

Analysekvalitet for metaller i spildevand og perkolat

af Ulla Lund

Tre præstationsprøvninger, SPIL-5, afholdt i 2002, 2004 og 2006 for sporelementer i spildevand og perkolat er vurderet. Sammenligneligheden mellem deltagernes resultater er generelt ikke tilfredsstillende, med undtagelse af Co og Mo. Sammenligneligheden er for de fleste sporelementer dårligst for den præstationsprøvning, hvor prøvetypen var perkolat. Den pågældende prøve var da også analyseteknisk vanskelig på grund af indhold af salte mv.

Bestemmelse af sporelementer i spildevand og perkolat giver mulighed for forskellighed i valg af metode til forbehandling af prøverne med henblik på at bringe sporelementerne i opløsning og valg af princip for slutbestemmelse af sporelementerne.

De fleste deltagere har forbehandlet prøverne ved behandling med salpetersyre i autoklave, men enkelte har valgt at undlade forbehandling. De to grupper af deltagere bestemmer herved forskellige parametre, idet de førstnævnte bestemmer totalt indhold af sporelementer, mens de sidstnævnte bestemmer den fraktion, der kan overføres til apparatet, dvs. på opløst form og som mindre partikler. Ved de aktuelle prøver viser resultaterne kun forskel i begrænset omfang, men forskellen i metode til forbehandling er potentielt en kilde til manglende sammenlignelighed. Referencelaboratoriets metodetablade for metaller i spildevand foreskriver oplukning. Prøver til bestemmelse af sølv skal stabiliseres med ammoniakvand efter oplukning med salpetersyre, jf. DS/EN ISO 15587-2:2003. En del laboratorier undlader denne stabilisering og resultaterne antyder, at dette medfører lavere værdier og muligvis højere spredning.

Metoderne til slutmåling antyder, at resultaterne opnået med optisk ICP kan være lavere, end hvis der anvendes AAS med grafitovn eller ICP-MS. Det kan muligvis skyldes, at deltagerne generelt har anvendt et kalibreringsprincip for optisk ICP, der ikke er robust overfor matrixinterferens. Endvidere findes resultater for bestemmelse af bly, som antyder, at den generelle analysekvalitet vil kunne forbedres, såfremt deltagerne vælger optimalt måleprincip.

I 2002, 2004 og 2006 blev gennemført præstationsprøvninger, SPIL-5 /1, 2, 3/, for metaller i spildevand og perkolat. Præstationsprøvningerne var arrangeret af Eurofins A/S efter aftale med DANAK.

Prøverne var:

2002: spildevand fra galvanoindustri
2004: industribelastet afløbsvand fra kommunalt renseanlæg
2006: lossepladsperkolat.

I forbindelse med præstationsprøvningerne er foretaget en metodevurdering for de analyseparametre, hvor mindst to metoder hver er anvendt af mindst fire deltagende laboratorier.

Generel analysekvalitet

Den opnåede generelle analysekvalitet er opsummeret i tabel 1. Den opnåede analysekvalitet er sammenlignelig med hvad der tidligere er set for spildevand /4/. Dog findes ikke data fra tidligere præstationsprøvninger på spildevand for Al, B, Ba, Mo, Sb, Se, Tl, U og V. For B, Ba, Sb og V findes tidligere data for grundvand og drikkevand på sammenligneligt koncentrationsniveau, og her er analysekvaliteten ligeledes sammenlignelig. Analyse-kvaliteten er med enkelte undtagelser ikke tilfredsstillende /5/. Analyse-kvaliteten for Co og Mo er tilnærmelsesvis tilfredsstillende, mens øvrige parametre kan vise tilfredsstillende analysekvalitet for en enkelt prøve.

Den dårligste analysekvalitet ses for de fleste parametre i 2006, hvor prøvetypen var lossepladsperkolat. Matrix i denne prøve var vanskelig, idet prøven havde et højt saltindhold og desuden var viskøs. Det er derfor ikke overraskende, at denne prøve har givet flest analysetekniske vanskeligheder.



INDHOLD

Analysekvalitet for metaller i spildevand og perkolat.....	1
Behandling af vandprøver til bestemmelse af kviksølv, sølv og tin	6

Tabel 1. Generel analysekvalitet for parametre i præstationsprøvnin-
gerne SPIL-5. n: antal laboratorier, μ : nominal værdi, m: gen-
nemsnit og CVR: variationskoefficient (reproducerbarhed).

Para- meter	Præstations- prøvning	n	μ	m	Enhed for μ og m	CVR%
Ag	2002-2	16	4,83	4,92	$\mu\text{g/L}$	22,1
	2004-2	12	6,54	6,69		10,7
	2006-2	10	7,48	6,62		30,0
Al	2006-2	10	1284	1299	$\mu\text{g/L}$	6,9
As	2002-2	17	75,3	75,0	$\mu\text{g/L}$	24,6
	2004-2	14	42,1	42,4		21,2
	2006-2	13	26,9	27,5		40
B	2004-2	10	390	392	$\mu\text{g/L}$	15,6
	2006-2	8	5541	5593		6,6
Ba	2004-2	12	46,9	46,6	$\mu\text{g/L}$	7,5
	2006-2	9	13,6	14,7		21,3
Cd	2002-2	22	8,2	8,08	$\mu\text{g/L}$	10,8
	2004-2	14	2,06	2,07		9,7
	2006-2	13	2,07	2,14		15,4
Cr	2002-2	21	126	129	$\mu\text{g/L}$	13,6
	2004-2	14	31,8	31,4		10,2
	2006-2	14	62,0	60,6		21,5
Co	2004-2	13	26,4	27,0	$\mu\text{g/L}$	9,9
	2006-2	9	19,9	20,4		12,1
Cu	2002-2	21	111	114	$\mu\text{g/L}$	16,6
	2004-2	13	57,2	58,5		10,0
	2006-2	14	85,5	83,4		28,0
Hg	2002-2	18	2,55	2,39	$\mu\text{g/L}$	23,4
	2004-2	15	3,98	4,00		10,6
	2006-2	13	12,1	12,2		13,2
Mo	2004-2	12	51,7	51,6	$\mu\text{g/L}$	9,4
	2006-2	10	62,0	63,2		10,5
Ni	2002-2	20	94,9	90,1	$\mu\text{g/L}$	16,0
	2004-2	13	10,7	11,0		15,0
	2006-2	12	22,8	22,9		12,0
Pb	2002-2	23	79,7	82,6	$\mu\text{g/L}$	26,0
	2004-2	14	33,7	33,9		23,0
	2006-2	11	19,6	19,3		30,5
Sb	2004-2	9	81,6	82,9	$\mu\text{g/L}$	19,2
	2006-2	7	1,79	1,83		16,1
Se	2004-2	11	65,7	65,1	$\mu\text{g/L}$	15,2
	2006-2	6	24,4	21,7		100
Sn	2002-2	8	44,7	44,4	$\mu\text{g/L}$	5,5
	2004-2	10	37,6	36,3		21,3
	2006-2	6	16,7	14,9		55
Tl	2004-2	8	89,1	89,6	$\mu\text{g/L}$	6,01
	2006-2	7	9,14	8,98		8,9
U	2006-2	5	0,027	0,024	$\mu\text{g/L}$	57
V	2004-2	11	54,6	53,4	$\mu\text{g/L}$	9,0
	2006-2	6	3,68	2,97		28,7
Zn	2002-2	20	2779	2748	$\mu\text{g/L}$	13,9
	2004-2	12	79,5	79,3		13,8
	2006-2	14	69,8	68,1		32,0

Metoder til forbehandling

Langt de fleste laboratorier har valgt at oplukke spildevands-
prøverne med anvendelse af salpetersyre i autoklave (DS 259)
eller eventuelt mikrobølgeovn. Der er derfor ikke datamateriale til
sammenligning af flere metoder til forbehandling.

Prøver til bestemmelse af sølv bør imidlertid stabiliseres med
ammoniakvand efter oplukning, jf. metodetablade for sølv i spil-
devand /6/ og DS/EN ISO 15587-2:2003. Dette er gjort af nogle,
men ikke alle laboratorier. En sammenligning af oplukning med
salpetersyre (HNO_3) med og uden stabilisering med ammoniak-
vand (NH_3) er vist i tabel 2.

Tabel 2. Resultater for oplukning af sølv i præstationsprøvning SPIL-5.
n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CVR:
variationskoefficient (reproducerbarhed).

Præ- stations- prøvning	Metode	n	μ $\mu\text{g/L}$	m $\mu\text{g/L}$	CV_R %
2002-2 industri- spil- devand	HNO_3 -oplukning	5	4,83	4,61	18,0
	HNO_3 -oplukning + NH_3 -stabilisering	7		5,49	15,4
2004-2 afløb fra renseanlæg	HNO_3 -oplukning	5	6,54	5,92	26,2
	HNO_3 -oplukning + NH_3 -stabilisering	5		7,15	9,3
2006-2 losseplads- perkolat	HNO_3 -oplukning	5	7,48	7,25	16,3
	HNO_3 -oplukning + NH_3 -stabilisering	2		8,79	-

Resultaterne viser en klar tendens til at gennemsnittet ligger ca.
20% højere når de oplukkede prøver er stabiliseret med ammo-
niakvand. Den store variation i data betyder imidlertid, at forskel-
len ikke er statistisk signifikant.

De nominelle værdier er fastlagt ud fra de deltagende laborato-
riers medianværdi. I alle tre præstationsprøvninger har det imid-
lertid vist sig, at medianværdien er lavere end den koncentration,
der er tilsat ved prøvefremstilling. I de tre præstationsprøvninger
er tilsat 5,0 - 6,8 og 8,5 $\mu\text{g/L}$. Gennemsnitsværdierne for prøver,
der ikke er stabiliseret med ammoniak, er i alle de tre prøvninger
lidt lavere end den tilsatte mængde. Den tilsatte mængde genfin-
des i ammoniakstabiliserede prøver.

Resultaterne fra 2004 viser en signifikant mindre variation (CVR),
når prøverne er stabiliseret med ammoniakvand. Resultaterne
fra 2002 viser en ikke-signifikant tendens i samme retning, mens
der i 2006 ikke er tilstrækkeligt datamateriale til statistisk vurde-
ring.

Der ses ved alle tre præstationsprøvninger enkelte laborato-
rier, som angiver at have analyseret uden forbehandling. Refe-
rencelaboratoriets metodetablade for metaller i spildevand
foreskriver oplukning, dvs. måling af det totale indhold af spor-
elementerne. Undlades oplukning måles alene sporelement på
opløst form og bundet i mindre partikler, som ikke bundfældes

REFLAB



og som kan passere igennem sprøjte i autosampler eller nebulizer. Antallet af laboratorier, der ikke oplukker prøverne, er dog så lille, at det ikke er muligt at vurdere data statistisk. Effekten af den manglende forbehandling er forholdsvis beskedent, hvilket formodentlig skyldes, at prøver til præstationsprøvning fra arrangørens side er forbehandlet med henblik på at sikre homogenitet. Denne forbehandling fjerner blandt andet suspenderet stof, hvorfor forskellen mellem opløst og totalt indhold af sporelementer er begrænset. Den begrænsede forskel kan derfor ikke tages som udtryk for, at oplukning af spildevandsprøver ikke er nødvendig.

Metoder til måling af sporelementer

Deltagerne i præstationsprøvningerne har i de fleste tilfælde valgt de samme måleprincipper, hvorfor der kun er begrænsede muligheder for sammenligning af metoder til slutbestemmelse. Sammenligning af målemetoder har givet følgende resultater:

Al ICP-MS og ICP-OES giver sammenlignelige resultater /3/

As ICP-MS og ETAAS giver sammenlignelige resultater /1/

B ICP-MS og ICP-OES giver sammenlignelige resultater /2, 3/

Ba ICP-MS og ICP-OES giver sammenlignelige resultater /2/

Cd ICP-MS og ETAAS giver sammenlignelige resultater /1, 2, 3/. Begge er tillige sammenlignelige med ICP-OES /1/

Cu ICP-MS og ETAAS giver sammenlignelige resultater /1, 2/. ICP-MS og ICP-OES giver sammenlignelige resultater /2, 3/.

Cr Se nedenfor

Hg AFS og cold vapour AAS giver sammenlignelige resultater /1, 2, 3/

Ni ICP-MS og ETAAS giver sammenlignelige resultater /1, 2/. Begge er tillige sammenlignelige med ICP-OES /1/

Pb Se nedenfor

Zn ICP-MS og ICP-OES giver sammenlignelige resultater /3/. Begge er tillige sammenlignelige med flamme-AAS /1/

Co, Mo, Sb, Se, Ti, V, U Flertallet anvender ICP-MS /2, 3/

Sn Flertallet anvender ICP-MS /1, 2, 3/

ICP-MS: induktivt koblet plasma med massespektrometrisk detektion

ICP-OES; induktivt koblet plasma med atomemissions detektion

AAS: atomabsorptionsspektrometri

ETAAS: grafitovn atomabsorptionsspektrometri

REFLAB

Målemetoder for chrom

Til måling af chrom anvender de fleste laboratorier i dag enten grafitovn AAS (ETAAS), ICP-MS eller optisk ICP (ICP-OES). Tidligere anvendtes i vid udstrækning ETAAS, men antallet er faldende, således at der i den seneste præstationsprøvning ikke er tilstrækkeligt datamateriale til statistisk vurdering af denne målemetode. Resultatet af sammenligning af de tre metoder ses i tabel 3.

Tabel 3. Resultater for bestemmelse af chrom i præstationsprøvning SPIL-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CVR: variationskoefficient (reproducerbarhed).

Præstationsprøvning	Metode	n	$\mu\mu\text{g/L}$	m $\mu\text{g/L}$	CVR %
2002-2 industrispildevand	ICP-MS	5	125,8	130,5	14,6
	ICP-OES	5		116,0	6,0
	ETAAS	10		134,9	14,5
2004-2 afløb fra rensesanlæg	ICP-MS	6	31,8	31,3	8,4
	ICP-OES	3		28,0	-
	ETAAS	6		33,0	6,4
2006-2 lossepladsperkolat	ICP-MS	5	62,0	62,8	7,4
	ICP-OES	6		52,5	22,2
	ETAAS	3		73,2	-

Tabel 3 viser en tendens til lavere resultater ved anvendelse af ICP-OES, men forskellen er kun signifikant i forhold til ETAAS i 2002.

Resultaterne for spredning med de tre metoder viser ingen klar tendens, idet spredningen ved ICP-OES er signifikant mindre end for ICP-MS og ETAAS i 2002, mens spredningen ved ICP-OES er større end for ICP-MS i 2006.

Målemetoder for bly

Til måling af bly anvender de fleste laboratorier enten grafitovn AAS (ETAAS), ICP-MS eller optisk ICP (ICP-OES). I perioden fra 2002 til 2006 er sket en ændring idet de fleste i 2002 anvendte ETAAS, hvor de fleste i dag anvender ICP-MS. Resultatet af sammenligning af de tre metoder ses i tabel 4.

Tabel 4. Resultater for bestemmelse af bly i præstationsprøvning SPIL-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CVR: variationskoefficient (reproducerbarhed).

Præstationsprøvning	Metode	n	$\mu\mu\text{g/L}$	m $\mu\text{g/L}$	CVR %
2002-2 industrispildevand	ICP-MS	7	79,7	77,5	10,8
	ICP-OES	4		67,1	26,7
	ETAAS	10		84,2	20,8
2004-2 afløb fra rensesanlæg	ICP-MS	7	33,7	35,2	5,8
	ICP-OES	3		32,2	-
	ETAAS	3		33,7	-
2006-2 lossepladsperkolat	ICP-MS	7	19,6	19,5	13,0
	ICP-OES	1		14,0	-
	ETAAS	3		24,6	-

Der findes kun tilstrækkeligt datamateriale til statistisk vurdering i 2002. Gennemsnittet ved hver af de tre målemetoder er ikke statistisk forskellige, men spredningen ved ICP-MS er derimod signifikant mindre end ved de to andre måleprincipper. Niveaulet for spredning ved ICP-MS fortsætter i præstationsprøvningerne fra 2004 og 2006.

Sammenlignes data for ICP-MS med den generelle analysekvalitet for bly i tabel 1 ses, at den generelle analysekvalitet synes markant påvirket af valget af måleprincip. Det er sandsynligt, at en forbedret analysekvalitet ville kunne opnås ved hensigtsmæssigt valg af måleprincip.

Optisk ICP

Resultaterne for chrom og bly i tabel 3 og 4 antyder, at ICP-OES giver lavere resultater end ETAAS og ICP-MS. Som følge af de lave deltagerantal i præstationsprøvningerne er det kun i få tilfælde muligt at undersøge om ICP-OES generelt giver lavere resultater end øvrige metoder. I stedet er søgt visuelt at bedømme dette forhold.

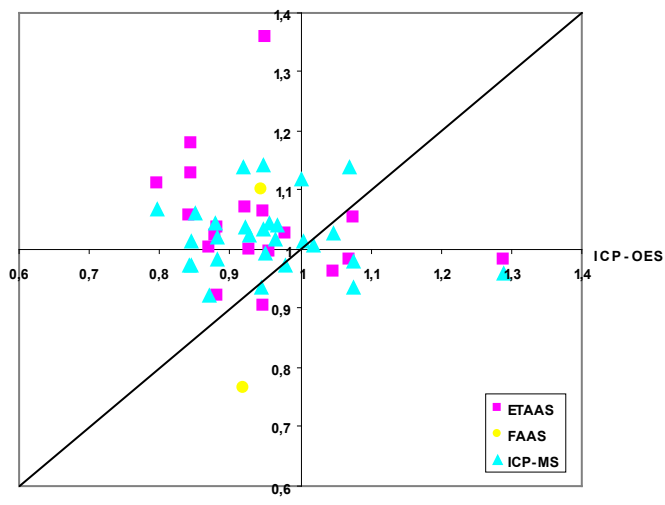
Det er udført ved at alle data fra de tre præstationsprøvninger er samlet og for hver parameter i hver præstationsprøvning er data adskilt i henhold til den anvendte målemetode. For hver parameter er gennemsnit opnået med hver målemetode normaliseret i forhold til den nominelle værdi.



De nominelle værdier er fastlagt på basis af medianværdien for alle deltagende laboratorier. Ideelt set skulle det normerede gennemsnit for alle målemetoder derfor ligge tæt på 1. Såfremt en målemetode giver et normeret gennemsnit under 1, må det forventes, at en eller flere andre målemetoder giver et normeret gennemsnit over 1. En afvigelse fra et normeret gennemsnit på 1 kan derfor ikke tages som udtryk for at en given metode måler

forkert, men alene for at en anden metode afviger fra 1 med modsat fortegn.

Resultaterne for de normerede gennemsnit er søgt illustreret i figur 1. Her er de normerede gennemsnit for ICP-OES afbildet ud af x-aksen, og de normerede gennemsnit for ETAAS og ICP-MS er afbildet med hver sin signatur op ad y-aksen. I figuren er desuden indtegnet en linie med 45° hældning. Denne linie adskiller den øverste/venstre del af figuren, hvor ETAAS henholdsvis ICP-MS giver det højeste gennemsnit og den nederste/højre del af figuren, hvor ICP-OES giver det højeste gennemsnit.



Figur 1 Normerede gennemsnit for en række sporelementer målt ved ETAAS henholdsvis ICP-MS afsat som funktion af det normerede gennemsnit for ICP-OES.

I figuren ses, at den overvejende del af punkterne – ca. tre fjerdedel – befinder sig i den øverste/venstre del af diagrammet. Der er således en klar tendens til, at ETAAS og ICP-MS giver højere værdier end ICP-OES. Visuelt vurderet viser de samlede data således samme tendens som tabel 3 og 4, nemlig at der opnås lavere værdier med ICP-OES end med ETAAS og ICP-MS.

Langt hovedparten af de deltagende laboratorier anvendes ICP-OES med kalibreringskurve uden intern standard, hvori mod hovedparten af laboratorier, der anvender ICP-MS måler med intern standard. For ETAAS fordeler deltagerne sig mellem anvendelse af ekstern kalibreringskurve og standardaddition/additionskalibrering. Samtidig må det forventes, at mange prøver måles ufortyndet ved ICP-OES, mens der fortyndes ved måling ved ICP-MS og ETAAS.

Den generelt anvendte kalibreringsteknik ved ICP-OES indebærer risiko for matrixinterferens, både fra den kemiske sammensætning af prøverne og eventuel forskel mellem standardens og prøvens viskositet. Det forhold at prøverne ikke fortyndes eller fortyndes mindre end til ETAAS og ICP-MS, medfører ligeledes øget risiko for interferens. Matrixinterferens vil give anledning til lavere resultater sammenlignet med målinger, hvor denne interferens er søgt fjernet ved fortynding eller kalibreringsteknik.

Det må derfor anbefales, at laboratorierne vurderer deres kalibreringsteknik i forhold til de aktuelle prøvetyper. Forskellen mellem ICP-OES og ETAAS henholdsvis ICP-MS er typisk af størrelsesorden 5 – 10%, men som det ses af figur 1 kan væsentligt større forskelle forekomme.

Konklusion

Analysekvaliteten for bestemmelse af sporelementer i spildevand og perkolat er generelt ikke tilfredsstillende.

Datamaterialet fra de tre præstationsprøvnings giver kun begrænsede muligheder for at vurdere de anvendte metoder til oplukning og måling.

De fleste deltagere i præstationsprøvnings oplukker prøverne, men enkelte undlader dette. Det er ikke hensigtsmæssigt, såfremt det totale indhold af sporelementer skal bestemmes, og forskellen er en potentiel kilde til manglende sammenlignelighed. Oplukning foreskrives i Referencelaboratoriets metodedatablade for sporelementer i spildevand. I præstationsprøvnings betyder arrangørens forbehandling af prøverne med henblik på at sikre homogenitet, at der ikke er markant forskel mellem de to fraktioner, hvorfor der generelt ikke ses effekt af om laboratorierne vælger oplukning. Det kan imidlertid ikke forventes at være tilfældet ved de prøver, laboratorierne sædvanligvis modtager.

Valget af måleprincip har i de fleste tilfælde ikke statistisk signifikant betydning for måleresultaterne. For bly ses dog bedre sammenlignelighed (mindre spredning, målt som CVR) ved ICP-MS end ved optisk ICP eller ETAAS. Desuden antyder datamaterialet, at ICP-OES i præstationsprøvnings giver lavere resultater end ETAAS og ICP-MS. Forskellen kan skyldes matrixinterferens ved ICP-OES. Det anbefales derfor, at laboratorierne vurderer deres kalibreringsteknik i forhold til de aktuelle prøvetyper.

Den information fra præstationsprøvnings, der er præsenteret i denne artikel, giver kun i begrænset omfang ideer til hvorledes analysekvaliteten kan forbedres. Referencelaboratoriet overvejer muligheden for aktiviteter med henblik på at opnå, at Miljøstyrelsens krav til analysekvalitet /5/ kan overholdes.

Referencer

- /1/ Eurofins A/S. Præstationsprøvnings SPIL-5 (2002-2). Deltagerreport. Marts 2002.
- /2/ Eurofins A/S. Præstationsprøvnings SPIL-5 (2004-2). Deltagerreport. Februar 2004.
- /3/ Eurofins A/S. Præstationsprøvnings SPIL-5 (2006-2). Deltagerreport. Februar 2006.
- /4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Kompendium over metoder til miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse. 1997 og 2002.
- /5/ Miljø- og Energiministeriet. Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. 30. juni 1997
- /6/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Metodedatablad for sølv i spildevand. 2005 (se www.reference-lab.dk).

Behandling af vandprøver til bestemmelse af kviksølv, sølv og tin

af Ulla Lund og Kirsten Stuckert



De fleste metaller og andre sporelementer konserveres hensigtsmæssigt ved tilsætning af salpetersyre til pH mellem 1 og 2. For kviksølv, sølv og tin kræves imidlertid særlige forholdsregler for at undgå tab. De fleste standarder anbefaler konservering af prøver til måling af kviksølv ved tilsætning af salpetersyre og kaliumdichromat. Det medfører stor risiko for kontaminering med chrom og Referencelaboratoriet har ved en undersøgelse vist, at konservering med en høj koncentration af salpetersyre og opbevaring på køl giver tilfredsstillende stabilitet i mindst 2 måneder.

Sølv konserveres med salpetersyre, men bør opbevares i den beholder, der anvendes til oplukning, da der er risiko for tab ved udfældning og sorption af de udfældede forbindelser til opbevaringsbeholderens vægge. Det er nødvendigt at tilsætte en kompleksbinder (Referencelaboratoriet anbefaler ammoniakvand) for at sikre, at sølv holdes i opløsning, også efter oplukning.

Tin konserveres i henhold til gældende standarder med saltsyre, da salpetersyre medfører risiko for udfældning. Procedurene for konservering er beskrevet i Referencelaboratoriets tre metodedatablade for kviksølv, sølv og tin i spildevand.

Konservering af prøver til sporelementanalyse foretages generelt ved tilsætning af salpetersyre til pH mellem 1 og 2. Prøver er i så fald holdbare i en måned, jvf. DS/EN ISO 5667-3 /1/. Undtaget fra denne generelle retningslinie er kviksølv og tin. Sølv er i DS/EN ISO 5667-3 omfattet af de generelle retningslinier for sporelementer. Imidlertid er det tidligere vist, at det er nødvendigt at tilsætte ammoniak eller anden kompleksbinder for at give et korrekt resultat /2/.

Denne artikel giver en oversigt over de særlige forhold ved behandling af vandprøver til bestemmelse af kviksølv, sølv og tin.

Kviksølv

DS/EN ISO 5667-3 angiver, at vandprøver til bestemmelse af

kviksølv skal udtages i flasker af borosilikatglas og konserveres med salpetersyre til pH mellem 1 og 2 samt 0,05% (w/w) kaliumdichromat. Andre forskrifter har tilsvarende anvisninger for konservering, dog med varierende mængde kaliumdichromat. Anvendelse af de høje koncentrationer af kaliumdichromat er uønsket i analyselaboratoriet, da det giver stor risiko for kontaminering. Dichromat er desuden toksisk, og der er således også arbejdsmiljømæssige grunde til at søge at undgå anvendelsen. Referencelaboratoriet foretog i 2005 en undersøgelse med henblik på at anbefale konservering uden anvendelse af kaliumdichromat /3/. Følgende procedurer blev undersøgt:

	Beholder	Konservering	Temperatur
A	Borosilikatglas	5 mL HNO ₃ 50 mg K ₂ Cr ₂ O ₇ pr liter prøve	Stuetemperatur
B	Borosilikatglas	10 mL HNO ₃ pr liter prøve	Stuetemperatur
C	Borosilikatglas	10 mL HNO ₃ pr liter prøve	< 4°C
D	Borosilikatglas	10 mL HNO ₃ 1% NaCl pr liter prøve	Stuetemperatur
E	Borosilikatglas	10 mL HNO ₃ 1% NaCl pr liter prøve	< 4°C
F	Polyethylen plast	10 mL HNO ₃ pr liter prøve	< 4°C

Tabel 1 Oversigt over undersøgte konserveringsprocedurer.

Prøverne blev opbevaret i 2 måneder og analyseret ved forsøgets start og til fem forskellige tidspunkter.

Stabilitetsundersøgelserne blev foretaget med to prøver:

- Renset vand tilsat kviksølv, 10,0 µg/L
- Slagterispildevand tilsat kviksølv, 4 µg/L.

Resultaterne af undersøgelsen er vist i tabel 1, hvor ændringen i koncentration efter 2 måneder er vist i procent af startkoncentrationen. Til brug for vurdering af tallene er tillige vist standardafvigelsen på målingerne.

Opbevarings-procedure	Ændring i koncentration fra dag 0 til dag 60	
	Syntetisk prøve10 µg/L	Slagterispildevand4 µg/L
A	- 6%	- 2%
B	- 13%	- 6%
C	- 4%	- 6%
D	+ 1%	
E	- 2%	
F	- 1%	- 9%
Standardafvigelse på måling og fremstilling	4%	9%

Tabel 2 Ændring i koncentration af kviksølv ved opbevaring i 2 måneder, målt i procent af startkoncentration.

REFLAB



Som det ses af tabel 2 er det kun opbevaring B (konservering med 10 mL salpetersyre pr. liter, og opbevaring i glasbeholder ved stuetemperatur), der giver anledning til en ændring, der er væsentligt større end variationen på selve målingen.

På basis af undersøgelserne anbefaler Referencelaboratoriet konservering af prøver til måling af kviksølv med 10 mL salpetersyre pr. liter prøve og opbevaring i glas eller plast ved højst 4°C. Tilsætning af kaliumdichromat eller natriumchlorid giver ligeledes tilfredsstillende stabilitet.

Sølv

DS/EN ISO 5667-3 angiver, at prøver til bestemmelse af sølv konserveres med salpetersyre til pH mellem 1 og 2. Det er velkendt, at sølv fælder ud ved tilstedeværelse af chlorid, og sølvioner kan desuden let reduceres til metallisk sølv. Undersøgelser udført på Århus Universitet /2/ har vist, at det er nødvendigt at foretage en oxiderende behandling (fx. oplukning med salpetersyre) og stabilisering ved tilsætning af kompleksdanner for at holde sølv i opløsning.

Denne behandling er beskrevet i DS/EN ISO 15587-2:2003 samt i Referencelaboratoriets metodedatablad "Sølv i spildevand". Den første artikel i denne nummer af NYT viser, at adskillige laboratorier følger anvisningen i DS/EN ISO 5667-3, men artiklen viser også en tydelig tendens til højere resultater og mindre spredning for måling af Ag ved tilsætning af ammoniakvand, som beskrevet i DS/EN ISO 15587-2:2003.

Referencelaboratoriet anbefaler, at prøver til måling af sølv ophældes i oplukningsbeholderen så snart som muligt efter prøvetagning for at undgå tab af sølv ved sorption af udfældede sølvforbindelser til beholdervægge. Referencelaboratoriet anbefaler tillige, at de særlige forskrifter for sølv i DS/EN ISO 15587-2:2003 følges.

Tin

Tin konserveres i henhold til DS/EN ISO 5667-3 ved tilsætning af saltsyre til pH mellem 1 og 2. Konservering alene med salpetersyre kan ikke anvendes, da der ved denne metode er risiko for udfældning af tinforbindelser.

Referencer

- /1/ DS/EN ISO 5667-3: Vandundersøgelse – Prøvetagning – Del 3: Retningslinier for konservering og transport af vandprøver, 2004.
- /2/ Karina Dixen og Boy Høyer: Sølv i spildevand, NYT fra REFLAB nr. 1, 1998.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Undersøgelser af konserveringsmetoder for kviksølv i spildevand, Eurofins A/S, Rapport, 2005.

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

www.reference-lab.dk