

Sporelementer i slam og sediment

af Henrik Green Pedersen og Ulla Lund

Analysekvaliteten opnået ved analyse af sporelementer og andre metaller i slam og sediment, samt total nitrogen og total phosphor i slam er gennemgået på basis af to præstationsprøvninger. Resultaterne viser generelt at analysekvaliteten er på niveau med eller bedre end den, der tidligere er opnået for tilsvarende præstationsprøvninger i Danmark. Der er sket en udvikling i de anvendte analyseprincipper fra enkeltelement metoder (f.eks. AAS) til multielementmetoder (ICP-AES og ICP-MS) hvilket formodentlig bidrager til den reducerede usikkerhed. I sediment var én prøve identisk med en prøve ved en præstationsprøvning i 1995. Gennemsnittene bestemt ved de to præstationsprøvninger er tæt på hinanden, men spredningen er forbedret i den seneste præstationsprøvning, særlig for As, Cd, Cr, Hg og i nogen grad Ni.

En sammenligning af metoder viste ikke signifikant forskel mellem resultater for forskellige destruktionsprincipper. Der er imidlertid en tendens til højere værdier for Cr ved oplukning i mikrobølgeovn i forhold til oplukning i autoklave. Det anbefales derfor, at laboratorierne har opmærksomheden særlig rettet mod dette metal ved validering af destruktionsmetode. De anvendte måleprincipper giver sammenlignelige gennemsnit og i de fleste tilfælde også sammenlignelige spredninger. For As i slam viser ICP-AES signifikant større spredning end ICP-MS, mens der i sediment næppe er forskel. Cd viser større spredning ved ICP-AES end ved ICP-MS, dog kun signifikant i én prøve med lav koncentration. Referencelaboratoriet anbefaler, at laboratorierne overvejer anvendelse af ICP-MS ved Cd-koncentrationer under 1 mg/kg TS. Ni er af de fleste laboratorier analyseret ved enten AAS med flamme eller ICP-AES. Spredningen er mindst ved anvendelse af ICP-AES.

Resultaterne af præstationsprøvning 2002-6 (slam) /2/ og 2003-7 (sediment) /3/ er gennemgået nedenfor. Præstationsprøvningerne var organiseret af Eurofins A/S efter aftale med DANAK. forbindelse med præstationsprøvningerne er foretaget en metodevurdering af analyseparametrene i de tilfælde, hvor der været mindst 4 deltagende laboratorier for to forskellige metoder.

Laboratorierne har for mange parametre benyttet samme metode. Det gælder Ca, Cr, Mo, Se, total nitrogen (TN), alkalinitet, Fe, tørstof (TS) og glødetab (GT) i slam og Ni, Zn, TS, GT og Al i sediment. Endvidere var datamængden for visse parametre

for lille til at muliggøre opdeling på metoder. Det var tilfældet for Hg i både slam og sediment og for As, Li og total organisk kulstof (TOC) i sediment. Den generelle analysekvalitet er opsummeret i tabel 1.

Parameter	Præstationsprøvning	n	μ	m	Enhed for μ og m	CV _R %
As	2002-5 (slam)	13	3,9	4,3	mg/kg	59
	2003-7 (slam)	11	7,9	7,3		25
	2003-7 (sediment)	11	2,4	2,4		12,4
	2003-7 (sediment)	10	2,7	2,7		19,8
Cd	2002-5 (slam)	19	1,4	1,4	mg/kg	10,0
	2003-7 (slam)	17	1,3	1,3		11,0
	2003-7 (sediment)	12	0,43	0,43		7,8
	2003-7 (sediment)	10	0,25	0,24		13,0
Cr	2002-5 (slam)	16	21,2	21,5	mg/kg	12,4
	2003-7 (slam)	17	34,3	34,0		16,2
	2003-7 (sediment)	13	7,8	7,8		14,9
	2003-7 (sediment)	12	8,8	8,8		18,0
Cu	2002-5 (slam)	16	582	571	mg/kg	5,9
	2003-7 (slam)	17	293	294		5,5
	2003-7 (sediment)	13	20	20,5		6,4
	2003-7 (sediment)	10	7,8	7,7		11,9
Hg	2002-5 (slam)	11	2,0	2,0	mg/kg	13,4
	2003-7 (slam)	11	1,3	1,3		12,2
	2003-7 (sediment)	11	0,12	0,12		18,1
	2003-7 (sediment)	9	0,032	0,032		26
Ni	2002-5 (slam)	17	14,6	14,9	mg/kg	14,9
	2003-7 (slam)	17	16,0	16,5		12,6
	2003-7 (sediment)	14	4,9	5,0		11,2
	2003-7 (sediment)	12	7,5	7,9		27
Pb	2002-5 (slam)	17	81	81,2	mg/kg	9,7
	2003-7 (slam)	18	73	71,6		13,5
	2003-7 (sediment)	13	15,6	14,9		12,3
	2003-7 (sediment)	10	9,1	8,8		17,6
Zn	2002-5 (slam)	18	923	923	mg/kg	7,4
	2003-7 (slam)	18	724	730		9,0
	2003-7 (sediment)	13	61	60,5		6,9
	2003-7 (sediment)	12	35	33,9		12,4
Se	2002-5 (slam)	7	1,6	1,57	mg/kg	28
	2003-7 (slam)	7	2,3	2,58		34
Mo	2002-5 (slam)	10	5,4	5,5	mg/kg	18,0
	2003-7 (slam)	10	5,6	5,6		23
pH	2002-5 (slam)	9	6,7	7,1		4,2
	2003-7 (slam)	10	7,3	7,6		3,8
Alkalinitet	2002-5 (slam)	5	1,2	1,3	mmol/g	11,6
	2003-7 (slam)	5	1,9	1,9		8,8
TS	2002-5 (slam)	10	951	950	g/kg	0,6
	2003-7 (slam)	11	942	943		1,6
	2003-7 (sediment)	7	992	993		0,1
	2003-7 (sediment)	7	974	974		0,2
GT	2002-5 (slam)	9	594	609	$\mu\text{g/L P}$	4,1
	2003-7 (slam)	9	489	504		5,9
	2003-7 (sediment)	9	53	54,7		9,7
	2003-7 (sediment)	7	180	182		3,8
TN	2002-5 (slam)	7	44,2	43,7	g/kg	3,6
	2003-7 (slam)	8	32,1	32,6		7,8
TP	2002-5 (slam)	12	35,7	35,6	g/kg	4,7
	2003-7 (slam)	12	38,1	38,2		4,0
Ca	2002-5 (slam)	9	29,1	29,3	g/kg	10,1
	2003-7 (slam)	9	34,0	34,1		7,6
Fe	2002-5 (slam)	11	13,4	13,5	g/kg	8,0
	2003-7 (slam)	11	15,7	15,9		6,0
Al	2002-5 (slam)	8	19000	19548	mg/kg	6,0
	2003-7 (slam)	8	56000	57128		7,0
	2003-7 (sediment)	11	2600	2743		17,2
	2003-7 (sediment)	10	5000	5048		14,7
Li	2003-7 (sediment)	9	3,6	4,2	mg/kg	35
	2003-7 (sediment)	6	6,3	5,9		14,8
TOC	2003-7 (sediment)	4	-	17,2	mg/kg	28
	2003-7 (sediment)	4	-	83,7		23

Tabel 1. Generel analysekvalitet for parametre i præstationsprøvningerne SOLID-5. n: antal laboratorier, μ : nominal værdi, m: gennemsnit og CV_R: variationskoefficient.

INDHOLD

Sporelementer i slam og sediment.....	1
Reviderede metodetablade	4

REFLAB

Den opnåede analysekvalitet ved disse præstations-prøvninger ligger på niveau med eller er bedre end kvaliteten opnået ved tidligere interlaboratorieundersøgelser /1/. En af de udsendte sedimentprøver var tidligere anvendt ved en præstationsprøvning i 1995. Resultaterne for de to runder er sammenlignet nedenfor i tabel 2.

Parameter	n		m		Enhed for m	CV _R %	
	1995	2003	1995	2003		1995	2003
As	22	11	2,0	2,4	mg/kg	24,6	12,4
Cd	31	12	0,44	0,43	mg/kg	15,0	7,8
Cr	39	13	7,4	7,8	mg/kg	24,3	14,9
Cu	36	13	21,5	20,5	mg/kg	9,3	6,4
Hg	31	11	0,13	0,12	mg/kg	39,3	18,1
Ni	35	14	5,0	5,0	mg/kg	19	11,2
Pb	40	13	16,3	14,9	mg/kg	16,0	12,3
Zn	39	13	62,5	60,5	mg/kg	8,5	6,9
TS	28	7	994	993	g/kg	0,2	0,1

Tabel 2. Sammenligning mellem resultater opnået for samme prøve af marint sediment i 1995 og 2003. n: antal laboratorier, m: gennemsnit og CV_R: variationskoefficient.

Gennemsnittet opnået i de to præstationsprøvninger ligger generelt tæt på hinanden. Imidlertid er variationskoefficienterne i de to præstationsprøvninger markant forskellige og i 2003 i alle tilfælde mindre end i 1995. For As, Cd, Cr, Hg og i lidt mindre grad Ni ses en betydelig forbedring. Det betyder, at sammenligneligheden mellem laboratorier er forbedret i den forløbne periode.



Sammenligning mellem metoder

De indsamlede informationer indeholder data for destruktionsprincip, måleprincip og kalibreringsprincip. Data for kalibreringsprincipper er i alle tilfælde utilstrækkelige til at foretage sammenligning.

De fleste laboratorier anvender destruktion med salpetersyre i autoklave, men enkelte har anvendt destruktion med salpetersyre i mikrobølgeovn. Data er utilstrækkelige til en statistisk analyse og i de fleste tilfælde giver en umiddelbar vurdering ikke anledning til at antage, at der kunne være forskel på de to destruktionsmåder. For Cr antyder resultaterne imidlertid, at destruktion i mikrobølgeovn kan give højere værdier end destruktion i autoklave. Ved validering af destruktionsmetode med anvendelse af mikrobølgeovn bør laboratorierne derfor have opmærksomheden særlig rettet mod dette metal, indtil det bliver muligt at verificere eller afkræfte den antydede forskel.

Sammenligning af måleprincipper viste i de fleste tilfælde ingen forskel mellem metodernes gennemsnit og spredning. En oversigt over de metoder, som ikke viser forskel, er vist i tabel 3.

Præstationsprøvning	Parameter	Sammenlignede metoder		
2002-5 slam	Pb	AAS flamme	ICP-AES	
2003-7 sediment			ICP-AES	ICP-MS
2002-5 slam	Cd	AAS grafitovn	ICP-AES	ICP-MS
2003-7 sediment		se senere		
2002-5 slam	Cr	flertallet anvender ICP-AES		
2003-7 sediment			ICP-AES	ICP-MS
2002-5 slam	Cu	AAS flamme	ICP-AES	
2003-7 sediment			ICP-AES	ICP-MS
2002-5 slam	Zn	AAS flamme	ICP-AES	
2003-7 sediment		flertallet anvender ICP-AES		
2002-5 slam	TP	Nordforsk	DS259+ ICP-AES	

Tabel 3. Parametre for hvilke en sammenligning ikke viser forskel mellem de anførte måleprincipper.

For total fosfor er det overraskende, at der ikke vises forskel, idet tidligere undersøgelser for jord har vist lavere resultater ved oplukning med DS 259 efterfulgt af måling ved ICP-AES end ved anvendelse af Nordforsk-metoden /4/.

For As og Ni i slam og Cd i sediment blev der påvist statistisk signifikant forskel mellem målemetoder. Disse forskelle er vist i de følgende afsnit.

Arsen

Arsen blev målt med AAS med flamme (1 laboratorium), AAS med hydridteknik (1 laboratorium), ICP-AES og ICP-MS. En sammenligning mellem ICP-AES og ICP-MS er vist nedenfor.

REFLAB

Præstationsprøvning	Metode	n	μ $\mu\text{g/L N}$	m $\mu\text{g/L N}$	CV_R %
2002-5 slam A	ICP-AES	4	3,9	4,46	46
	ICP-MS	5		3,88	4,7
2002-5 slam B	ICP-AES	4	7,9	8,36	29
	ICP-MS	5		7,60	7,8
2003-7 sediment A	ICP-AES	5	2,4	2,23	4,6
	ICP-MS	4		2,84	33
2003-7 sediment B	ICP-AES	4	2,7	2,68	8,1
	ICP-MS	4		2,76	19,9

Tabel 4. Resultater for bestemmelse af arsen i præstationsprøvning SOLID-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R : variationskoefficient

Spredningen (CV_R) ved ICP-AES er signifikant større end ved ICP-MS i slamprøverne mens det modsatte er tilfældet i sedimentprøverne. Dette kan skyldes enten et uheldigt valg af bølgelængde og medfølgende interferensproblemer og/eller uhensigtsmæssigt valg af kalibreringsprincip. De tilgængelige data fra præstationsprøvningen tillader dog ikke en klarlægning af disse forhold. I sedimentprøverne kan den store spredning ved ICP-MS dog henføres til ét laboratorium, og der er ingen forskel hvis dette laboratoriums resultater ikke medtages.

Der er ikke forskel på middelværdierne opnået med de to metoder.

Cadmium

Cadmium blev målt med AAS med grafitovn (ETAAS), AAS med flamme (1 laboratorium), ICP-AES og ICP-MS. En sammenligning mellem de metoder, hvor datamaterialet er tilstrækkeligt er vist nedenfor.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ $\mu\text{g/L N}$	m $\mu\text{g/L N}$	CV_R %
2002-5 slam A	ETAAS	6	1,4	1,27	7,6
	ICP-AES	6		1,36	8,4
	ICP-MS	4		1,39	4,8
2002-5 slam B	ETAAS	6	1,3	1,29	13,0
	ICP-AES	6		1,32	9,8
	ICP-MS	4		1,38	8,7
2003-7 sediment A	ETAAS	3	0,43	0,40	-
	ICP-AES	5		0,45	17,0
	ICP-MS	5		0,45	4,7
2003-7 sediment B	ETAAS	3	0,25	0,23	-
	ICP-AES	5		0,23	28
	ICP-MS	5		0,26	14,4

Tabel 5. Resultater for bestemmelse af cadmium i præstationsprøvning SOLID-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R : variationskoefficient



Gennemsnit for de tre metoder afviger ikke fra hinanden. I sedimentprøve A er spredningen ved ICP-AES signifikant større end for ICP-MS. Den samme tendens ses i de øvrige tre prøver, men for disse er forskellen ikke signifikant. Indholdet af cadmium i sedimentprøverne ligger tæt på den typiske detektionsgrænse for cadmium ved ICP-AES og lavere end 1 mg/kg TS, som tidligere har været angivet som nedre grænse for cadmium analyser i jord /4/. Endvidere er cadmium målinger ved ICP-AES interfereret af elementer som As og Fe afhængig af den valgte bølgelængde. Manglende korrektion for disse spektrale interferenser samt det lave indhold i forhold til detektionsgrænsen kan forklare de højere spredninger ved ICP-AES. Det anbefales at overveje anvendelsen af ICP-MS til cadmium målinger af indhold under 1 mg/kg TS, specielt for prøvetyper som kan have relativt høje indhold af As og Fe.

Nikkel

Nikkel bestemmes med AAS med grafitovn (2 laboratorier, AAS flamme, ICP-AES og ICP-MS (3-4 laboratorier). Laboratorierne, som har anvendt ICP-MS har anvendt forskellige destruktions- og kalibreringsprincipper. Forskellen mellem de opnåede resultater er for stor til at muliggøre en samlet statistisk analyse for alle data med ICP-MS og ICP-MS indgår derfor ikke i metodevurderingen. Resultater for AAS med flamme (FAAS) og ICP-AES er vist nedenfor.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ $\mu\text{g/L N}$	m $\mu\text{g/L N}$	CV_R %
2002-5 slam A	FAAS	4	14,6	16,2	16,7
	ICP-AES	9		13,8	10,7
2002-5 slam B	FAAS	4	16,0	18,3	16,0
	ICP-AES	9		15,3	6,9
2003-7 sediment A	FAAS	0	4,9	-	-
	ICP-AES	9		4,79	9,6
2003-7 sediment B	FAAS	0	7,5	-	-
	ICP-AES	9		7,27	7,1

Tabel 6. Resultater for bestemmelse af nikkel i præstationsprøvning SOLID-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R : variationskoefficient

REFLAB

Ingen laboratorier har anvendt AAS til sedimentprøver. I slam ses ikke signifikant forskel på gennemsnit ved AAS med flamme og ICP-AES, men spredningen er markant større for AAS end for ICP-AES, i prøve A er forskellen dog ikke statistisk signifikant.

Slutteligt blev foretaget en sammenligning af de måleprincipper, der blev anvendt til analyse af sedimentprøve A i henholdsvis 1995 og 2003. Sammenligningen er vist i Tabel 7 nedenfor.

Parameter	Årstal	Antal deltagere	AAS	ICP-AES	ICP-MS
As	1995	22	21	-	1
	2003	11	3	5	3
Cd	1995	31	26	2	3
	2003	12	3	4	5
Cr	1995	39	27	9	3
	2003	13	-	8	5
Cu	1995	36	24	9	3
	2003	13	-	8	5
Ni	1995	35	25	8	2
	2003	14	-	9	5
Pb	1995	40	27	10	3
	2003	13	-	8	5

Tabel 7. Sammenligning af metoder anvendt i 1995 og 2003 til analyse af sedimentprøve. AAS dækker over atom absorptionsspektroskopi ved såvel flamme, grafitovn og hydrid-teknik (fra /5/)

Af Tabel 7, ses det, at der er sket et tydeligt skift fra enkeltelement metoder såsom AAS til multielement metode såsom ICP-AES og ICP-MS. Denne udvikling i anvendelse af målemetoder bidrager til den reducerede usikkerhed som observeres i Tabel 2 og 6.

Referencer

- 1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. *Kompendium over metoder til miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse.* 1997.
- 2/ Eurofins A/S. *Proficiency test SOLID-5 (2002-5), Metaller i slam. Deltagerreport. September 2002.*
- 3/ Eurofins A/S. *Proficiency test SOLID-5 (2003-7), Metaller i sediment. Deltagerreport. August 2003.*
- 4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. *Metaller i jord. NYT fra REFLAB 2002/2.*
- 5/ Indlæg på Referencelaboratoriets workshop i Miljøstyrelsen, 4. november 2003 "Erfaringer fra præstationsprøvninger for faste- og

vandige matricer herunder vurdering af metodernes egnethed til formålet /ved Henrik Green-Pedersen.

Reviderede metodedatablade

Referencelaboratoriet udgiver metodedatablade for parametre, hvor standarderne ikke beskriver forhold omkring prøvetagning, prøveopbevaring, konservering, forbehandling mv. tilstrækkeligt til at sikre sammenlignelige resultater.

En række metodedatablade er netop revideret, og de ny udgaver kan findes på Referencelaboratoriets hjemmeside: www.reference-lab.dk.

I databladene er foretaget ændringer af mere redaktionel karakter af hensyn til anvendeligheden i forbindelse med det nationale overvågningsprogram, NOVANA. I visse datablade er desuden sket ændringer, som er af betydning for laboratoriernes analyse og prøvehåndtering. Disse ændringer er:

- Nitrit+nitrat, nitrit, ammonium og opløst orthophosphat: marine prøver kan undtagelsesvis konserveres ved frysning. Opbevaringstiden for frosne prøver er øget fra »natten over« til »5 døgn«.
- Ammonium i marint vand: under målemetode er indføjet, at analyse af salte prøver (saltindhold over 8 ‰) fordrer særlig hensyntagen til effekten af saltindholdet.
- Opløst orthophosphat: målemetoder er opdateret til DS/EN ISO 6878:2004, del 4 og 5. Henvielse til DS 291:1985 er fjernet.
- Total fosfor og opløst total fosfor i grundvand: målemetode er opdateret til DS/EN ISO 6878:2004, del 7. Konservering med syre i henhold til standarden er indføjet som første mulighed med den hidtidige konservering ved frysning som alternativ. Desuden er indføjet, at frossen prøve skal tilsættes syre inden analyse. Dette er gjort for at sikre den rette pH-værdi under oplukning. I konsekvens af ændringen er afsnit om prøvehåndtering inden analyse og opbevaring tilrettet.
- Total fosfor: anvendelsesområdet er udvidet til også at omfatte spildevand.

Referencelaboratoriet vil gerne gøre det let for laboratorier, brugere af miljødata og andre interesserede at være opdateret, og tilbyder derfor at sende en e-mail, hver gang der er nyt om metodedatablade. Man kan tilmelde sig denne service på Referencelaboratoriets hjemmeside.

Telefon: 70 22 42 30
Fax: 70 22 42 55
E-mail: uol@eurofins.dk
Adresse: Strandplanaden 110
2665 Vallensbæk Strand

www.reference-lab.dk

