

Analyse af kviksølv i jord, luft og vand



ATV Jord og Grundvand, gå-hjem møde

27. August 2019

Anders Kjærulff Svaneborg

Cand. Scient.

Leder of Afdeling for Metal og Mineral analyse

Eurofins Miljo A/S

Kviksølv (=Hg), fysiske og toksikologiske egenskaber:

- Hg er et tungmetal (= større massefylde end jern)
- Hg er ekstremt giftig !
- Hg er flydende ved stuetemperatur
- Hg har et lavt damptryk (men højt nok til at der sker afdampning)
- Organiske Hg forbindelser kan dannes mikrobiologisk, f.eks. dimethyl-kviksølv og methyl-kviksølv-klorid.
- Dimethyl-kviksølv har et meget højt damptryk (meget flygtigt)

Kviksølvforbindelser – flygtighed - faser

Hg^0 DMeHg	Gasfase	Forbindelse	Damptryk (Pa)
		Dimethylkviksølv	6.700
MeHg^+ Hg^0 DOM-Hg $\text{Hg}(\text{OH})_2$ HgCl_2	Vandfase	Methylkviksølvchlorid	1,13
		Metallisk kviksølv	0,27
		Phenylkviksølvacetat	0,0008
		Water	2.300
Sorberet Hg HgS Fri fase Hg^0	Jordfase	Tetrachlorethylen	2.400
		Trichlorethylen	9.900
		Benzen	12.700

Anvendelser af Hg

- Tandfyldninger
- Batterier
- Bejdsning af såsæd
- Termometre/manometre og andre måleinstrumenter
- Konservering af vaccinationer
- Lyskilder
- Kontakter og relæer
- Antiseptiske midler til sårbehandling
- Maling

Analyse af Hg

Step 1: Prøvetagning

- matricer (jord, vand, luft)
- repræsentativ prøvetagning
- Konservering

Step 2: Analyse af Hg

- uorganisk Hg
- Totalt Hg
- organisk bundet Hg)
- rapportering (enhed, usikkerhed, detektionsgrænse)



Prøvetagning jord: Gastæt beholder, f.eks. rilsanpose



Analyse af Hg i jord:

(MST Reflab's metodedatablad M021):

- Oplukning (=opløsning) med stærk salpetersyre (HNO_3 i autoklave)
- Analyse vha. CV-AAS (cold vapour atomic absorption spectroscopy)
- Detektionsgrænse: 0,01 mg/kg ts
- Usikkerhed: 30 % (95 % konfidens)
- Jordkvalitetskriterium: 1 mg/kg ts

Prøvetagning luft (bygninger, indeklima)



 eurofins

Opsamlingsvæske  

Kviksølv (64 l 5809)

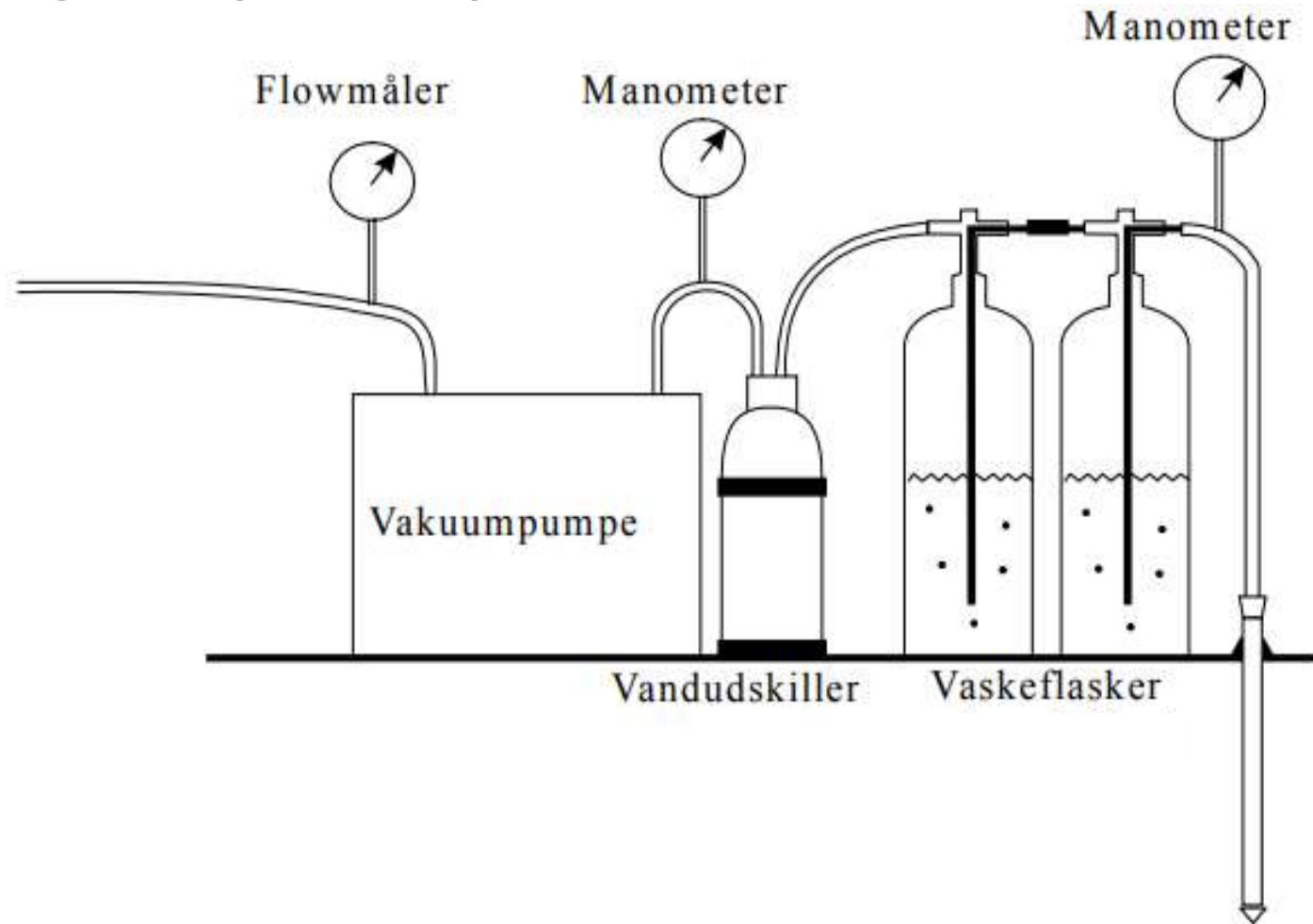
Indeholder: **10% svovlsyre med**
2% kaliumpermanganat

Brandfarlig ved kontakt med brandbare stoffer (R8).
Irriterer øjnene og huden (R36/38)

Affaldsklasse: X Opbevaring ved maks. 5°C



Prøvetagning luft (poreluft)



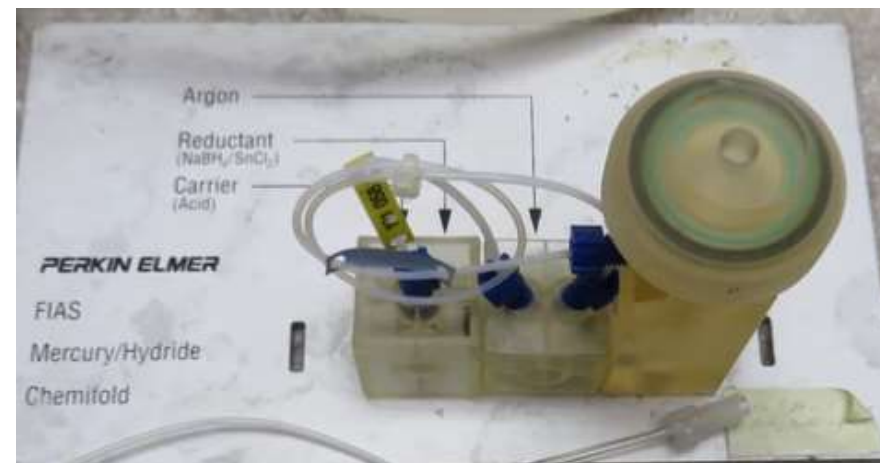
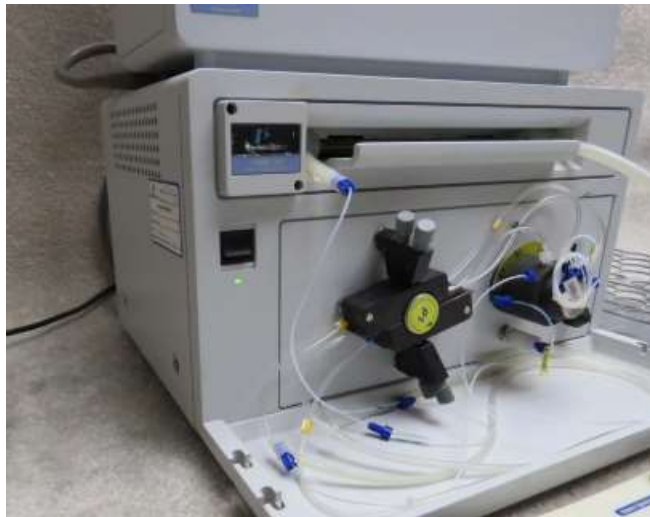
Prøvetagning luft - princip

(F.eks. Metodeblad nr. MEL-08b , MST Referencelaboratoriet for Luft)

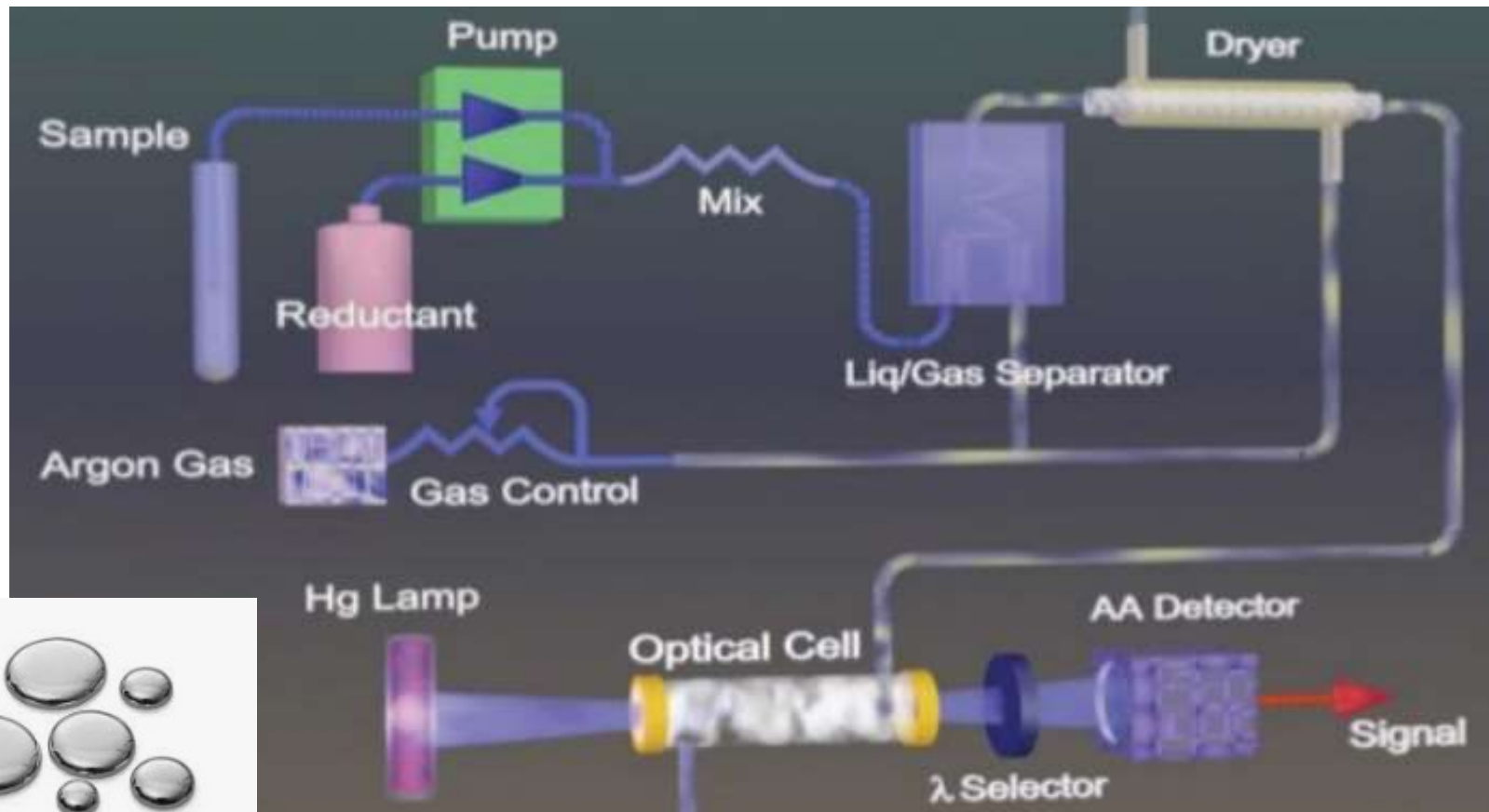
- Hg i dampfase suges gennem en vaskeflaske (f.eks. impingerflaske) vha. en pumpe
- Hg oxideres i væsken til Hg^{2+} vha. KMnO_4 (kaliumpemanganat)
- Hg^{2+} opkoncentreres i væsken, eftersom som luft suges igennem
- *Jo mere luft der suges igennem, jo lavere detektionsgrænse , hvis der rapporteres i $\mu\text{g}/\text{m}^3$*

Analyse af Hg: Luft

- Overskydende KMnO_4 reduceres med Hydroxylammoniumklorid. Herved bliver den lilla væske helt klar
- Væskevolumen måles (nødvendigt for at kunne rapportere i $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Den klare væske analyseres for indhold af Hg ved CV-AAS (cold vapour atomic absorption spectroscopy)



Princip i CV-AAS (cold vapour atomic absorption spectroscopy)



Rapportering af Hg i luft:

- Detektionsgrænse: 0,01 µg/prøve (ved max. 10 ml opsamlingsvæske)
- Usikkerhed: 20 % (95 % konfidens)
- Eks:

Lab prøvenr:	[REDACTED]			Enhed	DL	Metode	Urel (%)
Prøvemærke:	Hg1	Hg2	Hg3				
Metaller							
Kviksølv i KMnO4/H2SO4 (Hg)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	µg/prøve	0.01	EN 13211 CV-AAS	20
Kviksølv i KMnO4/H2SO4 (Hg)	< 0.09	< 0.08	< 0.1	µg/m ³		*Beregning	20

Kviksølv i luft, detektionsgrænser og grænseværdier:

- Analytisk detektionsgrænse: 1 µg/L
- Usikkerhed: 20 % (95 % konfidens)
- Da der ikke er fastsat afdampningskriterium for Hg bruges ofte B-værdi:
- B-værdi for Hg er 0,1 µg/m³ (Vedledning om B-værdier, MST 2016)
- Ved en detektionsgrænse på 1 µg/L og et væskevolumen på 10 mL (=0,01 L) skal bruges 0,1 m³ (=100 L) luft for at opnå en detektionsgrænse på 0,1 µg/m³

$$(idet 1 \mu\text{g} / L_{\text{væske}} \times 0,01 L_{\text{væske}} / 100 L_{\text{luft}} = 0,0001 \mu\text{g} / L_{\text{luft}} = 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3)$$

Ved væskevolumen på 100 mL skal tilsvarende bruges 1,0 m³ luft !

Prøvetagning vand:

Rent vand: Syreskyllet
glødet P&T rør



Spildevand: Dunk (samme
prøve som øvrige metaller)



Analyse af Hg i spildevand:

(MST Reflab's metodedatablad M020):

- Oplukning (=opløsning) med stærk salpetersyre (HNO_3 i autoklave)
- Analyse vha. CV-AAS (cold vapour atomic absorption spectroscopy)

Analyse af Hg i rent vand:

(MST Reflab's metodedatablad M021):

- Konservering med Kaliumdikromat
- Analyse vha. CV-AFS (cold vapour atomic fluorescence spectroscopy)

Analyse af kviksølv i jord, luft og vand



- Analyse vha. CV-AFS (cold vapour atomic fluorescence spectroscopy)
- Rent rum og special rengjort emballage for at kunne overholde dansk krav til detektionsgrænse
- Detektionsgrænse: 1,0 ng/L (= 10^{-9} g/L)
- Usikkerhed: 20 % (95 % konfidens)

Alternative analyseteknikker

- Direkte analyse (DMA80 fra Milestone)

Fordele:

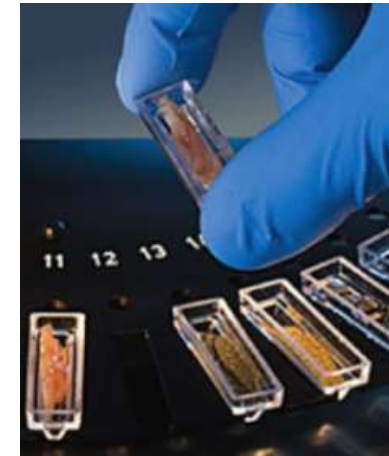
Hurtig

Kræver kun meget

lille prøvemængde

Ulemper:

Lille prøvemængde ..
homogenitet ...)



- ICP-MS
- CV-ICP-MS
- CV-ICP-OES

