

# IODIDBESTEMMELSER I GRUNDTVAND

## En udredning om analysekvaliteten

### INTRODUKTION

Denne redegørelse omfatter resultaterne for iodidbestemmelser i to præstationsprøvningsprøver, GRUMO I fra 1992 og præstationsprøvning for grundvand 1989 samt en vurdering af litteraturen gennemført af Referencelaboratoriet (VKI). Baggrund for undersøgelsen er, at der ved GRUMO I præstationsprøvningen synes at være systematiske forskelle mellem analysemetoder specielt ved de naturlige prøver. Disse forskelle er ikke tilsvarende markante ved analyse af de syntetiske prøver.

### RESULTATER FRA PRÆSTATIONSPRØVNINGER

#### Præstationsprøvningen GRUMO I

Ved præstationsprøvningen GRUMO I i 1992 deltog ved iodidbestemmelsen ialt 10 laboratorier. Uddrag af rapporten er vedlagt i bilag 1. Iodid blev fortrinsvis bestemt spektrofotometrisk ved reduktion af Ce(IV) til Ce(II) /12/. To laboratorier (laboratorier udvalgt til fastsættelse af den nominelle metode), anvendte en FIA modifikation af denne metode /6/, og et laboratorium anvendte en metode med iodidselektiv elektrode /9/. Resultaterne opdelt efter de anvendte metoder er angivet i omstående tabel 1.

I tabel 2 er angivet laboratoriernes genfindning af de nominelle splitværdier, hvor der igen opdeles efter de anvendte metoder.

Tabel 1 Præstationsprøvning 1992-GRUMO I  
Iodid - resultater for de respektive metoder

Prøvepar	Analysemetode	Gennemsnit $\bar{X}$	Variations- koefficient $CV_R$	Antal laboratorier
		$\mu\text{g/l I}$	%	
Syntetisk grundvand IK  (nominel værdi: 7,5 $\mu\text{g/l I}$ )	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	7,5	7	6
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	7,3	4	2
	Iodidselektiv elektrode	6,6	-	1
Naturligt grundvand GL	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	10,1	10	6
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	5,3	11	2
	Iodidselektiv elektrode	8,7	-	1
Naturligt grundvand HJ	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	4,4	7	6
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	8,4	18	2
	Iodidselektiv elektrode	21,9	-	1

$\bar{X}$  : Gennemsnit

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

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

Prøvepar	Analysemetode	Gennemsnit $\bar{X}$ for split genfindning	Forskel fra nominel split	Antal laboratorier
		$\mu\text{g/l I}$	$\mu\text{g/l I}$	
Syntetisk grundvand SW (nominel splitværdi: 7,5 $\mu\text{g/l I}$ )	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	7,5	0,0	6
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	6,8	-0,7	2
	Iodidselektiv elektrode	8,9	1,2	1
Naturligt grundvand GL Nominel splitværdi: 13,3 $\mu\text{g/l I}$ )	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	13,7	0,4	6
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	12,9	-0,4	2
	Iodidselektiv elektrode	11,8	-1,5	1
Naturligt grundvand HJ (nominel splitværdi 0,0 $\mu\text{g/l I}$ )	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	0,1	0,1	6
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	0,0	0,0	1
	Iodidselektiv elektrode	1,4	1,4	1

### Præstationsprøvningen for grundvand 1989

I præstationsprøvningen i 1989 deltog ialt 6 laboratorier. Der var fire prøver. Den statistiske princip var ISO 5725 uniform level, hvor deltagerne analyserer hver prøve 2-4 gange. Iodid blev bestemt spektrofotometrisk ved reduktion af Ce(IV) til Ce(II) /12/, ved en FIA modifikation efter samme princip /9/, ved ionchromatografi /13/, samt en gaschromatografisk metode. Resultaterne er vist i tabel 3. Et uddrag af rapporten er vedlagt i bilag 2.

Tabel 3 Præstationsprøvning 1989 - METAL II  
Iodid - resultater for de respektive metoder

Prøve	Analysemetode	$\bar{x}$	Antal laboratorier
		$\mu\text{g/l I}$	
Syntetisk grundvand (nominel værdi 100 $\mu\text{g/l I}$ ) A	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	105	1
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	94	1
	Ionchromatografi	58 140	2
	Gaschromatografi	101	1
Syntetisk grundvand (nominel værdi 5 $\mu\text{g/l I}$ ) B	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	11,0 8,8	2
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	8,5	1
	Ionchromatografi	< 50 < 100	2
	Gaschromatografi	9,1	1
Naturligt grundvand D	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	26 24	2
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	23	1
	Ionchromatografi	-	
	Gaschromatografi	15	1
Naturligt grundvand E	Ce(IV) til Ce(II) (spektrofotometri)	81	1
	Ce(IV) til Ce(II) (FIA-metode)	57	1
	Ionchromatografi	93	1
	Gaschromatografi	81	1

## VURDERING AF ANALYSEKVALITETEN FOR DE ANVENDTE METODER

### Forudsætning

Ved denne vurdering er der generelt kun tale om tendenser i resultaterne, idet der kun er ét eller ganske få laboratorier, der har anvendt de enkelte metoder ved præstationsprøvningerne. Resultaterne kan derfor både indeholde systematiske forskelle, som er grundet i metodeforskelle samt systematiske fejl i det enkelte laboratoriets analyseteknik (eksempelvis bias ved kalibrering).

**Ionchromatografi (IC)**

Metoden blev anvendt af to laboratorier ved præstationsprøvningen i 1989. Bestemmelserne viste for høje analysedetektionsgrænser. Det er i overensstemmelse med Referencelaboratoriets erfaring og litteraturen /13/, at der pt. er en analysedetektionsgrænse på omkring 50 ppb ved ionchromatografi. Kravet til analysedetektionsgrænse er 2 ppb. Metoden er derfor ikke umiddelbart egnet ved grundvandsmonitoring.

**Gaschromatografi (GC)**

Metoden blev anvendt af ét laboratorium ved præstationsprøvningen i 1989. Analysemetoden gav acceptable resultater for de syntetiske prøver. Bestemmelsen ved GC for den naturlige prøve E er sammenlignelig med bestemmelser ved Ce-reduktionsmetoderne, men der fås lavere resultat ved GC end ved Ce-reduktionsmetoden ved den naturlige prøve D. Metoden bør vurderes nærmere inden den anvendes ved grundvandsmonitoring.

**Ce-reduktionsmetoden - spektrofotometrisk metode.**

Metoden blev anvendt ved begge præstationsprøvninger. Præstationsprøvningsresultaterne indikerer en acceptabel analysekvalitet for bestemmelser af syntetiske prøver både ved præstationsprøvningen i 1989 og 1992, samt for genfindning af tilsat iodid til de naturlige prøver i 1992 præstationsprøvningen. Ved de naturlige prøver fandtes i 1989 for prøve D et resultat, der var sammenligneligt med bestemmelser efter samme princip ved FIA metoden, mens resultatet afveg fra bestemmelser ved GC. For den anden naturlige prøve E med højere iodidkoncentration, og som var anaerob, var niveauet sammenlignelig med bestemmelser ved GC og IC, men afvigende fra bestemmelse med FIA-metoden. Datamaterialet er dog yderst spinkelt.

I 1992 var der ved begge naturlige prøvepar forskel mellem laboratoriernes bestemmelser ved denne Ce-reduktionsmetode og FIA-modifikationen på metoden. Ved det ene prøvepar (GL) fandtes højere resultat og ved det andet (HJ) lavere resultat. Datamaterialet er igen yderst spinkelt.

**Ce-reduktionsmetode - FIA modifikation**

Metoden blev anvendt ved begge præstationsprøvninger af henholdsvis ét og to laboratorier. Præstationsprøvningsresultaterne indikerer en acceptabel analysekvalitet for bestemmelser af syntetiske prøver både ved præstationsprøvningen i 1989 og 1992, samt for genfindning af tilsat iodid til de naturlige prøver i 1992 interkalibreringen. Ved de naturlige prøver fandtes i 1989 for prøve D et resultat, der var sammenlignelig med bestemmelser efter samme princip ved almindelig spektrofotometri. Dette var ikke tilfældet med den anden naturlige prøve E med højere iodidkoncentration. I 1992 var der ved begge naturlige prøvepar tilsyneladende forskel på bestemmelser ved denne Ce-reduktionsmetode og den almindelig spektrofotometriske metode efter samme princip. Ved det ene prøvepar GL fandtes lavere resultat og ved det andet HJ højere resultat. Datamaterialet er for spinkelt til dokumenterede konklusioner. Materialet indicerer dog, at der er behov for at vurdere metoden nærmere inden den anvendes ved en grundvandsmonitoring.

Metoden blev anvendt ved præstationsprøvningen i 1992. Der ses en relativ stor usikkerhed ved bestemmelsen af de syntetiske prøver, m.h.t. genfinding af de nominelle værdier samt genfinding af iod tilsat de naturlige prøver. Dette resultat er i overensstemmelse med litteraturen /9/, hvor det angives at metoden er anvendelig ned til 10 ppb. Det konkluderes at det præsterede resultat ikke umiddelbart opfylder kravet til analysekvalitet ved grundvandsmonitoringen, og at der måske kan være systematiske fejl ved anvendelse af metoden i naturligt grundvand.

### Litteraturvurdering

#### Introduktion

Ved gennemgang af litteraturen er der primært fokuseret på følgende tre spørgsmål:

Hvilke kemiske former af iod findes i grundvand?.

Hvilke iodformer er relevant i humanbiologisk sammenhæng?

Hvad påvirker analysekvaliteten, specielt ved Ce-reduktionsmetoden?

#### Hvilke kemiske former af iod findes i grundvand?

Uorganisk iod findes primært i oxidationstrinene -1, 0 og +5, iodid, frit iod og iodat. Ifølge litteraturen findes det meste iod i grundvand som iodid, begrundet i redoxforholdene i grundvand /10/.

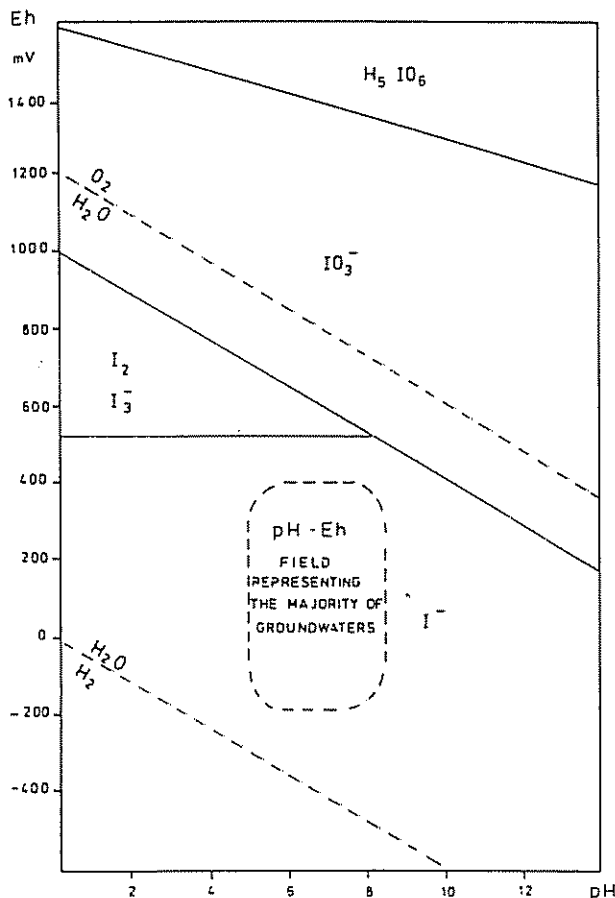


Fig. 1. Stability fields of forms of iodine as a function of Eh and pH at 25°C and 1-atm. pressure. Total I = 10<sup>-7</sup> M.

*Redoxforhold for iod /10/.*

Ved sammenligning med denne figur og de observerede forhold i dansk grundvand /2/, hvor der både findes oxiderende og reducerende vandreservoirer, vurderes det, at iod sandsynligvis findes som iodid ( $I^-$ ) og frit iod ( $I_3^-$ ) i dansk grundvand, men at det er sandsynligt, at iod også forekommer som iodat i en del grundvandsreservoirer.

I en japansk undersøgelse af en grundvandsprøve /14/ fandtes 10% af iodat i forhold til iodid i prøven. Dette bekræfter formodningen om, at der kan være en vis mængde iodat tilstede i grundvand.

Herudover angives at en organisk iod findes bundet i humusstoffer i, som også forekommer i grundvand /5/.

Ud fra diffusionsundersøgelser i et grundvand/sandsystem /7/ blev det konkluderet, at iod har en vis affinitet til partikulært materiale. Det konkluderes derfor at en fraktion af iod i grundvand er partikulært bundet.

Endeligt kan nævnes at det i WHO guidelines for drikkevand /16/ anføres, at iodid i stort omfang oxideres til iod ved vandbehandling.

#### Hvilke iodformer er relevant i humanbiologisk sammenhæng?

I humanbiologisk sammenhæng er i WHO guidelines for drikkevand tidligere angivet en vejledende værdi for anbefalet daglig total-iodindtagelse. Dette er nu ændret /16/, og den vejledende værdi er udgået, idet den nyeste viden indikerer, at der er forskel på optagelse af frit iod og iodid.

#### Hvad påvirker analysekvaliteten, specielt ved Ce-reduktionsmetoden?

##### Oxiderende stoffer

Det anføres i litteraturen, at oxiderende og reducerende stoffer kan interferere på analysen ved Ce-reduktionsmetoden. Flere steder er fjernelse af reducerende stoffer ved tilsætning af  $KMnO_4$ , en del af analysemetoden /1, 11/. Dette er ikke en del af metoden, der anvendes af deltagerne i præstationsprøvningsne, hverken ved den spektrofotometriske metode /12/ eller FIA modifikationen /6/. Her kan nævnes, at prøve E ved interkalibreringen i 1989 var en anaerob grundvandsprøve, dvs. med reducerende egenskaber.

##### Jerninterferens

Jernkoncentrationer over 1 mg/l interferer på metoden iflg. litteraturen /1/. Interferensen kan fjernes ved bestemmelse af prøven med og uden arsen-reagenset /3, 8/. Denne metode til fjernelse af interferens er ikke angivet i metoderne for bestemmelse af iod ved den spektrofotometriske metode /12/ eller FIA modifikationen /6/, der er anvendt ved præstationsprøvningsne. Interferensen kan forventes at påvirke bestemmelser ved de to modifikationer af analysemetoden på forskellig vis, idet reaktionerne forløber med forskellig kinetik og forskellig princip ved slutbestemmelsen.

##### Medbestemmelse af andre former af iod

Ved Ce-metoden medbestemmes både iod og iodid. Der er modsigende holdninger i litteraturen til om iodat reduceres og medbestemmes som iod/iodid ved bestemmelsen. Nogle forfattere /3, 11/ anfører, at iodat reduceres til iodid ved standardbetingelserne for Ce-metoden, bl.a. fordi der tilsættes chloridioner, medens andre anfører at iodat ikke medbestemmes ved disse betingelser /6, 10/. Referencelaboratoriets erfaringer indikerer at iodat kan reduceres af  $As(III)$ , men at dette er afhængigt af de aktuelt anvendte forsøgsbetingelser, bl.a. fremmes reduktionen under basiske betingelser. En bestemmelse af iodatstandard giver eksempelvis ingen målelig reduktion af  $Ce(IV)$  ved Referencelaboratoriets referencemetode.

### Andre forhold, der kan påvirke analysekvaliteten

I en vurdering af Ce-reduktionsmetoden blev en række reaktionsforhold undersøgt /9/. Det blev bl.a. vurderet, at det var vigtigt at sikre en konstant reaktionstid og -temperatur. Herudover kunne prøvers egenfarve og turbiditet interferere på analysen.

## KONKLUSIONER

Resultaterne fra de to interkalibreringer og erfaringer fra litteraturen indikerer at bestemmelse af iod ved ionchromatografi og iod-selektiv elektrode ikke er anvendeligt til monitoring af iodid i dansk grundvand med et detektionsgrænse krav på 2 µg/l I. Bestemmelse af iodid ved gaschromatografi er ikke anvendt i 1992-præstationsprøvningen, hvorfor metodens egnethed ikke er vurderet her. Resultaterne af præstationsprøvningen indikerer, at der kan være interferenser ved Ce-reduktionsmetoderne ved analyse af iodid i naturligt grundvand. Litteraturundersøgelser antyder at der dels kan være interferenser forårsaget af medbestemmelse af andre iodforbindelser end I<sup>-</sup>, og dels kan være interferenser forårsaget af jernindhold i prøverne, af bikarbonat i prøverne, af oxiderende og reducerende stoffer, samt af reaktionskinetiske påvirkninger, som temperatur, reaktionstid og arsen(II)reagenskoncentrationen.

## VIDERE UNDERSØGELSER

Inden videre undersøgelser bør det vurderes, om der fortsat skal analyseres iod som iodid ved grundvandsovervågningen, eller om det kan være hensigtsmæssigt med en total iod bestemmelse, svarende til alt opløseligt iod. Bestemmelse af total iod indhold er sandsynligvis mest anvendeligt rent analytisk, idet man potentielt kan bestemme total iod ved ICP-MS eller ved spektrofotometri efter oplukning efterfulgt af reduktion til iodid. Herudover kan dette være relevant ved vurdering af iod i drikkevand til humanbiologisk anvendelse, idet organisk iod kan ændres til uorganisk iod, og iodid kan ændre oxidationstrin under vandbehandling.

Det vurderes herudover, at Ce-reduktionsmetoderne bør vurderes inden de accepteres som metode til bestemmelse af iod i naturlige grundvandsprøver. Bl.a. bør det undersøges hvilke iodidformer, der medbestemmes, hvordan temperatur, As-koncentrationer og reaktionstid påvirker bestemmelsen. Herudover bør det undersøges, om det kan være nødvendigt med KMnO<sub>4</sub>-behandling og om jern og bikarbonat interfererer.

I forbindelse med EU-projektet vedrørende referencematerialer for en række sporstoffer i grundvand, er det planlagt, at der i foråret 1995 afvikles en interlaboratorie undersøgelse på europæisk niveau med bl.a. iodid. Undersøgelsen vil kunne bidrage med en nærmere belysning af de analytiske problemer ved iodidbestemmelse i grundvand.

## REFERENCER

- /1/ ASTM D 1246-77 "Standard test method for iodide and bromide in water" Philadelphia; USA
- /2/ Danmarks Geologiske Undersøgelser, Miljøministeriet : "Grundvandsovervågning 1993"

- /3/ M. Dubravcic "Determination of iodine in natural waters (sodium chloride in the catalytic reduction of ceric ions)" 80 (1955) 295-300.
- /4/ R. Fuge et al. "An automated method for the determination of iodine in geochemical samples" Chemical Geology 23 (1978) 255-265.
- /5/ G. Grøn. "Organich Halogens in Danish Ground Waters" Ph.D. afhandling, Institut for Teknisk Geologi, DTU 1989.
- /6/ V. Gundersen "Automatisering af kvantitative iodanalyser af biologisk materiale ved anvendelse af flow injection analysis" Rapport fra Danmarks Ingeniør akademi, Kemiafdelingen 1985.
- /7/ J. Higgo et al. "Iodine speciation and diffusion in a sand-groundwater system" Rapport fra BGS for EU, Brussel 1991.
- /8/ S. D. Jones et al. "Determination of Total Iodine and Iodate-iodine in Natural Freshwater" Analyst, December 107 1982 1427-1424
- /9/ G. Laursen "IOD" Rapport fra Århus amtskommune (1988)
- /10/ J. W. Lloyd et al. "The value of iodide as a parameter in the chemical characterisation of groundwaters" J. of Hydrology 57 (1982) 247-265B.
- /11/ J. R. Rossum et al. "Suggested method for iodide determination" J. AWWA 52 (1960) 919-922
- /12/ Standard Methods for the examination of water and wastewater. APHA, Washington, 17 th ed. (1989) 4-109 "4500-I<sup>-</sup> C. Catalytic Reduction Method"
- /13/ K. J. Stetzenberg et al. " A new method for simultaneous measurement of Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, and I<sup>-</sup> at sub-ppm levels in groundwater.
- /14/ T. Tomiyasu et al. "Differential determination of iodate and iodide by a kinetic-catalytic method" Analytical Sciences 10 1994 293-297.
- /15/ V.W. Truesdale et al. "The automatic determination of iodide or iodate in solution by catalytic spectrophotometry with particular reference to river water" Analyst 100 (1975) 111-123
- /16/ WHO guidelines for drinking-water quality 2 Draft edition 1993

## BILAG I

MILJØSTYRELSENS REFERENCELABORATORIUM

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV

PRÆSTATIONSPRØVNING

GRUMO I

STATISTISK RAPPORT

ALUMINIUM, ARSEN, CADMIUM, LITIUM,  
MOLYBDÆN, NIKKEL, STRONTIUM, BROMID,  
IODID, ANIONISKE OVERFLADEAKTIVE STOFFER  
I GRUNDEVAND

VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV

*Agern Allé 11 - 2970 Hørsholm*

*Sag nr. 402944*

*1993-08-02/SAA*

SAGSBEHANDLERE:

*Lic.pharm. Kirsten J. Andersen*

*Civ.ing. Lis Rasmussen*

*Lic.pharm. Ulla Lund*

## 5.9 IODID

Laboratoriernes analyseresultater fremgår af tabel 5.9.2 og findes afbildet i efterfølgende Youden plots.

De statistiske parametre er vist i tabel 5.9.1 sammen med resultaterne fra præstationsprøvning i 1989.

PRØVETYPE	IODID ( $\mu\text{g/L}$ )									
	T	N	m	Sr	SL	SR	CVr	CVL	CVR	REF
Syntetisk prøve	100	3	100	3	7	7	3	7	8	89SI
	8	3	9.4	0.3	1.0	1.0	3	10	11	89SI
	7.5	7	7.5	0.4	0.4	0.6	5	5	7	92SI
Grundvand		3	24	0.7	1.0	1.2	3	4	5	89SI
		4	77	5	15	15	6	19	19	89SI
	.	8	9.3	1.1	1.5	1.9	-	-	-	92SI
	.	6	4.4	0.08	0.3	0.3	-	-	-	92SI

Tabel 5.9.1 Oversigt over de hidtil gennemførte præstationsprøvninger - iodid i grundvand.

Kun 6 - 8 laboratorier resterer efter udelukkelse. De opnåede resultater tyder ikke på en generel bedring af analysekvaliteten i forhold til præstationsprøvningen i 1989.

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. Standardafvigelsen mellem laboratorierne er signifikant større end standardafvigelsen inden for et laboratorium for de naturlige prøvepar GL og HJ, men ikke for det syntetiske prøvepar IK. Teststørrelserne fremgår af bilag 7.

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

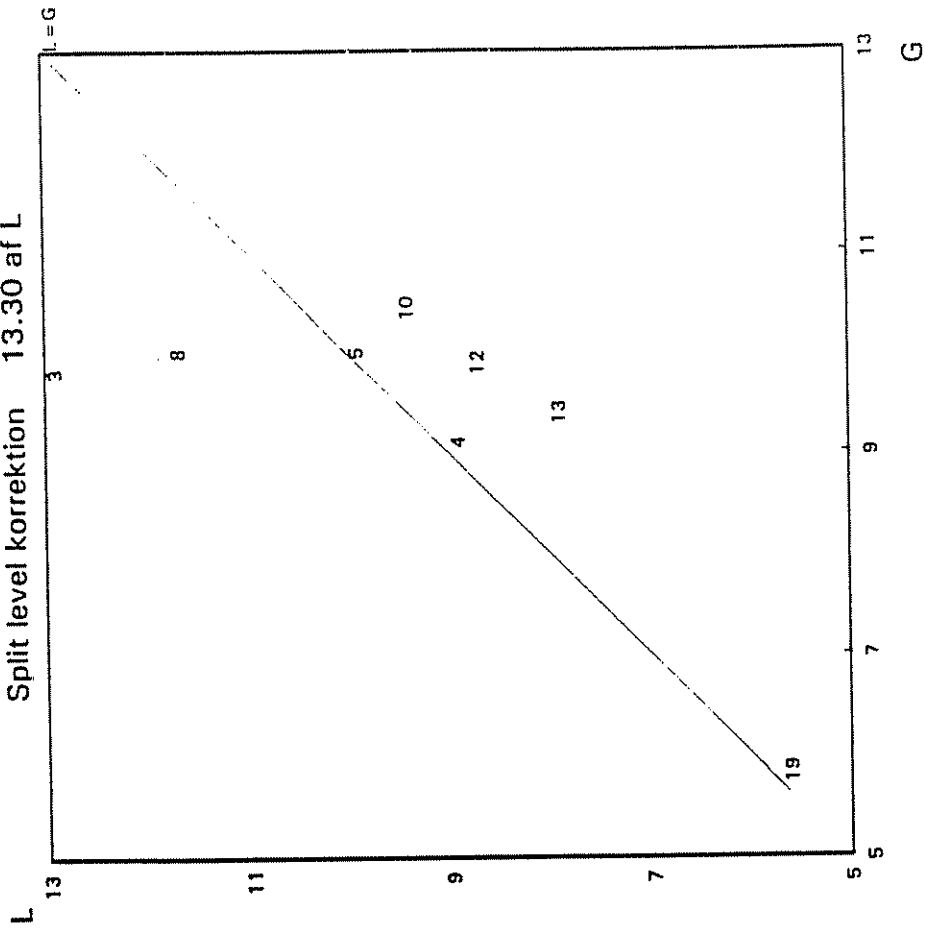
Resultaterne viser en tendens til metodeafhængighed. Anvendelse af metode 4 giver resultater for de naturlige prøver, der afviger fra resultater ved anvendelse af metode 2 (farvemåling). Nominelle værdier er derfor ikke fastsat for de naturlige prøver. Laboratoriernes middelværdi afviger ikke signifikant fra den nominelle værdi for det syntetiske prøvepar IK. Teststørrelsen fremgår af bilag 8. Genfindingen for prøveparret IK er 100 %.

Tabel 5.9.2

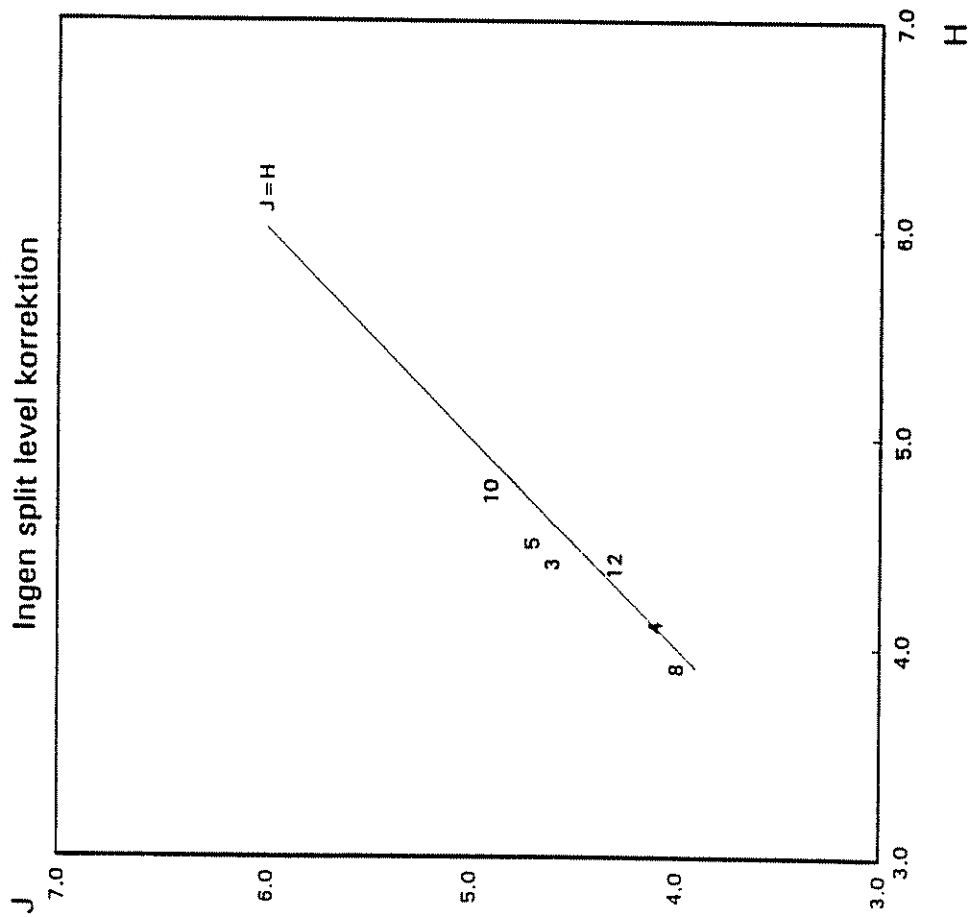
Iodid, µg/l I  
 IS05725, tabel A: Analyseresultater modtaget fra deltagende laboratorier:

Laboratorium	Prøvepar GL		Prøvepar HJ		Prøvepar IK		Re- tode
	Nominal værdi µg/l I	-	Nominal værdi µg/l I	-	Nominal værdi µg/l I	15.00	
1	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	7.2	15.2	2
3	9.8	26.2	4.4	4.6	6.90	14.0	2
4	9.10	22.2	4.10	4.10	7.4	15.3	2
5	10.0	23.2	4.5	4.7	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	8.2	16	2
8	10	25	3.9	4.0	-	-	-
9	-	-	-	-	7.64	14.7	2
10	10.45	22.7	4.75	4.9	-	-	-
11	-	-	-	-	7.50	15.0	2
12	9.90	22.0	4.40	4.30	9.7	19.2	5
13	9.4	21.2	21.2	22.6	-	-	-
14	-	-	-	-	7.3	14.5 U	4
15	5.2	17.9 U	7.3	7.3 U	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	6.7	14.0 U	4
18	9.5	23.2 U	5.3	5.5 U	7.87	14.34	4
19	5.84	18.9	-	9.50	-	-	-

Youden plot, Iodid, µg/l I prøvepar GL  
 Split level korrektion 13.30 af L

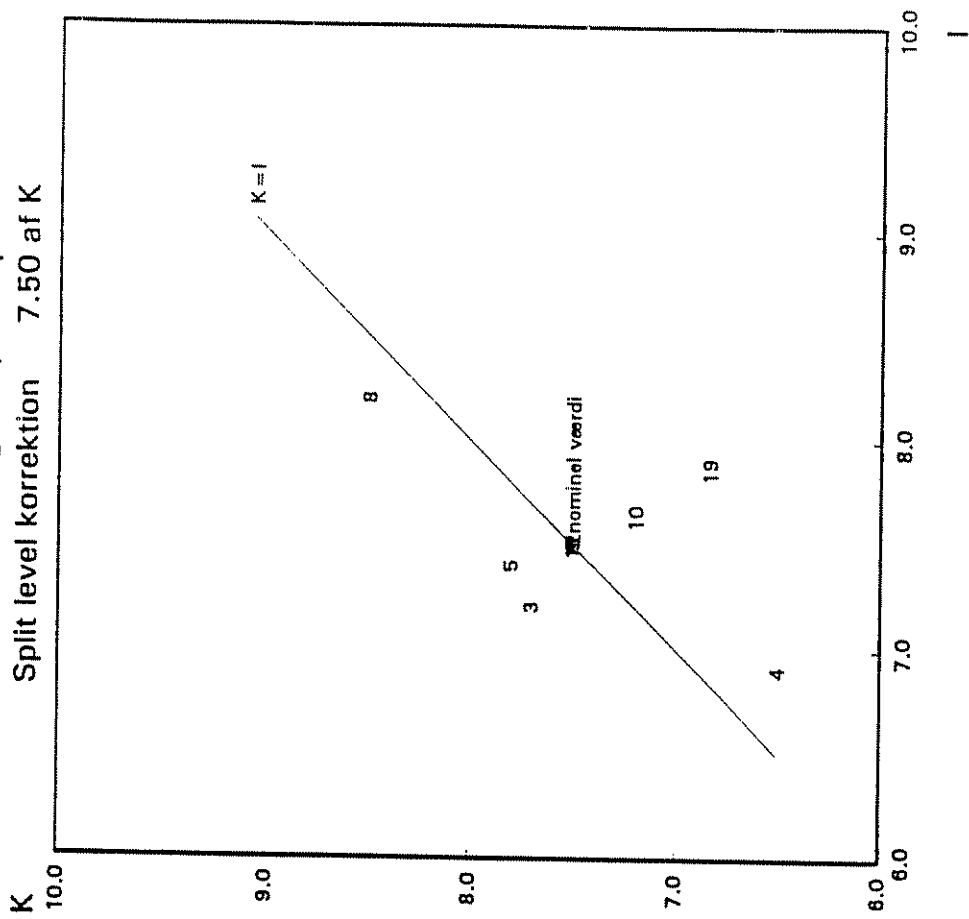


Youden plot, Iodid,  $\mu\text{g/l}$  I prøvepar HJ  
 Ingen split level korrektion



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
 13

Youden plot, Iodid,  $\mu\text{g/l}$  I prøvepar IK  
 Split level korrektion 7.50 af K



Laboratorier udenfor det afbildede område:  
 13

## METODER TIL BESTEMMELSE AF BROMID I GRUNDEVAND

METODE- NUMMER	PRINCIP	REFERENCER
1	Ionchromatografi med eller uden supressor-system og konduktometrisk eller amperometrisk detektion.	
2	Reaktion med chloramin-T og phenolrødt. Farvemåling ved 590 nm.	Standard Methods 16:1985, part 405
3	Gaschromatografi med electron-capture detektor efter derivatisering med ethylenoxid.	
4	Andet:	

## METODER TIL BESTEMMELSE AF IODID I GRUNDEVAND

METODE- NUMMER	PRINCIP	REFERENCER
1	Ionchromatografi med eller uden supressorsystem og konduktometrisk detektion.	
2	Katalytisk reduktion af cerium (IV) til cerium (II) i svovlsurt medie. Reaktionen standes med jern (II), og den dannede mængde jern (III) kobles med kaliumthiocyanat. Farvemåling ved 510 eller 525 nm.	Standard Methods 16:1985, Part 414 B
3	Gaschromatografi med electron-capture detektion efter derivatisering med ethylenoxid	
4	Katalytisk reduktion af cerium (IV) til cerium (II) i salpetersurt medie. Farvemåling ved 420 nm. Metoden er automatiseret ved Flow Injection Analysis.	Automatisering af kvantitativ iodanalyse i biologisk materiale ved anvendelse af Flow Injection Analysis. Vagn Gundersen, 1985.
5	Andet:	

TABEL 4.9

OVERSIGT - IODID ( $\mu\text{g/l D}$ )

	NATURLIGT PRØVEPAR		NATURLIGT PRØVEPAR		SYNTEISK PRØVEPAR	
	G	I	H	J	I	K
TILSAT (BEREGNET)	0.00	13.3	0.00	0.00	7.50	15.00
SPLIT (BEREGNET)		13.3		0.00		7.50
PRESTATIONSPRØVNING, REFERENCELABORATORIER O. LIGN.:						
LAB. NR. 2	5.91 (0.96)	19.1 (0.9)	-	9.35 (1.05)	7.96 (0.37)	15.1 (1.2)
LAB. NR. 4	9.88 (0.24)	23.0 (0.1)	5.34 (0.05)	5.52 (0.25)	6.70 (0.21)	14.0 (0.2)
LAB. NR. 5	5.20 (0.00)	17.9 (0.1)	7.23 (0.12)	7.33 (0.06)	7.33 (0.06)	14.6 (0.2)
GENNESNIT STANDARDAFVIGELSE	7.27	20.3	6.05	7.41	7.33 0.62	14.6 0.9
HOMOGENITETSTEST:	5.80 (0.41)	19.8 (0.9)	9.86 (0.55)	9.86 (0.55)	7.66 (0.71)	16.1 (0.4)
PRESTATIONSPRØVNING, ALLE LABORATORIER, MEDIAN	9.85	22.5	4.40	4.65	7.57	15.1
NOMINEL VERDI					7.50	15.0

Resultaterne viser en tendens til metodeafhængighed. Anvendelse af metode 4 giver resultater, der afviger fra resultater ved anvendelse af metode 2 (farvemåling). Nominelle værdier er derfor ikke fastsat for de naturlige prøver.

TABEL 4.10 OVERSIGT - ANIONISKE OVERFLADE-  
AKTIVE STOFFER ( $\mu\text{g/l NaLS}^{\text{®}}$ )

	NATURLIGT PRØVEPAR		NATURLIGT PRØVEPAR		SYNTEISK PRØVEPAR	
	S	W	T	Z	U	X
TILSAT (BEREGNET)	6.00	10.00	20.0	10.0	10.0	10.0
SPLIT (BEREGNET)		4.00		10.0		0.0
PRESTATIONSPRØVNING, REFERENCELABORATORIER O. LIGN.:						
LAB. NR. 2	14.0 (2.0)	17.4 (1.7)	26.6 (1.5)	38.6 (4.9)	10.1 (2.0)	-
STABILITETSUNDERSGELSE:	14.0 (2.0)	17.4 (1.7)	26.6 (1.5)	38.6 (4.9)	10.1 (1.9)	-
PRESTATIONSPRØVNING, ALLE LABORATORIER, MEDIAN	14.1	17.2	28.0	37.3	10.3	11.2
NOMINEL VERDI	13.7	17.7	27.6	37.6	10.0	10.0

® : Beregnet som natriumlaurylsulfat (MW 288.38)

## BILAG II

**MILJØSTYRELSENS REFERENCELABORATORIUM**

**VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV**

**INTERKALIBRERING AF TOTAL CYANID, BROMID OG IODID  
I SYNTETISKE PRØVER OG GRUNDVAND**

**1989**

**VANDKVALITETSINSTITUTTET, ATV**

*Agern Allé 11 - 2970 Hørsholm*

*Sag nr. 401037*

*1989-12-28/SAA*

**SAGSBEHANDLERE:**

*Lic.pharm. Ulla Lund*

*Lic.pharm. Jill Merry*

## 3.3 IODID

Resultaterne er angivet i bilag 6. I tabel 3 er angivet de statistiske parametre ved denne interkalibrering.

IODID ( $\mu\text{g/l}$ )										
T	N	X	SW	SB	STOT	CVW	CVB	CVTOT	PRTYP	REF
100	3	100	3	7	7	3	7	8	1	89SI
8	3	9,4	0,3	1,0	1,0	3	10	11	1	89SI
	3	24	0,7	1,0	1,2	3	4	5	2	89SI
	4	77	5	15	15	6	19	19	2	89SI

Tabel 3. Præcision og nøjagtighed - Iodid ( $\mu\text{g/l}$ ).

**Nøjagtighed** Der er kun 3-4 ikke-udelukkede resultater for hver prøve, hvorfor der alene kan vurderes nogle tendenser for nøjagtigheden ved bestemmelsen. Nøjagtigheden for de ikke-udelukkede resultater synes at være tilfredsstillende ved genfindning af den tilsatte mængde iodid i de syntetiske prøver A og B (tosidig t-test,  $\alpha = 5\%$ ).

**Præcision, Grundvands overvågning** Der kan alene vurderes nogle tendenser, idet der kun er 3-4 ikke-udelukkede resultater for hver prøve. Koncentrationen af iodid i prøverne A og E er højere end 5 x analysedetektionsgrænse(DL)-kravet, mens den i prøve B og D er mindre end 5 x analysedetektionsgrænse(DL)kravet. Præcisionen inden for laboratorierne synes at være tilfredsstillende. Præcisionen mellem laboratorierne synes at være tilfredsstillende, undtagen for prøve E.

Metode-  
vurdering

Ved bestemmelsen har deltagerne anvendt ionchromatografi (metode 1), fotometrisk analyse ved katalytisk reduktion af cerium(IV) til cerium(II) (metode 2 og 4) samt en gaschromatografisk metode (metode 3). Materialet er for spinkelt til en statistisk metodesammenligning.

Iodid

Der er kun 3-4 resultater for hver prøve efter udelukkelse af outliers. Der er derfor alene vurderet på tendenser ved interkalibreringen. Nøjagtigheden og præcisionen for de ikke-udelukkede data synes at være tilfredsstillende, undtagen for prøve E, hvor præcisionen var utilfredsstillende.

## BILAG III

Interkalibrering, Iodid ( $\mu\text{g/l}$ ); prøve A

Laboratorium	1	2	3	4	$\bar{X}$	S	n	Metode
3	93	95	93	93	93,5	1,0	4	4
5 D**	55	60			57,5	3,5	2	1
6								
7	106	96,3			101,2	6,9	2	3
9								2
10	108	107	102	105	105,5	2,6	4	2
11 C**	176	105	141		140,7	35,5	3	1
12								1

Antal lab. : 3  
 Gennemsnit : 100,1  
 Standardafvigelse inden  
 for laboratorierne : 3,2  
 Standardafvigelse  
 mellem laboratorierne : 6,5  
 Variationskoefficient, %, inden  
 for laboratorierne : 3,2  
 Variationskoefficient, %, mellem  
 laboratorierne : 6,5  
 Beregnet koncentration : 100

## Forklaring til udelukkelse:

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

Interkalibrering, Iodid ( $\mu\text{g/l}$ ); prøve B

Laboratorium	1	2	3	4	$\bar{X}$	S	n	Metode
3	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	0,0	4	4
*5	<50	<50						1
6					9,1	1,3	2	3
7 C**	8,2	10,0			11,0		1	2
9	11				8,8	0,4	4	2
10	9,10	8,20	8,70	9,10				1
*11	<100	<100	<100	<100				1
12								

Antal lab.	:	3
Gennemsnit	:	9,43
Standardafvigelse inden for laboratorierne	:	0,30
Standardafvigelse mellem laboratorierne	:	0,96
Variationskoefficient, %, inden for laboratorierne	:	3,21
Variationskoefficient, %, mellem laboratorierne	:	10,20
Beregnet koncentration	:	5

## Forklaring til udelukkelse:

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

Interkalibrering, Iodid ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ); prøve D

Laboratorium	1	2	3	4	$\bar{X}$	S	n	Metode
3	23	23	23	24	23,3	0,5	4	4
5								1
6								
7 C**	17,2	13,0			15,1	3,0	2	3
9	26				26,0		1	2
10	24,5	23,8	23,8	22,3	23,6	0,9	4	2
11								1
12								1

Antal lab. : 3  
 Gennemsnit : 24,3  
 Standardafvigelse inden  
 for laboratorierne : 0,7  
 Standardafvigelse  
 mellem laboratorierne : 1,0  
 Variationskoefficient, %,   
 inden for laboratorierne : 3,1  
 Variationskoefficient, %,   
 mellem laboratorierne : 4,0

## Forklaring til udelukkelse:

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

Interkalibrering, Iodid ( $\mu\text{g/l}$ ); prøve E

Laboratorium	1	2	3	4	$\bar{x}$	s	n	Metode
3	57	57	56	61	57,8	2,2	4	4
5	100	85			92,5	10,6	2	1
6								
7	72,5	80,2			76,3	5,4	2	3
9								2
10	80	83	80	80	80,8	1,5	4	2
11								1
12								1

Antal lab. : 4  
 Gennemsnit : 76,8  
 Standardafvigelse inden  
 for laboratorierne : 4,5  
 Standardafvigelse  
 mellem laboratorierne : 14,7  
 Variationskoefficient, %, inden for laboratorierne : 5,9  
 Variationskoefficient, %, mellem laboratorierne : 19,1

## Forklaring til udelukkelse:

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

BROMID

METODE	PRINCIP	REFERENCER
1	Ionchromatografi med eller uden supresorsystem og konduktometrisk eller amperometrisk detektion.	
2	Reaktion med chloramin-T og phenolrødt. Farvemåling ved 590 nm.	Standard Methods 16:1985, part 405
3	Gaschromatografi med elektron-capture detektor efter derivatisering med ethylenoxid.	

IODID

METODE	PRINCIP	REFERENCER
1	Ionchromatografi med eller uden supresorsystem og konduktometrisk detektion.	
2	Katalytisk reduktion af cerium(IV) til cerium(II) i svovlsurt medie. Reaktionen standses med jern(II), og den dannede mængde jern(III) kobles med kaliumthiocyanat. Farvemåling ved 510 eller 525 nm.	Standard Methods 16:1985, Part 414 B
3	Gaschromatografi ved electron-capture detektion efter derivatisering med ethylenoxid.	
4	Katalytisk reduktion af cerium(IV) til cerium(II) i salpetersurt medie. Farvemåling ved 420 nm. Metoden er automatiseret ved Flow Injection Analysis.	Automatisering af kvantitativ iodanalyse i biologisk mate- riale ved anven- delse af Flow Injection Ana- lysis. Vagn Gundersen, 1985.

TABEL 4.9

OVERSICHT - IODID ( $\mu\text{g/l}$  I)

	NATURLIGT PRØVEPAR		NATURLIGT PRØVEPAR		SYNTEISK PRØVEPAR	
	S	T	H	J	I	K
TILSAT (BEREGNET)	0.00	13.3	0.00	0.00	7.50	15.00
SPLIT (BEREGNET)		13.3		0.00		7.50
PRESTATIONSPRØVNING, REFERENCELABORATORIER						
O. LIGN.:			-	9.35 (1.05)	7.96 (0.37)	15.1 (1.2)
LAB. NR. 1	5.91 (0.96)	19.1 (0.91)		5.52 (0.25)	6.70 (0.21)	14.0 (0.2)
LAB. NR. 4	9.88 (0.24)	23.0 (0.11)	5.34 (0.05)	7.33 (0.06)	7.33 (0.06)	14.6 (0.2)
LAB. NR. 5	5.20 (0.00)	17.9 (0.11)	7.23 (0.12)			
GENNEMSNIT	7.27	20.3	6.05	7.41	7.33	14.6
STANDARDAFVIGELSE					0.62	0.9
HOMOGENITETSTEST:	5.80 (0.41)	19.8 (0.91)	9.86 (0.55)	9.86 (0.55)	7.66 (0.71)	16.1 (0.4)
PRESTATIONSPRØVNING, ALLE LABORATORIER. MEDIAN	9.85	22.5	4.40	4.65	7.57	15.1
NOMINEL VERDI					7.50	15.0

Resultaterne viser en tendens til metodeafhængighed. Anvendelse af metode 4 giver resultater, der afviger fra resultater ved anvendelse af metode 2 (farvemåling). Nominelle værdier er derfor ikke fastsat for de naturlige prøver.

TABEL 4.10 OVERSICHT - ANIONISKE OVERFLADE-  
AKTIVE STOFFER ( $\mu\text{g/l}$  NaLS<sup>®</sup>)

	NATURLIGT PRØVEPAR		NATURLIGT PRØVEPAR		SYNTEISK PRØVEPAR	
	S	W	T	Z	U	X
TILSAT (BEREGNET)	6.00	10.00	20.0	30.0	10.0	10.0
SPLIT (BEREGNET)		4.00		10.0		0.0
PRESTATIONSPRØVNING, REFERENCELABORATORIER						
O. LIGN.:			26.6 (1.5)	38.6 (4.9)	10.1 (2.0)	-
LAB. NR. 1	14.0 (2.0)	17.4 (1.7)				
LAB. NR. 2			26.6 (1.5)	38.6 (4.9)	10.1 (1.9)	-
STABILITETSUNDERSØGELSE:	14.0 (2.0)	17.4 (1.7)	26.6 (1.5)	38.6 (4.9)	10.1 (1.9)	-
PRESTATIONSPRØVNING, ALLE LABORATORIER. MEDIAN	14.1	17.2	28.0	37.3	10.3	11.2
NOMINEL VERDI	13.7	17.7	27.6	37.6	10.0	10.0

® : Beregnet som natriumlaurylsulfat (MW 288.38)