,6			151,3	1,84	2	4A
7	185	188			186,5	2,12	2	5A
8	183	205			194,0	15,56	2	5A
9	161	181			171,0	14,14	2	1A
10	147	141	137	137	140,5	4,73	4	1A
D**	11	60	85		72,5	17,68	2	7

Antal laboratorier : 9
 Gennemsnit : 170,48
 Standardafvigelse inden
 for laboratorierne : 7,42
 Standardafvigelse mellem
 laboratorierne : 20,30
 Variationskoefficient, %
 inden for laboratorierne : 4,35
 Variationskoefficient, %
 mellem laboratorierne : 11,91

Laboratorier, hvis resultater afviger mere end 20% fra medianværdien:

Lab. 11

C** : Angiver Cochran outlier, ikke medtaget i beregningen
 D** : Angiver Dixon outlier, ikke medtaget i beregningen

Bor, prøve U ($\mu\text{g}/\text{l}$)

Laboratorium	1	2	3	4	X	S	n	Metode
1								
2	272	274	260	258	266,0	8,16	4	5A
3	320	310			315,0	7,07	2	5A
4	278	248			263,0	21,21	2	5A
5	252	258	255		255,0	3,00	3	5A
6	233,2	245,1			239,2	8,41	2	4A
7	285	288			286,5	2,12	2	5A
8	289	261			275,0	19,80	2	5A
9	310	323			316,5	9,19	2	1A
10	219	226	238	229	228,0	7,87	4	1A
D*	11*	115			115,0	0,00	2	7

Antal laboratorier : 9
 Gennemsnit : 271,57
 Standardafvigelse inden
 for laboratorierne : 10,20
 Standardafvigelse mellem
 laboratorierne : 29,59
 Variationskoefficient, %
 inden for laboratorierne : 3,75
 Variationskoefficient, %
 mellem laboratorierne : 10,90

Laboratorier, hvis resultater afviger mere end 20% fra medianværdien:

Lab. 11

* : Angiver at laboratoriets resultater ikke er medtaget i beregningen
 C** : Angiver Cochran outlier, ikke medtaget i beregningen
 D** : Angiver Dixon outlier, ikke medtaget i beregningen

BILAG III

Til udvalgte laboratorier, der
deltog i præstationsprøvning
GRUMO II, 1992.

JIM/SAA
404444/908

Hørsholm
1994

**Vedr: Analysekvalitet ved borbestemmelser iht. azomethin-H-metoden - fore-
spørgsel til laboratoriet**

Deres laboratorium bestemte bor ved præstationsprøvning GRUMO II i 1992 ved spektrofotometrisk analyse med azomethin-H (DIN 38405).

Vedlagte redegørelse med foreløbige konklusioner viser, hvorfor analysekvaliteten ved bestemmelserne af bor ikke var tilfredsstillende ved ovennævnte præstationsprøvning. De foreløbige konklusioner er, at der bl.a. har været analytiske problemer ved analyse ved azomethin-H metoden. Nogle pilotundersøgelser gennemført af VKI indikerer, at der er interferensproblemer, som måske kan elimineres ved prøveforbehandling.

For at få en nærmere belysning af denne problematik og dets eventuelle løsning, vil vi bede laboratoriet om at besvare vedlagte spørgeskema. Gennem redegørelsen og laboratoriernes besvarelser håber vi at kunne afklare om azomethin-H metoden kan modificeres til at give en bedre analysekvalitet. Skemaet ønskes returneret til VKI, Hørsholm, **inden 5. september 1994**. Laboratoriernes besvarelser vil blive behandlet anonymt.

Når laboratoriernes svar er bearbejdet og indføjet i redegørelsen, vil der blive taget stilling til, om der skal gennemføres yderligere undersøgelser vedrørende borbestemmelser. Herefter skal Miljøstyrelsen vurdere, hvordan analyser af bor fremover kan indgå i vandmiljøplanens grundvandsmonitoring.

Såfremt laboratoriet er interesseret i yderligere information, er vi naturligvis til rådighed herfor.

Med venlig hilsen
VKI

Ulla Lund

/Jill Merry

SPØRGESKEMA

Borbestemmelser ved Azomethin-H metoden (DIN 38405) ved GRUMO II interkalibrering

1) Hvilken analyseforskrift fulgte laboratoriet?

FORSKRIFT	SÆT KRYDS
DIN 38405	
ISO....	
Andet (anfør reference):	

2) Var laboratoriets metode modificeret i forhold til
ovennævnte referencemetode?

JA

NEJ

Hvis ja, hvordan: _____

3) Blev prøverne forbehandlet?

JA

NEJ

Hvis ja, hvordan? (filtrering, pH-justering, aktivt kulfiltrering, ekstraktion) _____

Beskriv forbehandlingsproceduren kort: _____

4) Hvilket kendskab/hvilke idéer har laboratoriet til årsager til den mindre gode
analysekvalitet? _____

5) Har laboratoriet før eller efter præstationsprøvningen afprøvet metoden med henblik
på optimering af analysekvaliteten? _____

Hvis ja, beskriv afprøvning og resultat kort: _____

Laboratorium :

Adresse :

Konktaktperson :

Skemaet ønskes returneret til VKI, Hørsholm senest 5. september 1994.