

Metaller i drikkevand

af Kirsten J. Andersen og Ulla Lund, Eurofins A/S

Indledning

I perioden juni 2000 til april 2001 blev der gennemført 3 runder i præstationsprøvning DRINK-5, som omfatter metaller i drikkevand. En tilsvarende præstationsprøvning blev gennemført i februar 2003. På basis af disse data har Referencelaboratoriet uddraget information om den generelle analysekvalitet og, hvor det er muligt, desuden om metodeforskelle. Til brug for Miljøstyrelsens revision af Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v. er desuden sammenstillet information om, hvorvidt de deltagende danske laboratorier opfyldte Bekendtgørelsens krav til analysekvalitet.

Resultaterne viser tilfredsstillende analysekvalitet til kontrol af drikkevandskvalitet for alle undersøgte metaller med undtagelse af selen. For nogle metaller tillader datamaterialet tillige en vurdering i forhold til boringskontrol og grundvandsovervågning. Analysekvaliteten er tilstrækkelig til kontrol af disse prøvetyper for bor, jern, mangan og bly, formentlig tilstrækkelig for barium og utilstrækkelig for kobber og selen.

Metodesammenligninger viser, at ICP-MS giver bedre sammenlignelighed mellem laboratorier end AAS med grafitovn (ETAAS) for cadmium og bly. Resultaterne for ETAAS antyder, at laboratorierne ikke i tilstrækkeligt omfang korrigerer for interferenser og kontrollerer analysen.

Resultaterne af præstationsprøvning 2000-5, 2000-10, 2001-2 og 2003-2 /1, 2, 3, 4/ er gennemgået nedenfor. Præstationsprøvningerne var organiseret af DHI - Institut for Vand og Miljø og efterfølgende Eurofins A/S efter aftale med DANAK.

I forbindelse med præstationsprøvningen er det vurderet, om det var muligt at uddrage informationer om enkelte metoder fra dataene. Forudsætningen herfor er, at mindst fire laboratorier har deltaget med hver af metoderne. Metodevurderingerne og oversigten over generel analysekvalitet omfatter i de første tre runder alene danske deltagere i præstationsprøvningerne, mens alle deltagere er medtaget i 2003.

Den opnåede analysekvalitet er for de fleste parametre bedre i naturlige prøver, end det tidligere er set for tilsvarende koncentrationsniveauer. I syntetiske prøver er analysekvaliteten svarende til tidligere eller i nogle tilfælde bedre /5/.



Parameter	Præstationsprøvning	n	μ	m	Enhed for μ og m	CV _R %
Al	2000-5	11	8,64	8,64	μg/L	19,5
	2000-10	12	86,4	83,7		4,5
	2001-2	15	48,5	47,3		9,6
	2003-2	12	17,4	17,0		8,4
As	2000-5	11	1,65	1,65	μg/L	13,6
	2000-10	12	8,18	7,96		6,3
	2001-2	13	5,76	5,80		6,0
	2003-2	14	4,42	4,56		14,6
B	2000-5	10	210	211,2	μg/L	7,7
	2000-10	9	90,9	87,2		11,8
	2001-2	11	31,3	31,7		11,1
	2003-2	11	180	180,2		3,9
Ba	2000-5	10	53,9	53,3	μg/L	5,3
	2000-10	11	7,45	7,24		8,9
	2001-2	12	101	100,9		3,2
	2003-2	12	156	152,1		7,4
Cd	2000-5	11	0,114	0,111	μg/L	16,7
	2000-10	10	0,673	0,649		8,6
	2001-2	14	0,378	0,383		10,0
	2003-2	14	0,805	0,800		4,9
Cr	2000-5	8	1,08	0,98	μg/L	8,3
	2000-10	12	4,09	4,00		7,4
	2001-2	15	2,81	2,90		10,1
	2003-2	13	2,53	2,52		12,7
Cu	2000-5	9	0,93	0,84	μg/L	31,7
	2000-10	13	17,5	16,7		4,6
	2001-2	12	2,98	2,91		10,4
	2003-2	15	40,0	39,8		3,1
Fe	2000-5	15	104,7	102,6	μg/L	8,6
	2000-10	17	54,5	51,8		17,3
	2001-2	16	24,2	23,4		12,6
	2003-2	14	61,8	61,6		7,5
Hg	2000-5	9	0,214	0,200	μg/L	23,3
	2000-10	10	0,819	0,893		19,3
	2001-2	11	0,429	0,432		7,0
	2003-2	10	0,194	0,199		12,9
Mn	2000-5	15	7,05	6,97	μg/L	7,7
	2000-10	16	15,5	14,9		3,0
	2001-2	14	11,7	11,6		6,2
	2003-2	14	8,52	8,55		7,9
Ni	2000-5	12	1,46	1,91	μg/L	103
	2000-10	13	8,91	8,89		3,7
	2001-2	15	4,51	4,58		12,2
	2003-2	15	11,0	10,9		6,0
Pb	2000-5	10	0,459	0,485	μg/L	24,7
	2000-10	11	1,84	1,77		9,2
	2001-2	11	0,117	0,114		11,2
	2003-2	11	2,42	2,45		6,7
Sb	2000-5	8	0,478	0,509	μg/L	21,6
	2000-10	6	2,50	2,40		2,3
	2001-2	10	1,25	1,26		8,7
	2003-2	9	1,56	1,57		12,6
Se	2000-5	9	1,17	1,07	μg/L	46,1
	2000-10	11	1,95	2,02		5,5
	2001-2	10	0,295	0,330		48,9
	2003-2	11	3,20	3,18		10,3
Zn	2000-5	14	27,2	26,5	μg/L	8,5
	2000-10	15	77,3	75,4		17,5
	2001-2	16	56,6	58,7		6,3
	2003-2	14	54,9	54,9		7,8

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

REFLAB

Aluminium

De fleste laboratorier anvender enten atomabsorptionsspektrometri med grafitovn (ETAAS) eller induktivt koblet plasma med massespektrometrisk detektion (ICP-MS). Der kan ikke påvises forskel mellem de to metoder. Enkelte laboratorier anvender ICP-AES, men antallet er utilstrækkeligt til vurdering af metoden.

Den analysekvalitet, der opnås generelt, er tilstrækkelig til kontrol af drikkevand. Fire ud af elleve (35%) danske deltagere har dog stor afvigelse fra nominal værdi ved lave koncentrationer.

Arsen

Flertallet af laboratorier anvender enten ETAAS eller ICP-MS til analyse af arsen. En sammenligning af den opnåede analysekvalitet med de to metoder er vist i tabel 2.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ $\mu\text{g/L}$	m $\mu\text{g/L}$	CV_R %
2000-5 naturlig prøve	ETAAS	3	1,65	1,47	
	ICP-MS	6		1,77	8,3
2000-10 syntetisk prøve	ETAAS	5	8,18	8,22	7,8
	ICP-MS	6		7,71	3,6
2001-2 naturlig prøve	ETAAS	4	5,76	5,67	1,8
	ICP-MS	7		5,89	6,4
2003-2 naturlig prøve	ETAAS	2	4,42	4,64	
	ICP-MS	10		4,38	4,3

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af arsen i præstationsprøvning DRINK-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R : variationskoefficient

I første runde og i 2003 er antallet af deltagere, der anvender ETAAS, for lille til at muliggøre en sammenligning af metoder. I anden og tredje runde ses signifikant forskel mellem variationskoefficienterne for de to metoder. I syntetisk prøve er variationskoefficienten størst ved ETAAS og i naturlig prøve ses det modsatte. Datamaterialet er begrænset, og det kan derfor ikke udelukkes, at den observerede forskel ikke er reel.

Den analysekvalitet, der opnås generelt, er tilstrækkelig til kontrol af drikkevand.

Bor

Flertallet af laboratorier har anvendt enten induktivt koblet plasma med atomemissionsspektrometri (ICP-AES) eller ICP-MS. Der kan i de første tre præstationsprøvninger ikke påvises forskel mellem de opnåede analysekvaliteter med de to metoder. I 2003 ses større spredning ved ICP-AES end ved ICP-MS, men det skyldes afvigende resultater fra ét laboratorium og anses derfor ikke for generelt for ICP-AES-metoden.

Den analysekvalitet, der opnås generelt, er tilstrækkelig både til kontrol af drikkevand og til grundvandsovervågning.

Barium

Flertallet af laboratorier har anvendt enten ICP-AES eller ICP-

MS til analyse af barium. Enkelte har anvendt ETAAS, men i utilstrækkeligt antal til metodevurdering. Der kan ikke påvises forskel mellem de opnåede analysekvaliteter med ICP-AES og ICP-MS.

Den analysekvalitet, der opnås generelt, er tilstrækkelig til kontrol af drikkevand og formodentlig også til boringskontrol og grundvandsovervågning.

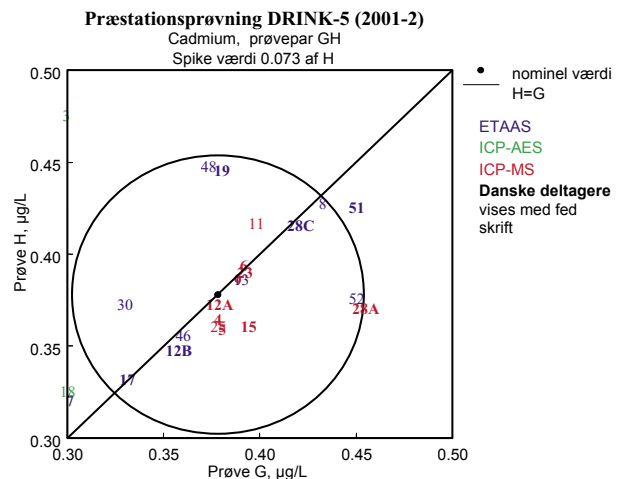
Cadmium

Analyse af cadmium er foretaget enten med ETAAS eller ICP-MS. Et laboratorium har i en runde anvendt ICP-AES. En sammenligning af den opnåede analysekvalitet ved ETAAS og ICP-MS er vist i tabel 3.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ $\mu\text{g/L}$	m $\mu\text{g/L}$	CV_R %
2000-5 naturlig prøve	ETAAS	2	0,114	0,093	
	ICP-MS	6		0,115	7,0
2000-10 syntetisk prøve	ETAAS	4	0,673	0,616	13,0
	ICP-MS	6		0,670	3,9
2001-2 naturlig prøve	ETAAS	5	0,378	0,387	14,2
	ICP-MS	7		0,388	6,2
2003-2 naturlig prøve	ETAAS	3	0,805	0,803	
	ICP-MS	10		0,806	4,3

Tabel 3. Resultater for bestemmelse af cadmium i præstationsprøvning DRINK-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominal værdi og CV_R : variationskoefficient

I første runde og i 2003 er antallet af deltagere, der anvender ETAAS, for lille til at muliggøre en sammenligning af metoder. I anden og tredje runde ses signifikant større variationskoefficient for ETAAS end for ICP-MS. Antallet af deltagere er lille, men som det ses af figur 1 kan den store spredning ikke henføres til enkelte laboratorier. Desuden understøttes resultatet af data fra udenlandske deltagere, hvor det samlede antal laboratorier er omkring 24 for de to runder.



Figur 1. Variabilitet for bestemmelse af cadmium i præstationsprøvning DRINK-5 afhængig af anvendt metode.

REFLAB

Resultaterne tyder på en tilfredsstillende analysekvalitet til kontrol af drikkevand når ICP-MS anvendes. Derimod konstateres, at der er dårligere kontrol af analysen ved anvendelse af ETAAS på visse laboratorier.

Chrom

De fleste deltagere har anvendt enten ETAAS eller ICP-MS til bestemmelse af chrom. Der kan ikke påvises forskel mellem de opnåede analysekvaliteter med de to metoder.

Den analysekvalitet, der opnås generelt, er tilstrækkelig til kontrol af drikkevand. Dog skal det bemærkes, at tre ud af tolv (25%) danske deltagere har resultater, der afviger mere end 20% fra den nominelle værdi i første runde, hvor koncentrationen var 1,08 µg/L.

Kobber

De fleste deltagere har anvendt enten ETAAS eller ICP-MS til bestemmelse af kobber. En sammenligning af den opnåede analysekvalitet ved de to metoder er vist i tabel 4.

Præstationsprøvning	Metode	n	µ µg/L	m µg/L	CV _R %
2000-5 naturlig prøve	ETAAS	1	0,931	0,695	28,5
	ICP-MS	6			
2000-10 syntetisk prøve	ETAAS	6	17,5	16,64	7,2
	ICP-MS	6		16,82	1,6
2001-2 naturlig prøve	ETAAS	4	2,98	2,73	11,7
	ICP-MS	7		3,13	5,9
2003-2 naturlig prøve	ETAAS	4	40,0	38,6	3,2
	ICP-MS	8		40,4	2,7

Tabel 4. Resultater for bestemmelse af kobber i præstationsprøvning DRINK-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, µ: nominel værdi og CV_R: variationskoefficient

Resultaterne antyder (særligt i de naturlige prøver) et højere gennemsnit ved ICP-MS end ved ETAAS. Forskellen er signifikant i tredje runde (2001-2). Spredningen ved ICP-MS er mindre end ved ETAAS, men forskellen er kun signifikant i anden runde (2000-10). De observerede forskelle kan forklares ved matrixinterferens ved ETAAS eller masseinterferens ved ICP-MS, men dels er datamaterialet begrænset og dels vil en analyse heraf kræve oplysninger om de apparatmæssige forhold, som ikke er til rådighed.

De opnåede resultater viser dog klart en tilfredsstillende kvalitet i forhold til kontrol af drikkevand, mens resultater fra prøver med lav koncentration tyder på, at kvalitetskrav i forhold til boringskontrol og grundvandsovervågning ikke generelt er opfyldt.

Jern

Måling af jern er foretaget ved ICP-AES, ICP-MS eller for enkelte laboratoriers vedkommende ved atomabsorptionsspektrometri med flamme (FAAS). Der er ikke signifikant forskel mellem ana-

lysekvaliteten ved måling ved ICP-AES og ICP-MS, og utilstrækkeligt datamateriale til vurdering af FAAS.

Den analysekvalitet, der opnås generelt, er tilstrækkelig både til kontrol af drikkevand og til boringskontrol og grundvandsovervågning.

Kviksølv

De fleste deltagende danske laboratorier anvender enten cold-vapour AAS eller cold-vapour atomfluorescens til måling af kviksølv. Der findes dog også enkelte resultater med hydrid AAS, ICP-AES og ICP-MS. Antallet af data med de enkelte metoder er utilstrækkeligt til metodevurdering.

I de to først udsendte prøver, som blev udsendt sammen, er analysekvaliteten ikke tilfredsstillende til kontrol af drikkevand; mange laboratorier har stor afvigelse fra nominel værdi og den totale standardafvigelse er stor, som det fremgår af tabel 1. I præstationsprøvning 2001-2 opnås generelt en analysekvalitet, som er tilstrækkelig til kontrol af drikkevand, mens det i 2003-2 knap er tilfældet.

Mangan

Deltagerne anvender ETAAS, ICP-AES og ICP-MS til måling af mangan. Et enkelt laboratorium anvender spektrofotometri. Sammenligning af de tre førstnævnte metoder viser ingen forskelle i analysekvalitet.

Den analysekvalitet, der opnås generelt ved anvendelse af ETAAS, ICP-AES eller ICP-MS, er tilstrækkelig både til kontrol af drikkevand og til boringskontrol og grundvandsovervågning. De datasæt, der er fremkommet ved spektrofotometrisk måling, har utilfredsstillende analysekvalitet. Referencelaboratoriet har tidligere påpeget, at anvendelse af spektrofotometrisk bestemmelse for mangan i drikkevand ikke er tilrådelig.

Nikkel

De fleste deltagere har anvendt enten ETAAS eller ICP-MS til bestemmelse af nikkel. En sammenligning af den opnåede analysekvalitet ved de to metoder er vist i tabel 5.

Præstationsprøvning	Metode	n	µ µg/L	m µg/L	CV _R %
2000-5 naturlig prøve	ETAAS	5	1,46	1,49	49
	ICP-MS	6		2,26	91
2000-10 syntetisk prøve	ETAAS	6	8,91	9,37	8,0
	ICP-MS	6		8,67	1,8
2001-2 naturlig prøve	ETAAS	8	4,51	4,56	14,2
	ICP-MS	7		4,77	14,5
2003-2 naturlig prøve	ETAAS	4	11,0	10,6	6,6
	ICP-MS	10		11,1	5,9

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

REFLAB

Variationskoefficienten i den første runde (2000-5) var meget stor, og desuden rapporterede tre ud af i alt 15 laboratorier en detektionsgrænse, som var højere end koncentrationen i prøven. Koncentrationen i denne prøve var netop under den nødvendige detektionsgrænse til kontrol af drikkevandskrav. De to øvrige prøver viser en tilfredsstillende analysekvalitet til kontrol af drikkevand.

Bly

De fleste deltagere har anvendt enten ETAAS eller ICP-MS til bestemmelse af bly. En sammenligning af den opnåede analysekvalitet ved de to metoder er vist i tabel 6.

Præstationsprøvning	Metode	n	μ µg/L	m µg/L	CV _R %
2000-5 naturlig prøve	ETAAS	3	0,459	0,379	
	ICP-MS	6		0,498	14,1
2000-10 syntetisk prøve	ETAAS	5	1,84	1,70	13,7
	ICP-MS	6		1,83	4,2
2001-2 naturlig prøve	ETAAS	4	0,117	0,12	55
	ICP-MS	8		0,11	24
2003-2 naturlig prøve	ETAAS	3	2,42	2,08	
	ICP-MS	10		2,48	5,5

Tabel 6. Resultater for bestemmelse af bly i præstationsprøvning DRINK-5. n: antal laboratorier, m: gennemsnit, μ : nominel værdi og CV_R: variationskoefficient

Måling ved ETAAS viser signifikant større variationskoefficient end måling med ICP-MS.

Den analysekvalitet, der opnås generelt, er tilstrækkelig både til kontrol af drikkevand og til boringskontrol og grundvandsovervågning. Til grundvandsovervågning tyder resultaterne på, at ICP-MS er den foretrukne metode.

Antimon

De fleste deltagere har anvendt enten ETAAS eller ICP-MS til bestemmelse af antimon. Flertallet anvender ICP-MS og antallet af data med ETAAS er ikke tilstrækkeligt til en metodesammenligning.

En vurdering af de enkelte data fremkommet ved anvendelse af ETAAS viser, at denne målemetode ikke er egnet til bestemmelse af antimon i drikkevand. Da flertallet anvender ICP-MS er

den analysekvalitet, der opnås generelt, tilstrækkelig til kontrol af drikkevand. I 2003 anvender alle deltagere ICP-MS.

Selen

Omkring halvdelen af deltagerne i de første tre runder og næsten alle i 2003-2 har anvendt ICP-MS til bestemmelse af selen. Blandt de øvrige deltagere har nogle få anvendt ETAAS og de øvrige fordeler sig på hydridteknik og ICP-AES. Datagrundlaget er utilstrækkeligt til sammenligning af metoderne.

Vurdering af resultater fra de enkelte laboratorier tyder på, at detektionsgrænsen for ETAAS og ICP-AES næppe er tilstrækkelig til kontrol af drikkevand og den er klart utilstrækkelig til boringskontrol og grundvandsovervågning. Variationskoefficienten i naturlige prøver med lavest koncentration er høj, hvilket kan tilskrives spektrale interferenser, fx forårsaget af chlorid, som kun vanskeligt korrigeres ved ICP-MS med quadropol instrumenter. Analyse kvaliteten, der opnås generelt, er ikke tilfredsstillende, hverken til kontrol af drikkevand eller til boringskontrol og grundvandsovervågning.

Zink

Måling af zink foretages ved FAAS, ETAAS, ICP-AES eller ICP-MS. Datamaterialet i de første tre runder er utilstrækkeligt til metodesammenligning. I præstationsprøvning 2003-2 er det muligt at sammenligne ICP-AES og ICP-MS. Der påvises ikke forskel mellem de to metoder.

Analyse kvaliteten i anden runde er påvirket af, at nogle få laboratorier har resultater, der afviger mere end 20% fra den nominelle værdi. Når der ses bort fra disse få laboratorier er den generelle analysekvalitet tilfredsstillende til kontrol af drikkevand.

- /1/ DHI – Water & Environment. Proficiency test DRINK-5 (2000-5), Trace elements in drinking water, 1st round. Report to participants. July 2000.
- /2/ DHI – Water & Environment. Proficiency test DRINK-5 (2000-10), Trace elements in drinking water, 2nd round. Report to participants. December 2000.
- /3/ DHI – Water & Environment. Proficiency test DRINK-5 (2001-3), Trace elements in drinking water, 3rd round. Report to participants. May 2001.
- /4/ Eurofins A/S. Proficiency test DRINK-5 (2003-2), Trace elements in drinking water. Report to participants. April 2003.
- /5/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Kompendium over metoder til miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse. 1997.

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