

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium
Undersøgelse af konserveringsmetoder for kviksølv i
spildevand

Indholdsfortegnelse

1	Baggrund	2
2	Metoder til stabilisering af kviksølv i spildevand	3
2.1	Salpetersyrekonservering	3
2.2	Saltstabilisering	3
2.3	Bromstabilisering.....	3
3	Gennemførelse	4
4	Resultater	5
5	Vurdering	6
6	Konklusion	7

1 Baggrund

DS/EN 1483:2000: Vandundersøgelse - Bestemmelse af kviksølv /1/ omfatter analyse af kviksølv ved cold vapour atomabsorptionsspektrometri (CV-AAS) i vand (f.eks. grundvand, overfladevand og spildevand) i koncentrationsniveauer større end 0,1 µg/L. For at undgå tab af kviksølv ved f.eks. adsorption til beholdervægge foreskriver denne standard, at der skal tilsættes stabiliseringsopløsning. Stabiliseringen foretages med tilsætning af 50 mg kaliumdichromat (K_2CrO_3) og 5 ml HNO_3 per L prøve (herefter benævnt dichromat). Herved opnås først og fremmest en oxidation af tilstedeværende frit kviksølv (Hg^0) til divalent kviksølv (Hg^{2+}) og diffusion igennem og adsorption til beholdervægge minimeres.

Der er et behov for stabilisering af kviksølv i vandprøver uafhængig af den efterfølgende analysemetode, men stabiliseringsopløsningen kan interferere på bestemmelsen af kviksølv med en given metode eller kan forårsage forurening/kontaminering. Dette er f.eks. tilfældet med anvendelse af dichromat som stabilisering idet en efterfølgende bestemmelse af kviksølv ved ICP bestemmelse (multielementbestemmelse) vil føre til en omfattende forurening af slanger etc. med chrom. Dichromat er derudover toksisk, og anvendelsen heraf bør derfor begrænses mest muligt.

I forbindelse med revision af den eksisterende kvalitetsbekendtgørelse (Bek.637) blev der konstateret et behov for udarbejdelse af et metodedatablad, der blandt andet vedrører forbehandling af spildevandsprøver til analyse for indhold af kviksølv. Ovenstående anvendelse af dichromat ved stabilisering af kviksølv i spildevandsprøver er overvejet, og der blev derfor i Referencelaboratoriet iværksat en stabilitetsundersøgelse til belysning af stabilisering af kviksølv i spildevandsprøver ved tilsætning af dichromat og alternative metoder. Stabilitetsundersøgelsen har forløbet i en periode fra april 2005 til august 2005. Nærværende rapport beskriver undersøgelsens resultater.

2 Metoder til stabilisering af kviksølv i spildevand

2.1 Salpetersyrekonservering

Resultater fra præstationsprøvninger tyder på, at opbevaring af prøver af spildevand på køl ved 4 °C og konservering udelukkende med salpetersyre kan give en tilstrækkelig holdbarhed for prøver i ovennævnte koncentrationsniveauer. Stabilitetsundersøgelser ved præstationsprøvninger kører imidlertid i en periode, der ikke er tilstrækkelig for vurdering i forhold til konservering. Da denne konserveringsform vil være hensigtsmæssig både for analyse ved CV-AAS samt ved ICP-MS, indgår denne i forsøgsplanen. For denne konserveringsform undersøges både effekt af opbevaring ved 4 °C samt effekten af opbevaring i polyethylen flasker.

2.2 Saltstabilisering

Undersøgelser af stabiliteten af certificerede referencematerialer viser, at prøver tilsat 5 % salpetersyre og 5 % NaCl er stabile ved stuetemperatur i årevis /3/. Undersøgelser af fortyndinger af samme certificerede referencematerialer stabiliseret med 0,5 % NaCl og 0,5 % salpetersyre viser tilsvarende en tilfredsstillende stabilitet over en begrænset undersøgelsesperiode. Tilsætning af NaCl kan imidlertid give interferensproblemer i forhold til visse efterfølgende analysemetoder.

Ved en direkte analyse af udestruerede syntetiske prøver med det anvendte analyseudstyr (cold vapour AAS med FIA system) kan konstateres udvikling af dobbelttoppe. Normalt foretages udelukkende analyse af prøver, hvor der forud for analysen er foretaget en destruktion af prøven på grund af indhold af organiske forbindelser, herunder organisk bundet kviksølv. I dette tilfælde er de syntetiske prøver fremstillet af uorganiske kviksølvforbindelser, hvorfor destruktion ikke er nødvendig. Dobbelt-toppene ved udestruerede prøver modvirkes ved at tilsætte overskud af NaCl til prøverne forud for analyse. Supplerende blev gennemført en begrænset undersøgelse af effekten af tilsætning af NaCl som konservering sammen med salpetersyre og tilsætning af NaCl umiddelbar før analyse af kviksølv. Dette ønskedes undersøgt for at belyse om dannelsen af kviksølvklorid komplekser ville bevirke en øget stabilisering af kviksølv i forhold til udelukkende at tilsætte salpetersyre.

2.3 Bromstabilisering

En anden mulighed er stabilisering med BrCl i henhold til EPA Method 1631, revision B /2/. Denne metode benyttes primært til bestemmelse af Hg på lavere niveau (< 0,1 µg/L) i f.eks. drikkevandsprøver. Da der også er uheldige arbejdsmiljømæssige forhold omkring håndtering af brom og chlor forbindelser, blev det besluttet, at denne konserveringsform kun blev undersøgt som et muligt alternativt til konservering af Hg prøver, såfremt salpetersyre skulle vise sig ikke at give den fornødne stabilitet.

3 Gennemførelse

Der er gennemført to undersøgelser med henholdsvis syntetiske prøver med et indhold af uorganisk kviksølv på ca. 10 µg/L og naturlige spildevandsprøver spiket til et indhold på ca. 4 µg/L.

Forsøg I: Stabilitet af uorganiske kviksølvforbindelser:

Der er fremstillet en opløsning med et nominelt indhold på 10,0 µg/L prøve. Prøver á 50 mL konserveres i henhold til nedenstående plan:

- 1) Fem prøver konserveres i henhold til DS/EN 1483:2000 med kaliumdichromat og salpetersyre. Disse prøver opbevares ved stuetemperatur i borosilikat glas.
- 2) Ti prøver konserveres med 10 ml/L HNO₃. Heraf opbevares 5 prøver på køl < 4 °C og 5 prøver opbevares ved stuetemperatur. Alle flasker af borosilikat glas.
- 2a) Ti prøver konserveres med 10 ml/L HNO₃ og 1 % NaCl. Heraf opbevares 5 prøver på køl < 4 °C og 5 prøver opbevares ved stuetemperatur. Alle flasker af borosilikat glas.
- 3) 5 prøver konserveres med 10 ml/L HNO₃, og opbevares i polyethylen plast flasker på køl < 4 °C

En prøve for hver konserveringsteknik analyseres på henholdsvis dag 0, dag 10, dag 20, dag 30 og dag 60. Endvidere fremstilles 1 blindprøve for hver af de tre konserveringsformer.

Forsøg II: stabilitet af organiske kviksølvforbindelser:

En naturlig spildevandsprøve (fra slagteri, Danish Crown) spikes til et niveau på 4 µg/L og konserveres i henhold til nedenstående plan. Der fremstilles 50 mL af hver prøve. Inden spikningen foretages, analyseres spildevandsprøven for indhold af Hg samt TOC:

- 1) Fem prøver konserveres i henhold til DS/EN 1483:2000 med kaliumdichromat og salpetersyre.
Disse prøver opbevares ved stuetemperatur i borosilikat glas.
- 2) Femten prøver konserveres med 10 ml/L HNO₃. Heraf opbevares ti prøver på køl < 4 °C og fem prøver opbevares ved stuetemperatur. Alle flasker af borosilikat glas.
- 3) Fem prøver konserveres med 10 ml/L HNO₃, og opbevares i polyethylen plast flasker på køl < 4 °C

Der måles på de samme dage som er anført under forsøg I, dog oplukkes prøverne i henhold til DS-259 forud for Hg-analysen. Der fremstilles ligeledes en blindprøve for hver konserveringsform, der oplukkes på 1. måledag. Fem prøver fra punkt II.2 analyseres i en serie på den sidste måledag for estimering af kombinationen af flaskevariation og repeterbarhed.

4 Resultater

De fremstillede prøver er analyseret for indhold af kviksølv ved atomabsorptionsspektrometri med Perkin Elmer cold vapor teknik og FIA system. Opbevaringsperioderne forud for analyse er valgt for de syntetiske og naturlige prøver til henholdsvis 0, 12, 20, 29, 61 døgn og 0, 11, 21, 33 og 60 døgn. Af analysetekniske årsager er analyserne for de naturlige prøver og de syntetiske prøver ikke foretaget parallelt. Resultaterne af analyserne fremgår af Tabel 1 og 2.

Stabiliseringsopløsning Beholder Temperatur Dato	Dichromat Glas Rum	1 % HNO ₃ Glas 4°C	1 % HNO ₃ Glas Rum	1 % HNO ₃ Glas 4°C +NaCl	1 % HNO ₃ Glas Rum +NaCl	1 % HNO ₃ PE/PP 4°C
Målt start konc.	10,5 ± 0,4					
29-jun	10,6	10,5	10,2	10,8	10,5	10,7
11-jul	9,9	10,0	9,9	10,0	9,9	10,1
19-jul	10,4	10,1	9,4	10,5	10,4	10,6
28-jul	10,3	10,7	8,5	10,6	10,8	10,8
29-aug	10,0	10,1	8,9	10,6	10,6	10,6
% ændring fra start	-6	-4	-13	-2	1	-1

PE/PP: Polyethylen/polypropylen plastbeholder

Tabel 1: Målte koncentrationer i vandige syntetiske prøver samtidig fremstillet til et indhold på 10 µg/L Hg. Resultaterne er angivet i µg/L. Startkoncentrationen er beregnet på basis af alle data analyseret umiddelbart efter fremstilling den 29. juni 2005.

Stabiliseringsopløsning Beholder Temperatur Dato	Dichromat Glas Rum	1 % HNO ₃ Glas 4°C	1 % HNO ₃ Glas Rum	1 % HNO ₃ PE/PP 4°C
Målt start konc.	4,4 ± 0,4			
7 apr	4,6	4,6	4,3	4,2
18 apr	4,5	4,4	4,3	4,2
28 apr	4,1	4,0	4,0	4,0
10 maj	4,1	4,0	3,9	3,9
06 jun	4,3	4,1	4,1	4,0
% ændring fra start	-2	-6	-6	-9

PE/PP: Polyethylen/polypropylen plastbeholder

Tabel 2: Målte koncentrationer i naturlige spildevandsprøver spiket til et indhold på ca. 4 µg/L Hg. Resultaterne er angivet i µg/L. Startkoncentrationen er beregnet på basis af alle prøver analyseret umiddelbart efter fremstilling den 7 april 2005.

Usikkerheden på analysen er bestemt ved bestemmelse af indhold af kviksølv i 6 flasker af prøver der er konserveret med salpetersyre og opbevaret under køl i glasflasker. Bestemmelsen er foretaget på sidste analysedag efter 2 måneder . Der er fundet et middelinhold på 4,00 µg/L Hg med en standardafvigelse på 0,06 µg/L Hg.

5 Vurdering

Der er foretaget en vurdering af ændringerne af kviksølvkoncentrationerne i forhold til de fundne konfidensintervaller for indhold af kviksølv i prøverne. For de syntetiske prøver, der er fremstillet med et indhold af uorganisk kviksølv, konstateres i den undersøgte periode på 2 måneder ikke en signifikant ændring af indholdet af kviksølv i prøver, der er konserveret med et dichromat. Prøverne bedømmes at være stabile indenfor den anvendte metodes analyseusikkerhed.

Det samme er gældende for alle kombinationer af stabilisering, der er undersøgt for prøver, der alene er tilsat salpetersyre. En undtagelse herfor er en kombination, hvor prøven er tilsat 10 ml/L salpetersyre og opbevaret i glasflaske ved rum temperatur og hvor prøven ikke er yderligere stabiliseret med tilsætning af natriumklorid. I lighed med tidligere undersøgelser tyder det således på, at såfremt der ikke foretages anden tilsætning end salpetersyre til vandprøver, da er det afgørende for stabiliseringen af kviksølv, at prøveopbevaringen sker nedkølet til 4°C. Resultaterne viser, at tilsætning af natriumklorid kan stabilisere kviksølv, således at der ikke sker et tab ved henstand ved rumtemperatur. For prøver, der efterfølgende skal analyseres ved teknikker, hvor natriumklorid giver anledning til interferenser, er dette ikke acceptabel løsning på den manglende stabilitet ved rumtemperatur.

Resultaterne tyder ligeledes på, at uorganisk kviksølv er stabilt ved opbevaring afkølet til 4°C i polyethylen/polypropylen plastflasker.

For de naturlige prøver viser resultaterne, at såvel prøverne konserveret med dichromat som prøverne konserveret udelukkende med salpetersyre ikke udviser et signifikant lavere indhold efter en opbevaring i 2 måneder ved stuetemperatur eller ved 4°C i glas eller plastbeholdere.

6 Konklusion

Den gennemførte undersøgelse af stabiliteten af prøver af spildevand til analyse for indhold af kviksølv viser, at

- prøver der er konserveret med dichromat i henhold til DS/EN 1483 kan opbevares ved stuetemperatur i op til 2 måneder uden påvisning af signifikant ændring af indholdet,
- prøver, der er konserveret med koncentreret salpetersyre, 10 ml/L kan opbevares i op til 2 måneder ved 4 °C i glas eller plastbeholdere uden påvisning af signifikant ændring af indholdet,
- prøver, der er konserveret med koncentreret salpetersyre, 10 ml/L og opbevares ved rumtemperatur kan udvise en instabilitet under opbevaring. Ændringen af indholdet af kviksølv tyder på at ske forholdsvis hurtigt efter henstand
- tilsætning af natriumklorid samtidig med konservering med salpetersyre øger stabiliteten af prøver af spildevand.

På baggrund af toksiciteten af dichromat og den potentielle risiko for kontaminering af analyse udstyr anbefales, at prøver af spildevand til analyse for indhold af kviksølv konserveres med koncentreret salpetersyre, 10 ml/L og opbevares afkølet ved max. 4 °C. Prøverne kan opbevares i glas eller plastbeholdere. Hvis prøverne opbevares i glasbeholdere og tilsættes natriumklorid til stabilisering, kan opbevaringen foregå ved stuetemperatur. Tilsætning af natriumklorid er kun tilrådeligt, såfremt det er vist ikke at give anledning til interferenser ved den efterfølgende analyse.

Referencer

1. Vandundersøgelse. Bestemmelse af kviksølv. DS/EN 1483:2000
2. Method 1631, Revision B: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. US EPA-821-R-99-005.
3. Certificat for VKI-referencemateriale QA Metal LL3A.