

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

CC:

Fra: Kim Gerhardt Aakermann

Dato: 3. oktober 2019

QA: Stine Kjær Ottsen og Karen Marie Kristensen

Emne: Vurdering af metodekrav i metodedatablad M052 for bestemmelse af total organisk kulstof i sediment

Problemstilling

DS/EN 13137:2001 /1/ er udgået pr. 16. oktober 2017, da CEN teknisk board /2/ har vurderet, at DS/EN 15936 /3/ dækker metoden for matricerne. En sammenligning af metoderne er nødvendig for at fastlægge anvendeligheden af DS/EN 15936 i metodedatablad M052 /4/, hvor DS/EN 13137 er anført som metodekrav for bestemmelse af total organisk kulstof (TOC) i sediment.

Nærværende notat giver begrundelser og anbefalinger vedrørende metodevalg for bestemmelse af TOC i sediment.

Baggrund

I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /5/ er M052 metodekrav for bestemmelse af TOC i bilag 1.11 Overvågning af fersk sediment og i 1.12 Overvågning af marint sediment. Anvendelsesområdet for M052 er bestemmelse af TOC i sediment.

Metodedatablad M052 giver mulighed for at analysere TOC i sediment efter følgende metoder: ISO 10694 /6/, DS/EN 13137 og Hedges (1984) /7/. Derudover er der i metodedatabladet sat krav til sigtning af prøven og efterfølgende bestemmelse af TOC på fraktionen < 2 mm. I de mulige metoder, inklusiv substitutten DS/EN 15936, fjernes uorganisk kulstof (IC) fra prøven ved hjælp af syretilsætning. Efterfølgende måles det resterende TOC med en Carbon-Hydrogen-Nitrogen (CHN) analysator efter leverandørens specifikationer. Væsentlige forskelle i fjernelse af IC for metoderne skitseres nedenfor:

Metode	Fjernelse af IC	Reaktionstid	Tørring
ISO 10694	Overskud af saltsyre	4 timer	16 timer ved 60-70 grader
DS/EN 13137 Metode B	Langsom tilsætning af ikke-oxiderende mineral syre indtil IC er fjernet	-	Er mulig ved 40 grader, men ellers langsom opvarmning i CHN analyser

Metode	Fjernelse af IC	Reaktionstid	Tørring
DS/EN 15936 Metode B	Langsom tilsætning af ikke-oxiderende mineral syre indtil IC er fjernet	4 timer	Er mulig ved 40 grader
Hedges vådproces	Overskud af saltsyre	Sonikeret i 5 min	Over natten ved 50 grader og indstilling med fugten i luft 24 timer
Hedges gasproces	Eksponering til saltsyre dampe	24-48 timer	1 time ved 50 grader

Ved vurdering af standarderne er de validerede matricer af interesse og kan ses opsummeret i følgende skema:

Metode	Jord	Affald	Slam	Sedimenter	Bioaffald
ISO 10694	x				
DS/EN 13137		x	x ¹	x ¹	
DS/EN 15936	x	x	x	x ¹	x
Hedges (1984)				x	

Som det ses af ovenstående skema, er det kun Hedges (1984) der reelt er valideret på sedimenter som M052 omhandler. Sediment nævnes dog i anvendelsesområde for både DS/EN 13137 med DS/EN 15936

I henhold til DANAKs hjemmeside pr. 6. december 2018 er to laboratorier akkrediterede til bestemmelse af TOC i sediment i henhold til DS/EN 13137, ét laboratorium er akkrediteret efter Hedges (1984), og ingen laboratorier er akkrediterede efter DS/EN 10694.

Høring

Forslag til opdatering af M052 og nærværende notat har været til høring ved MST Cirkulær Økonomi og Affald, referencelaboratoriets følgegruppe, Fagdatacenter for punktkilder, Fagdatacenter for Ferskvand, Det Marine Fagdatacenter og analyselaboratorierne.

Desuden er MST overvågningen (FKG under NOVANA: punktkilder, sø, vandløb) indledelsesvis blevet hørt.

Løsning

Med udgangspunkt i substituering af DS/EN 13137 med DS/EN 15936 findes der kun én væsentlig forskel på de to metoder. Denne forskel er en specifikation af minimum reaktionstid i DS/EN 15936. Denne forskel vurderes at være en forbedring i forhold til DS/EN 13137.

¹ Standard indeholder ikke valideringsdata for disse matricer, men henfører til at kunne applikeres på matricerne.

Ved gennemgangen af de øvrige mulige metoder ses væsentlige forskelle både i syretilsætning, reaktionstid og tørring. Den største forskel kan ses ved, at Hedges (1984) indeholder to fremgangsmetoder, uden at methodedatabladet tager stilling til, hvilken der kan anvendes. Forskellen på de to fremgangsmetoder er, hvorvidt IC fjernes i en vådproces eller i en gasproces.

Hedges vådproces adskiller sig fra de øvrige standarder ved, at der anvendes 5 minutters sonikering i et overskud af syre. Dette er en signifikant forskel, da reaktionstiden er meget kort. Det forventes dog, at fjernelsen fortsætter i tørringsperioden pga. overskuddet af syre, hvilket vil give mulighed for sammenlignelig fjernelse af IC. Hedges gasproces er beskrevet med en øvre grænse for carbonatindhold og derfor vurderes det, at fjernelsen af IC vil forløbe fuldstændig indenfor denne grænse.

DS/EN 13137 og DS/EN 15936 begrundet den langsomme tilsætning af syre med, at skum skal undgås for at sikre, at hele den originale prøve bliver behandlet og bliver i prøvebeholderen. Alt efter mængde af prøve og beholderstørrelse er det referencelaboratoriets vurdering, at dette problem kan forekomme i ISO 10694 og Hedges (1984) pga. overskuddet af syre. Hvis der udvikles for meget skum til prøvebeholderen vil teknisk personale i praksis hurtigt kunne vurdere, at tilgangen skal ændres for den specifikke prøve.

På baggrund af ovenstående anbefaler referencelaboratoriet, at DS/EN 13137 i methodedatablad M052 substitueres af DS/EN 15936. Desuden anbefales det, at ISO 10694 fjernes fra M052, da metoden ikke er valideret til sediment, og pt ikke benyttes af nogen laboratorier til denne matrice. Endelig anbefales, at matricerne i M052 opdateres, så det reflekterer kravet i bekendtgørelsen til både fersk og marint sediment.

At DS/EN 15936 indføres som metodekrav i stedet for DS/EN 13137 vil kræve en opdatering af arbejdsgange i de to laboratorier, der i dag er akkrediterede til DS/EN 13137, hvis de udfører analyser i henhold til bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger. På den baggrund anbefaler referencelaboratoriet en implementeringsfrist for det opdaterede methodedatablad på 6 måneder.

Hvad høring har givet anledning til

Referencelaboratoriet har modtaget høringssvar fra det Marine fagdatacenter, Fagdatacenter for ferskvand og fagdatacenter for punktkilder.

Hverken det Marine fagdatacenter, Fagdatacenter for ferskvand eller fagdatacenter for punktkilder har nogen kommentarer til forslaget.

MST overvågningen (FKG under NOVANA: punktkilder, sø, vandløb) rejste spørgsmål mht. om en metodesammenligning imellem DS/EN 13137 metode B og DS/EN 15936 metode B er nødvendig. Dette blev diskuteret på følgegruppemøde, og følgegruppen vurderede på baggrund af metodegennemgangen i det tilhørende notat og på baggrund af, at ændringen er anbefalet af CEN teknisk board, at dette ikke er nødvendigt.

Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler, at methodedatablad M052 opdateres som foreslået i det vedlagte udkast til version 2 af methodedatabladet. Tilføjelser i forhold til version 1 er vist med blå skrift og understregning, og forslag til slettet tekst er vist med rød skrift og gennemstregning.

Referencer

- /1/ DS/EN 13137: Karakterisering af affald – bestemmelse af TOC i affald, slam og sediment, 2001
- /2/ CEN/TC 444 – withdrawal of CEN/TS 16178:2012, CEN/TS 16172:2013 and EN 13137:2001, 2017
- /3/ DS/EN 15936: slam, bioaffald, jord og affald – bestemmelse af total organisk carbon (TOC) ved tørforbrændning, 2012
- /4/ Metodedatablad M052: TOC i sediment, 2011
- /5/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (BEK nr 974 af 27/06/2018)
- /6/ ISO 10694:1995 Soil quality -- Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)
- /7/ Hedges, J.I. & J.H. Stern, Carbon and nitrogen determination of carbonate containing-solids, Limnology and oceanography 29, 657 – 663, 1984