

# By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser

## NOTAT

Til: Styringsgruppen for By- og Landskabsstyrelsen Referencelaboratorium

cc:

Fra: Ulla Lund

Dato: 31. oktober 2007

Emne: Analysemetode for cyanid i grundvand, drikkevand og fersk overfladevand til drikkevand

---

Flere laboratorier har gjort Miljøstyrelsen (nu: By- og Landskabsstyrelsen) opmærksom på, at metodekrav til cyanid i bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006 blokerer for anvendelse af en forholdsvis ny og mere rationel metode, udgivet af ISO og adopteret som EN og DS metode: DS/EN ISO 14403:2002 /1/. Dette metodekrav findes for grundvand, drikkevand og fersk overfladevand til drikkevand.

By- og Landskabsstyrelsen bad derfor Referencelaboratoriet bedømme sammenlignelighed mellem DS/EN ISO 14403 og de metoder, der er foreskrevet i bekendtgørelse, nemlig SM 413B og D (14. udgave 1975) eller SM 412 E (16. udgave 1985) og mulighed for at overholde bekendtgørelsens krav til analysekvalitet.

Referencelaboratoriet bad danske laboratorier om de havde data, der kunne stilles til rådighed for Referencelaboratoriet. To laboratorier, Lantmännen Analycen A/S og Eurofins Miljø A/S, har svaret bekræftende, og nærværende notat er baseret på data fra de to laboratorier.

### Kvalitetskrav til cyanidanalyse

Kravene til analysekvalitet /1/ for cyanid er ens i alle prøvetyper: grundvand, drikkevand og fersk overfladevand til drikkevand.

Standardafvigelse:	1,5 µg/L CN eller 5%
Afvigelse fra korrekt indhold ved intern kvalitetskontrol:	2% eller ikke signifikant (95% konfidensniveau)
Afvigelse fra nominal værdi ved ekstern kvalitetskontrol:	6 µg/L CN eller 20%
Analysemetode	SM 413B og D (14. udgave 1975) eller SM 412 E (16. udgave 1985)

## Data for analysekvalitet

### Standardafvigelse

De to laboratorier har begge indsendt data fra intern kvalitetskontrol. Resultatet af databehandlingen er vist i Tabel 1.

Lab	Parameter	Prøvetype	Koncentration µg/L CN	Antal målinger	$s_T$ µg/L CN	$CV_T$
B	Fri CN	Syntetisk, cyanidsalt	5,0	46	0,22	4,4%
B	Fri CN	Syntetisk, cyanidsalt	50	46	0,87	1,7%
B	Total CN	Syntetisk, komplekst cyanid	~10	93	0,41	4,1%
A	Total CN	Syntetisk, komplekst cyanid	~10	32	0,44	4,3%
A	Total CN	Syntetisk, komplekst cyanid	~50	12	1,46	2,9%
B	Total CN	Syntetisk, komplekst cyanid	~100	90	3,40	3,4%

**Tabel 1 Standardafvigelse for DS/EN ISO 14403 bestemt ved data fra intern kvalitetskontrol**

Tabel 1 indeholder data for standardafvigelse fra koncentrationer tæt på den krævede  $s_{T \max}$ , dvs. ca. 7 gange  $s_{T \max}$ , til over den tilladte koncentration i drikkevand på 50 µg/L. Der er således data i et fyldestgørende koncentrationsinterval.

De to laboratorier findes estimerer for  $CV_T$  af samme størrelsesorden. Selv om data kun stammer fra to laboratorier er der således ikke grund til at formode, at flere data ville ændre billedet væsentligt.

Alle estimerer for  $CV_T$  er under kravet til  $CV_{T \max}$  på 5%. Kvalitetskravene i bekendtgørelse nr. 1353 er således opfyldt.

### Afgivelse fra korrekt indhold ved intern kvalitetskontrol

Data fra intern kvalitetskontrol, som er anvendt til bestemmelse af standardafvigelse i Tabel 1, anvendes tillige til bestemmelse af genfindning af korrekt indhold (se Tabel 2).

Lab	Parameter	Prøvetype	Korrekt indhold µg/L CN	Målt indhold µg/L CN	Antal målinger	Afgivelse	
						µg/L CN	%
B	Fri CN	Syntetisk, cyanidsalt	5,0	5,1	46	0,11***	2,2%
B	Fri CN	Syntetisk, cyanidsalt	50,0	49,4	46	-0,58***	-1,2%

\*\*\*: afvigelsen er signifikant på 99,9% niveau

**Tabel 2 Afgivelse fra korrekt indhold for DS/EN ISO 14403 ved intern kvalitetskontrol**

Der findes alene data til bestemmelse af afvigelse fra korrekt indhold for fri cyanid. Disse dækker et fyldestgørende koncentrationsinterval. Der findes ikke data for total cyanid, idet de komplekse cyanider, der anvendes til kontrolopløsningerne, ikke spaltes 100%.

Kvalitetskontroldata for komplekse cyanider eksisterer for både gammel metode og DS/EN ISO 14403, og behandles nedenfor ved sammenligning mellem de to metoder.

Afgivelse fra korrekt indhold for fri cyanid er signifikant forskellig fra nul, men størrelsen er fra -1,2% til +2,2%, hvilket anses for tilfredsstillende i forhold til kravet på maksimal afvigelse på 2%.

### Afgivelse fra nominel værdi ved ekstern kvalitetskontrol

De to laboratorier har begge indsendt data fra deltagelse i præstationsprøvning. Disse data er vist i Tabel 3.

Lab	Parameter	Nominel værdi µg/L CN	Målt værdi µg/L CN	Afvigelse	
				µg/L CN	%
B	Total CN	83,4	81,1	-2,3	-2,8%
B	Total CN	168	166	-2,0	-1,2%
A	Total CN	260	228	-32,0	-12,3%
A	Total CN	285	292	7,0	2,5%

**Tabel 3 Afvigelse fra nominel værdi for DS/EN ISO 14403 i præstationsprøvninger**

De nominelle værdier for prøver i præstationsprøvningerne er høje, i alle tilfælde højere end den tilladte koncentration i drikkevand (50 µg/L CN). Det anses dog ikke for muligt at finde præstationsprøvninger med koncentrationer væsentligt under de, laboratorierne har deltaget i. Datamaterialet anses derfor for tilfredsstillende under de givne omstændigheder.

Afvigelserne fra de nominelle værdier er i alle tilfælde mindre end den maksimalt tilladte værdi på 20%. Antallet af data er for lille til at vurdere om afvigelse har generel tendens til at være under den nominelle værdi.

Afvigelserne fra nominel værdi er i alle de fire målinger indenfor den tilladte grænse på 20%. Kravet i bekendtgørelse nr. 1353 er således opfyldt.

### **Sammenligning mellem måleværdier ved DS/EN ISO 14403 og de krævede analysemetoder**

Et laboratorium har analyseret prøver med både den krævede metode og DS/EN ISO 14403. Resultaterne er vist i Tabel 4.

Lab	Prøve	Måleresultat, µg/L CN		Forskel	
		SM 413B og D / SM 412 E	DS/EN ISO 14403	mg/L	%
A	1	<1	<1		
A	2	<1	<1		
A	3	<1	<1		
A	4	<1	<1		
A	5	210	226	16	7,3%
A	6	230	211	-19	-8,6%
A	7	110	122	12	10,3%
A	8	290	292	2	0,7%
A	9	240	227	-13	-5,6%
Middelforskel				-4	0,8%

**Tabel 4 Sammenligning mellem data opnået med de hidtil krævede metode og DS/EN ISO 14403**

Sammenligningerne er foretaget dels ved koncentrationer under metodernes detektionsgrænse og dels ved koncentrationer over den tilladte koncentration i drikkevand (50 µg/L CN). Det havde været ønskeligt om der også havde været data til rådighed for målelige koncentrationer under den tilladte koncentration i drikkevand. Imidlertid sker det yderst sjældent, at der findes målelige koncentrationer i grundvand, drikkevand og fersk overfladevand, hvorfor sådanne data i praksis ikke kan fremskaffes.

De fem prøver, hvor der er målelige koncentrationer af cyanid, viser forskelle mellem -8,6% og +10,3% på enkeltværdier. Den gennemsnitlige forskel mellem målinger med de to metoder er +0,8%. En vurdering af forskellene kan foretages ved anvendelse af kravene til maksimal afvigelse fra nominel værdi ved ekstern kvalitetskontrol, idet det skal tages i betragtning, at der er måleusikkerhed på begge værdier ved denne sammenligning, hvorimod der ved ekstern kvalitetskontrol normalt er betydeligt mindre usikkerhed på den nominelle værdi end på måleværdierne. Forskellene mellem målinger med de to metoder er i

alle tilfælde indenfor kravet til maksimal afvigelse ved præstationsprøvninger, hvorfor sammenligneligheden mellem resultaterne er fuldt tilfredsstillende. Den gennemsnitlige forskel er tæt på nul, hvilket også er tilfredsstillende.

Fire resultater i Tabel 4 er under metodens detektionsgrænse. Det resultat er fundet med både de hidtil krævede metoder og DS/EN ISO 14403, hvilket ikke i sig selv viser sammenlignelighed, men styrker resultaterne fra prøver med målelige koncentrationer.

Data fra intern kvalitetskontrol med analyse af kontrolprøver indeholdende komplekst cyanid er vist i Tabel 5.

Lab	Parameter	Korrekt indhold  µg/L CN	SM 413B og D / SM 412 E	Målt indhold DS/EN ISO 14403  µg/L CN	Antal målinger: SM / ISO	Afvigelse	
						µg/L CN	%
A	Total CN	~10		10,5	0 / 32	0,5**§	5,2%
A	Total CN	~20	20		18 / 0		
A	Total CN	~50	49	50,8	44 / 12	1,8	3,5%

\*\* : afvigelsen er signifikant på 99% niveau

§ : beregnet i forhold til kontrolprøve på 20 µg/L CN

**Tabel 5 Sammenligning mellem resultater fra intern kvalitetskontrol for den hidtil krævede metode og DS/EN ISO 14403**

Tabel 5 viser data fra intern kvalitetskontrol, som dækker et koncentrationsområde, der er tilfredsstillende i forhold til metodens detektionsgrænse (1 µg/L CN) og den maksimalt tilladte koncentration i drikkevand (50 µg/L).

Resultaterne vurderes i forhold til kravet til maksimal afvigelse fra korrekt indhold ved intern kvalitetskontrol. Den absolutte grænse på 2% udvides dog med en faktor 2, da der er tale om to målinger.

Ved lav koncentration findes data ved 10 µg/L med DS/EN ISO 14403 og 20 µg/L med de hidtil krævede metoder. Ved vurderingen er data med de hidtil krævede metoder divideret med 2 for at opnå sammenlignelige koncentrationer. Der ses forskel mellem de to metoder, der er større end kravværdien ( $2 \cdot 2\%$ ), og som tillige er signifikant. Ved koncentration på 50 µg/L er forskellen ikke signifikant og heller ikke større end kravværdien ( $2 \cdot 2\%$ ).

Det vurderes, at den observerede forskel mellem DS/EN ISO 14403 og hidtil anvendt metode ved lav koncentration ikke bør forhindre anvendelse af DS/EN ISO 14403, da 1) total cyanid er en metodeafhængig parameter og DS/EN ISO 14403 giver den højeste værdi, 2) der ikke ses forskel ved koncentration omkring den maksimalt tilladte værdi i drikkevand og 3) begge metoder samstemmende giver måling under detektionsgrænsen i prøver uden indhold af cyanid, jvf. Tabel 4.

## Sammenfatning og konklusion

### Resultater

- Målinger foretaget med DS/EN ISO 14403:2002 giver tilfredsstillende standardafvigelse, og der findes data for et relevant udsnit af koncentrationer.
- Intern kvalitetskontrol viser tilfredsstillende afvigelse for korrekt indhold for fri cyanid og der findes data for relevante koncentrationer. Afvigelse fra korrekt indhold kan ikke bestemmes for total cyanid, i det de komplekse cyanider, der anvendes til kontrolopløsning, ikke oplukkes 100%, hvorfor det korrekte indhold ikke kan fastlægges.
- Data fra ekstern kvalitetskontrol viser tilfredsstillende lille forskel. Alle data er for koncentrationer, der er højere end den maksimalt tilladte koncentration i drikkevand

- Sammenligning mellem DS/EN ISO 14403 og hidtil anvendt metode viser tilfredsstillende lille forskel ved måling af total cyanid ved koncentration fra den maksimalt tilladte koncentration i drikkevand og op. Ved lav koncentration giver DS/EN ISO 14403 ca. 5% højere værdi end den hidtil anvendte metode.

### **Konklusion**

- Der findes data, der sammenligner resultater af DS/EN ISO 14403 og de hidtil anvendte metoder, og som dokumenterer målekvaliteten for DS/EN ISO 14403 i relevante koncentrationer. Data er generelt sammenlignelige og målekvaliteten for DS/EN ISO 14403 er tilfredsstillende.

### **Anbefaling**

- Det anbefales at tilføje DS/EN ISO 14403:2002 som analysemetode for cyanid i bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006 i bilag 1.3 og 1.4.
- I bilag 1.5 findes ingen metodekrav til cyanid. Det anbefales at indsætte samme metodekrav, som er gældende for bilag 1.3 og 1.4.

### **Reference**

1. DS/EN ISO 14403:2002: Vandundersøgelse - Total og fri cyanid - Konstant flowanalyse
2. Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 1353 af 11. december 2006 om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.