

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Jes Leisgaard Poulsen

Dato: 16. december 2021

QA: Jørgen Ramskov Andersen

Emne: Opdatering af M062 Chloralkaner C₁₀₋₁₃ i vand

Problemstilling

Metodedatablad M062 Chloralkaner C₁₀₋₁₃ i vand er udgivet i 2013 og skal derfor granskes og eventuelt opdateres.

Baggrund

Jv. BEK nr. 1625 af 19/12/2017 /1/ er der EU-fastsatte miljøkvalitetskrav for C₁₀-C₁₃-chloralkaner for indlandsvand og andet overfladevand og C₁₀-C₁₃-chloralkaner er derfor omfattet af BEK nr. 2362 af 26/11/2021 (analysekvalitetsbekendtgørelsen) /2/. Indlandsvand og andet overfladevand er dækket af matricen fersk overfladevand i analysekvalitetsbekendtgørelsen.

I gældende metodedatablad M062 /3/ henvises til forskellige afsnit i DS/ISO 12010 /4/ (seneste udgave) i forhold til kalibreringsstandarder, prøveoprensning, kalibrering, analyse, identifikation og beregning af prøver. Der henvises til nummererede afsnit.

Der er i 2019 udgivet en ny udgave, DS/EN ISO 12010:2019 /5/ og her er der ikke overensstemmelse mellem nummerering af afsnit i ny og tidligere udgave. Det er derfor ikke hensigtsmæssig at henvise til nummerede afsnit.

C₁₀-C₁₃-chloralkaner også kaldet kortkædede polychlorparafiner (SCCP) består af n-alkaner med et forskelligt antal chlor. Variationen af antallet af carbon- og chloratomer giver muligheden for et højt antal af congere. I DS/EN ISO 12010:2019 /5/ beskrives muligheden for omkring 8000 congere.

Grundet det høje antal congere har det derfor stor betydning for analyseresultaterne, hvilken sammensætning af congere der benyttes som reference. Bekendtgørelse 1625 /1/ angiver CAS-nr. 85535-84-8 som referencestof for C₁₀-C₁₃-chloralkaner. Dette CAS-nr. er dog ikke entydigt og referer ikke til sammensætning af de forskellige C₁₀-C₁₃-chloralkaner.

I DS/EN ISO 12010:2019 /5/ tages der højde for sammensætningen af chloralkaner, ved at definere hvilke chlorerede n-alkaner der skal benyttes til fremstilling af referenceopløsningen. Ved brug af standardiserede opløsninger, vil der være bedre mulighed for at sammenligne analyseresultater uafhængig af, hvilke laboratorie der har udført analysen. Ved at benytte denne sammensætning af standardreferencen forventes det at ca. 6000 af de mulige 8000 congere er dækket.

Sammensætningen af mange congere betyder også at chromatografien ikke giver en veldefineret top, men i stedet et bredere område med et mere eller mindre velkendt mønster.

Når der skal integreres over et større område, vil det øge risikoen for interferens. Det vil derfor være hensigtsmæssigt at lave en oprensning af ekstraktet. Der er givet muligheder for oprensninger i DS/EN ISO 12010:2019 /5/. Oprensning af ekstrakter er et tidskrævende og fordyrende led i analysen, det skal derfor bemærkes at standarden giver mulighed for at springe dette step over, hvis fundet i prøven er under metodens detektionsgrænse. Det vil forventes at niveauet af C₁₀-C₁₃-chloralkaner i overfladevand vil være lavt bla. grundet den høje Log K_{ow} på 4,39-8,69 og dermed meget lave vandopløselighed /6/. Det vil derfor være muligt at analysere prøveekstrakt uden oprensning og kun udføre en oprensning på prøver med indhold over metodens detektionsgrænse.

Der er i DS/EN ISO 12010:2019 ikke angivet at standarder, blind og kontroller også skal oprenses sammen med prøver. Det er god laboratoriskik at standarder, blind og kontroller gennemgår samme procedure som prøver, men for at undgå tvivl anbefales det, at bibeholde skriv om prøveoprensning i metodedatablad M062.

Valget af ioner til kvantificering af analyseresultat har for blandinger med mange kongere afgørende betydning for det endelige resultat. Sammensætningen af referencestandarderne forventes at indeholde ca. 6000 kongere af C₁₀-C₁₃-chloralkaner, hvorfor det må forventes, at valg af ioner til beregning vil kunne give meget varierende respons og dermed risiko for forskellige analyseresultater. I DS/EN ISO 12010:2019 /5/ er udvalgt to ioner til kvantificering og disse to ioner viser også stor forskel i chromatografiske mønstre. Der beregnes på begge ioner eftersom denne kombination giver det mest præcise resultat. I nuværende metodedatablad M062 er lavet henvisning til måling og beregning med karakteristiske ioner.

I forhold til valg af ekstraktionsmiddel er der ikke angivet noget i nuværende metodedatablad M062 /3/. I DS/EN ISO 12010:2019 er angivet n-heptan eller anden upolært opløsningsmiddel, der udviser samme ekstraktionseffektivitet som n-heptan. Altså er der forskellige muligheder i forhold til valg af ekstraktionsmiddel. Det vurderes derfor at det vil være hensigtsmæssigt også at medtage krav til ekstraktionsmiddel i kommende udgave af metodedatablad M062 ved henvisning til DS/EN ISO 12010.

Der er pt. et enkelt dansk laboratorium som er akkrediteret til C₁₀-C₁₃-chloralkaner i vand, men dog uden KVALBEK. Der vil derfor umiddelbart ikke være laboratorier som bliver påvirket af en ændringen i metodedatabladet.

Høring

Metodedatabladene er sendt i høring til referencelaboratories følgegruppe, analyselaboratorierne, FKG vandløb og Fagdatacenter for Ferskvand.

Løsning

Referencelaboratoriet anbefaler at der fremadrettet henvises til hele DS/EN ISO 12010 (seneste udgave), i stedet for blot at henvise til enkelte afsnit. Det vil sikre at alle laboratorier der ønsker KVALBEK på C₁₀-C₁₃-chloralkaner følger samme metode og resultater derved er sammenlignelige.

Det anbefales at ændre matrice fra "vand" til "fersk overfladevand".

Høringssvar

Der har ikke været nogle høringssvar.

Forskel fra i dag

I stedet for kun at henvise til enkelte afsnit i DS/EN ISO 12010 (seneste udgave) henvises der nu til hele standarden.

Matricen i metodedatabladet ændres fra "vand" til "fersk overfladevand".

|

Referencer

- /1/ BEK nr 1625 af 19/12/2017. Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand
- /2/ BEK nr 2362 af 26/11/2021. Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger
- /3/ Metodedatablad M062 Chloralkaner C₁₀₋₁₃ i vand (version 01 / 27.11.2013)
- /4/ DS/ISO 12010 Vandundersøgelse – Bestemmelse af kortkædede polychlorerede alkaner i vand – Metode med GC-MS og negativ kemisk ionisering (NCI)
- /5/ DS/EN ISO 12010:2019 Vandundersøgelse – Bestemmelse af kortkædede polychlorerede alkaner i vand – Metode med GC-MS og negativ kemisk ionisering (NCI)
- /6/ Support document for identification of alkanes, C₁₀₋₁₃, chloro as a substance of very high concern. European chemicals agency. Member state committee. 8. October 2008