



Analysmetoder för 60 spårelement i slam

Jan Eriksson, Institutionen för mark och miljö, SLU, Box 7014, 750 07 Uppsala.

Innehåll

1. Inledning.....	2
2. Provtagning och provhantering vid reningsverket.....	2
3. Provhantering på laboratoriet.....	3
4. Uppslutning och analys.....	3
4.1 Uppslutning - alternativet baserat på litiummetaboratsmälta.....	4
4.2 Uppslutning - alternativet baserat på uppslutning i fluorväte.....	5
4.3 Alternativ till alternativen.....	5
4.4 Analysmetoder.....	6
4.5 Rapporteringsgränser.....	6
5. Standardmetoder och kvalitetskontroll.....	9
5.1 Ackreditering.....	9
5.2 Standardmetoder.....	9
5.3 Kvalitetskontroll.....	11
6. Laboratoriets rapportering.....	12
7. Referenser.....	13
Bilaga.....	15

1. Inledning

Denna utredning om och förslag till lämpliga metoder att bestämma de 60 spårelementen bygger på förslag och diskussion med några laboratorier och litteraturstudier. Tre större laboratorieföretag med verksamhet i Sverige tillfrågades om förslag på lämpliga metoder för totalanalys av de aktuella ämnena. Två laboratorier, gav respons, båda med förslag som i huvudsak sammanfaller med de metoder som användes i Eriksson (2001). I Erikssons undersökning analyseras de flesta ämnena efter uppslutning i litiummetaboratsmälta. Ett av laboratorieföretagen arbetar mest med uppslutning i $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HCl}$ ($\text{HF}+\text{kungsvatten}$), men har märkt en efterfrågan på analyser i litiummetaboratsmälta just på slam. Information om de olika ämnenas kemiska egenskaper, om olika analysmetoder och erfarenheter av analys av ovanliga spårelement har inhämtats från litteraturen. När det gäller det sistnämnda har mycket nyttig information hämtats ifrån projektet Baltic Soil Survey (Clemens m fl, 2003) där man analyserade ett stort antal mikroelement i jordprov från åkermark och där analyserna utfördes av laboratorier i Tyskland, Finland och Norge med stor erfarenhet av sådana analyser. En annan viktig informationskälla har varit den undersökning av nya metaller i bland annat avloppsslam från 12 reningsverk som utfördes av Lithner & Holm (2003) vid Stockholms universitet. Min egen undersökning av 60 spårelement i slam från 48 reningsverk (Eriksson, 2001) har naturligtvis också varit en utgångspunkt. Informationen har också kompletterats genom personlig kontakt med personer vid svenska laboratorier och personer involverade i de andra undersökningarna av spårelement.

2. Provtagning och provhantering vid reningsverket

Den nedan beskrivna provhanteringen rekommenderas för prov på vilka totalhalter av de 60 spårelementen ska utföras. Om andra analyser ska utföras på samma prov kan det vara nödvändigt att modifiera vissa delar.

Provtagning och förvaring av prov sker enligt samma rutiner som redan föreskrivs för ordinarie kontrollverksamhet i Naturvårdsverkets föreskrifter SNFS 1994:2 (Naturvårdsverket, 1994). I svensk standard SS-EN ISO 5667-13, Vattenundersökningar - Provtagning – Del 13: Riktlinjer för provtagning av slam från avlopps- och vattenreningsverk (ISO 5667-13:2011) finns anvisningar för hur man tar ut prov och hur man delar upp ett prov så att man får ut representativa delprov.

Slutprov för analys (optimal storlek är ca 0,4 l) tas med fördel ut strax innan proven ska skickas för analys. I väntan på att packas för avsändning förvaras de kallt (i SS-EN ISO 5667-13 anges en temperatur på 4 ± 2 °C). Om proven ska förvaras längre tid, mer än några dagar, bör de frysas. När proven skickas behöver inga kylklampar eller andra åtgärder för att hålla dem kalla, men prov bör ej skickas på fredagar så att de blir liggande okylda över helgen. Proven bör också skickas med snabb leverans (ex posten 07:00-försändelse). Företagspaket tar för lång tid (2 dagar).

På beställning/följesedel ska framgå namn och adress, faktureringsadress, e-mailadress, vilka analyser som ska utföras och lista över prover med provbeteckningar, provtyp och provtagningsdatum. Uppgift om hur proven har förvarats kan också vara på sin plats. Ange om möjligt troligt haltintervall.

3. Provhantering på laboratoriet

På laboratoriet bör provet omgående tas om hand. För att kunna ta ut representativt prov och för att enklare kunna lagra provet torkas det vid max 40-50 °C. Provet vägs före och efter torkning och dess torrsubstanshalt beräknas. Torkat prov kan förvaras torrt i rumstemperatur. Konventionell torrsubstanshalt bestäms vid 105 °C. För bestämning av denna tas därför ett delprov ut från det torkade provet och torkas vid denna temperatur. Sedan beräknas torrsubstanshalten i det ursprungliga ej torkade provet. Vid spårelementanalysen är de invägda provmängderna ofta små. Om det torkade provet inte redan är pulverartat måste det mortlas eller på annat sätt finfördelas för att möjliggöra uttag av ett representativt delprov. Finfördelning förbättrar också effektiviteten när provet ska uppslutas för analys. En lämplig finmalningsgrad kan enligt Tighe m fl (2004) vara ca 0,15 mm. Om det inkomna provet är stort behöver bara en mindre del (minst 100 ml) finfördelas. Även vid uttag av ett prov för finfördelning är det viktigt att homogenisera provet (omblandning) så väl som möjligt så att det uttagna provet blir representativt. Använd utrustning vid dessa operationer som inte riskerar att förorena provet (agatmortel etc; kontakt med metall undviks så långt möjligt).

4. Uppslutning och analys

Nedan presenteras några förslag till metoder för uppslutning och analys baserat på det bakgrundsmaterial som presenteras i inledningen ovan. Utgångspunkten är det analyspaket som användes i Eriksson (2001). Många av de aktuella ämnena analyseras sällan och när de gör det oftare på bergart- eller jordprov än på avloppsslam. Mycket kunskap saknas därför och man får helt enkelt i samarbete med det laboratorium som får analysuppdraget och annan expertis pröva sig fram. Förslaget är tänkt att ett underlag för en upphandling snarare än som ett färdigt förslag till något slags standard för analys av de 60 spårelementen på avloppsslam. Förutom spårelementhalter måste glödningsförlust som är ett mått på slammets innehåll av organiskt material självklart ingå i analyspaketet. Detta är en viktig variabel för tolkningen av resultaten.

När det gäller uppslutningsmetoder finns två huvudalternativ. I det ena analyseras merparten av element i LiBO₂-smälta i det andra i HF-extrakt. Totalanalys baserat på XRF-metoden är mindre aktuell med tanke på svårigheten att kunna mäta tillräckligt låga halter av många spårelement. Själva metoderna för uppslutning av slam presenteras närmare och diskuteras i bilagan.

4. 1 Uppslutning - alternativet baserat på litiummetaboratsmälta

Litiummetaboratsmälta (LiBO₂): ämnen som i första hand föreslås analyseras efter upplösning av provet i litiummetaborat är Ba, Be, Ce, Cr, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, W, Y, Yb och Zr

Av dessa ämnen är det tänkbart att Mn, Nd, Sr, Tb och U också går att analysera i 7 M HNO₃-extrakt. Även för Cr anses detta extrakt lämpligt enligt den av Naturvårdsverket (1998) påbjudna svenska standardmetoden för slam. Cr är dock svårertraherbart och Lithner & Holm (2003) fick i sin analys av slam bara ut ca 70 % Cr i HNO₃ jämfört med mängden extraherbart i HF. För de andra metallerna fick de däremot ingen större skillnad mellan extrakten. Ba, Be, Cr, Sr, och Ti ska också enligt avsnitt 4.3 gå att analysera i HF+kungsvatten.

Andra ämnen som föreslagits för eller analyserats i LiBO₂-extrakt är As, Cu, Mo och Ni. För As är dock metoden tveksam med tanke på dess relativt låga kokpunkt (616 °C). För de andra ämnena verkar mildare extraktionsmetoder vara tillräckligt effektiva.

Kungsvatten (aqua regia): ämnen som i första hand föreslås analyseras efter upplösning av provet i kungsvatten är Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Sn och Te. I denna grupp samlas i hög grad ämnen som är svåra att lösa ut och analysera och för vilka dock kungsvatten framstår som det bästa alternativet. Frågan är dock hur nära verklig totalhalt man kommer. Lithner & Holm (2003) fick ut lika mycket Ag, Rh och Tl ur slam med HNO₃ som med HF+HNO₃. Frågan är om detta betyder att båda extrakten tar ut mindre än kungsvatten eller om det betyder att HF+HNO₃ är alternativ till kungsvatten. För Au, Sb och Sn var utbytet betydligt mindre i HNO₃ än i HF vilket dock inte utesluter att kungsvatten inte är tillräckligt effektivt. Kungsvatten (aqua regia) har ju fått sitt namn av sin unika förmåga att lösa upp guld (Au).

7 M salpetersyra (HNO₃): ämnen som i första hand föreslås analyseras efter upplösning av provet i 7 M HNO₃ är As, B, Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Hg, In, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Tl och Zn.

HNO₃-extraktion är den minst aggressiva metoden att lösa upp ett prov för att frigöra dess spårelement. Många av de element som föreslås här är dock lättextraherbara och utbytet är därför oftast nära 100 procentigt jämfört andra metoder. Fördelen med metoden att den är enkel och att man får en okomplicerad matris vid analysen. En del av dessa ämnen är också flyktiga vilket ger risk för förluster i LiBO₂-smälta. För As, Bi, Cr, Cs, Li, Ni och Tl antyder dock litteraturuppgifter att starkare extraktionsmetoder kan vara effektivare. Uppgifter om i vilken mån LiBO₂-smälta är ett lämpligt alternativ saknas dock i de flesta fall. För Ni är ju också HNO₃-extraktion den uppslutningsmetod som föreskrivs i Naturvårdsverkets slamföreskrifter. Detsamma gäller för Cr som dock här föreslås extraheras med LiBO₂ (se ovan). Även för Cd, Cu, Hg, Pb och Zn föreskriver Naturvårdsverket HNO₃-extraktion. Numera finns dock också en alternativ standard för dessa element som innebär uppslutning i kungsvatten (SS-EN 13346 eller SS-EN 16174:2012).

4.2 Uppslutning - alternativet baserat på uppslutning i fluorväte

Fluorväte (HF): ämnen som i första hand föreslås analyseras efter upplösning av provet i fluorväte är Ba, Be, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Li, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb och Zr.

Det som skiljer från LiBO₂-paketet är att Cs, Li och Tl tillkommer. Dessa ämnen kunde extraheras och analyseras i HF i Lithner & Holms (2003) undersökning. Lithner & Holm (2003) kunde ej mäta Be i HF-extrakt pga störningar från fluoriden. De kunde dock mäta det i HNO₃. I Erikssons (2001) undersökning mättes Be i HF-extrakt ned till ganska låga halter i stallgödsel, spannmålskärna och handelgödsel. För slam skedde mätningen i LiBO₂-extrakt men där hade alla prover, utom ett, halter under rapporteringsgränsen på 0,6 mg/kg. Mitt förslag är att prova att köra Be i HF-extrakt i detta paket, alternativt om det ej fungerar köra det i HNO₃-extrakt.

Andra ämnen som i de flesta fall med ledning av Lithner & Holms (2003) undersökning också bör kunna analyseras i HF-extrakt är Ag, Cd, Cu, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Rh, Se, Sn och Zn.

Av de ämnen som föreslås analyseras i HF-extrakt är det tänkbart att Cr, Nd, Sr, Tb och U också går att analysera i HNO₃-extrakt. För Cr är det ju svensk standard för slam. Cr är dock svårertraherbart och Lithner & Holm (2003) fick i sin analys av slam bara ut ca 70 % Cr i HNO₃ jämfört med mängden extraherbart i HF. För de andra metallerna fick de däremot ingen större skillnad mellan extrakten.

Ett tänkbart alternativ till HF+HNO₃ skulle också kunna vara HF-kungsvatten. Se vidare avsnitt 4.3.

Kungsvatten (aqua regia): samma som i LiBO₂-baserade alternativet (se detta ovan)

7 M salpetersyra (HNO₃): samma som i LiBO₂-baserade alternativet (se detta ovan) förutom att Cs, Li och Tl här föreslås analyseras i HF-extrakt. Om Be ej går att analyseras i HF-extrakt är HNO₃-extrakt i ett möjligt alternativ som verkade fungera för Lithner & Holm (2003).

4.3 Alternativ till alternativen

I ett sent skede lämnade ett av de konsulterade analyslaboratorierna in ett alternativt förslag där extraktion i kungsvatten och i salpetersyra ersätts med en enda extraktion med fluorvätesyra (HF)+kungsvatten. Detta skulle kunna bli billigare eftersom två extraktioner ersätts av en. De ämnen som föreslås analyseras i det alternativa extraktet Ag, As, Au, B, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, In, Ir, Li, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, S, Sb, Se, Sn, Te, Tl, Zn. Övriga mäts i litiummetaboratsmälta. Fluorvätesyra +kungsvatten är också den

metod som, vilket nämns i inledningen, ofta används av ett annat konsulterat laboratorium.

Chen & Ma (2001) jämförde uppslutning kungsvatten enbart med HF +kungsvatten på några jordmaterial med certifierade halter. Kungsvatten enbart tog ut i genomsnitt ca 80 % av de certifierade halterna av ett 6 makroelement och 10 spårelement. För HF+kungsvatten var motsvarande siffra a 95 % (se bilaga). För uppslutning i kungsvatten+HF finns en svensk standardmetod, SS-EN 13656. Metoden anges där vara utprovad för spårelementen Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V och Zn samt för makroelementen Al, Ca, K, Mg, Na, P, S. De flesta av spårelementen ingår i HNO₃-paket som beskrivs i avsnitt 4.1.

Detta tyder på att ganska många element (kanske alla) skulle kunna vara möjliga att uppsluta i HF+kungsvatten. En viss osäkerhet finns dock när det gäller element som störs av fluoriden och svårösliga element som vanligen analyseras i andra extrakt.

4.4 Analyismetoder

Analys av proven sker lämpligen på ICP-AES (även kallad ICP-OES) eller ICP-MS eftersom det idag är standardteknik för denna typ av analyser på många laboratorier. Val av metod beror på ämne och aktuella halter. ICP-MS krävs för att nå ned till de nödvändiga rapporteringsgränserna för ämnen som föreligger i låga halter.

Arsenik, Se och Hg mäts ofta med AFS (atomfluorescensspektroskopi). Kvicksilver efter kallförångning, As och Se efter hydridgenerering.

4.5 Rapporteringsgränser

Tabell 1 visar ett förslag på rapporteringsgränser för analyserna. Värdet i kolumn 2 är den rapporteringsgräns som i dagsläget bedöms möjligt att uppnå med rutinanalys vid mätning på ICP. Det går att mäta lägre halter, men det kostar mer. Möjlig rapporteringsgräns för ett visst ämne beror på uppslutningsmetod. Därför anges vilken extraktionsmetod rapporteringsgränserna avser i kolumn 3-5. Kolumn 6 visar de lägsta uppmätta värdena på avloppsslam i Eriksson (2001) eller Lithner & Holm (2003) De flesta minimumvärdena uppmättes i det slam som Eriksson undersökte; extraktionsmetod samma som i kolumnerna 3-5 om ej annat anges. Lithner & Holm använde delvis andra extraktionsmetoder. Minimumvärden för element som mättes i LiBO₂-smälta i Erikssons projekt jämfördes med minimumvärden från HF-extraktion i Lithner & Holm för att finna lägsta värde. På samma sätt jämfördes minimumvärden från mätningar i HNO₃- och kungsvattenextrakt i Eriksson med HNO₃-extrakt i Lithner & Holm.

Den sista kolumnen visar, med utgångspunkt från de uppmätta minimivärdena i slam enligt kolumn 6, ett förslag till högsta acceptabla rapporteringsgränser som om de kan uppnås till rimlig kostnad innebär att man ska kunna bestämma halten av ett ämne även när halterna är som lägst. Som framgår av en jämförelse med kolumn 2 är den möjliga rapporteringsgränsen för många element vid rutinanalys betydligt lägre än den som föreslås i kolumn 7. Det finns dock också ett antal element för vilka den önskvärda rapporteringsgränsen (kolumn 7) ligger under den i rutinanalys; ibland skiljer det mer än en faktor 10. Detta gäller för Be, Eu, Ho, In, Ir, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Se, Te, Tl, V, Y, Yb. Om man vill ha mätvärden på de lägsta halterna av dessa element måste laboratoriet vidta extra åtgärder för att uppnå detta, vilket fördyrar analysen. För vissa ämnen, som Be, Ir och Pt, låg halterna under den då satta rapporteringsgränsen (kolumn 6) i nästan alla av Eriksson (2001) analyserade slamprover. För dessa ämnen är det osäkert vilken rapporteringsgräns som måste uppnås om man vill ha halter på alla prov och om det går att nå den till rimliga kostnader. Dessa tre element liksom de flesta ovan uppräknade elementen är svåra att extrahera och mäta vid 'totalhaltsbestämning'. Vid en upphandling måste därför kostnaden

Tabell 1. Förslag till acceptabla rapporteringsgränser för olika element (se texten för tolkning av tabellen).

Element	Enhet	Rapport gräns ICP	Extraktionsmetod			Minimum-halt i slam ²	Högsta rapp. gräns
			HNO ₃	AR ¹	LiBO ₂		
Ag	mg/kg TS	<0,4		x		1,1	<1
As	mg/kg TS	<0,1	x			1,6	<1
Au	mg/kg TS	<0,1		x		0,18	<0,1
B	mg/kg TS	<1,0	x			2	
Ba	mg/kg TS	<2			x	120	<50
Be	mg/kg TS	<0,5			x	<0,6	<0,1
Bi	mg/kg TS	<0,04	x			0,18	<0,1
Cd	mg/kg TS	<0,01	x			0,58	<1
Ce	mg/kg TS	<0,4			x	3	<2
Co	mg/kg TS	<0,01	x		x	1,5	<1
Cr	mg/kg TS	<0,1	x		x	10	<5
Cs	mg/kg TS	<0,1	x			0,11	<0,1
Cu	mg/kg TS	<0,3	x			78	<50
Dy	mg/kg TS	<0,08			x	0,3	<0,2
Er	mg/kg TS	<0,1			x	<0,1	<0,1
Eu	mg/kg TS	<0,04			x	<0,04	<0,02
Ga	mg/kg TS	<1			x	<1,1	<1
Gd	mg/kg TS	<0,03			x	<0,15	<0,05
Ge	mg/kg TS				x	<1,1	<1
Hf	mg/kg TS	<0,09			x	0,2	<0,15
Hg	mg/kg TS	<0,04	x			0,2	<0,15
Ho	mg/kg TS	<0,06			x	0,06	<0,05

¹ AR = kungsvatten (aqua regia)

² Enligt Eriksson (2001) och Lithner & Holm (2003)

Tabell 1. fortsättning

Element	Enhet	Rapport gräns ICP	Extraktionsmetod			Minimum- halt i slam ²	Högsta rapp- gräns
			HNO ₃	AR ¹	LiBO ₂		
In	mg/kg TS	<0,4	x			0,01	<0,01
Ir	mg/kg TS	<0,1		x		<0,04	<0,03
La	mg/kg TS	<0,3			x	3	<2
Li	mg/kg TS	<0,1	x			1,0	<0,5
Lu	mg/kg TS	<0,03			x	0,04	<0,03
Mn	mg/kg TS	<0,08	x		x	46	<40
Mo	mg/kg TS	<0,04	x		x	2,4	<2
Nb	mg/kg TS	<0,2			x	0,7	<0,5
Nd	mg/kg TS	<0,7			x	1,2	<1
Ni	mg/kg TS	<0,08	x		x	7	<5
Pb	mg/kg TS	<0,1	x			11	<10
Pd	mg/kg TS	<0,4		x		<0,04	<0,03
Pr	mg/kg TS	<0,1			x	<1,1	<1
Pt	mg/kg TS	<0,1		x		<0,04	<0,03
Rb	mg/kg TS	<2			x	2,5	<2
Re	mg/kg TS	<0,1		x		<0,04	<0,03
Rh	mg/kg TS	<0,4		x		<0,02	<0,01
Ru	mg/kg TS	<0,4		x		<0,04	<0,03
Sb	mg/kg TS	<0,4		x		0,6	<0,5
Sc	mg/kg TS	<1			x	<1,1	<1
Se	mg/kg TS	<0,8		x		0,5	<0,5
Sm	mg/kg TS	<0,3			x	<0,3	<0,3
Sn	mg/kg TS	<0,8		x		1	<1
Sr	mg/kg TS	<1			x	31	<25
Ta	mg/kg TS	<0,05			x	<0,06	<0,05
Tb	mg/kg TS	<0,09			x	<0,1	<0,09
Te	mg/kg TS	<0,5		x		0,02	<0,02
Th	mg/kg TS	<0,1			x	0,1	<0,1
Ti	mg/kg TS	<10			x	380	<300
Tl	mg/kg TS	<0,04	x			<0,04	<0,03
Tm	mg/kg TS	<0,1			x	0,05	<0,04
U	mg/kg TS	<0,03			x	1	<0,08
V	mg/kg TS	<2			x	<2	<1,5
W	mg/kg TS	<0,3			x	1,2	<1
Y	mg/kg TS	<0,5			x	<0,5	<0,5
Yb	mg/kg TS	<0,2			x	<0,24	<0,15
Zn	mg/kg TS	<1	x			230	<200
Zr	mg/kg TS	<2			x	7	<5

¹ AR = kungsvatten (aqua regia)

² Enligt Eriksson (2001) och Lithner & Holm (2003)

för analys vägas mot hur låga halter som det är nödvändigt att kunna mäta. Rapportering av minimivärden för sällan analyserade element är acceptabla om man är någorlunda säker på att det innebär en nivå som är långt under en nivå som bedöms som riskabel ur miljösynpunkt. Svårigheten är dock att bedöma just detta för de aktuella elementen eftersom kunskapen om dem är ganska liten. Inom REVAQ stipulerar man att ackumulerings-takten av icke-essentiella metaller inte får var större än 0,2 % per år (Svenskt Vatten, 2008), vilket motsvarar en fördubbling av matjordens halter på 500 år. Beräkningen bygger på en kvot mellan tillförd mängd av metallen med slammet och mängden av detsamma i matjorden enligt (Eriksson, 2001). Ingen hänsyn tas till andra flöden eftersom det inte finns några siffror på dessa för många element. Enligt Erikssons (2001) beräkning är det inte sannolikt att något av de aktuella ämnena skulle ha en ökningstakt på mer än 0,2 % om halterna ligger på rapporteringsgränsen. I de flesta fall ligger ett ”mindre än”-värde i verkligheten under den aktuella rapporteringsgränsen, vilket innebär långsammare ackumulation än den man beräknar utifrån rapporteringsgränsen.,

I de fall det finns alternativa extraktionsmetoder för enskilda element än de som är utgångspunkten för gränserna i tabell 1 kanske rapporteringsgränserna måste justeras. En högsta rapporteringsgräns som satts med utgångspunkt från extraktion i LiBO₂-smälta (se kolumn 5) bör också kunna vara tillämplig för HF-extraktion. Om man ’byter extraktionsmetod’ för ett element och extraherar med HNO₃ eller kungsvatten istället för LiBO₂ kan halterna och därmed önskvärd rapporteringsgräns bli lägre och tvärtom om man ’byter’ åt andra hållet. Om man växlar mellan HNO₃ och kungsvatten behöver man nog inte ändra krav på rapporteringsgräns i de flesta fall även om kungsvatten är mer effektivt än HNO₃ på att extrahera en del element.

5. Standardmetoder och kvalitetskontroll

5.1 Ackreditering

I första hand bör laboratorier som är ackrediterade för de flesta av de aktuella analyserna anlitas. Det är dock inte troligt att något laboratorium är ackrediterat för alla de aktuella ämnena eller kanske inte ens för alla uppslutningsmetoderna. OBS! Det viktiga är att laboratoriet är ackrediterat för de aktuella analyserna. I sin marknadsföring framställer sig laboratorierna ofta som allmänt ”ackrediterade” så fort de kan erbjuda några ackrediterade analyser. I många fall tillämpas dock rutiner för ackrediterade analyser även i den övriga verksamheten även om man inte sökt formell ackreditering för alla analyser.

5.2 Standardmetoder

Det är viktigt att man, när man en gång valt metod för uppslutning och analys, så långt möjligt håller sig till denna metod i fortsättningen. Det finns exempelvis många olika varianter av varje extraktionsmetod där andra syror eller H₂O₂ sätts till för att förbättra metodens effektivitet (jfr bilagan). Proportionerna mellan HNO₃ och HCl i kungsvatten kan också variera mellan olika laboratorier. Sådant undviks till stor del om man förskriver standardmetoder. Risken är dock stor att sådana inte fungerar fullt ut när man ska analysera många fler element än normalt. Man måste tillåta nödvändiga modifieringar av stan-

andardmetoderna, men det är viktigt att de dokumenteras ordentligt så att de ej glöms bort om man t ex senare måste anlita ett annat laboratorium.

Någon av följande standardmetoder rekommenderas för de aktuella uppslutningarna.

Litiummetaboratsmälta (LiBO₂):

I Erikssons (2001) undersökning användes en metod baserad på ASTM D3682 (American Society for Testing and Materials). Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes. Senaste version är 01(2006).

Ett alternativ kan vara SS-ISO 14869-2. Markundersökningar - Upplösning för totalbestämning av grundämnen - Del 2: Upplutning med alkalisk smälta. Fastställd: 2002-11-22.

Fluorväte (HF):

För uppslutning i HF+HNO₃ finns en standardmetod framtagen av USA:s Naturvårdsverk (Environmental Protection agency), SW-846, EPA method 3052, Microwave assisted digestion of siliceous and organically based matrices, December 1996.

En alternativ svensk standard är SS-EN 13656 Karaktärisering av avfall - Upplutning i mikrovågsugn med fluorvätesyra (HF), salpetersyra (HNO₃) och saltsyra (HCl) för elementaranalys (totalupplutning av fast avfall för elementaranalys). Fastställd: 2003-01-10 I den ingår som framgår också salpetersyra. Denna metod skiljer sig från EPA:s ovan genom att HF kombineras med kungsvatten.

Det finns också en svensk standard för markundersökningar. SS-ISO 14869-1. Markundersökningar - Upplösning för totalbestämning av grundämnen - Del 1: Upplutning med fluorväte och perklorisyra. Fastställd: 2002-11-30. Denna metod är dock inte ett förstahandsval efter som det är en markmetod och den innefattar användning av den svårhanterliga perklorisyran istället för HNO₃.

Kungsvatten (aqua regia):

Svensk standard, SS-EN 13346, Karaktärisering av slam - Bestämning av spårelement och fosfor - Metoder för kungsvattenextraktion. Fastställd: 2000-11-10

Svensk standard SS-EN 16174:2012, Slam, behandlat bioavfall och mark - Upplutning av kungsvattenlösliga fraktioner av grundämnen. Fastställd: 2012-09-04

7 M salpetersyra (HNO₃):

Svensk standard, SS (0)28311 Markundersökningar - Bestämning av spårmetaller i jord genom extraktion med salpetersyra. Fastställd: 1997-06-04.

Upplutning i teflonbehållare mikrovågsugn är att föredra de fall detta är möjligt (ej för litiummetaboratsmälta). Detta kan dock kräva modifiering av en del standardmetoder.

Även för analyser av enskilda ämnen eller grupper av ämnen finns standardmetoder framtagna. I Naturvårdsverkets författningssamling (Naturvårdsverket, 2008), föreskrivs olika

standardmetoder för analys av de spårelement för vilka det finns restriktioner vid spridning av slam på åkermark. Även om en del av de föreskrivna metoderna har uppdaterats (se webbsajt för SIS, Swedish Standards Institute) handlar det ofta om mätning med atomadsorptionsspektrometri, vilket numera är en sällan använd metod. Följande standardmetoder kan dock vara tillämpbara:

SS-EN ISO 17294-1:2006. Vattenundersökningar – Bestämning med induktivt kopplad plasma och masspektrometri (ICP-MS) – Del 1: Allmän vägledning (ISO 17294-1:2004). Fastställd: 2006-10-30.

SS-EN ISO 17294-2:2016. Vattenundersökningar - Bestämning med induktivt kopplad plasma och masspektrometri (ICP-MS) - Del 2: Bestämning av 62 grundelement (ISO 17294-2:2003). Fastställd: 2016-09-07.

SS-EN ISO 17852:2008. Vattenundersökningar - Bestämning av kvicksilver med atomfluorescensspektrometri (ISO 17852:2006). Fastställd: 2008-01-21.

5.3 Kvalitetskontroll

För kontroll av kvaliteten i analyserna bör laboratoriet inkludera lämpligt referensmaterial med kända certifierade halter. Tyvärr finns det troligen inte sådana referensmaterial för alla de 60 elementen, men kanske för hälften av dem.

En annan lämplig och effektiv kvalitetskontroll är att den som beställer analyserna lämnar in egna kontrollprover (slamprov) med varierande sammansättning för att kolla hur stabil mätnivån för alla ämnen är mellan analystillfällena. Dessa prover går med i form av för laboratoriet anonyma kontrollprov vid varje analystillfälle. Vid första analystillfället kan man bara registrera vilka värden proverna får, men vid senare analystillfällen kan man jämföra med tidigare analyser av samma prov. Avsikten är att kontrollera att man inte får systematiska skillnader i mätvärden som beror på att del valda metoden inte fungerar eller brister i laboratoriets analysrutiner, snarare än på en faktisk förändring i det avloppsslammets halter över tiden. Denna typ av kontroll används med framgång i den fortlöpande miljöövervakningen på åkermark för vilken författaren är ansvarig.

En komplikation med denna kontrollmetod när det gäller slam är att prover som skickas för analys inte är torkade. Detsamma bör gälla kontrollproverna. För att kunna förvara dem mellan analystillfällena måste de frysas. Man får alltså ta ut en ganska stor mängd av varje kontrollprov, homogenisera det väl och dela upp det i lagom stora portioner (samma storlek som vanligt prov) och frysa varje portion. Var noga med dela upp proven så att varje delprov är jämförbart med hela provet.

En kontroll av att uppslutningar för mätning av de svårextraherade ämnena (LiBO₂ och HF) fungerat kan vara att också låta analysera makroelement som Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S och Si. Dessa bygger tillsammans med syre upp slammets mineralkomponenter. Om makroelementen räknas om till oxider kan man räkna ut hur mycket av slammets mineraldel som lösts upp och därmed hur effektiv uppslutningen varit. I Erikssons (2001) undersökning ingick dessa element utan extra kostnad eftersom de ingår i laboratoriernas

standardpaket för totalanalys av svårösliga element. Vid uppslutning med HF kan man dock få problem med en del makroelement enligt Wilson, m fl (2006). De rekommenderar upphettning med borsyra för att motverka detta.

6. Laboratoriets rapportering

Laboratoriet ska rapportera i enlighet med SWEDAC:s föreskrifter. Dessutom bör man kräva att laboratoriet i sin rapportering ska varna vid händelse av kraftigt avvikande resultat. Som kund bör man också göra en egen rimlighetsbedömning av svaren.

Laboratoriet bör lämpligen även rapportera de analyserade elementen i den ordning som de står i tabell 1 i denna rapport.

Det är oftast säkrast att skicka sina prover till samma laboratorium om man vill kunna jämföra resultaten med varandra. Även om provsvaren inte visar 100 % rätt, brukar i allmänhet avvikelser från det sanna värdet vara åt samma håll så att proverna ändå går att jämföra med varandra.

7. Referenser

Även referenser som citeras i bilagan ingår.

- Andersson, A. 1975. Relative efficiency of nine different soil extractants. *Swedish J. agric. Res.* 5, 125-135.
- Bettinelli, M., Beone, G.M., Specia, S. & Baffi, C. 2000. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission analysis. *Analytica Chimica Acta* 424, 289-296.
- Burman, J-O. Pontér, C. & Boström, K. 1978. Metaborate digestion procedure for inductively coupled plasma - optical emission spectrometry. *Analytical Chemistry* 50, 679-680.
- Chen, M. & Ma, L.Q. 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Sci. Soc Am. J.* 65, 491-499.
- Eriksson, J. 2001. Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda. Naturvårdsverket, rapport 5148.
- Hseu, Z-Y., Chen, Z-S., Tsai, C-C., Tsui, C-C. Cheng, S-F., Liu, C-L. & Lin, H-T. 2002. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. *Water, Air and Soil Pollut.* 141, 189-205.
- Hägg, G. 1979. Allmän och oorganisk kemi. Sjunde upplagan. AWE/Gebbers förlag (ej direkt citerad, men använd som referens för bakgrundsinformation om de olika elementens kemiska egenskaper).
- Ivanova, Ju., Djingova, R., Korhammer, S., Markert, B. 2001. On the microwave digestion of soils and sediments for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Talanta* 54, 567-574.
- Lithner, G. & Holm, K. 2003. Nya metaller och föroreningar i svensk miljö. Naturvårdsverket, rapport 5306.
- Nationalecyclopedin, 1989-1996. Bokförlaget Bra Böcker, Höganäs (ej direkt citerad, men använd som referens för bakgrundsinformation om de olika elementens kemiska egenskaper).
- Naturvårdsverket, 1994. Kungörelse med föreskrifter om skydd för miljön, särskilt marken, när avloppsslam används i jordbruket. Statens naturvårdsverks författningssamling, SNFS 1994:2, MS 72.
- Naturvårdsverket, 1998. Statens Naturvårdsverks föreskrifter om ändring i kungörelsen (SNFS 1994:2) med föreskrifter om skydd för miljön, särskilt marken, när avloppsslam används i jordbruket. Statens naturvårdsverks författningssamling, SNFS 1998:4.

- Lim, C.H. & Jackson, M. 1982. Dissolution for total elemental analysis. Chapter 1 in: A.L. Page (ed.). *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*, Second edition. Agronomy no. 9. American society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Rao, C.R.M., Sahuquillo, A. & Lopes Sanchez, J.F. 2008. A review of different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace metals in soils and related materials. *Water, Air and Soil Pollut.* 189, 291-233.
- Reimann C., Siewers U., Tarvainen T., Bityukova L., Eriksson J., Gilucis A., Gregorauskiene V., Lukashev V.K., Matinian N.N., & Pasieczna A., 2003. *Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas*. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D, Heft SD 5, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart: 279 p.
- Svenskt Vatten. 2008. Regler för certifieringssystemet REVAQ Återvunnen växtnäring Certifierat slam. Utgåva 1.1, 2008-04-25.
- Tighe, M., Lockwood, P., Wilson, S. & Lisle, L. 2004. Comparison of digestion methods for ICP-OES analysis of a wide range of analytes in heavy metal contaminated soil samples with specific reference to arsenic and antimony. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35, 1369-1385.
- Wilson, M.A., Burt, R. & Lee C.W. 2006. Improved elemental recoveries in soils with heating boric acid following microwave total digestion. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37, 513-524.
- Wilson, B., Braithwaite, A. & Pyatt, F.B. 2005. An evaluation of procedures for digestion of soils and vegetation from areas with metalliferous pollution. *Toxicological and Environmental Chemistry* 87, 335-344.

Bilaga

Bakgrund om metoder för uppslutning och analys

Syfte med slamanalyserna är att ha kontroll på tillskottet av element till marken vid slamgödsling och att kontrollera att totalhalterna inte ökar för mycket¹ över tiden (kontroll och eliminering av oönskade källor samt kontroll över var nivån ligger). För detta behövs i princip analys av totalhalterna av de olika spårelementen i slammet. För att kunna mäta totalhalter måste man kunna lösa upp provet mer eller mindre fullständigt så att de aktuella ämnena överförs i löslig form och därmed kan mätas.

Det finns flera olika metoder för att lösa upp prov av bergarter, jord och slam i detta syfte. En metod som sedan länge använts för att analysera sammansättningen hos mineral, bergarter och jordprov är upplösning i litiummetaborat (LiBO_2). Denna metod löser upp provet fullständigt och gör det möjligt att mäta totalhalter i de flesta fall. Det som kan ställa till problem är att man i vissa fall kan få en komplicerad matris med stor risk för oönskade interferenser (störning från höga koncentrationer av andra ämnen vid mätning av ett specifikt ämne) vid mätningarna. Detta problem har dock minskat genom övergången från atomabsorptionsspektrometri (AAS) till induktivt kopplad plasma (ICP). En annan metod som löser upp ett prov på motsvarande sätt är NaCO_3 -smälta (Lim & Jackson, 1982).

XRF (X-ray-fluorescence) är egentligen en mätmetod, men har fördelen att man kan utföra mätningar av spårelement utan uppslutning/upplösning av provet. Det räcker att det är finmalet. Nackdelen med metoden är att detektionsgränserna ofta högre än den är vid mätning med ICP på prover som lösts upp med olika metoder.

En annan metod som löser ut totalmängden av de flesta ämnen uppslutning med HF (vätefluorid). Den har dock sina begränsningar för vissa ämnen. Fluoren kan störa mätningarna av vissa ämnen. Vätefluorid löst vatten är en syra. I analyser av spårelement i miljösammanhang används ofta även andra starka syror såsom salpetersyra (HNO_3), salpetersyra (HCl), svavelsyra (H_2SO_4) och perklorosyra (HClO_4) var och en för sig eller i kombination. Dessa syror är generellt mindre effektiva på att lösa ut element vissa spårelement än HF och litiummetaborat. Man ser trots detta ofta mätvärden som tas fram efter extraktion med dessa syror som totalanalyser. Exempel på extraktanter som används för denna typ av 'pseudototalhalter' är kungsvatten ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, vanligen i förhållandet 1:3) och 7M HNO_3 . Extraktion med 7M HNO_3 finns som svensk standard, SS (0)2 83 11 och är den påbjudna metoden för analys av de 7 spårelement i avloppsslam som regleras i Statens naturvårdsverks författningssamling Naturvårdsverket (1998).

Salpetersyra (HNO_3) har oxiderande verkan vilket gör den effektiv på ämnen som är bundna i organiskt material. Perklorosyra är starkt oxiderande, men en stor nackdel är ex-

¹ Enligt REVAQs certifieringsregler avsnitt 3.2.1 Metaller ska de icke-essentiella metaller som vid närings-tillförsel med slam har en ackumuleringstakt större än 0,2 % per år identifieras.

plosionsrisken när det kommer i kontakt med organiskt material. Man måste därför förbehandla provet med HNO_3 eller på annat sätt för att minska mängden lättoxiderat organiskt material. I många syraextraktionsmetoder som föreslås i litteraturen tillsätter man också oxidationsmedlet väteperoxid (H_2O_2) för att lösa upp organiskt material. Tillsats av H_2SO_4 kan också göra bidra till att effektivare extraktion eller mindre störningar i mätningen för somliga ämnen.

Ofta sker uppslutning i syra numera i slutna behållare i mikrovågsugn. Det har fördelen att förluster av flyktiga ämnen minimeras, att uppslutningstiden minskar och att åtgången av syra minskar. Det senare ger lägre detektionsgränser och bättre noggrannhet i analysen. Nackdelen är att mängden prov minskar så mycket att det är nödvändigt att finmala provet för att få ut ett representativt delprov för analys (Bettinelli m fl, 2000).

Fördelen med extraktionsmetoder med vanliga starka syror är att de mindre komplicerade och kostsamma att utföra än de riktiga totaluppslutningarna. Man är medveten om att de ofta inte förmår lösa ut hela mängden av alla enskilda element. Merparten löses dock normalt ut och eftersom man i miljösammanhang oftast är intresserade av ett ämnes biologiska effekt på kort och medellång sikt betraktar man det som ej löses ut i de starka syrorna som ointressant. De svårlösliga elementen sitter ofta inne i jordpartiklar och det krävs vittring för att frigöra dem (Rao m fl, 2008). Vittring det är en mycket långsam process och det är därför inte sannolikt att någon nämnvärd del av spårelement inbyggda i större partiklar frigörs inom överskådlig tid.

Att de starka syrorna inte förmår lösa upp ett prov fullständigt är mest påtagligt vid analys av jordprov som i de flesta fall till övervägande del består av silikatmineral (silikat syftar på deras kiselinnehåll). Silikatstrukturer är svåra att bryta upp. Därför är spårelement som binds till sådana strukturer svåra att fullständigt lösa ut om inte syran är tillräckligt aggressiv. Frågan är hur stort detta problem är för avloppsslam. Avloppsslam utgörs det i de flesta fall till övervägande del av organiskt material som löses betydligt lättare än silikatmineral speciellt i en oxiderande syra. Enligt Eriksson (2001) varierar glödgningsförlusten, som är ett mått på halten organisk material, i de flesta fall mellan 50 och 75 % i avloppsslam. Slam innehåller enligt samma undersökning också en del Si som kan antas härröra från jordmaterial. Medianvärdet på de där undersökta slamproverna låg på 40 g Si/kg ts (slam från 47 reningsverk, 50 % av värdena mellan 30 och 50 g Si/kg ts). I några matjordsprov som mättes i samma undersökning var medianvärdet för glödgningsförlusten 6 % ts och för Si-halten 311 g/kg ts. I genomsnitt skulle alltså avloppsslam kunna innehålla runt 10 % jordmaterial om man antar att det mesta av Si i slammet finns i mineralpartiklar. Intressant var också att det fanns ett ganska tydligt omvänt samband mellan glödgningsförlust och Si-halt i slammet; Ju mer Si (jordmaterial) i slammet, desto lägre halt organiskt material.

Eftersom slammet bara till en mindre del innehåller svårlösliga silikatmineral löser de starka syrorna förmodligen ut många lite mer svårlösliga element effektivare från detta än från mineraljord. Frågan är också om det är något problem om extraktionsmedlet inte löser upp en del markpartiklar och att innehållet i dessa inte kommer med i analysen. Om det är vanlig jord som återfinns i slammet, återförs den ju bara till marken och detta inne-

bär inte mer förorening än om man flyttar några lass jord från en åker till en annan. Detta betyder inte att man kan använda en enkel syrauppslutning för alla element. En del ämnen inaktiveras av vissa syror, andra reagerar med varandra och binds upp sekundärt i extraktionslösningen. En del ämnen är väldigt flyktiga och risken för förluster är större i vissa extraktanter. Ämnen som ingår i ett extraktionsmedel (ex litium och bor i litiummetaborat) måste förstas extraheras med ett alternativt medel. Man får därför använda olika extraktionsmetoder för olika ämnen när många olika ska bestämmas

Beskrivning av metoder för uppslutning

Litiummetaboratsmälta: Metoden utvecklades och används framförallt i geokemiska sammanhang. Efter att organiskt material glödgats bort löses provet upp fullständigt i litiummetaborat (LiBO_2) under upphettning till ca 1000 – 1200 °C. Smältan löses i HNO_3 . Eftersom upphettningen sker i öppna behållare är metoden mindre lämplig för flyktiga ämnen (låg kokpunkt). I Reimann m fl (2003) användes en liknande metod för upplösning av prov för efterföljande XRF-analys där man tillsatte litiumtetraborat+litiumbromid alternativt litiumtetraborat-litiummetaborat (LiBO_2) till proven med >20 % glödgingsförlust. Författaren hävdar också att flesta flyktiga element ej förloras pga boratens starka oxiderande verkan. Ett potentiellt problem med metoden att den höga koncentrationen av uppslutningsmedlet kan störa mätningarna. Om man löser upp ett prov fullständig kan också komponenter i provet ge en besvärlig matris vid mätningarna. Burman m fl (1978) fann att man kan gå runt detta problem genom att minimera mängden litiummetaborat i förhållande till provmängd genom att bara sätta till så mycket som minst behövs för att lösa upp provet. Detta gjorde det möjligt att sedan späda provet ordentligt när smältan löses upp i HNO_3 utan att få för låga halter vid mätning.

Fluorväte (HF): HF i kombination med en eller flera starka syror ex HNO_3 , HCl , H_2SO_4 eller HClO_4 tillsätts provet varefter det upphettas på kokplatta/värmeblock eller uppsluts i mikrovågsugn. Om provet innehåller organiskt material, karbonat eller annat som kan ge för stort tryck och därmed förluster vid uppslutning i mikrovågsugn måste provet förbehandlas i öppen behållare. De flesta element löses ut med denna metod. Åtminstone för jordprover är undantaget element som är bundna i svårlösliga (refractory) mineral ex Ti, Al och andra oxider, Zr, Hf och "rare earth elements" (Sc, Y och lantanoidgruppen i periodiska systemet). Svårlösliga provmatriskomponenter kan i några fall också binda upp målelementen Fluoriden i HF kan också störa vissa element. Detta går att motverka genom tillsats av borsyra efter uppslutningen. (Chen & Ma, 2001; Hseu m fl, 2002; Ivanova m fl, 2001; SW-846 EPA method 3052; Wilson m fl, 2005; Wilson m fl, 2006)

Kungsvatten (aqua regia): konc. HCl + konc. HNO_3 ofta i proportionerna 3:1 tillsätts provet varefter det upphettas i upphettas på kokplatta eller uppsluts i mikrovågsugn. Före uppslutningen kan provet behandlas med väteperoxid (H_2O_2) för att ta bort organiskt material. Kungsvatten förmår inte att fullständigt lösa upp mineralpartiklar och svårlösliga ämnen och ger därför bara 'pseudototalhalter' av många ämnen. Chen & Ma testade uppslutning med kungsvatten och HF för att få bättre utbyte. (Chen & Ma, 2001; Hseu m fl, 2002; Tighe m fl, 2004; Wilson m fl, 2005)

Salpetersyra (HNO₃): konc. HNO₃ ensamt eller tillsammans med H₂O₂ eller HClO₄ tillsätts provet varefter det upphettas på kokplatta eller uppsluts i mikrovågsugn. I den svenska standardmetoden för slam (SS (0)28311) används 7M HNO₃ (en del konc. HNO₃ + en del H₂O). Provet ska sedan hettas till 140 °C i autoklav, men numera har metoden i praktiken ofta anpassats för uppslutning i mikrovågsugn. (Hseu m fl, 2002; Tighe m fl. 2004; Wilson m fl, 2005)

XRF (X-ray-fluorescence): kan sägas kombinera uppslutning/ upplösning och mätning i ett. Med denna metod kan man mäta innehållet av grundämne direkt på finfördelat prov vilket är vanligt vid spårelementanalys. Speciellt vid samtidig analys av makroelement löser man dock oftast upp provet i litiummetaborat före mätning. XRF ger alltid totalhalter av olika element och är en bra metod för analys av makroelement och för en del spårelement som är väldigt svårlösliga och förekommer i tillräckligt höga halter (ex Cr och Zr). Nackdelen med metoden är de, även med modernaste teknik, i jämförelse med ICP högre detektionsgränserna, vilket gör det svårt att mäta halterna av många spårelement (personligt medd. Clemens Reimann, Norges geologiske undersøgelse).