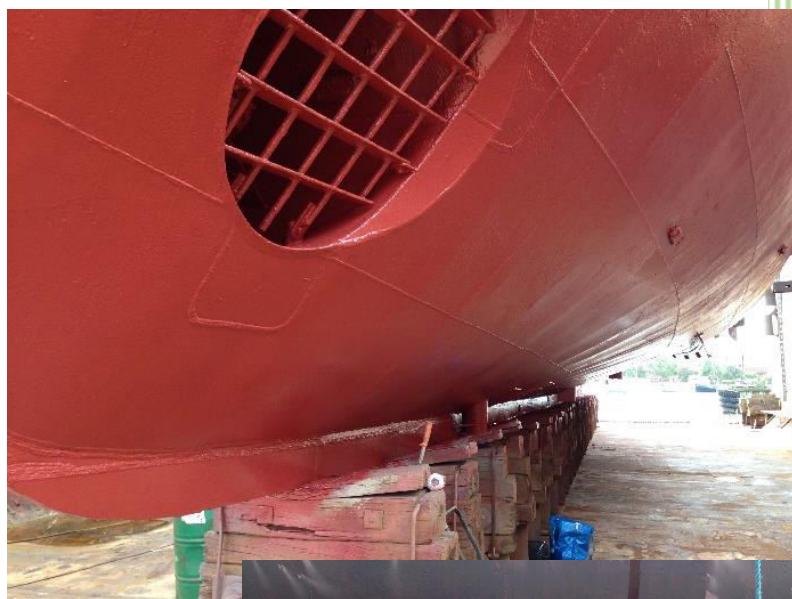


FÖREKOMST AV FÖRBJUDEN TENNFÄRG PÅ FARTYGS- OCH FRITIDSBÅTSSKROV

– utveckling av XRF-metod för mätning av tenn & förslag på riktvärde



OM PROJEKTET

Detta projekt har utförts med anslag från Transportstyrelsen (TSA 2016-98).

Erik Ytreberg har varit projektledare.

Projektrapporten är skriven av:

Maria Lagerström*

Erik Ytreberg*

Daniel Yngsell*

Britta Eklund[#]

*Institutionen för Mekanik och Maritima Vetenskaper, Chalmers Tekniska Högskola

[#]Institutionen för Miljövetenskap och Analytisk Kemi, Stockholm Universitet

December 2017



INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Om projektet	2
1. Inledning	4
2. Material och Metoder	6
2.1. Apparatur och mätutrustning	6
2.1.1. XRF-instrumentering	6
2.1.2. Utmålning av färger och tjockleksmätningar	7
2.2. Utvärdering av mätosäkerheter	8
2.2.1. Påverkan av tennfärgens sammansättning	8
2.2.2. Påverkan av överliggande färglagers tjocklek och sammansättning	10
2.3. Framtagande av kalibrering för mätning på stålskrov	11
2.3.1. Bakgrund – målning av fartyg och fritidsbåtar	11
2.3.2. Framtagande av standarder för mätning av tenn i bottenfärg på stålskrov	12
2.3.3. Mättid och kalibrering av instrument	13
2.4. XRF-mätningar på fartyg och fritidsbåtar med stålskrov	13
2.4.1. XRF-mätningar på skrov	13
2.4.2. Analys av skrapprov för förekomst av tennorganiska föreningar	15
2.5. Kemisk analys av tenn i kommersiella färger	16
3. Resultat och diskussion	18
3.1. Mätosäkerheter	18
3.1.1. Påverkan av tennfärgens sammansättning	18
3.1.2. Påverkan av överliggande färglagers tjocklek och sammansättning	20
3.2. Kalibrering av XRF	21
3.3. Bakgrundshalter	22
3.3.1. Förekomst av tenn i dagens färger	22
3.3.2. Teoretiska bakgrundshalter av tenn på fritidsbåtar och fartyg	23
3.4. XRF-mätningar på båtskrov	24
3.4.1. Mätningar på fartyg	24
3.4.2. Mätningar på fritidsbåtar	26
3.4.3. Förekomst av tennorganiska föreningar	29
3.5. Förslag på riktvärde för fartyg och fritidsbåtar	30
3.6. Jämförelse av tennförekomst mellan fartyg och fritidsbåtar	31
3.7. Strategi vid inspektion	32
4. Slutsatser	35
Referenser	36

Appendix 1: Förslag på riktlinjer för XRF-mätning av tenn i bottenfärg på fartyg

Appendix 2: Förslag på riktlinjer för XRF-mätning av tenn i bottenfärg på fritidsbåtar

1. INLEDNING

Den tennorganiska föreningen tributyltenn (TBT) tillhör ett av de giftigaste ämnena som människan någonsin släppt ut till vattenmiljön och har använts som aktiv substans i båtbottnfärger sedan 1970-talet (Almeida et al., 2007). På grund av dess hormonstörande egenskaper, långa halveringstid samt att ämnet är extremt giftigt för vattenlevande organismer, förbjöds TBT och andra tennorganiska föreningar i EU för användning i fritidsbåtsfärger 1989 (EU, 1989). Sedan 2003 råder det även för fartyg förbud att måla med tennorganisk färg genom Antifouling Systems (AFS) konventionen (IMO, 2001). Enligt samma konvention är det även sedan 2008 förbjudet att ha tennorganisk färg på skroven såvida man inte kapslar in färgen med en spärrfärg som hindrar läckage till vattenmiljön.

Trots att det nästan gått 10 år sedan TBT förbjöds globalt så visar Sveriges miljöövervakning att TBT halter i sediment frekvent överskrider det nyligen införda gränsvärde för sediment (1,6 µg/kg torrsvikt; se HVMFS 2013:19) inte bara längs kusterna utan även på 10 av 16 utsjöstationer utifrån 2008 års mätvärden (HaV, 2015). Dessutom indikerar kvoten mellan TBT och dess nedbrytningsprodukter i kustsediment att tillförseln på flera platser överskrider nedbrytningshastigheten. TBT är också ett av de ämnen som bidrar mest till att god kemisk status inte uppnås i vattenförekomster i Sverige.

TBT bedöms även fortfarande spridas till vattenmiljön främst via hantering av båt- och fartygsskrov. Bland annat har studier 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/L (Ytreberg, 2012), vilket är ca en faktor 10 000 gånger den miljökvalitetsnorm på 0,2 ng/L för TBT som finns inom EU (direktiv 2008/105/EG). Från Gotenius varv och det numera nedlagda Cityvarvet, båda i Göteborg, har halter av TBT på 9000 ng/L respektive 990000 ng/L uppmätts i spolvatten år 2007 (Thulin, 2008).

I ett projekt finansierat av Havs- och Vattenmyndigheten togs en ny applikation fram för att med röntgenfluorescens-spektroskopi (X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)) mäta metaller (inklusive tenn) i båtbottnfärg målade på plastskrov. Metoden, som finns beskriven i Ytreberg et al. (2015), är helt oförstörande, snabb (< 1 min) och mäter metallinnehåll i enheten µg/cm². Metoden har använts för att screena efter tenn på fritidsbåtar i Östersjön, Mälaren och på svenska västkusten. Analyser på knappt 700 fritidsbåtar finns presenterade i Ytreberg et al. (2016). Resultat från studien visar att ca 10 % av de analyserade båtarna innehöll koncentrationer av tenn > 400 µg/cm². Denna koncentration av tenn är likställd till vad ett halvt lager (20 µm) gammal TBT-färg innehåller. Med XRF får man dock endast information om den totala halten av ett ämne, och inte i vilken form ämnet föreligger som. I en studie av Lagerström et al. (2017) skrapades därför färglager av från 23 fritidsbåtar i Sverige, Finland och Tyskland. Proverna analyserades med avseende på total mängd tenn samt olika tennorganiska föreningar inklusive TBT, dess nedbrytningsprodukter Dibutyltenn (DBT) och monobutyltenn (MBT) samt Trifenyltenn (TFT) och dess nedbrytningsprodukter Difenylytenn (DFT) och Monofenylytenn (MFT). Ett tydligt samband ($r^2 = 92 \%$) hittades mellan total mängd tenn och total mängd tennorganiska föreningar.

När det gäller fartyg saknas däremot idag helt information om hur utspridd förekomst av tennorganiska föreningar är på fartygsskrov, även om analyser av spolvatten tyder på att det fortfarande förekommer. Då fartygsskrov består av stål går det inte att använda samma applikation

som utvecklats för fritidsbåtar med plastskrov (Ytreberg et al., 2015). Således behövdes en ny kalibrering framtas för att möjliggöra analyser av tenn på fartygsskrov.

Syftet med den här studien var att:

1. Ta fram en applikation för att med XRF mäta förekomst av tenn i båtbottnfärger applicerade på stålskrov (fartyg)
2. Analysera förekomst och koncentration av tenn i båtbottnfärg på fartygsskrov
3. Ta fram underlag till myndigheter om förekomst och koncentrationer av tenn på fartyg och fritidsbåtars skrov
4. Föreslå ett riktvärde för tennhalt på fritidsbåtsskrov respektive fartygsskrov över vilket förekomst av förbjuden tennfärg är sannolik.

2. MATERIAL OCH METODER

2.1. APPARATUR OCH MÄTUTRUSTNING

2.1.1. XRF-instrumentering

Mätmetoder baserade på XRF-teknik

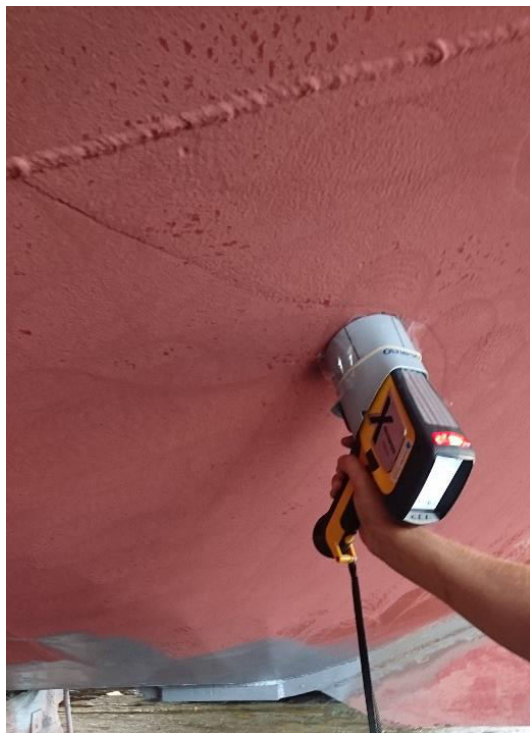
Röntgenfluorescensspektroskopi (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF) är en etablerad teknik för analys av metaller i olika matriser. Emissionen från ett material som bestrålas med energirik röntgenstrålning kan ge information om förekomst av element både kvalitativt som kvantitativt (Bertin, 1975). Idag används traditionell och laboratoriebunden samt handhållen XRF-teknik för att mäta ingående element/pigment i målningar t.ex. vid renovering av historiska tavlor eller andra målningar (Rosi et al., 2009). De senaste åren har det utvecklats bärbara och batteridrivna XRF-instrument som använts i olika studier för att mäta metaller i t.ex. biota (Bull et al., 2017) och jord (Lagerström et al., 2016). Portabla XRF-instrument används även för detektion av bly i inomhusfärg, ett utbrett problem särskilt i USA (S. Hall and Tinklenberg, 2003). Dessa instrument är lättanvända och också relativt billiga i förhållande till löpande kostnader för kemisk analys. Mättiden är kort (oftast < 1min) och kräver normalt minimal provberedning vid screeningundersökningar. I samband med förbudet att måla fartyg med TBT-färg år 2003 genomfördes en studie i Japan där en forskargrupp använde portabel XRF-teknik för att undersöka förekomst av TBT på båtskrov (Senda et al., 2003). Då XRF-instrumentet i den studien inte var av handhållen typ, och därmed inte kunde användas för att mäta direkt på skrovet, var XRF analysen tvungen att utföras på färgavskrap. Metoden visade sig fungera tillfredställande men var enbart kvalitativ, dvs. den användes endast för att avgöra om tenn fanns på skrovet eller inte. Handhållna XRF-instrument har dock utvecklats påfallande under de senaste 10 åren och nyligen utvecklades en kalibrering för att kvantifiera mängden tenn, koppar och zink i båtbottnfärger målade på plastskrov (Ytreberg et al., 2015). Med den utvecklade metoden görs mätningen direkt på det målade skrovet, utan någon som helst åverkan på färgytan.

Teori bakom kvantifiering med XRF

I en atom är elektroner ordnade i olika skal, betecknade K, L, M, N etc., där K-skalet återfinns närmast kärnan. De mest energirika skal återfinns ju längre bort från atomens kärna man kommer. Då ett av de inre skal saknar en elektron, sägs det att atomen är exciterad, dvs. den återfinns inte i sitt lägsta energitillstånd. Detta tillstånd är dock kortvarigt då elektroner som befinner sig i mer energirika skal snabbt kommer inta den vakanta platsen. Detta "hopp" av elektroner till lägre energirika skal medför att energi avges i form av en foton. Energin som "hoppet" av elektroner avger, sker vid våglängder som är unika för varje enskilt element och med vars hjälp man kan avgöra vilka element som ingår i provet. Genom att mäta intensiteten av dessa våglängder kan man även kvantifiera mängden element i ett prov. Även den strålning som den exciterade atomen sänder ut har en benämning utifrån vilket skal elektronen som orsakat strålningen hoppat mellan. Strålning som uppkommer av att en elektron hoppar från L-skalet till K-skalet benämns $K\alpha$, elektronhopp från M-skalet till K-skalet benämns $K\beta$ etc. Vid elementanalys med XRF används en energikälla, t.ex. ett röntgenrör samt ett detektorsystem. Med röntgenröret bestrålar man provet med röntgenstrålar för att excitera atomerna. Detektorn mäter därefter den efterföljande energin som skapas p.g.a. elektronövergångar mellan skal. Genom att använda de olika energierna, t.ex. $K\alpha$ och $K\beta$, vilka är specifika för de enskilda elementen, erhålls ett spektrum med karaktäristiska våglängder för de element som finns i provet.

XRF-instrument i denna studie

I projektet har vi använt oss av två handhållna XRF-instrument (Innov-X Delta-50) utrustade med ett 50 kV röntgenrör (**Figur 1**). Instrumentet är också utrustat med en mjukvara som möjliggör utförandet av egna kalibreringar, eller s.k. empiriska moduler, för att kunna kvantifiera element i olika matriser, t.ex. båtbottnfärger. I laboratoriet upprättades kalibreringskurvor för tenn genom att registrera intensiteten av K α -linjen (25,3 keV), som är fri från interferenser av andra grundämnen. Vid mätning, redovisas analysresultaten direkt på instrumentets skärm vilket gör det till ett mycket lämpligt verktyg för screening.

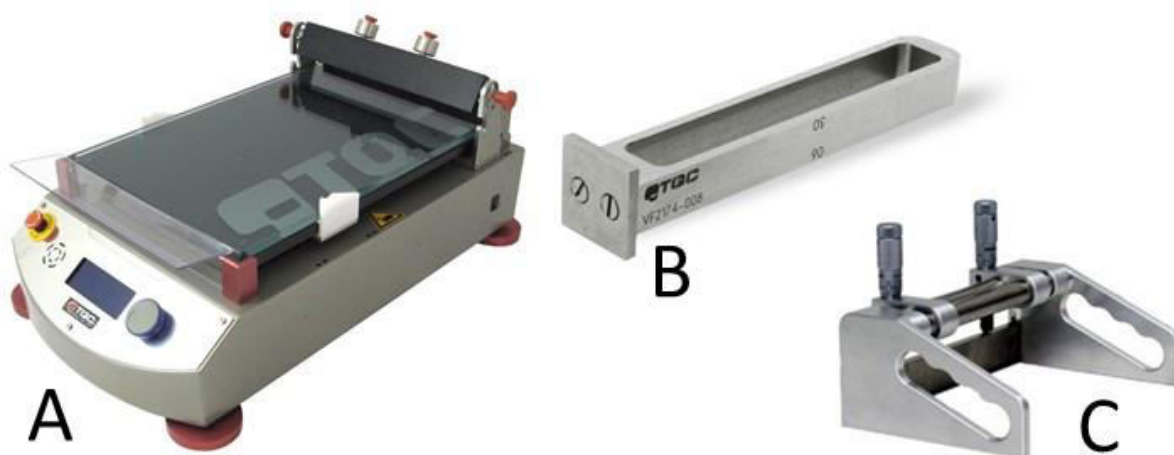


***Figur 1.** Ett av de två XRF-instrument som använts vid mätning på stålskrov i denna studie. Tennhalten syns direkt på instrumentets skärm i samband med mätning på skrovet.*

2.1.2. Utmålning av färger och tjockleksmätningar

För framtagande av standarder för kalibrering av XRF-instrumentet samt studier gällande mätosäkerheter behövde färgfilmer målas ut på ett standardiserat sätt och i jämna lager. En automatisk filmapplicator (TQC AB3120, Motorised automatic film applicator) utrustad med olika färgapplicatorer användes för att stryka jämna lager med färg med varierande färgtjocklek (**Figur 2**). En tunn (75 eller 100 μ m) plastfilm av Mylar A © (Pütz GmbH + Co. Folien KG) användes som substrat. Den tunnare plastfilmen användes vid framtagande av standarder (se sektion 2.3.) medan den tjockare plastfilmen användes vid påstrykning av tjockare färglager (se sektion 2.2.).

Förstudier utfördes för att undersöka på vilket sätt strykhastigheten påverkade resultatet. Resultaten visade att målning med lägre hastigheter gav homogenare färgfilmer än vid högre hastigheter. Därför valdes en hastighet på 3 eller 5 cm/s för samtliga experiment.



Figur 2. En filmapplikator likt den som användes i detta projekt (A), tillsammans med två typer av applikatorer. Quadruplex som har fyra fasta spalter (B) och en justerbar applikator (C). Bilderna är hämtade ifrån kontrollmetod.se (A) och tqc.eu (B och C).

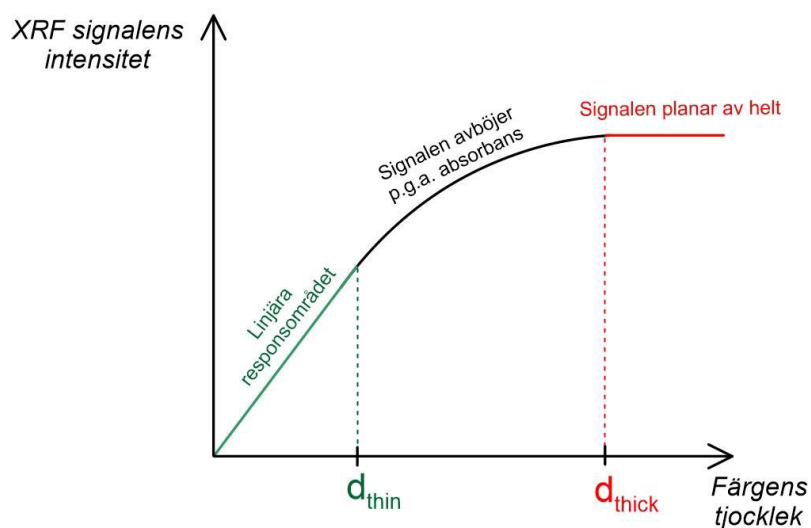
Vid behov för det experimentella arbetet utfördes tjockleksmätningar på färgfilmer med en filmtjockleksmätare (Defelsko Positector 6000). Även mätningar av färgtjockleken på fartyg mättes med denna utrustning (se sektion 2.4.1.). Vid varje mättillfälle utfördes en tvåpunktskalibrering med certifierade tjockleksfolier.

2.2. UTVÄRDERING AV MÄTOSÄKERHETER

2.2.1. Påverkan av tennfärgens sammansättning

Vid mätning med XRF av metaller i tunna filmer, såsom tenn (Sn) i färgskikt, kan både provets tjocklek och sammansättning påverka. Detta är särskilt fallet för just båtbottnfärger som i regel innehåller höga halter metaller, och beror på att genomträngningen av den primära röntgenstrålen (från instrumentet), samt de återvändande sekundära röntgenstrålarna (från provet) som analyseras av detektorn är föremål för absorptions av metaller i provet. Ju mer metaller provet innehåller, desto mer kommer signalen att absorberas och därmed inte kunna mätas av detektorn. Typen av metaller i provet spelar även roll då tyngre grundämnen har större förmåga att absorbera röntgenstrålar än lättare grundämnen.

Det maximala djupet i provet från vilket tennsignalen som når detektorn har sitt ursprung benämns som det kritiska mätnadsdjupet (d_{thick}). Vid filmtjocklekar som överstiger detta djup absorberas all röntgenstrålning av provet och når därför aldrig detektorn. Instrumentet kan således endast detektera det tenn som ligger inom det kritiska mätnadsdjupet, d v s vid tjocklekar $< d_{\text{thick}}$. Vid ökande tjocklekar och fram till dess att d_{thick} är nått, finns ett begränsat tjockleksintervall inom vilket tennsignalen ökar linjärt med ökad tennhalt (instrumentets linjära responsområde). Djupet upp till vilket signalen är linjär kallas för den kritiska tjockleken (d_{thin}). Vid tjocklekar $> d_{\text{thin}}$ börjar tennsignalen böja av p.g.a. redan nämnda absorbanseffekter (**Figur 3**). För att mätningen inte ska påverkas av absorptionseffekter och för att allt tenn i ett färgskikt ska kvantifieras korrekt och inte underskattas är det därför viktigt att provets tjocklek är $< d_{\text{thin}}$.



Figur 3. Effekt av absorbans på XRF-signalen vid ökad tjocklek av färgfilmen.

Eftersom en tennfärgs specifika metallsammansättning kommer att påverka signalen olika bestämdes d_{thin} (och därmed instrumentets linjära responsområde) för tenn för 3 tennfärger med olika sammansättning. Två av färgerna (A och B) var gamla tennorganiska färger för fritidsbåtar (tenninnehåll i våtvikt okänt). Dessa färger har analyserats för tennorganiska föreningar i en tidigare studie och visade sig innehålla främst TBT (Lagerström et al., 2017). För att efterlikna en självpolerande tennorganisk fartygsfärg, som var den typ av tennorganisk färg som dominerade marknaden, särskilt efter förbudet på fritidsbåtar, förbereddes även en egen färg (C).

För att förbereda en representativ fartygsfärg, undersöktes den historiska sammansättningen i självpolerande fartygsfärger genom sökningar i register och databaser för biocidprodukter för ett antal länder. Fullständigast information angående sammansättning i tennfärger hittades i de nationella registren för Sverige (Bekämpningsmedelsregistret, KEMI), Nederländerna (Pesticides Database, Ctgb) och USA (Pesticide Product and Label System, US EPA). Även register från andra länder (Danmark, Norge, Storbritannien, Irland, Australien, Frankrike, Belgien och Kanada) undersöktes men eftersom de flesta listade enbart produkter med gällande godkännande eller produkter som godkänts efter förbudet för tennorganiska föreningar i bottenfärg trädde i kraft kunde ingen användbar information hämtas från dessa. Sammanställning av information från de 3 registrena (totalt 85 olika självpolerande tennfärger) visade att dessa innehöll 1,3 – 11 % Sn, med en medianhalt på 6 % (vikt% i våt färg). Majoriteten av färgerna (65 stycken) innehöll även 4 – 50 % koppar(I)oxid (Cu_2O), med en medianhalt på 30 %. För att efterlikna denna mediansammansättning förbereddes färg C genom att tillsätta tenn i pulverform (99 % renhet, $\leq 10 \mu\text{m}$, Sigma-Aldrich) till ett innehåll av 6 vikt% till den självpolerande kopparfärgen Hempel Hard Racing Performer (38 vikt% Cu_2O).

För att jämföra sammansättningen i de 3 färgerna, mättes innehållet av Sn, Cu och Zn i utmålade färgfilmer av samma torrfilmstjocklek ($30 \mu\text{m}$) med XRF-instrumentet med en tidigare framtagen egen kalibrering för mätning av metaller i bottenfärger utmålade på plastbakgrund. Metoden finns beskriven i Ytreberg et al. (2017) men med tillägg att kvantitativ analys av Sn även är inlagd i kalibreringen. **Tabell 1** visar hur metallsammansättningen i de 3 tennfärgerna skiljde sig.

Tabell 1. Tennfärger för vilka d_{thin} bestämdes och deras sammansättning.

Tennfärg	A. Inter Racing Superior (International)	B. Hard Racing Super (Hempel)	C. Fartygsfärg (Hempel Hard Racing Performer + tenn)
Vikt% i våta färgen	Okänd	Okänd	5.9% Sn 38.25% Cu ₂ O 10-25% ZnO
Sammansättning ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) vid 30 μm torrfilmstjocklek	Sn: 630 Cu: < detektionsgränsen Zn: 957	Sn: 484 Cu: < detektionsgränsen Zn: 1270	Sn: 588 Cu: 3644 Zn: 1313

För att bestämma d_{thin} ströks färgfilmer med de 3 färgerna ut med ökande tjocklek (från ca 10 μm och uppemot 1200 μm i torrfilmstjocklek) på mylarfilmer (100 μm). 4 punkter på varje film märktes ut och den torra filmens tjocklek mättes för vardera punkt (5 mätningar per punkt).

Tennkoncentrationen i punkterna mättes sedan kvantitativt med XRF enligt tidigare nämnd metod med en plastpanel som bakgrund (Ytreberg et al., 2017). 3 XRF-mätningar utfördes per punkt. Punkter med för stor variation i torrfilmstjocklek (relativ standardavvikelse >10 %) uteslöts ur analysen.

2.2.2. Påverkan av överliggande färglagers tjocklek och sammansättning

Då tennorganiska färger länge varit förbjudna på både fritidsbåtar och fartyg kommer eventuellt resterande lager av tennorganisk färg vara övermålade med sealer och bottenfärg. Detta kan påverka XRF-mätningen på två sätt: (1) avståndet mellan den underliggande tennfärgen och instrumentet är variabelt och (2) då överliggande bottenfärger innehåller höga halter koppar och zink kan det leda till absorbering av instrumentets röntgenstrålar av de överliggande färgerna. Båda dessa effekter kan leda till potentiell underskattning av tennhalten.

Hur mycket tennsignalen avtar med ökad tjocklek av överliggande färg undersöktes för 3 olika typer av färg (metallfri, låg kopparhalt och hög kopparhalt). Torra avskrap av de 3 färgerna som användes för övermålning skickades in för analys av koppar och zink till ALS Scandinavia AB där proverna syrauppslöts (blandning av HNO₃/HCl/HF) i mikrovågsugn enligt ASTM D3683. Analys skedde sedan på ICP-MS. **Tabell 2** visar de överliggande färgernas egenskaper.

Tabell 2. Överliggande färgernas metallinnehåll enligt produktbladen (vikt% i våt färg) och kemisk analys (mg/kg).

Överliggande färg	Metallfri	Låg kopparhalt	Hög kopparhalt
Färg	Hempel's Underwater Primer	Biltema Antifouling (fritidsbåtsfärg)	Sigmarine 290 (fartygsfärg)
Vikt% i våta färgen	Okänd	13 % Cu ₂ O 15-20 % ZnO	37 % Cu ₂ O 5-10 % ZnO
Metallinnehåll (mg/kg torrsvikt)	Cu: 17 Zn: 14	Cu: 134000 Zn: 194000	Cu: 309667 Zn: 70933

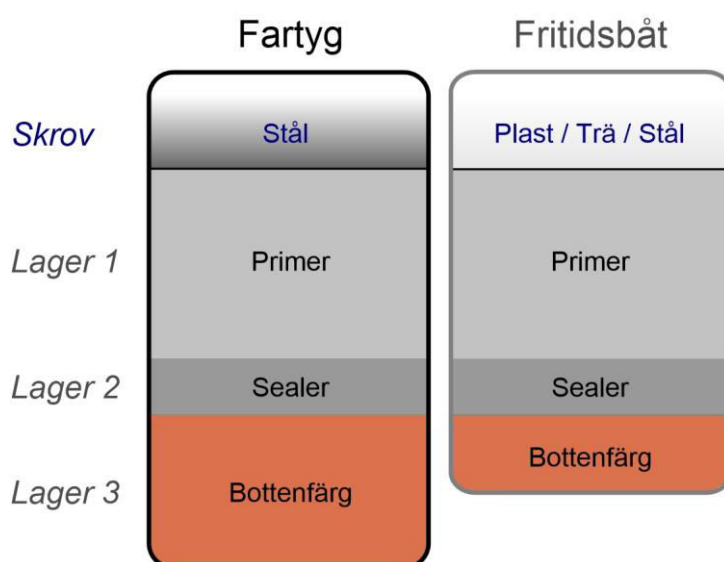
Ett lager av tennfärg B (55 μm torrfilmstjocklek) målades ut på 30 stycken mylarfilmer (100 μm) och analyserades för Sn med XRF (samma metod som i 2.2.1) i 4 bestämda punkter på varje film (3 mätningar per punkt). Tennfärgen målades sedan över med 10 olika tjocklekar (ca 100 – 830 μm i

torrfilmstjocklek) av vardera av de 3 färgerna. Tennhalten analyserades därefter återigen med XRF i samma punkter som tidigare (3 mätningar per punkt). Halterna med och utan överliggande lager kunde därmed jämföras. Den överliggande färgens tjocklek bestämdes genom mätning av färgernas tjocklek före och efter övermålning med filmtjockleksmätaren (5 mätningar per punkt).

2.3. FRAMTAGANDE AV KALIBRERING FÖR MÄTNING PÅ STÅLSKROV

2.3.1. Bakgrund – målning av fartyg och fritidsbåtar

För att skydda båtskrov från bl. a. korrosion och påväxt målas skroven med flera olika typer av färger. **Figur 4** visar en schematisk bild av hur typiska färgsystem för fartyg och fritidsbåtar ser ut. För båda typer av farkost består dessa i regel av 3 olika färgkomponenter med specifika funktioner, och de benämns i denna rapport som: "primer", "sealer" och "bottenfärg".



Figur 4. Komponenter i färgsystem för fartyg och fritidsbåtar och deras relativa tjocklekar.

Primern (oftast en epoxifärg), appliceras först med en torr tjocklek på 175-300 μm , beroende på produkt. För fartyg målas denna direkt på stålet för att skydda mot korrosion samt underlätta vidhäftning av efterkommande färglager. För fritidsbåtar, som istället oftast har plastskrov, skyddar primern mot genomträngning av vatten in i gelcoaten. Primer återfinns dock inte nödvändigtvis på alla fritidsbåtsskrov då behovet av primer avgörs av gelcoatens skick och dess förmåga att motstå vattengenomträngning. Primer behöver t ex inte appliceras när gelcoaten är i nyskick. Efter eventuell primer, målas ett lager sealer på för att undvika att primern ska blöda in i bottenfärgen och vice versa. Torr tjockleken på sealern är oftast mellan 50 och 150 μm . Avslutningsvis målas skrovet med en bottenfärg för att skydda mot påväxt. För denna färg skiljer sig tjockleken mycket mellan fartyg och fritidsbåtar. Torr tjockleken för fartyg är oftast mellan 120 och 280 μm , beroende på färgens livslängd och fartygets torrdockningsintervall. För fritidsbåtar är den rekommenderade tjockleken tunnare, vanligtvis mellan 40 och 120 μm . Vid torrdockning och när skrovet endast högttrycktvättas för att avlägsna påväxt målas den nya bottenfärgen med fördel över den gamla, om färgtypen tillåter. Områden där den gamla färgen är särskilt sliten kan slipning eller punktblästring ske, följt av

övermålning med primer på just de områdena innan nya lager bottenfärg (eventuellt efter nytt lager med sealer) appliceras över hela skrovet (**Figur 5**).



Figur 5. Bild från torrdocka på ett fartygsskrov med punktblästrade områden som övermålsats med primer (grå färg) innan övertäckning med ny bottenfärg på hela skrovet.

2.3.2. Framtagande av standarder för mätning av tenn i bottenfärg på stålskrov

Både tjockleken och sammansättningen av överliggande färg kommer att påverka mätningen av tenn i underliggande lager (se sektion 3.1.1.). Då både mängden och typen av överliggande färg dessutom kan skilja sig mycket mellan fartyg beroende på hur skrovet har målats och vilka färger som valts, är det omöjligt att göra en kalibrering som kan täcka in alla möjliga typer av övermålningsscenarios. Kalibrering gjordes därför utan att täcka över tennfärgen med någon överliggande färg. Den underskattning som kan uppkomma p.g.a. överliggande färglager får istället uppskattas från resultaten i 3.1.1.

Vid framtagandet av standarderna användes stålpaneler av fartygsplåt (Normal Strength Steel, 6 mm) för att efterlikna verkliga förhållanden. Stålpanelerna (10 x 10 cm) målades med en kommersiell primer (PPG, Sigmaprime 200) och sealer (PPG, Sigmacover 555) avsedd för fartyg, där primer rollades på stålpanelerna och sealer ströks med Quadruplex applikator (**Figur 6**). Primerlagret var i genomsnitt 350 μm (torrfilmstjocklek) och sealer-lagret 115 μm (torrfilmstjocklek).



Figur 6. En stålpanel med underliggande grå primer (PPG Sigmaprime 200) och överliggande svart sealer (PPG Sigmacover 555). På dessa monterades sedan standarderna med tennfärg.

Fem färger med olika tennhalt (0, 0,5, 3, 8 och 14 vikt% i våta färgen) förbereddes genom tillsatts av tenn i form av pulver (99 % renhet, $\leq 10 \mu\text{m}$) till en metallfri färgbaser (Hempel Underwater Primer). Torra avskrap av färgerna skickades på kemisk analys till ALS Scandinavia AB enligt tidigare beskriven metod (se sektion 2.2). Tennfärgerna ströks ut på mylarfilmer ($75 \mu\text{m}$) med Quadruplex färgapplikator i olika våtfilmstjocklekar (100, 150, 200, 300 och $400 \mu\text{m}$) för att uppnå en gradient av ytkoncentrationer. Hastigheten vid strykningarna var 5 cm/s . De resulterande färgfilmerna hade som mest $88 \mu\text{m}$ i torrfilmstjocklek, vilket är inom det linjära responsområdet ($< d_{\text{thin}}$) för en tennfärg utan tillsatts av andra metaller (se sektion 3.1.1.). Från de torra filmerna skars mindre bitar på ca 1.5 cm^2 ut. Dessa vägdes och deras exakta area bestämdes med hjälp av den grafiska mjukvaran Inkscape (version 0.91). Från de kemiska analysresultaten (i $\mu\text{g/g}$), vikten och arean kunde ytkoncentrationen av Sn i $\mu\text{g/cm}^2$ beräknas enligt följande formel:

$$\text{Sn } (\mu\text{g/cm}^2) = \frac{\text{Vikt (g)} \times \text{Sn } (\mu\text{g/g})}{\text{Area (cm}^2\text{)}}$$

Bitarna monterades fast på de målade stålpanelerna. Ett skyddande lager tunn mylarfilm ($6 \mu\text{m}$) fästes även över panelen. Ytkoncentrationerna beräknades för samtliga förberedda standardpaneler och sträckte sig från 0 till ca $4600 \mu\text{g/cm}^2$. Två uppsättningar av standarder förbereddes, en för varje XRF-instrument.

2.3.3. Mättid och kalibrering av instrument

Olika mättider för XRF-mätningarna (10, 20, 30, 45, 60 och 90 sekunder) utvärderades för att undersöka hur mättiden påverkar precisionen. Två filmer av utmålad tennfärg med lågt (ca $55 \mu\text{g/cm}^2$) och högt (ca $770 \mu\text{g/cm}^2$) tenninnehåll mättes 8 gånger i samma punkt med varje mättid. Ett ANOVA-test ($\alpha = 0.05$) utfördes för att undersöka skillnader i uppmätt koncentration mellan de olika mättiderna. Precisionen utvärderades därefter genom jämförelse av den relativa standardavvikelsen för de olika mättiderna. Denna undersökning låg sedan till grund för valet av mättid som användes vid framtagandet av kalibreringskurvan på instrumentet och vid mätning på fartyg.

Kalibreringskurvor upprättades på båda instrument mellan signalen vid emissionsenergin för Sn ($K\alpha$ -toppen vid $25,3 \text{ KeV}$) och de beräknade ytkoncentrationerna för standarderna (se sektion 2.3.2.). Chalmers instrument kalibrerades med den ena uppsättningen standarder och SU:s instrument med den andra. Kalibreringskurvornas linjäritet utvärderades och instrumentens prestanda bedömdes genom att mäta samtliga standarder (både Chalmers och SU:s serier, totalt 32 standarder) på båda instrument. Resultaten jämfördes även mellan de två instrumenten för att kontrollera att mätningar med båda apparater skulle ge likvärdiga tennhalter.

2.4. XRF-MÄTNINGAR PÅ FARTYG OCH FRITIDSBÅTAR MED STÅLSKROV

2.4.1. XRF-mätningar på skrov

Så kallade fältkontroller togs fram i samband med framtagningen av standarderna och enligt samma metodik som dessa (se sektion 2.3.). Fältkontrollerna bestod av en låg (ca $100 \mu\text{g/cm}^2$) och en hög (ca $2500 \mu\text{g/cm}^2$) standard monterade på stålpaneler. Båda mättes med XRF i samband med att mätningar på stålskrov utfördes. De mättes vid varje mättillfälle vid start och slut, samt var tjugonde mätning däremellan för att kontrollera variationer i instrumentets prestanda över tid och även mellan olika dagar.

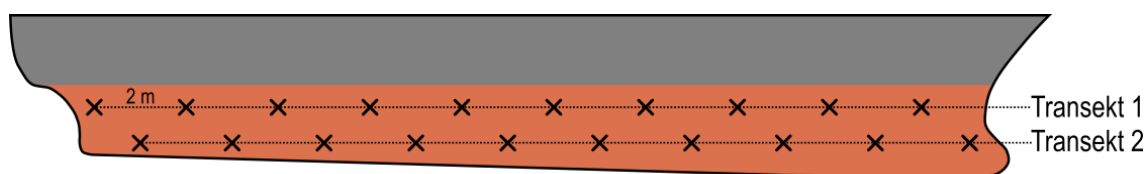
Totalt undersöktes tennförekomst på 30 fartyg och 7 fritidsbåtar med stålskrov på 13 olika varv längs med svenska ost- och västkusten. Fartygen varierade i ålder (byggår 1929 - 2012) och användning (Tabell 3).

Tabell 3. Fartyg och fritidsbåtar med stålskrov undersökta med XRF.

Generiskt namn	Flagg	Byggår	Längd (m)	Antal mätningar	Skrapprov
Biltransport_1	Portugal [PT]	1997	126	19	
Bogserbåt_1	Sverige [SE]	1957	18	16	
Bogserbåt_2	Sverige [SE]	1967	23	19	
Bogserbåt_3		1959	14	8	
Bogserbåt_4		1929	10	11	
Fiskebåt_1	Sverige [SE]	1967	34	25	
Fiskebåt_2	Sverige [SE]	1989	22	15	
Fiskebåt_3	Sverige [SE]	1985	18	18	
Husbåt_1	Sverige [SE]	1963	22	17	
Husbåt_2		1991	100	13	
Lotsbåt_1	Sverige [SE]	1980	12	16	
Lotsbåt_2		1959	14	24	
Lotsbåt_3				34	x
Lotsbåt_4	Sverige [SE]	2009	17	3	
Passagerarfärja_1	Norge [NO]	1980	33	67	
Passagerarfärja_2	Sverige [SE]	1998	21	19	
Passagerarfärja_3	Sverige [SE]	2005	40	22	
Passagerarfärja_4	Sverige [SE]	2010	31	20	
RoRo_1	Sverige [SE]	1985	54	30	
RoRo_2	Sverige [SE]	2008	40	19	
RoRo_3	Sverige [SE]	1973	54	45	
RoRo_4	Sverige [SE]	1969	30	21	
RoRo_5	Sverige [SE]	1969	30	50	
RoRo_6	Sverige [SE]	1962	31	15	
RoRo_7	Sverige [SE]	1961	34	22	
RoRo_8	Sverige [SE]	2012	50	27	
RoRo_9	Sverige [SE]	1990	36	27	x
Tankfartyg_1	Finland [FI]	2004	170	21	
Tankfartyg_2	Nederländerna [NL]	2004	119	27	
Tankfartyg_3	Färöarna [FO]	2003	144	16	
Fritidsbåt_1	Sverige [SE]	1982	11	30	x
Fritidsbåt_2				5	
Fritidsbåt_3			12	22	
Fritidsbåt_4	Nederländerna [NL]	1996	12	16	
Fritidsbåt_5	Tyskland		12	15	
Fritidsbåt_6			8	16	x
Fritidsbåt_7			10	12	

Mätningar på skrov i torrdocka skedde i två steg, där det första steget var en screening och det andra steget var en riktad mätning. Screeningen utfördes längs 4 transekter, 2 på babord sida och 2 på styrbord sida, med mätningar varannan meter och där mätpunkterna på den övre transekten var förskjutna en meter jämfört med den undre transekten, se Figur 7. Transekterna placerades jämnt fördelade över den tillgängliga ytan mellan köl och vattenlinjen. Anpassning skedde i de fall hela

skrovet inte var tillgängligt för provmätning. I vissa fall kunde även enbart enstaka mätningar utföras då vi var tvungna att anpassa oss efter det pågående arbetet i torrdockan.



Figur 7. En schematisk bild av screeningens transekter på en båt (exempel här för styrbord).

Efter screeningen skedde en riktad mätning där målet var att utvärdera omfattningen av områden med förhöjda halter av tenn, vid misstanke om tennorganiska föreningar. Om ingen av provmätningarna under screeningen indikerade misstanke om tennorganiska föreningar gjordes den riktade mätningen i syfte att kontrollera så att misstänkta områden inte förbisågs under screeningen. Till exempel provmättes områden med bottenfärg som såg äldre ut och områden som såg ut att ha flera underliggande lager av bottenfärg.

För ett flertal fartyg mättes även den totala färgtjockleken m. h. a. filmtjockleksmätaren i samma punkter som XRF-mätningarna utfördes. Detta för att undersöka eventuellt samband mellan färgtjocklek och tennförekomst.

2.4.2. Analys av skrapprov för förekomst av tennorganiska föreningar

Då misstänkt höga tennhalter uppmättes med XRF samlades, i de fall det var möjligt, skrapprov in från fartyget. Färgen skrapades av i en zip-påse och skickades på kemisk analys hos ALS Scandinavia AB. Där analyserades färgproverna enligt analyspaket OJ-19a för 10 olika tennorganiska föreningar (**Tabell 4**). Totalt provtogs färg från 4 farkoster (**Tabell 3**): två fartyg (Lotsbåt_3 och RoRo_9) och två fritidsbåtar (Fritidsbåt_1 och Fritidsbåt_6). Färg samlades in från tre olika punkter på vardera Fritidsbåt_1 och Fritidsbåt_6, medan fyra punkter, respektive två punkter provtogs från Lotsbåt_3 och RoRo_9.

Tabell 4. Tennorganiska föreningar som analyserades i skrapprover och deras förkortningar.

Tennorganisk förening	Förkortning
Monobutyltenn	MBT
Dibutyltenn	DBT
Tributyltenn	TBT
Tetrabutyltenn	TeBT
Monooktyltenn	MOcT
Dioktyltenn	DOcT
Tricyklohexyltenn	TCHT
Monofenyltenn	MFT
Difenyltenn	DFT
Trifenyltenn	TFT

2.5. KEMISK ANALYS AV TENN I KOMMERSIELLA FÄRGER

Kommersiella färger för de olika komponenterna av färgsystem för fartyg och fritidsbåtar ("primer", "sealer" och "bottenfärg") analyserades med avseende på tenn för att undersöka vilka potentiella bakgrundskoncentrationer av tenn som kan förekomma i dagens tillåtna färger.

Bottenfärger med koppar(I)oxid som huvudsaklig biocid är den typ av bottenfärg som dominerar marknaden idag för både fritidsbåtar och fartyg. Andra typer av bottenfärger, exempelvis zinkbaserade bottenfärger samt biocidfria silikonfärger, existerar men används för närvarande inte i samma utsträckning. Samtliga bottenfärger som undersöktes kemiskt var därför kopparbaserade.

Torra färgavskrap från 21 olika produkter (**Tabell 5**) analyserades kemiskt av ALS enligt samma metod som standarderna (se sektion 2.2). Utöver tenn (Sn), analyserades även en rad andra grundämnen: koppar (Cu), zink (Zn), bly (Pb), svavel (S), kalium (K), calcium (Ca), krom (Cr), mangan (Mn), järn (Fe), nickel (Ni), barium (Ba), fosfor (P), strontium (Sr) och titanium (Ti).

Tabell 5. Lista med samtliga kommersiella färger som analyserades för tenn.

Färgtyp	Avsett bruk	Produktnamn	Tillverkare	Kulör	Artikelnummer
Primer 1	Fritidsbåt	Epoxiprimer	Biltema	Vit	30623
Primer 2	Fritidsbåt	Gelshield 200	International	Grå	YPA213
Primer 3	Fritidsbåt	Light Primer	Hempel	Grå	45551
Primer 4	Fartyg	Sigmaprime 200	PPG	Grå	211291
Primer 5	Fartyg	Jotacote Universal	Jotun	Grå	478/479
Sealer 1	Fritidsbåt	Sealer för trä och metall	Biltema	Grå	36353
Sealer 2	Fritidsbåt	Primocon	International	Aluminiumgrå	YPA984
Sealer 3	Fritidsbåt	Underwater Primer	Hempel	Aluminium	26030
Sealer 4	Fartyg	SigmaCover 555	PPG	Svart	328959/267453
Sealer 5	Fartyg	Vinyguard Silvergrey 88	Jotun	Grå	765
Bottenfärg 1	Fritidsbåt	Biltema Antifouling BS	Biltema	Röd	30634
Bottenfärg 2	Fritidsbåt	Biltema Antifouling BS	Biltema	Svart	30630
Bottenfärg 3	Fritidsbåt	Biltema Antifouling	Biltema	Röd	30605
Bottenfärg 4	Fritidsbåt	Cruiser One	International	Svart	YBC011
Bottenfärg 5	Fritidsbåt	Micron Superior	International	Off white	YBD200
Bottenfärg 6	Fritidsbåt	Mille Xtra 71100	Hempel	Röd	51170
Bottenfärg 7	Fritidsbåt	Mille Performer 7110H	Hempel	Ljusblå	31750
Bottenfärg 8	Fritidsbåt	Hard Racing Performer 7142H	Hempel	True Blue	30390
Bottenfärg 9	Fartyg	Interspeed 5617	International	Svart	BQA569
Bottenfärg 10	Fartyg	Sigmarine 290	PPG	Redbrown	371123
Bottenfärg 11	Fartyg	SeaForce 60 (Spl)	Jotun	Mörkröd	1563

Kalibreringen för XRF är framtagen för att mäta ytkoncentration av tenn i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. För att kunna jämföra med XRF-mätningar på skrov behöver de kemiska analysresultaten i mg/kg räknas om till $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Först beräknades färgernas torra densitet ρ_{torr} enligt följande formel:

$$\rho_{\text{torr}} (\text{g}/\text{cm}^3) = \frac{\rho (\text{g}/\text{cm}^3)}{1 - \text{VOC} (\text{vikt}\%)}$$

Där ρ är den våta färgens densitet (i $\text{g}/\text{cm}^3 = \text{g}/\text{mL}$) och VOC är våta färgens innehåll av flyktiga organiska ämnen i vikt%.

Volymen torr färg per cm^2 (d.v.s. $\text{mL färg}/\text{cm}^2$, vilket är samma som $\text{cm}^3 \text{ färg}/\text{cm}^2$) beräknades sedan för den rekommenderade torrfilmstjockleken (RTF) enligt:

$$Färgvolym_{\text{torr}}(\text{cm}^3/\text{cm}^2) = \frac{1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times RTF (\text{cm})}{1 \text{ cm}^2}$$

Slutligen beräknas ytkoncentrationen av tenn i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ utifrån det kemiska analysresultatet i $\mu\text{g}/\text{g}$ (= mg/kg):

$$Sn (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \rho_{\text{torr}} (\text{g}/\text{cm}^3) \times färgvolym (\text{cm}^3/\text{cm}^2) \times Sn (\mu\text{g}/\text{g})$$

Ytkoncentrationerna av tenn användes sedan för att beräkna potentiella bakgrundshalter som kan finnas på båtskrov för ett antal olika färgsystem (se sektion 3.3.2).

3. RESULTAT OCH DISKUSSION

3.1. MÄTOSÄKERHETER

3.1.1. Påverkan av tennfärgens sammansättning

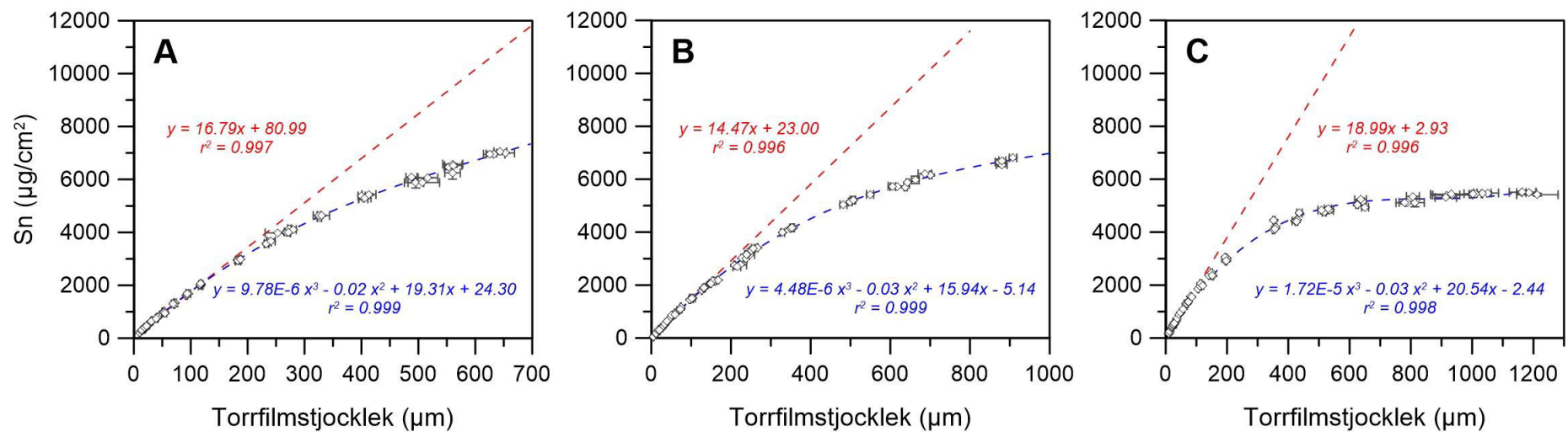
Analys med XRF av tenn i de 3 tennfärgerna A, B och C med ökande torrfilmstjocklekarna visar att XRF-signalen böjer av vid ökad tjocklek (**Figur 8**). Avböjningen ser olika ut för de 3 färgerna och beror sannolikt på skillnader i färgernas metallinnehåll (se **Tabell 1**) och därmed färgernas olika förmåga att absorbera röntgenstrålarna. För färg C, med högst metallinnehåll, blir absorbansen så pass stor att signalen planar av helt, d.v.s. signalen når ett maxvärde, vid ca 600 μm torrfilmstjocklek. Denna tjocklek motsvarar således det kritiska mättnadsdjupet d_{thick} för denna tennfärg. För de två andra färgerna, med lägre metallinnehåll, går det endast att fastslå att d_{thick} är $> 650 \mu\text{m}$ (A) samt $> 900 \mu\text{m}$ (B) då ingen utplaning av signalen uppnåddes för de tjocklekar som testades.

d_{thin} är den tjocklek efter vilken XRF-signalen inte längre kan anses vara linjär och är per definition den tjocklek vid vilken 1 % avtagning sker (Gauglitz and Vo-Dinh, 2006). Tredje gradens polynomkurvor visade sig ha väldigt god passning till samtliga datapunkter ($r^2 \geq 0,998$ för samtliga färger). Linjära regressioner anpassades även till de punkter som följde en linjär trend ($r^2 \geq 0,996$ för samtliga färger). d_{thin} kunde därmed bestämmas genom att beräkna vid vilken tjocklek de anpassade polynomkurvorna skiljer sig från de linjära regressionerna med 1 %. Följande d_{thin} beräknades för de olika färgerna enligt detta förfarande: 122 μm (A), 104 μm (B) och 55 μm (C).

Liksom för d_{thick} , speglar de beräknade tjocklekarna för d_{thin} färgmatrisens förmåga att absorbera signalen. För färg C, vars signal böjer av snabbare än för de övriga två färgerna, beräknas även det smalaste linjära området (55 μm) och beror sannolikt på det höga metallinnehållet. Även en mindre skillnad i d_{thin} kan observeras mellan färg A och B och kan förklaras av att färg B innehåller mer zink än färg A. Skulle tennet i en färg vara tillsatt till en i övrigt metallfri färgbas (såsom är fallet för standarderna) kan man således anta att d_{thin} för en sådan färg skulle vara åtminstone 122 μm .

Sammanfattningsvis visar resultaten att för tennfärger för fritidsbåtar kommer tennhalten underskattas om tennfärgens torra tjocklek överskrider beräknade d_{thin} på 100 – 120 μm . Denna tjocklek kan jämföras med den torrfilmstjocklek som rekommenderas för färgerna och som kan uppskattas från den rekommenderade färgåtgången som stod utskriven på färgburkarna. Upp till 40 μm och 70 μm torrfilmstjocklek rekommenderades för färg A och B, respektive. Dessa tjocklekar ligger inom det linjära responsområdet och därmed förväntas ingen underskattning av tennet.

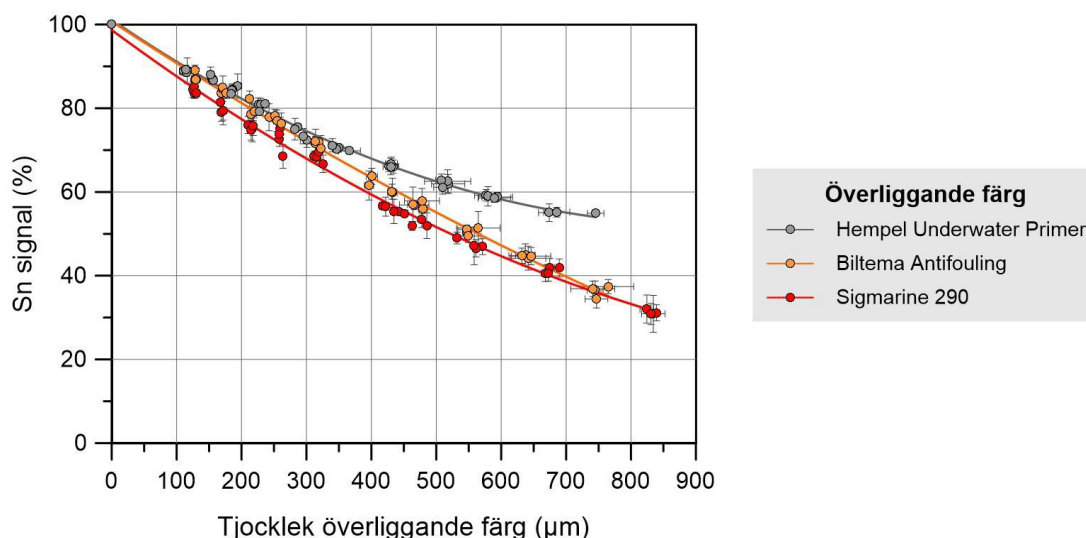
För tennfärger för fartyg som innehåller mycket koppar kommer tennhalten underskattas om tennfärgens torra tjocklek överskrider 55 μm . Då de självpolerande färgernas livslängd var proportionella mot färgens torrfilmstjocklek rekommenderades ofta tjocka lager av tennfärg. På detta sätt kunde torrdockning undvikas i intervall på ≥ 5 år. Mellan 300 och uppemot 600 μm i torrfilmstjocklek kunde således rekommenderas, beroende på produkt (Sell, 1986). Detta överstiger instrumentets linjära responsområde för denna typ av färg och kommer således leda till en underskattning av tennet i färgen. Dock kan man diskutera hur troligt det är att de övermålade lagren av tennorganisk färg faktiskt uppnår dessa tjocklekar.



Figur 8. Effekt av ökande torrilmstjocklek av tennfärg A, B och C (se **Tabell 1**) på XRF-signalen för tenn ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Den blå streckade linjen visar polynomkurvor anpassade efter samtliga datapunkter medan den röda streckade linjen visar linjära regressioner som beskriver instrumentets linjära responsområde för varje färg. Felstaplar visar standardavvikelsen för tjockleksmätningarna ($n = 5$) och XRF-mätningar ($n = 3$).

3.1.2. Påverkan av överliggande färglagers tjocklek och sammansättning

Figur 9 visar hur överliggande lager färg påverkar tennsignalen från det underliggande lagret av tennfärg B. Resultaten visar att övermålning leder till underskattning av mängden tenn i det underliggande lagret med ökande tjocklek. Påverkan är dock olika beroende på den övertäckande färgens metallinnehåll.



Figur 9. Effekt av ökande torrfilmstjocklek av olika överliggande färger på tennsignalen från ett underliggande lager (tennfärg, B 55 µm). Överliggande färger som testats är en metallfri primer (Hempel Underwater Primer), en kopparfärg för fritidsbåt (Biltema Antifouling) och en kopparfärg för fartyg (Sigmarine 290). Felstaplar visar standardavvikelsen för tjockleksmätningarna ($n = 5$) och XRF-mätningar ($n = 3$).

Övertäckning med Hempel Underwater Primer minskar signalen med ökad tjocklek överliggande färg, trots att denna färg är metallfri och därmed borde ha väldigt lite förmåga att absorbera signalen. Avtagningen i tennsignalen beror därför istället på det ökade avståndet mellan instrument och tennfärg. En absorbanseffekt p.g.a. överliggande färgens metallinnehåll är dock tydlig för de båda kopparfärgerna och leder till en än större avtagning. Detta blir framför allt tydlig vid de högre tjocklekarna. Vid 700 µm övertäckande kopparfärg på ett fartyg, kommer t ex enbart ca 40 % av det totala tennet att kunna detekteras. Av tappet på totalt 62 % beror 45 % på avståndet till tennfärgen och 17 % på absorbansen i kopparfärgen. Det är således tjockleken på överliggande färg (avstånd) samt dess metallinnehåll (absorbans) som kombinerat avgör hur mycket tenninnehållet kommer att underskattas.

Tabell 6. Påverkan på tennsignalen för olika övermålningsscenarios med bottenfärg. 45 µm är en representativ tjocklek för ett lager färg för fritidsbåtar. För många fritidsbåtsfärger rekommenderas 1 lager på östkusten (45 µm) och 2 lager på västkusten (90 µm). För fartyg ligger den rekommenderade tjockleken mellan 120 – 280 µm, beroende på produkt. Även varsitt extremfall för fritidsbåt (300 µm) respektive fartyg (600 µm) har beräknats.

Scenario		Torrtjocklek (µm)	Avtagning p.g.a. avstånd (%)	Avtagning p.g.a. absorbans (%)	Total avtagning (%)
Fritidsbåt (Biltema Antifouling)	Östkust	45	3,5	0,3	3,8
	Västkust	90	7,9	0,3	8,2
	Extremfall	300	25,4	2,4	27,9
Fartyg (Sigmarine 290)	Min	120	10,7	3,8	14,5
	Max	280	24,0	6,2	30,2
	Extremfall	600	41,8	13,6	55,3

Trots att överliggande färg kommer att leda till underskattning av tennsignalen visar ändå resultaten att tennet fortfarande kan detekteras även vid mycket tjocka lager ($> 600 \mu\text{m}$) överliggande färg. Utifrån de experimentella resultaten kan tappet i signal beräknas teoretiskt för olika tjocklekar av bottenfärg. **Tabell 6** visar exempel på hur signalen av ett underliggande lager tennfärg påverkas vid övermålning med några specifika tjocklekar som kan anses vara representativa för fritidsbåtar och fartyg.

3.2. KALIBRERING AV XRF

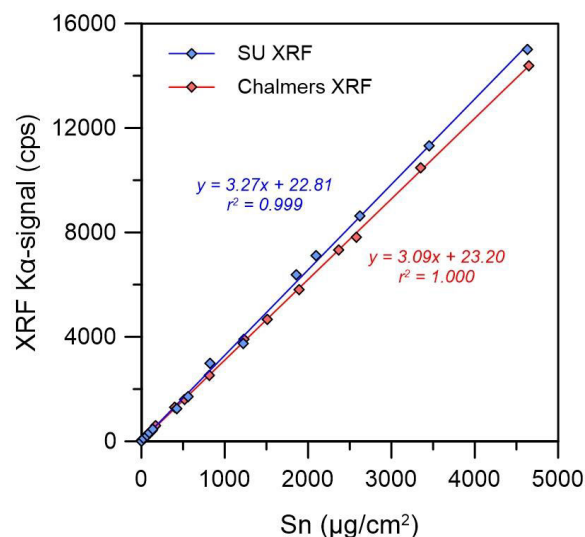
Innan kalibreringskurvorna upprättades på instrumenten utvärderades lämpligast mättid. Resultaten redovisas i **Tabell 7**. Den statistiska analysen (ANOVA) påvisade ingen signifikant skillnad mellan halterna uppmätta med olika mättid. Resultaten visar även att mätningarnas precision var mycket god för alla mättider, med relativa standardavvikelser $\leq 2\%$. Undantaget är den kortaste mättiden på 10 sek som uppvisade en förhöjd relativ standardavvikelse (5,6 %) vid mätning av färgen med den lägre tennhalten. Baserat på dessa resultat valdes en mättid på 20 sekunder för både kalibrering av instrumentet samt mätning på skrov. En kortare analystid än 20 sekunder kan dock användas om man vid avvägning anser att en något sämre precision är acceptabel för att kunna utföra snabbare mätningar. Notera även att val av lämplig mättid måste utvärderas för den specifika instrumenttypen som ska användas vid mätning då prestanda kan variera mellan olika fabrikat och modeller.

Tabell 7. Resultat från test av olika mättider där medel, minimum och maximum, standardavvikelse (SD) och precision/relativ standardavvikelse (RSD) redovisas för färg med låg och hög tennhalt.

Tid (sek)	Låg tennhalt (n = 8)			Hög tennhalt (n = 8)		
	Medel [min – max] ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	SD ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)	Medel [min – max] ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	SD ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	RSD (%)
10	55,3 [50,7 – 60,1]	3,1	5,6	774 [751 – 799]	15,1	1,9
20	55,7 [54,0 – 57,3]	1,1	2,1	775 [756 – 776]	11,6	1,5
30	57,0 [54,6 – 58,7]	1,2	2,2	770 [762 – 776]	5,5	0,7
45	56,0 [54,7 – 57,7]	1,2	2,1	772 [759 – 784]	8,7	1,1
60	55,0 [53,3 – 56,9]	1,2	2,2	771 [760 – 785]	8,9	1,2
90	55,7 [54,6 – 56,7]	0,7	1,3	772 [760 – 779]	5,5	0,7

Figur 10 visar kalibreringskurvorna som upprättades för stålskrov på de två instrumenten. Chalmers instrument kalibrerades med den ena uppsättningen av standarder och SU:s instrument med den andra. Båda kalibreringskurvorna uppvisade utmärkt linjäritet ($r^2 \geq 0,999$ för båda). Då röntgenrören i enskilda XRF-instrument är individuella kommer lutningen på kalibreringskurvorna aldrig bli exakt likadana på två olika instrument. Att båda instrumenten ändå hade liknande lutningar på kurvorna visar dock att de har liknande känslighet. Detektionsgränsen, beräknad som 3 gånger standardavvikelsen av mätningen av blankstandard, uppskattades till $3,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ för båda instrument.

Instrumentens prestanda jämfördes genom att mäta samtliga standarder (både Chalmers och SU:s serier, totalt 32 standarder) på båda instrument. Chalmers och SU:s instrument uppvisade utmärkta utbyten jämfört med standardernas beräknade koncentrationer, med medelvärden (± 1 standardavvikelse) på $100 \pm 8\%$ (Chalmers) och $96 \pm 8\%$ (SU). Skillnaden mellan SU:s och Chalmers uppmätta halter var dessutom mycket liten med en snittskillnad på endast $3 \pm 5\%$ när mätresultaten jämfördes. Mätningar från de båda instrumenten kan således betraktas som likvärdiga.

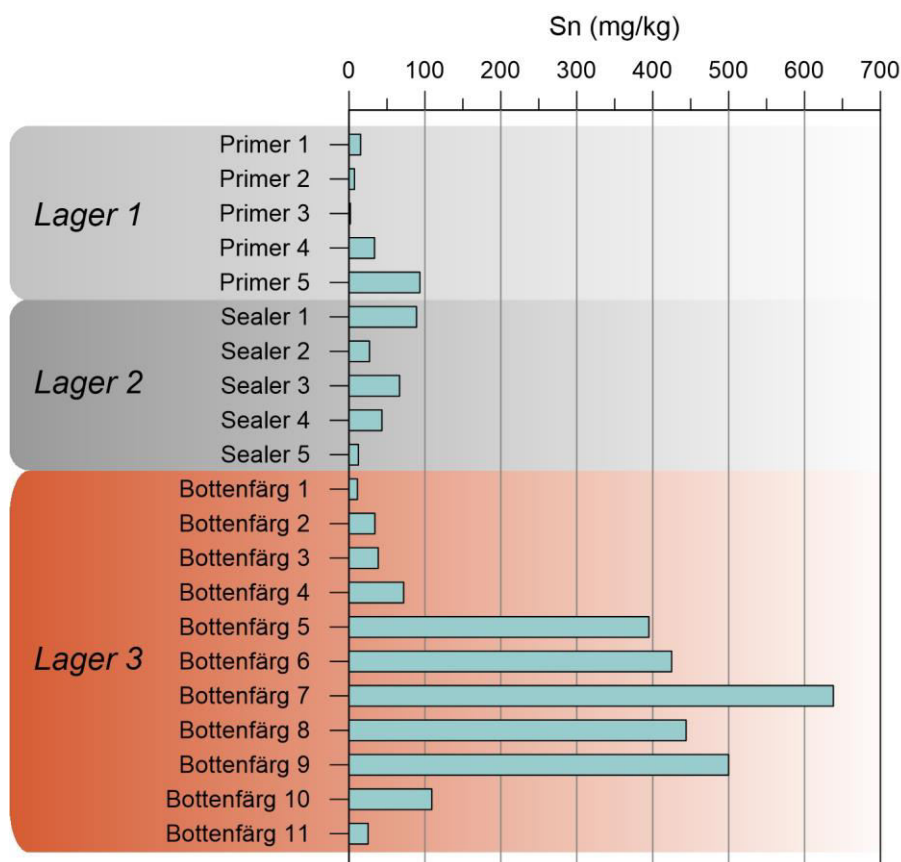


Figur 10. Kalibreringskurvor för tenn på fartygsskrov för de två instrumenten.

3.3. BAKGRUNDSHALTER

3.3.1. Förekomst av tenn i dagens färger

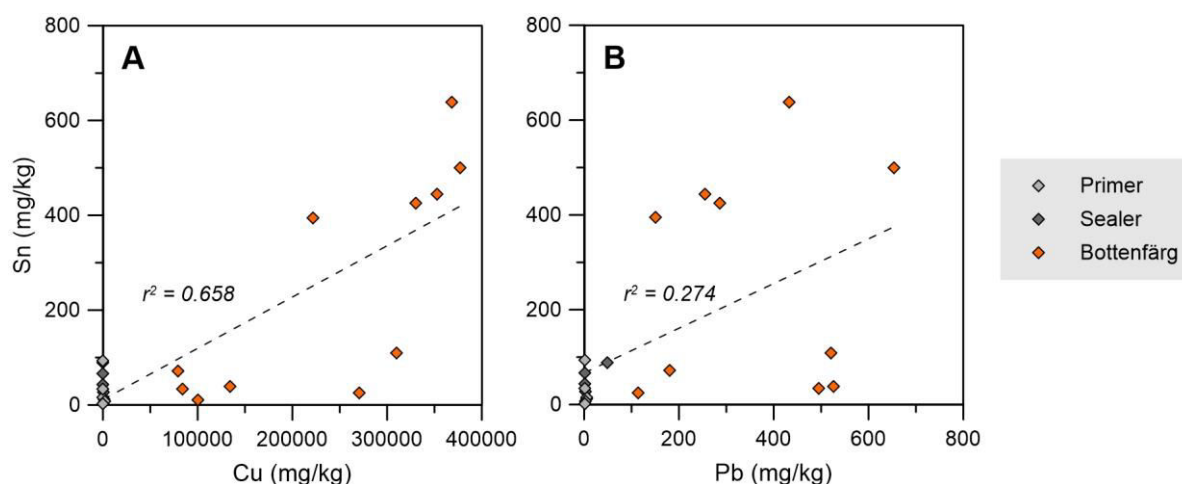
21 olika färger som idag finns tillgängliga på den svenska marknaden, och med avsett bruk på fritidsbåtar och fartyg, analyserades kemiskt för att undersöka eventuella bakgrundshalter av tenn i nutida färger (Tabell 5). Resultaten visar ett variabelt tenninnehåll på 1,7 – 638 mg/kg, beroende på färg (Figur 11).



Figur 11. Tennhalter (mg/kg torrsvikt) i olika kommersiella färger. Se Tabell 5 för färgernas specifikationer.

Ingen skillnad i tenninnehåll med avseende på färgernas avsedda bruk (fritidsbåt eller fartyg) kunde observeras. Färgtyp verkar dock spela roll då de högsta tenninnehållen återfanns i kategorin ”bottenfärger”.

Då det inte finns några uppgifter att någon form av tenn tillsätts aktivt i moderna färger, antas det tenn som uppmätts i färgerna att förekomma som oavsiktlig orenhet. Att högst tennhalter hittades i just bottenfärgerna kan ha sin förklaring i att kopparpulver från återvunnen koppar använts i vissa av färgerna. En utredning från 2012 visade exempelvis att kadmium kan förekomma som förorening i bottenfärger då kopparpulvret produceras från återvunnet kopparskrot (European Chemicals Agency, 2012). I rapporten nämns även att två andra metaller är särskilt vanliga som föroreningar: bly p.g.a. dess förekomst i lödningar och tenn p.g.a. dess användning i beläggningar på kopparledningar. Statistisk multivariatanalys utfördes för att utreda om tennhalterna kunde korreleras med något av övriga analyserade grundämnen (Cu, Zn, Pb, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Ba, P, Sr och Ti). Signifikanta korrelationer konstaterades just för koppar ($p < 0,0001$) och bly ($p = 0,0176$) (**Figur 12**).



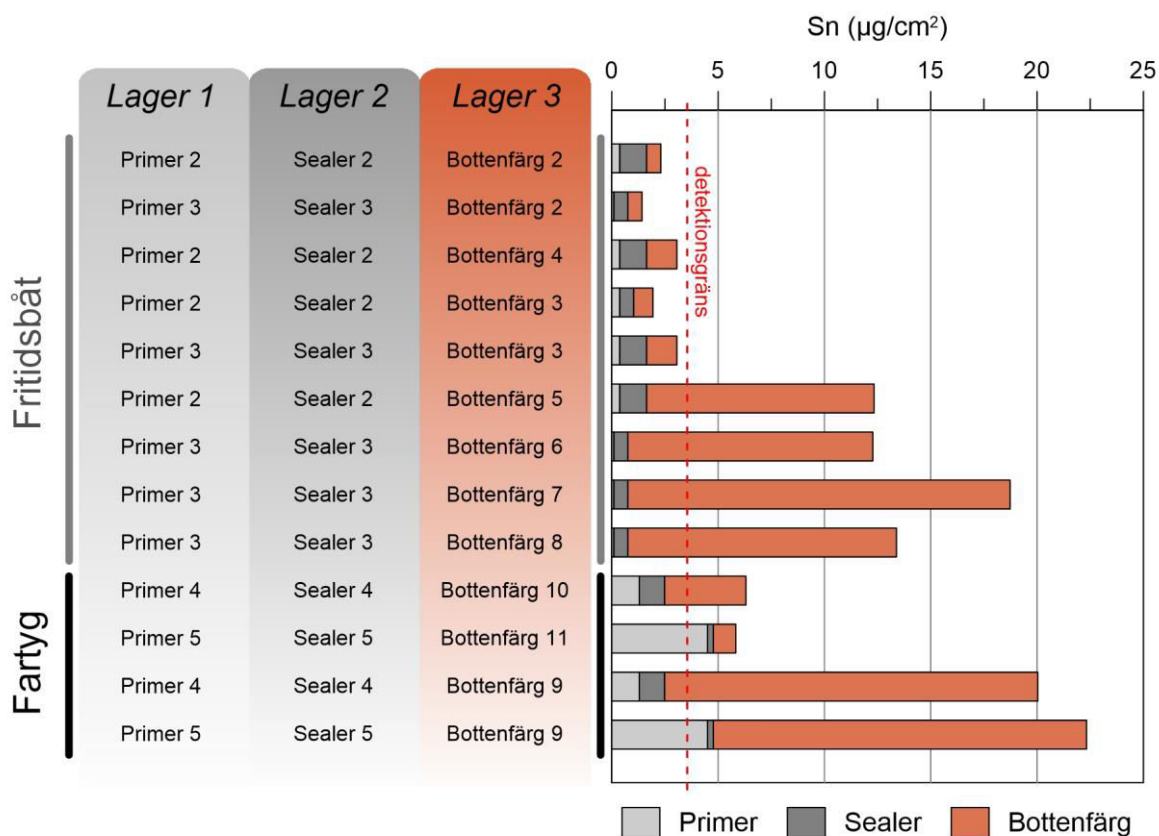
Figur 12. Signifikanta linjära korrelationer mellan tenn (mg/kg torrsvikt) och koppar (A) samt tenn och bly (B).

De bottenfärger som trots ett högt innehåll av koppar uppvisar låga bakgrundshalter av tenn, exempelvis bottenfärg 11 (37 vikt% Cu_2O men endast 25 mg Sn/kg), innehåller sannolikt inget återvunnet koppar. Orenheter kan dock fortfarande ha sitt ursprung i kopparpulvret som tillsätts då dess renhet aldrig är 100 % (vanligtvis runt 95 %). Även andra tillsatser till färgen kan innehålla orenheter och därmed bidra till den totala bakgrundshalten. Dessa tillsatser kan t ex vara färgpigment (exempelvis järnoxid) och fyllmedel (exempelvis bariumsulfat). Detta påvisas t ex av att även enskilda färger av typen ”primer” och ”sealer”, till vilka inget kopparpulver tillsatts, uppvisade tennhalter på uppemot 100 mg/kg.

3.3.2. Teoretiska bakgrundshalter av tenn på fritidsbåtar och fartyg

En uppskattning av mängden tenn i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ som kan förväntas förekomma som bakgrundshalt på båtskrov beräknades för ett antal olika färgsystem (d.v.s. kombinationen av de 3 olika typerna av färglager) för fritidsbåtar och fartyg. För beräkningen antogs att färgtillverkarens högsta rekommendationer angående antal färgskikt och skiktjocklek applicerats. I största möjliga mån utgjordes kombinationen av färger från samma tillverkare. Resultatet visar att, beroende på

produktval för de olika komponenterna i färgsystemet, kan halter från 2,3 till 22,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ förväntas (**Figur 13**). Då detektionsgränsen för metoden för stålskrov är 3,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ kan således bakgrundshalten av tenn för flera av de beräknade färgsystemen inte detekteras.



Figur 13. Beräknad bakgrundshalt av tenn i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ för några olika färgsystem för fritidsbåt och fartyg. Detektionsgränsen för XRF-mätning på stålskrov illustreras av den röda streckade linjen. Se **Tabell 5** för färgernas specifikationer.

3.4. XRF-MÄTNINGAR PÅ BÅTSKROV

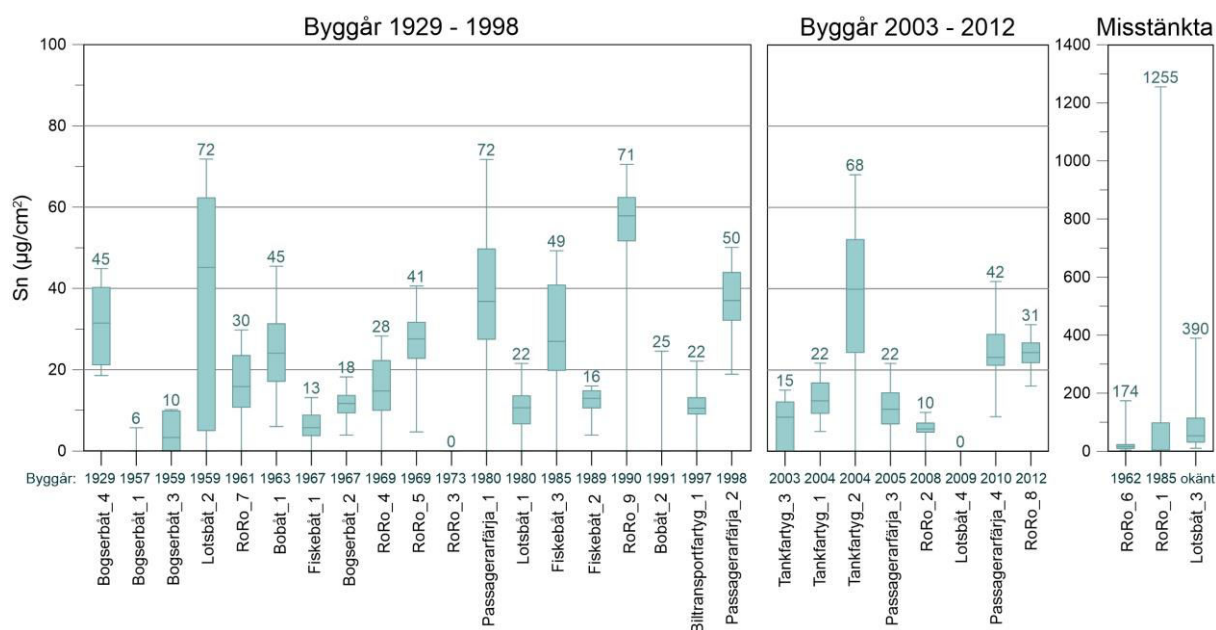
3.4.1. Mätningar på fartyg

Tennhalter

Mätningarna av fältkontrollerna visar att båda instrumenten som använts i denna studie ger stabila mätdata över tid. För Chalmers instrument låg variationen i mätningarna (beräknad som den relativa standardavvikelsen) både under ett och samma mättillfälle samt mellan olika mättillfällen på $\leq 1\%$ för både den låga och höga fältkontrollen. Likaså låg samtliga variationer För SU:s instrument $\leq 3\%$.

Totalt undersöktes förekomsten av tenn på 30 fartyg (**Tabell 3**). Resultaten för de undersökta fartygen delades upp i 3 kategorier: fartyg byggda före 2003, fartyg byggda efter 2003 samt fartyg med misstänkt förhöjda tennhalter (**Figur 14**). För fartyg byggda efter 2003, och därmed efter EU-förbudet, antas sannolikheten för förekomst av tennorganiska föreningar vara låg. Denna grupp farkoster (8 stycken) kan därmed anses vara representativa för att uppskatta vilka bakgrundshalter av tenn som kan förekomma på fartyg. Resultaten visar att tennhalterna på dessa fartyg låg mellan 0 (d.v.s. < detektionsgränsen) och 68 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Detta är i samma storleksordning som de beräknade

teoretiska bakgrundshalterna i sektion 3.3.2. Variationen mellan fartyg beror sannolikt på skillnader i färgval och därmed mängden tenn som finns på skrovet som orenhet i färgerna.



Figur 14. Låddiagram av samtliga mätningar på fartygsskrov i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ordnade efter byggår. Lådan visar koncentrationsspännet inom vilket 50 % av mätningarna för varje fartyg uppmättes. Strecket i lådan indikerar medianvärdet. Felstaplarna visar minsta och högsta uppmätta koncentration för varje båt, med det högsta mätvärdet utskrivet. Tre fartyg hade mätpunkter med särskilt höga tennhalter och visas därför i ett separat diagram till höger (notera skalan på y-axeln).

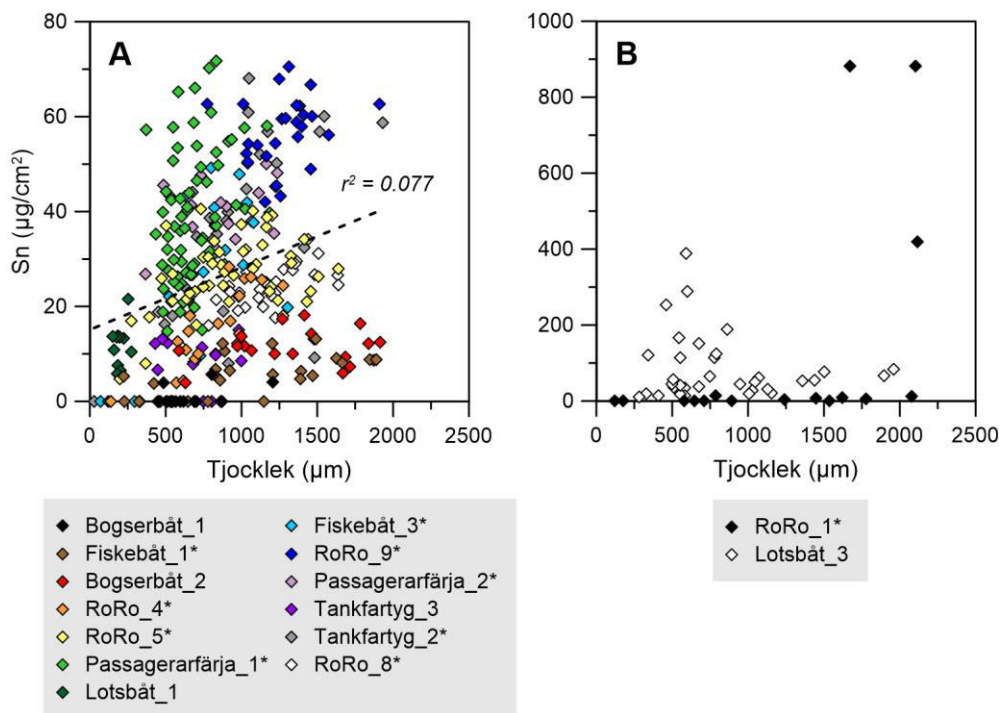
De övriga 22 undersökta fartygen utgörs av båtar med byggår äldre än 2003. För ett av dessa fartyg (Lotsbåt_3) är det exakta byggåret okänt men antas vara före 2003, baserat på båtens skick. Med halter upp till $72 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, uppvisade 19 av fartygen byggda före 2003 liknande koncentrationer som fartygen byggda efter 2003. De återstående 3 fartygen (Roro_1, Roro_6 och Lotsbåt_3) markerades som "misstänkta" då deras tennhalter översteg bakgrundsspännet. För dessa fartyg är halterna förhöjda eller kraftigt förhöjda med maximala mätvärden mellan 174 och $1255 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tjockleksmätningar

På hälften av fartygen mättes även den totala färgtjockleken på skroven i samband med varje XRF-mätning. De uppmätta tjocklekarna motsvarar tjockleken färg på skrovet (notera att detta är den totala färgtjockleken ovanpå stålet och inte tjockleken överliggande färg på eventuellt underliggande tennfärg). Tjockleksmätningar utfördes för att se hur färgtjocklek skiljer sig mellan fartyg samt för att undersöka eventuell koppling mellan tennhalt och färgens tjocklek. Två hypoteser, beroende på fartyg, utvärderades:

1. För fartyg utan tennorganiska föreningar (kategori 1) borde halten av bakgrundstenn öka med ökad tjocklek (åtminstone upp till dess att d_{thick} nås). Detta eftersom mängden färg och därmed mängden tenn som orenhet ökar vid ökad tjocklek.
2. För fartyg med kvarvarande lager av tennorganisk färg (kategori 2) är hypotesen att dessa nog inte genomgått någon omfattande blästring vid underhåll sedan förbudet. De borde därför ha tjockare lager färg på sina skrov. Skulle denna teori stämma skulle man vid inspektion kunna fokusera särskilt på områden med tjockare lager färg.

Fartygen delades upp utefter de två kategorierna. Resultaten visar att tjockleken varierar mellan ca 20 och 2200 μm för de olika fartygen (**Figur 15**). Variationen är stor både mellan och inom fartyg. Spridningen speglar sannolikt skillnader i antal färglager samt att lagren varierar i tjocklek på olika delar av skroven.



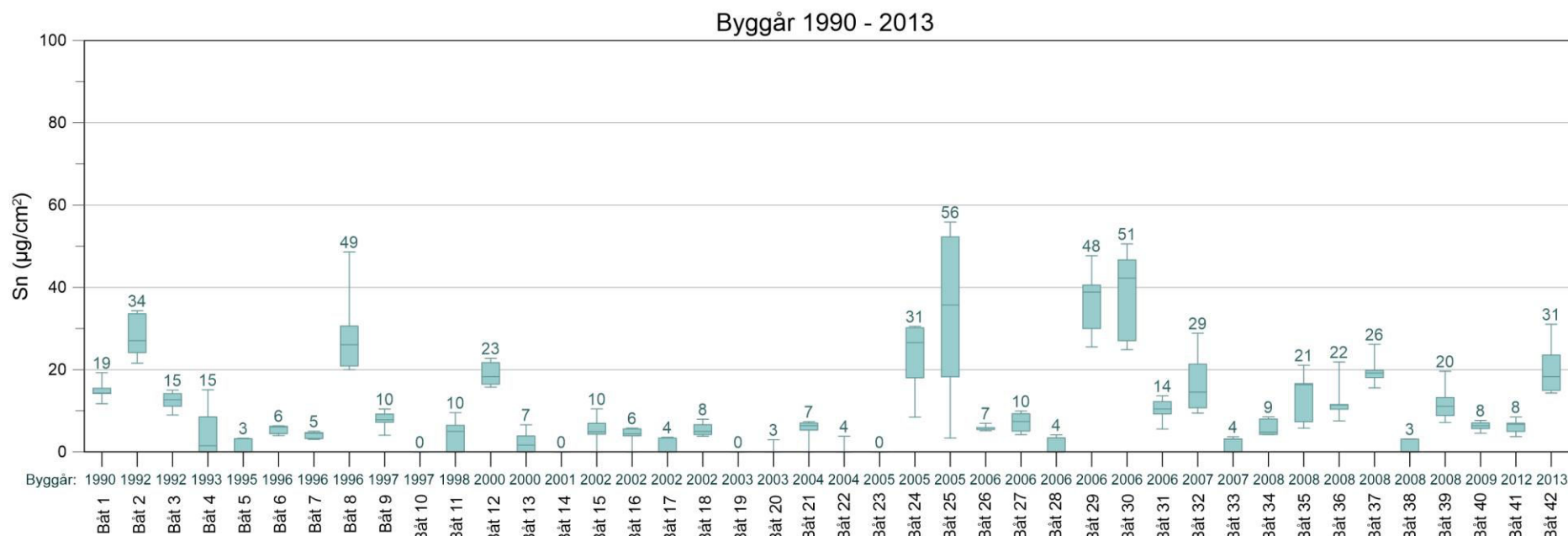
Figur 15. Samband mellan tenn ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) och total färgtjocklek (μm) för fartyg med låga tennhalter (A, kategori 1) samt fartyg där förekomst av tennorganiska föreningar misstänks (B, kategori 2). För A: signifikant linjär regression konstaterades för samtliga mätpunkter på fartyg med låga tennhalter (streckad linje). De fartyg som individuellt uppvisade signifikanta regressionssamband är markerade med asterisk (*) i legenden.

För fartygen i kategori 1 konstaterades signifikant linjära samband mellan total färgtjocklek och tennhalt både individuellt för 9 av 13 fartyg, samt för alla mätningar som helhet ($p < 0,0001$). Detta resultat skulle kunna bekräfta hypotesen för kategori 1, dock är r^2 -värdet väldigt lågt (0,077). För fartygen i kategori 2 ser sambandet mellan tennhalt och färgtjocklek olika ut för de två fartygen. För RoRo_1 var sambandet mellan de två parametrarna signifikant och de högsta tennhalterna mättes i punkter där färglagren var som tjockast ($> 1500 \mu\text{m}$). För Lotsbåt_3 fanns däremot inget sådant signifikant samband och de högsta tennhalterna uppmättes inte vid de tjockaste lagren utan istället vid ett lägre tjockleksintervall (300 - 900 μm).

Sammanfattningsvis visar resultaten att det är viktigt att göra en övergripande screening då det inte nödvändigtvis är vid de tjockare färgpartierna som förhöjda tennhalter kan återfinnas. För vissa fartyg kan det dock vara av värde att göra riktade mätningar på just områden som ser tjockare ut.

3.4.2. Mätningar på fritidsbåtar

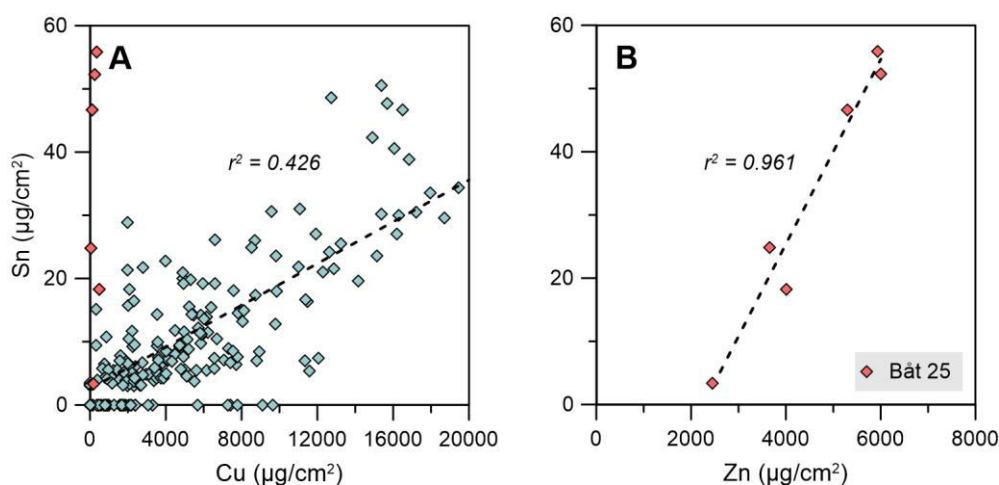
Utöver de 30 fartygen undersöktes också 7 fritidsbåtar med stålskrov i denna studie. Byggåret var okänt för de flesta av dessa och endast en av båtarna har ett säkerställt byggår som var senare än



Figur 16. Mätdata från fritidsbåtar med plastskrov (byggår efter 1989) ordnade efter byggår. Lådan visar koncentrationsspannet inom vilket 50 % av mätningarna för varje båt uppmättes. Strecket i lådan indikerar medianvärdet. Felstaplarna visar minsta och högsta uppmätta koncentration för varje båt, med det högsta mätvärdet utskrivet. Dessa data är från en tidigare studie. Båtarna är från 3 olika båtklubbar på Lidingö, Stockholm.

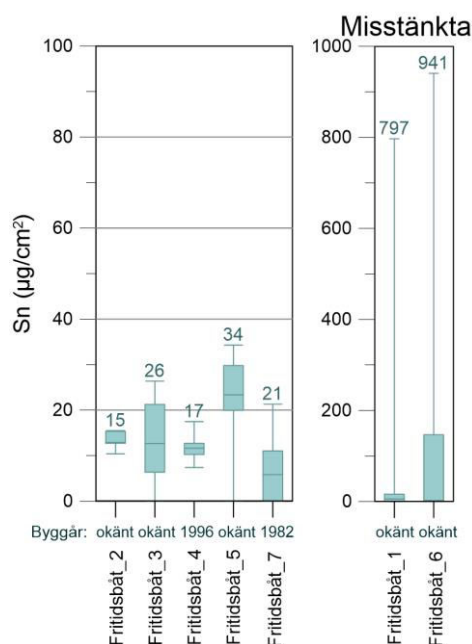
förbudet 1989 (**Tabell 3**). Detta underlag är för tunt för att kunna uppskatta typiska bakgrundshalter på fritidsbåtar. Mätdata från en tidigare undersökning av fritidsbåtar med plastskrov visas därför här. Mätningarna utfördes på 3 båtklubbar på Lidingö i Stockholm där en stor andel av båtarnas byggår kunnat dokumenteras. För mätningarna användes en annan XRF-kalibrering speciellt utformad för mätning på plastskrov (Ytreberg et al., 2015) och 4 till 10 punkter mättes per fritidsbåt. Totalt fanns mätningar från 42 båtar tillverkade efter förbudet 1989. Resultatet visar att majoriteten av fritidsbåtarna hade tennhalter $< 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (**Figur 16**). Halter på uppemot $56 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ förekom dock och kan användas som ett maximalt bakgrundsvärde att jämföra resultaten för de 7 fritidsbåtar med stålskrov mot.

Då det även fanns screeningmätningar av koppar (och zink) för de 42 fritidsbåtarna, kunde eventuell koppling mellan tenn- och kopparhalter undersökas (**Figur 17A**). Analys av halterna visar på statistisk signifikant samband mellan tenn och koppar ($r^2 = 0,456$, $p < 0,0001$). Detta stödjer slutsatsen från de kemiska analyserna av olika bottenfärger, d.v.s. att ökad halt koppar i färgen kan resultera i högre bakgrundshalter av tenn p.g.a. dess förekomst som orenhet i kopparpulvret (se sektion 3.3.1). I figuren syns dock några punkter från en och samma fritidsbåt (röda symboler, Båt 25 i **Figur 17**) som inte följer den generella trenden. Båten uppvisar tennhalter uppemot $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ trots mycket låga halter koppar. Mätningarna på denna båt visar dock på höga halter zink på skrovet, vilket tyder på att den skulle kunna vara målad med en zinkbaserad färg som marknadsförs för båtar med hemmahamn i insjöar där biocidfärger, och därmed kopparfärger, inte är tillåtna. Sambandet mellan tenn och zink på båten (**Figur 17B**) visar sig vara signifikant ($r^2 = 0,961$, $p < 0,0001$). Detta resultat tyder på att tennet kan ha sitt ursprung i zinkfärgen där den sannolikt förekommer som orenhet.



Figur 17. Korrelation mellan uppmätta halter av tenn och koppar för de 42 fritidsbåtar där endast bakgrundshalter av tenn antas förekomma (A). För Båt 25 (röda symboler), som avvek från den observerade trenden med koppar, syns här även sambandet mellan tenn och zink på skrovet (B).

Av de 7 undersökta fritidsbåtarna med stålskrov var det 2 stycken som uppvisade mätpunkter med halter som kraftigt översteg bakgrundshalter (**Figur 18**). På dessa uppmättes maximala halter på 797 och $951 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.



Figur 18. Låddiagram av samtliga mätningar på fritidsbåtar med stålskrov i $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Lådan visar koncentrationsspannet inom vilket 50 % av mätningarna för varje fritidsbåt uppmättes. Strecket i mitten av lådan indikerar medianvärdet. Felstaplarna visar minsta och högsta uppmätta koncentration för varje båt, med det högsta mätvärdet utskrivet. Tre fritidsbåtar hade mätpunkter med särskilt höga tennhalter och visas därför i ett eget diagram till höger (notera skalan på y-axeln).

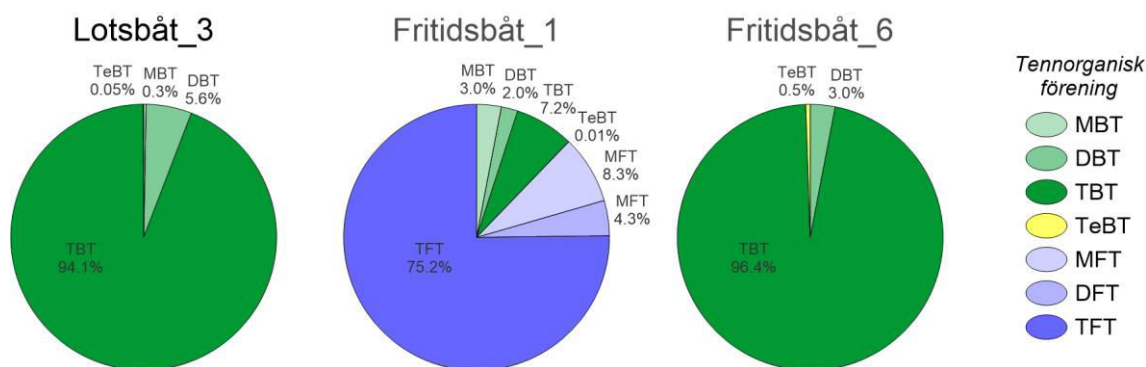
3.4.3. Förekomst av tennorganiska föreningar

Skrapprov från två fartyg (Lotsbåt_3 och RoRo_9) samt två fritidsbåtar (Fritidsbåt_1 och Fritidsbåt_6) samlades in och analyserades för tennorganiska föreningar. Samtliga var misstänkta för förekomst av tennorganiska föreningar, förutom RoRo_9. Resultaten från de kemiska analyserna bekräftar förekomst på alla båtar utom RoRo_9 (**Tabell 8**).

Tabell 8. Halter av tennorganiska föreningar (i mg/kg torrsvikt) i skrapprov från två fartyg och två fritidsbåtar. "-" indikerar att halterna var under detektionsgränsen. MOct, DOct och TCHT detekterades inte i något av proverna och visas därför inte i tabellen. Innan skrapning utfördes i de flesta fall XRF-mätningar av tenn ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) i samma punkt. Notera dock att skrapytan vid provtagning är mycket större än punkten ($\varnothing 8 \text{ mm}$) som mäts med XRF.

Båt	Punkt	MBT (mg/kg)	DBT (mg/kg)	TBT (mg/kg)	TeBT (mg/kg)	MFT (mg/kg)	DFT (mg/kg)	TFT (mg/kg)	Sn - XRF ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Lotsbåt_3	A	10	200	3000	10	-	-	-	384
	B	-	145	4470	-	-	-	-	463
	C	-	147	3615	-	-	-	-	353
	D	-	209	3685	-	-	-	-	298
RoRo_9	A	-	-	-	-	-	-	-	68
	B	-	-	-	-	-	-	-	ej mätt
Fritidsbåt_1	A	300	180	450	-	620	330	6200	629
	B	32	85	770	-	330	350	9400	561
	C	7	36	120	2	95	70	1300	54
Fritidsbåt_6	A	-	420	12000	-	-	-	-	218
	B	-	230	9900	120	-	-	-	147
	C	-	100	7900	79	-	-	-	104

För de båtar på vilka förekomst av tennorganiska föreningar bekräftades visar resultaten även att det mesta (> 75 %) av det totala tennet i organisk form förekom som TBT och TFT (Figur 19). Även s.k. nedbrytningsprodukter såsom DBT, MBT samt DFT och MFT detekterades i proverna. Dessa resultat är i linje med Lagerström et al. (2017) där skrapprover från 23 fritidsbåtar analyserades och visade att TBT och TFT var bland de vanligast förekommande tennorganiska föreningarna på skroven. I den studien förekom även nedbrytningsprodukter i samtliga prov.



Figur 19. Snittsammansättning av tennorganiska föreningar i skrapprov från 3 båtar. Resultaten är viktade till föreningarnas respektive tenninnehåll och andelen tolkas därför som procent (%) av totalt tenn i organisk form.

3.5. FÖRSLAG PÅ RIKTVÄRDE FÖR FARTYG OCH FRITIDSBÅTAR

För att kunna sätta ett riktvärde över vilket man med stor säkerhet kan misstänka förekomst av tennorganiska föreningar på båtskrov, har bakgrundshalter av tenn på både fritidsbåtar och fartyg undersökts i denna studie. Detta har genomförts både genom kemisk analys av enskilda produkter som ingår i dagens färgsystem och finns tillgängliga på den svenska marknaden (se sektion 3.3) samt genom mätningar på farkoster tillverkade efter de införda förbuden (se sektion 3.4). De beräkningar som gjorts baserat på de kemiska analyserna visar att bakgrundshalterna kan skilja mycket mellan olika typer av färg och, framför allt, mellan olika bottenfärger. Enligt beräkning kan orenheter av tenn i de olika färgtyperna ge upphov till tennhalter på uppemot 25 µg/cm² på fartyg och fritidsbåtar. Ingen skillnad i tennhalt med avseende på tilltänkt användning (fartyg eller fritidsbåt) kunde konstateras och detta bekräftas även av mätdata på faktiska båtskrov där ingen större skillnad i maximal bakgrundshalt påvisades mellan fartyg och fritidsbåtar. Högsta bakgrundshalt uppmätt på de undersökta fartygen (yngre än 2003) var 68 µg/cm², medan motsvarande siffra för fritidsbåtar (yngre än 1989) var 56 µg/cm². De uppmätta bakgrundshalterna på fritidsbåtar byggda efter förbudet 1989 var dock från båtar med hemmahamn på östkusten där bottenfärger med hög kopparhalt inte är tillåtna. Bakgrundshalter av tenn på fritidsbåtar med hemmahamn på västkusten skulle således kunna vara något högre och mer lika de som uppmätts på fartyg.

De uppmätta halterna av tenn är något högre än de teoretiskt beräknade vilket kan ha flera förklaringar. Trots att ett stort antal färger (5 primers, 5 sealers och 11 bottenfärger) undersökts är det möjligt att det kan förekomma produkter med högre bakgrundshalter än de som analyserades i denna studie. För beräkningarna antogs dessutom att skrovet endast målats med ett lager sealer och ett lager bottenfärg ovanpå primern. I verkligheten är det mycket vanligt, både på fartyg och fritidsbåtar, med bättringsmålning varvid nya lager av primer och/eller sealer, samt bottenfärg målas

direkt ovanpå befintliga lager. Detta bekräftas av att tjocklekar upp till 2200 µm kunde uppmätas på många av de undersökta fartygen (se 3.4.1). För de teoretiskt beräknade bakgrundshalterna låg de totala tjocklekarna mellan 440 och 575 µm, beroende på färgkombination.

Även om de teoretiskt beräknade halterna är något lägre än de uppmätta, är de trots allt i samma storleksordning och de samstämmiga resultaten från fritidsbåtar och fartyg gällande bakgrundshalter ger goda förutsättningar för att föreslå ett gemensamt riktvärde. Resultaten visar att tennhalter uppemot 70 µg/cm² kan förklaras av förekomsten av tenn som orenhet i dagens tillåtna färger. Extra höjd bör dock tas då det inte kan uteslutas att det kan finnas färger på skroven med högre bakgrundshalter av tenn än vad som påträffats i denna studie. Ett riktvärde för fartyg och fritidsbåtar på **100 µg Sn/cm²** föreslås därför. Över detta riktvärde anses sannolikheten vara hög att tennorganiska föreningar förekommer i färgskikten. Med ett större underlag av bakgrundshalter, d.v.s. fler mätningar på fartyg och fritidsbåtar byggda efter införandet av förbud, skulle riktvärdet eventuellt kunna förfinas mer.

Över det föreslagna riktvärdet på **100 µg Sn/cm²** kan förekomst av tennorganiska föreningar anses vara sannolik. Detta bekräftas av analysen av tennorganiska föreningar som visar att tennorganiska föreningar förekom i samtliga provtagna punkter med tennhalter > 100 µg/cm², men inte nödvändigtvis i punkter < 100 µg/cm². Såsom redovisas i **Tabell 8**, förekom exempelvis tennorganiska föreningar vid 54 µg/cm² (Fritidsbåt_1, punkt C) men inte vid 68 µg/cm² (RoRo_9, punkt A). Under 100 µg/cm² är det därmed svårt att urskilja förekomst av förbjuden tennfärg från eventuella bakgrundshalter med XRF-metoden. Såsom redovisats tidigare i denna rapport beror detta på att förekomst av överliggande lager med bottenfärg leder till underskattning av tennhalten. Med det föreslagna riktvärdet är således risken för typ I fel (falsk positiv) låg, men risk för typ II fel (falsk negativ) kan förekomma, d.v.s. att båtar med förbjuden färg inte identifieras. Ett sätt att minska risken för denna typ av fel är att utföra flera mätningar på skroven. Trots att mätningen på 54 µg/cm² på Fritidsbåt_1 var under riktvärdet, uppvisade t ex flera andra mätpunkter på båten tennhalter över riktvärdet.

I denna studie har enbart bottenfärger med kopparoxid tillsatt som biocid studerats då det är den typ av bottenfärg som används i störst utsträckning på fritidsbåtar (Transportstyrelsen, 2015) och fartyg (Almeida et al., 2007). Silikonfärger, som marknadsförs som ett biocidfritt alternativ till dessa, finns också på marknaden och kan förekomma på skrov. För vissa silikonfärger används tennorganiska föreningar som katalysatorer vid framställningen av silikonföreningarna. Watermann et al. (2005) konstaterar att spårhalter av DBT (upp till 6,28 mg/kg) kan återfinnas i färgerna till följd av detta. Sedan den studiens publicering har det dock rapporterats att betydligt högre tennhalter kan förekomma i just silikonfärger. Akzo Nobel, ägare av International Paints som tillverkar en silikonfärg vid namn Intersleek 1100SR, rapporterar att denna färg kan innehålla så mycket som 0.1 vikt% tenn (ECO Magazine, 2016). Detta motsvarar 1000 mg/kg i den våta färgen. Med tanke på denna rapportering och det faktum att förekomst av tenn i silikonfärger inte undersökts i denna studie bör det föreslagna riktvärdet inte tillämpas på båtar målade med denna typ av färg.

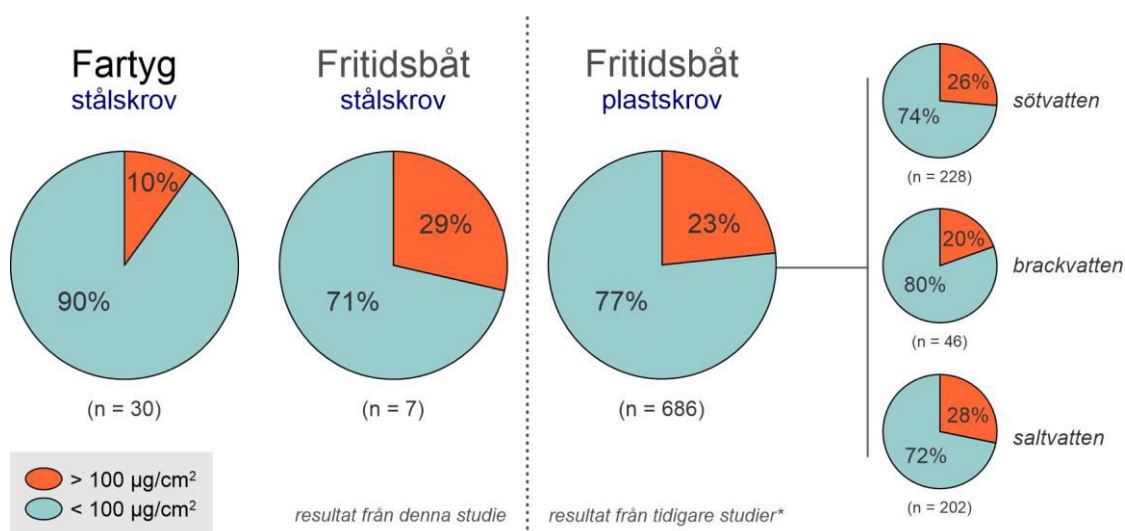
3.6. JÄMFÖRELSE AV TENNFÖREKOMST MELLAN FARTYG OCH FRITIDSBÅTAR

Av de 30 fartyg som undersöktes i den aktuella studien hade 10 % (3 st.) minst en mätpunkt med halter över det föreslagna riktvärdet på 100 µg/cm² (**Figur 20**). Motsvarande andel för fritidsbåtar med stålskrov och plastskrov var 29 % respektive 23 %. Dock är det statistiska underlaget mycket

större för kategorin "fritidsbåtar med plastskrov" (686 st.) än "fritidsbåtar med stålskrov" (7 st.) och "fartyg" (30 st) vilket gör osäkerheten i jämförelsen stor.

I AFS-konventionen som reglerar användande av tennorganisk färg på fartyg framgår att inga fartyg från 2008 får ha tennorganisk färg på skrovet såvida man inte täckte färgen med en spärrfärg som motverkade läckage av TBT från färg till vatten. Något sådant tillägg fanns inte i den EU lagstiftning som 1989 förbjöd användandet av tennorganisk färg på fritidsbåtar. Anledningen till att en större andel fritidsbåtar har halter $> 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ än fartyg kan även bero på att fartyg med större regelbundenhet blåstrar bort färg vid torrdockning än fritidsbåtar.

Resultaten visar även att inga av de fritidsbåtar ($n = 42$) som var byggda under perioden 1990-2013 hade halter $> 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. För fartyg med byggår efter 2003 återfanns inte heller några med halter $> 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Resultaten tyder på att lagstiftningen har följts. Dock krävs ett större underlag för att med större säkerhet kunna dra slutsatser att byggår innebär uteslutande risk för förekomst av tennorganiska föreningar för både fartyg och fritidsbåtar.



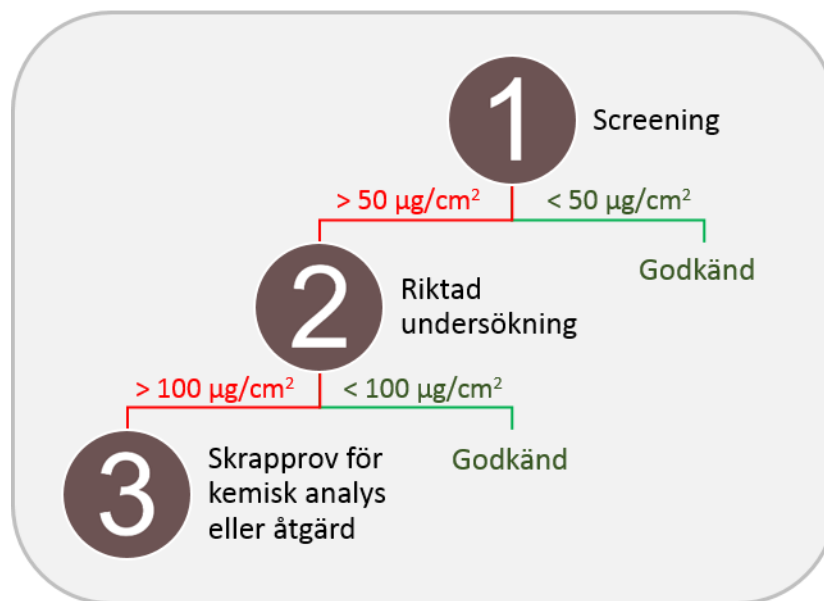
Figur 20. Andel båtar med minst 1 mät punkt över det föreslagna riktvärdet på $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Både resultat från denna studie (mätningar på stålskrov) samt från en tidigare studie (*Ytreberg et al., 2016) presenteras här. Antal båtar (n) som resultatet baserar sig på är utskrivet inom parentes under respektive diagram.

3.7. STRATEGI VID INSPEKTION

Det är viktigt att minimera risken både för typ I (falsk positiv) och typ II (falsk negativ) fel när det kommer till att identifiera skrov med tennorganiska föreningar. En strategi för både fartyg och fritidsbåtar i 3 steg (Figur 21) föreslås därför:

1. I första hand skall en övergripande screening utföras. Detta kan exempelvis genomföras på liknande sätt som i denna studie efter transekt som syftar till att täcka in så stort område av skrovet som möjligt. Antalet mätpunkter måste avvägas mot tidsåtgång och åtkomst på skrovet och får behöva avgöras från fall till fall.

2. Då majoriteten av undersökta fartyg och fritidsbåtar med byggår efter de införda förbuden hade halter $< 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ föreslås att man i ett andra led går vidare med en riktad undersökning om någon punkt överstiger denna halt. Då ska delar av skrovet där högre halter uppmätts undersökas mer noggrant. Även de områden som ser ut att ha tjockare lager färg kan vara av intresse att undersöka ytterligare.
3. Skulle någon halt $> 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ uppmätas, kan man i tredje led ta skrapprov för kemisk analys av tennorganiska föreningar om verifiering anses nödvändig. XRF-mätningar bör utföras i samband med skrapning för att avgöra om tennsignalen har sitt ursprung i över- eller underliggande lager och därmed säkerställa att relevant färglager skickas in på analys. En uppskattning av total skrovyta som överskrider riktvärdet bör även dokumenteras.

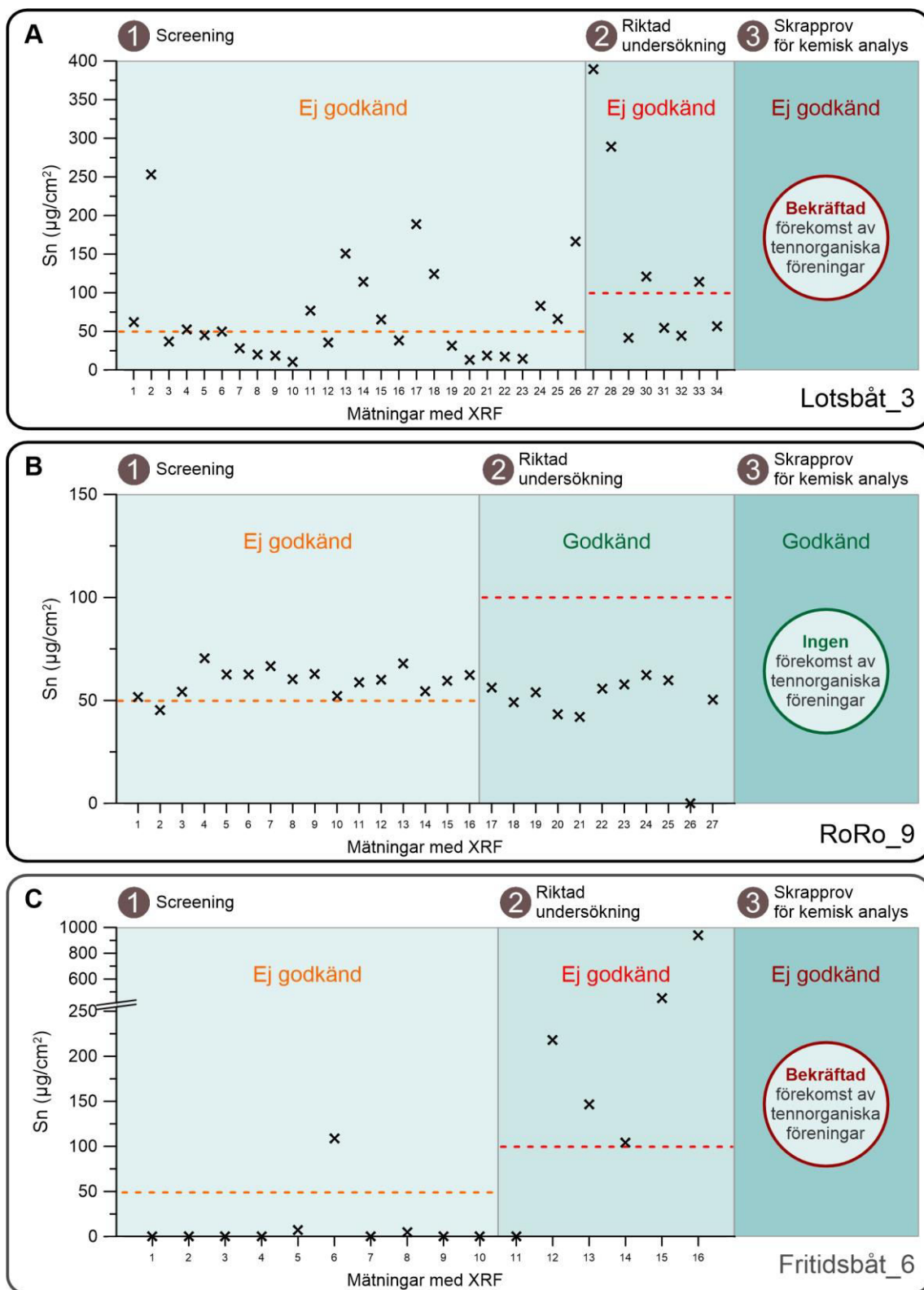


Figur 21. Förslag på strategi vid undersökning av fritidsbåtar och fartyg. Status "Godkänd" betyder att inga mätpunkter har överskridit det föreslagna riktvärdet eller att inga tennorganiska föreningar detekterats i skrapprov.

Figur 22 visar exempel på hur strategin har tillämpats på två fartyg och en fritidsbåt i denna studie. Samtliga steg i föreslagna strategin utfördes för samtliga, även om RoRo_9 skulle, enligt föreslagen strategi, blivit "Godkänd" redan efter steg 2 då inga halter $> 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ uppmättes. Såsom mätningarna för Lotsbåt_3 och Fritidsbåt_6 visar (**Figur 22A** och C), kan förekomsten av tennhalter över riktvärdet vara väldigt spridd på skrovet. I de fall då båten/fartyget inte uppnår status "Godkänd" kan därför åtgärd (d.v.s. borttagande av färg) enbart behövas på vissa delar av skrovet. Dessa skulle lätt kunna identifieras och märkas ut genom mätningar med XRF.

För både fartyg och fritidsbåtar har detaljerade förslag på protokoll tagits fram för mätning och dokumentering av tennhalter på skrov. Förslagen finns bifogade som följande appendix till denna rapport:

- Appendix 1 – "Förslag på riktlinjer för XRF-mätning av tenn i bottenfärg på fartyg"
- Appendix 2 – "Förslag på riktlinjer för XRF-mätning i bottenfärg på fritidsbåtar".



Figur 22. Exempel på hur den föreslagna strategin tillämpats på två fartyg (Lotsbåt_3 (A) och RoRo_9 (B)) och en fritidsbåt (Fritidsbåt_6 (C)).

4. SLUTSATSER

I denna studie har en metod för mätning av tenn i bottenfärg på stålskrov tagits fram.

Mätosäkerheter som kan förekomma vid mätning p.g.a. tennfärgens sammansättning samt övertäckning av tennfärgen med nya lager bottenfärg har undersökts. Resultaten visar att tennfärgens sammansättning påverkar hur djupt ner i färgen tenn kommer att kunna detekteras. För färger med lägre metallhalt (tennfärger för fritidsbåtar) är risken för underskattning av tennhalten lägre jämfört med färger med högre metallhalter (tennfärg för fartyg). Överliggande färglager kan påverka mätningen på två sätt: dels genom att öka avståndet mellan underliggande tennfärgen och instrumentets analysfönster, samt genom absorptions av XRF-signalen av metaller i färglagren. Avtagningen d.v.s. underskattningen av tenn beror således både på hur tjocka de övertäckande färgskikten är samt deras sammansättning. Även vid övermålning med mycket tjocka lager, exempelvis 600 µm, kommer ca hälften av tennet ändå att kunna detekteras.

Inför kalibreringen av de två XRF-instrumenten som använts i studien, utvärderades olika mättider och likvärdig precision ($\leq 2\%$) uppnåddes för alla undersökta mättider mellan 20 och 60 sekunder. En mättid på 20 sekunder användes därför vid kalibrering och för samtliga mätningar. Kalibrering av de två instrumenten visade på starkt linjära samband ($r^2 \geq 0,999$) mellan ytkoncentration av tenn ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) och XRF-signalen. Detektionsgränsen beräknades till $3,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Utvärdering av mätningar utförda med de två instrumenten visade att likvärdiga halter uppnåddes oberoende av instrument.

Kemisk analys av olika färgsorter som ingår i fritidsbåtar och fartygs färgsystem (primer, sealer och bottenfärg) visar att bakgrundshalter av tenn kan förekomma i halter uppemot 638 mg/kg. Tennet förekommer troligtvis som orenhet i färgerna och framför allt i det kopparpulver som tillsätts dagens bottenfärger. Teoretiskt beräknade ytkoncentrationer av tenn baserat på den kemiska analysdatan visar att halter uppemot $25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ kan förekomma som resultat av dessa orenheter. Uppmätta bakgrundshalter av tenn på fartyg ($68 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) och fritidsbåtar ($56 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) byggda efter förbuden var mycket lika. Det kan inte uteslutas att det finns fartyg och fritidsbåtar som är målade med färger med högre bakgrundshalter än de undersökta i denna studie. Därför föreslås ett riktvärde på $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Över detta riktvärde anses sannolikheten vara hög att tennorganiska föreningar förekommer i färgskikten.

Av de undersökta fartyg (30 stycken) och fritidsbåtar med stålskrov (7 stycken) uppvisade tre, respektive två båtar halter som överskred riktvärdet. Kemisk analys av skrapprover från fartyg och fritidsbåtar med tennhalter över riktvärdet bekräftade förekomst av tennorganiska föreningar på skroven. Främst TBT och TFT förekom i dessa prover. Kemisk analys av färgprover från ett fartyg med tennhalter under det föreslagna riktvärdet påvisade ingen förekomst av tennorganiska föreningar.

Enligt det föreslagna riktvärdet på $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ konstateras att ca 10 % av fartygen samt ca 20 % av fritidsbåtar (undersökta både i denna och i tidigare studier) har halter som indikerar förekomst av tennorganiska föreningar. En strategi för inspektion av fartyg och fritidsbåtar i två steg föreslås med en inledande screening följt av riktad undersökning och, om nödvändigt, insamling av skrapprov för kemisk analys av tennorganiska föreningar.

REFERENSER

Almeida, E., Diamantino, T.C., and de Sousa, O. (2007). Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Prog. Org. Coat.* 59, 2–20.

Bekämpningsmedelsregistret, KEMI Bekämpningsmedelsregistret,
<https://webapps.kemi.se/BkmRegistret/Kemi.Spider.Web.External/>.

Bertin, E.P. (1975). *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis* (Plenum Press).

Bull, A., Brown, M.T., and Turner, A. (2017). Novel use of field-portable-XRF for the direct analysis of trace elements in marine macroalgae. *Environ. Pollut.* 220, 228–233.

ECO Magazine (2016). Whistleblowers' Hull Coatings Claims Disputed, 2 Aug 2016,
<https://www.ecomagazine.com/news/products/whistleblowers-hull-coatings-claims-disputed>.

EU (1989). Council Directive 89/677/EEC of 21 December 1989 amending for the eighth time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. 31989L0677R(01) and (02).

European Chemicals Agency (2012). Cadmium in general and copper-based paints.

Gauglitz, G., and Vo-Dinh, T. (2006). *Handbook of Spectroscopy* (John Wiley & Sons).

HaV (2015). Havs- och vattenmyndighetens rapport 2015:30. God havsmiljö 2020, Marin strategi för Nordsjön och Östersjön Del 4: Åtgärdsprogram för havsmiljön.

IMO (2001). International convention on the control of harmful anti-fouling systems on ships.

Lagerström, M., Norling, M., and Eklund, B. (2016). Metal contamination at recreational boatyards linked to the use of antifouling paints—investigation of soil and sediment with a field portable XRF. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 10146–10157.

Lagerström, M., Strand, J., Eklund, B., and Ytreberg, E. (2017). Total tin and organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat hulls. *Environ. Pollut.* 220, 1333–1341.

Pesticide Product and Label System, US EPA Pesticide Product and Label System | US EPA,
<https://iaspub.epa.gov/apex/pesticides/f?p=PPLS:1>.

Pesticides Database, Ctgb Plant protection products, authorisations database,
<https://pesticidesdatabase.ctgb.nl/>.

Rosi, F., Burnstock, A., Van den Berg, K.J., Miliani, C., Brunetti, B.G., and Sgamellotti, A. (2009). A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 71, 1655–1662.

Sell, D. (1986). Antifouling Techniques. In *Submersible Technology*, (Springer, Dordrecht), pp. 29–40.

Senda, T., Miyata, O., Kihara, T., and Yamada, Y. (2003). Inspection Method for the Identification of TBT-containing Antifouling Paints. *Biofouling* 19, 213–237.

S. Hall, G., and Tinklenberg, J. (2003). Determination of Ti, Zn, and Pb in lead-based house paints by EDXRF. *J. Anal. At. Spectrom.* *18*, 775–778.

Thulin, P. (2008). Sveriges varv -krav på utredning gällande rening av spolvatten från skeppsvarv i Göteborgs kommun, WSP.

Transportstyrelsen (2015). Båtlivsundersökningen 2015 - en undersökning om svenska fritidsbåtar och hur de används (in Swedish).

Watermann, B.T., Daehne, B., Sievers, S., Dannenberg, R., Overbeke, J.C., Klijnsstra, J.W., and Heemken, O. (2005). Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. *Chemosphere* *60*, 1530–1541.

Ytreberg, E. (2012). Dispersion of biocides from boats - Investigation of different sources and their contribution. (Spridning av biocider från båtar – undersökning av olika källor och dess bidrag). ITM report 215, Stockholm University (in Swedish).

Ytreberg, E., Lundgren, L., Bighiu, M.A., and Eklund, B. (2015). New analytical application for metal determination in antifouling paints. *Talanta* *143*, 121–126.

Ytreberg, E., Bighiu, M.A., Lundgren, L., and Eklund, B. (2016). XRF measurements of tin, copper and zinc in antifouling paints coated on leisure boats. *Environ. Pollut.* *213*, 594–599.

Ytreberg, E., Lagerström, M., Holmqvist, A., Eklund, B., Elwing, H., Dahlström, M., Dahl, P., and Dahlström, M. (2017). A novel XRF method to measure environmental release of copper and zinc from antifouling paints. *Environ. Pollut.*

Appendix 1

Förslag på riktlinjer för XRF-mätning av tenn
i bottenfärg på fartyg

FÖRSLAG PÅ RIKTLINJER FÖR XRF-MÄTNING AV TENN I BOTTENFÄRG PÅ FARTYG

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	Introduktion.....	2
2	Definitioner.....	2
3	Provmätning	2
	Utrustning.....	2
	Förfarande	3
	Mätstrategi.....	3
4	Riktvärde tenn	4
5	Dokumentation och registrering av uppgifter.....	4
	Appendix.....	6

1 INTRODUKTION

1.1 Metoden för inspektion är framtagen av Chalmers Tekniska Högskola (Institutionen för Mekanik och Maritima vetenskaper) och Stockholms Universitet (Institutionen för Miljövetenskap och Analytisk Kemi) för Transportstyrelsen och innefattar mätning av tenn i bottenfärg på fartygsskrov. Mätningarna utförs med ett handhållet XRF (X-Ray Fluorescence) instrument utrustad med ett 50 kV röntgenrör och gör ingen åverkan på skrovet eller färgytan. Metoden baserar sig på att förekomst av förhöjda tennhalter kan användas som indikation på förekomst av förbjuden tennfärg.

1.2 Inspektion av ett skrov sker i upp till tre steg: först utförs en (steg 1) övergripande screening och sedan, om nödvändigt, sker även en (steg 2) riktad undersökning. Om misstanke för förekomst av förbjuden tennfärg kvarstår samlas, om det anses nödvändigt, även (steg 3) skrapprov på färgen in för kemisk analys.

2 DEFINITIONER

Vid tillämpning av dessa riktlinjer:

2.1 "XRF instrument" syftar till ett portabelt/handhållet röntgeninstrument kalibrerat för mätning av tenn i bottenfärg på stålbackgrund. Instrumentet skall vara utrustad med ett röntgenrör på minst 50 kV.

2.3 "Bottenfärg" syftar på alla lager färg under vattenlinjen som applicerats på skrovet.

2.5 "Riktvärde" är en gräns för ytkoncentration av tenn där överskridande koncentrationer med stor sannolikhet innebär förekomst av tennorganiska föreningar i färgskikten.

2.5 "Fältkontroller" syftar till färgstandarder med känd tennhalt och som analyseras i samband med provmätningar på skrov för att säkerställa XRF mätningarnas kvalitet.

3 PROVMÄTNING

UTRUSTNING

3.1 Ett handhållet XRF instrument, kalibrerat för mätning av tenn i färg målad på stålbackgrund, med tillhörande utrustning inklusive fältkontroller.

3.2 Protokoll och anteckningsblock för rapportskrivning, kamera för fotodokumentation och materiel för eventuell provtagning och insamling av skrapprov.

FÖRFARANDE

3.3 XRF instrumentet behöver på förhand vara kalibrerat för mätning av tenn i färg på stålbakgrund.

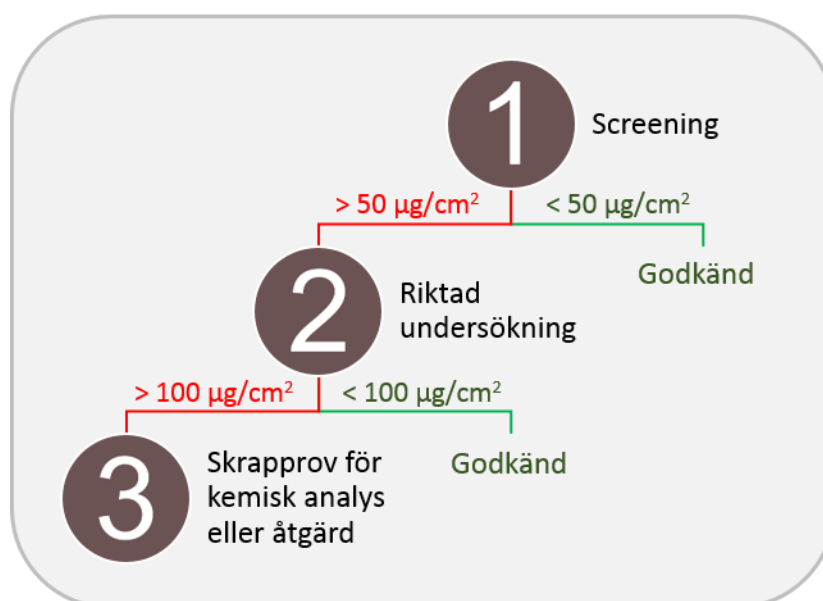
3.4 Lämpligast mättid behöver anpassas efter instrumentets specifika egenskaper då det kan finnas skillnader mellan olika fabrikat och modeller. Mättiden kommer dock sannolikt att vara minst 20 sekunder och som högst 60 sekunder.

3.5 Mätning utförs genom att hålla XRF instrumentets analysfönster mot den yta som önskas analyseras.

3.6 XRF instrumentets prestanda och mätningarnas kvalitet skall säkerställas vid varje provmätningstillfälle genom mätning av fältkontroller. Fältkontroller skall mätas innan provmätningstillfället påbörjas, efter var tjugonde provmätning samt vid avslutning.

MÄTSTRATEGI

3.7 Mätning vid inspektion sker i upp till 3 steg och innefattar *Screening*, *Riktad undersökning* och *Skrapprov för kemisk analys* (se figur 1).

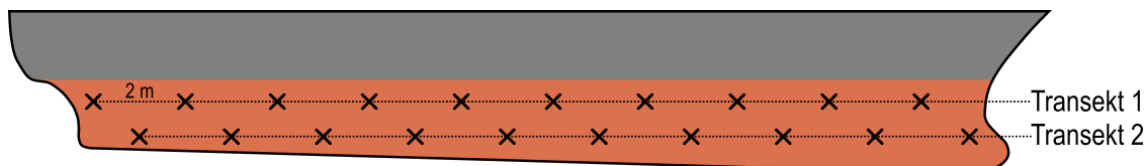


Figur 1. Förslag på strategi vid undersökning av fritidsbåtar och fartyg. Status "Godkänd" betyder att inga mätpunkter har överskridit det föreslagna riktvärdet eller att inga tennorganiska föreningar detekterats i skrapprov.

3.7.1 Steg 1 - Screening

Mätning sker längs 4 transekter, 2 på babord sida och 2 på styrbord sida. Dessa är placerade på ett sådant sätt att de är åtkomliga utan fara för personer och verksamhet, samt jämnt

fördelade över den tillgängliga ytan under vattenlinjen. För varje transekt bör ca 10-15 mätpunkter analyseras, vilket totalt innebär 40-60 mätningar per fartyg (se Figur 2). Anpassning måste ske i de fall hela skrovet inte är tillgängligt för provmätning. Då sker provmätning på de områden av fartygsskrovet som är tillgängliga.



Figur 2. En schematisk bild av screeningens transekter på en båt (exempel här för styrbord).

3.7.2 Steg 2 - Riktad undersökning

Efter screening utförs, i de fall någon mätpunkt överstiger $50 \mu\text{g Sn/cm}^2$, en riktad mätning där målet är att utvärdera omfattningen av områden med förhöjda halter av tenn som finns på fartyget. I detta steg mäts till exempel områden med bottenfärg som ser äldre ut och ser ut att bestå av flera underliggande lager av färg. Områden som har tennhalter $> 100 \mu\text{g/cm}^2$ bör inringas och fotodokumenteras.

3.7.3 Steg 3 – insamling av skrapprov för kemisk analys

I de fall någon mätpunkt överskrider $100 \mu\text{g/cm}^2$ kan skrapprov samlas in för kemisk analys, om verifiering anses nödvändigt. XRF-mätningar bör utföras i samband med skrapning för att avgöra om tennsignalen har sitt ursprung i över- eller underliggande lager och därmed säkerställa att relevant färglager skickas in på analys för tennorganiska föreningar.

4 RIKTVÄRDE TENN

4.1 Riktvärde tenn för de två första stegen är:

Steg 1: $50 \mu\text{g Sn/cm}^2$

Steg 2: $100 \mu\text{g Sn/cm}^2$

5 DOKUMENTATION OCH REGISTRERING AV UPPGIFTER

5.1 Resultaten från provmätningstillfället skall dokumenteras på ett metods specifikt protokoll, se bifogat protokoll i appendix. Antalet sidor av protokollets Del 2 som behöver användas beror på antalet mätpunkter som görs.

APPENDIX

PROTOKOLL FÖR PROVMÄTNING - DEL 1

Protokollnummer :	
-------------------	--

1. Datum : _____
2. Stad : _____
3. Varvets namn : _____
4. Fartygets namn : _____
5. Fartygstyp : _____
6. IMO nummer : _____

PROTOKOLL FÖR PROVMÄTNING - DEL 2

Protokollnummer :	
DEL 2 sidnummer :	

[illegible]

Appendix 2

Förslag på riktlinjer för XRF-mätning av tenn
i bottenfärg på fritidsbåtar

FÖRSLAG PÅ RIKTLINJER FÖR XRF-MÄTNING AV TENN I BOTTENFÄRG PÅ FRITIDSBÅTAR

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1	Introduktion.....	2
2	Definitioner.....	2
3	Provmätning	2
	Utrustning.....	2
	Förfarande	3
	Mätstrategi.....	3
4	Riktvärde tenn	4
5	Dokumentation och registrering av uppgifter.....	4
	Appendix.....	6

1 INTRODUKTION

1.1 Metoden för inspektion är framtagen av Chalmers Tekniska Högskola (Institutionen för Mekanik och Maritima vetenskaper) och Stockholms Universitet (Institutionen för Miljövetenskap och Analytisk Kemi) för Transportstyrelsen och innefattar mätning av tenn i bottenfärg på båtskrov. Mätningarna utförs med ett handhållet XRF (X-Ray Fluorescence) instrument utrustad med ett 50 kV röntgenrör och gör ingen åverkan på skrovet eller färgytan. Metoden baserar sig på att förekomst av förhöjda tennhalter kan användas som indikation på förekomst av förbjuden tennfärg.

1.2 Inspektion av ett skrov sker i upp till tre steg: först utförs en (steg 1) övergripande screening och sedan, om nödvändigt, sker även en (steg 2) riktad undersökning. Om misstanke för förekomst av förbjuden tennfärg kvarstår kan, om det anses nödvändigt, (steg 3) skrapprov på färgen samlas in för kemisk analys.

2 DEFINITIONER

Vid tillämpning av dessa riktlinjer:

2.1 "XRF instrument" syftar till ett portabelt/handhållet röntgeninstrument kalibrerat för mätning av tenn i bottenfärg på stålbackgrund. Instrumentet skall vara utrustad med ett röntgenrör på minst 50 kV.

2.3 "Bottenfärg" syftar på alla lager färg under vattenlinjen som applicerats på skrovet.

2.5 "Riktvärde" är en gräns för ytkoncentration av tenn där överskridande koncentrationer med stor sannolikhet innebär förekomst av tennorganiska föreningar i färgskikten.

2.5 "Fältkontroller" syftar till färgstandarder med känd tennhalt och som analyseras i samband med provmätningar på skrov för att säkerställa XRF mätningarnas kvalitet.

3 PROVMÄTNING

UTRUSTNING

3.1 Ett handhållet XRF instrument, kalibrerat för mätning av tenn i färg målad på bakgrund (plast, trä, aluminium eller stål) som matchar materialet på skrovet som ska mätas, med tillhörande utrustning inklusive fältkontroller.

3.2 Protokoll och anteckningsblock för rapportskrivning, kamera för fotodokumentation och materiel för eventuell provtagning och insamling av skrapprov.

FÖRFARANDE

3.3 XRF instrumentet behöver på förhand vara kalibrerat för mätning av tenn i färg på bakgrund (plast, trä, aluminium eller stål) som matchar materialet på skrovet som ska mätas.

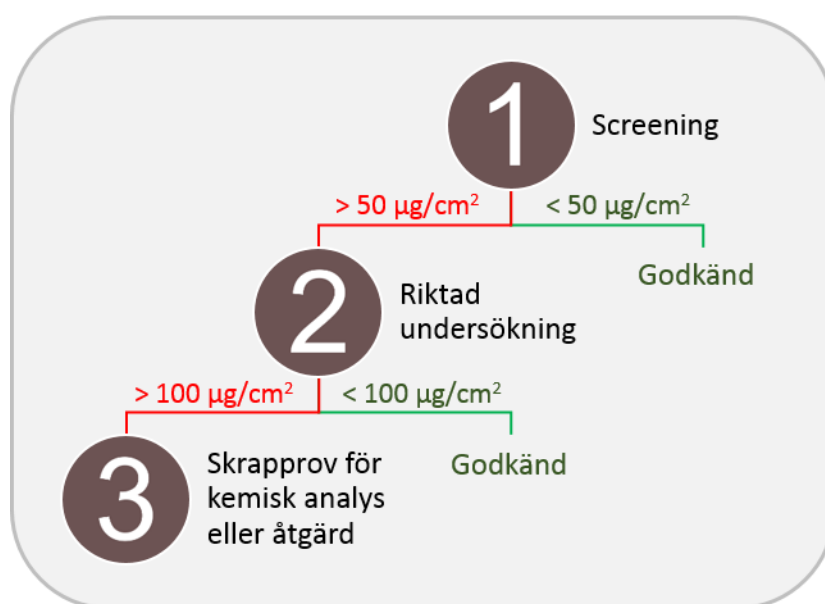
3.4 Lämpligast mättid behöver anpassas efter instrumentets specifika egenskaper då det kan finnas skillnader mellan olika fabrikat och modeller.

3.5 Mätning utförs genom att hålla XRF instrumentets analysfönster mot den yta som önskas analyseras.

3.6 XRF instrumentets prestanda och mätningarnas kvalitet skall säkerställas vid varje provmätningstillfälle genom mätning av fältkontroller. Fältkontroller skall mätas innan provmätningstillfället påbörjas, efter var tjugonde provmätning samt vid avslutning.

MÄTSTRATEGI

3.7 Mätning vid inspektion sker i upp till 3 steg och innefattar *Screening*, *Riktad undersökning* och *Skrapprov för kemisk analys* (se figur 1).



Figur 1. Förslag på strategi vid undersökning av fritidsbåtar och fartyg. Status "Godkänd" betyder att inga mätpunkter har överskridit det föreslagna riktvärdet eller att inga tennorganiska föreningar detekterats i skrapprov.

3.7.1 Steg 1 - Screening

Mätning sker längs 2 transekter, 1 på babord sida och 1 på styrbord sida. Dessa är placerade på ett sådant sätt att de är åtkomliga, samt jämnt fördelade över den tillgängliga ytan under

vattenlinjen. För varje transekt bör ca 3-5 mätpunkter analyseras, samt 1-2 mätpunkter på roder, vilket totalt innebär 7-12 mätningar per fritidsbåt.

3.7.2 Steg 2 - Riktad undersökning

Efter screening utförs, i de fall någon mätpunkt överstiger $50 \mu\text{g Sn/cm}^2$, en riktad mätning där målet är att utreda förekomst av halter $> 100 \mu\text{g/cm}^2$. I detta steg mäts till exempel områden med bottenfärg som ser äldre ut och ser ut att bestå av flera underliggande lager av färg.

3.7.3 Steg 3 – insamling av skrapprov för kemisk analys

I de fall någon mätpunkt överskrider $100 \mu\text{g/cm}^2$ kan skrapprov samlas in för kemisk analys, om verifiering anses nödvändigt. XRF-mätningar bör utföras i samband med skrapning för att avgöra om tennsignalen har sitt ursprung i över- eller underliggande lager och därmed säkerställa att relevant färglager skickas in på analys för tennorganiska föreningar.

4 RIKTVÄRDE TENN

4.1 Riktvärde tenn för de två första stegen är:

Steg 1: $50 \mu\text{g Sn/cm}^2$

Steg 2: $100 \mu\text{g Sn/cm}^2$

5 DOKUMENTATION OCH REGISTRERING AV UPPGIFTER

5.1 Resultaten från provmätningstillfället skall dokumenteras på ett metods specifikt protokoll, se bifogat protokoll i appendix. Antalet sidor av protokollets Del 2 som behöver användas beror på antalet mätpunkter som görs.

APPENDIX

PROTOKOLL FÖR PROVMÄTNING - DEL 1

Protokollnummer :	
-------------------	--

1. Datum : _____
2. Stad : _____
3. Båtklubbens namn : _____
4. Båtens namn : _____
5. Båttyp : _____
6. Skrovmaterial : _____

PROTOKOLL FÖR PROVMÄTNING - DEL 2

Protokollnummer :	
DEL 2 sidnummer :	

[illegible]