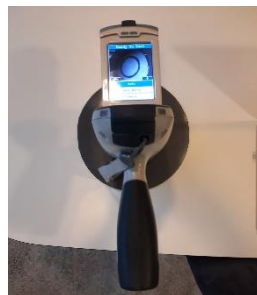
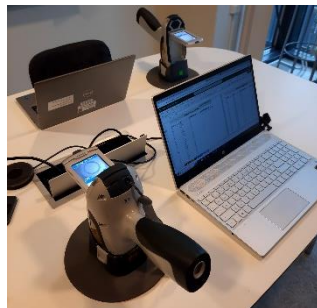

KVALITETSSÄKRING AV XRF-MÄTNINGAR AV TENN PÅ FRITIDSBÅTAR

För en harmoniserad och likvärdig bedömning av tennhalter på fritidsbåtar



CHALMERS

KVALITETSSÄKRING AV XRF-MÄTNINGAR AV TENN PÅ FRITIDSBÅTAR

För en harmoniserad och likvärdig bedömning av tennhalter på fritidsbåtar

April, 2023

Maria Lagerström
Erik Ytreberg
Jessica Näsström

Rapporten har tagits fram på uppdrag av Havs- och vattenmyndigheten (Dnr 2860–22).

Rapportförfattarna ansvarar för innehållet och slutsatserna i rapporten. Rapportens innehåll innebär inte något ställningstagande från Havs- och vattenmyndighetens sida.

INSTITUTIONEN FÖR MEKANIK OCH MARITIMA VETENSKAPER
Avdelningen för Maritima Studier
Chalmers tekniska högskola
412 96 Göteborg
www.chalmers.se



CHALMERS

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING.....	4
1. INLEDNING	5
1.1. TENNORGANISKA FÖRENINGAR I BÅTBOTTENFÄRGER	5
1.1.1. Historik och förbud.....	5
1.1.2. TBT sprids ännu till miljön	5
1.1.3. XRF – en metod för att identifiera båtar med förbjuden tennfärg på skrovet	6
1.2. PROJEKTETS AVGRÄNSNINGAR OCH MÅL	6
2. BAKGRUND OCH TEORI	7
2.1. MÄTNING MED XRF	7
2.1.1. Principer bakom mätmetoden	7
2.1.2. Parametrar som avgör XRF-mätningars tillförlitlighet	10
2.1.3. XRF-mätning av tenn på båtskrov	12
2.2. FÖRESLAGET RIKTVÄRDE FÖR TENN	14
3. METOD	17
3.1. MOMENT OCH AKTIVITETER FÖR FÖRANKRING OCH SAMORDNING	17
3.1.1. Workshop med XRF-användare.....	17
3.1.2. Webinarium med fokus på tillsynen	18
3.1.3. Framtagande av handbok för XRF-utförande och bedömning av mätningar.....	18
3.2. UNDERSÖKNINGAR UTFÖRDA MED XRF	19
3.2.1. Instrument kalibrerade för mätning av tenn i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	19
3.2.2. Instrument kalibrerade för mätning av tenn i mg/kg	21
3.3. FRAMTAGNING AV KONTROLLPROV.....	21
4. RESULTAT OCH DISKUSSION	22
4.1. XRF-INSTRUMENT OCH KALIBRERINGAR I BRUK IDAG	22
4.1.1. Nationell inventering.....	22
4.1.2. Beskrivning av kalibreringar i bruk idag.....	22
4.2. UNDERSÖKNING AV ÖVERENSTÄMMELSE MELLAN XRF-INSTRUMENT	23
4.2.1. Överensstämmelse mellan XRF-instrument som mäter i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	24
4.2.2. Hur hanterar man XRF-resultat uppmätta i mg/kg ?	27
4.3. KORRIGERING AV MÄTRESULTAT FÖR FÖRBÄTTRAD ÖVERENSSTÄMMELSE	28
4.3.1. Instrument som mäter i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	28
4.3.2. Instrument som mäter i mg/kg	30
4.4. FRAMTAGNING AV GEMENSAMT FÖRFARANDE VID MÄTNING OCH BEDÖMNING AV EN BÅT.....	31
4.4.1. Sammanfattning av diskussioner med tillsynsmyndigheter och slutanvändare	31
4.4.2. Förslag på handbok för XRF-mätningar och bedömning av resultat.....	33
5. SLUTSATSER	34
REFERENSER.....	35
BILAGA A: XRF-mätning för identifiering av båtar med förbjuden tennorganisk färg på skrovet - Handbok för utförande och bedömning av mätningar	

SAMMANFATTNING

Trots att användandet av tennorganiska föreningar i bottenfärger fasades ut för över 30 år sedan visar studier att tributyltenn (TBT) och andra tennorganiska föreningar fortsatt sprids till havsmiljön vid underhållsarbete av båtskrov. Handhållna XRF-instrument har använts under de senaste 10 åren för att mäta tenn på båtskrov och ett riktvärde är sedan tidigare föreslaget, där överskridning indikerar hög sannolikhet att tennorganiska föreningar förekommer i mätpunkten. Det föreslagna riktvärdet är dock framtaget för att tillämpas på mätdata av tenn uppmätt med ett XRF-instrument som har en applikation med en specifik kalibrering för att mäta tenn i färg.

Under de senaste åren har flera aktörer utfört mätningar av tenn, där olika XRF-instrument och kalibreringar använts, men ingen studie har undersökt hur väl dessa instruments resultat överensstämmer med varandra. Förfarandet vid mätning m a p antal mätpunkter och var dessa placerades på skrovet kunde också skilja sig. Den övergripande målsättningen med projektet var därför att **harmonisera och kvalitetssäkra XRF-mätningar av tenn på båtskrov**. För att kunna utföra denna övergripande målsättning utformades flera delfrågor kopplade till (1) XRF-teknik och instrumentkalibreringar, (2) hur mätning på en båt bör gå till, och avslutningsvis (3) hur mätresultat ska tolkas för att bedöma om det finns en indikation på att tennorganiska föreningar finns på skrovet eller inte.

Inom projektet har tillförlitligheten vid mätning med totalt tio olika XRF-instrument utvärderats och jämförts mot varandra genom att undersöka deras precision och riktighet. Av särskilt intresse var frågan **om man får samma mätresultat med instrument kalibrerade på olika sätt**. Här undersöktes riktigheten genom mätning av färgprover med känd tennhalt. Resultaten visade att tre av instrumenten hade en acceptabel avvikelse (definierat som maximalt 20% avvikelse från den sanna halten). Övriga sju instrument visade på en oacceptabel avvikelse där det genomsnittliga utbytet låg på mellan 28% och 58%, d v s instrumenten underskattar den sanna halten. För de instrument där oacceptabla avvikelser påvisades undersöktes möjligheten att förbättra mätresultaten med korrigeringsfaktorer. Resultaten visade att instrumentspecifika korrigeringsfaktorer gick att ta fram för varje instrument och appliceringen av dessa gjorde att det genomsnittliga utbytet av tenn som okorrigerat låg på 28–58% kraftigt förbättrades till 92–103%, d v s inom den acceptabla nivån. De tio instrument som utvärderats inom ramen för detta projekt har erhållit ett intyg där det framgår att instrumenten blivit kvalitetssäkrade, vilken mättid som rekommenderas samt huruvida en korrigering av mätresultat behöver utföras eller ej. Det bör dock poängteras att projektet inte utvärderat samtliga instrument som används för mätning av tenn på båtskrov i Sverige. Det är därför viktigt att dessa instrument i framtiden också utvärderas för att säkerställa att XRF-tekniken ger samstämmiga resultat.

Inom projektet anordnades även en workshop och webinarium med XRF-utövare, båtorganisationer och tillsynsmyndigheter där ett förslag på strategi för mätning och bedömning av XRF-uppmätta tennhalter presenterades och diskuterades. Diskussionen kretsade runt tre övergripande frågor: i) hur XRF-mätningar ska utföras ii) hur XRF-mätningar ska bedömas iii) vad som kan förbättras med avseende på tillsyn och samverkan mellan myndigheter, båtföreningar och båtklubbar. Utifrån diskussionerna utformades ett förslag på en **handbok som är framtagen för att harmonisera mätning och bedömning av tennhalter på båtskrov med XRF** och vänder sig till utövare av XRF-mätningar och tillsynsmyndigheter (se bilaga A). Handboken är indelad i tre delar (Teknik, Mätning och Bedömning) och beskriver det viktigaste att beakta vid de olika momenten. Bedömningen är avgränsad till att avgöra om XRF-mätningar indikerar att tennorganiska föreningar förekommer eller inte förekommer någonstans på skrovet. Handboken tar inte upp om eller hur denna bedömning ska ligga till grund för eventuella åtgärder.

1. INLEDNING

1.1. TENNORGANISKA FÖRENINGAR I BÅTBOTTENFÄRGER

1.1.1. Historik och förbud

Marin påväxt är ett stort problem för sjöfart och fritidsbåtar då den skapar en ökad friktion mellan skrov och vatten vilket leder till en försämrad fart och i förlängningen ökade bränslekostnader. För att förhindra påväxt används olika typer av bottenfärger som innehåller och läcker gifter, så kallade biocider, från färg till vatten. Genom historien har en rad olika biocider använts i dessa färger, allt ifrån koppar, arsenik och kvicksilver på 1850-talet, till organiska biocider som började introduceras efter andra världskriget. På 1950-talet kom de första rapporterna och patent på färger som innehöll den tennorganiska biociden tributyltenn (TBT). Dessa TBT-färger visade sig vara extremt effektiva på att förhindra all typ av påväxt, och när forskare lyckades skapa så kallade självpolerande TBT-färger ökade livslängden på färger markant vilket gjorde att praktiskt taget alla fartyg kunde förlänga sina torrdockningsintervall till minst fem år¹. Detta medförde att mer än 70% av samtliga fartyg under tidigt 2000-tal var målade med TBT-färger², men även andra tennorganiska biocider som trifenyltenn har varit vanliga i kommersiella produkter¹. Det stora användandet av dessa färger har lett till stor spridning av bl.a. TBT till havsmiljön vilket resulterat i förhöjda halter i områden med hög fartygs- och fritidsbåtsaktivitet, t.ex. fritidsbåtshamnar, hamnar, naturhamnar och farleder. Redan på 70- och 80-talet började det dock komma studier som visade på att TBT inte bara var giftigt mot påväxtorganismer utan orsakade negativa effekter på andra marina arter. Som exempel kom rapporter från franska ostronodlare om att ostronpopulationer slutade föröka sig vilket gav stora ekonomiska konsekvenser. Dessa effekter kunde sedan härledas till förhöjda halter av TBT i vattnet³. På grund av dessa uppmärksammande negativa effekter beslutade EU redan 1989 att förbjuda användandet av tennorganiska färger på fritidsbåtar (med en längd <20 m) (EU Directive 89/677/EEC). På global nivå dröjde det ytterligare årtionden innan ett förbud trädde i kraft och som även innefattade fartyg. Men sedan 2008 råder ett globalt förbud mot tennorganiska färger vilket omfattar samtliga typer av fartyg, fritidsbåtar och andra undervattenskonstruktioner, detta genom FN:s sjöfartsorganisation, IMO, och den så kallade AFS-konventionen. I AFS-konventionen presenteras även en strategi för att kontrollera efterlevnad där minst fyra stycken skrapprover, i duplikat, ska tas av färgskikten. I ett första led ska sedan total halt av tenn analyseras med antingen kemisk analys eller med XRF. Om halten av tenn överskrider ett gränsvärde på 2500 mg/kg (0,25%) ska kompletterande tennorganiska analyser utföras för att säkerställa om TBT eller andra tennorganiska föreningar finns i färgskikten.

1.1.2. TBT sprids ännu till miljön

Trots att förbud mot användande av tennorganiska färger på fritidsbåtar funnits i över 30 år fortsätter TBT att spridas till vattenmiljön där hantering av båtskrov och förorenade sediment bedöms utgöra källor för kontinuerlig tillförsel av TBT till miljön⁴. Bland annat har en studie från 2012 visat på kraftigt förhöjda koncentrationer av TBT i spolvatten efter att fritidsbåtar högtryckstvättats; på 15 undersökta spolplattor visade resultaten att den genomsnittliga (median) koncentrationen av TBT i steg-1 renat spolvatten var 1600 ng/L⁵, vilket är ca en faktor 10 000 gånger den miljö kvalitetsnorm på 0,2 ng/L för TBT som finns inom EU (direktiv 2008/105/EG). Tillförseln av TBT (både historisk och nuvarande) har även visat sig ge upphov till förhöjda halter i stort sett längs hela Sveriges kust. Som exempel har en sammanställning av svensk befintlig miljöövervakning i svenska fritidsbåtshamnar, baserat på 83 ytsediment (0–2 cm), visat att 93% av provpunkterna överskrider miljö kvalitetsnormen på 1,6 µg/kg TS⁶. För svenska kommersiella hamnar var antalet undersökta provpunkter lägre, 21 stycken, och av dessa provpunkter överskred alla utom en provpunkt miljö kvalitetsnormen för TBT. Mest illavarslande är dock resultaten för "annan lokal", dvs lokaler som inte ligger i en hamn eller fritidsbåtshamn, där andelen provpunkter som överskrider miljö kvalitetsnormen är 93% (baserat på ett underlag på 294 provpunkter).

1.1.3. XRF – en metod för att identifiera båtar med förbjuden tennfärg på skrovet

Sedan 2012 har det forskats på hur handhållna XRF-instrument på ett tillförlitligt sätt ska kunna användas för att mäta tenn på båt- och fartygsskrov och hur resultaten bör användas för att bedöma om förbjudna tennorganiska färgskikt finns på skrovet. Metodiken beskrevs först i Ytreberg et al. (2015)⁷ och har därefter utvecklats av Lagerström et al. (2017 och 2018)^{8,9} där ett riktvärde, på 100 µg/cm², för XRF-uppmätt tennkoncentration föreslås. Över detta riktvärde anses sannolikheten vara hög att tennorganiska föreningar förekommer i färgskikten. Det föreslagna riktvärdet (100 µg tenn/cm²) är dock endast lämpligt att tillämpa vid mätning med ett XRF-instrument som har en applikation med en specifik kalibrering för att mäta tenn i färg. Under de senaste åren har olika aktörer (företag, kommuner och intresseorganisationer) utfört mätningar på båtskrov med XRF. Det är dock oklart exakt vilken typ av kalibrering dessa instrument har och hur väl dem stämmer överens med Chalmers kalibrering (med vilket riktvärdet togs fram).

1.2. PROJEKTETS AVGRÄNSNINGAR OCH MÅL

Den övergripande målsättningen med denna studie och projekt var att **harmonisera och kvalitetssäkra mätningar av tenn på båtskrov med XRF**. Stort fokus har lagts på att utvärdera och säkerställa att XRF-instrument som används för att mäta tenn ger samstämmiga resultat vilket är en förutsättning för att båtar ska få en likvärdig bedömning oberoende av vilket instrument som använts. Ett ytterligare mål med studien har varit att ta fram en handbok för mätning och bedömning av om det finns en indikation för att tennorganiska föreningar finns någonstans på skrovet eller ej. En tydlig avgränsning med projektet är att varken projektet eller handboken tar upp om eller hur denna bedömning ska ligga till grund för eventuella åtgärder. I Tabell 1 redovisas de projektspecifika frågeställningarna.

Tabell 1. Projektspecifika frågeställningar och hur dessa frågeställningar har besvarats av projektet

Frågeställning		Behov
1	Får man samma resultat med instrument kalibrerade på olika sätt?	En jämförelse mellan olika instrument som används i samhället just nu
2	Om resultaten från olika instrument skiljer sig, kan man harmonisera dessa?	En undersökning av korrektionsfaktorer för individuella instrument
3	Hur bedömer man resultat från instrument kalibrerade i mg/kg?	En undersökning om det finns möjlighet att räkna om resultat från mg/kg till µg/cm ² för mätningar utförda med instrument kalibrerade i mg/kg
4	Hur ska man mäta på en båt?	Framtagning av en handbok som beskriver hur mätning och bedömning ska gå till, samt när det kan vara lämpligt att ta kompletterande skrapprover.
5	Hur ska man bedöma mätresultaten från en båt?	
6	När bör man ta kompletterande skrapprov?	

2. BAKGRUND OCH TEORI

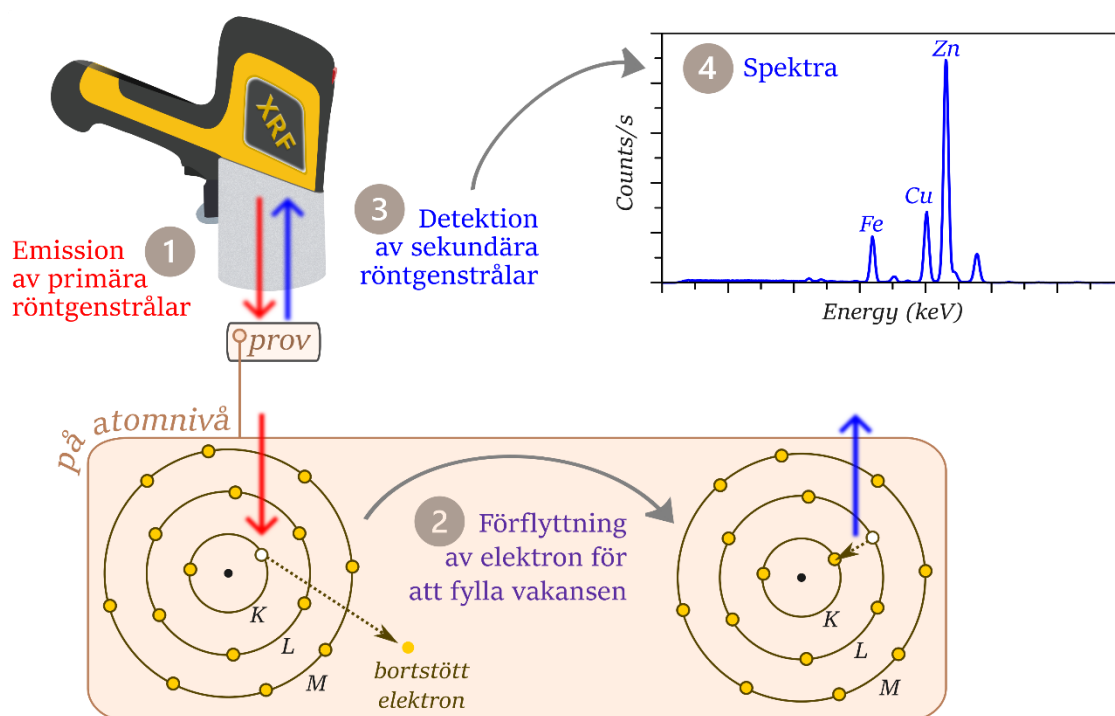
2.1. MÄTNING MED XRF

2.1.1. Principer bakom mätmetoden

Mätmetoder som nyttjar XRF, X-Ray Fluorescence på engelska eller röntgenfluorescens på svenska, kan användas för analys av i stort sett alla grundämnen från magnesium (atomnummer 12) till uran (atomnummer 92) i det periodiska systemet. Metoden används oftast för kvantifiering av grundämnena i fasta prover men tillämpningar för vätskor existerar också. Metoden är icke-destruktiv vilket betyder att den inte gör någon kemisk eller fysisk åverkan på det analyserade provet¹⁰.

Mätning av elektronövergångar

Alla analyser med XRF-instrument grundar sig på samma princip. XRF-instrumentet, som kan vara antingen ett handhållet instrument eller ett bänkinstrument, är utrustat med ett röntgenrör som genererar s k *primära* röntgenstrålar (Figur 1, steg 1). När ett prov bestrålas med primär röntgenstrålning exciteras atomerna i provet vilket leder till att elektroner från någon av atomens inre skal (t ex K eller L) stöts bort. Det resulterar i sin tur i att en elektron från något av de yttre skalen förflyttar sig för att fylla den uppkomna vakansen (Figur 1, steg 2). Elektronen faller då till ett lägre energitillstånd och överskottsenergin avges i form av *sekundära*, fluorescerande röntgenstrålar. Varje grundämne har sin unika uppsättning av energinivåer i atomen. Energin på de sekundära röntgenstrålar som de framtvingade elektronövergångarna kan ge upphov till är därför specifika för ett givet grundämne och alltid desamma. De benämns därför som *karaktäristiska*.



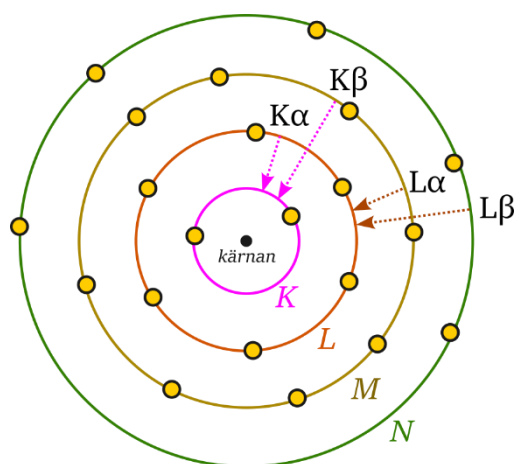
Figur 1. Schematisk översikt av principerna för mätning med XRF. De primära röntgenstrålarna från instrumentet (1) ger upp till elektronövergångar på atomnivå (2). Dessa leder i sin tur till att sekundära röntgenstrålar genereras och kan detekteras av instrumentet (3). Mätningen ger upphov till ett spektrum där de karakteristiska röntgenstrålarna kan användas för att identifiera ämnena i provet samt bestämma deras halt (4).

Energien och intensiteten på de sekundära röntgenstrålarna detekteras och registreras av XRF-instrumentet i form av ett spektra (Figur 1, steg 3-4). Intensiteten på signalen i det erhållna spektrat uttrycks oftast i enheten cps (counts per second) och speglar antalet elektronövergångar som instrumentet registrerat vid olika energier. Arealen på toppen som erhålls vid energinivån för ett grundämnes karakteristiska röntgenstråle är proportionell till det grundämnes koncentration i provet. Det erhållna spektrat kan på så vis ligga till grund både för att identifiera vilka ämnen som i provet (*kvalitativ analys*) samt för att härleda deras koncentration (*kvantitativ analys*)¹¹.

Karakteristiska röntgenstrålar

Eftersom ett grundämne har elektroner på olika energinivåer är flera elektronövergångar möjliga för ett och samma grundämne. För att skilja dem åt benämns de karakteristiska röntgenstrålarna, eller emissionslinjer som de också kallas, utefter det skal till vilket elektronövergången sker (t ex K eller L). Därtill läggs en grekisk bokstav, som beskriver om övergången skett ett (α), två (β) eller tre (γ) skal bort, osv (Figur 2)¹⁰.

Lämpligast emissionslinje att använda för detektion och/eller kvantifiering av ett visst grundämne beror på flera faktorer. Helst ska linjen ha så hög intensitet som möjligt och inte överlappa med emissionslinjer från andra grundämnen som kan förekomma i provet. Vanligast inom XRF-analys är att mäta på K- och L-linjer. K-linjer föredras ofta eftersom dessa övergångar sker i högre frekvens samt är bättre separerade från andra linjer, vilket minskar risken för spektrala överlapp. Eftersom ett grundämnes K-linjer alltid har en högre energinivå än dess L-linjer färdas de även längre vilket ger ett högre analysdjup (se även nästa stycke). Av K-linjerna sker $K\alpha$ -övergångar alltid mer frekvent än $K\beta$ -övergångar, varvid $K\alpha$ -linjer är att föredra eftersom de ger upphov till en starkare signal i spektrat och därmed kan användas för att detektera lägre halter. Det krävs dock en högre tillförsel av energi att åstadkomma vakanser i K-skalet jämfört med L-skalet¹⁰. Handhållna XRF-instrument är vanligtvis utrustade med röntgenrör med en spänning på mellan 10 och 50 kV¹². För mätning av tenn (grundämnesbeteckning Sn) används oftast emissionslinjen för Sn $K\alpha$. Den ligger på en relativt hög energinivå (ca 25 keV). För att få till denna elektronövergång krävs därför ett instrument utrustat med ett röntgenrör med kapacitet på 50 kV.



Figur 2. Benämningen på karakteristiska röntgenstrålar bestäms av vilket skalet i atomen som elektronövergången skett till samt vilket atomskal elektronen kommer ifrån.

Analysdjup och tjocklek

Analysdjupet anger hur långt ner i ett prov ett grundämne mäts, d v s djupet i provet från vilken de sekundära röntgenstrålarna genereras. XRF-analyser i färg brukar generellt ha ett analysdjup i på mikrometer- (μm) eller millimeterskalan (mm). Det exakta analysdjupet beror både på (1) energin på den specifika emissionslinjen som används vid XRF-analysen och (2) provets egenskaper. Tabell 2 visar analysdjupet av några olika grundämnen i tre tennfärger för att exemplifiera detta. Två av färgerna (Fritidsbåtsfärg 1 och 2) var gamla tennorganiska färger för fritidsbåtar. Fartygsfärgen är däremot en egenblandad färg vars kemiska sammansättning motsvarar den som kunde finnas i tennorganisk färg avsedd för fartyg. Samtliga färger innehöll zink, men fartygsfärgen innehöll dessutom höga halter utav koppar. Färgerna målades ut i ökande tjocklek vilket möjliggör bestämning av analysdjupet.

Röntgenstrålar med högre energi kan färdas längre avstånd än strålar med lägre energi. I ett analyserat färgskikt detekteras därför tenn (Sn) längre ner än koppar (Cu) eftersom energinivån för Sn K α är högre (25 keV) än för Cu K α (8,0 keV). Ett exempel på detta ses för Fartygsfärgen i Tabell 2. Enligt samma princip mäts koppar djupare ner i ett färgskikt än både järn (Fe K α ; 6,4 keV) och kalcium (Ca K α ; 3,7 keV). Analysdjupet för ett och samma grundämne kommer dock skilja sig mellan två olika färger om dessa har olika kemiska sammansättning, framför allt när det kommer till deras respektive innehåll av tyngre grundämnen. Detta beror på att de sekundära röntgenstrålarna kan absorberas av andra grundämnen i provet. Ju tyngre grundämne, desto högre potential har de att absorbera röntgenstrålar. Analysdjupet av ett grundämne är således djupare i ett färgprov med ett lågt metallinnehåll än i ett färgprov med ett högre metallinnehåll. Exempelvis är därför analysdjupet för zink lägre i Fartygsfärgen (ca 0,4mm) än för båda fritidsbåtsfärgerna (0,5–0,6mm) i Tabell 2.

För tenn ligger analysdjupet för Fartygsfärgen på nästan 1 mm. För fritidsbåtsfärgerna uppnåddes inte tillräckligt höga tjocklekar för att möjliggöra bestämning av analysdjupet för tenn i just denna studie. Eftersom dessa färger hade en lägre andel tunga grundämnen än Fartygsfärgen ligger dock analysdjupet djupare och troligen någonstans mellan en och ett par mm.

*Tabell 2. Analysdjup för olika grundämnen i tre tennfärger från ett tidigare projekt⁸. Resultaten redovisas i mikrometer (μm), där $1000 \mu\text{m} = 1\text{mm}$. Två av färgerna (Fritidsbåtsfärg 1 och 2) var gamla tennorganiska färger för fritidsbåtar medan Fartygsfärgen togs fram för att matcha den kemiska sammansättning som kunde finnas i tennorganisk färg avsedd för fartyg innan förbudet. Samtliga färger innehöll zink, men fartygsfärgen innehöll dessutom höga halter utav koppar. *För fritidsbåtsfärgerna målades inte ut i inte tillräckligt höga tjocklekar för att kunna bestämma analysdjupet för tenn.*

Grundämne	Emissionslinje	Emissionslinjens energi (keV)	Fritidsbåtsfärg 1	Fritidsbåtsfärg 2	Fartygsfärg
Kalcium (Ca)	Ca K α	3,7	32	34	44
Järn (Fe)	Fe K α	6,4	406	506	194
Koppar (Cu)	Cu K α	8,0	-	-	359
Zink (Zn)	Zn K α	8,6	561	617	436
Tenn (Sn)	Sn K α	25	Ej bestämd*	Ej bestämd*	914

**Fritidsbåtsfärgerna målades inte ut i inte tillräckligt höga tjocklekar för att kunna bestämma analysdjupet för tenn.*

Mätenhet

XRF-instrument kommer oftast utrustade med olika slags *applikationer*. Dessa tillhandahålls i regel av instrumenttillverkaren och kommer därför förinstallerade på XRF-instrumentet. Varje applikation är framtagen för mätning av en viss typ av prov. Kommersiellt framtagna applikationer kan t ex vara sådana för mätning av jordprover, legeringar, konsumentprodukter eller färg¹³.

Tjockleken på applikationens tilltänkta prov bestämmer valet av mätenhet vid framtagning av en applikation. Resultat kan redovisas i en mätenhet där mängden av grundämnet relateras till vikt. Detta kan vara mätenheter

såsom mg/kg, ppm och viktprocent (notera att dessa enheter är relaterade då 1 vikt% = 10000 ppm = 10000 mg/kg). Alternativet är enheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, som istället relaterar mängden av ett grundämne till yta/area. De två typerna av enhet beskriver olika saker, vilket enklast kan förklaras med ett exempel, i detta fall en kopparfärg. Halten av koppar i en utmålad kopparfärg förväntas öka med ökad tjocklek om denna mäts i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$: om en färgfilm dubbleras i tjocklek förväntas följaktligen mängden koppar per ytenhet också att just dubbleras. Det procentuella innehållet av koppar i den utmålade färgen förväntas däremot vara konstant, oavsett hur tjockt färglagret är: om färgen har ett innehåll på 50 viktprocent koppar är detta innehåll detsamma i ett prov oavsett om det består av ett, två eller tre ovanpåliggande färglager. Resultat redovisade i enheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ är alltså beroende av provets tjocklek, medan resultat redovisade i mg/kg är oberoende av provets tjocklek.

Vilken enhet som är lämpligast att använda vid en viss applikation beror på om det tilltänkta provets tjocklek kommer att överstiga analysdjupet eller inte (se tidigare stycke om analysdjup). Ett XRF-instrument kan inte detektera atomer som befinner sig djupare ner i provet än analysdjupet för det givna grundämnet. Vid tjocklekar som överstiger analysdjupet är signalen därför "mättad" och inte längre beroende av provets tjocklek. Vid dessa tjocklekar påverkar således inte provets tjocklek resultatet vilket betyder att man lämpligast bör uttrycka resultaten i en mätenhet som inte heller är beroende av tjockleken, d v s mg/kg eller viktprocent. Vid tjocklekar under analysdjupet påverkas signalen av provets tjocklek. Här är därmed mätenheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ lämpligare¹⁴.

För att avgöra vilken enhet som är den korrekta att använda för en applikation för mätning av tenn i färg behöver man först titta på vilket analysdjup som kan förväntas. Såsom redovisat tidigare förväntas det ligga på 1 mm eller mer. Detta vida överskrider den rekommenderade färgtjockleken för bottenfärger på både fritidsbåtar och fartyg. Färgens tjocklek på ett båtskrov förväntas alltså ligga under analysdjupet vid mätning. Detta betyder att mätenheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ är lämpligare för denna typ av prov. Alla applikationer framtagna specifikt för mätning av tenn på båtskrov använder enheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (detta redovisas i 4.1).

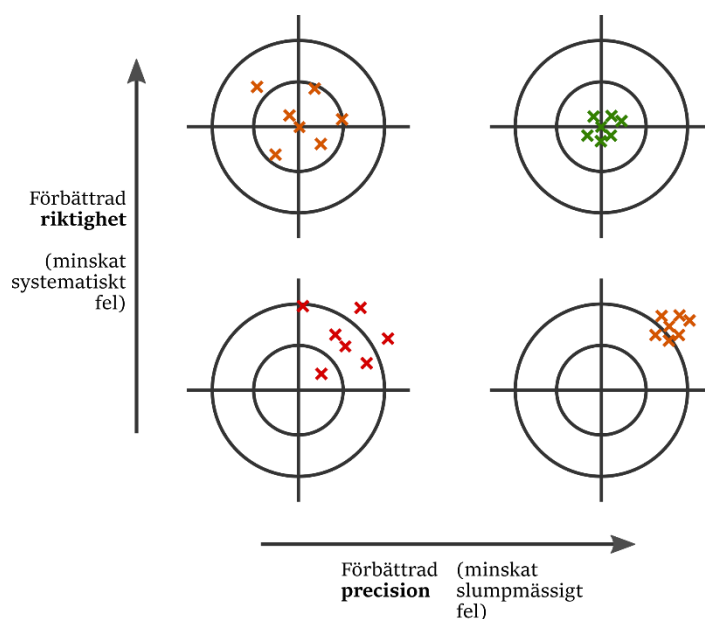
2.1.2. Parametrar som avgör XRF-mätningars tillförlitlighet

Huruvida mätning av ett prov (t ex färgen på ett båtskrov) med en viss metod (XRF-mätning med en applikation för båtskrov) kan anses tillförlitlig är kopplat till metodens noggrannhet som avgörs av både dess riktighet och precision. Nedan följer en kort beskrivning av dessa två begrepp, följt av information av vad som påverkar dessa två parametrar inom just XRF-analys.

Definitioner

Kvaliteten på en mätning beror på två parametrar: *riktighet* och *precision*¹⁵. Figur 3 illustrerar dessa två koncept. Riktigheten beskriver hur nära den uppmätta halten ligger det sanna (faktiska) värdet i ett prov. God *riktighet* erhålls när medelvärdet av upprepade mätningar överensstämmer väl med den faktiska halten (måltavlorna överst i Figur 3). Avvikelsen från det sanna värdet är ett mått på analysens systematiska fel. *Precisionen* berör istället mätningens repeterbarhet och är ett mått på metodens inneboende slumpmässiga fel. Om mätvärdernas spridning vid upprepade mätning av ett prov är liten, d v s att analysens slumpmässiga fel har liten spridning, har analysen en god precision (måltavlorna till höger i Figur 3). Riktigheten och precisionen beskriver tillsammans mätmetodens *noggrannhet*, d v s nivån på tillförlitligheten av erhållna halter¹⁵.

Noggrannheten avgör om en mätmetod kan betraktas som *kvalitativ*, *semi-kvantitativ* eller *kvantitativ*. Vid *kvalitativ* analys erhålls endast information om huruvida det analyserade ämnet finns eller inte finns i provet. Vid *semi-kvantitativ* och *kvantitativ* analys är noggrannheten högre och dessa analyser kan därför användas för att få information kring halten av ämnet i ett prov, dock med olika grad av säkerhet. Vid kvantitativ analys erhålls noggrannare (mer tillförlitliga) mätvärden än vid semi-kvantitativ analys. Kvaliteten på en semi-kvantitativ analys beror på graden av noggrannhet och avgör om man t ex endast kan skilja mellan låga och högra halter eller om man kan ge en uppskattning på den ungefärlig halten i provet.



Figur 3. Schematisk bild för att beskriva koncepten för riktighet och precision. Mitten av måltavlan representerar provets sanna halt. Kryssen illustrerar mätresultat vid upprepade mätningar på samma prov.

Mättiden – avgörande för precisionen inom XRF-analys

Detektorn i XRF-instrumentet registrerar och räknar de inkommande sekundära röntgenstrålarna som uppstår under analysen av ett prov. Antalet sekundära röntgenstrålar som ankommer detektorn under en sekunds tid är inte alltid exakt detsamma från sekund till sekund. Att mäta under en längre tid och beräkna ett medelvärde per sekund ger därför mer reproducerbara och exakta resultat. Det enklaste sättet att öka precisionen vid mätning med XRF är således att öka mättiden eftersom man därmed utökar tiden som detektorn kan samla in underlag från mätningen. Att öka mättiden med en faktor 4 ger dock bara en 2 gånger bättre precision, vilket betyder att förbättringspotentialen blir mindre ju mer mättiden förlängs^{16,17}. En avvägning mellan mättid och acceptabel precision för den tilltänkta applikationen kan därför vara nödvändig. För XRF-analys är det dock oftast möjligt att uppnå en acceptabel precision även vid korta mättider (<30 sekunder).

Kalibreringen – avgörande för riktigheten inom XRF-analys

För varje applikation finns en *kalibrering* som ligger till grund för kvantifieringen. Kalibreringsförfarandet vid framtagandet av en applikation är därmed grundläggande för bestämningen av halten i ett prov. För att kalibrera ett instrument behövs *standarder*, d v s prov med kända koncentrationer. Genom att mäta standarder kan man därför härleda sambandet mellan intensiteten på den detekterade signalen och koncentrationen av det analyserade grundämnet. För mätning av tenn i färg, mer specifikt, visar kalibreringen sambandet mellan topparean för Sn K α (som erhålls från mätningens spektra) och koncentrationen av tenn i standarderna.

Eftersom applikationens kalibrering styr kvantifieringen är den grundläggande för mätningens riktighet, d v s hur väl uppmätt och faktisk halt överensstämmer. För XRF, liksom andra mätmetoder, är själva kalibreringsförfarandet viktigt. Med förfarande menas t ex hur många standarder som är inkluderade i kalibreringen, om deras halter är representativa för de prov man tänkt mäta på, vilken mättid som använts vid kalibrering (se föregående stycke om mättid), o s v. Vid XRF-analys är dessutom likheten mellan standarder och prov avgörande för att uppnå så tillförlitliga mätresultat som möjligt. För att undvika att mätresultaten påverkas

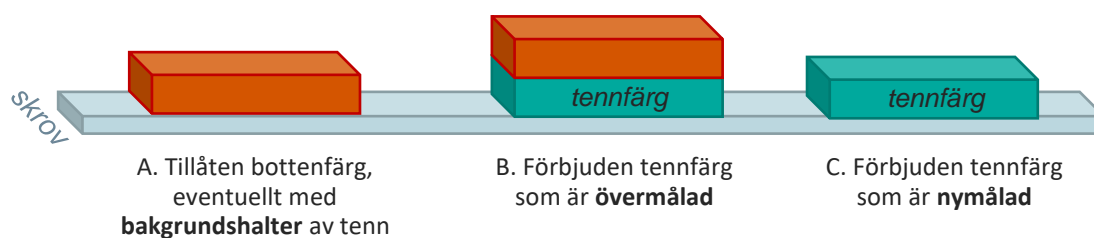
av s k *matriseffekter*, bör fysiska och kemiska egenskaper hos standarder och prov vara så lika som möjligt. Uppfylls detta krav kan mycket tillförlitliga (kvantitativa) resultat uppnås vid XRF-mätning. Även om det finns matematiska modeller som kan inkorporeras i kalibreringen för att kompensera för vissa skillnader i egenskap mellan standarder och prov, är det långt ifrån alla matriseffekter som kan korrigeras på detta vis¹¹. Skiljer sig provets egenskaper från de standarder som använts vid kalibrering blir resultaten semi-kvantitativa eller t o m kvalitativa¹⁸. Exempelvis kan vatteninnehållet i ett jordprov påverka XRF-analys med en applikation framtagen för jord. Vattnet i provet har nämligen förmåga att absorbera röntgenstrålar. Då kalibreringar utförs på torra standarder, skiljer sig således det analyserade provets egenskaper från standardernas vilket påverkar mätningens tillförlitlighet¹². Ett annat exempel är om man använder en applikation för att mäta på en annan typ av prov än det applikationen tagits fram för. Mätningar av tenn i färg på båtskrov med en applikation för t ex jord eller legeringar bör därför tolkas med mycket stor försiktighet då stora avvikelser från faktiska halter kan förekomma.

2.1.3. XRF-mätning av tenn på båtskrov

En semi-kvantitativ metod

XRF-instrument är generellt kända för deras goda precision, givet att en lämplig mättid används vid analys (se tidigare stycke om mättid i 2.1.2)¹⁶. Av störst vikt för XRF-metoders tillförlitlighet är därför dess kalibrering samt hur väl provers och standarders kemiska och fysiska egenskaper överensstämmer (se föregående stycke). När det kommer till XRF-mätning av tenn på båtskrov utgörs provet i analysen av de sammanlagda färgskikten som finns på skrovet. Det finns tre huvudsakliga scenarios som kan förekomma på en båt m a p tennorganisk färg (Figur 4):

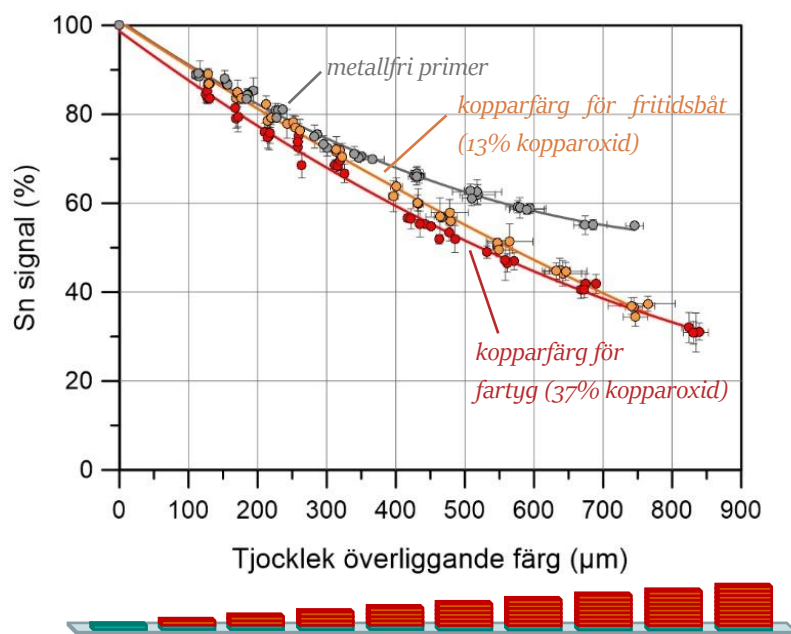
- Scenario A: båten är målad med en tillåten bottenfärg och det finns inga gamla färgskikt eller rester av förbjuden tennorganisk färg. Dock kan den tillåtna bottenfärgen innehålla bakgrundshalter av oorganiskt tenn, vilket kan förekomma särskilt i vissa kopparbaserade färger⁸. Denna form av tenn är inte toxisk och inte förbjuden.
- Scenario B: båten har gamla lager av numera förbjuden tennfärg som blivit övermålad men andra typer av bottenfärger, t ex ett eller flera lager kopparfärg.
- Scenario C: båten är målad med förbjuden tennorganisk färg ytterst.



Figur 4. Illustration av de tre huvudsakliga scenarios som kan förekomma på en båt m a p tennorganisk färg på ett skrov.

Av dessa tre är scenario C det mest osannolika då förbudet för fritidsbåtar är över 30 år gammalt och tillgången på tennorganisk färg därmed kan antas vara mycket begränsad. Mest troliga scenarier är således A och B. Vilka färglager som finns på ett skrov, deras tjocklek och kemiska sammansättning kommer att skilja sig mellan båtar. Eftersom det är svårt att måla helt jämnt på ett skrov kommer en viss variation även att återfinnas i färgens

tjocklek på en och samma båt. För både scenario A och B finns således möjligheter till variation i provets kemiska och fysiska egenskaper. Detta är särskilt en utmaning för scenario B, då övermålning med olika typer av färg har en effekt på den detekterade tennsignalen i ett underliggande färglager⁸. Denna effekt beror på att tennets sekundära röntgenstrålar absorberas av grundämnena i de överliggande färglagren och därmed inte når detektorn. Samma principer som styr absorptionen av röntgenstrålar och bestämmer analysdjupet i en färg (se 2.1.2) råder även när det kommer till övermålning. Således avgör både mängden och typen av färg (främst innehållet av tyngre grundämnen) hur stor effekten på signalen blir. Gemensamt för all övermålning är dock att det leder till en underskattning av tennhalten (Figur 5). Att emissionslinjen för tenn, Sn K α , har en så pass hög energi och därmed kan analyseras långt ner i ett färgskikt (se t ex Tabell 2), är därför en stor fördel.



Figur 5. Effekt av övermålning på tennsignalen från en överliggande färg. Här visas effekten för tre olika typer av ovanpåliggande färger på ett lager av TBT-färg. Figuren är tagen från en tidigare rapport till Transportstyrelsen⁸. För dagens kopparfärger ligger den rekommenderade tjocklek för ett färglager på 40–60 µm, som referens.

Det är omöjligt att ta fram en kalibrering som kan täcka in eller på något vis kompensera för alla olika kombinationer av övermålning som kan finnas på ett skrov utan att på förhand ha kunskap om exakt mängd och typ av överliggande färg. Det är anledningen till att ingen av de existerande kalibreringarna som ligger till grund för XRF-mätningar på båtar idag (beskrivet i 4.1.2) tar hänsyn till denna effekt. Att tennhalten från en underliggande färg kan underskattas och i varierande grad är därför en inneboende begränsning med metoden. För scenario B innebär det att mätningen enbart uppnår en semi-kvantitativ nivå. För scenario A, som inte innebär någon övermålning, är bestämningen av tennhalten desto mer tillförlitlig, men här finns ändå möjlighet att variationer i färgens tjocklek och sammansättning kan påverka mätresultatet något. Även för detta scenario anses därför analysen vara semi-kvantitativ. När det kommer till att mäta tennhalter på ett skrov med XRF är det dock inte avgörande för metodens syfte att analysen är fullt kvantitativ, d v s att den exakta och riktiga tennhalten uppmäts. Metodens syfte är att identifiera båtar med tennhalter som kan anses avvika från bakgrundshalter så pass mycket att en indikation om tennorganiska föreningar kan konstateras. Bakgrundshalter ligger således till grund för framtagandet av ett riktvärde för just denna bedömning (se 2.2).

Sammanfattning av metodens begränsningar och möjligheter

Det finns många fördelar med att använda XRF för att identifiera båtar som med hög sannolikhet har tennorganiska föreningar på skrovet jämfört med traditionella, våtkemiska metoder. Vid våtkemisk analys måste ett färgprov skrapas av från skrovet med skrapning ända ner till gelcoaten för att sedan skickas på analys. I jämförelse är därför XRF-tekniken billig, snabb (ger ett svar direkt vid mätning) och gör dessutom ingen åverkan på båten. Det innebär även att mätning enkelt kan göras i flera punkter på en båt. Kombinationen av handhållna instrument och korta analystider innebär att det är den enda tillgängliga metoden för storskalig screening idag. Tekniken är dessutom tillgänglig för de flesta båtägare då det redan finns ett dussintal mätinstrument på marknaden, varav flertalet kan hyras av t ex båtklubbar (se 4.1.1). Slutligen finns även ett föreslaget riktvärde att bedöma sina mätningar mot.

Metoden har dock även begränsningar och det finns i huvudsak tre att beakta: (1) metoden är indirekt, (2) bakgrundshalter av tenn kan förekomma i dagens godkända färger, och, (3) övermålning av eventuellt förekommande tennorganisk färg på ett skrov kan påverka mätningen och därmed bedömningen av båten. Flera av dessa begränsningar nämns redan i andra delar av denna och tidigare rapporter. Korta förklaringar för varje begränsning samt hur dessa ska beaktas har därför sammanfattats här i Tabell 3. Trots dessa begränsningar gör metodens ovannämnda fördelar att det finns en stor nytta med att använda sig av XRF-metodik för att screena båtar.

Tabell 3. Sammanfattning av XRF-metodens huvudsakliga begränsningar samt hur dessa ska beaktas.

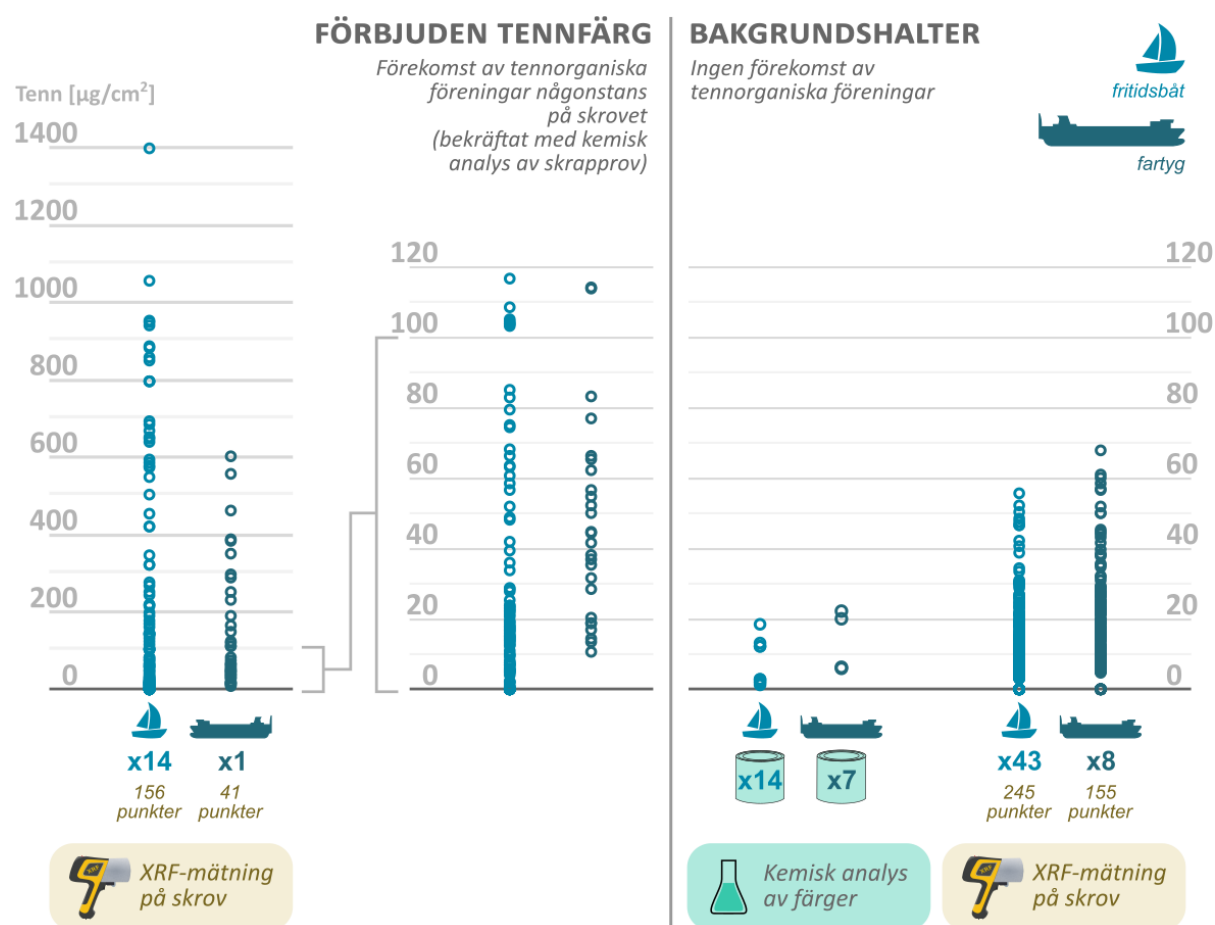
Begränsning	Kort förklaring	Konsekvens och beaktning
Metoden är indirekt – totalt tenn är en proxy	Vid XRF-analys mäts den totala tennhalten och metoden kan inte särskilja i vilken form tennet föreligger i färgen. Både tenn i organisk (såsom TBT) och oorganisk form (som kan förekomma som bakgrundshalt) detekteras därför. Det finns dock ett tydligt samband mellan totalt uppmätt tenn och halten tennorganiska föreningar på båtar som är vetenskapligt belagt ¹⁹ .	Eftersom metoden inte mäter halten tennorganiska föreningar direkt går det endast att hänvisa till "sannolikhet" eller "indikation" att tennorganiska föreningar förekommer utifrån XRF-mätningar.
Bakgrundshalter av tenn måste beaktas	Låga halter av tenn kan förekomma som orenheter i vissa av dagens tillåtna bottenfärger ⁸ och benämns som <i>bakgrundshalter</i> . Tennet i eventuella bakgrundshalter är inte i organisk form och därmed vare sig toxiskt eller förbjudet.	Metoden kan endast peka på förekomst av tennorganiska föreningar vid tennhalter som överstiger de som kan finnas som bakgrundshalter. Bakgrundshalter är därför utgångspunkten för det föreslagna riktvärdet (se 2.2). Metoden inte på så vis inte "absolut", d v s att det finns en viss risk att missa att identifiera båtar med mindre mängder tennorganisk färg.
Överliggande färg påverkar signalen	Övermålning av tennorganisk färg påverkar signalen (se föregående stycke i rapporten) och leder till underskattning av tennhalten.	Metoden mäter inte den sanna tennhalten, utan är semi-kvantitativ. Det innebär också att det finns viss risk att missa att identifiera båtar med tennorganisk färg p g a tjocka övertäckande färglager. Risken kan dock minimeras genom (1) mätning i flera punkter på skrovet (ökar chansen att för positiv identifiering) samt att (2) jämföra mot riktvärdet i enskilda mätpunkter istället för medelvärdet.

2.2. FÖRESLAGET RIKTVÄRDE FÖR TENN

Användandet av handhållna XRF-instrument för mätning av tenn i färgskikt på fritidsbåtsskrov har forskats på sedan 2012 och ett flertal vetenskapliga publikationer har beskrivit och utvärderat metodiken^{7,9,20}. För att göra metodiken mer användbar inom förvaltningen finansierade Transportstyrelsen ett projekt 2016–2017 där ett riktvärde för tenn uppmätt med XRF föreslogs⁸. Riktvärdet framtofs för att användas för att identifiera båtar, eller områden på båtar och fartyg, där rester av förbjuden tennorganiska färger förekommer på skrovet. Riktvärdet är dock endast lämpligt att tillämpa vid mätning med ett XRF-instrument som har en applikation med en specifik kalibrering för att mäta tenn i bottenfärg. Därutöver är det även viktigt att notera att riktvärdet är framtaget och endast tillämpligt för utvärdering av tennhalten i en aktuell mätpunkt (och inte farkostens

medelvärde). Vid framtagandet av det föreslagna riktvärdet undersöktes bakgrundshalter av tenn på fritidsbåtar och fartyg både genom kemisk analys av enskilda färger samt genom mätningar på fartyg och fritidsbåtar tillverkade efter de införda förbuden för applicering av tennorganiska färger (1989 för fritidsbåtar och 2003 för fartyg).

I Figur 6 (till vänster) visas resultat av XRF-mätningar på 14 fritidsbåtar och 1 fartyg där kemiska analyser på avskrapade färgrester bekräftat förekomst av tennorganiska föreningar. Resultaten visar på stor spridning i uppmätta tennhalter där koncentrationerna varierade från 0 till 1400 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Anledningen till den stora spridningen är troligtvis att gamla rester av tennorganiska färger inte är jämnt utspridda på skroven. Därför är det viktigt att flertal mätningar utförs på båtskrovet för att få tillräckligt bra representativitet i underlaget som ska användas för att bedöma om tennorganiska färger finns på skrovet eller inte.



Figur 6. Till vänster: XRF-uppmätta halter av tenn på fritidsbåtar och fartyg, där även kemiska analyser på avskrapade färgrester bekräftat förekomst av tennorganiska föreningar. Till höger: bakgrundshalter av tenn i kommersiella färger och uppmätta på fritidsbåtar och fartyg byggda efter förbud (1989 respektive 2003).

Inom projektet för Transportstyrelsen visade kemiska analyser av tenn i 21 kommersiella färger att orenheter av tenn i de olika färgerna kan ge upphov till tennhalter på uppemot 20–25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Figur 6, till höger). Ingen skillnad i tennhalt med avseende om färgerna var framtagna för fritidsbåtar eller fartyg kunde konstateras och detta bekräftades även av mätdata med XRF på båt- och fartygsskrov (Figur 6, till höger). Högsta bakgrundshalt

uppmätt på de undersökta fartygen (byggda efter 2003) var $68 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (utifrån 155 bedömda mätpunkter), medan motsvarande halt för fritidsbåtar (byggda efter 1989) var $56 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (utifrån 245 bedömda mätpunkter). Trots att de kemiska analyserna av kommersiella färger visar på lägre halter än de med XRF uppmätta halterna, är de i samma storleksordning, och de överensstämmande resultaten från XRF-mätningar på fritidsbåtar och fartyg byggda efter förbuden motiverar ett gemensamt riktvärde för båda typer av farkoster. Analyser med XRF på fartyg- och fritidsbåtsskrov visade på tennhalter på maximalt $68 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, halter som kan förklaras av förekomst av tenn som orenhet i dagens tillåtna färger. Då det inte kan uteslutas att andra färger kan innehålla något högre bakgrundshalter av tenn föreslogs därför **ett riktvärde för fartyg och fritidsbåtar på $100 \mu\text{g Sn}/\text{cm}^2$** . Över detta föreslagna riktvärde anses sannolikheten vara hög att tennorganiska föreningar förekommer i färgskikten. Förslaget på riktvärde har inte ändrats och det är fortsättningsvis detta riktvärde som bör användas vid bedömning av XRF-mätningar.

Då det är enskilda mätvärden som låg till grund vid framtagandet av det föreslagna riktvärdet, och inte fritidsbåtarnas eller fartygens medelvärde, ska riktvärdet användas för utvärdering av just enskilda mätvärden (och *inte* medelvärdet från flera mätningar). Den stora spridningen av tennhalter på fritidsbåtar och fartyg med bekräftad förekomst av tennorganisk förening (Figur 6) motiverar därutöver att bedömning av halter inte är rekommenderat utifrån ett beräknat medelvärde eftersom det ökar risken för att slumpen avgör om det beräknade medelvärdet hamnar över eller under det föreslagna riktvärdet.

3. METOD

För att kunna svara på de projektspecifika frågeställningarna har olika metoder tillämpats och ett flertal olika aktiviteter organiserats. Tabell 4 visar en översikt av tillvägagångssättet inom projektet.

Tabell 4. Översikt av metoder och aktiviteter inom projektet som använts för att utreda projektets frågeställningar.

Frågeställning	Behov	Metod
1 Får man samma resultat med instrument kalibrerade på olika sätt?	En jämförelse mellan olika instrument som används i samhället just nu	Jämförande mätningar utfördes på totalt 10 olika instrument, dels på en workshop som organiserades inom projektet (3.1.1) och dels genom att instrumentinnehavare togs emot på Chalmers för att utföra mätningar under projektets gång (3.2.1).
2 Om resultaten från olika instrument skiljer sig, kan man harmonisera dessa?	En undersökning av korrektionsfaktorer för individuella instrument	
3 Hur bedömer man resultat från instrument kalibrerade i mg/kg?	En undersökning om det finns möjlighet att räkna om resultat från mg/kg till $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ för mätningar utförda med instrument kalibrerade i mg/kg	Här utfördes mätningar med Chalmers XRF-instrument som har en kalibrering för jord med enheten mg/kg (3.2.2).
4 Hur ska man mäta på en båt?	Framtagning av en handbok som beskriver hur mätning och bedömning ska gå till, samt när det kan vara lämpligt att ta kompletterande skrapprover.	Underlaget för handboken togs fram genom gruppdiskussioner både under workshopen (3.1.1) samt ett webbinarium (3.1.2). I diskussionerna medverkade representanter från branschorganisationer, tillsynen samt myndigheter. Den framtagna handboken skickades därefter ut på remiss (3.1.3) till samtliga.
5 Hur ska man bedöma mätresultaten från en båt?		
6 När bör man ta kompletterande skrapprov?		

3.1. MOMENT OCH AKTIVITETER FÖR FÖRANKRING OCH SAMORDNING

3.1.1. Workshop med XRF-användare

Syfte

Målet med workshopen var att samla så många som möjligt som för närvarande äger eller använder XRF-instrument för mätning av tenn på båtskrov, med syfte att:

- Utföra de undersökningar och jämförelser som behövdes för frågeställningarna 1-3 (se Tabell 4).
- Öka kunskapen hos deltagarna avseende XRF-teknik
- Föra diskussioner och samla kunskap för att på bästa sätt utforma ett gemensamt förslag på mätningsförfarande och bedömning av båtar (frågeställningarna 4–6)

Förberedande arbete

Vid projektets början gjordes en inventering av de XRF-instrument som är i bruk i dagsläget för mätning av tenn på fritidsbåtar. Därefter skickades förslag på datum för en workshop till samtliga identifierade XRF-innehavare, med mål att kunna samla så många instrument som möjligt under evenemanget. Information från XRF-innehavarna om märke, modell, mättid, typ av kalibrering och mätenhet samlades in via ett digitalt enkätformulär. Enkäten samlade även in information kring förfarande vid mätning (antal mätpunkter, deras placering, tolkning av resultaten, etc.). Efterforskningar kring de olika instrumentens kalibrering i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ gjordes även via direkt kontakt med de företag (Thermo Fisher Scientific och Happy Boat AB) som utfört dessa.

Genomförande

En workshop med och för XRF-användare organiserades 14–15 november, 2022 i Göteborg (Figur 7). Totalt deltog 25 personer från ett flertal organisationer, tillsynsmyndigheter och företag. Workshopen bestod av både teoretiska och praktiska moment. I den första, teoretisk delen, presenterades principerna bakom XRF-tekniken

med särskild fokus på förfarande vid kalibrering och de faktorer som påverkar XRF-mätningars tillförlitlighet. Föreläsningar gavs även gällande nationell och internationell lagstiftning kring tennorganiska föreningar på fartyg och fritidsbåtar, förekomst av olika typer av tennorganiska föreningar på fritidsbåtar samt underlaget till det föreslagna riktvärdet för tenn på $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. De praktiska momenten utgjordes av mätningar med fyra XRF-instrument som fanns på plats. Workshopen inkluderade även gruppdiskussioner om mätmetodik, bedömning av mätvärden samt tillsyn och samverkan.



Figur 7. En workshop med XRF-användare organiserades 14–15 november, 2023, i Göteborg. Workshopen bestod av både föreläsningar, praktiska moment och gruppdiskussioner och leddes av Maria Lagerström och Erik Ytreberg från Chalmers.

3.1.2. Webinarium med fokus på tillsynen

Ett webinarium anordnades 24 januari, 2023, vilket syftade till att i) samla tillsynen och de som mäter med XRF i ett gemensamt forum, ii) informera om projektet och dess resultat, och iii) hålla gruppdiskussioner där fokus var att samla underlag om tillsynens perspektiv på resultaten och det föreslagna förfarandet för mätmetodik och bedömning. Förslaget på förfarande hade tagits fram baserat på de inledande diskussioner som hållits under den tidigare workshopen. Totalt deltog mellan 50 – 70 personer på webinariet.

3.1.3. Framtagande av handbok för XRF-utförande och bedömning av mätningar

Ett övergripande syfte med projektet var att ta fram ett gemensamt förfarande vid XRF-mätning på båtskrov, med förankring bland XRF-mätare, branschorganisationer, båtklubbar, tillsyn och myndigheter. Utifrån underlaget som samlats in både under workshopen samt webinariet skrevs ett förslag på förfarande ihop. Förslaget skickades sedan ut på remiss under februari 2023 till alla som deltagit i projektets aktiviteter eller på något sätt visat intresse för projektet (ca 100 personer). Synpunkter på förslaget samlades in skriftligt via en digital enkät efter två veckor och användes för att sammanställa den slutgiltiga handboken.

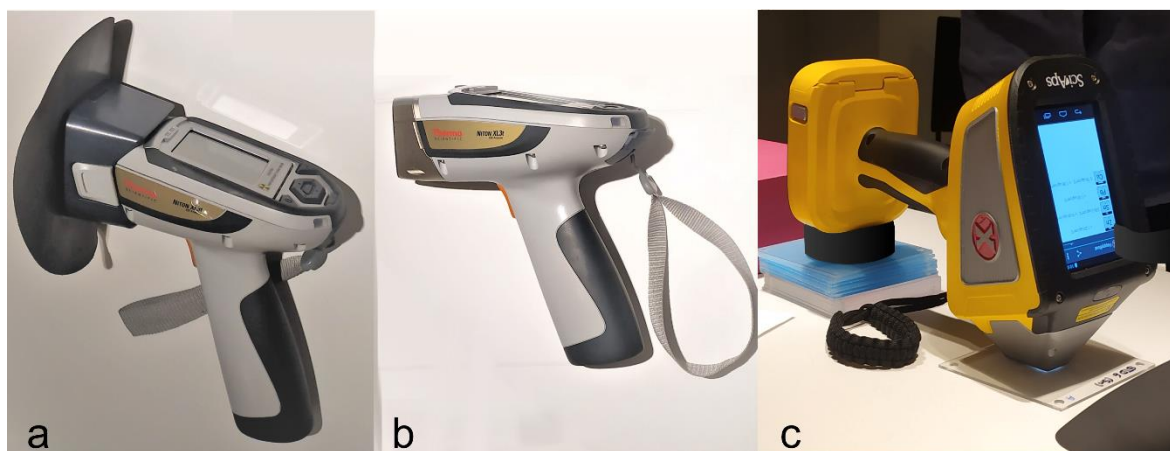
3.2. UNDERSÖKNINGAR UTFÖRDA MED XRF

3.2.1. Instrument kalibrerade för mätning av tenn i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Inom projektet har totalt tio instrument kalibrerade för mätning av tenn i enheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ utvärderats (Tabell 5). Instrumenten var kalibrerade av antingen Thermo Fisher Scientific (sju instrument) eller Happy Boat AB (tre instrument) (Figur 8). För varje instrument utvärderades mätningarnas tillförlitlighet genom undersökning av deras precision (Undersökning 1) och riktighet (Undersökning 2). För bakgrundsinformation om dessa koncept hänvisas läsaren till 2.1.2. Under workshopen (se 3.1.1) utfördes dessutom en undersökning av skrovmaterialiets effekt på mätresultaten (Undersökning 3) med de fyra instrument som fanns på plats där.

Tabell 5. XRF-instrument kalibrerade i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ som utvärderats inom projektet.

Benämning	Tillverkare	Instrumentmodell	Kalibreringsutförare
XRF 1	Thermo Fisher Scientific	Niton XL3t 700 S	Thermo Fisher Scientific
XRF 2	Thermo Fisher Scientific	Niton XL3t 700 S	Thermo Fisher Scientific
XRF 3	Thermo Fisher Scientific	Niton XL3t 700 S	Thermo Fisher Scientific
XRF 4	Thermo Fisher Scientific	Niton XL3t 700 S	Thermo Fisher Scientific
XRF 5	Thermo Fisher Scientific	Niton XL3t 700 S	Thermo Fisher Scientific
XRF 6	Thermo Fisher Scientific	Niton XL3t 950	Thermo Fisher Scientific
XRF 7	Thermo Fisher Scientific	Niton XL3t 980-HE	Thermo Fisher Scientific
XRF 8	SciAps	SciAps X300	Happy Boat AB
XRF 9	SciAps	SciAps X300	Happy Boat AB
XRF 10	SciAps	SciAps X300	Happy Boat AB



Figur 8. XRF-instrument kalibrerade i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ som kontrollerats. De två vänstra bilderna är på instrument tillverkade av Thermo Fisher Scientific, med (a) och utan (b) blyskydd påmonterat. Blyskyddet fästs runt instrumentets analysfönster vid mätning för att skydda användaren från röntgenstrålning, enligt rekommendation från instrumenttillverkaren. Instrumentet till höger (c) är tillverkat av SciAps.

Undersökning 1 – Precision

Denna undersökning utfördes för att utvärdera de enskilda mätinstrumentens precision vid olika mättider. Detta för att fastställa att en tillräckligt god mättid användes vid Undersökning 2 (se nedan), samt ge en rekommendation om lämplig mättid att använda framöver vid mätning på båtskrov. Här mättes samma prov med fem olika mättider (5, 10, 15, 20, och 30 sekunder), med fem mätningar per mättid. Mätningarna utfördes i slumpmässig ordning. För att säkerställa att mätning skedde i exakt samma punkt på provet under testets gång

hölls instrumentet stilla och flyttades inte från analyspunkten vid byte mellan de olika mättiderna. Två prov med tennfärg med olika tennhalt (ett lägre på ca 70 µg/cm² och ett högre på ca 400 µg/cm²) mättes på detta sätt. Totalt utfördes således 25 mätningar på vardera av de två proven (5 mättider x 5 mätningar). Variationen i mätresultat för varje mättid utvärderades genom beräkning av precisionen. Här användes den relativa standardavvikelsen (uttryckt i %) som ett mått på precision och erhöles genom att dela mätningarnas standardavvikelse (i µg/cm²) med medelvärdet av de fem mätningarna (i µg/cm²) för varje testad mättid.

Undersökning 2 – Riktighet

Undersökning 2 utvärderade både riktigheten och överensstämmelsen för de olika instrumenten vid mätning på exakt samma prov. Möjlighet att förbättra riktigheten genom framtagning av korrigeringsfaktorer undersöktes även vid behov.

TEST AV RIKTIGHET

Fyra prov av tennfärg med tennhalter på ca 40 (prov 1), 80 (prov 2), 450 (prov 3) och 1700 (prov 4) µg/cm² mättes med en bit plasticskrov som bakomliggande underlag. Varje prov mättes tre gånger med samtliga instrument. Riktigheten för varje instrument undersöktes genom att utvärdera mätningarnas utbyte, d v s den uppmätta halten dividerat med den faktiska (sanna) halten, uttryckt i procent. Acceptabel riktighet definierades som ett genomsnittligt utbyte inom intervallet 80–120%. Effekten på utbytet av att mäta med eller utan blyskyddet undersöktes även för ett av instrumenten från Thermo Fisher (Figur 8a och b).

För de instrument vars uppmätta halter för de fyra proverna i Undersökning 2 avvek mer än 20% procent från de faktiska halterna, och därmed uppnådde ett genomsnittligt utbyte utanför det acceptabla intervallet, undersöktes vidare möjligheten att korrigera mätresultaten.

FRAMTAGNING AV KORRIGERINGSFAKTORER (MÄTNING AV STANDARDER)

För att kunna korrigera mätresultaten och förbättra deras riktighet behövdes det matematiska sambandet mellan *uppmätt* och *faktisk* halt upprättas för det enskilda instrumentet. Detta utfördes genom att först mäta en serie med 13 standarder av tennfärg med en bit plasticskrov som bakomliggande underlag. Standardernas tennhalter varierade från 0 till ca 2500 µg/cm². Dessa standarder togs fram av Chalmers Tekniska Högskola i ett tidigare projekt och detaljer kring deras framtagande finns att läsa i den tillhörande rapporten⁸. Efter mätning undersöktes sambandet mellan *uppmätt* och *faktisk* halt genom att plotta dem mot varandra i en graf och passa en kurva till punkterna. Det etablerade matematiska sambandet mellan *uppmätt* och *faktisk* tennhalt (kurvens ekvation), kunde sedan användas för att korrigera resultaten för de fyra proven från riktighetstestet. De omräknade halterna utvärderades sedan igen för att validera att en förbättring av utbytet uppnåtts.

Undersökning 3 – skrovmaterialens effekt på mätningen

Det är instrumentets specifika kalibrering som avgör om det är lämpligt eller ej att mäta på båtar med olika typer av skrovmaterial (se även 4.1.2). Undersökning 3 utfördes för att utvärdera om och, i så fall, hur mycket olika typer av underlag bakom en tennfärg kan påverka mätresultaten. Denna undersökning gjordes enbart för de fyra instrument som fanns på plats under workshopen (ett instrument från SciAps och tre instrument från Thermo Fisher Scientific). Deltagarna fick tillgång till fyra prov med tennfärg med varierande tennhalt. Proverna var monterade mellan två tunna plastfilmer. Detta möjliggjorde att samma prov kunde flyttas runt och läggas mot olika bakgrundsmaterial. Resultaten med de olika bakgrunderna antecknades för att sedan jämföras. De bakgrundsmaterial som testades bestod av: plasticskrov av sandwich-typ, stålskrov (med eller utan primer) samt olika träslag (plywood och bambu).

3.2.2. Instrument kalibrerade för mätning av tenn i mg/kg

Det har rapporterats att instrument kalibrerade att mäta tenn i mg/kg har använts för att mäta på båtar, om än i mindre omfattning. Dessvärre deltog inga av dessa instrument i studien. För att ändå utvärdera om instrument kalibrerade i mg/kg skulle kunna användas för att uppskatta tennhalten i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, gjordes en undersökning med Chalmers XRF-instrument (Innov-X Delta 50, Figur 9). Detta instrument har en applikation för jord vars kalibrering i mg/kg (detsamma som ppm) upprättats av tillverkaren (Olympus). Applikationen, benämnd av tillverkaren som "Soil Mode", använder sig av tre olika spänningar för att mäta på jordprover: 15, 40 och 50 kV. Vid mätningarna användes den rekommenderade mättiden för denna applikation på 30 sekunder / spänning. För denna applikation kvantifieras tennhalten i ett prov alltid utifrån det spektra som erhålls med spänningen på 50 kV.

Samma mätningar som i Undersökning 2, beskrivet i tidigare stycke, utfördes med applikationen för jord. I detta fall mättes dock serien med standarder för att undersöka om ett matematiskt samband kunde etableras mellan de två olika enheterna, d v s *uppmätt halt i mg/kg* och *faktisk halt i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$* . Det matematiska sambandet (kurvans ekvation) användes sedan för att räkna om resultaten för de fyra proverna i riktighetstestet.



Figur 9. Chalmers Innov-X Delta-50 instrument, med (höger) och utan blyhölje (vänster).

3.3. FRAMTAGNING AV KONTROLLPROV

Kontrollprov är prov med kända halter som mäts kontinuerligt för att verifiera instrumentets prestanda, d v s att mätning och kvantifiering med instrumentet fungerar som de ska. Kontrollprover bör bestå av prover vars halter är relevanta för de mätningar man utför med sitt instrument. Det är därför bra att ha två sådana prov med låg, respektive hög halt. Kontrollprover bör mätas vid mätsessionens start (innan man börjar mäta) och slut (när man mätt klart för dagen) och dess halter bör diarieföras kontinuerligt.

Under början på 2023 tog Chalmers fram kontrollprover till de instrumentanvändare som inte redan hade något sådant material. Dessa bestod av två prover med tennfärg, ett med låg och ett med hög tennhalt, monterade på en plastpanel. Även instruktioner kring hur man etablerar det förväntade värdet för sitt instrument samt ett Excel-blad för loggföring av kontrollprovets mätvärde tillhandahölls.

4. RESULTAT OCH DISKUSSION

4.1. XRF-INSTRUMENT OCH KALIBRERINGAR I BRUK IDAG

4.1.1. Nationell inventering

Det finns strax över ett dussintal instrument i bruk idag som används eller har använts för att mäta tenn på fritidsbåtsskrov (Tabell 6). Majoriteten av dessa (tolv instrument) redovisar tennhalter i enheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ och kommer från tillverkarna Thermo Fisher Scientific (sju instrument) och SciAps (fem instrument). Enstaka instrument kalibrerade i enheten mg/kg har också använts, men i mer begränsad omfattning i exempelvis pilotprojekt eller enstaka konsultuppdrag.

Tabell 6. Innehavare av XRF-instrument som används för mätning av tenn på båtskrov samt erhållen information om instrumenten som samlats in via enkätundersökning.

Tillverkare	Innehavare	Antal	Modell	Spänning på röntgenröret	Applikation	Kalibrering utförd av	Mätenhet
Thermo Fisher Scientific	Göteborgsregionens Fritidshamn AB (Grefab)	1	Niton XL3t	50 kV	Båtskrov	Tillverkaren	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Svenska Båtunionen (SBU) & Sweboat*	4	Niton XL3t	50 kV	Båtskrov	Tillverkaren	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Västerås kommun	1	Niton XL3t	50 kV	Båtskrov	Tillverkaren	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Wasatornet AB / Säbyvikens marina	1	Niton XL3t	50 kV	Båtskrov	Tillverkaren	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
SciAps	Happy Boat AB	2	SciAps X300	50 kV	Båtskrov	Happy Boat AB	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Mälarbåtar AB	1	SciAps X300	50 kV	Båtskrov	Happy Boat AB	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Nacka kommun	1	SciAps X300	50 kV	Båtskrov	Happy Boat AB	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Svinninge marina	1	SciAps X300	50 kV	Båtskrov	Happy Boat AB	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Olympus	Malmö stad	1	Delta Premium	40 kV	Soil	Tillverkaren	mg/kg
	Värmdö kommun	1	Delta DP4050C	50 kV	-	-	mg/kg
Bruker	DGE Mark och Miljö AB	1	S1 Titan 300	Okänt	Auxillary metals	Tillverkaren	mg/kg

*Notera att Sweboat inte äger något eget instrument, utan hyr instrument från Holger Andreassen AB för att kunna låna ut till sina medlemmar.

4.1.2. Beskrivning av kalibreringar i bruk idag

Kalibreringar i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Majoriteten av instrumenten som används idag är kalibrerade i enheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, vilket lämpar sig bra för jämförelse mot det föreslagna riktvärdet för tenn som är uttryckt i samma enhet. Däremot är inte alla instrument kalibrerade av samma aktör (Tabell 6). Thermo Fisher Scientific är både tillverkare och utförare av kalibreringen som installerats på instrumenten av modell Niton XL3t. För instrumenten från tillverkare SciAps är det Happy Boat AB som utfört kalibreringen. Tabell 7 visar en översikt av de olika kalibreringar som finns installerade på instrument som används i nuläget för att mäta på båtskrov. Som referens visas även information om kalibreringen som finns på Chalmers instrumentet eftersom det bland annat är mätningar med detta instrument som ligger till grund för det föreslagna riktvärdet för tenn (se 2.2).

Tabell 7. Översikt av de olika kalibreringar som finns installerade på instrument som mäter tenn i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Modell (Tillverkare)	Innov-X Delta 50 (Olympus)	SciAps X300 (SciAps)	Niton XL3t (Thermo Fisher Scientific)
Utförare av kalibrering	Chalmers Tekniska Högskola	Happy Boat AB	Thermo Fisher Scientific
Mätenhet	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Typ av standarder	Tenn i färgfilmer	Tenn i färgfilmer	Tenn i metallfilmer
Antal standarder	13	6	4
Bakgrund (substrat)	Enskilda kalibreringar för: - Plastskrov - Stålskrov	Enskilda kalibreringar för: - Plastskrov - Stålskrov	En gemensam kalibrering för substrat av plast, aluminium, stål

För kalibrering av SciAps-instrumenten har Happy Boat AB använt sig av egentillverkade standarder bestående av tunna färgfilmer (ca 50 μm i tjocklek) med olika halter av tenn. Färgen som använts för att ta fram standarderna är samma produkt som använts till standarderna som Chalmers instrument är kalibrerat med. Sex standarder med halter av tenn i koncentrationsspannet 0 till ca 600 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ har använts till kalibreringskurvan. För applikationen för mätning på plastbåtar placerades standarderna ovanpå en bit plastskrov, med en luftspalt på flera centimeter mellan plastskrovsbiten och den underliggande bänkytan för att förhindra påverkan av materialet i bänken. Happy Boat kan även utföra kalibrering för stålskrov, men någon sådan finns i nuläget inte installerat på några andra instrument än deras egna.

Enligt uppgift från applikationsspecialisten på Thermo Fisher Scientific, har deras instrument kalibrerats för mätning av tenn utifrån certifierade standarder som införskaffats från MicroMatter Technologies Inc. Standarderna består av tunna filmer av ren tenn, framställda genom vakuumdeposition²¹. Fyra standarder har analyserats för att etablera kalibrering: tre standarder i koncentrationsspannet 10–120 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ och en högre standard på ca 900 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Standarderna har placerats över olika material (plast, stål och aluminium) vid mätning för att kunna ta fram en applikation som korrigerar för skillnader i uppmätt halt p g a skillnader i skrovmaterial.

Kalibreringar i mg/kg

Utöver de 12 instrumenten kalibrerade i mätenheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, har även tre instrument kalibrerade i mätenheten mg/kg använts för att vid något tillfälle mäta på båtskrov (Tabell 6). Malmö Stad har t ex haft ett pilotprojekt där ett instrument av tillverkaren Olympus med en kapacitet på 40kV använts för indikationsmätning på båtskrov. Information kring vilken typ av applikation som använts är osäker, men enligt uppgift från kommunen kan det ha varit en applikation tänkt för mätning på mark/jord ("Soil"). Även Värmdö kommun äger ett instrument från Olympus, dock med en kapacitet på 50 kV. Ingen ytterligare information kring vilken applikation som använts har kunnat erhållas, men kommunen har intygat att resultaten redovisats i mg/kg. Slutligen har konsultfirman DGE Mark och Miljö AB använt sig av ett instrument från tillverkaren Bruker vid mätning av båtar på en båtklubb i Karlstad, på uppdrag av Länsstyrelsen i Värmland. Enligt rapporten från uppdraget var det använda instrumentet kalibrerat för "auxillary metals"²². Det är inte angivet i rapporten vilket typ av prov denna applikation egentligen är framtagen att användas till.

4.2. UNDERSÖKNING AV ÖVERENSTÄMMELSE MELLAN XRF-INSTRUMENT

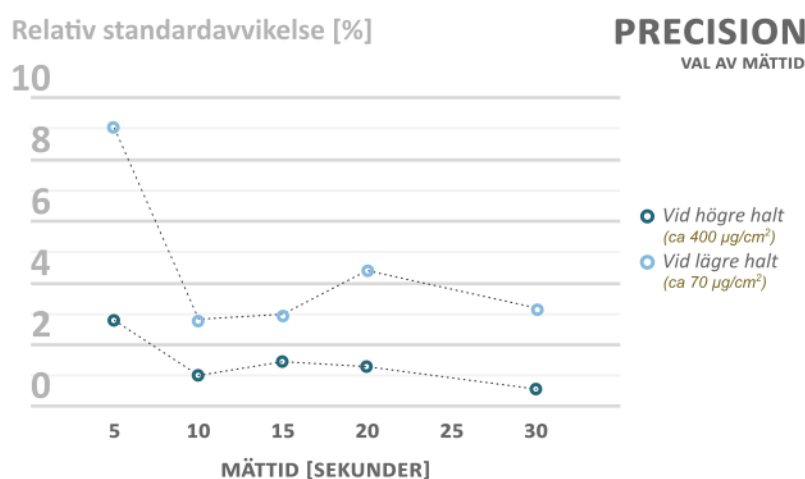
XRF-mätningar kan ge resultat i antingen $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ eller mg/kg. För att bedömning av en båt utifrån XRF-mätningar ska kunna utföras på lika grund har därför två led undersökts här: (1) hur väl överensstämmer resultat från instrument som mäter i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$? Och (2) hur ska man hantera XRF-resultat redovisade i mg/kg när det föreslagna riktvärdet är framtaget i en annan enhet?

4.2.1. Överensstämmelse mellan XRF-instrument som mäter i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Undersökning av precision

För varje instrument utvärderades precisionen vid fem olika mättider om 5, 10, 15, 20 och 30 sekunder (Undersökning 1). Förändring i precision med förlängd mättid undersöktes därefter för det individuella instrumentet för att ta beslut om en lämplig mättid. Som mått på precisionen användes den beräknade relativa standardavvikelsen (RSD, se 3.2.1) som ger ett mått på variationen i uppmätta värden i procent. En låg RSD visar på en god precision i mätmetoden eftersom det innebär att spridningen mellan mätvärden är liten.

Figur 10 visar resultaten för ett av instrumenten (XRF 4), som ett exempel på hur valet av mättid gick till. För detta instrument syns en klar förbättring i precisionen då mättiden förlängdes från 5 till 10 sekunder. Detta är särskilt tydligt för färgprovet med en lägre tennhalt där RSD minskar från 9% till 3%. Även en liten förbättring är synlig för det provet med högre halt men en minskning av RSD från 3% till 1%. En mättid utöver 10 sekunder ledde dock inte till någon större förbättring för något av proverna. Vid mättider på 10 sekunder eller mer var precisionen för den lägre halten 3–4% och runt 1% för den högre halten, oavsett mättid. Vinsten med en längre mättid är således marginell. För detta instrument valdes därför en mättid på 10 sekunder.

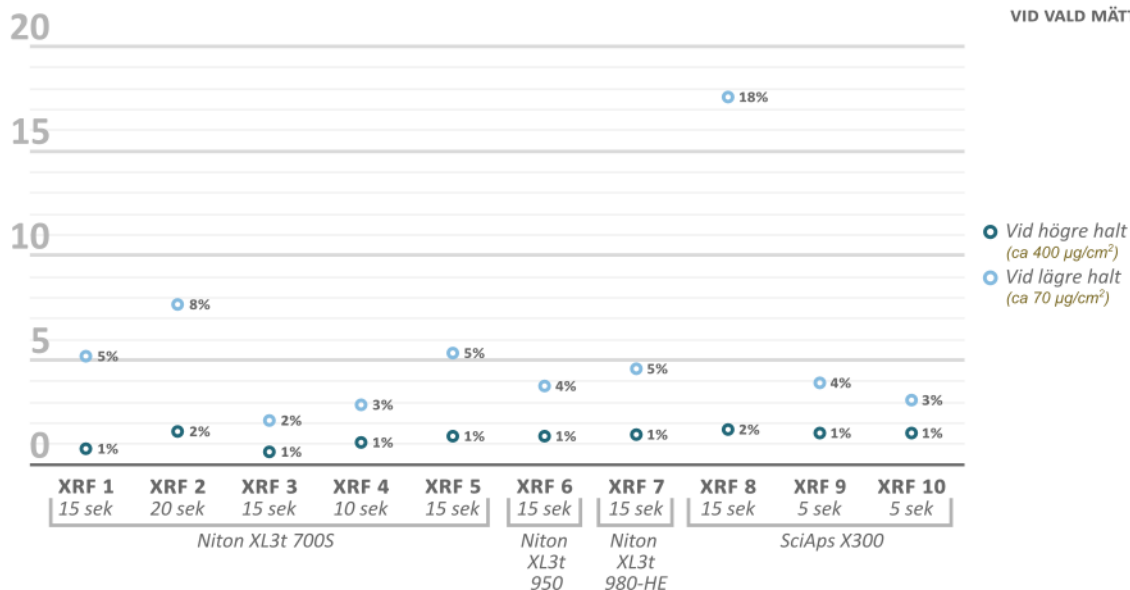


Figur 10. Exempel på erhållen precision vid olika mättider för ett instrument (XRF 4). Precisionen redovisas som den relativa standardavvikelsen i procent. Fem mätningar utfördes på respektive färgprov (lägre och högre tennhalt) vid varje utvärderad mättid.

Liknande avvägningar som i exemplet med XRF 4 utfördes för samtliga tio instrument. Valda mättiderna låg mellan 5–20 sekunder, beroende på instrument. Precisionen vid de valda mättiderna för både den lägre och högre tennhalten vid vald mättid redovisas i Figur 11 för alla instrument. För färgprovet med den högre tennhalten på ca $400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ erhöles RSD på 1–3% för samtliga. För provet med en lägre tennhalt hade de flesta instrument en $\text{RSD} \leq 5\%$. RSD-värden på enbart några enstaka procent, visar att variationen i mätvärde vid upprepade mätningar är mycket låg och att en god precision uppnås vid mätning oavsett val av instrument. Ett instrument, XRF 8, uppvisade dock en ovanligt stor spridning med en RSD på 18%. Övriga instrument från samma tillverkare har en avsevärt bättre precision (RSD på 3–4%), dessutom vid en mycket lägre vald mättid (5 sekunder). Innehavaren av XRF 8 har börjat utreda om kvaliteten på mätning vid lägre halter kan förbättras.

Relativ standardavvikelse [%]

PRECISION
VID VALD MÄTTID



Figur 11. Erhållen precision vid 5 upprepade mätningar av två olika prover med tennfärg vid den valda mättiden för varje instrument. Precisionen bestämdes vid mätning av prov med både en lägre och en högre tennhalt och redovisas som den relativa standardavvikelsen i procent.

Undersökning av riktighet

I denna undersökning har tio instrument fått mäta tre gånger i samma punkt på fyra färgprov med olika halter av tenn (Undersökning 2). Medelvärdena från mätningarnas utbyte uttryckt i procent (se 3.2.1) redovisas i Figur 12. För ett acceptabelt resultat bör avvikelsen vara $\leq 20\%$, d v s att ett utbyte på 80–120% uppnås i snitt vid mätning med det givna instrumentet.

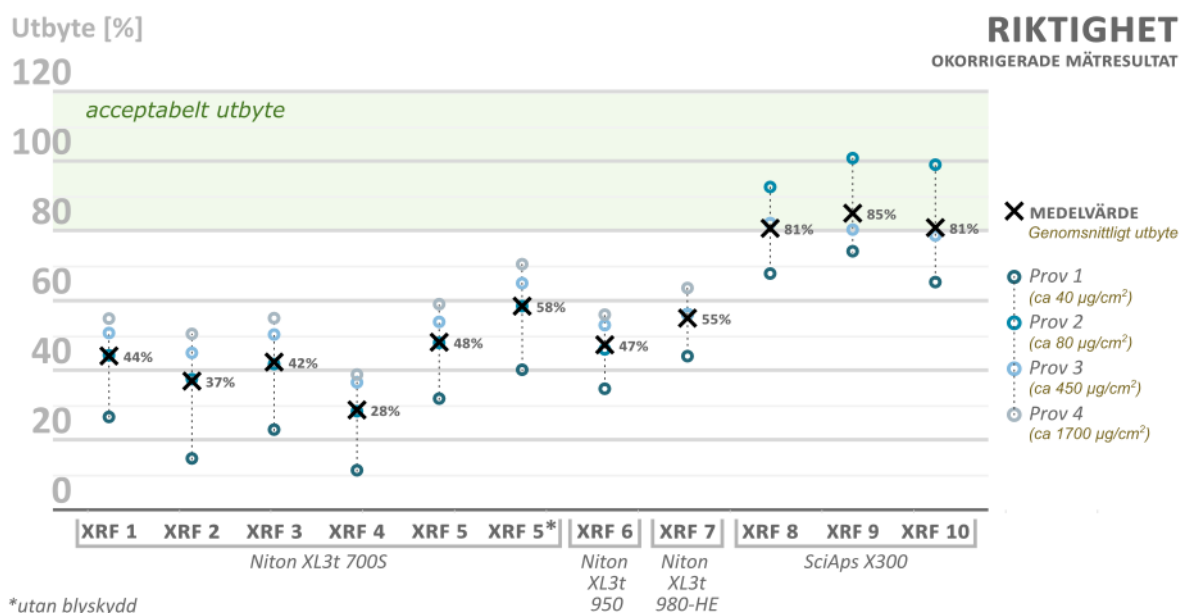
Resultaten visar att flertalet instrument har en större avvikelse än önskvärt. Samtliga instrumenten från tillverkare Thermo Fisher Scientific (XRF 1–7) har en avvikelse från den faktiska halten som överstiger 20% och för samtliga instrument innebär denna avvikelse en underskattning av den faktiska halten. Resultaten visar att avvikelsen är större vid lägre halter (prov 1 och 2) än vid högre (prov 3 och 4). Utbytet även för det högsta provet (prov 4) är ändå inte inom det acceptabla intervallet. Att god riktighet inte erhålls med dessa instrument har troligtvis sin förklaring i hur de är kalibrerade. Såsom redovisat tidigare baserar sig kalibreringen av dessa instrument på mätning av standarder bestående av tunna filmer bestående enbart av rent tenn (se 4.1.2). Dessa skiljer sig därmed i deras kemisk sammansättning från prover bestående av tennfärg. Eftersom tillförlitligheten i XRF-analys är starkt beroende av att standarder och prover ska ha så lika egenskaper som möjligt (se 2.1.2), skulle detta kunna förklara den observerade avvikelsen.

För att skydda användaren från röntgenstrålning, utrustas vissa XRF-instrument med tillhörande blyskydd som fästs runt instrumentets analysfönster vid mätning. Sådana blyskydd tillkommer för instrumenten från Thermo Fisher Scientific och rekommenderas att användas vid mätning. Det är dock inget krav, varvid inte alla använder skyddet vid mätning. För XRF 5 utfördes mätningar både med och utan blyskydd monterat på instrumentet för att undersöka eventuell påverkan av blyskyddet vid mätning. Högre halter redovisades vid mätning utan blyskyddet, med en ökning av utbytet på ca 10% för samtliga prov jämfört med mätningar utförda utan blyskydd.

Trots att XRF 1–7 är från samma tillverkare, d v s Thermo Fisher Scientific som också kalibrerat instrumenten, syns stora variation i utbyte mellan instrumenten. Bäst resultat uppnåddes av XRF 5 när blyskyddet inte var monterat, med ett genomsnittligt utbyte på 58%. Störst avvikelse från faktiska halter uppvisade XRF 4, med ett genomsnittligt utbyte på endast 28%. Detta motsvarar ca halva utbytet för XRF 5 utan monterat blyskydd. Vid mätning av samma prov erhålls alltså i snitt en dubbel så hög halt med XRF 5 (utan blyskyddet) som med XRF 4. Att så stora variationer erhålls mellan instrument kalibrerade av samma tillverkare kan ha sin förklaring i kalibreringsförfarandet. Enligt uppgift från tillverkaren togs applikationen för mätning på båtskrov ursprungligen fram med avsikten att tillhandahålla en kvalitativ analys (d v s endast svara på om tenn fanns på skrovet eller inte). I det fallet är det förståeligt att överensstämmelse mellan instrument kanske inte varit prioriterat. Även det låga antalet standarder vid kalibrering skulle kunna bidra till den observerade variationen mellan instrumenten (se Tabell 7).

För XRF 8–10, från tillverkaren SciAps och med kalibrering utförd av Happy Boat AB, är det genomsnittliga utbytet på 81–85%. Detta är inom det acceptabla intervallet på 80–120%. Resultaten visar även att överensstämmelsen mellan de tre instrumenten var god, d v s att liknande halter uppmättes för samma prov oavsett vilket instrument som användes. Värt att notera är dock att utbytet för prov 1, med en faktisk halt runt 40 µg/cm², var lågt för samtliga, med ett utbyte på 65 – 74%. För prov 2, med en faktisk halt på ca 80 µg/cm² (och därmed nära det föreslagna riktvärdet i halt) är dock resultaten bättre, med utbyten mellan 92 och 101%. Att riktigheten är bättre för detta märke på instrument beror på att kalibreringen utförts på standarder bestående av tennfärg.

De sammanlagda resultaten från Undersökning 2 visar att flera instrument inte har tillräckligt bra riktighet. För de instrumenten med genomsnittlig avvikelse > 20% från det faktiska värdet (XRF 1–7) är det därför viktigt att undersöka möjligheten till en korrektion av mätdata (se 4.3.1).

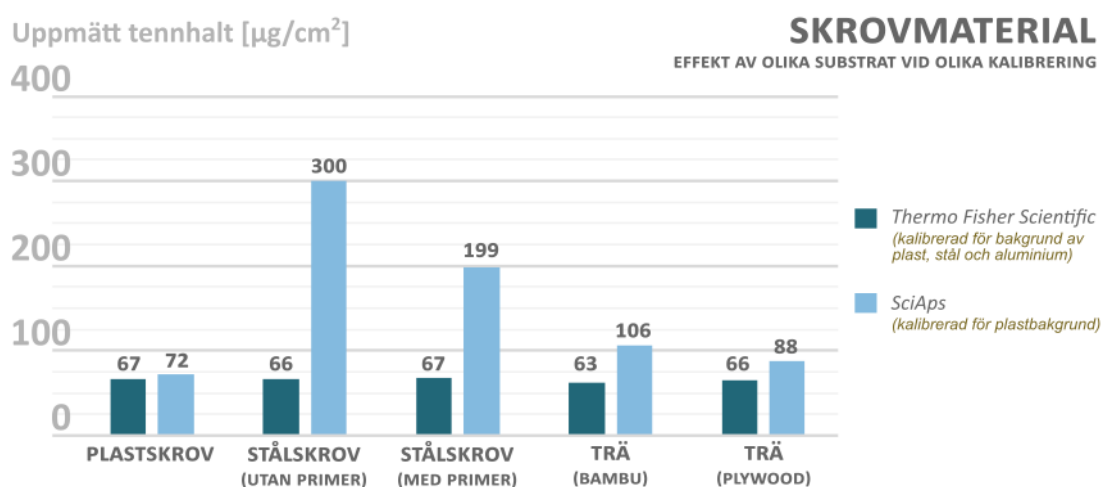


Figur 12. Beräknade utbyten för fyra olika färgprov (prov 1–4, Undersökning 2) för de utvärderade XRF-instrumenten kalibrerade i µg/cm². Notera att inga resultat kunde redovisas för prov 4 för instrumenten av modell SciAps X300 då dessa instrument ej anger halter som överskrider ca 600 µg/cm². De redovisade medelvärdena (x) är således beräknade utifrån fyra prov för XRF 1–7 och från tre prov för XRF 8–10. Den gröna rutan visar kriteriet för acceptabelt utbyte (80–120%).

Undersökning av skrovmaterialets effekt på mätningen

Vilket skrovmaterial som är lämpligt att mäta på beror på den kalibrering som finns installerad på ett givet instrument. Såsom redovisat i 4.1.2, finns det i dagsläget två olika slags kalibreringar installerade på de instrument som används för att mäta tenn i enheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Medan kalibreringen på instrument utfärdade av Thermo Fisher Scientific är framtagen för att möjliggöra mätning på flera typer av substrat (plast, stål och aluminium), är kalibreringen på instrumenten från SciAps tänkt för mätning enbart på plastbåtar. Under workshopen utfördes en undersökning på instrument av båda tillverkare för att undersöka om och, i så fall, hur olika typer av underlag bakom en tennfärg kan påverka mätresultaten (Undersökning 3). Samma prov, bestående av en färgfilm innehållandes olika halter av tenn, mättes ovanpå olika substrat (bakgrundsmaterial) bestående av bitar av plastskrov, stålskrov (med eller utan primer) samt olika träslag (plywood och bambu). Totalt utvärderades 4 olika färgprover på detta vis. Figur 13 visar exempel på ett av dessa för de två olika märkena på instrument.

Resultaten från undersökningen visade att likartade halter uppmättes för färgproverna vid mätning med instrument från tillverkaren Thermo Fisher Scientific. Detta bekräftar att den kalibrering som tillhandhållits av tillverkaren fungerar väl för att mäta på flera olika typer av skrov utan att det påverkar den uppmätta halten. För instrumentet från SciAps, kalibrerat specifikt för mätning på plastskrov, varierade de uppmätta halterna för samma prov däremot beroende på bakgrund. Störst skillnad jämfört med resultaten för plast noterades vid mätning på stålskroven. En mindre skillnad erhöles när provet lades mot de lättare trämaterialen. I samtliga fall ledde mätning på material som var skilda från den tilltänkta applikation, d v s mätning på plastskrov, till att högre halter uppmättes. Resultaten understryker vikten att en bör mäta på den typ av båtskrov för vilka instrumentets applikation (och tillhörande kalibrering) är avsedd, för att undvika att göra en felaktig bedömning.



Figur 13. Uppmätta tennhalter från mätning av samma färgprov ovanpå olika bakgrundsmaterial. Resultat redovisas för instrument med två olika slags kalibreringar installerade för att mäta tenn i enheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

4.2.2. Hur hanterar man XRF-resultat uppmätta i mg/kg?

Det finns flera utmaningar med att tolka och bedöma XRF-mätningar på ett båtskrov redovisade med mätenheten mg/kg. För det första visar inventeringen (se 4.1) att alla instrumenten som mäter i mg/kg har olika kalibreringar och andra tilltänkta applikationsområden än färg på båtskrov. Detta innebär att resultaten uppmätta med de olika instrumenten blir mycket svåra att jämföra med varandra. Resultaten från mätningar på skrov kan därför enbart användas för en inbördes relativ jämförelse av mätningar utförda med samma

instrument, t ex för att avgöra om en båt hade högre halter än en annan. Inget av instrumenten har heller en kalibrering framtagen för att mäta just färg på båtskrov, vilket betyder att mätningarnas riktighet kan ifrågasättas (se även 2.1.2). En ytterligare försvårande faktor är att det inte finns något föreslaget riktvärde för XRF-bestämda halter i mg/kg. Det innebär en minskad möjlighet att identifiera vilka båtar som har så pass förhöjda halter att de visar på en indikation av tennorganiska föreningar. En bedömning kan därmed inte utföras på likvärdig grund som den utifrån resultat erhållna med ett instrument kalibrerat för mätning av tenn på båtskrov i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Om det finns en önskan att ändå använda sig av ett instrument kalibrerat i mg/kg, t ex om ett sådant redan ägs av kommunen, kan det finnas möjlighet att komma runt de ovan beskrivna problemen. Möjligheten består i att undersöka om det går att konvertera resultat uppmätta i mg/kg till $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ på ett tillfredställande sätt för det givna instrumentets applikation. Exempel på hur detta kan utföras redovisas i 4.3.2.

4.3. KORRIGERING AV MÄTRESULTAT FÖR FÖRBÄTTRAD ÖVERENSSTÄMMELSE

4.3.1. Instrument som mäter i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Framtagning av korrigeringsfaktorer

Såsom redovisat i 4.2.1. uppvisade de 7 instrumenten från Thermo Fisher Scientific (XRF 1–7) ett utbyte utanför det acceptabla intervallet. För dessa undersöktes därför det matematiska sambandet mellan uppmätt och faktisk halt baserat på analys av 13 standarder av tennfärg, med målet att kunna korrigera instrumentets mätresultat och därmed förbättra deras riktighet.

Mätning av standarderna visade att de två parametrarna, *uppmätt* och *faktisk* halt, var linjärt proportionella till varandra för samtliga instrument. En linjär funktion kunde därför användas för att beskriva sambandet mellan de två. Funktionen generella ekvation, där konstanterna k och m motsvarar den linjära funktionens lutning respektive intercept var således:

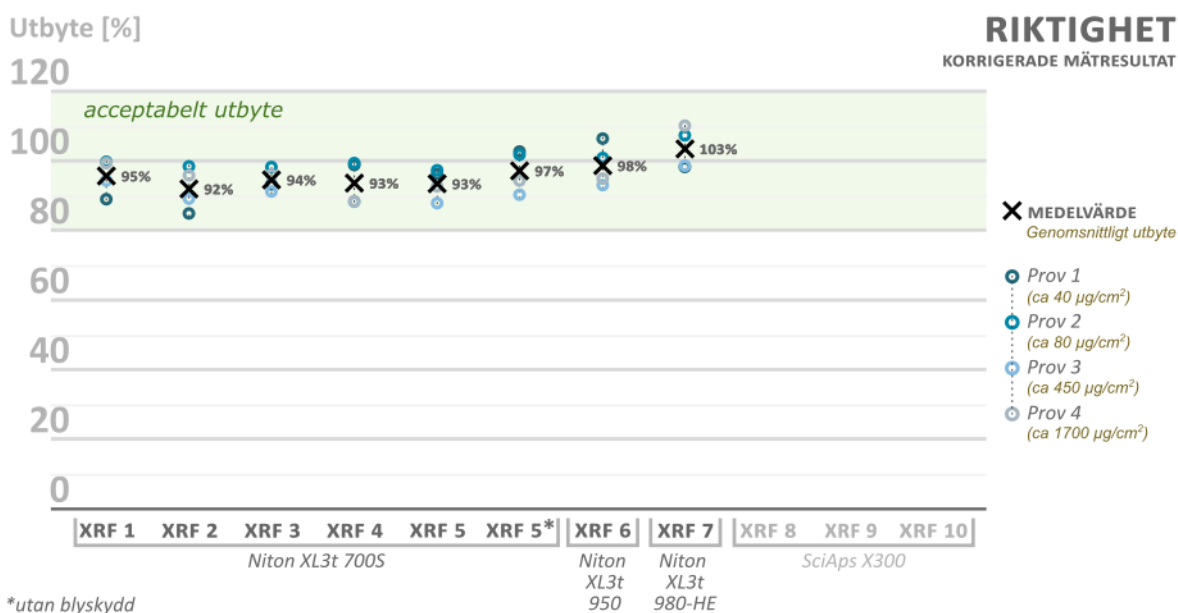
$$\text{Faktisk tennhalt} = k \times \text{uppmätt tennhalt} + m$$

Viktigt att notera är att eftersom graden av avvikelse från faktiska halter skiljer sig åt mellan flera av instrumenten (Figur 12), skiljer sig även värdena på konstanterna k och m . De matematiska sambanden som tagits fram är således *instrumentspecifika*.

Utvärdering av korrigeringen

För att utvärdera korrigering med de framtagna korrigeringsfaktorerna och eventuell följaktig förbättring av instrumentets riktighet, applicerades de matematiska sambanden på mätresultaten för de fyra proven från riktighetstestet. Resultatet för varje respektive instrument redovisas i Figur 14 och visar att acceptable utbyten erhöles för samtliga instrument efter korrigering.

Efter korrigering ligger de genomsnittliga utbytena på mellan 92–103% vilket utgör en förbättring jämfört med tidigare erhållna utbyten som låg på 28–58%. Även överensstämmelsen mellan instrumenten har förbättrats: från att tidigare uppvisat en skillnad i genomsnittligt utbyte på 30 procentenheter, ligger denna siffra efter korrektionen i stället på 11 procentenheter.



Figur 14. Beräknade utbyten för fyra olika färgprov (prov 1–4, Undersökning 2) för de utvärderade XRF-instrumenten kalibrerade i µg/cm² efter korrigering av mätresultaten. De redovisade medelvärdena (x) är beräknade utifrån fyra prov XRF 1–7. Den gröna rutan visar kriteriet för acceptabelt utbyte (80–120%). Notera att inga resultat redovisas för instrumenten av modell SciAps X300 då dessa instrument redan uppvisade utbyten inom det acceptabla intervallet.

Behövs en korrigering?

För att säkerställa en korrekt bedömning m a p indikation eller ej av tennorganiska föreningar vid undersökning av en båt är det av särskild vikt att korrekta mätvärden återfås vid halter nära det föreslagna riktvärdet, d v s kring 100 µg/cm². Konsekvensen av att inte korrigera mätdata synliggörs därför enklast genom att utvärdera vad en uppmätt halt på 100 µg/cm² motsvarar på varje instrument om man inte applicerar någon korrigering (Tabell 8).

Tabell 8. Vad uppmätt och faktisk halt på 100 µg/cm² motsvarar på instrumenten om mätresultaten inte korrigeras.

Tillverkare	Instrument	Faktisk halt när uppmätt halt är 100 µg/cm ² (utan korrigering)		Uppmätt halt när faktisk halt är 100 µg/cm ² (utan korrigering)	
		Uppmätt halt (µg/cm ²)	Faktisk halt (µg/cm ²)	Uppmätt halt (µg/cm ²)	Faktisk halt (µg/cm ²)
Thermo Fisher Scientific	XRF 1	100	186	49	100
	XRF 2	100	209	42	100
	XRF 3	100	181	53	100
	XRF 4	100	252	32	100
	XRF 5	100	173	53	100
	XRF 5* (utan blyskydd)	100	151	62	100
	XRF 6	100	195	47	100
SciAps	XRF 7	100	193	46	100
	XRF 8	100	118	89	100
	XRF 9	100	112	92	100
	XRF 10	100	115	91	100

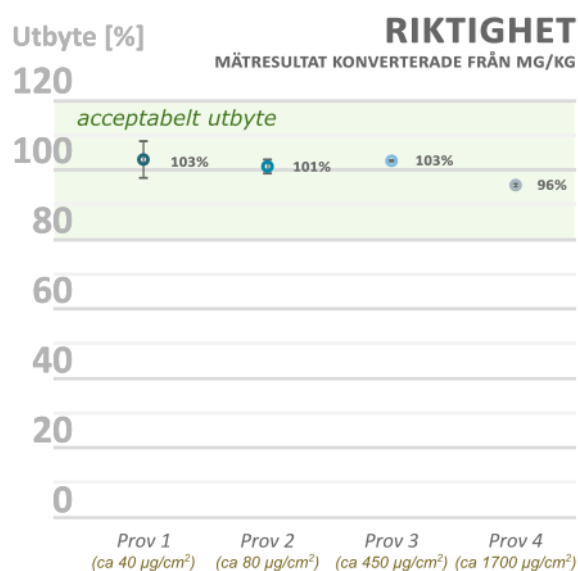
För de sju instrumenten från Thermo Fisher Scientific (XRF 1 – 7) motsvarar 100 µg/cm² faktiska halter på mellan 151–252 µg/cm², beroende på instrument. Det innebär att mätpunkter med faktiska halter på uppemot 2,5 gånger det föreslagna riktvärdet inte registreras som överskridande om mätresultaten inte korrigeras. För XRF 8 – 10 från SciAps, är skillnaden betydligt mindre: vid mätning av 100 µg/cm² av instrumentet är den faktiska halten mellan 112–118 µg/cm². Risken för en felaktig bedömning av en mätpunkt är således låg för dessa

instrument, vilket stödjer den tidigare rekommendationen att inte korrigera mätdata för dessa instrument. Tabell 8 visar även vad en faktisk halt på 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ motsvarar på de olika instrumenten. Detta är särskilt användbart eftersom det anger det instrumentspecifika riktvärdet som bedömning bör ske emot givet instrumentens existerande kalibreringar. Här ligger halterna på mellan 32–62 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ för instrumenten kalibrerade av Thermo Fisher Scientific (XRF 1–7). Detta illustrerar återigen att konsekvensen av att inte korrigera mätdata på instrument från denna tillverkare är att mätpunkter som bedöms som låga egentligen ligger över det föreslagna riktvärdet och därmed felaktigt frias från misstanke om tennorganiska föreningar.

4.3.2. Instrument som mäter i mg/kg

Ett XRF-instrument med kalibrering för jord användes för att utvärdera om instrument kalibrerade i mg/kg (ppm) skulle kunna användas för att uppskatta tennhalten i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ genom mätning av standarder med kända tennhalter i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Från resultaten undersöktes om ett matematiskt samband kunde etableras mellan de två olika enheterna, d v s *uppmätt halt* i mg/kg och *faktisk halt* i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Resultaten visade att en kvadratisk kurva gav bäst passning. Det matematiska sambandet (den kvadratiske kurvans ekvation) användes sedan för att räkna om resultaten för de fyra proverna i riktighetstestet (prov 1–4, Undersökning 2).

Omräkningen av halterna i mg/kg till $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ för de fyra proven visar att mycket god överensstämmelse återfanns med provens faktiska halter (Figur 15), med avvikelser på som mest 4% från den faktiska halten. För samtliga prov hamnade således utbytet inom intervallet för ett acceptabelt utbyte. Detta resultat visar att instrument kalibrerade i mg/kg kan användas för att härleda halter i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ för en båt. Det kräver dock mätning av standarder i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ och framtagande av det instrumentspecifika samband som behövs för att räkna om resultaten. De framtagna konverteringsfaktorerna är således *instrumentspecifika* och det bör även noteras att dessa endast kan användas för att konvertera resultat från mätningar utförda på plastskrov. Detta eftersom det var en sådan bakgrund som användes vid mätning av standarderna och eftersom applikationen för jord inte är framtagen för att kompensera för skillnader i bakgrundssubstrat.



Figur 15. Beräknade utbyten för fyra olika färgprov (prov 1–4, Undersökning 2). Mätningar utfördes med ett XRF-instrument kalibrerat för mätning av jord i mg/kg. Resultat konverterades sedan till $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ med ett instrumentspecifikt matematiskt samband. Felstaplar visar standardavvikelse, som är ett mått på variation, för 3 mätningar. Den gröna rutan visar kriteriet för acceptabelt utbyte (80–120%).

4.4. FRAMTAGNING AV GEMENSAMT FÖRFARANDE VID MÄTNING OCH BEDÖMNING AV EN BÅT

4.4.1. Sammanfattning av diskussioner med tillsynsmyndigheter och slutanvändare

En av målsättningarna med projektet var att ta fram en handbok för att harmonisera mätning och bedömning av tennhalter på båtskrov uppmätta med XRF. En tydlig avgränsning med handboken är att den inte tar upp om eller hur denna bedömning ska ligga till grund för eventuella åtgärder, då detta är en fråga för tillsynsmyndigheter. Som beskrivits i kapitel 142.2 har ett tidigare projekt, finansierat av Transportstyrelsen, tagit fram ett förslag på strategi för hur XRF-mätningar av tenn i bottenfärg på fartyg bör utföras, inklusive ett förslag på riktvärde för tenn ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), där överskridande indikerar på hög sannolikhet att tennorganiska föreningar finns i den aktuella mätpunkten. Med denna strategi som utgångspunkt anordnades en workshop med XRF-användare och ett större webinarium med både tillsynsmyndigheter och slutanvändare om samma strategi, eller delar av strategin, även var applicerbar för XRF-mätningar på fritidsbåtskrov. Diskussionerna kretsade runt följande tre övergripande frågor: i) hur man ska **mäta** på en båt (antal mätpunkter, deras placering på båten, ytterligare mätningar om förhöjda halter detekteras), ii) hur XRF-mätningar ska **bedömas** (bör de enskilda XRF-analyserade mätpunkterna jämföras mot det föreslagna riktvärdet eller bör medelvärdet från samtliga mätpunkter jämföras mot riktvärdet, bör båtar tillverkade efter ett visst år automatiskt frias, bör skrapprover tas), iii) vad kan förbättras med avseende på **tillsyn och samverkan** mellan myndigheter, båtföreningar och båtklubbar. Nedan följer en sammanfattning av diskussionerna och hur de använts för att ta fram de slutgiltiga rekommendationerna i handboken.

Mätning på skrovet

Gällande mätning fanns det en samstämmighet att åtta mätpunkter bör användas och att dessa bör fördelas på styrbord (tre mätpunkter), babord (tre mätpunkter) och akterspegeln (2 mätpunkter). Finns ingen akterspegel på båten ska fyra mätpunkter istället fördelas jämnt på av båtens vardera sidor. Mätning i åtta mätpunkter tillämpades redan av de flesta XRF-utövare och detta bedömdes vara tillräckligt för att kunna göra en representativ bedömning av ett skrov. Det diskuterades även om fler mätpunkter borde tas på större båtar, men de flesta var dock eniga om att det var mer praktiskt att alltid mäta i åtta punkter oavsett båtens storlek. Man var även överens om att mätning på skrovets målade yta helst bör ske en bit nedanför vattenlinjen.

Även om de flesta var överens om att mätningar på köl bör undvikas, rådde det delade meningar kring mätningar på rodret. Medan vissa menade på att mätning på rodret kan vara relevant då det kan uppvisa halter som skiljer sig från resten av skrovet, menade andra på att mätningar på rodret kan vara osäkra eftersom rodrets material kan skilja sig från skrovets (se t ex resultaten angående skrovmateriallets effekt i 4.2.1). Som en kompromiss föreslås därför i handboken att mätningar på roder kan utföras, men då som extra mätningar utöver de åtta mätpunkterna. Den som mäter måste dock vara observant på att rodret är i samma material som instrumentet är kalibrerat för.

Den generella ståndpunkten var även att, i de fall att förhöjda halter av tenn detekteras, bör en riktad undersökning utföras i närområdet för att verifiera mätningen och/eller identifiera hur stort området med förhöjda halter är.

Bedömning av mätresultat

Inom den tidigare studien som utfördes på uppdrag av Transportstyrelsen⁸, föreslogs två steg vid inspektionen av ett skrov. I det första screening-steget skulle mätvärden först jämföras mot ett lägre värde ($50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) än det föreslagna riktvärdet ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Om några mätpunkter överskred $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, skulle en mer riktad undersökning utföras för att identifiera områden som med stor sannolikhet innehåller förbjudna tennorganiska färglager, då i jämförelse med det föreslagna riktvärdet på $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Detta förslag på mätstrategi togs ursprungligen fram för att säkerställa att man inte skulle missa att identifiera skrov eller delar av skrov med förbjuden tennfärg på tjocka överliggande färglager. Uppfattningen av diskussionerna på workshopen var dock

att de flesta deltagare ej ansåg att en första screening med ett lägre jämförelsevärde bör användas, utan att det är enklare att direkt jämföra sina mätresultat mot riktvärdet på 100 µg/cm². Således är det även detta som rekommenderas i det slutgiltiga förslaget i handboken.

Bakgrunden till riktvärdets framtagning presenterades före diskussionerna (se 2.2), liksom metodens begränsningar m a p effekten av övertäckande färglager (se 2.1.3 eller Tabell 3). Även om många tidigare använt sig av mätpunkternas medelvärde för bedömning, ansåg deltagarna därefter att jämförelse av varje enskild mätpunkt mot det föreslagna riktvärdet för tenn (100 µg/cm²) är lämpligare. Eftersom riktvärdet togs fram för att användas vid utvärdering av enskilda punkter och eftersom XRF-undersökningen syftar på att besvara om tennorganiska föreningar förekommer *någonstans* på skrovet rekommenderas fortsatt att riktvärdet tillämpas just på enstaka mätvärdena (och inte medelvärde). Många deltagare upplevde dock att bedömning utefter ett medelvärde var enklare att kommunicera till båtägare samt eventuellt lättare för båtägaren att acceptera. Att applicera riktvärdet på ett medelvärde är dock inte förenligt med varken riktvärdets syfte eller hur det tagits fram. För att öka acceptansen för mätningens utfall föreslås däremot i de slutgiltiga rekommendationerna att bekräftande mätningar ska utföras vid överskridning av riktvärdet.

Hur utförandet av extra, bekräftande mätningar skulle gå till har diskuterats ingående vid olika tillfällen under projektet. Ett första förslag inom projektet som deltagarna fick diskutera var att göra extra mätningar i de fall då enstaka (t ex en eller två) mätpunkter överskred riktvärdet. Dessa bekräftande mätningar skulle enligt det förslaget utföras i närområdet kring den eller de mätpunkter där överskridning ursprungligen iakttagits. Dock var det XRF-utövare som upplevde det som krångligt att hitta tillbaka till den eller de mätpunkternas placering för att kunna utföra de bekräftande mätningarna. Vissa föreslog att en istället skulle kunna mäta om hela båten och därefter göra bedömningen baserat på 16 mätpunkter. Syftet med de extra mätningarna är dock att bekräfta den konstaterade överskridningen. Därmed är det särskilt angeläget att bekräftande mätningar görs i anslutning till punkten där överskridning faktiskt iakttagits. Detta bedöms inte uppnås om man istället mäter på åtta helt nya punkter eftersom slumpen då avgör utfallet. Används ett instrument med kvalitetssäkrad kalibrering är felaktig uppmätning av höga halter (falsk positiv) osannolik. Däremot kommer tennhalter från en tennorganisk färg underskattas t ex om den blivit övermålad med tjocka lager eller om instrumentet inte hållits dikt an mot skrovet vid mätning. Risken för underskattade halter är därför högre. Vid överskridning av det föreslagna riktvärdet på (100 µg/cm²) finns således en tydlig indikation om tennorganiska föreningar som inte bör ignoreras. För att säkerställa att man på enklast möjliga sätt ska kunna bekräfta en konstaterad överskridning vid den ursprungliga mätpunkten föreslås därmed att extra mätningar utförs direkt, d v s innan man går vidare till nästa mätpunkt på skrovet.

Ingen konsensus fanns bland deltagarna om, och i så fall från vilket byggår, en båt automatiskt kan frikännas från misstanke om tennorganiska föreningar enbart utifrån på byggår. Som motargument lyftes bland annat likabehandlings-principen och att det troligen är mest rättvist att samtliga båtar, oavsett byggår, behandlas på samma vis. Vidare diskuterades skrapprover där flera deltagare ansåg att i de fall där XRF-mätning visar på halter över 100 µg/cm² så bör båtägaren på egen bekostnad ha möjlighet att kräva att ett skrapprov tas som sedan skickas till ett auktoriserat laboratorium för kemisk analys av tennorganiska föreningar. Däremot bör båtägaren ej själv få ta provet vilket kan försvåra denna process.

Tillsyn och samverkan mellan myndigheter, båtföreningar och båtklubbar

Beträffande tillsyn och samverkan mellan myndigheter, båtföreningar och båtklubbar fanns det en konsensus att en nationell myndighet bör ta fram ett nationellt riktvärde för tenn uppmätt med XRF. En fördel med ett nationellt beslut är att metoden blir mer rättssäker och accepterad. Även vägledning m a p åtgärd och åtgärdens omfattning (partiell eller total sanering) var starkt efterfrågat av deltagarna.

4.4.2. Förslag på handbok för XRF-mätningar och bedömning av resultat

Utifrån diskussionerna utformades ett förslag på handbok som sedan skickades ut på remiss till samtliga deltagare på workshopen och webinariumet. Baserat på remissvaren modifierades handboken något, där bland annat mätproceduren och bedömningen tydliggjordes. Handboken som finns i sin helhet i Bilaga A består av tre delar: *Teknik*, *Mätning* och *Bedömning* (Figur 16). De viktigaste punkterna från handboken för dessa tre delar listas kortfattat nedan.



Figur 16. Schematisk översikt av förfarandet vid XRF-mätning och bedömning av tennhalter på fritidsbåtsskrov.

Rekommendationerna gällande *Teknik* har sin grund i den kunskap som finns gällande analys med XRF (beskrivet i 2.1) samt de undersökningar med XRF-instrument som utförts inom projektet (se 4.2 och 4.3). Det är således ett krav att XRF-instrumentet är utrustat med ett röntgenrör som har en spänningkapacitet på 50 kV för att kunna detektera tenn med lägsta möjliga detektionsgräns och så djupt ner i färglagren som möjligt. Vidare bör XRF-instrument som används för att mäta tenn ha genomgått en kvalitetssäkring där den kalibrering instrumentets applikation använder sig av har blivit kvalitetssäkrad och fått ett intyg på detta. Korrigering av mätresultat bör utföras om detta rekommenderas i intyget och mättiden som föreslås i intyget bör användas.

Vad gäller *Mätning* så bör denna endast ske på den typ av skrov som kalibreringen är avsedd för. För att säkerställa instrumentets prestanda och att mätningarna håller god kvalitet bör mätningar av kontrollprover ske (se även 3.3), både innan mätningar utförs samt när samtliga analyser för dagen är utförda. Mätning bör utföras på totalt åtta punkter på skrovet med fyra mätningar på styrbord respektive babord sida. För båtar med akterspegel mäts tre punkter på vardera sida, samt två punkter på akterspegeln. Punkterna bör vara jämnt fördelade längs sidorna och placerade en bit nedanför vattenlinjen.

Vad gäller *bedömningen* har utgångspunkten varit att besvara frågan om XRF-mätningarna visar på hög indikation på att tennorganiska föreningar förekommer någonstans på skrovet. Därav bör varje enskild mätpunkts uppmätta halter jämföras direkt mot det föreslagna riktvärdet. Detta var även något som det rådde en bred samsyn i de diskussioner som hafts med tillsynen och XRF-utövare samt i de remissvar som kommit in. Om halten tenn i någon av de åtta mätpunkterna överstiger 100 µg/cm² ska ytterligare tre mätningar utföras för att bekräfta den första analysen. Dessa extra mätningar ska utföras inom en radie på 10 cm från den ursprungliga punkten. Överskrider någon av dessa tre nya mätningar riktvärdet anses mätningen bekräftad, och bedömningen är därför att det finns en tydlig indikation på att tennorganiska föreningar i det aktuella området. Om överskridning av det föreslagna riktvärdet varken uppmätts eller bekräftats i någon av de åtta punkterna har ingen indikation på att tennorganiska föreningar förekommer kunnat styrkas.

5. SLUTSATSER

I det här projektet har en handbok tagits fram för att harmonisera mätning och bedömning av tennhalter på båtskrov uppmätt med handhållna XRF-instrument. Handboken består av tre delar; XRF-teknik, mätning och slutligen bedömning; som vardera har utvärderats inom projektet.

För att säkerställa att olika XRF-instrument ger samstämmiga resultat och därmed att bedömningen om tennorganiska föreningar finns på skrovet eller ej blir likvärdig, har tio XRF-instrument från två olika tillverkare utvärderats. Ett av fabriken visade på acceptabla avvikelser för samtliga tre instrument (definierat som maximalt 20% avvikelse från den sanna koncentrationen av tenn uppmätt i tennstandarder). Det andra fabrikatet visade på en oacceptabel avvikelse för samtliga sju instrument samt att variationen mellan dessa instrument var stor och att de konsekvent underskattade den sanna halten av tenn; det genomsnittliga utbytet låg på mellan 28–56%. Instrumentspecifika korrigeringsfaktorer kan dock appliceras på dessa sju instrument för att nå acceptabla avvikelser (utbytet förbättrades och låg på 92–102%). Således kan man, om instrumentspecifika korrigeringsfaktorer appliceras, säkerställa att XRF-instrument som används för att mäta tenn på båtskrov ger samstämmiga resultat. Projektet har även visat att det går att konvertera XRF-resultat erhållna i mätenheten mg/kg till halter i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, men kräver mätning av standarder med kända tennhalter i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Det är dock viktigt att poängtera att instrument som används av andra aktörer än de som ingick i studie också bör utvärderas avseende riktighet och mättid för att säkerställa att XRF-tekniken framöver även ger överensstämmande resultat. De tio instrument som utvärderats inom ramen för detta projekt har erhållit ett intyg där det framgår att instrumenten blivit kvalitetssäkrade, vilken mättid som rekommenderas samt huruvida en korrigering av mätresultat behöver utföras eller ej.

Gällande mätning har projektet kommit fram till att åtta mätpunkter utspridda på babord, styrbord och akterspegeln är en lämplig strategi samt att mätningar endast ska utföras på den typ av skrov som kalibreringen avser. Bedömning ska sedan ske genom jämförelse av de uppmätta halterna i varje enskild mätpunkt mot det föreslagna riktvärdet för tenn på $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Om ingen av de uppmätta mätpunkterna överskrider det föreslagna riktvärdet har ingen indikation på att tennorganiska föreningar förekommer kunnat påvisas. Om halten i en enskild mätpunkt överstiger $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ska ytterligare mätningar utföras för att bekräfta överskridningen. Om överskridning av det föreslagna riktvärdet har kunnat påvisas och bekräftas i någon av de åtta punkterna har en indikation på att tennorganiska föreningar förekommer kunnat påvisas.

REFERENSER

- (1) Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. Antifouling Technology—Past, Present and Future Steps towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2004**, *50* (2), 75–104. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>.
- (2) Champ, M. A. A Review of Organotin Regulatory Strategies, Pending Actions, Related Costs and Benefits. *Science of The Total Environment* **2000**, *258* (1), 21–71. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00506-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00506-4).
- (3) Alzieu, C. Environmental Impact of TBT: The French Experience. *Science of The Total Environment* **2000**, *258* (1–2), 99–102. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00510-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00510-6).
- (4) Havs- och Vattenmyndigheten. Åtgärdsprogram För Havsmiljön 2022–2027 Enligt Havsmiljöförordningen. 2021:20., 2022. <https://www.havochvatten.se/download/18.3ab3bb5417e137738649b9cb/1647952480467/rapport-2021-20-atgardsprogram-for-havsmiljon-2022-2027-enligt-havsmiljoforordningen.pdf>.
- (5) Ytreberg, E. *Spridning Av Biocider Från Båtar – Undersökning Av Olika Källor Och Dess Bidrag. ITM Rapport 215, Stockholms Universitet.*; 2012.
- (6) Lagerström, M.; Ytreberg, E. *Utveckling av analysverktyg för att bedöma påverkan från tributyltenn (TBT) i svenska vattenförekomster*; Chalmers tekniska högskola, 2018.
- (7) Ytreberg, E.; Lundgren, L.; Bighiu, M. A.; Eklund, B. New Analytical Application for Metal Determination in Antifouling Paints. *Talanta* **2015**, *143*, 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.001>.
- (8) Lagerström, M.; Ytreberg, E.; Yngsell, D.; Eklund, B. *Förekomst Av Förbjuden Tennfärg På Fartygs- Och Fritidsbåtsskrov – Utveckling Av XRF-Metod För Mätning Av Tenn & Förslag På Riktvärde*; 2017.
- (9) Lagerström, M.; Yngsell, D.; Eklund, B.; Ytreberg, E. Identification of Commercial and Recreational Vessels Coated with Banned Organotin Paint through Screening of Tin by Portable XRF. *Journal of Hazardous Materials* **2018**.
- (10) Bertin, E. P. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*; Plenum Press, 1975.
- (11) Jenkins, R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2nd Edition*; John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- (12) Potts, P. J.; West, M. *Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for in Situ Analysis*; Royal Society of Chemistry, 2008.
- (13) Crocombe, R. A.; Leary, P. E.; Kammrath, B. W. *Portable Spectroscopy and Spectrometry, Applications*; John Wiley & Sons, 2021.
- (14) Gauglitz, G.; Vo-Dinh, T. *Handbook of Spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2006.
- (15) ISO. SS-ISO 5725-1, Noggrannhet (Riktighet Och Precision) För Mätmetoder Och Mätresultat - Del 1: Allmänna Principer Och Definitioner, 2003.
- (16) Beckhoff, B.; Kanngießer, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*; Springer Science & Business Media, 2006.
- (17) US EPA. *Method 6200 - Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment*; 2007.
- (18) Mantler, M.; Willis, J.; Lachance, G.; Vrebos, B. A. R.; Mauser, K.-E.; Kawahara, N.; Rousseau, R. M.; Brouwer, P. N. Quantitative Analysis. In *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*; Beckhoff, D. B., Kanngießer, D. habil B., Langhoff, P. D. N., Wedell, D. sc nat R., Wolff, D. sc nat H., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2006; pp 309–410. https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2_5.
- (19) Lagerström, M.; Strand, J.; Eklund, B.; Ytreberg, E. Total Tin and Organotin Speciation in Historic Layers of Antifouling Paint on Leisure Boat Hulls. *Environmental Pollution* **2017**, *220*, 1333–1341. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.001>.
- (20) Ytreberg, E.; Bighiu, M. A.; Lundgren, L.; Eklund, B. XRF Measurements of Tin, Copper and Zinc in Antifouling Paints Coated on Leisure Boats. *Environmental Pollution* **2016**, *213*, 594–599. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.029>.
- (21) *MicroMatter*. <https://www.micromatter.com/XRFcalibrationStandards.aspx> (accessed 2023-04-28).
- (22) DGE Mark och Miljö AB. *Provtagning Av Bottenfärg På Båtar, Länsstyrelsen i Värmland, Karlstad, Uppdragsnummer 414541, Dokumentnr 11326-20*; 2020.

Bilaga A. XRF-mätning för identifiering av båtar med förbjuden tennorganisk färg på skrovet

- Handbok för utförande och bedömning av mätningar

XRF-mätning för identifiering av båtar med förbjuden tennorganisk färg på skrovet

- *Handbok för utförande och bedömning av mätningar*



Bakgrund

Tennorganiska föreningar såsom tributyltenn (TBT) är, på grund av sina mycket giftiga egenskaper mot vattenlevande organismer, inte tillåtna att användas i båtbottenfärger för fritidsbåtar i Sverige sedan 1989. Trots att dessa färger varit förbjudna i över tre decennier påträffas fortfarande tennorganiska föreningar på båtskrov och riskerar därmed att spridas till naturen.

Mätning av tenn på båtskrov med handhållna XRF-instrument är ett effektivt sätt att screena båtar för förekomst av förbjuden tennfärg. Mätmetoden är snabb och gör ingen åverkan på skrov eller färgyta.

Den här handboken är framtagen för att harmonisera mätning och bedömning av tennhalter på båtskrov med XRF och vänder sig till utövare av XRF-mätningar och tillsynsmyndigheter.

Handboken är indelad i 3 delar (Teknik, Mätning och Bedömning) och beskriver det viktigaste att beakta vid de olika momenten (**Figur 1**). Bedömningen är avgränsad till att avgöra om XRF-mätningar indikerar att tennorganiska föreningar förekommer eller inte förekommer någonstans på skrovet. Handboken tar inte upp om eller hur denna bedömning ska ligga till grund för eventuella åtgärder.

En mer utförlig beskrivning och redovisning av hur rekommendationerna tagits fram finns att läsa i rapporten *"Kvalitetssäkring av XRF-mätningar av tenn på fritidsbåtar - För en harmoniserad och likvärdig bedömning av tennhalter på fritidsbåtar"*.



Figur 1 Schematisk översikt av förfarandet vid XRF-mätning och bedömning av tennhalter på fritidsbåtsskrov.

1 Teknik

Denna del behandlar det som är viktigast att ta hänsyn till när det kommer till XRF-utrustningen som används vid mätning. Utöver de tekniska kraven listade nedan rekommenderas även att den som mäter med XRF bör ha genomgått träning eller kurs i mättekniken, särskilt för att vara medveten om aspekter relaterade till strålskyddssäkerhet.

Röntgenrör på 50 kV

För att kunna detektera tenn med lägsta möjliga detektionsgräns och så djupt ner i färglagren som möjligt bör instrumentets röntgenrör ha en spänningkapacitet på 50kV. Resultat från ett instrument med lägre spänningkapacitet (exempelvis 40 kV) är inte likvärdiga och bör därför inte användas. Instrument med röntgenrör på 50kV är alltid utrustade med ett blyhölje, antingen inbyggt i instrumentet eller som ett separat tillbehör som fästs på instrumentet. Följ tillverkarens rekommendationer för strålskyddssäkerhet vid mätning.

Lämplig kalibrering

Handhållna XRF-instrument är utrustade med olika så kallade "applikationer". Applikationerna är specifika för en särskild typ av prov. För mätning av tenn på båtar ska en applikation som är lämplig för mätning av tenn i färg användas. Instrumentet ska ha ett intyg på att applikationens kalibrering blivit kvalitetssäkrad för mätning av tenn i färg. Korrigerings av mätresultat bör utföras om detta rekommenderas i intyget. För att möjliggöra jämförelse mot det föreslagna riktvärdet (se del 3) bör resultaten erhållas i mätenheten $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Lämplig mättid

En för kort mättid kan ge osäkra resultat. Används mättider under de som är rekommenderade av instrumentets tillverkare är det viktigt att relevanta tester utförts för att säkerställa att mätningen håller lika god kvalitet (precision). Samma mättid bör användas vid alla mätningar.



2 Mätning

Här beskrivs hur mätning på båtar uppställda på land ska gå till och vad som är viktigt att tänka på innan mätningarna utförs.

Mät endast på den typ av skrov som kalibreringen tillåter

Mätningar bör endast ske på den typ av skrov som instrumentets applikation avser, för att undvika missvisande resultat. Vissa instrument har applikationer som kan mäta på alla slags skrov (plast, trä och metall), medan andra endast är lämpliga för ett visst skrovmaterial.

Mät på kontrollprov

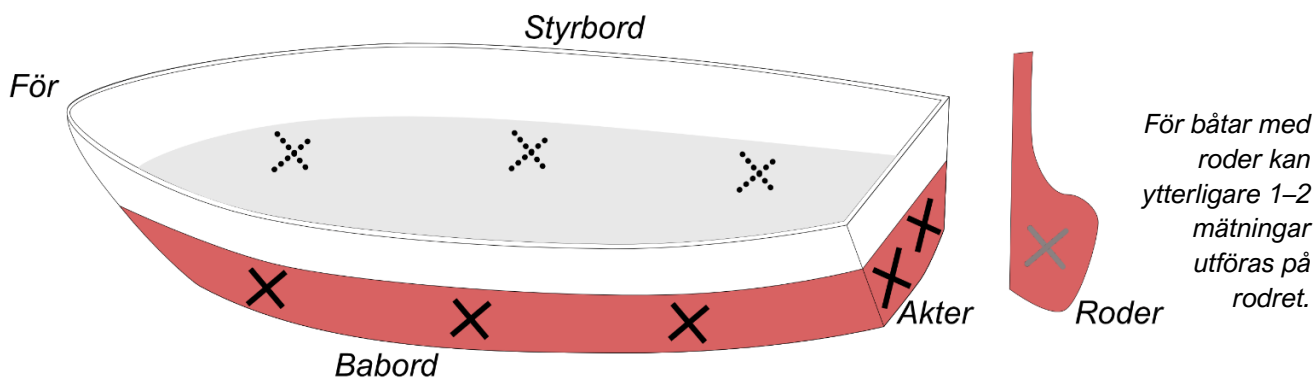
XRF-mätningarnas kvalitet bör säkerställas genom mätning av kontrollprov, d v s prov med fastställd tennhalt. Dessa mäts kontinuerligt för att verifiera instrumentets prestanda över tid. Mätning av kontrollprov bör utföras innan mätningarna påbörjas och när samtliga analyser för dagen är utförda.

Mät i 8 punkter på skrovet

Mätning ska ske i åtta punkter på skrovet med fyra mätningar på styrbord respektive babord sida (**Figur 2**). Punkterna bör vara jämnt fördelade längs sidorna och placerade en bit nedanför vattenlinjen. För båtar med akterspegel mäts tre punkter på vardera sida, samt två punkter på akterspegeln.

Har båten ett roder kan ytterligare (1–2) mätpunkter placeras där, men endast om rodrets material är kompatibelt med applikationens kalibrering. Inga mätningar bör utföras på kölen. En inledande mätning på fribord kan utföras för att kontrollera eventuell bakgrundshalt.

Det är rekommenderat att mätning i de olika punkterna utförs i samma ordning på alla båtar som undersöks. Tjocka färglager minskar instrumentets möjlighet att detektera tennsignalen från eventuell underliggande tennorganisk färg. Punkterna kan därför med fördel placeras där undre färglager är synliga.



Figur 2 Rekommendation för placering av de åtta mätpunkterna.

3

Bedömning

Halter uppmätta i åtta punkter används för att göra en samlad bedömning av skrovet. Här avser bedömningen svara på följande fråga: visar XRF-mätningarna indikation på att tennorganiska föreningar förekommer *någonstans* på skrovet?

Tillämpning av föreslagna riktvärdet

Det föreslagna riktvärdet för XRF-mätning av tenn på $>100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ är framtaget för att indikera om tennorganiska föreningar finns i den aktuella mätpunkten. Riktvärdet bör därför inte användas för bedömning av ett beräknat medelvärde.

Bedöm varje enskild punkt

I vardera av de åtta punkterna, ska den uppmätta halten direkt jämföras mot det föreslagna riktvärdet för tenn. Om halten i punkten överstiger $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ska ytterligare tre mätningar utföras innan man går vidare till nästa punkt på skrovet. De extra mätningarna ska göras inom en radie på 10 cm från den ursprungliga punkten.

Överskridning av det föreslagna riktvärdet i punkten anses ha bekräftats om åtminstone en av dessa tre extra mätningar uppvisar halter över $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Om ingen av de extra mätningarna överstiger $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ anses överskridning inte ha bekräftats i den aktuella punkten.

Utför en samlad bedömning

Baserat på de enskilda bedömningarna av de åtta punkterna görs en samlad bedömning på följande vis (**Figur 3**):

- Om överskridning av det föreslagna riktvärdet bekräftats i någon av de åtta punkterna har en indikation på att tennorganiska föreningar förekommer kunnat påvisas.
- Om överskridning av det föreslagna riktvärdet varken uppmätts eller bekräftats i någon av de åtta punkterna har ingen indikation på att tennorganiska föreningar förekommer kunnat styrkas.



Figur 3 Beslutsdiagram för samlad bedömning av XRF-uppmätta tennhalter på ett skrov.

Denna handbok är framtagen som en del av projektet ”Kvalitetssäkring av XRF-mätningar av tenn på fritidsbåtar”, finansierat av Havs- och vattenmyndigheten (Dnr 2860–22).

En mer utförlig beskrivning och redovisning av hur rekommendationerna tagits fram finns att läsa i rapporten ”Kvalitetssäkring av XRF-mätningar av tenn på fritidsbåtar - För en harmoniserad och likvärdig bedömning av tennhalter på fritidsbåtar”. Rapportförfattarna ansvarar för innehållet och slutsatserna i rapporten. Rapportens innehåll innebär inte något ställningstagande från Havs- och vattenmyndighetens sida.



CHALMERS

Chalmers Tekniska Högskola 2023
Jessica Näsström, Maria Lagerström, Erik Ytreberg