

# Analysekvalitet som forutsetning for pålitelige overvåkningsdata

Av Einar Magne Brevik

Forfatteren er forsker ved seksjonen for Analytisk kjemi på NIVA.

## Summary

High quality analysis is necessary for reliability of the results. Most of the methods of analysis used by the Norwegian Institute for Water Research (NIVA) are documented in the "Quality Manual for NIVAs laboratories", which forms the basis for accreditation in accordance to the EN 45001 standard. Participation in national and international intercomparison tests and quality assurance projects constitutes an important part of the quality control. In the present paper examples are given which show the necessity of time-consuming procedures for analysing specific compounds in various matrixes at certain detection levels. These variables define the amount of information, influence on the analytical costs and should be considered for instance in tender documents. NIVA determine water quality parameters, heavy metals, organotin (TBT) and persistent organic compounds (PCB, PAH, DDT) at environmental background levels in samples of water, sediments and biological material.

## Sammendrag

Å sikre kvalitet på analyser er en forutsetning for at brukere av analyseresultater skal ha tillit til at laboratorier gjennomfører målinger på en forsvarlig måte. Akkreditering er et internasjonalt anerkjent verktøy for å oppnå og dokumentere faglig kvalitet og kompetanse. NIVA er akkreditert for bestemmelse av svært små mengder (ned til bakgrunnsnivå) av spormetaller, næringssalter og persistente organiske forbindelser (f.eks. PAH, PCB, DDT) i prøver av vann, sedimenter og biologisk materiale. Eksempler fra organisk analyse viser at tid- og kostnadskrevennde prosesser relatert til løsemiddelkontroll, vask, opprensing av prøver, kvalitets-sikring ved deltakelse i internasjonale ringtester og rutinemessig analyse av internasjonalt sertifisert referansemateriale, er nødvendig for å oppnå reproduerbare analyseresultater over lengre tidsrom. Dette er en forutsetning for å kunne dokumentere miljøbedring som følge av lokale og regionale rensetiltak, og for å kunne dokumentere og få aksept for analyseresultater i internasjonal overvåkingssammenheng.

## **Generelt om akkreditering og kravet til kvalitetssikring**

Å sikre kvaliteten på analyser, er en forutsetning for at brukerne av analyse-resultater skal ha tillit til at laboratoriet gjennomfører målinger på forsvarlig måte og at de gir riktige resultater. Akkreditering av et laboratorium er et internasjonalt anerkjent verktøy for å oppnå og dokumentere faglig kvalitet og kompetanse. Skal en akkreditering av laboratoriet opprettholdes, kreves regelmessige demonstrasjoner av laboratoriets evne til å gjennomføre målinger med den nøyaktighet og presisjon det er akkreditert for. Slik demonstrasjon skjer ved "sammenlignende laboratorieprøvnings", eller ringtester som det til daglig kalles, der mange laboratorier måler på delprøver fra samme prøvemateriale.

NIVAs laboratorier har lange tradisjoner når det gjelder deltakelse i og organisering av ringtester. Instituttet deltar i 15-20 internasjonale ringtester årlig som et ledd i å dokumentere egen analysekvalitet og i tillegg organiserer laboratoriet seks til åtte ringtester årlig, både nasjonalt og internasjonalt.

Å kunne dokumentere at analysekvaliteten er god over lang tid, er spesielt viktig ved analyser knyttet til overvåkingsprogrammer som gjerne løper over lengre tidsperioder. Et typisk eksempel på et ringtestprogram som tar hensyn til dette er QUASIMEME (et europeisk kvalitetssikringsprogram for overvåking av marine områder), hvor det hvert år gjennomføres et omfattende program for å bestemme næringsalter

i sjøvann, samt tungmetaller og organiske mikroforurensninger i sedimenter og biologisk materiale. Laboratorier som har avvikende resultater får tilbud om å delta i et program som skal føre til bedret analysekvalitet.

Resultatene til NIVAs laboratorium har vært stabile og meget gode over flere år, noe som førte til at laboratoriet i 1994 ble forespurt om å fungere som referanselaboratorium for bestemmelse av næringsalter i vann. Bare 6 av nærmere 60 europeiske laboratorier er tatt ut til denne oppgaven.

Seksjon for metallanalyser har deltatt siden starten av QUASIMEME-programmet ved å bestemme metaller i biologisk materiale og sedimenter. Ringtestene avdekket stor spredning i resultatene for bestemmelse av kvikksølv, noe som viste seg å komme av at svært mange laboratorier benyttet metoder med for dårlig følsomhet. Totalt sett var resultatene fra NIVA meget bra sett i forhold til resten av deltakerne.

Når det gjelder bestemmelse av organiske persistente miljøgifter har NIVA de siste ti år deltatt i flere ringtester, først organisert av IAEA og siden av QUASIMEME. Blant annet har laboratoriet bestemt innholdet av polyklorerte bifenyler (PCB) og ulike klorholdige plantevernmidler i standardblandinger og prøver av fisk og fiskeoljer, samt marine sedimenter. Også på dette feltet var laboratoriets resultater svært gode. Fra 1999 er vi med på den første ringtesten for bestemmelse av organiske tinnforbindelser som tetrabutyltinn (TBT), i miljøprøver.

For å sikre kvaliteten til de organiske

analysene, analyseres blant annet internasjonalt sertifisert referansemateriale regelmessig sammen med prøvene. Vi kan dermed dokumentere analysekvaliteten over flere år, noe som er svært viktig for å kunne vurdere effekten av ulike industrielle, kommunale og statlige rensetiltak.

## **Eksempler på kvalitets-sikring hentet fra organisk analyse**

Generelt kreves det svært mye tid og arbeid for å kunne oppnå reproduserbare analyseresultater over lengre tidsrom og samtidig klare å arbeide ned mot de deteksjonsgrenser som kreves for å kunne utføre miljøkartlegging ned på bakgrunnsnivå. Slik analysekvalitet er en forutsetning for å oppnå de deteksjonsgrenser som er nødvendig for å kunne bedømme graden av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann (SFT-veiledning 97:3), samt ofte en forutsetning for å kunne se effekter av forurensningsbegrensede tiltak.

For å gi noe informasjon om hvorfor f.eks PCB-analyser tar lang tid og av mange kanskje oppfattes som dyre analyser, vil det nå bli gitt en skissemessig gjennomgang av ulike tiltak/arbeidsprosedyrer som inngår som deler av en PCB-bestemmelse i organisk materiale og sedimentprøver.

### **Forarbeid**

- Vaskeprosess: Omfattende rutine som avsluttes med glødning av alt glassutstyr ved 550 °C.
- Test av ulike kommersielle organiske løsemidler og regelmessig test

av det valgte/beste løsemidlet som gir minst bakgrunnstøy for hver ny produksjonsdato (store prisforskjeller avhengig av løsemiddelkvalitet)

- Blindprøve for hver prøveserie eller for hver tiende prøve.

### **Generell forenklet opparbeidingsprosedyre**

- Registrering/koding
- Frysetørring (sedimenter)
- Homogenisering
- Prøveuttak. Tilsetning av indre standard
- Ekstraksjon (ultralyddesintegrasjon)
- Sentrifugering
- Oppkonsentrering og ulike skift av løsemiddel
- HPLC-GPC-opprensing (fjerner S fra prøvene)
- Syrebehandling
- Inndampning for kvantitativ instrumentell analyse

Alle opparbeidingsstrinn må utføres på en riktig måte. Vi har lang erfaring med bruk av ultralyddesintegrasjon til ekstraksjon av PCB fra miljøprøver (Brevik, 1978).

Jeg vil nå fokusere på bruk av gelpermeasjonskromatografi (HPLC-GPC) til fjerning av svovelholdige syrepersistente organiske forbindelser. Denne prosessen innbefatter flere løsemiddelsskift (inndampning av ett løsemiddel og resten løses i et annet løsemiddel) og hele prosessen tar ca. 2 timer pr. prøve. Denne opprensingen fordyrer derfor analysen, men spesielt for anarobe sedimenter kan en slik opp

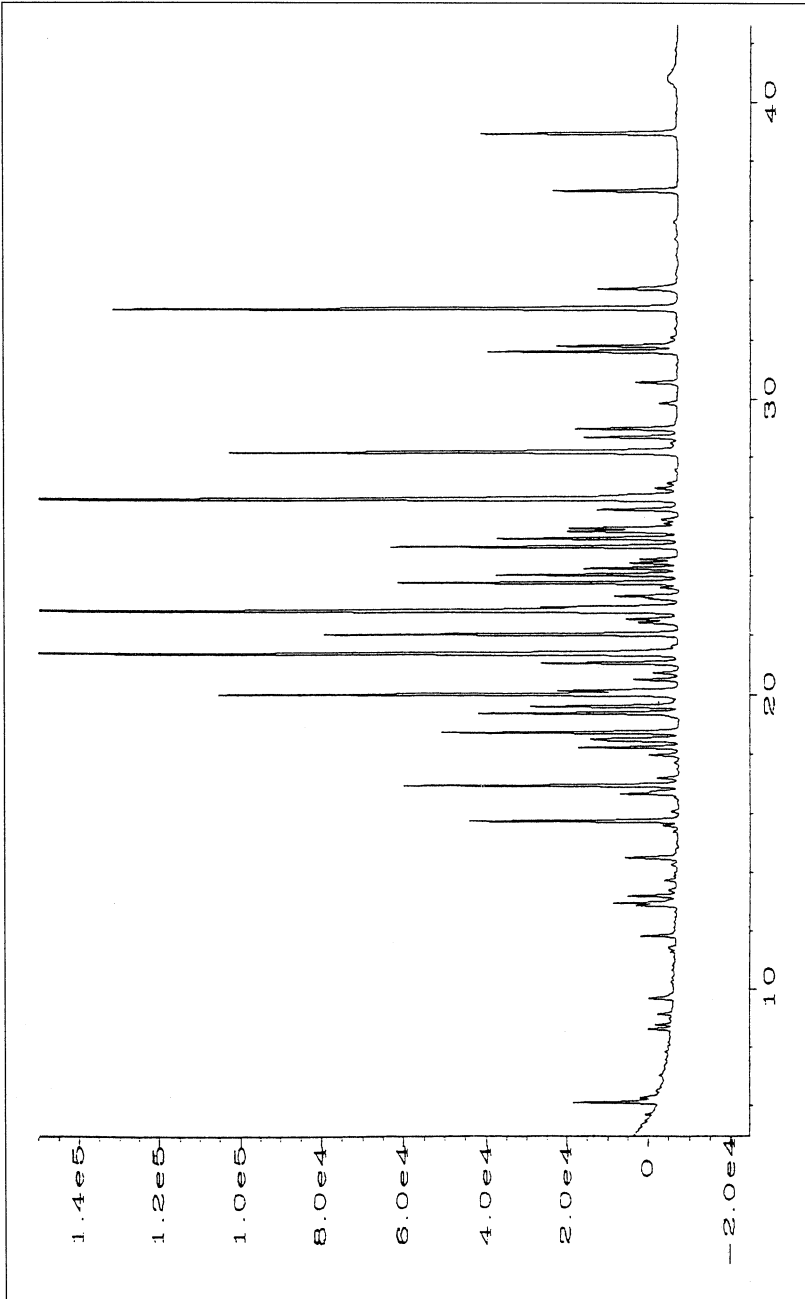


Fig.1 Gasskromatogram av svovelsyre/GPC-opprenset PCB-ekstrakt av en sedimentprøve.

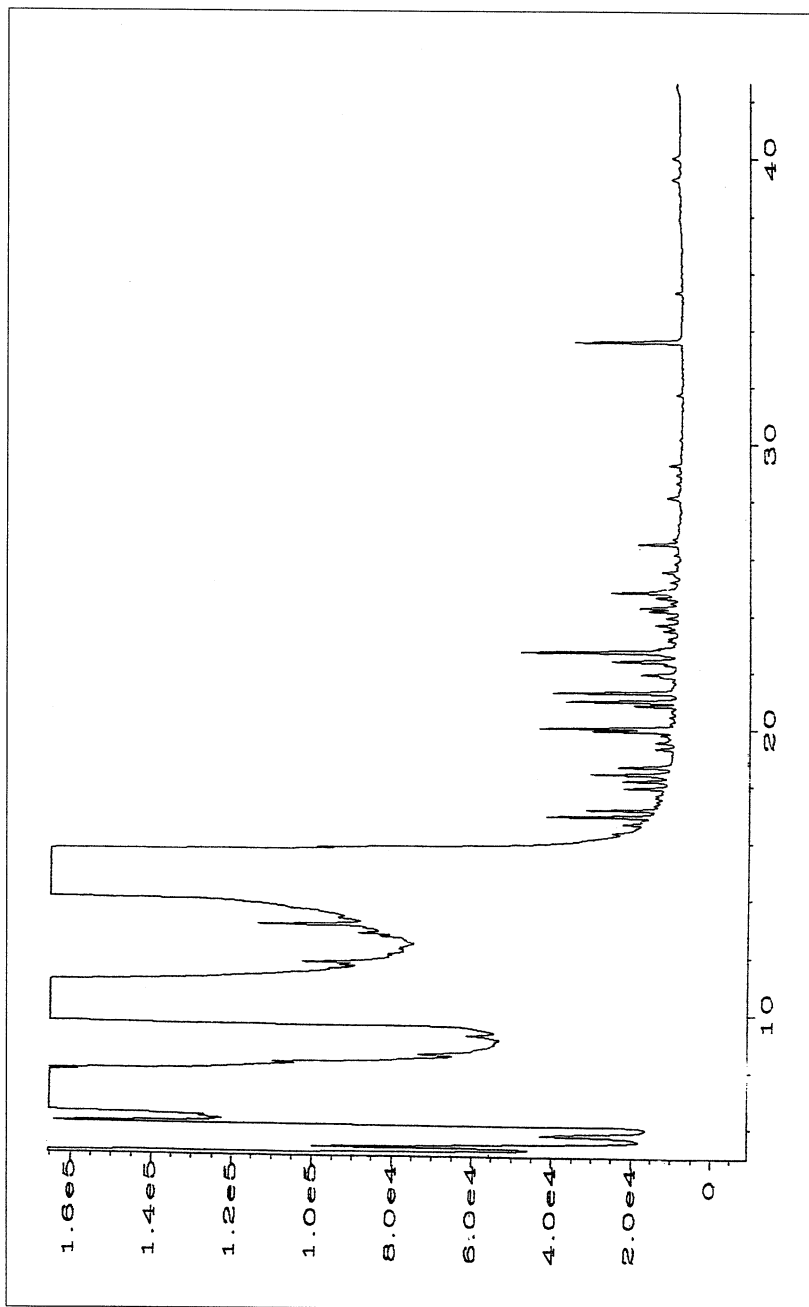


Fig.2 Gasskromatogram av et dårlig svovelsyreopprensset sedimentekstrakt (samme sediment som i Fig.1)

rensing være av fundamental betydning for analyseresultatet, siden S-forbindelser interfererer tildels betydelig ved en gasskromatografisk (GC) bestemmelse av PCB (Fig. 1 og Fig. 2) (Pedersen-Bjergaard et al. 19956)

Generelt bestemmer vi 10 enkeltkomponenter av PCB (PCB kongenere) som rapporteres som sum-PCB, eventuelt sju som rapporteres som sum-7PCB. Et PCB kromatogram har en karakteristisk klokkeform og dersom opprensingen er bra skal enkelttopper gå helt ned til grunnlinjen (Fig. 1).

Svovelholdige organiske forbindelser representert ved de tre dominerende toppene tidlig i kromatogrammet (Fig. 2), interfererer betydelig ved GC-bestemmelsen av PCB-nivået i en prøve.

Det er ikke bare sedimentekstrakter som ofte inneholder interfererende forbindelser. I Fig. 3 og Fig. 4 vises kromatogram av samme blåskjell-ekstrakt før og etter opprensing ved bruk av GPC.

Fig. 1 til Fig. 4 viser at GC-kromatogram av ulike organiske prøveekstrakter kan oppfattes som et fingeravtrykk av prøven. Kromatogram forteller om prøvene er tilfredsstillende rensset og om de aktuelle/garanterte deteksjonsgrenser kan oppnås. Kromatogram kan sees på som en garanti overfor oppdragsgiveren om at analysene tilfredsstillende anbudskravet og bør derfor vedlegges rapporten. Videre garanterer GC-kromatogrammene at det som illustrert i Fig 1 og Fig 2, er nivåer av PCB som er blitt bestemt i prøvene og ikke mengden av svovelholdige organiske forbindelser, med

de konsekvenser en slik feiltolking kan medføre.

## **Kvalitetssikring av den instrumentelle analyseprosessen**

Når vi kalibrerer gasskromatografer benytter vi en 8-punkts kalibreringskurve for hver komponent som skal bestemmes. Dette skyldes at ved gasskromatografisk bestemmelse av persistente klororganiske forbindelser som PCB-kongenere og DDT-metabolitter, vil hver komponent ha forskjellig følsomhet. Dette betyr at selv om konsentrasjonene til flere komponenter er den samme så har hver enkelt komponent forskjellig høyde/areal i GC-kromatogrammet. Videre analyserer vi standarder for hver tiende prøve.

Hver måned opparbeider/analyserer vi sedimenter og biologiske prøver av internasjonalt standardisert referansemateriale (SRM 350: "Chlorobiphenyls in mackerel oil" og SRM1941A: "Organics in Marine Sediment"). Disse data registreres i kontrolldiagrammer (Fig. 5) slik at vi f.eks kan dokumentere analysekvalitet ved data for standardavvik for hver internasjonalt standardisert enkeltkongener av sum-7PCB gjennom en årrekke. (Hovind, 1992)

## **Kvalitetssikring gir resultater**

I internasjonal sammenheng må våre statlige myndigheter kunne stole på og ha faglig dokumenterbare nasjonale og internasjonale overvåkningsdata. NIVA

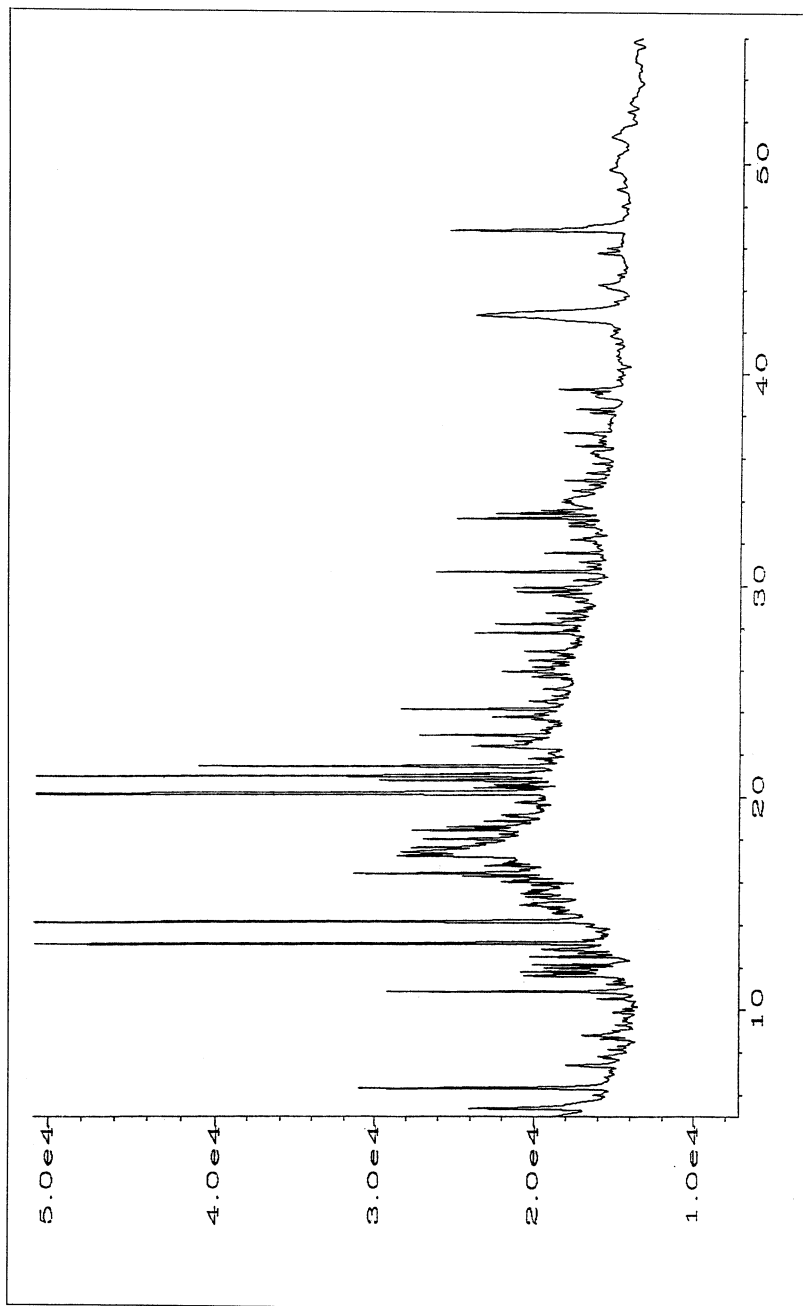


Fig. 3 Gasskromatogram av blåskjellekstrakt opprenset med kons. svovelsyre

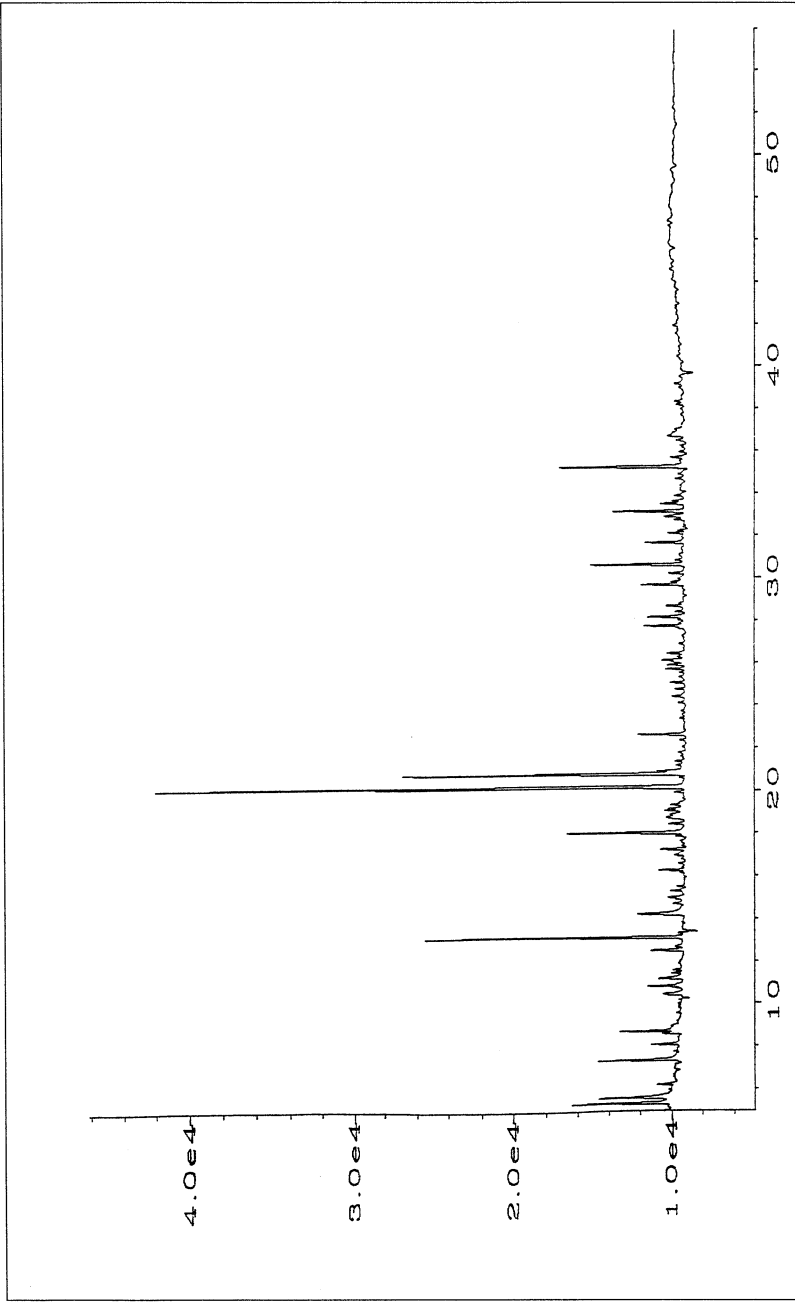


Fig. 4 Gasskromatogram av blåskjellekstrakt opprenset med kons. svovelsyre og GPC.



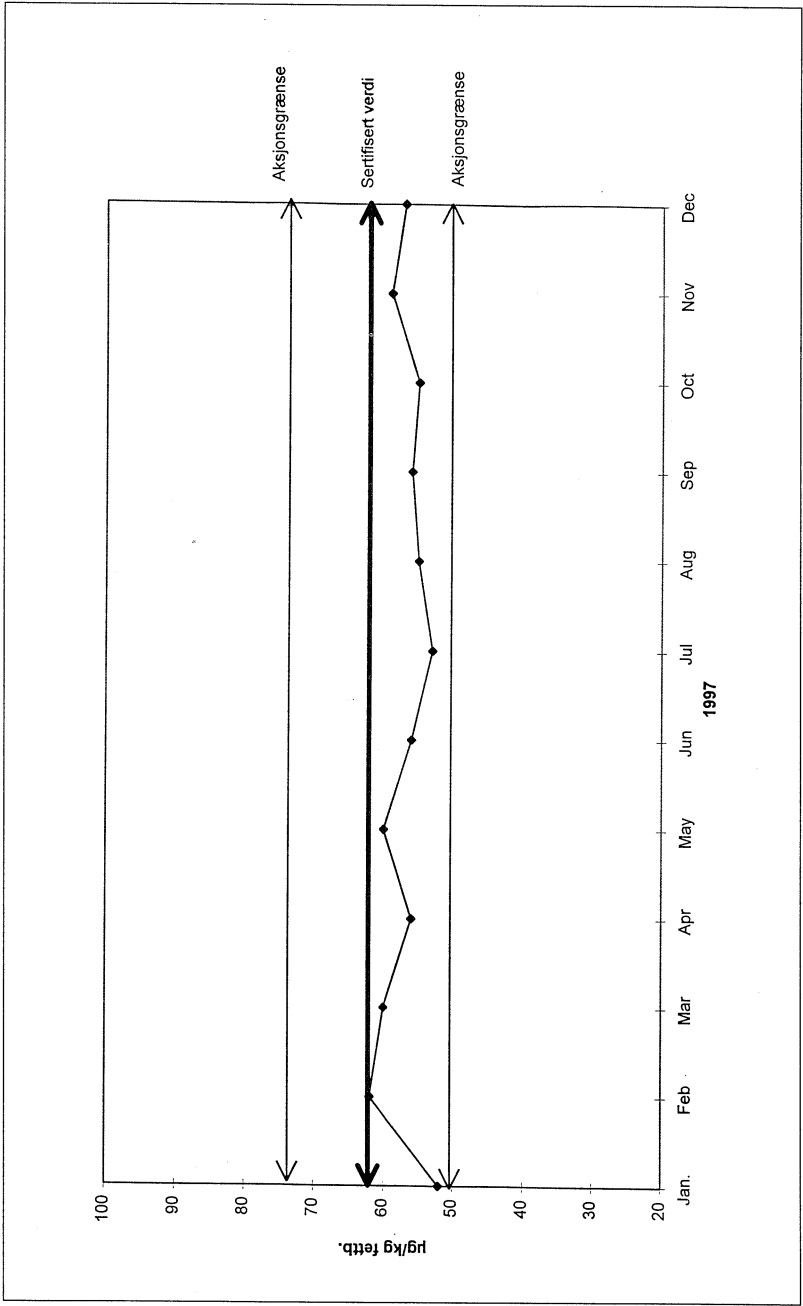


Fig. 5 Kontrolldiagram for PCB-kongener nr. 52, som inngår i sum-7PCB og i SRM 350.

utfører den norske delen av det marine overvåkingsprogram i regi av OSPAR/JAMP og våre data som inkluderer resultater for kvalitetssikringsrutiner/analyser, blir årlig vurdert av denne internasjonale ekspertgruppen. For organiske miljøgifter var Norge det land som i 1998 fikk godkjent flest data når det gjelder tidstrender av miljøgifter i blåskjell og fisk. (Green, N., NIVAs JAMP-koordinator, priv.med. 1999)

## Konklusjoner

Ved anbud og forespørsel om analyse-tjenester/priser bør oppdragsgivere kontrollere hva det innebærer at et analyselaboratorium er akkreditert. Hvilke parametre, deteksjonsgrenser (for reelle prøver) og prøvetyper (matrikser) omfatter akkrediteringen?

Videre bør graden av analysekvalitet dokumenteres både ved at data for internasjonalt referansemateriale og kromatogram fra den aktuelle prosjektperioden, vedlegges rapporten.

Oppdragsgivere og analytikere har et felles ansvar for at målinger beskriver problemstillinger på en forsvarlig og kostnadseffektiv måte.

## Referanser

Brevik, E. M., 1978: Gas Chromatographic Method for the Determination of Organochlorine Pesticides in Human Milk. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 20, 715-720

Hovind, H. 2. Opplag 1992: Intern kvalitetskontroll. Håndbok for vann-analyselaboratorier. NIVA-prosjekt O-8101501, ISBN 82-577-1116-0

Pedersen-Bjergaard, S., S.I. Semb, E.M. Brevik and T. Greibrokk, 1996: Capillary gas chromatography combined with atomic emission detection for the analysis of polychlorinated biphenyls. J. of Chromatography. A. 723, 337-347