

Bestemmelse av kadmium i vann og slam

Av Beate Enger

Beate Enger ble ansatt i seksjon for Miljøtilsyn i Oslo vann- og avløpsverk i august 1994 som leder for avløpslaboratoriet. Hun var før det ansatt på SINTEF, Oslo, (tidligere Senter for Industrieforskning) og har arbeidet med uorganiske analyser der siden 1964. En 3 års periode var hun med på oppbyggingen av Nordisk Analyse Center (NAC).

Innlegg på Fagtreff i Norsk Vannforening 13. mars 1995

Foredraget er en gjennomgang av den vanligste analysemetoden som benyttes for bestemmelse av lave konsentrasjoner av kadmium og litt om hvilke usikkerheter som knytter seg til prøvetaking før analysene og til slutt litt om beregning av deteksjonsgrenser. Håvard Hovind fra NIVA tar opp usikkerhetene som er knyttet til selve analysen.

Analysen bygger på Norske Standard-metoder som benyttes av de fleste laboratorier som analyserer vann- og slamprøver:

Norsk Standard 4780:

Metaller i vann, slam og sedimenter.

Bestemmelse ved flammeløs

atomabsorpsjonsspektrometri.

Elektrotermisk atomisering i grafitt-ovn.

Generelle prinsipper og retningslinjer og

Norsk Standard 4781:

Metaller i vann, slam og sedimenter.

Bestemmelse ved flammeløs

atomabsorpsjonsspektrometri.

Elektrotermisk atomisering i grafitt-ovn.

Spesielle retningslinjer for aluminium, bly, jern, kadmium, kobber, kobolt, krom, mangan og nikkel.

Disse standardmetodene omfatter de generelle prinsippene og retningslinjene som gjelder for bestemmelse av metaller i vann, slam, sedimenter og biologisk materiale bestemt med elektrotermisk atomisering i grafittovn.

Prinsipp for analysen

Ved bestemmelse av syreløslig kadmium i vann oppsluttes en syrekonserverte prøve med 7M salpetersyre i lukkede oppslutningsflasker av fargeløst Pyrexglass (eller tilsvarende kvalitet) ved 200 kPa (120 °C). Prøver av slam innveies våte, tilsettes salpetersyre og oppsluttes på samme måte. Deretter utføres analysen på væskefasen.

Dersom det er en vannprøve uten synlige partikler (drikkevann, innsjøer el.l.) blir prøven bare tilsatt salpetersyre til pH <2 før analyse.

Selve bestemmelsen skjer med

atomabsorpsjonsspektrometri med elektrotermisk atomisering. Resultatet angis som mengde kadmium pr. liter, eventuelt pr. kilogram tørrstoff i slammet. Tørrstoff bestemmes separat i slamprøvene ved 105 °C. For å redusere interferenser i atomiseringsprosessen benyttes matrisemodifikasjon og bakgrunnskorreksjon.

Analysebetingelser for kadmiumbestemmelsen:

Instrument:	Perkin Elmer 3030B
Grafittovn:	HGA 600
Prøveveksler:	AS 60
Bakgrunnskorreksjon:	Deuteriumlampe
Bølgelengde:	228,8 nm
Spalte:	0,7 nm
Grafittrør:	Pyrolytisk med plattform
Matrisemodifikasjon:	Ammoniumhydrogenfosfat

Usikkerhet for analyse

Usikkerhet ved prøvetaking og transport har analytikeren liten innflytelse over. Erfaring viser at det er her den største usikkerheten er. Det ideelle er at prøvetaker og analytiker samarbeider om planleggingen av arbeidet.

Krav til prøvetaking:

- En strategi som tar hensyn til målet med studiet og innbakte usikkerheter og sikkerheter.
- Skriftlig instruks for prøvetaking, merking, konservering og transport.
- Personell som er trent i prøvetakingstekniker og prosedyrer.

Målsetting og strategi for selve oppdraget.

Det er viktig at analytiker blir informert om hensikten med analysen:

Hvorfor blir prøven tatt?

Er hensikten med analysen f.eks. produktkontroll, sporadisk kontroll av en parameter eller skal resultatene benyttes i en større sammenheng som beregning av massebalanse?

Hva ønskes analysert?

Hvilke parametere er det hensiktsmessig å analysere på? Hva kan analysene gi svar på? Hvilke deteksjonsgrenser ønskes?

Hva betyr deteksjonsgrense og kvantifiseringsgrense og hvor sikre er analysene?

Analyselaboratoriene bør kunne oppgi følgende kvalitetskriterier for sine analyseresultater:

- Deteksjonsgrense
- Kvantifiseringsgrense
- Nøyaktighet
- Repeterbarhet
- Reproducerbarhet

Definisjoner:

Deteksjonsgrense (Limit of detection, LOD)

Metodens deteksjonsgrensen (LOD) er den minste mengde analytt som kan detekteres med en gitt statistisk signifikans.

Kvantifiseringsgrense (Limit of quantitation, LOQ)

Metodens kvantifiseringsgrensen (LOQ) er den minste mengde analytt som kan kvantifiseres med en gitt statistisk signifikans.

Nøyaktighet (Accuracy)

Metodens evne til å oppnå resultater som uttrykker sanne verdier.

Repetierbarhet (Repeatability)

Et mål for hvor "tett" resultatene vil ligge dersom det analyseres flere paralleller samtidig.

Reproduserbarhet (Reproducibility)

Et mål for hvor godt et laboratorium klarer å gjenta analyseresultater.

Bestemmelse av deteksjonsgrense og kvantifiseringsgrense:

Det er ennå ikke offentliggjort noen entydig måte å bestemme deteksjonsgrensene på. Det finnes et par veiledende metoder, med det er opp til hvert laboratorium å gjøre det på "sin" måte.

Instrumentforhandlerne opererer med teoretiske deteksjonsgrenser som vanligvis er bestemt på rene løsninger og under gunstige forhold. Disse grensene blir altfor lave til å benytte i vanlige analyser på laboratoriet.

Det har vært vanlig å benytte en blindprøve som grunnlag for deteksjonsgrensebestemmelsen. Standard avvik (SD) av minst 10 replikater ble beregnet og deteksjonsgrensen ble definert til 3 ganger SD. Denne metoden å bestemme deteksjonsgrensene på gir ofte også for lave verdier fordi den ikke tar hensyn til prøvens innhold av salter og syrekonsentrasjoner (matrise).

I stedet for å benytte en ren blindprøve vil det være bedre å benytte en prøve som inneholder omtrent samme matrise som de prøvene som skal analyseres unntatt den aktuelle parameteren. Eventuelt kan det benyttes en prøve med lavt nivå av parameteren.

Kvantifiseringsgrensen er definert til å være 10 ganger SD. (Dvs. 3,3 ganger høyere enn LOD.)

Hva sier grensene oss?

Resultater som oppgis som mindre enn et tall ($<LOD$): Det vil si at det ikke er detektert noe av den søkte parameteren eller at konsentrasjonen er så lav at den ligger under deteksjonsgrensen. Resultater som ligger mellom deteksjonsgrensen og kvantifiseringsgrensen: Det er spor av den søkte parameteren tilstede i prøven, men vi kan ikke med sikkerhet si hvor mye. Resultater over kvantifiseringsgrensen: Resultatet skal kunne oppgis med en gitt usikkerhet.

For å unngå misforståelser med hensyn til bruk av tallfestede verdier mellom deteksjonsgrensen og kvantifiseringsgrensen bør det ikke oppgis noen verdi, men angi resultatet som "spor".