

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Rikke Mikkelsen

Dato: 22 september 2022

QA: Lea Mejdahl Lind

Emne: Ændring af metodedatablad M030 Sulfid

Problemstilling

Det Marine Fagdatacenter (M-FDC) har i samarbejde med Miljøstyrelsens Faglige Koordinationsgruppe for Marin (FKG-Marin) og Rederifunktionen gennemgået metodedatablad M030 Sulfid /1/. M-FDC anbefaler, at der skal være metodefrihed for bestemmelse af sulfid i marine prøver. En ændring til dette punkt bør være gældende for alle matricer, med mindre der er specifikke grunde for undtagelser.

Nærværende notat redegør for muligheden for metodefrihed ud fra en analyseteknisk vinkel og kommer med forslag til opdatering af M030.

Baggrund

Svovlbrinte er det danske navn for dihydrogensulfid (H_2S), hydrogensulfid er HS^- , sulfid er S^{2-} -ionen, og sulfider kan dække over salte af både sulfid og hydrogensulfid /2/.

Opløst sulfid består af summen af dihydrogensulfid og hydrogensulfid. Kun under ekstremt basiske forhold bidrager sulfid ionen også.

Total sulfid er summen af opløst sulfid og syreopløseligt bundet metalsulfider (eksempelvis FeS , der forekommer som bundet partikulært stof i vandfasen).

Nogle metaller kan i svag saltsyre udfældes med sulfid (eksempelvis CuS og SnS), hvilket sænker indholdet af opløst sulfid i prøven, dette er i kontrast til at andre metalsulfider (eksempelvis ZnS og MnS) udfældes under neutrale eller basiske forhold/3/. Jernsulfid hører ligeledes til den sidst nævnte kategori og er svært opløselig i vand, men opløses i syre.

Anvendelsesområde

Anvendelsesområdet for den gældende version af M030 er bestemmelse af sulfid/svovlbrinte i grundvand, drikkevand og marint vand. I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /4/ er M030 metodekrav for bestemmelse af svovlbrinte (sulfid) i bilag 1.3

Kontrol/overvågning af grundvand og 1.4 Drikkevandskontrol og for bestemmelse af svovlbrinte (sulfid) i bilag 1.6 Kontrol/overvågning af marint vand.

I Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg (drikkevandsbekendtgørelsen) /5/ er der krav om måling af svovlbrinte, hvis der er begrundet mistanke om tilstedeværelse af henholdsvis methan og svovlbrinte, eller hvis nitratindholdet er mindre end 3 mg/L.

Prøvetagning

Der er ikke krav til prøvetagning i M030. M-FDC foreslår, at der tilføjes et afsnit med ordlyden "Prøver, der omfattes af national overvågning af vandmiljøet, skal udtages under overholdelse af krav til prøvetagning i de tekniske anvisninger." svarende til andre metodedatablade f.eks. M004 /6/, M008 /7/, M009 /8/ og M028 /9/.

Det er velkendt, at det ved prøvetagning af prøver til sulfidanalyse er vigtigt, at der ikke bliver blandet luft i prøven, da hydrogensulfid er flygtigt, og fordi sulfid-ioner sammen med ilt kan blive oxideret til fx sulfat.

Målemetode(r)

Metodekravet i M030 er DS 278 /10/. Den seneste udgave af DS 278 er fra 1976. Siden første udgave af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /11/ har man henvist til DS 278 til analysen for svovlbrinte og sulfid.

I den tekniske anvisning for marin overvågning for vandkemi M02 /12/ er det beskrevet, at koncentrationen af svovlbrinte i vandprøven bestemmes i henhold til metodedatablade udgivet af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger eller som beskrevet i bilag 6.1 i M02 eller ved en metode af tilsvarende analysekvalitet.

M-FDC anbefaler, at der skal være metodefrihed for bestemmelse af sulfid i marine prøver.

Ifølge den tekniske anvisning for prøvetagning af grundvand G02 /13/ kan svovlbrinte analyseres som feltanalyse eller laboratorieanalyser. Der henvises ikke til metodedatablad.

Der findes fire principper for kvantitativ sulfidanalyse: Methylenblåt-metoden, hydrogensulfid sensor, ion-selektiv elektrode måling og iodometrisk måling. Derudover beskriver nogle metoder en uddrivelse af hydrogensulfid fra prøve i surt miljø med en strøm af nitrogen. I det følgende er de forskellige principper gennemgået:

Methylenblåt-metoden: Både DS 278 og M02 anvender methylenblåt-metoden. Prøven konserveres umiddelbart efter udtagelse ved udfældning af sulfid med zink-ioner til zinksulfid i basisk miljø. Sulfid danner sammen med para-aminodimethylanilin og jern(III) methylenblåt i surt miljø. For at hindre interferens fra overskydende jern tilsættes diammoniumhydrogenphosphat. Sulfidindholdet er proportionelt med farven, der kan måles spektrofotometrisk ved 665 nm.

Hydrogensulfid sensor /14/: Der findes kommercielle sensorer, der måler hydrogensulfid. Her måles prøven uden forbehandling. Elektroden har en bufferopløsning med jerncyanid som redoxmediator adskilt fra prøven med en tynd silikone membran. Ved tilstedeværelse af hydrogensulfid reduceres jern(III)cyanid til jern(II)cyanid. Jern(II)cyanid oxideres efterfølgende ved sensorens platin elektrode og danner dermed et elektrisk signal. En kvantitativ måling med en sådan sensor kræver kalibrering af sensoren, samt måling af pH og temperatur. Der er ikke fundet standardiserede metoder, der tager udgangspunkt i sådanne sensorer.

Ion-selektiv elektrode: Prøven tilsættes en basisk antioxidationsbuffer, der bringer alt opløst sulfid på ionform, sørger for at oxidation minimeres, samt fastholder ionstyrke og pH. Spændingen målt af den ion-selektive elektrode er afhængig af S^{2-} i opløsningen. Den målte spænding kan omsættes til sulfidkoncentration ved brug af kalibreringskurve.

Iodometrisk metode: Jod i overskud blandes med prøve i surt miljø. Der titreres med natriumthiosulfat. Når farven forsvinder tilsættes få dråber stivelsesindikator, hvorefter titreringen fortsættes til den blå farve forsvinder og opløsningen igen er farveløs. Sulfidkoncentrationen kan efterfølgende beregnes ud fra jod-koncentrationen, jod-volumen, natriumthiosulfat-koncentration og natriumthiosulfat-volumen. Dette er beskrevet i Standard Methods 4500-S²⁻ F. Iodometric method/16/.

Uddrivelse med nitrogenstrøm: Prøven doseres til en sur bufferopløsning eller syre i et uddrivelses apparat (se fx ISO 13358 eller DS 280). Der tilføres en strøm af nitrogen, der fører H₂S til en opsamlingsbeholder, der indeholder en basisk buffer eller zinkacetat opløsning. Den opsamlede sulfid kan nu bestemmes ved en af ovenstående målemetoder.

DS 278 er manuel og metoden foreskriver brug af winklerflasker eller lignende. Reagens 1 og 2 tilsættes direkte i prøveflasken, hvilket fører til overløb af prøve og reagenser. Prøven skal nu henstå mørkt i mindst 1 time, før reagens 3 tilsættes. Igen henstår prøven 15 minutter før måling. Reagenser tilsættes direkte til winklerflasker indeholdende prøve, hvilket medfører overløb i alle tilfælde. Dette betyder at der er behov for særligt indrettede arbejdsstationer og ventetiden mellem tilsætning af reagenser gør analysen tidskrævende. Desuden er intervallet mellem tilsætning af reagens 1, 2 og 3 angivet til mindst en timer og analysen skal være afsluttet samme dag.

Der er i dag kommercielle automatiserede systemer til analyse af sulfid med methylen blå metoden. Et automatiseret system beskrives fx i Standard Methods /15/. I Standard Methods anvendes en modifikation af uddrivningsmetoden, hvor prøven tilsættes overskud af syre og ledes forbi en gasmembran. Hvorefter prøven analyseres med methylenblåt-metoden. Denne procedure sikrer en bedre arbejdsgang med reagenser, samt øget ensartethed for analysen, da det automatiserede system altid har samme tid mellem tilsætning af reagenser. I den analyse konserveres prøven med zinkacetat, hvorefter producentens procedure skal følges. I producentens vejledning specificeres det, at der skal bruges zinkchlorid som konservering.

Løsning

Referencelaboratoriet vurderer, at parameterbetegnelsen svovlbrinte er misvisende, fordi man i mange år har henvist til sulfidanalyse efter DS 278, der bestemmer total sulfid som svovl. I drikkevand og marint vand forventes ikke at finde syreopløselige metalsulfider, men i grundvand kan der forekomme partikler, der kan indeholde syreopløselige metalsulfider. Jern er en af de stoffer, der findes i naturligt forekommet vand, og det kan ikke afvises at jernsulfid, der er tungt opløseligt i vand, men opløseligt i syre kan forekomme. Det anbefales at fjerne svovlbrinte fra anvendelsesområdet, da termen kan give misforståelser angående den faktisk målte parameter. Ændringen forudsætter en samtidig opdatering af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, hvor parameterbetegnelsen i bilag 1.3 Kontrol/overvågning af grundvand og 1.4 Drikkevandskontrol ændres fra svovlbrinte til sulfid. Ændringen forudsætter ligeledes en opdatering af Tabel 2 (bilag 8) i Drikkevandsbekendtgørelsen/3/.

Referencelaboratoriet vurderer, at der ikke er behov for tilføjelse af henvisning til teknisk anvisning under prøvetagning da dette er beskrevet andre steder, men indfører en kommentar om indesluttet luft i prøven, samt fældning.

Både methylenblåt-metoden og den iodometriske metode bestemmer sulfider omdannet til hydrogensulfid ved forudgående syretilsætning og adskiller sig således fra den potentiometriske elektrode måling og hydrogensulfid sensoren. Det vurderes at den ion-selektive elektrodemåling kan give et andet resultat, da målingen foregår under basiske forhold og eventuelle syreopløselige metalsulfider formentlig ikke medtages.

I Standard Methods analyseres prøven umiddelbart efter udtagning eller der tilføjes zinkacetat som konservering, men i vejledningen for leverandøren er det specificeret, at der skal bruges zinkchlorid til konservering. Det er ikke forventet, at det vil give nogen forskel på analysen, da effekten kommer fra zink-ionerne.

Referencelaboratoriet anbefaler, at der fortsat henvises til DS 278, men at der også gives tilladelse til at Standard Methods metode 4500-S²⁻ E kan bruges. Da Standard Methods ved nye udgaver ikke fastholder deres nummerering er navnet på metoden skrevet fuldt ud. Da den iodometriske metode forventes at give samme resultatet åbnes op for at denne også kan bruges ved henvisning til Standard Methods, Iodometric method.

Det anbefales, at der tilføjes et afsnit angående konservering, da der er uoverensstemmelser mellem hvad der er beskrevet i Standard Methods og hvad der står skrevet i vejledningen fra leverandøren. Da det ikke forventes at have nogen effekt, anbefales det, at der skal konserveres med zink ioner som beskrevet i metoden eller i vejledningen fra leverandøren, eller at prøven analyseres umiddelbart efter udtagning.

Det vurderes ikke at have betydning at sulfid uddrives fra prøven forud for analysen.

DS 278 er stadig gældende og kan ifølge anbefalingen fortsat anvendes til sulfid analyse. Af administrative årsager anbefales en implementeringsperiode på 3 måneder.

Høring

Metodedatablad M030 og nærværende notat har været i høring hos Referencelaboratoriets følgegruppe, analyselaboratorierne, det marine fagdatacenter, fagdatacenter for grundvand og borer, FKG Marin og FKG grundvand.

Hvad har høring givet anledning til

Der er kommet kommentar ang. oxidationstrinnene i afsnittet ang. Hydrogensulfid sensor. Dette er tilrettet i nuværende notat.

Desuden er der kommenteret ang. opløseligheden af jernsulfid i vand. Da jernsulfid kun er uopløseligt i iltfrit vand. Det er ikke ændret i notatet grundet at det er det modtaget vand, hvor det antages at jernsulfid er uopløseligt.

Der har været et ønske om at tillade en modifikation af Standard methods Automated Methylene Blue Method (4500-E), så der tillades tilsætning af et reagens der sikrer opløseligheden af ZnS. Dette er tilladt ifølge producentens vejledning. Det forventes ikke at denne ændring vil have effekt på resultatet, men blot gøre resultatet mere korrekt. Metodedatabladet opdateres så tilsætning kompleksbinder inden analysen bliver tilladt, såfremt det er beskrevet af leverandøren.

Der har været et ønske om at navnet svovlbrinte ikke udgår fra metodedatabladet, da det står som krav i drikkevandsbekendtgørelsen. Dette imødekommes ved der tilføjes (eller svovlbrinte ved analyse af sulfid) i anvendelsesområdet.

Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler, at metodedatablad M030 opdateres som foreslået i det vedlagte udkast til version 2 af metodedatabladet. Ændringer i forhold til version 1 er markeret med **rød** skrift og forslag til slettet tekst desuden vist med gennemstregning.

Referencer

- /1/ M030 Sulfid, V01 / 25.05.2011
- /2/ Kemisk Ordbog af Cand. Scient. Poul Andersen m.fl., Teknisk Forlag 1996
- /3/ Housecroft, C and Sharpe A; Inorganic chemistry (2008) 3th edition
- /4/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, BEK nr. 2362 af 26/11/2021
- /5/ Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, BEK nr. 2361 af 26/11/2021
- /6/ M004 Ammonium, V02b / 25.05.2011
- /7/ M008 Nitrit+nitrat, V02b / 25.05.2011
- /8/ M009 Opløst orthophosphat, V03b / 25.05.2011
- /9/ M028 Silikat, V01a / 11.01.2010

- /10/ DS 278:1976 Vandundersøgelse. Bestemmelse af sulfid i recipient- og drikkevand
- /11/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v., BEK nr 637 af 30/06/1997 (Historisk)
- /12/ M02 Vandkemi, Teknisk anvisning, version 1, 16.03.2018
- /13/ G02 Prøvetagning af grundvand, Teknisk anvisninger, version 1.2, 01.01.2017
- /14/ Jeroschewski P, Steuckart C & Kühl M (1996) Anal Chem, 68:4351-4357
- /15/ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995) 19th ed.: 4500-S² E. Gas Dialysis, Automated Methylene Blue Method.
- /16/ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995) 19th ed.: 4500-S² F. Iodometric method.