

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Anders K. Svaneborg

Dato: 16. november 2020

QA: Karen Marie Kundby Kristensen

Emne: Revision af Metodedatablad M020

Problemstilling

Der er kvalitetskrav til kviksølv efter metodedatablad M020 i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger i afsnit 1.7 Spildevand, urenset og renset./1/

Metodedatablad M020 version V03a". kviksølv i spildevand" henviser til bl.a. DS/EN 1483-3: 2007 og EN 12338;1998, men disse er begge tilbagetrukket og erstattet af DS/EN ISO 12846:2012. Metodedatablad M020 skal i den forbindelse revideres. Herudover skal metodedatabladet gennemgås med henblik på en generel revidering af teksten.

Baggrund

DS/EN ISO 12846:2012

DS/EN ISO 12846:2012 repræsenterer en revision af eksisterende standarder for bestemmelse af kviksølv ved AAS med og uden berigelse (=opkoncentrering). Det beskrives i introduktionen at standarden kombinerer fordele ved eksisterende kendte metoder med nye udviklinger og teknikker /1/.

Metoder der er anvendt ved udarbejdelsen af DS/EN ISO 12846:2012 er:

Uden berigelse:

- ISO 5666; 1999, Water quality - Determination of mercury
- EN 1483:2007, Water quality - Determination of mercury – Method using absorption spectrometry

Med berigelse:

- ISO 12590:2000, Water quality - Determination of mercury – Methods involving enrichment by amalgamation
- EN 12338;1998, Water quality - Determination of mercury - Enrichment methods by amalgamation

Eksisterende udgave af Metodedatablad M020

Analyse

Analyse af kviksølv kan ifølge Metodedatablad M020, V03a foretages med cold vapour atomabsorptionsspektrofotometri (CVAAS) eller anden egnet metode, og skal foretages med mindst den analysekvalitet (måleområde og øvrige kvalitetsparametre), der er nødvendig til det ønskede formål /3/. Forud for analyse skal laboratoriet gøre sig klart om der skal bestemmes opløst eller totalt indhold af kviksølv. Ved bestemmelse af totalt indhold skal der foretages oplukning inden analysen.

Oplukning

I M020 henvises til følgende standarder for oplukning:

1. EN 12338, Water quality - Determination of mercury - Enrichment methods by amalgamation (seneste udgave), annex B
2. EN 1483, Water quality - Determination of mercury – Method using absorption spectrometry (seneste udgave), Annex B
3. DS 259 (seneste udgave)
4. DS/EN/ISO 15587-2 (seneste udgave), Annex C eller D

Status for disse standarder er følgende:

- Nr 1 og 2 (EN 12338 og EN 1483) er tilbagetrukket og erstattet af DS/EN ISO 12846:2012.
- Nr 3 og 4 (DS 259 og DS/EN/ISO 15587-2) er stadig gældende.

Behov for ændring af metodedatabladet

Der ses ikke noget behov for ændring af krav til analyse af kviksølv, da der i metodedatabladet er metodefrihed mht. selve analysen. Dette notat centrerer sig derfor om kravet til oplukning

Desuden ses et behov for mindre tilpasninger mht. til prøvetagning, prøvebeholder, prøvehåndtering inden analyse, konservering og opbevaring.

Der er 5 analyselaboratorier i Danmark, der er akkrediteret til kviksølv i spildevand. 3 af disse laboratorier har mærket KVALBEK.

Løsning

Vurdering af behov for ændring af krav til oplukning af spildevand til kviksølvbestemmelse

I både DS 259 og DS/EN/ISO 15587-2 Annex C oplukkes 40 mL spildevand med 10 mL koncentreret salpetersyre ved autoklavering /4/, /5/. I DS 259 autoklaveres 30 min. ved 120 C°. I DS/EN/ISO 15587-2 Annex C autoklavet ved 103 – 175 C°, hvor tiden fastsættes ud fra den valgte temperatur.

De to oplukningsmetoder betragtes som sammenlignelige, og valgfriheden mellem de to ses også på andre metodedatablade, f.eks. M013 /2/.

I DS/EN/ISO 15587-2 Annex D anvendes mikrobølgeovn i stedet for autoklave, men sammenhængen mellem tid og temperatur er den samme som i Annex C. Derfor har vurderingen været (og er fortsat) at Annex C og D sammenlignelige.

DS/EN ISO 12846:2012 beskriver imidlertid en anden oplukning, baseret på bromid/bromat. Denne oplukning kendes også fra den amerikanske standard EPA 245.7; Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry

Anbefaling vedr. oplukning

Da det ikke umiddelbart kan afgøres uden gennemførelse af laboratorieforsøg om de ovenfor nævnte to oplukningsmetoder giver sammenlignelige resultater, er anbefalingen at metodedatabladet fastholder oplukning i hht. DS259 eller DS/EN/ISO 15587-2 Annex C el. D. , og ikke inkluderer oplukningen med bromid/bromat i hht. DS/EN ISO 12846:2012

Krav til målemetode anbefales på denne baggrund ændret fra:

Laboratoriets skal gøre sig klart, om der skal bestemmes opløst eller totalt metal-indhold. Ved bestemmelse af totalt indhold af det givne metal skal der foretages oplukning. Oplukning skal ske i henhold til en af følgende standarder: DS/EN 12338 (seneste udgave), Annex B, DS/EN 1483 (seneste udgave), Annex B, DS 259 (seneste udgave) eller DS/EN ISO 15587-2 (seneste udgave), Annex C eller D. Analyse af kviksølv i den oplukkede prøve kan foretages med cold vapour atomabsorptionsspektrofotometri (CVAAS) eller anden egnet metode og skal foretages med mindst den analysekvalitet (måleområde og øvrige kvalitetsparametre), der er nødvendig til det ønskede formål.

til:

Laboratoriets skal gøre sig klart, om der skal bestemmes opløst eller totalt metal-indhold. Ved bestemmelse af totalt indhold af det givne metal skal der foretages oplukning. Oplukning skal ske i henhold til en af følgende standarder: DS 259 (seneste udgave) eller DS/EN ISO 15587-2 (seneste udgave), Annex C eller D. Analyse af kviksølv i den oplukkede prøve kan foretages med cold vapour atomabsorptionsspektrofotometri (CVAAS) eller anden egnet metode og skal foretages med mindst den analysekvalitet (måleområde og øvrige kvalitetsparametre), der er nødvendig til det ønskede formål.

Behov for ændring af øvrige punkter i metodedatabladet

Prøvetagning, prøvebeholder, prøvehåndtering, opbevaring

I både DS/EN/ISO 15587-2 og DS/EN ISO 12846:2012 henvises til DS EN ISO 5667-3 mht. prøvebeholder og konservering /7/. I henhold til DS EN ISO 5667-3 (2018 udgave), kan bruges prøvebeholder af plast, PTFE, FEP, borsilicate glas eller kvarts..

Med baggrund i ovenstående anbefales følgende ændringer:

Krav til prøvetagning anbefales ændret fra:

Prøverne bør udtages i glødet glasemballage. Ved automatisk udtagning af mængde- eller tidsproportional prøve over f.eks. 24 timer kan opsamlingen dog ske i plastbeholder, hvis delprøve til kviksølvbestemmelse overføres hurtigst muligt til prøvebeholder af glas. Prøverne udtages under behørig hensyntagen til kontaminering fra det anvendte udstyr og transportmidler

til:

Prøverne udtages i emballage af plast (f.eks. PTFE el. FEP), borsilicate glas, kvarts eller andet materiale med dokumenteret anvendelighed. Ved automatisk udtagning af mængde- eller tidsproportional prøve over f.eks. 24 timer kan opsamlingen dog ske i plastdunk uden tætsluttende låg, hvis delprøve til kviksølvbestemmelse hurtigst muligt efter endt prøvetagning overføres til prøvebeholder af ovennævnte type. Prøverne udtages under behørig hensyntagen til kontaminering fra det anvendte udstyr og transportmidler.

Krav til prøvebeholder anbefales ændret fra:

Glødet glas eller plast. Beholdertype og rengøring skal være valideret til det måleområde, der er nødvendigt til det ønskede formål. Rengøring skal jævnligt kontrolleres med blindprøver

til:

Plast (f.eks. PTFE el. FEP), borsilicate glas eller kvarts eller andet materiale med dokumenteret anvendelighed. Beholdertype og rengøring skal være valideret til det måleområde, der er nødvendigt til det ønskede formål. Glas og kvarts rengøres ved glødning. Rengøring skal jævnligt kontrolleres med blindprøver.

Krav til prøvehåndtering inden analyse anbefales ændret fra

Prøven stabiliseres som anført nedenfor hurtigst muligt efter prøvetagning og skal fra prøvetagning til analyse opbevares ved max. 4 °C..

til:

Prøven stabiliseres som anført nedenfor hurtigst muligt efter prøvetagning og skal fra prøvetagning til stabilisering opbevares ved max. 4 °C

Krav til konservering anbefales ændret fra:

Prøven syres med 10 mL salpetersyre pr. liter eller stabiliseres i henhold til DS/EN 1483 (seneste udgave). Anden metode, der er valideret i forhold til stabilisering af indhold af kviksølv og i forhold til den anvendte analysemetode, kan anvendes. Reagensernes renhedsgrad skal være tilstrækkelig, således at der ikke tilføres signifikant kontaminering ved konservering i forhold til ønsket analysekvalitet. Kontaminering fra konservering skal jævnlige kontrolleres med blind-prøver

til:

Prøven konserveres med 1 mL salpetersyre eller saltsyre pr. 100 mL prøve. Anden metode, der er valideret i forhold til stabilisering af indhold af kviksølv og i forhold til den anvendte analysemetode, kan anvendes. Reagensernes renhedsgrad skal være tilstrækkelig, således at der ikke tilføres signifikant kontaminering ved konservering i forhold til ønsket analysekvalitet. Kontaminering fra konservering skal jævnlige kontrolleres med blind-prøver.

Krav til opbevaring anbefales ændret fra:

Konserveret prøve kan opbevares ved max. 4 °C i 1 måned.

til:

Konserveret prøve kan opbevares ved stuetemperatur i en uge eller længere, hvis holdbarheden indenfor den pågældende periode er valideret.

Det anbefales i afsnittet prøvetagning at fjerne linjen: Prøverne udtages under behørig hensyntagen til kontaminering fra det anvendte udstyr og transportmidler. Da dette altid er gældende for alle parametre, der ønskes analyseret. Herudover slettes fjernes følgende sætning under afsnittet Konservering: Reagensernes renhedsgrad skal være tilstrækkelig, således at der ikke tilføres signifikant kontaminering ved konservering i forhold til ønsket analysekvalitet. Dette er ligeledes altid gældende for alle parametre på alle matricer.

Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler at ændre metodedatabladet som vist i vedhæftede udkast.

Referencer

- /1/ Bekendtgørelse om krav til miljømålinger nr. 1071 28.10.2019
- /2/ DS/EN/ISO 12846 2012; Vandundersøgelse – Bestemmelse af kviksølv – Atomabsorptionsspektrometrisk metode (AAS) med og uden berigelser. 2012-06-21.
- /3/ RefLab M013; Metaller i spildevand, V03 / 14.06.2016
- /4/ RefLab M020; Kviksølv i spildevand, V03a / 25.05.2011
- /5/ DS 259: 2003. 02.12.2004
- /6/ DS/EN/ISO 15587-2: 2003. 02.10.2003
- /7/ DS EN ISO 5667-3, 2018.