

# Metaller i marine sedimenter

Metode til totalbestemmelse

**Naturstyrelsens  
Referencelaboratorium  
for Kemiske Miljømålinger**

**Titel:** Metaller i marine sedimenter, metode til totalbestemmelse

**Resume:** Overvågningen af det marine miljø omkring Danmark er koordineret af Det Marine Fagdatacenter på DMU. Programmet skal blandt andet sikre, at Danmark overholder sine internationale forpligtelser for overvågning af det marine miljø, herunder følge HELCOM COMBINE og OSPAR JAMP guidelines (OSPAR 2010) for prøvetagning og analyser. I henhold hertil skal metaller i sediment analyseres som totalt metalindhold. Der findes ikke internationale standarder, der umiddelbart dækker behovet. Nærværende notat gennemgår eksisterende standarder og andre beskrevne metoder og giver anbefaling til metodekrav for den nationale overvågning af marine sedimenter.

**Emneord:** Marint sediment, metal, totalbestemmelse, oplukningsmetode

**Forfatter:** Anders Kjærulff Svaneborg

**Godkendt af:** Ulla Lund

**Rådgiver:** Eurofins Miljø A/S

**Udgiver:** Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

**Udgiverkategori:** Statslig

**År:** 2011

**Sprog:** Dansk

**Copyright:** Må citeres med kildeangivelse.  
Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

	Notat (Endeligt)	ACV	UOL	UOL	06102011
	Notat (Udkast)	ASV	UOL	UOL	30062011
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

# Indhold

Sammenfatning og konklusioner .....	2
Summary and conclusions .....	4
1 Indledning .....	6
2 Screening af muligt egnede metoder .....	7
3 Gennemgang af metoder .....	8
3.1 DS/EN13656; Characterization of waste – microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO <sub>3</sub> ), and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements .....	8
3.2 EPA 3052; Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices .....	8
3.3 ISO 14869-1; Soil Quality – dissolution for the determination of total element content - Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acid .....	9
3.4 Loring, D. H. & Rantala, R.T.T 1992: Earth Science Reviews 32: 235 – 283. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter, afsnit 6.0 <i>Total decomposition of sediments</i> .....	9
4 Betydning af metodevalg ved Quasimeme præstationsprøvninger .....	11
4.1 Exercise 914, destruktionsmetoder og resultater for Al .....	11
4.2 Exercise 914, resultater for andre metaller .....	12
5 Diskussion .....	14
5.1 Kriterier for valg af metode .....	14
5.2 Vurdering af de udvalgte metoder i forhold til kriterierne .....	15
6 Konklusioner og anbefalinger .....	16
7 Referencer .....	18

## Sammenfatning og konklusioner

Overvågningen af det marine miljø omkring Danmark er koordineret af Det Marine Fagdatacenter på DMU. Programmet skal blandt andet sikre, at Danmark overholder sine internationale forpligtelser for overvågning af det marine miljø, herunder følge HELCOM COMBINE og OSPAR JAMP guidelines (OSPAR 2010) for prøvetagning og analyser. I henhold hertil skal metaller i sediment analyseres som totalt metalindhold.

Overvågningsprogrammet for miljøfarlige stoffer i marint sediment er beskrevet i *NOVANA 2011-2015, Teknisk anvisning for marin overvågning, 5.4 Miljøfarlige stoffer i sediment //1//*.

I Teknisk anvisning /1/ står bl.a. følgende:

*"Metalindholdet i hele prøven skal her bestemmes. Der skal derfor bruges en syreoplukningsmetode eller en ikke destruktiv metode, der sikrer dette. Ved syreoplukning skal der derfor bruges en syreblanding, der indeholder flussyre, typisk kongevand-flussyre."*

I tilfælde hvor metoden kan have indflydelse på analyseresultatet gives i bekendtgørelse om analysekvalitet /8/ henvisning til en eller flere metoder, der kan anvendes ved analysen.

Nærværende notat gennemgår fire metoder, der er potentielt egnede til formålet, med henblik på at fastsætte et specifikt metodekrav i bekendtgørelse om analysekvalitet. De fire metoder er:

DS/EN 13656	Characterization of waste – microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO <sub>3</sub> ), and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements
EPA 3052	Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices
ISO 14869-1	Soil Quality – dissolution for the determination of total element content - Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acid
Loring & Rantala <sup>1</sup>	Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter, afsnit 6.0 <i>Total decomposition of sediments</i>

Metoderne er gennemgået ud fra deres tekniske indhold, og det er ud fra præstationsprøvninger søgt at illustrere betydningen af metodevalg for de opnåede resultater.

Gennemgangen giver ikke basis for at konkludere, om de fire metoder vil give sammenlignelige resultater.

---

<sup>1</sup> Loring, D.H. & Rantala, R.T.T: Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. - Earth Science Reviews 32: 235-283.1992

Notatet giver anbefaling om hvilken metode, der skal kræves anvendt i bekendtgørelse om analysekvalitet /8/, ud fra en samlet vurdering efter følgende kriterier:

1. Metoden skal være en anerkendt standardmetode
2. Der skal opnås en total destruktion for alle typer marint sediment.
3. Metoden skal være "ufleksibel", forstået sådan at der ikke skal være mulighed for at variere oplukningsbetingelserne indenfor standardens rammer.

Det er konkluderet, at *Loring & Rantala*, er den af de undersøgte metoder, der bedst opfylder kriterierne. Metoden opfylder ikke kriterium 1, men den anbefales af Det Marine Fagdatacenter på DMU /1/. Det vurderes sandsynligt at kriterium 2 generelt vil være opfyldt, da der anvendes en stor mængde flussyre, men evt. kan det for en sedimentprøve, der primært består af organisk stof, være kritisk i forhold til at sikre total oplukning af prøven, at mængden af salpetersyre og saltsyre er meget lille. Ligeledes virker den angivne oplukningstid i mikrobølgeovn (MW-ovn) uforholdsmæssig kort, og skal vurderes i forhold til, at referencen er fra 1992, hvor MW-ovne endnu ikke var almindelige til laboratoriebrug. Kriterium 3 er opfyldt, i og med at der ikke gives mulighed for variationer i proceduren.

De øvrige metoder opfylder alle kriterium 1 om at være standardiserede, men er fravalgt, da de enten er beregnet til anden prøvetype (DS/EN 13656, som er beregnet til affald) eller har indbygget fleksibilitet (EPA 3052 og ISO 14869-1). Det er ikke muligt ud fra litteraturstudium alene, at konkludere om DS/EN 13656 vil give total oplukning for sediment, og fleksibiliteten i EPA 3052 og ISO 14869-1 medfører en risiko for, at forskellige laboratorier vælger forskellige og ikke-sammenlignelige fremgangsmåder.

Det er derfor anbefalet, at kræve oplukning af marint sediment til bestemmelse af metaller og sporelementer efter *Loring & Rantala* dog med modifikation af programmerne for oplukning i MW-ovn, så de bliver tidssvarende i forhold til de MW-ovne til laboratoriebrug, der er på markedet i dag, samt med modifikation af mængden af borsyre, så det modsvarer den nyere standard DS/EN 13656.

## Summary and conclusions

Marine environmental monitoring in Denmark is co-ordinated by the National Centre for Environment and Energy (NERI). One objective of the national monitoring programme is to ensure that international obligations for marine monitoring are fulfilled, including HELCOM COMBINE and OSPAR JAMP (OSPAR 2010) guidelines for sampling and analysis. According to these guidelines metals in marine sediment shall be analysed as total content.

The monitoring programme for substances hazardous to the environment in marine sediment is described in *NOVANA 2011-2015, Teknisk anvisning for marin overvågning, 5.4 Miljøfarlige stoffer i sediment /1/* (in Danish).

Teknisk anvisning /1/ includes the following requirement:

*"The metal content in the total sample shall be determined. The method shall therefore be based on an acid digestion method or a non-destructive method that ensures this. When acid digestion is used, the acid mixture must contain hydrofluoric acid, typically aqua regia/hydrofluoric acid."*

In cases where the selection of method may influence the result of analysis, the national regulation on requirements for quality of environmental measurements /8/ specifies the method(s) that must be used for analysis.

The present report covers four methods that may be suitable for the purpose with the aim of defining the required method in the regulation on requirements for quality of environmental measurements. The four methods are:

EN 13656	Characterization of waste – microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO <sub>3</sub> ), and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements
EPA 3052	Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices
ISO 14869-1	Soil Quality – dissolution for the determination of total element content - Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acid
Loring & Rantala <sup>1</sup>	Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter, Chapter 6.0 <i>Total decomposition of sediments</i>

The technical content of each method is reviewed. Furthermore results from proficiency tests have been used to illustrate the impact of method selection on results.

The reviewed information does not form a sufficient basis for concluding on the degree of comparability of results from the four methods.

---

<sup>1</sup> Loring, D.H. & Rantala, R.T.T: Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. - Earth Science Reviews 32: 235-283.1992

This report recommends a method to be the required method in the regulation on requirements for quality of environmental measurements /8/, based on an overall evaluation according to the following criteria:

1. The method should be a recognized standard method
2. The method must give total decomposition for all types of marine sediments
3. The method shall not be flexible, meaning that variable conditions for digestion shall not be an option within the standard.

The conclusion is that *Loring & Rantala* is the method among the four methods studied that satisfies the criteria on most points. The method does not satisfy criterion 1. However, it is recommended by the National Centre for Environment and Energy (NERI) /1/. Criterion 2 is probably met for most marine sediments as the method specifies digestion using a large volume of hydrofluoric acid. For sediment samples consisting mainly of organic matter it may be critical for the degree of digestion that the amount of aqua regia used is very low. In addition the time for digestion in the microwave oven (MW oven) seems unreasonably short. The time for digestion must be considered taking the age of the reference (from 1992) into account since MW ovens were not in general use in laboratories at the time of publication. Criterion 3 is fulfilled as the reference leaves no room for variation in the procedure.

The three other methods all fulfil criterion 1 as they are standardised and from recognised sources. They are not selected either because they are standardised for a different matrix (DS/EN 13656, waste) or because the standard is flexible (EPA 3052 and ISO 14869-1). It is not possible based on a desk study of the method in DS/EN 13656 to evaluate the degree of comparability between this method and *Loring & Rantala*, which until now is the recommended method. The flexibility built into EPA 3052 and ISO 14869-1 gives rise to a risk that different laboratories will select different, and hence incomparable, procedures.

This report therefore recommends selecting *Loring & Rantala* as the required method for digestion of marine sediments for analysis of metals and trace elements in the national environmental monitoring programme, although with modification of the MW oven programmes for digestion to be in line with present-day laboratory MW ovens, and with modification of the amount of boric acid, to be in line with the newer standard DS/EN 13656.

# 1 Indledning

Overvågningen af det marine miljø omkring Danmark er koordineret af Det Marine Fagdatacenter på DMU. Overvågningsprogrammet for miljøfarlige stoffer i marint sediment er beskrevet i *NOVANA 2011-2015, Teknisk anvisning for marin overvågning, 5.4 Miljøfarlige stoffer i sediment //1//*. Programmet skal blandt andet sikre, at Danmark overholder sine internationale forpligtelser for overvågning af det marine miljø, herunder følge HELCOM COMBINE og OSPAR JAMP guidelines (OSPAR 2010) for prøvetagning og analyser.

I Teknisk anvisning /1/ står bl.a. følgende:

*"Resultatet vil derfor være afhængigt af oplukningsmetoden. Det er derfor af afgørende betydning for sammenligneligheden af data, at sedimentprøverne oplukkes med den samme metode".*

*"Metalindholdet i hele prøven skal her bestemmes. Der skal derfor bruges en syreoplukningsmetode eller en ikke destruktiv metode, der sikrer dette. Ved syreoplukning skal der derfor bruges en syreblanding der indeholder flussyre, typisk kongevand-flussyre."*

For nærmere oplysninger om oplukningsmetoden henviser Teknisk anvisning til en review artikel fra 1992 /2/.

Det er kendt, at resultater for metaller i faste prøver kan afhænge meget af den anvendte oplukningsmetode.

I forbindelse med revision af metodedatablad for bestemmelse af metaller i jord, slam og sediment ønskes så vidt muligt at henvise til en anerkendt standardmetode fra et kendt standardiseringsorgan, f.eks. DS, EN, ISO eller EPA.

I nærværende notat er foretaget en screening og sammenligning af muligt egnede metoder (herunder både standardmetoder og ikke standardiserede metoder), og det er undersøgt hvilke metoder, der fortrinsvis anvendes ved præstationsprøvninger på metalbestemmelse i marint sediment.

På dette grundlag er diskuteret, hvilke metode der kan angives som oplukningsmetode på metodedatablad for bestemmelse af metaller i jord, slam og sediment.

## 2 Screening af muligt egnede metoder

I tabel 1 herunder er angivet de metoder som ved screening er vurderet at kunne være egnede til totalbestemmelse af metaller i marint sediment.

Tabel 1 Screening af metoder som evt. kan være egnede til oplukning af marine sedimenter til total-bestemmelse af metaller

Standardiseringsorgan / kilde	Nummer	Titel
Dansk Standard / European Standard	DS/EN13656	Characterization of waste – microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO <sub>3</sub> ), and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements
Environmental Protection Agency (US)	EPA 3052	Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices
the International Organization for Standardization	ISO 14869-1	Soil Quality – dissolution for the determination of total element content - Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acid
Loring, D. H. & Rantala, R.T.T 1992: Earth Science Reviews 32: 235 – 283.	-	Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter, afsnit 6.0 <i>Total decomposition of sediments</i>

Det skal nævnes, at totaldestruktion også kan foretages ved alkalisk smelte, f.eks. med lithium metaborat. I nærværende notat er det dog valgt at fokusere på metoder der anvender syredestruktion, idet denne destruktionsform traditionelt har været anvendt ved analyse af metaller i sedimenter /1/, og fordi alkalisk smelte vurderes at være en mere besværlig og dermed mere omkostningstung metode.

## 3 Gennemgang af metoder

### 3.1 DS/EN13656; Characterization of waste – microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO<sub>3</sub>), and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements

#### Formål

Metodens formål er oplukke "affald" til metalanalyse /3/. Prøver oplukkes i mikrobølgeovn (MW-ovn), og der anvendes en blanding af HNO<sub>3</sub>, HCL og HF. Metoden beskrives som en totalanalyse.

#### Procedure

Der afvejes 0,2 - 0,5 g prøve i indsats til MW-ovn. 6 ml HCL, 2 ml HNO<sub>3</sub> og 2 ml HF tilsættes. Oplukning sker ifølge fastlagt effektprogram. Efter afkøling tilsættes borsyre til kompleksbinding af flourid, og der opvarmes igen i MW-ovn. Der fyldes op til kendt volumen hvorefter prøven er klar til analyse.

#### Fordele

Standardiseret metode

#### Ulemper

Syreblandingen er valgt som bedste kompromis for en række forskellige typer affald. Der anvendes en relativt lille mængde HF. Hvorvidt HF mængden er tilstrækkelig til at sikre total oplukning af marine sedimenter (der kan bestå af rent SiO<sub>2</sub>) kan ikke afgøres ved litteraturstudie alene, men sammenligning med *Loring & Rantala* samt *EPA 3052*, indikerer HF mængden kan være for lille.

### 3.2 EPA 3052; Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices

#### Formål

Metodens formål er at opnå total oplukning af prøven /4/. Der lægges op til at den anvendte syreblanding tilpasses til den konkrete matrice, mhp. at opnå så god en oplukning som muligt. Under anvendelsesområde nævnes en række matricer, fra 100 % organiske (f.eks. slam) til 100 % uorganiske (f.eks. aske).

#### Procedure

Der afvejes 0,25 - 0,5 g prøve (afhængig af matrix) i indsats til MW-ovn. 9 ml HNO<sub>3</sub> + 3 ml HF tilsættes som "standard" blanding. Det nævnes specifikt at prøver med > 70 % indhold af SiO<sub>2</sub> kan kræve at mængden af HF øges, mens der for prøver med < 10 % SiO<sub>2</sub> kan anvendes mindre HF. Derudover kan HCL tilsættes for at øge stabiliteten af Ag, Ba, Sb, Al og Fe, og H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kan forbedre oplukningen af organiske matricer. Oplukning sker med temperaturstyring, idet der skal opvarmes til 180 C i løbet af 5 min., hvorefter temperaturen 180 C skal holdes i 10 min. Der tilsættes ikke borsyre til kompleksbinding af flourid. Der fyldes op til kendt volumen hvorefter prøven er klar til analyse.

#### Fordele / ulemper

Det er indenfor standardens rammer at optimere syreblandingen, så der opnås

bedst mulig oplukning. Dette kan dog også ses som en ulempe, idet metoden herved ikke i sig selv sikrer sammenlignelige resultater mellem laboratorier.

### **3.3 ISO 14869-1; Soil Quality – dissolution for the determination of total element content - Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acid**

#### **Formål**

Metodens formål er at opnå total oplukning af jordprøver. Der anvendes en forreaktion med  $\text{HNO}_3$  for at undgå for kraftig reaktion med perklorisyre (eksplosion). Dette foregår på varmeplade ved  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **Procedure**

Der afvejes 0,25 g prøve i digel. Efter forreaktion med  $\text{HNO}_3$  tilsættes 5 ml HF og 1,5 ml perklorisyre. Der opvarmes på varmeplade indtil mængden af dampe fra perklorisyre og  $\text{SiF}_6$  aftager. Efter afkøling tilsættes  $\text{HNO}_3$  eller HCL for at genopløse destruktionsresten. Desuden yderligere tiltag hvis der ikke er opnået en fuldstændig oplukning af prøven.

#### **Fordele**

Mængden af HF vurderes at være tilstrækkelig til at opløse al  $\text{SiO}_2$ .

#### **Ulemper**

Anvendelse af perklorisyre er betænkelig grundet risiko for eksplosion. Åben destruktion i stedet for MW-ovn medfører risiko for afdampning af flygtige elementer (specielt Hg). Metoden har mange manuelle trin, sammenlignet med de øvrige metoder i nærværende notat.

### **3.4 Loring, D. H. & Rantala, R.T.T 1992: Earth Science Reviews 32: 235 – 283. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter, afsnit 6.0 Total decomposition of sediments**

#### **Formål**

Metodens formål er at opnå total oplukning af marine sedimenter /2/.

#### **Opvarmningsmetode**

Metoden angiver to alternative opvarmningsmetoder til destruktion, hhv. 1) opvarmning i kogende vand, og 2) opvarmning i mikrobølgeovn. Kun sidstnævnte metode omtales i nærværende notat, idet opvarmning i kogende vand vurderes at være en mere besværlig, og ikke-tidssvarende metode.

#### **Procedure**

Afvej 100-200 mg formalet prøve til Teflon bombe. Tilsæt 1 ml kongevand (aqua regia =  $2/3\text{ HCL} + 1/3\text{ HNO}_3$ ), samt 6 ml HF. Opluk i MW-ovn ved 700 W i 70 sec. Afkøl og skyl over i 100 ml målekolbe, hvori der i forvejen er tilsat 5,6 g borsyre. Ryst kolben og fyld op til 100 ml med vand.

#### **Fordele**

Metoden anbefales af Det Marine Fagdatacenter på DMU /1/. Mængden af HF vurderes at være tilstrækkelig til at opløse al  $\text{SiO}_2$ .

### **Ulemper**

Metoden har ikke status som referencemetode. Den angivne oplukningstid i MW-ovn (70 sec.) virker uforholdsmæssigt kort, sammenlignet med kendte standardmetoder til oplukning i mikrobølgeovn. Mængden af  $\text{HNO}_3$  og  $\text{HCl}$  er meget lille, og det vurderes derfor tvivlsomt om organiske sedimenter (som ganske vist ikke er almindelige i marin sammenhæng) vil blive oplukket 100 %. Mængden af anvendt borsyre er højere end i nyere standarder (f.eks. DS/EN 13656), der anvender HF oplukning i mikrobølgeovn. Den høje konc. af borsyre giver øget risiko for kontaminering af analyseinstrument, så efterfølgende analyse af bor vanskeliggøres.



På basis af disse observationer kan drages to konklusioner:

1. Anvendelse af HF har meget stor betydning i forhold til at opnå total destruktion af marine sedimenter. Denne konklusion er dog ikke overraskende, snarere forventet.
2. Blandt deltagerne i Quasimeme præstationsprøvnings er der tilsyneladende kun delvis enighed /konsensus vedr. metodevalg for destruktion, idet 43 % af de deltagende laboratorier har anvendt en metode, hvor der ikke indgår HF. Dette bekræfter, at der er behov for standardisering på området.

Der er ikke angivet i rapporten, om de deltagende laboratorier ved rapportering har angivet en referencemetode for oplukning.

#### 4.2 Exercise 914, resultater for andre metaller

I tabel 4 herunder er angivet fordelingen af Z scores for udvalgte af de øvrige metaller, der indgår i præstationsprøvningsen.

Tabel 4 Fordelingen af Z scores for udvalgte af de udvalgte metaller

Prøve	Analyt	IZI < 2	3>Z>2	IZI > 3	LCV (left censored values)
QTM094MS	As	87 %	3 %	10 %	0 %
	Cd	66 %	0 %	11 %	24 %
	Cr	74 %	18 %	8 %	0 %
	Hg	66 %	6 %	12 %	15 %
	Pb	87 %	10 %	0 %	3 %
	Fe	73 %	5 %	21 %	0 %
QTM095MS	As	90 %	8 %	3 %	0 %
	Cd	88 %	2 %	10 %	0 %
	Cr	85 %	10 %	5 %	0 %
	Hg	86 %	11 %	3 %	0 %
	Pb	98 %	2 %	0 %	0 %
	Fe	97 %	0 %	3 %	0 %

Observationer på grundlag af Tabel 4:

1. Andelen af laboratorier, der opnår acceptable Z scores, er generelt højere for prøve QTM095MS end for prøve QTM094MS. Dog er der mange LCV værdier for Cd og Hg i prøve QTM094MS, hvilket kan skyldes at mange laboratorier har rapporteret < LD.
2. For QTM094MS ses markant flere resultater i de to midterkategorier (3>IZI>2 og IZI>3) for Cr og Fe, end for As, Cd, Hg og Pb. Idet det antages, at de laboratorier, der har afvigende resultater for Cr og Fe, primært er dem, der IKKE har oplukket med HF, er denne observation i fin overensstemmelse med den generelle erfaring /1/, at Hg, Cd m.fl. oplukkes fint uden HF, mens andre metaller kun oplukkes i mindre grad, hvis der ikke anvendes HF. At metallerne i QTM094MS primært er bundet til uorganiske fase indikeres også af, at prøven kun indeholder 0,1 % TOC.

3. For QTM095MS ses ingen markant forskel i fordeling af Z scores for Cr og Fe, i forhold til fordelingen for As, Cd, Hg og Pb. Dette kan evt. skyldes metallerne i denne prøve (som indeholder 5,2 % TOC) i højere grad er bundet til den organiske fase end til den uorganiske.

## 5 Diskussion

I tabel 5 er sammenstillet nøgleparametre for de fire udvalgte metoder. Fordele og ulemper ved hver af disse metoder er anført i afsnit 3.

Tabel 5 Nøgleparametre for de fire udvalgte metoder

Metode	Prøve-mængde	Syreblanding	Oplukningsbetingelser	Bemærkninger
DS/EN13656	0,2 - 0,5 g	6 ml HCL, 2 ml HNO <sub>3</sub> , 2 ml HF	MW-ovn, fastlagt effekt-program	Kompleksbinding af F <sup>-</sup> med borsyre
EPA 3052	0,25 - 0,5 g	9 ml HNO <sub>3</sub> , 3 ml HF (evt. mere, efter behov), HCL efter behov H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> efter behov	MW-ovn, fastlagt temperaturprogram	Ingen kompleksbinding af F <sup>-</sup> med borsyre
ISO 14869-1	0,25 g	HNO <sub>3</sub> (for-oxidation), 5 ml HF, 1,5 ml HClO <sub>4</sub>	Oplukning på varmeplade ved atm. tryk	Overskydende F <sup>-</sup> afdampes som SiF <sub>6</sub>
Loring & Rantala	0,1 – 0,2 g	0,75 ml HCl 0,25 ml HNO <sub>3</sub> 6 ml HF	MW-ovn, fastlagt effekt-program <sup>1</sup>	Kompleksbinding af F <sup>-</sup> med borsyre

### 5.1 Kriterier for valg af metode

Det vurderes at den "ideelle" metode skal opfylde følgende kriterier:

4. Metoden skal være en anerkendt standardmetode
5. Der skal opnås en total destruktion for alle typer marint sediment.
6. Metoden skal være "ufleksibel", forstået sådan at der ikke skal være mulighed for at variere oplukningsbetingelserne indenfor standardens rammer.

Kriterium 1 begrundes i, at anerkendte standardmetoder generelt er afprøvet og valideret af et stort antal laboratorier, mens ikke-standardiserede ofte enten ikke er validerede, eller der foreligger ikke dokumentation for valideringen.

Kriterium 2 begrundes i, at der i en årrække har været anvendt totaldestruktion ved analyse af marine sedimenter, og at sammenligneligheden med historiske data vil gå tabt, hvis der indføres en partiel ekstraktion.

Kriterium 3 begrundes i vigtigheden af, at resultater er sammenlignelige på tværs af laboratorier, landegrænser m.m. Jo større frihed der gives mht. at variere oplukningsbetingelserne, jo mindre sammenlignelige - alt andet lige - vil resultaterne være mellem forskellige laboratorier.

Gennemgangen af rapporten for den seneste Quasimeme præstationsprøvning indikerer at kriterium 3 i dag ikke, eller kun i ringe grad, er opfyldt, idet

<sup>1</sup> Opvarmning i kogende vand er ikke vurderet (se afsnit 3.4)

- a) rapporten kun i generelle vendinger beskriver hvilke destruktionsmetoder de enkelte laboratorier har anvendt (f.eks. angives kun hvilke syrer der er anvendt, men ikke mængden af disse)
- b) der angives ikke metodereferencer for de enkelte laboratorier,
- c) der er observeret store variationer i resultater, som med stor sandsynlighed kan forklares ved anvendelsen af forskellige metoder.

## 5.2 Vurdering af de udvalgte metoder i forhold til kriterierne

*DS/EN13656* opfylder kriterium 1 og 3. Det kan imidlertid ikke afgøres ved litteraturstudie alene om kriterium 2 er opfyldt, da metoden ikke direkte er beregnet til sedimenter men "affald" generelt, og da mængden af HF er relativt lille, sammenlignet med de andre tre metoder.

*EPA 3052* opfylder kriterium 1, og vil med den rette syreblanding også kunne opfylde kriterium 2. Netop metodens fleksibilitet i forhold til at variere syresammensætning gør dog, at kriterium 3 ikke kan betragtes som opfyldt. Sikkerhedsmæssigt er det kritisk, at overskydende  $F^-$  ikke kompleksbindes med borsyre.

*ISO 14869-1* opfylder kriterium 1, og sandsynligvis også kriterium 2, idet der anvist flere forskellige alternativer hvis den første destruktion ikke giver total destruktion af prøven. Herved kan fuldstændig destruktion evt. opnås, men de forskellige alternativer medfører at kriterium 3 ikke er opfyldt, idet der ikke er sikkerhed for at to forskellige laboratorier vil behandle en given prøve ens. Dertil kommer risiko for tab af flygtige elementer (specielt Hg) ved åben destruktion.

*Loring & Rantala* opfylder ikke kriterium 1. Det vurderes sandsynligt at kriterium 2 generelt vil være opfyldt, da der anvendes en stor mængde HF, men evt. kan det for en sedimentprøve der primært består af organisk stof være kritisk (i forhold til at sikre total oplukning af prøven) at mængden af  $HNO_3$  &  $HCl$  er meget lille. Ligeledes virker den angivne oplukningstid i MW-ovnen uforholdsmæssig kort, og skal vurderes i forhold til at referencen er fra 1992, hvor MW-ovne endnu ikke var almindelige til laboratoriebrug<sup>1</sup>. Kriterium 3 vurderes at være opfyldt, i og med der ikke gives mulighed for variationer i proceduren. Mængden af anvendt borsyre er højere end i nyere standarder (f.eks. *DS/EN 13656*), der anvender HF oplukning i mikrobølgeovn.

---

<sup>1</sup> Metoden angiver opvarmning i kogende vand som alternativ til mikrobølgeovn. Dette alternativ er ikke vurderet i nærværende notat, idet denne opvarmningsmetode vurderes at være mere besværlig og utidssvarende, sammenlignet med opvarmning i mikrobølgeovn.

## 6 Konklusioner og anbefalinger

Ud fra ovenstående diskussion konkluderes, at Loring & Rantala er den af de fire metoder, der bedst opfylder de tre opstillede kriterier. Dertil kommer at DMU's marine fagdatacenter i forvejen henviser til denne metode i teknisk anvisning for marin overvågning /1/.

På baggrund af dette anbefales metoden Loring & Rantala som grundlag for udformning af metodedatablad til oplukning af marine sedimenter til metalanalyse, dog med modifikation at programmerne for oplukning i MW-ovn, så de bliver tidssvarende i forhold til de MW-ovne til laboratoriebrug, der er på markedet i dag, samt med modifikation af den anvendte mængde borsyre så det modsvarer den nyere standard DS/EN13656

Oplukning af marint sediment efter metoden angivet af Loring & Rantala beskrives herunder, dog med modifikationer hvad angår program til MW-ovnen. Mht. opdatering af MW programmerne henvises til Milestone Applikation note /7/, samt EN13656 /3/.

Mht. forbehandling henvises til Teknisk anvisning, afsnit 5.4.5.2.1 /1/.

Fremgangsmåde:

- 1) afvej ca. 200 mg prøve i teflonindsats<sup>1</sup> til mikrobølgeovn
- 2) tilsæt 1 ml kongevand (0,25 ml HNO<sub>3</sub> + 0,75 ml HCl)
- 3) tilsæt 6 ml HF (langsomt, da prøven kan skumme op)
- 4) luk teflonindsats ifølge leverandørens forskrift
- 5) opluk på effektprogram 1 eller temperaturprogram 1 herunder
- 6) efter afkøling åbnes indsatsen og der tilsættes 60 ml 5 % borsyre (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) eller 3 g fast borsyre\*.
- 7) luk teflonindsats og opvarm på effektprogram 2 herunder
- 8) efter afkøling skylles væsken over i en 100 ml plastmålekolbe, teflonindsatsen skylles efter med 2 hold vand som fyldes i kolben, og der fyldes til mærket med milli-Q vand eller vand af tilsvarende kvalitet.  
\*: Hvis der ikke er plads til 60 ml borsyre i teflonbeholderen kan enten tilsættes 3 g fast borsyre i stedet, eller prøven kan skylles over i 100 ml plastkolbe før borsyre tilsætning, hvorefter de 60 ml borsyre tilsættes kolben, og denne opvarmes til 80-90 °C i ovn eller varmeskab med løstsiddende låg eller prop. Efter afkøling gås videre fra punkt 9.
- 9) lad opløsningen sedimentere før der analyseres for metaller. Eventuelt bundfald kan bestå dels af ikke-omsat kulstof, dels af gelatineagtigt borsilikat. Hvis bundfældning af borsilikat tager lang tid, kan evt. filtreres.
- 10) den klare supernatant kan analyseres for metaller på f.eks. ICP-OES, ICP-MS, flamme-AAS eller GF-AAS.

---

<sup>1</sup> Da oplukning sker med flussyre må IKKE bruges kvartsindsats, idet denne vil opløses

### Effektprogram 1<sup>1</sup>

Trin	Tid (minutter) *	Effekt (W) *
1	2	250
2	2	0
3	5	250
4	5	400
5	5	500

\*: Programmet er beregnet til 6 prøver. De angivne tider og effekter er vejledende, og justering kan være nødvendig for at tilpasse programmet til den konkrete MW-ovn, samt antallet af prøver. Det anbefales at følge oplukningen ved logging af temperaturforløbet. Nedjustering af tid og/eller effekt anbefales i trin 3, 4 og 5 hvis en eller flere prøver udvikler for meget overtryk, så overtryks sikringen udløses. Opjustering af tid og/eller effekt anbefales i trin 3, 4 og 5 hvis temperaturen ikke har været min. 200 °C i sammenlagt 10 minutter

### Temperaturprogram 2<sup>2</sup>

Trin	Tid (minutter)	Temperatur (°C)	Max-effekt (W) *
1 (opvarmning)	10	0 - 220	1000
2 (oplukning ved konstant temp.)	20	220	1000

\*: Programmet er beregnet til 10 prøver. De angivne effekter er vejledende, og justering kan være nødvendig for at tilpasse programmet til den konkrete MW-ovn, samt antallet af prøver. Det anbefales at øge effekten i trin 1 og 2 hvis ikke en temp. på 220 °C er opnået ved udgangen af trin 1. Det anbefales at mindske effekten i trin 1 og 2 hvis en temp. på 220 °C nås på 5 min. eller mindre, samt hvis en eller flere prøver udvikler for meget overtryk i trin 1 eller 2, så overtryks sikringen udløses.

### Effektprogram 2<sup>3</sup>

Trin	Tid (minutter)	Effekt (W) *
1	3	300

\*: Programmet er beregnet til 6 prøver. Effekten bør øges hvis der oplukkes flere end 6 prøver samtidigt. Følg leverandørens forskrifter.

<sup>1</sup> Kilde: EN 13656 /3/.

<sup>2</sup> Kilde: Milestone digestion application note: DG-GE-54 /7/.

<sup>3</sup> Kilde: EN 13656 /3/.

## 7 Referencer

- /1/ NOVANA 2011-2015, Teknisk anvisning for marin overvågning, 5.4 Miljøfarlige stoffer i sediment. 2011.
- /2/ Loring, D.H. & Rantala, R.T.T: Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. - Earth Science Reviews 32: 235-283.1992.
- /3/ DS/EN 13656; Characterization of waste – microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO<sub>3</sub>), and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements. 2002.
- /4/ EPA 3052; Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 1996.
- /5/ ISO 14869-1; Soil Quality – dissolution for the determination of total element content - Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acid. 2001.
- /6/ QUASIMEME Laboratory Performance Studies, MS-1 Trace Metals In Sediment, Round 64-Exercise 914 Year 2011.
- /7/ Sand. Milestone digestion application note: DG-GE-54.
- /8/ Bekendtgørelse nr. 900 af 20. august 2011: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger.