

COOPERATIVE RESEARCH REPORT

No. 110

REPORTS ON ICES INTERCALIBRATIONS OF MERCURY AND CADMIUM IN SEA WATER, 1979

<https://doi.org/10.17895/ices.pub.7902>

ISBN 978-87-7482-589-0

ISSN 2707-7144

International Council for the Exploration of the Sea
Palægade 2-4, 1261 Copenhagen K
Denmark

November, 1981

The Oslo and Paris Commissions are international bodies established by treaty for the prevention of marine pollution of the North East Atlantic by dumping from ships and aircraft and from land-based sources. The Commissions have established a Joint Monitoring Group (the JMG), one of whose tasks has been the organization of a joint monitoring programme. The JMG recognized the importance of intercalibrating the participating laboratories prior to obtaining meaningful and comparable monitoring data on pollutants in sea water and it requested the International Council for the Exploration of the Sea (ICES) to conduct intercalibrations for mercury and cadmium. Previous intercalibrations on behalf of ICES for trace metals in sea water have involved mixed standard solutions (Jones, 1976)¹⁾, natural sea water samples of different metal concentrations (Jones, 1977) and both natural and spiked sea water for the analysis of mercury only (Ólafsson, 1978). The Marine Research Institute, Reykjavik, undertook to coordinate on behalf of ICES the mercury in sea water intercalibration for JMG while the parallel cadmium intercalibration exercise was carried out by the Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes, Nantes, France.

1) see References on page 8.

TABLE OF CONTENTS

Page

REPORT ON THE ICES INTERCALIBRATION OF MERCURY IN SEA WATER FOR THE JOINT MONITORING GROUP OF THE OSLO AND PARIS COMMISSIONS, by Jón Ólafsson

Introduction	1
Participation	1
Objectives	1
Time Schedule	2
Cleaning Procedure	2
Sample Collection and Preparation	2
Return of Results	3
Results	3
Sample integrity	5
Analytical methods	5
Conclusions	6
Acknowledgements	7
References	7
Tables 1 and 2	9
Figures 1-3	18
Annex I: List of Participants	21
Annex II: Circular and Reporting Proforma	23

EXERCICE D'INTERCALIBRATION CIEM 1979. CADMIUM EN EAU DE MER, par Yves Thibaud

Introduction	26
Déroulement de l'Exercice	27
Organisation de l'exercice	27
Prélèvement de l'eau de mer, traitement à l'arrivée au laboratoire	28
Préparation, stockage et acheminement des échantillons	28
Rassemblement des résultats	29
Exploitation Statistique des Résultats et Commentaires	30
Regroupement des résultats	30
Validité des procédés de conservation	32
Validité des techniques analytiques	32
Conclusion	34
Références	34

.../...

Table of Contents (ctd)

	<u>Page</u>
Figure 1	35
Tableau 1	36
Annexe I: Liste des Participants	37
Annexe II: Résultats de tous les Laboratoires	40
Annexe III: Calcul Statistique	50-54

-o-o-o-

REPORT ON THE ICES INTERCALIBRATION OF MERCURY IN SEA WATER FOR THE JOINT
MONITORING GROUP OF THE OSLO AND PARIS COMMISSIONS

Jón Ólafsson,
Marine Research Institute,
Reykjavík, Iceland.

Introduction

At the meeting in May 1978 of the ICES Sub-Group on Contaminant Levels in Sea Water (of the Working Group on Marine Pollution Baseline and Monitoring Studies in the North Atlantic), the Sub-Group discussed a request from the Joint Monitoring Group (JMG) of the Oslo and Paris Commissions for ICES to conduct intercalibration exercises for analyses of mercury, cadmium and PCBs in living organisms and sea water. The author was asked by the Sub-Group to coordinate the intercalibration of mercury in sea water, and the Marine Research Institute, Reykjavík, later agreed to the proposal.

Participation

In January 1979, the Oslo and Paris Commissions supplied a list of 24 laboratories in 13 countries that would take part in the intercalibration of mercury in sea water. In July 1979, these laboratories were contacted by letter for the purpose of establishing contact with the scientists who would be responsible for the mercury analyses and to introduce to them the plan for the exercise. All laboratories replied and named the scientists involved.

Since the Oslo and Paris Commissions have a limited geographical coverage, and since a number of laboratories with experience in analysing mercury in sea water were known to be outside this area, it was considered advantageous to extend the participation to include these laboratories and some others which had expressed interest in participation. The additional laboratories are numbered 25 upwards in the list of participants (Annex I, page 21).

Objectives

Since this exercise has been conducted for the JMG, its main objective was to evaluate the ability of laboratories to determine natural sea water concentrations of mercury and follow with time any anthropogenically induced changes in the oceans. The intercalibration was therefore designed to permit a check on both low level precision and accuracy in recovering spikes. Each participant received two one-liter samples of acidified natural sea water and was asked to determine mercury in each sample at least in duplicate. The participants also received two one-liter samples of acidified sea water which had been spiked with different levels of mercury. The magnitude of the lower spike, + 15.4 ng l⁻¹, was chosen on the basis of various recent literature reports (e.g., Baker, 1977; Pedersen and Larsen, 1977; Piuze and Tremblay, 1979) which have shown that even in coastal or estuarine regions near urban or industrial areas, sea water mercury concentrations above 20 ng l⁻¹ are rather infrequent. The higher spike, + 143 ng l⁻¹, was included to give a more reliable estimate of overall accuracy and to provide a means of intercalibration for those laboratories which lack analytical facilities to determine mercury at the low concentration levels generally encountered in sea water.

Pyrex vessels were selected for both the large volume samples (100 l and 2 x 50 l) and for the 1 l subsamples distributed. This material has been found suitable for the storage of low concentration mercury solutions (Ólafsson, 1978; Matsunaga et al., 1979).

It was considered important that the sea water used in the exercise be homogeneous and truly representative of natural uncontaminated sea water. It is known that a considerable fraction of the mercury found in natural sea water may be bound to organic complexes and be unreactive to the commonly used SnCl_2 reduction. Moreover, this complexed fraction may decrease during acidified sample storage (Matsunaga et al., 1979). The complexed mercury can be released by UV radiation (Fitzgerald and Lyons, 1973; Kiemeneij and Kloosterboer, 1976; Agemian and Chau, 1978) or by chemical means which, however, inevitably increase the risk of contamination. In order to ensure sample homogeneity at a minimum contamination risk, the 100 l and 50 l samples were UV irradiated by use of immersion irradiation equipment.

Time Schedule

It was initially planned to distribute samples in the middle of September 1979 and the deadline for returning results was to have been 15 December 1979. On account of unexpected delays in the delivery of equipment for the intercalibration, the distribution of samples had to be postponed one month and the deadline accordingly. The participants were informed of this by a circular announcement.

Cleaning Procedure

The pyrex collection vessels and sample bottles were washed initially with concentrated nitric acid and the inside soaked with nitric acid for one week. Prior to use of these vessels, the acid was discarded and the vessels rinsed with a solution of concentrated nitric and hydrofluoric acids (10:1), followed by multiple rinsing with mercury-free distilled water. The plastic bucket used for collection and nylon filtration sieve were washed by soaking in a hot solution of Decon-90 and rinsed with mercury-free distilled water.

Sample Collection and Preparation

On 6 October, equipment for sample collection was taken on board R/S "Bjarni Sæmundsson". At the site chosen for sea water collection ($64^{\circ}05'N$ $24^{\circ}18'W$, depth 308 m), the surface water has been found to be of oceanic type ($S > 35\text{‰}$) throughout the year (Stefánsson and Gudmundsson, 1978). Surface water was collected on 7 October from the lee-side of the ship using a plastic bucket. It was filtered through a $60\text{ }\mu\text{m}$ nylon sieve into the two 50 l and the 100 l pyrex containers and acidified with concentrated nitric acid (1 l HNO_3 /50 l). The acid batch used (Merck 457) was found to have a mercury concentration not greater than 0.01 ng ml^{-1} . The mercury added through acidification should therefore not have exceeded 0.2 ng l^{-1} . The samples were brought ashore on 8 October, teflon magnetic stirrers placed in each vessel and the samples stirred until 13 October when they were UV irradiated for 2 hours each, using an immersion silica well (Ace Glass Inc.) and 1 KW mercury vapour discharge tube (Hanovia). Mercury analyses on aliquots drawn from the 50 l vessels confirmed that the samples had not been contaminated in the irradiation process. Irradiation was followed by the addition of a mercury spike to two of the vessels using a dilute mercuric chloride standard having a concentration of 1000 ng ml^{-1} .

Vessel	Volume (l)	ml standard	Spike (ng l^{-1})
2	65	1.0	15.4
3	63	9.0	143

Magnetic stirring was continued and the samples allowed to mix up to 17 October, when subsamples were syphoned through a teflon tube into the 1 l pyrex bottles. At intervals, samples were also drawn into 35 500 ml pyrex bottles for the use of the coordinator to monitor any concentration changes that might take place during the period of the exercise.

Owing to a partial delivery, there were sufficient 1 l bottles for 37 intercalibration sets only, of which 36 were to be distributed. The remaining set was kept in case of a reported breakage, so all analyses by the coordinator were carried out on samples from the 500 ml bottles. The intercalibration sets were packed in foam and cardboard boxes and delivered to the airfreight terminal on 18 October. Each sample set contained information and instructions on requested measurements (Annex II). Participants were informed of shipment and airway bill number by telex or telegram.

The 1 l bottles used were fitted with rather large (40/38) stoppers and two participants reported that a few milliliters had leaked from the bottles during transport. There were no reported breakages or non-deliveries.

Return of Results

This report includes data received from 32, i.e., 86%, of the participants. In general, the data sheets were filled out with care and the requested information was submitted. Furthermore, some laboratories returned detailed descriptions of their analytical procedures, blanks and means of standardization.

Results

The results submitted are presented in Table 1 together with brief descriptions of analytical methods. Results that participants suspected were influenced by contamination are in brackets and have been excluded from calculations. Blanks and detection limits are expressed in ng l^{-1} , but this has in some cases required interpretation of the information submitted. Question marks have been inserted where such interpretations have been uncertain or where the necessary information was missing. When a range is given for the blanks, it generally implies that the lower blanks refer to determinations of low concentrations and the higher blanks to high concentrations. References are given where participants have cited specific papers describing their methods (Table 1, column 1).

It is apparent from the data in Table 1 that neither the results on concentrations in the natural sea water samples nor those for the lower spiked sample are normally distributed. The outlying results seem to be confined to the high side of the mean. This limits the use of statistical criteria based on normal distribution (e.g., Chauvenet's criterion) for excluding outliers, and this process was therefore made on the basis of personal judgement. For the natural sea water and the lower spiked samples, the limits set were $\bar{x} < 35 \text{ ng l}^{-1}$ and $x < 50 \text{ ng l}^{-1}$, respectively. The distribution of results on concentrations in the higher spiked sample is not so biased and the limits set, $80 \text{ ng l}^{-1} < \bar{x} < 230 \text{ ng l}^{-1}$, are $\bar{x} \pm 2s$ after the extreme outliers have been excluded by Chauvenet's criterion (Neville and Kennedy, 1964). In Table 1 are listed the results from the two sample bottles of natural sea water which each participant received, together with means and standard deviations based on all determinations from both bottles. Where participants have returned two or more analyses on each bottle, the individual means and standard deviations are also listed, together with the result of a t-test on whether or not the results between bottles differ at the 5% level of significance. The calculated spike recoveries are based on the mean result from both natural sea water samples.

A summary of the results after applying the above criteria (Figure 1) shows a pronounced deviation from normal distribution for the natural sea water and

lower spiked samples. As a consequence, the standard deviations of the means of the summarized results are much larger than the standard deviations for most individual participants (Table 2). A graphic presentation of the 23 pairs of results for the natural sea water and the lower spike reveals a strongly linear relationship (Figure 2). If a systematic bias were the cause of this distribution, then a line fitting the results should have the form:

$$y = ax + b, \text{ where } a = 1 \text{ and } b = 15.4.$$

The calculated regression line has the parameters:

$$a = 1.00 \pm 0.01, b = 16.9 \pm 1.4 \text{ and } r = 0.90.$$

The value of a and its small variance show with little doubt that systematic errors are the foremost reasons for the observed distribution. A systematic bias is not so clearly evident in the relationships between the spiked samples (Figure 3) or between the natural sea water and the higher spike. In these cases, the values of a are 1.39 ± 0.30 and 1.30 ± 0.39 , respectively.

The effects of the systematic errors can be eliminated and the overall precision estimated by looking at spike recoveries, i.e., the differences between spike I and sea water, spike II and sea water and spike II and spike I. In this case, the precision is found from

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum D_i^2 - (\sum D_i)^2 \cdot 1/n}{2(n-1)}}$$

Thus, from the data in Table 2,

$$D_i = (\text{Spike II} - \text{sea water}): n = 22, \bar{D}_i = 140, s_r = 16, \text{C.V.} = 11\%$$

$$D_i = (\text{Spike I} - \text{sea water}): n = 23, \bar{D}_i = 16.9, s_r = 2.8, \text{C.V.} = 17\%$$

$$D_i = (\text{Spike II} - \text{spike I}): n = 23, \bar{D}_i = 124, s_r = 15, \text{C.V.} = 12\%$$

These results show remarkably good accuracy and precision in recovering spikes and may be taken as an evidence of good comparability of the standard solutions employed by the laboratories included.

In the experience of the author, sea water around Iceland having a mercury concentration above 10 ng l^{-1} is encountered only in exceptional circumstances. Recent literature reports (Baker, 1977; Matsunaga et al, 1975; Mukherji and Kester 1979) would suggest that this applies to most open ocean waters. Eleven participants report natural sea water concentrations below 4 ng l^{-1} (Tables 1 and 2) and the mean of their results is 2.6 ng l^{-1} . Most of these laboratories claim very low detection limits, have high precision and show good or excellent spike recoveries. From these considerations, it might be inferred that the systematic errors observed (Figure 2) are mainly positive and that the lower results for the natural sea water and spike I samples should be closest to the true concentrations. Independent high precision reference determinations with a different method would have been valuable to prove this view right or wrong, but such determinations are unfortunately not available.

Since the results in Figure 3 are not pronouncedly influenced by systematic bias, statistical criteria can be applied to judge their acceptability. By criteria based on Youden (1959) and Greenberg (1969), results within the limits $\pm 1.552 s_r$ are considered acceptable and results between $1.552 s_r$ and $2.448 s_r$

questionable. For the data in Figure 3, $s_r = 14.8$ and the locus of the means of the data is (23.4, 149). By this criteria, the acceptable values are within a circle with its centre at (23.4, 149) and a radius of $1.552 s_r$ and the questionable values between this circle and one with a radius of $2.448 s_r$ (Figure 3).

Sample integrity

Samples collected for mercury analysis at the oceanic station on 7 October revealed the following data:

Depth(m)	T(°C)	S(‰)	Reactive Hg (ng l ⁻¹)
0	8.28	35.03	2.1
20	8.26	35.05	2.3
50	8.23	35.05	1.6
100	7.54	35.14	1.3

The results from the surface and 20 m show good agreement with bottled intercalibration samples (Lab. 24) and indicate that the seawater intercalibration samples were representative of uncontaminated sea water. Analyses by the coordinator (Lab. 24) were performed over the time span from early November to the end of January. Time-related concentration changes would show up as significant deviations from zero in the slope of a regression line relating time with concentration. Statistical examination of the data from Lab. 24 on the three sample types (Table 1) revealed no significant slope deviations.

For other laboratories the results on each sample type were divided into two groups of low and high results. Differences in the distribution with sample age between the groups were looked for but could not be discerned for any of the three sample types.

One high precision laboratory (Lab. 30) analysed the intercalibration samples both with and without an oxidizing pretreatment. Comparison of the data sets does not indicate any significant differences.

With respect to concentration differences between the two sample bottles of natural sea water, the possibility of sample contamination during preparation, shipment or in the analysing laboratory can never be ruled out. If it played an important part in the exercise, then it could be expected to be indicated in the results from those laboratories having the most sensitive methods. In Table 1, nine laboratories find significant differences between the two samples, but 11 do not. Out of the 11, there are 8 which report sea water concentrations of $< 4 \text{ ng l}^{-1}$.

Analytical methods

Since the intercalibration samples had been UV irradiated, the majority of participants preferred to analyse the samples without any pretreatment. Ten did, however, employ oxidizing pretreatment and, with three exemptions, the results suggest that this approach should be taken with great caution. It is clear that some laboratories, which normally would employ pretreatment in their analysis of sea water samples, did not in this exercise and the results may therefore not be representative of their normal procedures. It was not within the scope of this intercalibration to examine the effects of various pretreatment procedures, but such effects should not be underestimated, particularly in monitoring programmes involving estuarine or coastal regions.

Half of the participants have preconcentrated mercury from the sea water prior to determination, eleven by amalgamation on gold, one by amalgamation on silver, two by collection into oxidizing solutions, one by organic extraction and one by ion exchange chromatography.

Reduction to metallic mercury was used by an overwhelming proportion of the participants, with stannous chloride as reductant in all but one case, where sodium borohydride was used. In all cases but four, the participants used cold vapor atomic absorption for the final determination. This makes comparison of detection techniques difficult, but the good quality results obtained by cold vapor atomic fluorescence are of interest and the spurious results obtained by differential pulse anodic stripping voltammetry may be indicative of the risk of mercury contamination in polarographic laboratories.

As regards detection instrumentation, 18 participants used absorption instruments specially designed for the detection of mercury in the vapor form (e.g., Laboratory Data Control, Coleman MAS-50, IRDAB HGM 2300), but 10 used atomic absorption spectrophotometers with accessories or modifications for this purpose. Many participants mentioned absorption cells of long optical path length (20 to 30 cm).

Responses to the question of how detection limits were estimated revealed that most frequently the participants based it on twice the background instrument noise (12), but other definitions included twice the standard deviation of the blank or a low standard (8), thrice the standard deviation of the blank or a low standard (3), twice the blank (2), mean blank plus three standard deviations of the blank (2), twice the sum of the standard deviations of the blank and a low standard, 1% absorption (1). Owing to this variety in the definitions, the reported detection limits (Table 1) are not directly intercomparable.

Conclusions

This exercise is one in a series of ICES intercalibrations which have been conducted with the objective to assess and improve the capability of laboratories engaged in sea water trace metal determinations (Bewers et al., 1978). Organizationally, it differs from previous exercises in that the initiation came from the Oslo and Paris Commissions. The previous ICES intercalibrations have demonstrated progressive improvement in agreement between laboratories and in methodology (Jones, 1977; Bewers et al., 1981). Similarly, when the results of this exercise are compared with a previous mercury intercalibration (Ólafsson, 1978), a substantial improvement is evident. Moreover, on the basis of the results, areas of improvement can be suggested as well as areas where a satisfactory situation seems to have been reached. Thus, the spike recoveries indicate a generally good comparability of the standard solutions used in the participating laboratories. As the errors, demonstrated in low level determinations, are mainly of a systematic nature (Figure 2), individual laboratories can search for the sources of these errors and make efforts to eliminate them.

The magnitude of the systematic errors and their causes are different between laboratories and the following comments on possible means to improve performance will be familiar to many but may be useful to others. They refer to the cold vapor atomic absorption technique.

1. Decrease blanks.

Nitric, sulfuric and hydrochloric acids with very small mercury traces can now be purchased.

Potassium permanganate is frequently contaminated with mercury, but the mercury

is co-precipitated with hydrous manganese oxides upon aging of aqueous solutions and relatively clean permanganate solutions can then be obtained by careful decantation. The purging gas should be examined regularly for traces of mercury.

Stannous chloride should be dissolved in warm hydrochloric acid, diluted to the desired strength and traces of mercury purged out with a stream of argon or nitrogen for at least an hour. Water vapor and other absorbing gases should be eliminated from the gas stream before absorption measurement.

2. Increase sensitivity for accurate determination of both the blanks and sample concentrations.

Preconcentrate by amalgamation on gold. With this technique, water vapor and other absorbing gases are also prevented from interfering with absorbance measurement.

Preconcentrate into an absorbing medium, e.g., acid permanganate or brominating solution; blanks must be checked carefully. Increase optical path length of absorption cell. Optimize gas flow rates.

Acknowledgements

I wish to thank all the participants for their contributions to this work, S. Helgadóttir for advice on statistics, J. Briem, S. Einarsson, K. Hafsteinsdóttir, G. Hilmarsson and S. Jónsdóttir for valuable assistance in the execution of this work.

References

- Agemian, H. and Chau, A.S.Y., 1978. Automated method for the determination of total dissolved mercury in fresh and saline waters by ultraviolet digestion and cold vapor atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 50: 13-16.
- Ambe, M. and Suwabe, K., 1977. The preparation of standard solutions of mercury at the p.p.b. level. *Anal. Chim. Acta*, 92:55-60.
- Baker, C.W., 1977. Mercury in surface waters of seas around the United Kingdom. *Nature*, 270: 230-232.
- Bewers, J.M., Topping, G. and Windom, H., 1978. Status and plans regarding ICES intercalibrations for trace metals in sea water. ICES, C.M. 1978/E:27.
- Bewers, J.M., Yeats, P.A., Dalziel, J. and Baron, J.L., 1981. Report of the ICES fourth round intercalibration for trace metals in sea water. *Coop.Res.Rep.*, No.105.
- Dogan, S. and Haerdi, W., 1978. Pre-concentration on silver wool of volatile organo-mercury compounds in natural waters and air and the determination of mercury by flameless atomic absorption spectrometry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 5: 157-162.
- Fitzgerald, W.F. and Lyons, W.B., 1973. Organic mercury compounds in coastal waters. *Nature*, 242: 452-453.
- Greenberg, A.E. et al. 1969. Chemical reference samples in water laboratories. *J. Am. Water Works Ass.*, 61: 599-602.
- Hatch, W.R. and Ott, W.L., 1968. Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 40: 2085-2087.

- Jensen, K.D. and Carlsen, V., 1978. Low level mercury analysis by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 47: 121-134.
- Jones, P.G.W., 1976. An ICES intercalibration exercise for trace metal standard solutions. ICES, C.M.1976/E:15.
- Jones, P.G.W., 1977. A preliminary report on the ICES intercalibration of sea water samples for the analysis of trace metals. ICES, C.M.1977/E:19.
- Kiemeneij, A.M. and Kloosterboer, J.G., 1976. Rapid photochemical decomposition of organic mercury compounds in natural water. *Anal. Chem.*, 48: 575-578.
- Matsunaga, K., Nishimura, M. and Konishi, S., 1975. Mercury in the Kuroshio and Oyashio regions and the Japan Sea. *Nature*, 258: 224-225.
- Matsunaga, K., Konishi, S. and Nishimura, M., 1979. Possible errors caused prior to measurement of mercury in natural waters with special reference to seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 13: 63-65.
- Mukherji, P. and Kester, D.R., 1979. Mercury distribution in the Gulf Stream. *Science*, 204: 64-66.
- Nelson, L.A., 1979. Brominating solution for the preconcentration of mercury from natural waters. *Anal. Chem.* 51: 2289.
- Neville, A.M. and Kennedy, J.B., 1964. *Basic Statistical Methods*. Scranton, Pennsylvania.
- Nishimura, M., Matsunaga, K. and Konishi, S., 1975. Determination of mercury in natural waters. *Jpn. Anal.* 24: 655-658.
- Olafsson, J., 1974. Determination of nanogram quantities of mercury in sea water. *Anal. Chim. Acta*, 68: 207-211.
- Olafsson, J., 1978. Report on the ICES international intercalibration of mercury in seawater. *Mar. Chem.*, 6: 87-95.
- Pedersen, K. and Larsen, B., 1977. Mercury in the Sound. Progress Report. The Danish Isotope Centre.
- Piuzé, J. and Tremblay, M., 1979. Mercury in the waters of the St Lawrence estuary, Quebec, Canada. ICES, C.M.1979/E:49.
- Stefánsson, U. and Guðmundsson, G., 1978. The freshwater regime of Faxaflói, southwest Iceland, and its relationship to meteorological variables. *Est. Coast. Mar. Sc.*, 6: 535-551.
- Thibaud, Y. Analyse du mercure par un procédé semi-automatique application aux organismes marins et à l'eau de mer en particulier. *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit.*, No. 250: 1-8.
- Thompson, K.C. and Godden, R.G., 1975. Improvements in the atomic fluorescence determination of mercury by the cold-vapor technique. *Analyst* 100: 544-548.
- Youden, W.J., 1959. Graphical diagnosis of interlaboratory tests results. *Industrial Quality Control* 25: 24-28.

T a b l e 1

Sample age (days) in parentheses by analytical results.

Abbreviations:

AA: atomic absorption

CVAA: cold vapor atomic absorption

CVAf: cold vapor atomic fluorescence

DPASV: differential pulse anodic stripping voltammetry

NA: neutron activation

ND: not detectable

Figures in brackets not included in calculations

NS: no significant difference between sea water duplicates

SIGN: significant difference between sea water duplicates

Lab. No. (Ref)	Pretreatment	Preconcentration	Method	Blank	Det. lim.	Sea water	Sea water	Sea water + spike I	Sea water + spike II
1	N O N E	No	CVAA NaBH ₄	?	5	5 (84) 5 5	5 (84) 5 7	21 (84) 21 21	106 (84) 106 106 114
Hatch and Ott, 1968						5.3 ± 0.8 5.0 ± 0		21 ± 0 102%	108 ± 4 72%
NS									
2	Br ₂ and HNO ₃ added 45°C overnight	No	CVAA SnCl ₂	?	20	ND	ND	ND	190 (21) 190 - 240 - 173 + 29
3	N O N E	No	NA Electro- lytic deposition on gold	0- 3	1-5	6 (28) 5 - 7 - 8 (48) 10.6 ± 5.8 6.5 ± 1.3	16 (28) 7 - 20 (48) 16 - 14.8 ± 5.5	24 (28) 28 (48) 23 - 23 - 24.5 ± 2.4 90%	142 (28) 113 - 135 (48) 138 - 132 ± 13 85%
Jensen and Carlsen, 1978									
SIGN									
4	N O N E	No	CVAA SnCl ₂	0	2.5	6 (84) 7 7	10 (84) 6 7	20 (84) 21 21	132 (84) 133 135 7.2 ± 1.5 20.7 ± 0.6 133 ± 1.5 88%
						6.7 ± 0.6	7.7 ± 2.1	88%	88%
NS									

/Ct'd.

Table 1 (Ctd.)

Lab. No. (Ref)	Pretreatment	Preconcentration	Method	Blank	Det. lim.	Sea water	Sea water	Sea water + spike I	Sea water + spike II
5	N O N E	Organic extrac- tion	AA Graphite furnace	10	5	30 (20) 30 (22) 28 -	25 (20) 25 (22) 25 -	45 (20) 38 (22) 42 -	130 (20) 155 (22) 150 -
						27.2 $\pm$ 2.5 29.3 $\pm$ 1.2	25 $\pm$ 0	41.6 $\pm$ 3.5 94%	145 $\pm$ 13 82%
						SIGN			
6	N O N E ?	No	CVAA SnCl ₂	9	18	20 (59) 20 25	40 (59) 40 45	45 (59) 40 50	200 (59) 190 195
						31.7 $\pm$ 11.2 21.7 $\pm$ 2.9	41.7 $\pm$ 2.9	45.0 $\pm$ 5.0 86%	195 $\pm$ 5 114%
						SIGN			
7	N O N E	Au amalgam- ation	CVAA SnCl ₂	?	30	78 (78) 65 48 61 53	51 (77) 72 66 65 63 77	84 (72) 94 86 70	147 (71) 139 135 165 155
						63.6 $\pm$ 9.9 61.0 $\pm$ 11.6	65.7 $\pm$ 8.9	83.5 $\pm$ 10 129%	148 $\pm$ 12 59%
						NS			
8	N O N E	Au amalgam- ation	CVAA SnCl ₂	1-2	2 ?	18.2 (49) 21.6 19.8 20.3 20.6	9.0 (50) 9.0 9.3 10.0 10.8	39.0 (50) 35.0 35.4 36.4 36.4	195.2 (50) 190.4 200.8 209.6 222.4
						14.9 $\pm$ 5.6 20.1 $\pm$ 1.3	9.6 $\pm$ 0.8	36.4 $\pm$ 1.6 140%	204 $\pm$ 13 132%
						SIGN			
9	N O N E	No	CVAA SnCl ₂	2.5	5.0	11 (63) 12.5 - 6 (62)	16 (63) 13 - 8 (62)	26 (63) 24 - 20 (62)	150 (63) 160 - 146 (62)
						11.1 $\pm$ 3.6 9.8 $\pm$ 3.4	12.3 $\pm$ 4.1	23.3 $\pm$ 3.1 79%	152 $\pm$ 7.2 99%
						NS			

/Ctd.

Table 1 (Ctd.)

Lab. No. (Ref)	Pretreatment	Preconcentration	Method	Blank	Det. lim.	Sea water	Sea water	Sea water + spike I	Sea water + spike II
10	100 ml sample + 2 ml KMnO_4 (5%) + 2 ml $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5%) + 2 ml H_2SO_4 (conc) 80 °C 2 hrs	No	CVAA $\text{HO}\cdot\text{NH}_3\text{Cl}$ SnCl_2	20	20	Contaminated	20 10 20 20	50 50 90 60	140 120 150 130 140
							17.5 ± 5	62.5 ± 19 292%	136 ± 11 83%
11	N O N E	Au amalgamation	CVAA SnCl_2	0.5	1.7	3.3 (51) 3.9	2.8 (54) 2.1 2.3	22 (61) 14 - 14 - 20 (62) 21 - 15 - 20 - 17 -	151 (63) 145 149 152 134
							2.9 ± 0.7 3.6 ± 0.4	17.9 ± 3.3 97%	146 ± 7 100%
						SIGN			
12	N O N E	Ag amalgamation	CVAA SnCl_2	5.4	0.2	4.4 (57) 7.0 6.0 5.8	9.8 (57) 7.9 6.5 9.6	29.4 (57) 27.3 23.5 25.8	109.2 (57) 108.2 105.9 118.2
	Dogan et al., 1978 Ólafsson, 1974						7.1 ± 1.9 5.8 ± 1.1	26.5 ± 2.5 126%	110 ± 5 72%
						SIGN			
13	Br_2 and HNO_3 added 45 °C 16 hrs	No	CVAA SnCl_2	5	10	<10 (14) <10 <10	<10 (14) <10 <10	10 (14) 10 10	70 (14) 70 70
						<10		10 ± 0	70 ± 0 /Ct'd.

Table 1 (Ctd.)

Lab. No. (Ref)	Pretreatment	Preconcentration	Method	Blank	Det. lim.	Sea water	Sea water	Sea water + spike I	Sea water + spike II
14	Oxidation KMnO_4 , H_2SO_4	No	CVAA SnCl_2	<20	20	<20 (22) <20 <20	30 (22) <20 <20	30 (22) 40 30	120 (22) 140 130
								33.3 ± 5.8	130 ± 10
16	Oxidation H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2	No	CVAA SnCl_2	225	50	Contamination		690 (64) 655 630	425 (64) 395 335
	Thibaud, 1975							658 ± 30	385 ± 46
17	N O N E	No	DPASV gold disc electrode	< 6	6	23 (51) 27 (54) 22 (56)	29 (63) 41 (64) 33 (65)	135 (43) 146 (44) 179 -	400 (47) 326 - 264 (48) 346 (50) 379 (51)
						29.2 ± 7.1 24.0 ± 2.7	34.3 ± 6.1	153 ± 23 806%	343 ± 53 219%
						SIGN			
18	N O N E	Au amalgam- ation	CVAA SnCl_2	1.1	0.7	2.2 (22) 2.2 2.2 2.2 2.2 2.2 2.2	2.2 (22) 2.2 2.2 2.2 2.2 2.2 2.2	17.3 (22) 17.3 17.3 18.4 18.4 16.8 17.3	130.4 (22) 130.4 132.2 128.4 127.8 129.3 129.3
						2.2 ± 0.4 2.2 ± 0.4	2.2 ± 0.4	17.5 ± 0.6 100%	130 ± 2 89%
						NS			
20	N O N E	SnCl_2 reduc- tion Collect Hg in bromin- ating sol- ution	CVAF	0.4 - 1.0	0.5	1.75 (15) 2.80	2.50 (15) 2.38	13.7 (22) 18.7 18.7 14.6 20.4	137.8 (22) 142.8 148.8 150.7 143.9
	Thomsen and Godden, 1975					2.4 ± 0.4 2.3 ± 0.7	17.2 ± 2.9 2.4 ± 0.1	96%	145 ± 5 100%
	Nelson, 1979					NS			

Table 1 (Ctd.)

Lab. No. (Ref)	Pretreatment	Preconcentration	Method	Blank	Det. lim.	Sea water	Sea water	Sea water + spike I	Sea water + spike II
22	500 ml sample + 10 ml KMnO_4 (2%) + 10 ml H_2SO_4 (50%)	SnCl_2 reduction Collect Hg in KMnO_4 / H_2SO_4 solution	CVAA SnCl_2	20	16	48 (27) 45 44 ± 4.6	39 (27) 37 ± 4.2	34 (27) 40	166 (27) [534] 166 85%
24	N O N E Ólafsson, 1974	Au amalgamation	CVAA SnCl_2	0.3 - 1.9	0.4	2.9 (23) 2.9 - 2.5 (24) 2.0 - 2.4 (28) 2.2 - 2.6 - 2.2 (62) 3.1 - 2.5 - 3.3 - 3.0 (83) 2.7 (105) 2.1 - 2.1 - 2.2 - 2.1 (107) 2.4 - 2.8 - 2.5 ± 0.4	18.3 (21) 17.9 - 17.7 - 19.4 - 19.1 (23) 16.8 (24) 17.7 (62) 19.1 - 18.0 - 17.8 - 19.1 (105) 17.3 - 17.6 - 18.1 ± 0.8 101%	146 (20) 146 - 136 - 148 - 147 - 145 - 149 - 136 (62) 139 - 140 - 141 - 137 - 144 (105) 150 - 143 - 142 - 146 - 145 - 143 ± 4 98%	
25	N O N E	Au amalgamation	CVAA SnCl_2	1.4	1	0.5 (123) 0.5 0.7 ± 0.3 0.5 ± 0	0.5 (123) 1.25 0.75 0.8 ± 0.4	21.5 (123) 22.0 19.5 132%	87 (123) 68 73 53%
						NS		/Ct'd.	

Table 1 (Ctd.)

Lab. No. (Ref)	Pretreatment	Preconcentration	Method	Blank	Det. lim.	Sea water	Sea water	Sea water + spike I	Sea water + spike II
26	200 ml sample + 9 ml H_2SO_4 + $KMnO_4$ (5%) + $K_2S_2O_8$ (5%) + 12% $NaCl/HO \cdot NH_3Cl$	No	CVAA $SnCl_2$	5	2	3 (34) 3 3 3	3 (34) 3 3 3	15 (34) 17 19 19	154 (34) 166 140 152
						3 ± 1	3 ± 1	17.5 ± 1.9 94%	153 ± 11 105%
						NS			
27	N O N E	Au amalgamation	CVAA $SnCl_2$	0.3	0.6	4.6 (89) 5.4	9.3 (90) 9.3	24 (91) 27 25	197 (91) 197 169 160
						7.2 ± 2.5 5.0 ± 0.6	9.3 ± 0	25.3 ± 1.5 118%	181 ± 19 121%
						SIGN			
28	N O N E	Two stage Au amalgamation	CVAA $SnCl_2$	0.8 - 4.4	0.4	8.1 (57) 7.9 (61)	6.5 (61)	26.4 (51) 22.6 (54) 27.6 (55) 21.0 - 28.3 (56)	125 (50) 127 (51) 144 (54) 155 (55) 134 - 139 (56)
						7.5 ± 0.9		25.2 ± 3.2 115%	137 ± 11 91%
29	N O N E	Au amalgamation	CVAA $SnCl_2$	0	1.0	2.2 (47) 2.2	2.6 (47) 4.5	18.6 (47) 16.4 15.6	142 (47) 133 147
Nishimura et al., 1975						2.9 ± 1.1 2.2 ± 0	3.6 ± 1.3	16.9 ± 1.6 91%	141 ± 7 96%
						NS			

/Ctd.

Table 1 (Ctd.)

Lab. No. (Ref)	Pretreatment	Preconcentration	Method	Blank	Det. lim.	Sea water	Sea water	Sea water + spike I	Sea water + spike II
30	a) N O N E b) 300 ml sample + 3 ml 18 N H ₂ SO ₄ heat Ambe and Suwabe, 1977	Au amalgamation	CVAA SnCl ₂	0.1	0.5	a) 2.8(27)a) 2.2(27) b) 2.4(30) b) 2.1 -	a) 18.0(27)a) 139(28) a) 19.8 - a) 142(29) a) 20.7(28)a) 142 - b) 19.3 - b) 143(28) b) 20.4 - b) 147 - b) 19.4 - b) 142(29) b) 145 -	2.4 ± 0.3 112%	143 ± 3 98%
31	N O N E	Ionac Sr-3 chelating resin	CVAA NaOH HO·NH ₃ Cl SnCl ₂	2-3	2-3	14.9(79) [41.3] 14.9	49.3 (78) 43.5 - 43.5 - 45.4 ± 3.3 198%	228 (77) 254 - 257 (78) 246 ± 16 162%	
32	N O N E	No	CVAA SnCl ₂	0	1	3.9 (50) 3.9 3.2 4.2 3.5 3.9 3.3 4.4 4.2	2.8 (50) 4.1 3.9 3.7 3.9 3.6 4.2 4.7 2.8	19.6 (51) 18.9 19.4 18.6 18.4 18.8 137	127 (51) 128 141 141 151 138 137
						3.8 ± 0.5 3.8 ± 0.4	19.0 ± 0.5 98%	138 ± 8 94%	
						NS			

/Ct'd.

Table 1 (Ct'd.)

Lab. No. (Ref)	Pretreatment	Preconcentration	Method	Blank	Det. lim.	Sea water	Sea water	Sea water + spike I	Sea water + spike II
33	100 ml sample + 5 ml H ₂ SO ₄ (conc) + 5 ml HNO ₃ (conc) + KMnO ₄ + 5 ml K ₂ S ₂ O ₈ (5%) Heat 80 °C 2 hrs, cool + 5 ml HO·NH ₃ Cl N ₂ flush	No	CVAA SnCl ₂	50	50	100 (21) 100 - ND - 50 (29) 100 - ND -	ND (21) 50 - 50 - 200 (29) 100 - ND -	100 (21) 100 - 100 - ND (29) 50 - 200 -	200 (21) 200 - 200 - 200 (29) 200 - 200 -
						93.8 ± 50 87.5 ± 25	100 ± 70	110 ± 55 105%	200 ± 0 74%
						NS			
34	N O N E	No	CVAA SnCl ₂	0	0.7	2.0 (47) 2.1 2.4 2.1 1.9	2.4 (47) 2.4 2.0 1.9 1.9	18 (47) 20 20 20 19	152 (47) 152 149 146 152
						2.1 ± 0.2 2.1 ± 0.2	2.1 ± 0.3	19.4 ± 0.9 112%	150 ± 3 104%
						NS			
35	14 ml HNO ₃ (conc) containing 0.5% K ₂ Cr ₂ O ₇ added to each litre sample	No	CVAA SnCl ₂	1.6	1.6	3.7 (26) 3.9 3.7 4.4	4.0 (26) 3.3 3.6 4.4	24.1 (26) 23.4 25.4 25.0	171 (26) 174 183 177
						3.9 ± 0.4 3.9 ± 0.3	3.8 ± 0.5	24.5 ± 0.9 134%	176 ± 5 121%
						NS			
36	N O N E	Au amalgamation	CVAA SnCl ₂	0	2	6.7 (110) 6.7 8.0	9.1 (110) 9.1 9.5	25.5 (111) 25.5 27.6	164 (111) 156 172
Ólafsson, 1974						8.2 ± 1.3 7.1 ± 0.8	9.2 ± 0.2	26.2 ± 1.2 117%	164 ± 8 109%
						SIGN			

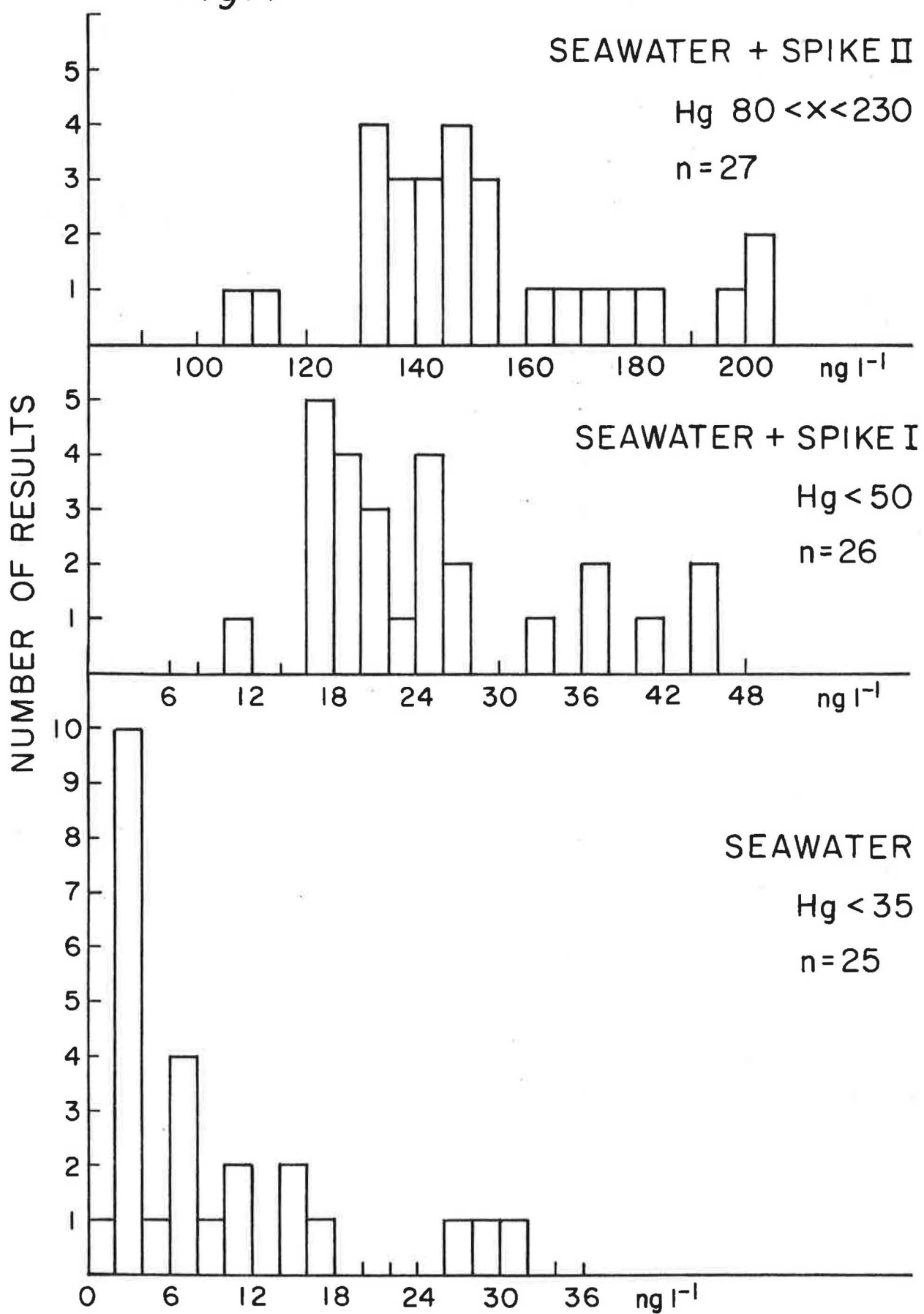
Table 2.

Summary of results after exclusion of outliers.

Lab No	Sea water		Sea water + spike I		% Rec.	Sea water + spike II.		% Rec.
	Hg ng l ⁻¹ $\bar{x}$	s	Hg ng l ⁻¹ $\bar{x}$	s		Hg ng l ⁻¹ $\bar{x}$	s	
1	5.3	0.8	21.0	0	102	108	4	72
2						173	29	
3	10.6	5.8	24.5	2.4	90	132	13	85
4	7.2	1.5	20.7	0.6	88	133	1.5	88
5	27.2	2.5	41.6	3.5	94	145	13	82
6	31.7	11.2	45.0	5.0	86	195	5	114
7						148	12	59
8	14.9	5.6	36.4	1.6	140	204	13	132
9	11.1	3.6	23.3	3.1	79	152	7.2	99
10	17.5	5				136	11	83
11	2.9	0.7	17.9	3.3	97	146	7	100
12	7.1	1.9	26.5	2.5	126	110	5	72
13			10	0				
14			33.3	5.8		130	10	
17	29.2	7.1						
18	2.2	0.4	17.5	0.6	100	130	2	89
20	2.4	0.4	17.2	2.9	96	145	5	100
22			37	4.2		166		85
24	2.5	0.4	18.1	0.8	101	143	4	98
25	0.7	0.3	21.1	1.3	132			
26	3	1	17.5	1.9	94	153	11	105
27	7.2	2.5	25.3	1.5	118	181	19	121
28	7.5	0.9	25.2	3.2	115	137	11	91
29	2.9	1.1	16.9	1.6	91	141	7	96
30	2.4	0.3	19.6	1.0	112	143	3	98
31	14.9		45.4	3.3	198			
32	3.8	0.5	19.0	0.5	98	138	8	94
33						200	0	74
34	2.1	0.2	19.4	0.9	112	150	3	104
35	3.9	0.4	24.5	0.9	134	176	5	121
36	8.2	1.3	26.2	1.2	117	164	8	109
	9.1	8.9	25.0	9.3		151	24	
	N= 25		N= 26			N= 27		

Standard deviations estimated for analyses of natural sea water by laboratories 18 and 26.

Fig. 1



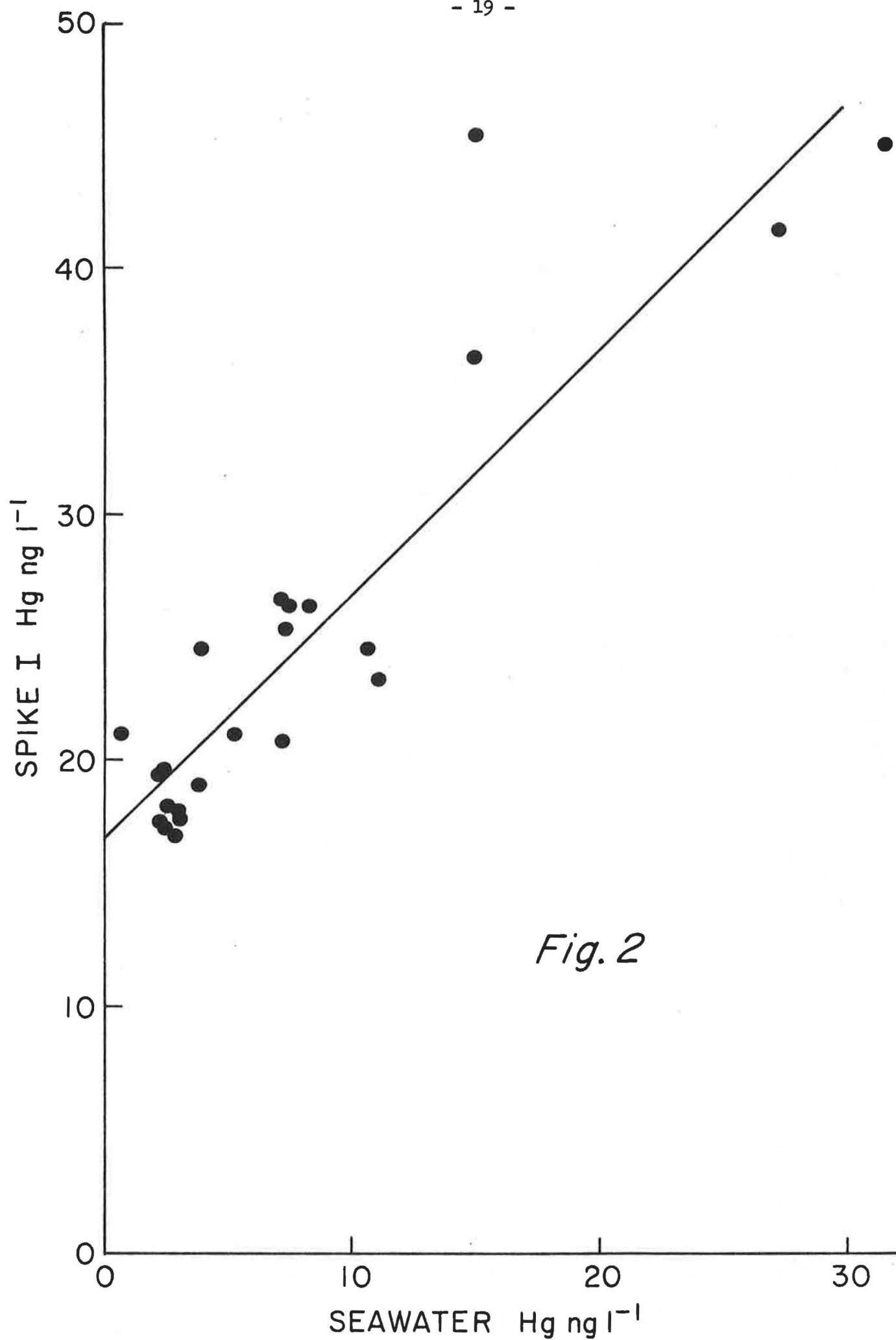
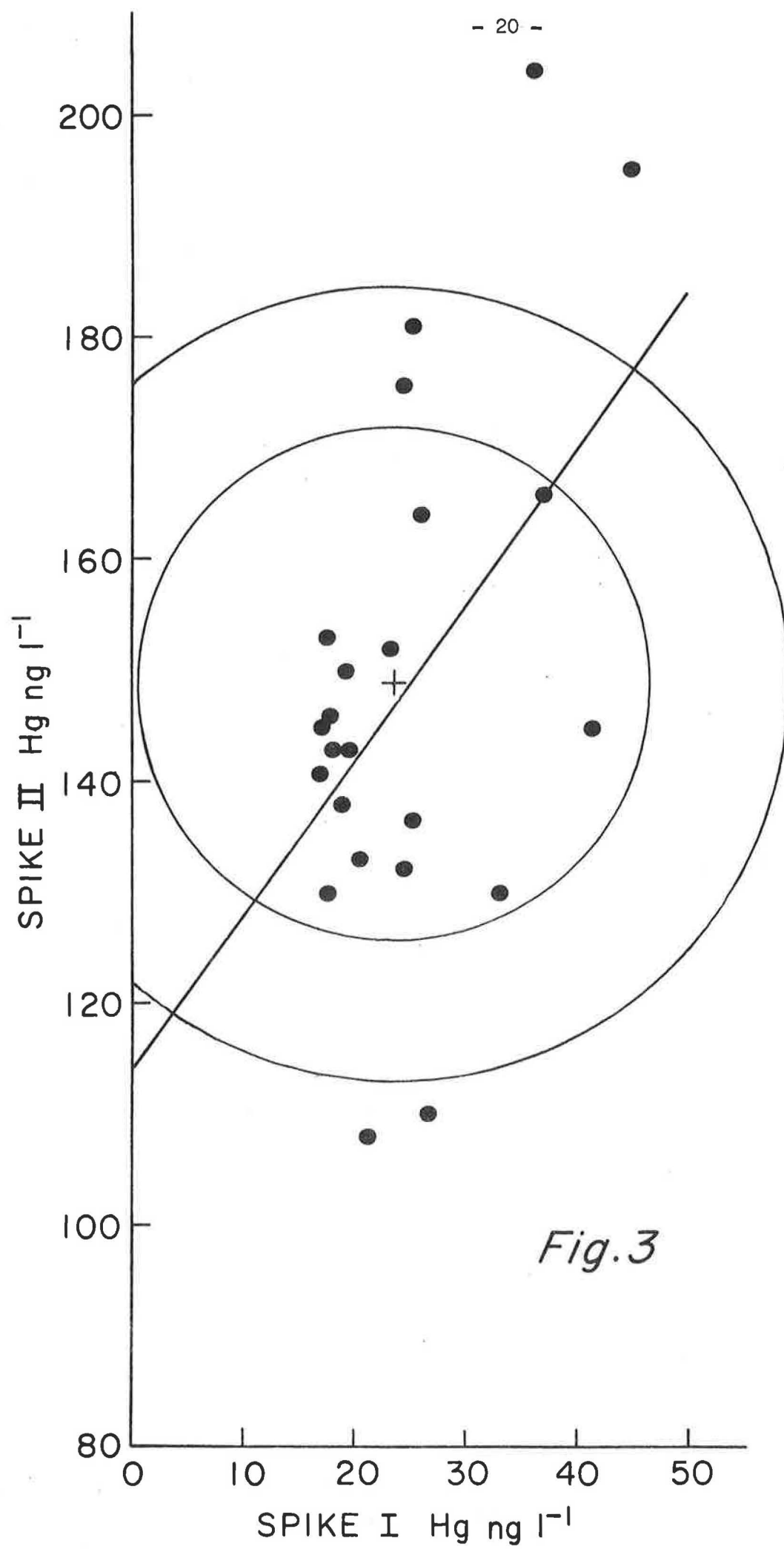


Fig. 2



ANNEX I

List of Participants

- | | |
|--|--|
| 1 Gh. Decadt,
Dienst Analytische Scheikunde,
Plein 2,
1050 Brussels,
BELGIUM | 2 R. de Boeck & G. Schmit,
Inst. for Hygiene & Epidemiology,
Juliette Wytzmanstraat 14,
1050 Brussels,
BELGIUM |
| 3 Paul Pheiffer Madsen,
Isotopcentralen/ATV,
Skelbaekgade 2,
DK 1717 Kbh. V,
DENMARK | 4 Folke Koroleff,
Merentutkimuslaitos,
POB 166,
SF-00141 Helsinki 14,
FINLAND |
| 5 Pierre Hocquellet,
Laboratoire Municipal,
rue du Professeur Vezes,
33300 Bordeaux,
FRANCE | 6 M.R. Grummenacker,
C. d'Etudes Nucl. de Cadarache,
Boite Postale No. 1,
13115 Saint Paul lez Durance,
FRANCE |
| 7 Y. Thibaud,
ISTPM,
rue de l'Ile d'Yeu, B.P. 1049,
44037 Nantes Cedex,
FRANCE | 8 J.L. Martin,
Centre Oceanologique de Bretagne,
29 N-Plouzane,
29273 Brest Cedex,
FRANCE |
| 9 B. Falgas,
Laboratoire Minicipal de Rouen,
29 rue Bourg l'Abbe,
76000 Rouen,
FRANCE | 10 H. Bergmann,
Bundesanstalt für Gewässerkunde,
Kaiserin-Augusta-Anlagen 15-17,
D-5400 Koblenz,
FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY |
| 11 Dieter Schmidt & P. Freiman,
Deutsches Hydrographisches Inst.,
Bernhard-Nocht-Strasse 78,
2000 Hamburg 4,
FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY | 12 Dan O'Sullivan,
Department of Fisheries and Forestry,
Fisheries Research Centre,
Abbotstown, Castleknock,
Co. Dublin, IRELAND |
| 13 Pieter H.A. Hoogweg,
R. Inst. Zuivering van Afvalwater,
Maerlant 5, POB 17,
8200 AA Lelystad,
NETHERLANDS | 14 Per Einar Paus & Beate Enger,
Central Inst. for Indust. Research,
Forskningsv. 1, POB 350,
Blindern, Oslo 3,
NORWAY |
| 15 Maria Teresa Vinhas,
CEPASA,
Rua Rodrigo da Fonseca, 74-1,
1200 Lisbon,
PORTUGAL | 16 J. Guerrero,
Lab. Oceanografico Mar Menor,
POB 22,
San Pedro del Pinatar, Murcia,
SPAIN |
| 17 Ingemar Gustavsson,
Statens Naturvardsverk,
The Lab. for Coastal Research,
750 08 Uppsala, Box 8043,
SWEDEN | 18 C.W. Baker,
MAFF, Directorate of Fish. Res.,
Fisheries Radiobiological Lab.,
Hamilton Dock, Lowestoft,
Suffolk NR32 1DA, UNITED KINGDOM |

- 19 F. Sweeting,
Wessex Water Authority,
Mead Lane, Saltford,
Bristol BS18 3ER,
UNITED KINGDOM
- 20 A. Nelson,
Thames Water Authority,
New River Head, Roseberry Avenue,
London EC12 4TP,
UNITED KINGDOM
- 21 P. Morris,
North West Water Authority,
Dawson House, Great Sankey,
Warrington WA5 3LW,
UNITED KINGDOM
- 22 William Graham,
Marine Laboratory,
Victoria Road, POB 101,
Aberdeen AB9 8DB,
UNITED KINGDOM
- 23 Tom Leatherland,
Clyde River Purification Board,
Rivers House, Murray Road,
East Kilbride, Glasgow,
UNITED KINGDOM
- 24 Jón Ólafsson,
Marine Research Institute,
Skúlagata 4,
Reykjavik,
ICELAND
- 25 P. Mukherji & D.R. Kester,
Graduate School of Oceanography,
Narragansett Bay Campus,
University of Rhode Island,
Kingston, R.I. 02881, USA
- 26 Herbert L. Windom,
Skidaway Inst. of Oceanography,
Univ. System of Georgia,
POB 13687, Savannah,
Georgia 31406, USA
- 27 Eric Crecelius,
Battelle Marine Research Lab.,
Route 5, Box 1000,
Sequim,
Washington 98382, USA
- 28 W.F. Fitzgerald & G.A. Gill,
Marine Sciences Institute,
University of Connecticut,
Groton, Connecticut 06340,
USA
- 29 Katsuhiko Matsunaga,
Dept. Chem., Faculty of Fisheries,
Hokkaido University,
Hakodate,
041 JAPAN
- 30 Mitsuko Ambe,
Sagami Chemical Research Center,
Nishi-Ohnuma 4-4-1,
Sagamihara, Kanagawa 229,
JAPAN
- 31 S. Berman,
Nat.Res.Council of Canada,
Division of Chemistry,
Ottawa,
CANADA K1A 0R6
- 32 C.S. Wong & K. Johnson,
Ocean Chem.Div., Inst.Ocean.Sci.,
POB 6000, 9860 West Saanich Road,
Sidney, B.C.,
CANADA V8L 4B2.
- 33 H.S. Samant,
Environmental Protection Service,
16 Floor, Bank of Montreal Tower,
5151 George Street, Halifax, N.S.,
CANADA B3J 1M5.
- 34 Jean Piuze & Mariette Tremblay,
Direction de la Recherche,
C.P. 15.500,
901 Cap-Diamant, Quebec,
CANADA G1K 7Y7.
- 35 Peter Berrang,
Seakem Oceanography Ltd.,
9817 West Saanich Road,
Sidney, B.C.,
CANADA V8L 3S1.
- 36 H. Armannsson,
National Energy Authority,
Grensasvegi 9,
Reykjavik,
ICELAND.
- 37 J.C. Duinker,
Netherlands Inst. for Sea Research,
POB 59,
Den Burg, Texel,
NETHERLANDS.

ANNEX II

To participants in the ICES INTERCALIBRATION OF MERCURY IN SEA WATER FOR THE JOINT MONITORING GROUP OF THE OSLO AND PARIS COMMISSIONS.

The four samples are of sea water with salinity 35 ‰. The sea water has been acidified with pure nitric acid to pH 1 and irradiated with U.V. light. The samples with numbers 1-- are duplicates of natural sea water, but the samples with numbers 2-- and 3-- are spiked with different amounts of inorganic mercury. You are asked to analyze each sample with numbers 1-- if possible in triplicate and samples 2-- and 3-- at least in triplicate (more if possible). The results and information on analytical methodology should be filled in the accompanying sheets and returned to me no later than 15th January 1980.

Best wishes,

Jón Ólafsson
Marine Research Institute
Skúlagata 4,
Reykjavík, Iceland.

ICES INTERCALIBRATION OF MERCURY IN SEA WATER FOR THE JOINT
MONITORING GROUP OF THE OSLO AND PARIS COMMISSIONS.

Results from:

<u>Sample no.</u>	<u>Hg ng l⁻¹</u>	<u>Date analyzed</u>
1		
"		
"		
.....		
1		
"		
"		
.....		
2		
"		
"		
.....		
3		
"		
"		
.....		
Blank		

Signature

ANALYTICAL METHODOLOGY

Pretreatment of sample (if any):

Determination:

Detection limit and how estimated:

Instrumentation:

EXERCICE D'INTERCALIBRATION, CIEM 1979, CADMIUM EN EAU DE MER

par

Yves Thibaud
Institut Scientifique et Technique
des Pêches Maritimes, Nantes, France

Les résultats d'un exercice d'intercalibration concernant le cadmium en eau de mer, qui s'est déroulé au cours de l'année 1979, sont présentés ici.

Les valeurs fournies par les laboratoires sont particulièrement bien regroupées. Une aussi bonne cohésion ne semble pas avoir été obtenue précédemment dans le cadre d'exercices portant sur les métaux traces.

Cette amélioration de la validité des résultats tient à la fois aux performances des techniques analytiques actuellement utilisées et aux précautions visant à éviter les contaminations au moment de l'échantillonnage.

INTRODUCTION

Plusieurs exercices d'intercalibration dont le but est d'améliorer la validité des analyses de métaux traces en eau de mer, et de permettre une meilleure exécution des programmes de surveillance concernant la pollution du milieu marin, ont été précédemment conduits sous les auspices du CIEM (1) (2) (3).

Celui qui est présenté ici et qui ne porte que sur le cadmium a été lancé en mai 1978 par le sous-groupe "niveaux de contaminants en eau de mer". Il a été patronné et suivi en 1979 par le groupe "Chimie Marine".

Sa réalisation répond d'autre part à une demande du "Joint Monitoring Group" des Commissions d'Oslo et de Paris.

Des difficultés particulières sont rencontrées pour déterminer les teneurs des métaux présents à l'état de traces dans l'eau de mer. Certaines d'entre elles tiennent aux deux raisons suivantes:

- 1) l'existence de niveaux de présence relativement faibles, souvent proches des limites de détection qui peuvent être atteintes avec les techniques analytiques,
- 2) les risques de contamination qui résultent des diverses manipulations, notamment celles qui sont nécessitées par l'échantillonnage.

Intentionnellement pour cet exercice, nous avons ajouté des quantités de cadmium relativement élevées et exactement connues à certains échantillons, notamment dans l'intention de minimiser les difficultés analytiques qui proviennent de l'existence de niveau particulièrement faibles. De plus et dans la mesure du possible, de nombreuses précautions ont été prises pour éviter les souillures métalliques au cours des différentes étapes de la préparation des échantillons d'eau de mer: le prélèvement, la filtration et la mise en flacons.

Très vraisemblablement à cause de cela, les résultats des analyses obtenues dans le cadre de l'exercice présenté ici, sont particulièrement bien regroupés.

Les laboratoires qui ont apporté leur concours en déterminant le cadmium dans différents types d'échantillons d'eau de mer appartiennent à 15 nations différentes. Ils sont au nombre de 33. Leurs noms sont donnés dans l'Annexe I avec ceux des participants.

Les tâches occasionnées par l'organisation de l'exercice, son déroulement et la collecte des résultats ont été exécutées par l'Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes.

DÉROULEMENT DE L'EXERCICE

Organisation de l'Exercice

Les conditions ci-après ont été fixées à l'origine, pour chaque laboratoire:

- examiner 3 types d'échantillons: (1) eau de mer sans ajout, (2) eau de mer avec ajout faible de cadmium, (3) eau de mer avec ajout élevé de cadmium;
- effectuer les analyses sur 3 flacons différents d'un même type d'échantillons; ceci dans le but de s'assurer que les contaminations dues aux emballages étaient inexistantes;
- effectuer sur chaque flacon un nombre d'analyses égal ou supérieur à 3; ceci afin de tester la fiabilité de la technique analytique du laboratoire.

Des contacts ont été pris ensuite avec les participants; il leur a été demandé à la date du 1er février, par un questionnaire:

- 1) la quantité d'eau de mer jugée nécessaire pour effectuer les analyses,
- 2) le mode de conservation, congelé ou acidifié, sous lequel il convenait de transporter les échantillons,
- 3) l'aéroport le plus proche de leur laboratoire.

Compte tenu des réponses et des conditions fixées initialement, il a été alors établi:

- que la quantité totale d'eau de mer nécessaire devait être de 650 l environ,
- que les quantités d'échantillons, d'une part à l'état congelé et d'autre part à l'état acidifié, devaient correspondre respectivement aux demandes de 13 et de 20 laboratoires.

Des dispositions particulières devaient être prises dans le cas des échantillons congelés; ils devaient être emballés dans des colis isothermes et être rapidement acheminés.

Prélèvement de l'Eau de Mer, Traitement à l'Arrivée au Laboratoire

L'eau de mer a été prélevée le 24 février 1979 par le navire "La Pelagia" dans une région de l'Atlantique (45°52'N 0.2°24'W), proche des côtes françaises appelée "Rochebonne". La profondeur y est d'environ 100 m. La température était de 11.6°C.

Le pompage a été réalisé à 5 m environ au-dessous de la surface. L'eau de mer a été recueillie dans des bidons en polyéthylène qui ont été préalablement lavés avec la même eau de mer. 20 bidons de 50 l ont été remplis.

A son arrivée au laboratoire, l'eau de mer a été simultanément pompée, filtrée sur membranes filtrantes Sartorius de 0.45 µm, puis recueillie dans un bac unique en polyéthylène de 1000 l.

Au préalable, le bas de 1000 l a été lavé à l'eau de mer et les parties métalliques de l'appareil à filtrer ont été recouvertes d'un film de "Téflon-Spray" par vaporisation.

L'eau de mer ainsi filtrée, 900 l environ, constituait un lot homogène. Son pH était de 8.2 et sa salinité de 35.3 ‰.

Les teneurs en métaux lourds autres que le cadmium étaient assez voisines de celles qui sont habituellement trouvées en eau de mer: 0.02 Hg, 0.44 Pb, 1.02 Cu, 21.7 Zn en µg/l.

Préparation, Stockage et Acheminement des Échantillons

Une première partie de l'eau de mer, celle destinée aux échantillons sans ajout, 250 l environ, a été transvasée à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bac en polyéthylène de 300 l muni à sa base d'un robinet en matière plastique.

70 flacons de 1 l en polyéthylène ont été remplis avec une partie des 250 l. La partie restante a été acidifiée avec de l'acide chlorhydrique Merck pour analyses ($d = 1.19$) jusqu'à un pH voisin de 2 en homogénéisant avec un agitateur en bois. Puis, avec l'eau de mer ainsi acidifiée, 120 flacons de 1 l en polyéthylène ont été remplis.

Avant l'utilisation, le bac de 300 l a été successivement lavé avec de l'eau distillée acidifiée, rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché; tandis que les flacons de 1 l en polyéthylène ont été simplement lavés en utilisant suivant le cas, l'eau de mer non acidifiée ou l'eau de mer acidifiée.

Une deuxième partie de l'eau de mer, celle destinée aux échantillons avec ajout faible a été aussi transférée dans un bac en polyéthylène de 300 l en opérant de la même manière, et avec les mêmes précautions.

Une quantité de 245 l a été mesurée en tenant compte du débit de la pompe péristaltique. Il a été ajouté 160 µl d'une solution à 1 g Cd par l (Titrisol Merck) et l'eau de mer a été homogénéisée à l'aide d'un agitateur en bois. Tout d'abord, comme dans le cas des échantillons sans ajout, 70 flacons de 1 l en polyéthylène ont été remplis. Avec la partie restante, acidifiée de la même manière que dans le cas des échantillons sans ajout à un pH voisin de 2, 120 flacons de 1 l ont été remplis.

Une troisième partie de l'eau de mer, celle destinée aux échantillons avec ajout élevé, a été traitée de la même manière que la deuxième partie destinée aux échantillons avec ajout faible. Dans ce cas il a été ajouté, dans 250 l, 1 425 µl d'une solution à 1 g Cd par l (Titrisol Merck).

Des lots séparés ont été constitués pour chacun des laboratoires, en regroupant les flacons entre eux: 3 flacons sans ajout, 3 flacons avec ajout faible et 3 flacons avec ajout élevé. Une numérotation à 4 chiffres permettait de distinguer les différents types d'échantillons et indiquait si l'eau de mer était acidifiée ou non.

Les flacons ont été rangés ensuite dans des caisses en carton garnies intérieurement de plaques en polystyrène.

Les colis qui contenaient les échantillons non acidifiés ont été entreposés en chambre froide à -20°C. Ceux qui contenaient les échantillons acidifiés ont été laissés à la température ambiante.

Les colis ont été expédiés soit par voie aérienne dans le cas des laboratoires étrangers, soit par la route dans le cas des laboratoires français. Les expéditions ont été effectuées dans le courant du mois de mai 1979. Mais des colis ont été aussi envoyés en juin, juillet et août aux laboratoires qui avaient reçu leurs échantillons en mauvais état, ou à des laboratoires qui avaient manifesté très tardivement leur désir de participation.

Dans le cas des échantillons congelés acheminés par voie aérienne, il a été ajouté dans les colis au moment du départ, de la neige carbonique en pastilles pour maintenir une température inférieure à 0°C.

Des essais préliminaires effectués à la température du laboratoire avaient montré que dans nos emballages et après ajout de neige carbonique, les échantillons étaient:

- toujours congelés après 24 heures,
- partiellement décongelés après 48 heures,
- décongelés après 72 heures.

La température de l'eau de mer était en peu inférieure à 10°C après 96 heures.

Certains laboratoires ont reçu cependant leurs échantillons complètement décongelés, vraisemblablement du fait que le temps de transport était relativement long ou encore parce que la température extérieure était assez élevée.

Rassemblement des Résultats

La transmission des résultats trouvés par les laboratoires s'est étalée du mois de juin au mois de novembre. Toutefois 4 laboratoires n'avaient pas encore répondu à la date du 31 décembre 1979.

Les résultats accompagnés de plusieurs informations notamment celles fournies sur les techniques analytiques, de même que les remarques faites sur l'état des échantillons à la réception, sont rassemblés dans l'Annexe II.

EXPLOITATION STATISTIQUE DES RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

L'examen à l'aide de la statistique de tous les résultats fournis par les laboratoires et leur regroupement adéquat doit permettre de définir des valeurs "de consensus" qui soient particulièrement proches des teneurs "vraies".

L'analyse statistique doit permettre par ailleurs de juger de la validité des procédés de conservation des échantillons d'eau de mer qui ont été utilisés. Elle doit aussi apporter des informations sur la validité des techniques analytiques qui ont été employées.

Regroupement des Résultats

Les résultats de l'ensemble des analyses se regroupent assez bien entre eux pour les 3 types d'échantillons.

Les moyennes "de consensus" correspondant aux 3 lots: (1) eau de mer sans ajout, (2) eau de mer avec ajout de 0.65 µg Cd/l et (3) eau de mer avec ajout de 5.70 µg Cd/l, sont respectivement de:

0.10 µg Cd/l (251 déterminations), 0.81 µg Cd/l (282 déterminations), 5.68 µg Cd/l (277 déterminations).

Quelques valeurs seulement, particulièrement éloignées, ont été éliminées par le test de Chauvenet:

- 2 sur 253 pour eau de mer sans ajout,
- 1 sur 283 pour eau de mer avec ajout de 0.65 µg Cd/l, et
- 11 sur 288 pour eau de mer avec ajout de 5.70 µg Cd/l.

Ces écarts s'expliquent vraisemblablement par des contaminations des flacons ou par des fautes inévitables de manipulations.

La très nette distinction observée entre les 3 lots différents d'échantillons est de toute évidence une conséquence de l'importance relative des quantités en cadmium ajoutées. Toutefois, il est remarquable qu'il existe une très bonne concordance entre les différences des moyennes et les ajouts de cadmium:

$$\begin{aligned} 0.81 - 0.10 &= 0.71 \text{ pour } 0.65 \text{ et} \\ 5.68 - 0.10 &= 5.58 \text{ pour } 5.70 \text{ en } \mu\text{g/l.} \end{aligned}$$

Les déviations standard correspondant aux moyennes des différents lots sont d'autre part très convenables lorsqu'on les compare avec celles trouvées en général pour des exercices interlaboratoires portant sur des métaux traces. Notamment pour l'eau de mer sans ajout dont la moyenne est de 0.10 µg Cd/l, la déviation standard n'est que de 0.033.

La validité des moyennes obtenues à partir des résultats de l'ensemble des laboratoires est mieux établie lorsqu'on prend en considération leurs performances analytiques.

Les deux critères de sélection suivants ont été appliqués aux résultats fournis par chaque participant:

- 1) une répétabilité satisfaisante lorsque les déterminations ont été effectuées sur un même lot d'échantillons; ou plus précisément une bonne compatibilité entre la déviation standard sur les déterminations d'un même lot d'échantillons et la déviation standard analytique;

- 2) une bonne correspondance entre la quantité de cadmium trouvée en moyenne par le laboratoire et la quantité de cadmium qui a été effectivement ajoutée.

Les calculs qui correspondent à ces critères sont données dans l'Annexe III.

Un premier regroupement, celui des résultats obtenus par les laboratoires de haute précision ayant trouvé + ou - 30% des quantités de cadmium ajoutées donne alors comme moyennes et déviations standard, les valeurs en $\mu\text{g/l}$ de:

0.10 (m), 0.029 (S.D.) sans ajout,
0.78 (m), 0.135 (S.D.) ajout de 0.65 $\mu\text{g/l}$,
5.68 (m), 0.670 (S.D.) ajout de 5.70 $\mu\text{g/l}$,

pour: 105, 128 et 140 déterminations respectivement.

Tandis qu'un deuxième regroupement, celui des résultats obtenus par les laboratoires de haute précision ayant trouvé + ou - 15% des quantités de cadmium ajoutées donne comme moyenne et déviations standard, les valeurs en $\mu\text{g/l}$ de:

0.10 (m) 0.015 (S.D.) sans ajout,
0.76 (m) 0.083 (S.D.) ajout de 0.65 $\mu\text{g/l}$,
5.81 (m) 0.402 (S.D.) ajout de 5.70 $\mu\text{g/l}$,

pour: 45, 62 et 86 déterminations respectivement.

Il ressort en comparant ces dernières valeurs à celles calculées précédemment à partir des résultats de l'ensemble des laboratoires, que les moyennes diffèrent assez peu entre elles pour un même type d'échantillons et que leurs déviations standard respectives se réduisent notablement. Notamment pour l'eau de mer sans ajout dans le cas des laboratoires de haute précision ayant trouvé + ou - 15% des quantités ajoutées, sur 45 déterminations, et pour la même moyenne de 0.10 $\mu\text{g/l}$, la déviation standard n'est plus que de 0.015.

Cette amélioration dans le resserrement des résultats autour de leurs moyennes est représentée schématiquement sur la Figure 1. Elle démontre bien que les moyennes "de consensus" sont particulièrement proches des teneurs "vraies".

La sélection des laboratoires a été opérée en appliquant des règles statistiques à l'ensemble des résultats. Certains écarts dans les valeurs trouvées peuvent de ce fait avoir des causes indépendantes de la qualité analytique des laboratoires.

Le cas du Laboratoire 17 est à cet égard assez troublant; pour les 3 types d'échantillons et pour des déviations standard faibles, le test F est significatif à un niveau de certitude de 95%, avec toutefois un pourcentage des quantités retrouvées très proche de 100.

Mais on ne peut ici que constater une incompatibilité entre la variance (ou la déviation standard) sur les déterminations d'un même lot d'échantillons et la variance (ou la déviation standard) analytique. Il n'est pas possible de remonter aux causes de ce désaccord, qui peut provenir autant d'erreurs analytiques que de diverses contaminations, imputables ou non au laboratoire lui-même.

Validité des Procédés de Conservation

La bonne concordance entre les moyennes ainsi que la grande précision obtenue par certains laboratoires, peuvent apporter des éléments de jugement qui permettent de choisir entre les deux modes de conservation utilisés: la congélation ou l'acidification.

Les résultats obtenus sur les échantillons congelés ont été séparés de ceux obtenus sur les échantillons acidifiés, à la fois pour l'ensemble des laboratoires et pour les laboratoires de haute précision. Ils sont donnés sur le Tableau 1.

On remarque alors que les moyennes calculées pour les échantillons congelés et celles calculées pour les échantillons acidifiés, diffèrent très peu de la moyenne générale, des deux sortes d'échantillons. Ceci à la fois pour les résultats de l'ensemble des laboratoires et pour les résultats des laboratoires de haute précision.

De plus, on constate pour les résultats obtenus par les laboratoires de haute précision, que la diminution de la déviation standard est très comparable dans les deux cas; qu'il s'agisse d'échantillons congelés ou d'échantillons acidifiés.

L'impossibilité de distinguer sur des bases statistiques entre les deux groupes de résultats montre que les deux modes de conservation utilisés pour l'exercice sont également satisfaisants.

Validité des Techniques Analytiques

Les techniques analytiques utilisées par les laboratoires participants se rattachent aux deux méthodes employées couramment pour l'analyse des métaux traces: la polarographie impulsionnelle à redissolution anodique (ASV) et la spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS). Elles sont indiquées pour chaque laboratoire dans l'Annexe II.

Il apparaît que l'une et l'autre donnent satisfaction.

Elles ont été employées par les participants, très précisément dans les proportions suivantes:

- 8 (ASV) pour 27 (AAS) sur 36 laboratoires,
- 4 (ASV) pour 12 (AAS) sur 17 laboratoires de haute précision ayant trouvé $\pm 30\%$ de Cd ajouté,
- 2 (ASV) pour 5 (AAS) sur 8 laboratoires de haute précision ayant trouvé $\pm 15\%$ de Cd ajouté.

La remarque particulière que la proportion des laboratoires qui utilisent l'ASV est légèrement plus élevée pour les laboratoires de haute précision que pour tous les laboratoires dans leur ensemble, n'est pas suffisante pour montrer une supériorité de cette méthode. L'un des critères de sélection, la bonne correspondance entre les quantités de cadmium ajoutées et les quantités de cadmium trouvées, peut en effet conduire à l'élimination de laboratoires qui ne serait nullement imputable à la méthode d'analyse elle-même; cette élimination peut être due par exemple à des erreurs dans la préparation des solutions d'étalonnage.

Un des participant, utilisateur de l'ASV, qui a obtenu de bons résultats, a effectué sur les échantillons de l'exercice, des analyses beaucoup

plus complètes que celles qui consistent à simplement appliquer un protocole de routine.

Ce participant, le Laboratoire 1, a notamment réalisé sur les mêmes échantillons les 3 sortes de déterminations suivantes:

- 1) cadmium libre avec cadmium de complexes labiles,
- 2) cadmium libre avec cadmium de complexes faibles,
- 3) cadmium total,

en opérant les mesures: soit directement sur l'eau de mer décongelée, soit sur l'eau de mer acidifiée (HCl, 0.02 M), soit encore sur la solution (HCl et eau désionisée) du résidu qui provient de l'attaque de 100 ml d'eau de mer par HNO_3 .

Il ressort en examinant les résultats, que les valeurs obtenues par les divers modes opératoires ne diffèrent pas notablement pour un même type d'échantillons.

Cette constatation confirme que le cadmium peut être déterminé en eau de mer d'une manière assez satisfaisante par ASV, sans traitement chimique préalable. Elle permet aussi de penser que le cadmium ne serait que faiblement lié, ou qu'il ne serait lié que dans une très faible proportion, aux constituants de l'eau de mer.

La complexation-extraction, le traitement préalable de l'eau de mer, maintenant classique en AAS, a été appliquée par la grande majorité des laboratoires, utilisateurs de cette méthode (22 laboratoires sur 27). On sait qu'elle consiste à effectuer une extraction, le plus souvent dans la méthylisobutylcétone (MIBK), par formation de complexes avec, le plus souvent, l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC), puis à réaliser la mesure avec le spectrophotomètre sur la phase organique, en employant soit le four au graphite, soit parfois dans le cas des ajouts élevés, la flamme air/acétylène.

Certains laboratoires: 3 sur les 27 utilisateurs de AAS, ont réalisé les concentrations préalables non plus par extraction, mais par co-précipitation, voire passage sur une résine chélatante, avant d'effectuer les mesures avec le spectrophotomètre d'absorption atomique.

L'emploi par les deux autres utilisateurs de AAS (Laboratoires 18 et 21 b) d'un mode opératoire simplifié et original qui a donné de bons résultats mérite d'être particulièrement souligné. Dans ce cas les déterminations ont été réalisées directement sur l'eau de mer, après ajout d'EDTA, avec un spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'un four au graphite et de la correction d'absorption non spécifique au deutérium. Le procédé est en cours de publication (4).

Une autre méthode différente de l'ASV et de l'ASS, la spectrométrie de masse en source solide précédée d'une dilution isotopique (IDSSMS) a été utilisée par l'un des participants (5). Bien qu'elle ne soit pas employée habituellement pour les déterminations des métaux traces, notamment parce qu'elle suppose la possibilité de disposer d'équipements relativement coûteux ainsi que d'un personnel spécialisé, cette méthode présente pour ce travail d'intercalibration un intérêt évident; elle constitue un moyen de vérification.

Le bon accord entre les résultats donnés par IDSSMS et ceux obtenus par ailleurs (ASV et AAS), apporte une confirmation de la validité de tous les procédés qui ont été utilisés.

CONCLUSION

Le travail présenté ici a montré la capacité des laboratoires travaillant sur le milieu marin de déterminer d'une manière satisfaisante le cadmium en eau de mer.

Il n'avait pas encore été obtenu à notre connaissance, dans le cadre d'exercices interlaboratoires portant sur les métaux traces un aussi bon regroupement des résultats autour des teneurs "vraies".

Cette amélioration peut être notamment attribuée aux efforts des laboratoires et au développement des techniques analytiques qui aboutit à de nouvelles performances quant au nombre des analyses et à leur qualité.

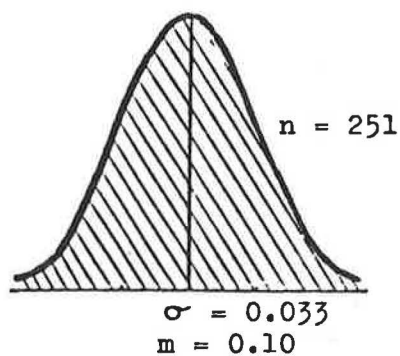
Le mérite de l'exercice "intercalibration 1979, cadmium en eau de mer", a été de mettre en évidence cette amélioration.

Il a par ailleurs souligné que la validité des procédés de préparation des échantillons était tout autant nécessaire que la fiabilité des techniques analytiques.

RÉFÉRENCES

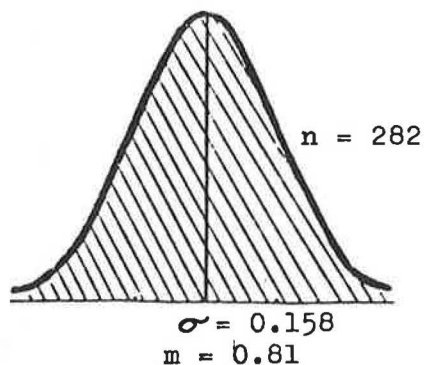
- (1) Jones, P G W. 1977. A preliminary report on the ICES intercalibration of sea water samples for the analysis of trace metals. ICES, C.M.1977/E:16 (13 pp.).
- (2) Ólafsson, J. 1978. Report on the ICES international intercalibration on mercury in sea water. Marine Chemistry, 6:87-95.
- (3) Bowers, J M, Dalziel, J, Yeats, P A and Barron, J L. 1981. Report of the ICES fourth round intercalibration for trace metals in sea water. ICES Coop.Res.Rep., No.105.
- (4) Berman, S S et al. "Talanta". (In press.)
- (5) Berman, S S. National Research Council Canada, Division of Chemistry, Ottawa.

Echantillons
sans ajout

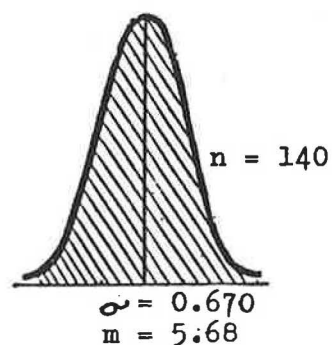
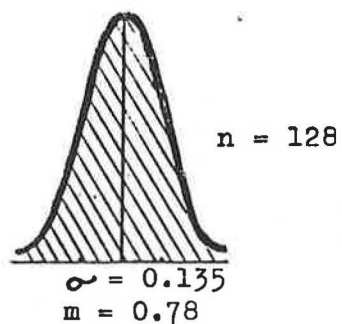
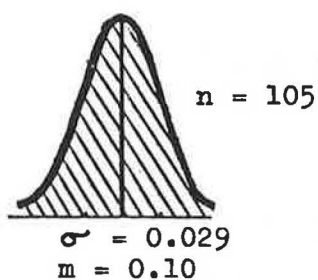
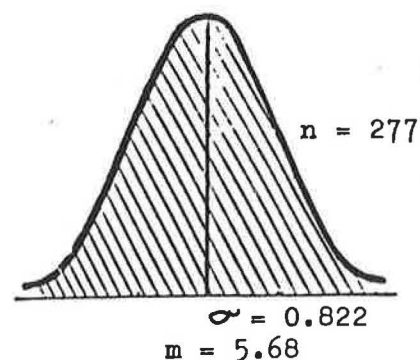


Tous laboratoires

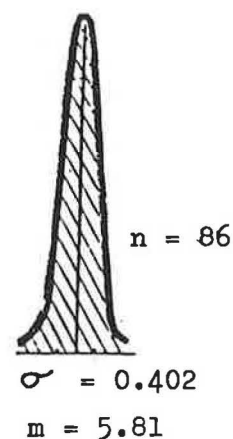
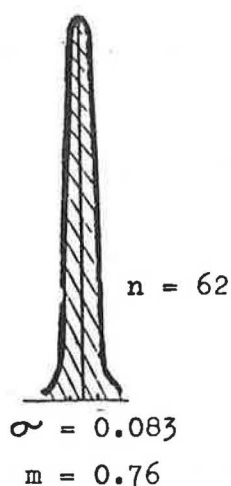
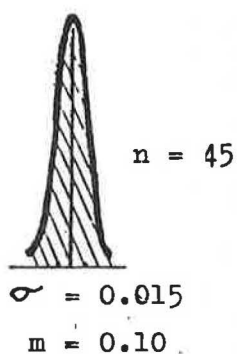
Echantillons avec ajout
de $0.65 \mu\text{g Cd/l}$



Echantillons avec
ajout de $5.70 \mu\text{g Cd/l}$



Laboratoires de haute précision ayant trouvé + ou - 30% du cadmium ajouté



Laboratoires de haute précision ayant trouvé + ou - 15% du cadmium ajouté

Figure 1 Courbes "normales" représentatives des résultats des analyses.
(n = nombres de déterminations, m = moyenne en $\mu\text{g Cd/l}$,
 σ = déviation standard).

Tous laboratoires					Laboratoires de haute précision ayant trouvé + 30 % du cadmium ajouté				Laboratoires de haute précision ayant trouvé + 15 % du cadmium ajouté					
		n :	m :	S.D.			n :	m :	S.D.			n :	m :	S.D.
échantillons sans ajout	tous échant.	251	0,10	0,033	tous échant.	105	0,10	0,029	tous échant.	45	0,10	0,015		
	éch. congelés	89	0,10	0,036	éch. congelés	36	0,12	0,026	éch. congelés	18	0,11	0,008		
	éch. acidifiés	162	0,10	0,031	éch. acidifiés	69	0,09	0,022	éch. acidifiés	27	0,10	0,016		
		n :	m :	S.D.			n :	m :	S.D.			n :	m :	S.D.
échantillons avec ajout de 0,65 µg Cd/l	tous échant.	282	0,81	0,158	tous échant.	128	0,78	0,135	tous échant.	62	0,76	0,083		
	éch. congelés	102	0,83	0,168	éch. congelés	41	0,80	0,131	éch. congelés	26	0,79	0,063		
	éch. acidifiés	180	0,80	0,151	éch. acidifiés	87	0,77	0,137	éch. acidifiés	36	0,75	0,092		
		n :	m :	S.D.			n :	m :	S.D.			n :	m :	S.D.
échantillons avec ajout de 5,70 µg Cd/l	tous échant.	277	5,68	0,822	tous échant.	140	5,68	0,670	tous échant.	86	5,81	0,402		
	éch. congelés	94	5,75	0,834	éch. congelés	62	5,84	0,738	éch. congelés	41	5,80	0,424		
	éch. acidifiés	183	5,64	0,815	éch. acidifiés	78	5,55	0,584	éch. acidifiés	45	5,82	0,385		

TABLEAU 1 : Regroupement des résultats obtenus sur les échantillons d'eau de mer congelée et de ceux obtenus sur les échantillons d'eau de mer acidifiée. (n = nombre de déterminations,
m = moyenne en µg Cd/l,
S.D. = déviation standard)

ANNEXE I

LISTE DES PARTICIPANTS

BELGIQUE

H Dedeurwaerder*
Vrije Universiteit te Brussel
Dienst Analytische Scheikunde
Pleinlaan 2
1050 Bruxelles
Belgique

- 20 G Gillain, A Distèche
Institut de Chimie
Laboratoire d'Océanologie
Université de Liège
Sart-Tilman (par Liège 1)
4000 Liège
Belgique

- 16 G Schmit, R de Boeck
Institut d'Hygiène et
d'Epidémiologie
rue Juliette Wystman 14
1050 Bruxelles

CANADA

- 21 S S Berman
Division of Chemistry
National Research Council
Ottawa, Ontario
K1A 0R6
Canada
- 18 R Guevremont
Atlantic Regional Laboratory
National Research Council
1411 Oxford Street
Halifax, Nova Scotia
B3H 3Z1
Canada
- 17 J Piuze, G Tremblay
Pêches et Environnement Canada
Pêches et Sciences de la Mer
C.P. 15500
901, Cap Diamant
Gare Maritime Champlain
Quebec G1K 7X7
Canada

CANADA (suite)

- 19 H S Samant
Environmental Protection Service
16th Floor
Bank of Montreal Tower
5151 George Street
Halifax, Nova Scotia B3J 1M5
Canada

DANEMARK

- 12 G Asmund
Geological Survey of Greenland
Østervoldgade 10
1350 Copenhagen K
Danemark
- A Jensen*
National Agency of Environmental
Protection
The Marine Pollution Laboratory
Kavalergården 6
2920 Charlottenlund
Danemark
- 6 V B Jensen, M Reuss
Water Quality Institute
Agern Allé 11
2970 Hørsholm
Danemark

ESPAGNE

- 2 J Guerrero Pérez
Laboratorio Oceanográfico
Mar Menor
P.O.Box 22
San Pedro del Pinatar
Murcia
Espagne

REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE

- 3 H Bergmann
Bundesanstalt f. Gewässerkunde
Postfach 309
5400 Koblenz
République Fédérale d'Allemagne

* Résultats non reçus
au 31 décembre 1979.

(suite)

REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE

- 4 D Schmidt
Deutsches Hydrographisches Institut
Laboratorium Stülldorf
2 Hamburg 55
Wüstland 2
République Fédérale d'Allemagne

FINLANDE

- 7 F Koroleff
Institute of Marine Research
Box 166
00141 Helsinki 14
Finlande

FRANCE

- P Arnoux*
Faculté de Pharmacie de Marseille
Boulevard d'Alès
13005 Marseille
France
- 33 D Alexandre, J Corpel
Centre d'études Nucléaires de
Cadarache
Commissariat à l'Energie
Atomique
B.P. N° 1
13115 St Paul-Lez-Durance
France
- 27 M Deschamps
Laboratoire Départemental
et Régional de Biologie et
d'Hygiène
36 et 38 rue Scamaroni
14014 Caen Cédex
France
- 30 M Charlou
Centre Océanologique de
Bretagne
Département scientifique
Plouzané
29290 Saint-Renan
France
- 29 B Falgas
Laboratoire municipal de Rouen
29, rue Bourg l'Abbé
76000 Rouen
France

FRANCE (suite)

- 32 G Flatau
(CERBOM),
Parc de la Côte,
1, Avenue Jean Lorrain,
06300 Nice, France
France
- 28 M Gibert
Laboratoire Régional
d'Analyses agricoles et
de contrôle des eaux
18, Boulevard Lantivy
20000 Ajaccio
Corse
France
- 25 R Guiennet, C Magurno
Laboratoire d'Analyses
Centre d'Etude Technique
de l'Equipement (CETE)
Zone industrielle des
Milles
B.P. n° 39
13290 Aix-en-Provence
France
- 31 J P Gouygou
ISTPM
rue de l'Ile d'Yeu
B.P. 1049
44037 Nantes Cédex
France
- 34 M Hocquellet
Laboratoire municipal de
Bordeaux
rue du Professeur Vèze
33000 Bordeaux
France
- 38 F Laumond, P Courau
Laboratoire de Physique
et de Chimie Marine
B.P. n° 8
La Darse
06230 Villefranche-sur-Mer
France
- 35 M le Bihan
Laboratoire d'Océanologie
Chimique
Université de Bretagne
Occidentale,
6, avenue Le Gorgeu
29283 Brest Cédex
France

* Résultats non reçu
au 31 décembre 1979

FRANCE (suite)

- 36 M A Philippo
Service de Chimie Analytique
Institut Pasteur de Lille
369, rue Jules Guesde
59650 Villeneuve d'Ascq
France

IRLANDE

- 11 D O'Sullivan
Dept. of Fisheries and Forestry
Fisheries Research Centre
Abbotstown
Castleknoock
Co. Dublin
Irlande

ISLANDE

- 24 J Ólafsson
Marine Research Institute
Skúlagata 4
P.O.Box 390
Reykjavik
Islande

MONACO

- 26 R Vaissière
Centre Scientifique de Monaco
Musée Océanographique
Avenue Saint-Martin
Monaco
Principauté de Monaco

NORVEGE

- T Andersen*
Institutt for Marinbiologi og
Limnologi
Avd. for Marine Zoologi og
Marine Kjemi
P.O.Box 1064,
Blindern - Oslo 3
Norvège
- 5 P E Paus
Central Institute for
Industrial Research
Forskningsveien 1
Blindern - Oslo 3
Norvège

PAYS-BAS

- 8 P H A Hoogweg
Maerlant 4-6
P.O.Box 17
8200 AA Lelystad
Pays-Bas

PORTUGAL

- 1 M G Lisboa Santos
Serviço de Estudos do Ambiente
Rua Barata Salgueiro, 37-5°
Lisbonne
Portugal
- M T Vinhas*
Cepasa
Rua Rodrigo da Fonseca, 74-1° Dto
Lisbonne
Portugal

ROYAUME-UNI

- 15 P G W Jones
Fisheries Radiobiological
Laboratory,
Hamilton Dock
Lowestoft, Suffolk
Angleterre
- 13 W C Graham
DAFS Marine Laboratory
Victoria Road
Aberdeen AB9 8DB
Ecosse

SUEDE

- 9 I Gustavsson
National Swedish Environment
Protection Board
Biotest Laboratoriet
Villavägen 3
752 36 Uppsala
Suède

* Résultats non reçus
au 31 décembre 1979.

ANNEXE II

RÉSULTATS DE TOUS LES LABORATOIRES

Code pour l'Annexe II

(F)	échantillons congelés
(A)	échantillons acidifiés
AAS	spectrophotométrie d'absorption atomique
ASV	polarographie impulsionnelle à redissolution anodique HMDE électrode à goutte de mercure pendante
IDSSMS	spectrométrie de masse en source solide précédée d'une dilution isotopique
(1)	échantillons sans ajout
(2)	échantillons avec ajout de 0.65 µg Cd/l
(3)	échantillons avec ajout de 5.70 µg Cd/l

* signifie "ce résultat n'est pas inclu dans l'analyse statistique".

Annexe II

RESULTATS DE TOUS LES LABORATOIRES

Parti- cipant	Mode de Conser- vation	Technique analytique	Résultats en µg Cd/l	Remarques
1	(F)	ASV HMDE	(1) 0.093* 0.083* 0.110*) 0.083* 0.093* 0.075*) 0.107* 0.101* 0.103*) Cd libre	Echantillons partiellement décongelés au moment de leur recep- tion
			(2) 0.635* 0.576* 0.690* 0.776*) et 0.659* 0.636* 0.701*) Cd 0.729* 0.675* 0.602*) de complexes	
			(3) 4.314* 4.000* 4.320*) labiles 5.650* 5.090* 5.060* 4.650*) 5.000* 4.780* 4.950*)	
			(1) 0.094* 0.081*) 0.111* 0.119*) Cd libre	
			(2) 0.563* 0.636*) 0.654* 0.664* 0.720*) et 0.530* 0.702*) Cd de	
			(3) 4.760* 4.730* 4.690*) complexes 5.390* 4.890* 5.240*) faibles 4.730* 5.090* 4.640*)	
			(1) 0.088) 0.122 0.136) 0.133 0.170 0.135) Cd total	
			(2) 0.674 0.745) 0.679 0.601 0.607) 0.720 0.567 0.567)	
			(3) 4.470 4.640 4.580 4.710) 5.850 4.910 5.120) 5.110 4.880 4.570)	
2	(A)	AAS avec four, extraction en phase organique	(1) 0.140 0.052 0.057	
			(2) 1.02 1.20 1.22	
			(3) 9.7 10.2 10.0	

3	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.085 0.085 0.095 0.098 0.075 0.090 0.111 0.090 0.085 0.085 0.103 0.098 (2) 0.74 0.72 0.71 0.73 0.72 0.73 0.73 0.77 0.77 0.77 0.80 (3) 4.90 4.75 4.75 4.75 4.30 4.75 4.30 4.45 4.80 4.50 4.95 4.95	
4	(F)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.099 0.118 0.096 0.096 0.075 0.074 0.076 0.148 0.153 0.151 (2) 1.059 1.020 1.027 1.056 1.025 0.918 1.043 0.932 0.968 0.866 0.937 (3) 7.361 7.426 7.139 9.284 9.670 8.410 16.643 19.144 18.293 18.457	Echantillons partiellement décongelés au moment de leur réception
5	(F)	AAS avec four et flamme extraction en phase organique	(1) 0.15 0.14 0.13 (2) 0.66 0.70 0.68 (3) 5.07 5.13 5.43	
6	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.05 0.04 0.06 0.04 0.04 0.05 0.06 0.05 0.04 (2) 0.90 0.96 0.91 0.78 0.90 0.83 0.78 0.81 0.85 (3) 6.0 6.2 6.1 6.0 5.9 6.0 6.0 5.6 6.0	

7	(F)	AAS avec four co-précipitation	(1) 0.153 0.133 (2) 0.683 0.565 0.591 (3) 5.84 5.74 5.93	
8	(F)	AAS avec four et flamme extraction en phase organique	(1) 0.09 0.09 0.07 0.07 0.10 0.10 (2) 0.75 0.73 0.81 0.79 0.77 0.76 (3) 4.3 4.4 4.8 4.3 4.3 4.5 4.0 4.1 4.4	
9 a	(A)	ASV HMDE	(1) 0.05 0.06 0.05 (2) 0.57 0.64 0.46 (3) 4.7 5.4 4.2	
9 b	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.08 0.07 0.08 (2) 0.72 0.56	
11	(F)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.155 0.170 0.233 0.181 (2) 1.188 1.200 1.185 1.130 1.220 1.330 1.188 1.280 1.160 (3) 5.870 5.891 5.716 6.640 6.200 6.350 6.930 6.790	

12	(A)	ASV électrode de carbone vitreux recouverte de mercure	(1) 0.136 0.139 0.135 0.122 0.123 0.131 0.160 0.148 0.139 0.099 0.140 0.137 (2) 1.280 1.040 0.876 0.858 1.220 0.880 1.073 1.150 0.950 0.873 0.954 (3) 7.19 6.62 6.40 6.05 7.22 6.73 6.27 6.86 6.90 6.05 6.60	
13 a	(F)	ASV électrode de graphite imprégnée de cire et recouverte de mercure	(1) 0.11 0.11 0.11 0.13 0.10 0.11 0.11 0.11 0.12 (2) 0.76 0.78 0.70 0.73 0.76 0.79 0.64 0.61 0.60 (3) 5.40 5.70 5.10 5.70 6.00 5.80 5.10 6.00 5.50	Echantillons décongelés au moment de leur récep- tion
13 b	(F)	ASV électrode de graphite imprégnée de cire et recouverte de mercure	(1) 0.10 0.10 0.11 0.12 0.11 0.11 0.10 0.10 0.11 (2) 0.71 0.72 0.72 0.79 0.82 0.73 0.72 0.71 0.78 (3) 5.80 5.80 5.50 6.40 6.00 5.50 5.40 5.50 5.50	
15 a	(F)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.10 0.10 0.12 (2) 1.07 0.88 1.14 (3) 5.77 5.10 5.64	Echantillons décongelés au moment de leur récep- tion
15 b	(F)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.11 0.11 0.33 (2) 0.89 0.89 0.95 (3) 5.88 5.45 5.73	

16	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.10 0.10 0.10 0.10 0.10 0.10 0.10 0.10 0.10 (2) 0.59 0.59 0.62 0.56 0.62 0.66 0.56 0.65 0.66 (3) 5.20 5.75 6.45 5.30 5.64 6.45 6.10 6.45 6.45	
17	(A)	ASV HMDE	(1) 0.083 0.071 0.077 0.073 0.056 0.057 0.063 0.054 0.061 0.059 (2) 0.75 0.71 0.70 0.74 0.73 0.74 0.69 0.68 0.68 (3) 5.68 5.69 5.53 6.30 5.76 6.24 6.02 5.42 5.67 5.50 5.40 6.07	
18	(F)	AAS avec four injection directe	(1) 0.059 0.069 0.068 0.076 0.062 0.057 0.060 0.056 0.046 0.044 0.055 0.046 (2) 0.84 0.87 0.77 0.82 0.85 0.85 0.74 0.83 0.76 0.78 0.83 0.83 0.82 0.84 (3) 6.29 7.12 6.11 6.23 5.88 6.40 6.36 6.14 5.85 5.56 6.51	Echantillons décongelés au moment de leur réception
19	(A)	AAS avec flamme extraction en phase organique	(1) < 1.0* < 1.0* < 1.0* < 1.0* < 1.0* < 1.0* < 1.0* < 1.0* < 1.0* < 1.0* < 1.0* < 1.0* (2) 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 (3) 6.0 6.0 5.0 5.0 5.0 6.0 6.0 6.0 6.0 6.0 6.0 5.0	
20	(F)	ASV HMDE	(1) 0.104 0.086 0.095 0.072 0.080 0.063 0.067 0.062 0.047 0.042 0.056 0.052 (2) 0.65 0.68 0.73 0.79 0.83 0.80 0.75 0.87 0.74 0.69 0.68 0.79 (3) 5.22 5.65 5.94 5.70 5.80 5.33 5.90 5.26 5.32 5.95 6.13 5.57	

21 a	(A)	IDSSMS	(1)	0.096	0.097	0.100	
				0.118	0.092	0.109	
				0.116	0.090	0.114	
			(2)	0.82	0.81	0.83	
				0.84	0.78	0.82	
				0.76	0.69	0.72	
			(3)	6.0	6.5	6.1	
				5.9	6.0	5.8	
				6.2	6.4	6.2	
21 b	(A)	AAS avec four injection directe	(1)	0.104	0.087	0.099	
				0.113	0.106	0.095	
				0.145	0.118	0.121	
			(2)	0.88	0.84	0.86	
				0.85	0.96	0.95	
				0.77	0.76	0.75	
			(3)	5.4	5.2	5.2	
				5.3	5.7	5.7	
				5.2	5.2	5.4	
21 c	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1)	0.115	0.095	0.082	
				0.106	0.095	0.091	
				0.100	0.093	0.101	
			(2)	0.86	0.79	0.80	
				0.80	0.79	0.81	
				0.81	0.70	0.73	
			(3)	5.7	6.0	5.1	
				5.7	5.9	5.6	
				5.7	5.2	5.6	
24	(F)	AAS avec four extraction en phase organique	(1)	0.121	0.106		
				0.105	0.105		
				0.110	0.103		
			(2)	0.681	0.710		
				0.786	0.792		
				0.825	0.808		
			(3)	7.42	9.35		
				7.19	7.99		
				7.20	7.54		
25	(F)	AAS avec four résine échangeuse d'ion	(1)	0.16	0.15	0.20	Echantillons décongelés au moment de leur réception
				0.12	0.14	0.20	
			(2)	0.87	0.97		
				1.15	0.93	0.96	
						1.15	
						0.980	
			(3)	6.2	6.1	6.5	
				6.5	6.2	6.5	

26	(A)	AAS avec flamme extraction en phase organique	(1) < 0.2% < 0.2% < 0.2% (2) 1.0 1.0 (3) 5.0 5.0 5.0	
27	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.17 0.15 0.16 (2) 0.90 0.85 0.80 (3) 6.8 7.2 7.0	
28	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.10 0.10 0.10 0.10 0.05 0.05 0.10 0.10 0.10 (2) 0.75 0.75 0.90 0.80 0.80 0.90 0.80 0.80 0.90 (3) 5.90 5.95 6.00 6.00 6.05 6.00 6.05 6.00 6.05	
29	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.078 0.082 0.031 0.078 0.082 0.075 (2) 0.62 0.65 0.63 0.63 0.60 0.59 (3) 4.4 4.2 4.3 4.2 4.3 4.3	
30	(A)	ASV	(1) 0.08 0.07 0.04 0.09 0.08 0.07 0.09 0.08 0.06 (2) 0.53 0.45 0.54 0.87 0.73 0.55 0.50 0.45 0.60 (3) 7.00 7.00 6.40 6.17 6.00 5.85 5.95 6.20 6.05	

31	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.09 0.11 (2) 0.72 0.73 0.76 0.80 (3) 4.45 4.75 6.30 6.75	
32	(A)	ASV électrode composite graphite- mercure	(1) 0.15 0.18 0.18 0.12 0.15 0.15 0.15 0.14 0.16 (2) 0.78 0.80 0.80 0.92 0.92 0.86 0.80 0.83 0.83 (3) 6.6 6.9 6.9 6.1 6.1 6.3 6.5 6.6 6.6	
33	(A)	AAS avec flamme extraction en phase organique	(1) < 0.2* < 0.2* < 0.2* < 0.2* < 0.2* < 0.2* < 0.2* < 0.2* < 0.2* (2) 1.00 0.90 1.00 0.90 1.00 0.90 1.00 0.90 0.80 (3) 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 5.0 5.2 5.5 5.3	
34	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.10 0.11 0.12 0.11 0.09 0.12 0.11 0.10 0.10 (2) 0.92 0.92 0.88 0.90 1.00 1.00 0.98 0.94 0.98 (3) 6.7 6.5 6.8 6.6 6.6 6.5 7.0 7.5 7.3	

./...

35	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.09 0.11 0.10 0.09 0.10 0.09 0.10 0.11 0.10 (2) 0.74 0.72 0.75 0.74 0.74 0.72 0.72 0.74 0.72 (3) 4.8 5.3 5.1 4.9 4.9 4.8 5.0 4.9 4.7	
36	(A)	AAS avec four extraction en phase organique	(1) 0.145 0.150 0.140 0.144 0.155 0.150 0.138 0.142 0.150 (2) 0.602 0.650 0.580 0.590 0.550 0.640 0.580 0.630 0.650 (3) 3.70 4.00 4.10 3.80 3.96 4.00 4.25 4.30 3.90	
38	(A)	AAS avec flamme co-précipi- tation	(1) 0.077 0.065 0.069 0.080 0.078 0.082 0.067 0.073 0.064 (2) 0.801 0.776 0.737 0.784 0.799 0.744 0.721 0.767 0.763 (3) 5.539 5.467 5.379 5.483 5.340 5.352 5.358 5.327 5.476	

ANNEXE III

CALCUL STATISTIQUE

<u>LAB</u>		<u>MOYENNE</u>	<u>N(°)</u>	<u>S.D.</u>	<u>S.ANAL</u>	<u>F</u>	<u>SIGNIF</u> <u>(*)</u>	<u>DIFF</u>	<u>POURCENTAGE</u> <u>RETROUVE</u>	
1	(1)	0.131	6	0.026	0.018	3.94	N S			... (+)
	(2)	0.645	8	0.069	0.066	1.29	N S	(2)-(1) 0.514	79.1	... (+)
	(3)	4.884	10	0.407	0.308	4.36	N S	(3)-(1) 4.753 (3)-(2) 4.239	83.4 93.9	... (+)
2	(1)	0.08	3	0.05						... (-)
	(2)	1.15	3	0.11						... (-)
3	(1)	0.092	12	0.012	0.011	0.04	N S			
	(2)	0.745	11	0.028	0.012	22.01	S	(2)-(1) 0.653	100.3	
	(3)	4.671	12	0.227	0.174	4.89	S	(3)-(1) 4.579 (3)-(2) 3.926	80.3 77.7	
4	(1)	0.109	10	0.032	0.007	88.22	S			
	(2)	0.986	11	0.065	0.059	2.10	N S	(2)-(1) 0.877	134.9	
	(3)	7.309	3	0.150						... (-)
5	(1)	0.14	3	0.01						... (-)
	(2)	0.68	3	0.03						... (-)
	(3)	5.2	3	0.2						... (-)
6	(1)	0.048	9	0.008	0.009	0.57	N S			... (+)
	(2)	0.858	9	0.063	0.044	5.12	N S	(2)-(1) 0.810	124.6	... (+)
	(3)	5.978	9	0.164	0.149	1.85	N S	(3)-(1) 5.930 (3)-(2) 5.120	104.0 101.4	... (+)
7	(1)	0.14	2							... (-)
	(2)	0.61	3							... (-)
	(3)	5.8	3							... (-)
8	(1)	0.087	6	0.014	0	high	S			
	(2)	0.768	6	0.029	0.012	12.11	S	(2)-(1) 0.681	104.8	
	(3)	4.344	9	0.230	0.205	2.00	N S	(3)-(1) 4.257 (3)-(2) 3.576	74.7 70.8	

(1) échantillons sans ajout, (2) échantillons avec ajout de 0.65 µg Cd/l, (3) échantillons avec ajout de 5.70 µg Cd/l.

(°) nombre de résultats retenu pour l'analyse statistique, après application du test de Chauvenet.

(*) test F pour un niveau de certitude de 95%.

(-) le nombre de résultats n'est pas suffisant pour l'analyse statistique.

(+) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 30% du cadmium ajouté".

(++) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 15% du cadmium ajouté"

Annexe III (suite)

<u>LAB</u>		<u>MOYENNE</u>	<u>N (°)</u>	<u>S.D.</u>	<u>S.ANAL</u>	<u>F</u>	<u>SIGNIF</u> <u>(*)</u>	<u>DIFF</u>	<u>POURCENTAGE</u> <u>RETROUVE</u>	
9a	(1)	0.05	3	0.01						... (-)
	(2)	0.56	3	0.09						... (-)
	(3)	4.8	3	0.6						... (-)
9b	(1)	0.08	3	0.01						... (-)
	(2)	0.64	2	0.11						... (-)
11	(1)	0.169	3	0.013						... (-)
	(2)	1.194	8	0.043	0.049	0.30	N S			
	(3)	6.298	8	0.456	0.160	25.95	S	(3)-(2) 5.104	101.1	
12	(1)	0.134	12	0.015	0.016	0.58	N S			
	(2)	1.014	11	0.150	0.164	0.18	N S	(2)-(1) 0.880	135.4	
	(3)	6.626	11	0.407	0.436	0.35	N S	(3)-(1) 6.492	113.9	
								(3)-(2) 5.612	111.1	
13	(1)	0.109	18	0.008	0.008	1.18	N S			... (++)
a	(2)	0.726	18	0.061	0.033	9.04	S	(2)-(1) 0.617	94.9	
b	(3)	5.650	18	0.329	0.304	1.60	N S	(3)-(1) 5.541	97.2	... (++)
								(3)-(2) 4.924	97.5	
15	(1)	0.108	5	0.008						... (-)
a	(2)	0.970	6	0.110						... (-)
b	(3)	5.595	6	0.282						... (-)
16	(1)	0.1	9	0.00 [≡]						
	(2)	0.612	9	0.040	0.044	0.21	N S	(2)-(1) 0.512	78.8	... (++)
	(3)	5.977	9	0.517	0.511	1.10	N S	(3)-(1) 5.877	103.1	... (++)
								(3)-(2) 5.365	106.2	
17	(1)	0.065	10	0.010	0.007	6.91	S			
	(2)	0.713	9	0.027	0.016	8.74	S	(2)-(1) 0.648	99.7	
	(3)	5.773	12	0.311	0.237	5.05	S	(3)-(1) 5.708	100.1	
								(3)-(2) 5.060	100.2	

(1) échantillons sans ajout, (2) échantillons avec ajout de 0.65 µg Cd/l, (3) échantillons avec ajout de 5.70 µg Cd/l.

(°) nombre de résultats retenu pour l'analyse statistique, après application du test de Chauvenet.

(*) test F pour un niveau de certitude de 95%.

(-) le nombre de résultats n'est pas suffisant pour l'analyse statistique.

(+) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 30% du cadmium ajouté".

(++) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 15% du cadmium ajouté".

≡ seconde décimale non définie, S.D. non déterminable.

Annexe III (suite)

LAB	MOYENNE	N (°)	S.D.	S.ANAL.	F	SIGNIF (*)	DIFF	POURCENTAGE RETROUVÉ	
18	(1) 0.058 (2) 0.816 (3) 6.223	12 14 11	0.010 0.039 0.407	0.006 0.041 0.400	12.23 0.27 1.17	S N S N S	(2)-(1) 0.758 (3)-(1) 6.165 (3)-(2) 5.407	116.6 108.2 107.1	... (++) ... (++)
19	(2) 1. (3) 5.667	9 12	0.0 [≡] 0.492	0.527	0.30	N S	(3)-(2) 4.667	92.4	
20	(1) 0.069 (2) 0.750 (3) 5.648	12 12 12	0.019 0.068 0.308	0.10 0.054 0.331	16.47 4.01 0.28	S N S N S	(2)-(1) 0.681 (3)-(1) 5.579 (3)-(2) 4.898	104.8 97.9 97.0	... (++) ... (++)
21 a	(1) 0.102 (2) 0.786 (3) 6.122	9 9 9	0.012 0.052 0.228	0.012 0.027 0.176	1.04 11.57 3.68	N S S N S	(2)-(1) 0.684 (3)-(1) 6.020 (3)-(2) 5.336	105.2 105.6 105.7	... (++) ... (++)
21 b	(1) 0.110 (2) 0.847 (3) 5.367	9 9 9	0.017 0.077 0.206	0.011 0.037 0.163	6.32 14.00 3.38	S S N S	(2)-(1) 0.737 (3)-(1) 5.257 (3)-(2) 4.520	113.4 92.2 89.6	
21 c	(1) 0.098 (2) 0.788 (3) 5.611	9 9 9	0.009 0.047 0.293	0.011 0.040 0.318	0.00 2.53 0.41	N S N S N S	(2)-(1) 0.690 (3)-(1) 5.513 (3)-(2) 4.823	106.2 96.7 95.5	... (++) ... (++) ... (++)
24	(1) 0.108 (2) 0.767 (3) 7.468	6 6 5	0.007 0.058 0.328	0.007 0.014 0.435	0.90 41.41 0.14	N S S N S	(2)-(1) 0.659 (3)-(1) 7.360 (3)-(2) 6.701	101.4 129.1 132.7	... (++) ... (++)

(1) échantillons sans ajout, (2) échantillons avec ajout de 0.65 µg Cd/l, (3) échantillons avec ajout de 5.70 µg Cd/l.

(°) nombre de résultats retenu pour l'analyse statistique, après application du test de Chauvenet.

(*) test F pour un niveau de certitude de 95%.

(-) le nombre de résultats n'est pas suffisant pour l'analyse statistique.

(+) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 30% du cadmium ajouté".

(++) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 15% du cadmium ajouté".

≡ seconde décimale non définie, S.D. non déterminable.

Annexe III (suite)

LAB		MOYENNE	N (°)	S.D.	S.ANAL.	F	SIGNIF (@)	DIFF	POURCENTAGE RETROUVE	
25	(1)	0.162	6	0.033	0.035	0.34	N S			... (+)
	(2)	1.001	7	0.107	0.101	1.82	N S	(2)-(1)	0.839	129.1
	(3)	6.333	6	0.186	0.191	0.73	N S	(3)-(1)	6.171	108.3
								(3)-(2)	5.332	105.6
26	(2)	1.0	2	0.0						... (-)
	(3)	5.0	3	0.0						... (-)
27	(1)	0.16	3	0.01						... (-)
	(2)	0.85	3	0.05						... (-)
	(3)	7.0	3	0.2						... (-)
28	(1)	0.089	9	0.022	0.017	4.00	N S			... (++)
	(2)	0.822	9	0.062	0.069	0.24	N S	(2)-(1)	0.733	112.8
	(3)	6.00	9	0.050	0.037	4.20	N S	(3)-(1)	5.911	103.7
								(3)-(2)	5.178	102.5
29	(1)	0.079	6	0.003	0.004	0.10	N S			... (+)
	(2)	0.620	6	0.022	0.013	5.70	N S	(2)-(1)	0.541	83.2
	(3)	4.283	6	0.075	0.091	0.20	N S	(3)-(1)	4.204	73.8
								(3)-(2)	3.663	72.5
30	(1)	0.073	9	0.016	0.016	0.91	N S			... (+)
	(2)	0.586	9	0.137	0.110	3.23	N S	(2)-(1)	0.513	78.9
	(3)	6.291	9	0.432	0.232	10.88	S	(3)-(1)	6.218	109.1
								(3)-(2)	5.705	112.9
31	(1)	0.10	2	0.01						... (-)
	(2)	0.75	4	0.04						... (-)
	(3)	5.6	4	1.1						... (-)
32	(1)	0.153	9	0.019	0.015	0.30	N S			
	(2)	0.838	9	0.052	0.023	16.98	S	(2)-(1)	0.585	105.4
	(3)	6.511	9	0.298	0.125	19.79	S	(3)-(1)	6.358	111.5
								(3)-(2)	5.673	112.3

(1) échantillons sans ajout, (2) échantillons avec ajout de 0.65 µg Cd/l, (3) échantillons avec ajout de 5.70 µg Cd/l.

(°) nombre de résultats retenu pour l'analyse statistique, après application du test de Chauvenet.

(@) test F pour un niveau de certitude de 95%.

(-) le nombre de résultats n'est pas suffisant pour l'analyse statistique.

(+) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 30% du cadmium ajouté".

(++) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 15% du cadmium ajouté".

Annexe III (suite)

<u>LAB</u>		<u>MOYENNE</u>	<u>N (°)</u>	<u>S.D.</u>	<u>S.ANAL.</u>	<u>F</u>	<u>SIGNIF</u> <u>(@)</u>	<u>DIFF</u>	<u>POURCENTAGE</u> <u>RETROUVÉ</u>	
33	(2)	0.933	9	0.071	0.075	0.60	N S			... (+)
	(3)	5.222	9	0.130	0.111	2.54	N S	(3)-(2) 4.289	84.9	... (+)
34	(1)	0.107	9	0.010	0.011	0.03	N S			... (+)
	(2)	0.947	9	0.045	0.038	2.45	N S	(2)-(1) 0.840	129.2	... (+)
	(3)	6.833	9	0.361	0.173	14.33	S	(3)-(1) 6.726 (3)-(2) 5.886	118.0 116.6	
35	(1)	0.099	9	0.008	0.007	1.40	N S			... (+)
	(2)	0.732	9	0.012	0.013	0.47	N S	(2)-(1) 0.633	97.4	... (+)
	(3)	4.933	9	0.180	0.173	1.33	N S	(3)-(1) 4.834 (3)-(2) 4.201	84.8 83.2	... (+)
36	(1)	0.146	9	0.006	0.006	1.05	N S			
	(2)	0.609	9	0.036	0.030	0.36	N S	(2)-(1) 0.462	71.1	
	(3)	4.001	9	0.195	0.104	1.47	N S	(3)-(1) 3.855 (3)-(2) 3.393	67.6 67.2	
38	(1)	0.073	9	0.007	0.005	11.69	S			
	(2)	0.766	9	0.028	0.029	0.66	N S	(2)-(1) 0.693	106.6	... (++)
	(3)	5.413	9	0.078	0.079	0.83	N S	(3)-(1) 5.340 (3)-(2) 4.647	93.7 92.0	... (++)

(1) échantillons sans ajout, (2) échantillons avec ajout de 0.65 µg Cd/l, (3) échantillons avec ajout de 5.70 µg Cd/l.

(°) nombre de résultats retenu pour l'analyse statistique, après application du test de Chauvenet.

(@) test F pour un niveau de certitude de 95%.

(-) le nombre de résultats n'est pas suffisant pour l'analyse statistique.

(+) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 30% du cadmium ajouté".

(++) résultats "laboratoire de haute précision ayant trouvé ± 15% du cadmium ajouté".

Indication of spine colours

Reports of the Advisory Committee on Fishery Management	Red
Reports of the Advisory Committee on Marine Pollution	Yellow
Fish Assessment Reports	Grey
Pollution Studies	Green
Others	Black

-o-o-o-

