

NORDISK INTERLABORATORIEKONTROLL FOR
UNDERSØKELSE AV RUTINEMETODER VED
BESTEMMELSE AV METALLER I URIN OG STØV.
DEL II.

TORILL EINVIK OG YNGVAR THOMASSEN

HD 802 - 19790631

INNLEDNING

Siden to urinprøver og to støvprøver ble sendt til de nordiske yrkeshygieniske enheter og endel nordiske analyselaboratorier i 1977, er ytterligere fire urin- og seks støvprøver sendt ut til analyse. Denne rapporten inneholder de innsendte resultater for disse prøvene. Noen statistisk vurdering av resultatene er ikke blitt utført på grunn av store forskjeller i dekomponeringsmetodene fra ett laboratorium til et annet. Først når reelle prøver på filter sendes ut for analyse vil statistiske metoder gi utdypende informasjon for de enkelte laboratorier. Ved yrkeshygienisk institutt har vi funnet det nødvendig å bygge opp et intralaboratorieprogram for å kunne forhindre alle de unødvendige skjønnhetsfeil som så og si alle de deltagende laboratorier er plaget med.

Tillagning og utsendelse av prøver

a. Urinprøver

Urin ble samlet av ansatte ved Yrkeshygienisk institutt og oppbevart i kjøleskap over natten ved 4°C. Neste dag ble urinen filtrert kald og delt i 3 like porsjoner. Metallstandarder ble tilsatt hver av disse porsjoner etter følgende tabell.

Tabell 1: Tillaging av urinprøver

Tilsatt konsentrasjon i µg/l

Urin nr.	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb
178		10		30	100
278	5	40	80	90	
378	10		20		30
478	2	10	20	30	
578		5		10	50
678	5		10		30

Urinprøvene ble porsjonert på 100 ml polyetylenflasker og sendt ukonservert som vanlig brevpost til de enkelte laboratorier. Polyetylenflaskene var på forhånd vasket i saltpetersyreblad (1:10) og etterskyt med dobbeltdestillert vann.

b. Støvprøver

Det er blitt sendt ut 4 støvprøver og 2 løsninger fra Yrkeshygienisk institutt for analyse på metaller:

- S-3: Krystallglassmengde fra produksjonen ved Magnor Glassverk. Prøven er siktet til 100 mesh (149 mikron) og homogenisert ved manuell rysting.
- S-4: Støv samlet fra produksjon av ferrovanadium ved Bremanger smelteverk. Støvet er behandlet som S-3.
- S-5: Elektrofilterfraksjon av røstet sinkkonsentrat fra produksjon ved Norzink A/S. Støvet er behandlet som S-3.
- S-6: Støv samlet fra produksjon av ferrokrom ved Bjølvefossen A/S. Støvet er behandlet som S-3.
- S-7: Sveiserøyk samlet fra sveising på rustfritt stål (18.5%Cr, 9%Ni) med Arosto 316L og ESAB OK 67.52. Prøven er dekomponert med saltsyre og den tilsendte løsningen inneholder ca. 2% saltsyre.
- S-8: 2% saltpetersyre tilsatt kjente mengder med As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, V, Zn, og ukjente mengder av en del andre metaller. (Ti, Tl, Se, Na, K, Hg).

DELTAKERE

Følgende laboratorier deltar i den nordiske interlaboratoriekontrollen for metallanalyse i urin og støvprøver.

Nr.	Laboratorium
1	Yrkeshygienisk institutt, Oslo, (N)
2	Dr. V. Fürst Medisinske Laboratorium, Oslo, (N)
3	Arbetarskyddstyrelsen, Stocholm, (S)
4	Statens institutt for Arbejdshygiejne, København, (D)
5	Institut for arbetshygien, Helsingfors, (F)
6	Nylands Regionsinstitut, (F)
7	Yrkesmedicinska kliniken, Lund, (S)
8	Yrkesmedicinska kliniken, Örebro, (S)
9	SINTEF, Trondheim, (N)
10	SI (Sentralinstituttet for industriell forskning), Oslo, (N)
11	Analytica AB, Sollentuna, (S)
12	Landsdelslaboratoriet i Bergen (N)
13	Landsdelslaboratoriet i Kristiansand (N)
14	Landsdelslaboratoriet i Narvik (N)

N = Norge S = Sverige D = Danmark F = Finland

TABELL 1

Samlet framstilling av innsendte resultater på urinprøvene U-178 til U-678. Konsentrasjoner er oppgitt i µg/l.

Komponent	U-178	U-278	U-378	U-478	U-578	U-678	Laboratorium
Cd	0.7	5.1	10.2	2.2	0.5	5.8	1
	2.2	6.3	10.3				2
	1.12	5.06	9.55	1.6	0.5	3.5	3
		5.4	9.6	1	0	2	4
	0.6	6	11				5
	<0.45	5.28	10.1				7
				1.9	0.9	3.9	11
Tilsatt mengde	0	5	10	2	0	5	
Cr	9.2	44	0.7	9.6	5.9	1.3	1
	9.9	40	<0.5				2
	12	53	1.0	10.2	4.9	<0.1	3
	11	40	<5				5
	11	42	<2.5				7
					11.7	6.6	1.7
Tilsatt mengde	10	40	0	10	5	0	

Komponent	U-178	U-278	U-378	U-478	U-578	U-678	Labora- torium
Hg	3.2	77	19	23	4.0	13	1
	2.6	80	25				2
	4.2	92	28	21.9	3.2	12.5	3
	0	73.5	16	25	3	12	4
	4	76	24				5
	4.2	75.6	23.1				7
Tilsatt mengde	0	80	20	20	0	10	
Ni	45	94	17	39	19	<3	1
	32	88	<2.4				2
	32	68	5.9	32.8	11.8	2.7	3
	27.5	81.7	1.3	33	14	1	4
	35	106	4				5
				37.7	12.1	7.5	11
Tilsatt mengde	30	90	0	30	10	0	
Pb	183	15	69	16	57	38	1
	135	14	54				2
				9.4	50.2	29.3	3
	125	20	75	59	105	73	4
	131	17	58				5
	112	9.9	38				7
Tilsatt mengde	100	0	30	0	50	30	

TABELL 2

- 7 -

Samlet framstilling av innsendte resultater på S-3 til S-8.

Element	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	Tilsatt S-8	Laboratorium
	konsentrasjon	vektprosent			konsentrasjon i µg/ml			
Al	0.03	0.90		0.14				9
As			0.084		0.89	14	15.0	1
	0.6	<0.1						7
			^a 1.15	<0.01	<1.0	18		9
	0.81	<0.03	0.15	<0.003	0.28	16		11
Ba					0.50	2.2	50	1
					0.3	2.0		9
					<2	3		11
Be					0.013	1.9	2.0	1
					<0.05	2		11
Bi			<0.003	<0.003	<0.3	4	2.9	11
Ca	^b 3.4	^b 3.9						3
					15.5	5.2		6
	<0.02	<0.02						7
	1.83	2.70	0.21	6.47	46	28		9
			5.8			9.5		4
					56	30		11

Element	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	Tilsatt S-8	Labora- torium	
Cd	0.0003	0.0024	0.19		0.04	3.9	4.0	1	
	^b <0.0015	<0.0015	^b 0.173	<0.001	0.03	3.8		3	
						4.3		4	
	<0.001	<0.001	0.17	<0.001				5	
			0.37	0.004				6	
					0.03	4.0		9	
			0.19	<0.0004				10	
	<0.0005	<0.0005	0.20	<0.005	0.02	4.1		11	
			0.195	<0.01	0.033	4.0		12	
			0.19	0.010	0.07	4.0		13	
					0.04	4.1		14	
						4.2		8	
	Co			0.0044	0.0046	0.1	2.5	2.7	1
		0.004	^b 0.012	<0.004	0.020	0.1	2.6		3
						2.8		4	
0.003		<0.005						5	
		0.0016	<0.008	<0.008	0.1	1.8		6	
<0.02		<0.02						7	
<0.1		<0.1						8	
					0.1	3.1		9	
					0.1	3.0		9	
<0.003		<0.005	0.003	0.015	0.10	2.7		11	
			<0.01	0.020	0.1	2.62		12	
			<0.01	0.033	<0.1	2.7		13	
					0.4	2.9		14	

Element	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	Tilsatt S-8	Labora- torium
Cr		0.757	0.0025	1.99	83.1	5.0	5.0	1
	<0.004	2.56	<0.007	27.7	87	5.4		3
		1.3	0.1	1.1	94	5.8		4
	<0.001	1.27	<0.001	1.3				5
		1.21	<0.002	0.85	90	6		6
	<0.02	1.1						7
	<0.1	1.1			93	4.8		8
	0.002	1.41	0.015	29.4	89	5.8		9
			0.0023	0.99				10
	<0.005	1.3	<0.005	28	82	5.2		11
			<0.01	26.69	98	5.7		12
			<0.01	27.6	81	5.5		13
					85	8.5		14
	Cu	0.0013	0.021	0.39	0.0082	0.61	2.4	2.5
^b 0.0029		^b 0.045	0.402	0.003	0.69	2.61		3
			0.4	<0.1		2.6		4
<0.001		0.02	0.35	<0.001				5
0.0016		0.0019	0.37	0.004	0.7	2.6		6
<0.02		0.02 ₂						7
<0.1		<0.1				4.6		8
0.007		0.027	0.39	0.021	0.7	2.6		9
			0.35	0.0020				10
≤0.002		0.021	0.40	0.004	0.67	2.5		11
			0.397	<0.01	0.665	2.54		12
			0.39	0.012	0.66	2.6		13
					0.7	2.8		14

Element	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	Tilsatt S-8	Labora- torium	
Fe	0.004	32.5	7.50	2.09	190	25.2	25.0	1	
	^b 0.001	^b 68	7.7	9.4	215	29		3	
		35.3	7.9	1.4		23		4	
	<0.002	24.8	8.8	1.6				5	
	0.0038	25.8	7.5	1.31	70	7		6	
	<0.05	31						7	
	<0.1	32.9				25.2		8	
	0.07	36.4	7.27	9.30	198	26		9	
	^c 36	^c 0.02	8.0	9.7	190	25		11	
			7.99	9.04	210	27.5		12	
			6.9	10.1	203	28		13	
					176	23		14	
	Hg					0.004	22		9
		0.00001	0.00002	0.0069	0.0000053				10
Mg					0.70	4.11	4.0	1	
						3.7		4	
					7	33		6	
					0.9	4.0		8	
						4.8		9	
	0.012	0.42	0.10	10	1.1	4.3		11	

Element	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	Tilsatt S-8	Labora- torium	
Mn		1.06	0.093	0.074	320	15	15.0	1	
	^b <0.003	^b 2.45	0.093	0.166	172	17		3	
		1.1	0.1	<0.1		15.5		4	
	0.001	1.08	0.09	0.03				5	
		1.12			165	17		6	
	<0.02	1.2						7	
	<0.1	1.2				16.3		8	
	0.003	1.24	0.10	0.18	64	16		9	
	<0.005	1.25	0.09	0.13	150	16		11	
			0.098	0.162	156	15.0		12	
			0.095	0.15	160	15.2		13	
					140	13		14	
	Mo					4.8	13.5	10.0	1
							10		4
					8	18		9	
<0.002		<0.003	0.005	<0.003	5.0	12		11	
Ni		0.014		0.050	18	2.8	3.0	1	
	^b <0.006	^b 0.023	<0.004	0.106	17	3.04		3	
			<0.1	0.1	18	3.2		4	
	<0.002	0.01	<0.002	0.05				5	
		0.0026	<0.002	0.042	17.3	2.75		6	
	<0.02	<0.02						7	

Element	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	Tilsatt S-8	Labora- torium
Ni	<0.1	<0.1			12.6	3.9		8
	0.017	0.020	0.034	0.14	15	2.7		9
			0.0021	0.0427				10
	<0.003	<0.003	<0.003	0.10	17	2.0		11
			<0.01	0.108	20	3.16		12
			<0.01	0.12	17.4	3.0		13
					17	3.1		14
Pb	11.7	0.033	0.81	0.0032	1.9	30	50	1
	^b 25.2	^b 0.054	0.75	<0.008	1.64	26		3
	13.6		0.8			28		4
	12.8	0.04	0.76	<0.01				5
	11.66	0.031	0.78	0.005	2	30		6
	14	<0.02						7
	13.1	<0.1				28.7		8
	12.75	0.049			1.9	5.9		9
			0.7897	<0.0019				10
	11.9	0.02	0.80	<0.003	2.0	27		11
			0.801	0.01	1.825	28.8		12
			0.81	<0.03	1.83	30		13
					2.2	28		14
	Sb					0.3	7.2	7.0
						7.5		4
					<1	8		6
<0.05		<0.05				7.9		7
					<0.01	7.0		8
			<0.1	<0.1	0.07	6.5		11

Element	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	Tilsatt S-8	Labora- torium
Sn					1	12	10	1
						10		4
	<0.1	0.2						7
					0.08	5.6		9
	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	1.3	10		11
	0.011	0.20	0.004	0.010				9
			<0.01	0.05				11
V		28.9			0.22	5.8	6.0	1
	0.006	28.4		0.078	0.4	7.4		9
	0.01	26			0.26	7.5		11
Zn		0.17	46.9	0.069	2.3	4.0	4.1	1
	^b 0.004	^b 0.29	51.7	0.145	2.59	5.2		3
		0.14	54.9	0.1		5.0		4
	<0.002	0.17	48	0.06				5
	0.0044	0.13	50	<0.072	2.4	4.3		6
	<0.02	0.1						7
	<0.1	0.2				3.8		8
	0.008	0.135	50.8	0.15	2.4	4.1		9
			54.0	0.0669				10
	^d 0.024	^e 2.76	53	0.15	2.6	4.8		11
			51.36	0.145	2.40	4.15		12
			50.4	0.16	2.40	4.2		13

- a) Rettet senere til 0.12 (regnefeil).
 b) Rettet senere med en faktor på 0.5.
 c) Verdier byttet om.
 d) Rettet senere til 0.0011.
 e) Rettet senere til 0.14.

DISKUSJON

Analyse av urin:

Bestemmelse av de fem metallene i urin blir utført stort sett tilfredstillende ved de enkelte laboratoriene. Det er ikke mulig på grunnlag av de innsendte resultatene å uttale seg om de enkelte metoders nøyaktighet. Det anbefales sterkt å bygge opp et intralaboratorieprogram for kontroll med den daglige nøyaktighet og presisjon. Lave konsentrasjoner for de fleste metallene er fortsatt et like stort problem for de fleste laboratoriene siden sist.

Analyse av støv:

Støvprøvene S-5 og S-6 ble ved et arbeidsuhell sendt ut uten noen opplysninger om prøvene. Dette medførte for en rekke deltakere store problemer ved dekomponeringen av S-6. Fortsatt må det stilles spørsmål ved analyse av metaller i støv. En rekke forskjellige dekomponeringsmetoder er blitt benyttet som ikke gir fullstendig dekomponering for de utsendte prøvene (hvor partikkelstørrelsen er vesentlig større en på reelle filter).

For å kunne vurdere resultatene uavhengig av dekomponeringen ble S-7 og S-8 sendt ut i form av løsning. Resultatene er stort sett tilfredstillende. Et element som Cr er vanskelig å bestemme p.g.a. kjemiske interferenser. Utelater en de innlysende gale innsendte verdier, finner vi følgende midlere verdier for de vanligst analyserte elementer for S-8.

Element	Tilsatt i ug/ml	Midlere resultat i ug/ml
Cd	4.0	4.03
Co	2.7	2.73
Cr	5.0	5.55
Cu	2.5	2.58
Fe	25.0	25.8
Mn	15.0	15.5
Ni	3.0	2.97
Pb	29	28.5
Zn	4.1	4.15