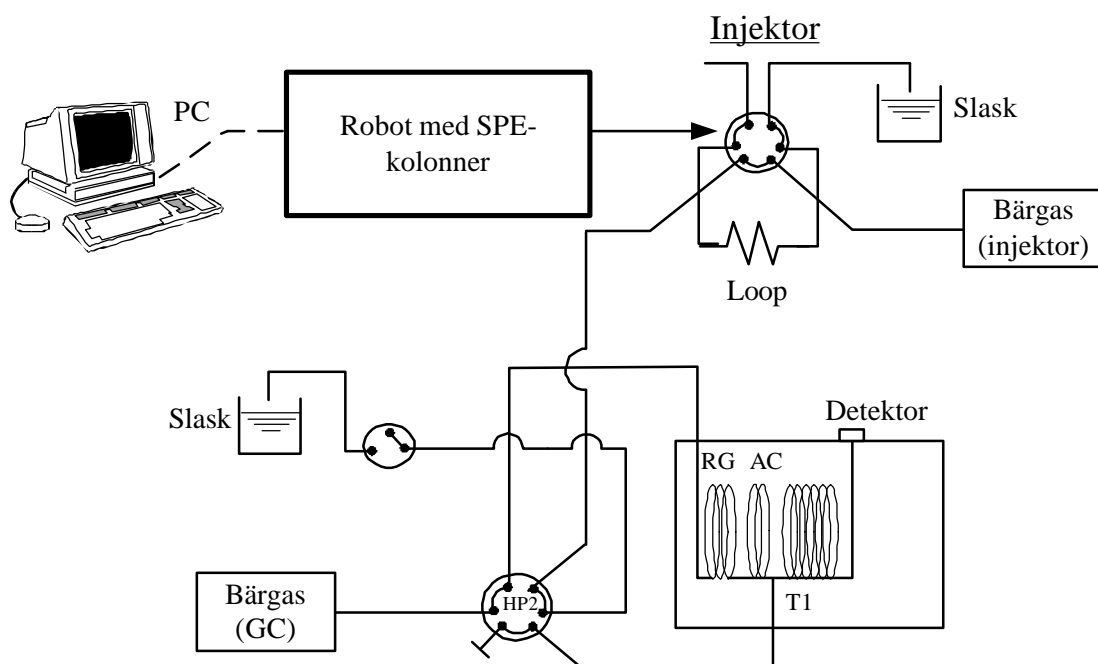


Mätstation för avloppsvatten

En förstudie för projekt Lokalt reningsverk för Hammarby Sjöstad, etapp 1



För Stockholm Vatten

Hammarby Sjöstad Mätstation Litteraturinventering

Olof Cerne
Mikael Remberger
Lennart Kaj

Mats Ek
Bitr. Avdelningschef Miljöteknik

2001-10-09

A21172

Innehållsförteckning

| | |
|---|-----|
| 1. Inledning..... | 3 |
| 2. Syfte och mål | 3 |
| 3. Bakgrund..... | 3 |
| 3.1 Allmänt om mätstationen..... | 3 |
| 3.2 Ämnen att analysera i avloppsvatten- och/eller suspenderat materialprover från Hammarby Sjöstad | 4 |
| 3.2.1 Ämnen relaterade till byggmaterial..... | 4 |
| 3.2.2 Ämnen vars halter bör kunna förändras genom info till boende..... | 5 |
| 3.2.3 Ämnen som bör analyseras med tanke på målet att minska mängden tungmetaller och andra miljöskadliga ämnen med 50% | 6 |
| 3.2.4 Ämnen som bör analyseras för information till reningsprocesserna..... | 7 |
| 3.2.5 Ämnen/kategorier som bör observeras med tanke på att förekomst och effekt i miljön är föremål för forskning | 8 |
| 3.2.6 Sammanfattande lista | 8 |
| 4. Litteraturinventering..... | 9 |
| 4.1 Resultat | 9 |
| 4.1.1 Provtagning | 9 |
| 4.1.2 Analysmetoder för metaller | 11 |
| 4.1.2.1 Upparbetning | 11 |
| 4.1.2.2 Slutbestämning | 11 |
| 4.1.3 Analysmetoder för organiska ämnen..... | 14 |
| 4.1.3.1 Strategi vid provtagning och analys av organiska ämnen..... | 14 |
| 4.1.3.2 Extraktion..... | 15 |
| 4.1.3.3 Slutbestämning | 23 |
| 4.1.4 Automatisering | 24 |
| 4.1.4.1 Kommersiellt tillgängliga system..... | 31 |
| 4.1.4.2 Applikationsexempel: Olja i vatten | 32 |
| 4.1.4.3 Applikationsexempel: Organiska föroreningar ytvatten | 32 |
| 4.1.4.4 Applikationsexempel: Detergenter | 33 |
| 4.1.4.5 Generella labrobotar..... | 33 |
| 4.2 Förslag till analysystem | 33 |
| 4.3 Kommentarer..... | 377 |
| 5. Ordlista..... | 40 |
| 6. Erkännande | 422 |
| 8. Referenser..... | 422 |

Appendix 1: Kemiska strukturer för några ämnen som förekommer i rapporten 46

1. Inledning

Hammarby Sjöstad skall ha ett eget avloppsreningsverk. Ett av miljömålen för Hammarby Sjöstad är att det utgående vattnet skall vara renare än från andra bostadsområden. Detta skall uppnås genom val av byggmaterial, information till de boende och effektiv rening. För att se hur rent det inkommande vattnet är krävs långt mer ingående mätningar än vad som är brukligt vid reningsverk. Detta skall ske vid en mätstation som skall byggas i anslutning till en pilotreningsanläggning. IVL har fått i uppdrag att göra en litteraturinventering över analysmetoder som skall ligga till grund för en upphandling av utrustning till mätstationen.

2. Syfte och mål

Litteraturinventeringen skall ligga till grund för en upphandling av utrustning till mätstationen. Målet med litteratursökningen är att hitta användbara lösningar för provtagning och analys av i första hand det inkommande vattnet och suspenderat material.

3. Bakgrund

3.1 Allmänt om mätstationen

Det övergripande önskemålet med mätstationen är att bestämma halterna av ett antal olika utvalda substanser i vatten och slam/suspenderat material i det inkommande avloppsvattnet (tabell 1). Denna information vill man få så nära on-line som möjligt.

Vid planering av en mätstation ställs bland annat följande frågor:

- Vilka ämnen är relevanta ur miljösynpunkt att mäta.
- Var kommer ämnena ifrån; byggmaterial, hushåll etcetera?
- Vilka halter förekommer normalt av ämnena i normalt avloppsvatten?
- Hur kan halterna tänkas variera?
- Hur ofta vill man mäta?
- I vilken form förekommer olika ämnen; i vattenfasen, eller bundet till partiklar?

I den ideala mätstationen får man mätvärden on-line för alla ämnen som man är intresserad av. En verklig mätstation kommer naturligtvis att avvika från en ideal mätstation.

Mätstationens utformning kan varieras med avseende på bland annat snabbhet, grad av automatisering, detektionsgränser, antal analyserbara ämnen, investeringskostnad, driftskostnad. Vid val av utformning ställs en del av de olika egenskaperna mot varandra. Exempelvis kan en analysmetod vara snabb men har höga detektionsgränser medan en annan analysmetod har låg detektionsgräns men är inte lika snabb.

Ett visst mått av flexibilitet måste finnas i mätstationen. Listan över ämnen som man vill mäta kan ändras, provtagningsfrekvensen kan man vilja ändra och det kan komma nya analysmetoder som man vill prova. Mätstationen skall också förberedas för att kunna mäta på det renade utgående vattnet.

3.2 Ämnen att analysera i avloppsvatten- och/eller suspenderat materialprover från Hammarby Sjöstad

Följande ämnen är utvalda för att spegla innehållet i avloppsvattnet från Hammarby Sjöstad jämfört med annat hushållspillvatten. De har valts ut dels med tanke på att byggmaterialet i Sjöstaden är miljöanpassat och dels för att sjöstadsborna ska få extra mycket information om hur de ska bete sig för att inte påverka miljön negativt. Några ämnen är medtagna p g a Hammarby Sjöstads miljömål 2005: *Avloppsvattnets innehåll av tungmetaller och andra miljöskadliga ämnen ska minska med 50 %.*

3.2.1 Ämnen relaterade till byggmaterial

Koppar

Kopparhalterna bör vara lägre i vatten från Hammarby Sjöstad eftersom man inte kommer att installera kopparledning. Halten i inkommande vatten ligger i Henriksdal på omkring 60 µg/l.

Krom, nickel och zink

Krom- och nickelhalterna bör följas eftersom kopparledning delvis ersätts med rostfritt. Eventuellt zink som används i Sjöstaden ska vara övermålad och halterna bör vara låga även med tanke på att inget dagvatten går till reningsverk. I dag är halterna av Cr och Ni i inkommande vatten till Henriksdal ca 5 respektive 7 µg/l och Zn-halten omkring 110 µg/l.

Mjukgörare - Ftalater

DEHP (dietylhexylftalat), DBP (dibutylftalat) och andra ftalater finns som mjukgörare i PVC (struktur se appendix 1, figur A-B). Eftersom PVC inte ska användas bör ftalathalterna i avloppsvattnet från Sjöstaden vara låga. DEHP-halten i inkommande

vatten till Henriksdal kan beräknas till omkring 10-50 µg/l i dag. DBP-halten är troligen lägre.

PCB (polyklorerade bifenyler)

PCB kommer till avloppsreningsverken via dagvatten bl a från vittrande fogmassor i vissa hus byggda mellan 1956 och 1973 (struktur se appendix 1, figur C). I inkommande vatten till Henriksdal ligger PCB-halten (summa 7 kongener) på omkring 0,02 µg/l. Halterna bör vara lägre från Hammarby Sjöstad.

Tennorganiska föreningar

Används som stabilisatorer i olika PVC-produkter, tätningemedel, fogmassor, limmer och lacker (struktur se appendix 1, figur D). Tennorganiska föreningar har också använts som desinfektionsmedel i kemtekniska produkter och i träskyddsmedel d.v.s. fungicid. Tidigare har tennorganiska föreningar använts i båtbottnfärg men är numera förbjuden för fritidsbåtar. Uppgifter om halter i avloppsvatten saknas. Data på halter i rötslam finns tillgängliga (0,1-2,2 mg/kg TS; Norin 1993).

3.2.2 Ämnen vars halter bör kunna förändras genom info till boende

För att se om miljöinformationen till Hammarby Sjöstadborna gör någon nytta bör följande ämnen kunna mätas i avloppsvatten och/eller suspenderat material. Som referensvatten bör man välja ett vanligt hushållsspillvatten utan dagvatteninblandning från ett motsvarande bostadsområde som inte fått någon extra information.

Kadmium och silver

En av de stora kadmiumkällorna från hushållen är konstnärsfärger. Silver kommer från bl a fotoframkallning och kopiering. Det bör gå att informera de boende om att undvika skölja penslar och hålla fotokemikalier i avloppet. Ämnena kan mätas i vatten och suspenderat material, men halterna i vatten är mycket låga (i storleksordningen 0,3 respektive 1 µg/l).

Nonylfenol, LAS, EDTA

Förekomst av dessa ämnen kan vara tecken på att ej miljömärkta disk-, tvätt- och rengörings-produkter används (struktur se appendix 1, figur E-G). Halterna av nonylfenol inklusive nonylfenoletoxylater (appendix 1, figur E) i avloppsvatten bör med ledning av halterna ligga någonstans mellan 1-10 µg/l och av LAS (linjära alkylbensensulfonater; appendix 1 figur F) i storleksordningen ca 50-500 µg/l. Etylendiamintetra ättiksyra (EDTA; appendix 1 figur G) har tidigare (1989) mätt upp i halter på mellan 50-700 µg/l i inkommande vatten till Henriksdal.

Triclosan

Triclosan är en baktericid som förekommer i bl a flytande tvål, tandkräm och andra hygienprodukter men också som impregnering i sport- och underkläder, skärbrädor mm (struktur se appendix 1, figur H). Det bör vara möjligt att informera de boende om att inte använda produkter som innehåller triclosan. Tidigare mätningar av inkommande vatten till ARV har visat halter på mellan 0,1 och 2 µg/l.

VOC

Uttrycket VOC (Volatile Organic Compounds) är ett luddigt begrepp och definieras bara av att föreningarna är lättflyktiga vid normalt tryck och temperatur. Här ingår våra vanligaste lösningsmedel, alkoholer kortkedjiga alifatiska aminer, form- och acetaldehyd, etylenoxid etc (struktur se appendix 1; figur I). I EPA metod 524.2 (United States Environmental Protection Agency) finns 59 olika prioriterade föreningar listade men listan kan göras betydligt längre. I metod 524.2 ingår ett antal klorerade och bromerade alkaner och bensener samt BTEX (Bensen, Toluen, Etylbensen och Xylen). Halten av VOC kan med andra ord användas för att få ett mått på mängden lättare oljor och lösningsmedel.

Här väljer vi att byta ut uttrycket VOC mot de bättre definierade BTEX och opolära alifater (oljekolväten) samt klorerade alkaner (trikloretylen, diklormetan etc.). Halten förväntas vara på mg/l-nivå.

Bekämpningsmedel

Kan komma både från användning av bekämpningsmedel i hemmen och som rester i livsmedel. Uppgifter om halter saknas.

3.2.3 Ämnen som bör analyseras med tanke på målet att minska mängden tungmetaller och andra miljöskadliga ämnen med 50%

Kvicksilver

Kvicksilverhalten bör vara mycket låg från Hammarby Sjöstad. Det mesta kvicksilvret i inkommande vatten till Henriksdal (omkring 0,3 µg/l) kommer från tandläkare och gamla avlagringar i ledningsnätet från tidigare verksamheter. Kvicksilver används dock fortfarande i t ex lysrör och lågenergilampor och de boende bör informeras om hur dessa ska tas omhand när de byts ut. Riskerna är dock små att kvicksilvret från dessa hamnar i avloppet.

Bly

Blyhalten bör vara låg med tanke på separat dagvattensystem och att ledningsnätet är nytt. Normal halt in till Henriksdal är i storleksordningen 7 µg/l.

Antimon

Finns i flamskyddsmedel. Uppgifter om halter i avloppsvatten saknas. En skattning från halter i slam ger 0,3 µg/l.

Wolfram

Glödtråden i glödlampor består av wolfram. Uppgifter om halter i avloppsvatten saknas. En skattning från halter i slam ger 0,5 µg/l.

Molybden

Ingår i rostfritt stål tillsammans med krom och nickel. Uppgifter om halter i avloppsvatten saknas. En skattning från halter i slam ger 1,5 µg/l.

PAH (polycykliska aromatiska kolväten)

PAH-halten bör också vara lägre än i normalt inkommande vatten med tanke på att dagvatten är separerat (struktur se appendix 1; figur J). Normalhalter är omkring 0,1-0,3 µg/l, räknat som summan av de sex PAH som normalt mätes i det suspenderade materialet.

Bromerade flamskyddsmedel

TBBPA (tetrabrombisfenol A; appendix 1; figur K), PBDE (polybromerade difenyletrar) och HBCD (hexabrom-cyklododekan), (appendix 1; figur L) används i plast och isolermaterial. Med ledning av halten suspenderat material från Henriksdal kan koncentrationerna i inkommande vatten uppskattas till omkring 0,05 µg/l för summa PBDE, i storleksordningen 1/10 så mycket för HBCD och 1/100 så mycket för TBBPA.

Cyanider

Eftersom cyanider främst kommer från ytbehandlingsindustri förväntas halterna vara låga i Hammarby Sjöstad. Uppgift saknas om nuvarande halt i Henriksdal.

3.2.4 Ämnen som bör analyseras för information till reningsprocesserna

TOC

Total organiskt kol. Finns ett flertal instrument på marknaden. Denna rapport går ej in vidare på detta.

Flyktiga organiska syror

Bildas vid anaerob nedbrytning av organiskt material. Halterna ligger mellan låga mg/l halter upp till 100 mg/l beroende på uppehållstiden i avloppsnätet. Ättiksyra propionsyra och smörtsyra dominerar vanligen.

3.2.5 Ämnen/kategorier som bör observeras med tanke på att förekomst och effekt i miljön är föremål för forskning .

Läkemedelsrester, hormonstörande ämnen

Uppgifter om halter saknas.

3.2.6 Sammanfattande lista

Detektionsgränserna är satta till cirka en tiondel av antingen de förekommande halterna i Henrikdals reningsverk eller de förväntade halterna i Hammarby Sjöstad (tabell 1). De önskvärda detektionsgränserna kan komma att ändras. För några ämnen/kategorier saknas uppgifter om halter.

Tabell 1: Sammanställning av ämnen som är aktuella att kunna analysera on-line. I tabellen anges även föreningarnas ursprung, krav på detektionsgräns samt hur frekvent analyserna bör utföras.

| Ämne | Antagen källa | Önskvärd detektionsgränser | Önskvärd analysfrekvens |
|----------------------------------|--|----------------------------|---|
| Kadmium | Livsmedel, konstnärsfärger, bilvård mm | < 0,05 ?g/l | Flera gånger per dag i vatten, samlingsprov i slam (t ex en gång per månad) |
| Silver | foto | < 0,1 ?g/l | Som ovan |
| Kvicksilver | Tandläkare, (batterier, lysrör) | < 0,05 ?g/l | Stickprov eller samlingsprov i vatten och slam (t ex en gång per månad) |
| Bly | - | < 0,5 ?g/l | Som ovan |
| Koppar | - | < 5 ?g/l | Som ovan |
| Krom | rostfritt | < 1 ?g/l | Som ovan |
| Nickel | rostfritt | < 1 ?g/l | Som ovan |
| Zink | förzinkade ytor | < 10 ?g/l | Som ovan |
| Wolfram | Glödlampor | < 0,5 ?g/l | Som ovan |
| Molybden | Rostfritt stål | < 1,5 ?g/l | Som ovan |
| Antimon | flamskyddsmedel | < 0,3 | Som ovan |
| LAS | ej miljömärkta tvättmedel | < 10 ?g/l ? | Flera gånger per dag i vatten, samlingsprov i slam (t ex en gång per månad) |
| EDTA | ej miljömärkta rengöringsmedel | < 10 ?g/l | Som ovan |
| Nonylfenol, nonylfenoletoxilater | specialrengöring | < 0,5 ?g/l | Som ovan |
| Triclosan | Hygienprodukter som tandkräm, deo mm | < 0,05 ?g/l | Som ovan |

| | | | |
|--|--|----------------|---|
| | samt impregnering av sportkläder | | |
| BTEX (VOC) | oljor, lösningsmedel | 1 µg/l | Som ovan |
| Cyanider | ytbehandlingsindustri | 5 ?g/l | Som ovan |
| Flyktiga syror | nedbrutet organiskt material | 1 mg/l | Som ovan |
| TOC | Organiskt material | 5 mg/l | Som ovan |
| PCB | bl a från fasader m PCB-fogmassor | < 0,001 ?g/l | Stickprov eller samlingsprov i vatten och slam (t ex en gång per månad) |
| PAH | All sorts förbränning | < 0,01 ?g/l | Som ovan |
| PBDE | Flamskydd i PVC och elektronik | < 0,005 ?g/l | Som ovan |
| TBBPA | Flamskydd i PVC och elektronik | < 0,00005 ?g/l | Som ovan |
| HBCD | Flamskydd i vissa polystyrener | < 0,0005 ?g/l | Som ovan |
| DEHP (ftalat) | mjukgörare i bl a PVC | < 1 ?g/l | Som ovan |
| DBP (ftalat) | mjukgörare i bl a PVC | < 1 ?g/l | Som ovan |
| Bisfenol A | från epoxy och vissa plaster | ? | Som ovan |
| Bekämpningsmedel | Livsmedel, hemanvändning | ? | Enskilda stickprov |
| Läkemedelsrester, hormonstörande ämnen | hemanvändning | ? | Som ovan |
| Tennorganiska | impregneringsmedel, stabilisator i PVC-plast, båtbottnfärg | ? | Som ovan |

4. Litteraturinventering

Litteraturinventeringen har genomförts genom sökning på internet, sökning i analytisk litteratur, sökning på KTHs tidskriftsdatas, kontakter med instrumenttillverkare, kontakter med forskare på universitet och högskolor och diskussioner med IVLs egna forskare på analysområdet.

Vid sökning på internet och tidskriftsdata har bl a använts följande sökord: biosensors, bioelectrodes, online, analyses, realtime, monitoring, microbial sensor, immunosensors, heavy metals, environmental, laser induced breakdown spectrometry.

4.1 Resultat

4.1.1 Provtagning

Provtagningssteget måste anpassas efter vilka uppberingssteg och analysmetoder som kommer ifråga. Valet av analysmetoder för de olika metallerna och organiska

ämnena samt tillhörande uppberetningskrav avgör om man kan använda samma provtagningsrobot eller om man behöver ha separata robotar för de olika analyserna.

Provtagningen kan t ex göras så här: Från avloppsledningen pumpas en delström genom en flödeskyvett och tillbaka in i avloppsledningen. Från flödeskyvetten tas prov för uppberetning inför metallanalys och för uppberetning inför analys av organiska parametrar. Prover för analys kan antingen tas ut som ett samlingsprov av en flödesproportionell provtagare eller direkt av provberedaren från en flödeskyvett. Detta kan åstadkommas med en peristaltisk pump. För att erhålla representativa prov måste slamsedimentering undvikas. Det kan därför bli nödvändigt med någon form av omrörning i t ex. flödeskyvetten. Detta kan åstadkommas med magnetomrörare eller liknande. Viktigt är att omröraren och ledningssystemet för provtagning inte kontaminerar provet t ex med metaller, vilket kan undvikas om material som teflon används för omrörning.

Flödesproportionellt prov som tas ut i speciella provkammare bör fixeras t ex. med natriumazid (0,2%) för att undvika förändringar i provet under provtagningstiden. Om uppehållstiden är kort kan det räcka med kylning. Fixeringen eller kylningen av provet minskar också beläggningen av provkärls väggar. I detta kärl bör omrörning ske för att erhålla homogent prov. Provkärl ska rengöras regelbundet så att ”väggeffekter” undviks. Val av material är härvidlag viktigt. Bra val kan vara Teflon eller glas. Flera provtagningskärl per inkommande avloppsledning kan bli nödvändiga eftersom olika prover ska tas med olika tidpunkter och intervall.

Det inkommande vattnet till mätstationen kommer att innehålla höga halter av suspenderat material. Det suspenderade materialet kan vara problematiskt att hantera i ett automatiskt system på grund av igensättning av slangar och extraktionskolonner. Det kan därför bli nödvändigt att separera suspenderat material och vatten före provuppberetningen. Detta kan genomföras genom filtrering eller centrifugering. En annan möjlighet kan vara att låta det suspenderade materialet från en känd mängd vattenprov sedimentera. Överliggande vatten (klarfas) kan därefter dras av och sedimentet användas till analys av partikelbundna metaller och organiska föreningar (t ex. PAH, LAS) Klarfasen kan användas för analys av vattenlösliga föreningar t ex. VFA och EDTA.

Vi har inte hittat någon färdig automatisk provtagningsutrustning som används i applikation liknande den som önskas i mätstationen.

4.1.2 Analyismetoder för metaller

4.1.2.1 Upparbetning

Microvågsuppslutning i syra

Uppslutning av prov behövs innan de flesta spektrometriska metoder när det finns partiklar i provet. Provet skall föras över i en s k bomb, en behållare som försluts och som tål högt tryck t ex av Teflon. Salpetersyra tillsätts, behållaren placeras i en speciell mikrovågsugn under 10-15 minuter. Efter sedimentering analyseras klarfasen på metaller.

PerkinElmer har tidigare haft ett flödessystem för mikrovågsuppslutning i syra. Detta tillverkas inte längre. Eventuellt går det att specialbeställa och kanske anpassas till mätstationen.

Om provet inte innehåller för mycket och stora partiklar kan man analysera med ICP-OES utan föregående uppslutning. Troligtvis går inte det med avloppsvattnet i Hammarby sjöstad.

4.1.2.2 Slutbestämning

Elektrokemiska metoder

På marknaden finns elektroder som bygger på potentiometri för mätning av vissa metaller. Dessa elektroder har inte tillräckligt låga detektionsgränser och passar därför inte för mätstationen.

Spektrometriska metoder

AAS, Atomic Absorption Spectroscopy (atomabsorption med flamma) har detektionsgränser som är tillräckligt bra för koppar och zink men inte för de övriga metallerna. Metoden passar därför inte för mätstationen.

ETAAS, ElectroThermal Atomic Absorption Spectroscopy (atomabsorption med grafitugn) har tillräckliga detektionsgränser för alla metaller utom kvicksilver, se tabell 2. ETAAS och AAS bygger på att man skickar ljus genom provet samtidigt som provet atomiseras. Om metall finns närvarande i provet absorberas ljuset. För varje metall har man en lampa med ett visst våglängdsområde. Det finns även kombinationslampor som kan användas för vissa kombinationer av två metaller samtidigt. Det finns olika varianter av ETAAS. Ett singelelementinstrument mäter på en metall i taget. Efter en analys kan instrumentet skifta lampa. Ett sådant instrument kan utrustas med upp till

åtta lampor. Varje analys tar 3-4 minuter. För att analysera 8 metaller tar det alltså 24-32 minuter. Ett simultaninstrument kan ha upp till fyra lampor som används samtidigt. Om två av lamporna är kombinationslampor kan man mäta en viss kombination av 6 metaller samtidigt. Denna analys tar 3-4 minuter.

Vanlig AES, Atomic Emission Spectrometry har detektionsgränser som är tillräckligt bra för kvicksilver och zink men inte för de övriga metallerna. Metoden passar därför inte för mätstationen.

En annan emissionsspektrometri är ICP-OES. Alla metaller i tabell 1 utom kvicksilver kan analyseras simultant med ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, även kallad optisk ICP. Alla metaller i tabell 1 utom kvicksilver kan även analyseras simultant med ICP-MS, Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry.

Med ett ICP-OES kan man enligt en av instrumenttillverkarna nå detektionsgränser enligt tabell 2. Detektionsgränserna ligger strax över de önskvärda för kadmium, silver och bly. För antimon, wolfram och molybden vet vi ej önskvärd detektionsgräns medan de övriga metallerna i tabell 1 går att klara. ICP-OES har en analystid på runt 1 minut. En fördel med ICP-OES är att den högre temperaturen ger mindre risk för interferenser jämfört med ETAAS. En annan fördel med ICP-OES är att man får en mängd andra metallhalter på köpet bl a As, Bi, Co, Fe, In, Mg, Mn, Pd, Pt, Se, Te.

Tabell 2. Detektionsgränser för vissa metaller med ETAAS och ICP-OES jämfört med önskemålen i mätstationen.

| Ämne | Detektionsgräns med ETAAS | Detektionsgräns med ICP-OES | Önskvärd detektionsgräns |
|----------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Kadmium | 0,002 ?g/l | 0,1 ?g/l | < 0,05 ?g/l |
| Silver | 0,005 ?g/l | 0,6 ?g/l | < 0,1 ?g/l |
| Bly | 0,05 ?g/l | 1 ?g/l | < 0,5 ?g/l |
| Koppar | 0,014 ?g/l | < 5 ?g/l | < 5 ?g/l |
| Krom | 0,005 ?g/l | < 1 ?g/l | < 1 ?g/l |
| Nickel | 0,08 ?g/l | < 1 ?g/l | < 1 ?g/l |
| Zink | 0,02 ?g/l | < 10 ?g/l | < 10 ?g/l |
| Antimon | 0,05 ?g/l | 2 ?g/l | < 0,3 ?g/l |
| Wolfram | Går ej att analysera | 0,5 µg/l | < 0,5 ?g/l |
| Molybden | 0,05, kräver hög temp | 0,5 µg/l | < 1,5 ?g/l |

Med ICP-MS kan man nå lägre detektionsgränser.

Det är viktigt att bestämma sig för om detektionsgränserna för kadmium, silver och bly (tabell1) är tillräckligt låga och försäkra sig om att de av leverantören uppgivna detektionsgränserna gäller för vårt avloppsvatten. Det senare är viktigt då provmatrisen kan störa analysen när ett ICP-MS instrument används. Interferensen varierar för olika matriser och kan därför vara svår att förutse.

En annan analysmetod för grundämnen är LIBS, Laser Induced Breakdown Spectrometry eller LIPS, Laser Induced Plasma Spectrometry. IVL har ingen egen erfarenhet av tekniken och har inte heller fördjupat oss i hur den fungerar. Denna metod kan användas för alla matriser och kräver ingen eller minimal provberedning. Den försäljare av instrument med LIPS-teknik vi varit i kontakt med uppger att LIPS ger detektionsgränser på ppm-nivå för metaller vilket är otillräckligt för mätstationen [Panne, 2001]. Med s k double pulse LIPS-teknik kan metoden ge tillräckliga detektionsgränser för koppar, zink och eventuellt även för krom och nickel. Vid användning som singelelementanalys kan lägre halter nås. (www.ws.chemie.tu-muenchen.de/laser/LIPS_1.htm). Uppgift om detektionsgränsen för kvicksilver vid singelelementanalys saknas. Denna teknik tycks dock inte vara färdigutvecklad för marknaden.

Kvicksilver

Detektionsgränsen för kvicksilver blir inte tillräckligt låg med ovanstående metoder. Här görs slutbestämning genom att kvicksilver reduceras till elementär form, avdrivs i gasform till en gaskyvet och mäts genom atomabsorption (CVAAS, Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry) eller atomfluorescens (CVAF, Cold Vapor Atomic Fluorescens). Detektionsgränsen för CVAAS är ca 0,01 µg/l. CVAF är känsligare, men kraven på renhet hos reagens mm blir också mycket höga.

Det finns system som utför analysen automatiskt från ett uppslutet prov som befinner sig i en provväxlare. Det finns också uppslutningsmoduler som utför uppslutning enligt olika protokoll. Provracken får sedan manuellt flyttas till provväxlaren i analysdelen.

Det finns system som har automatiserat reagenstillägg mm till en kvicksilveranalys där fotometern kommer från valfri leverantör. Här finns även möjlighet att förutom totalkvicksilver analysera organiskt kvicksilver.

Detektionsgränsen för några olika system är på 0,01 µg/l.

Biosensorer

Biosensorer av olika slag bygger på att man har ett biologiskt system, enzym, cell, bakterie etc som vid kontakt med en kemisk substans på något vis reagerar och ger ifrån sig en signal som kan omvandlas till lämplig mätsignal.

Vid sökningar på biosensorer har vi fått många träffar. Många forskargrupper runt om i världen arbetar med olika slags biosensorer både för mätning av processparametrar och för miljömätning. Inga av de stora analysinstrumenttillverkarna som vi kontaktat har någon typ av biosensorer för mätning av låga halter i miljö. De biosensorer vi hittat som saluförs mäter processparametrar och/eller enskilda ämnen i högre halter än de vi vill mäta på. Detta bekräftas också av forskare på området (t. ex. Starodub, et al. 1999,

Mattiasson, 1997, Komaba et al. 1998, Lehmann, et al 1998, Bontidean, et al. 2000). Flera forskare tror att biosensorer för snabb mätning av t ex metaller i låga halter finns att tillgå kommersiellt först om några år.

Multienzymatiska elektrokemiska sensorer kan användas för att detektera tungmetaller och fosfororganiska pesticider (Starodub, et al. 1999). Artikeln behandlar en laboriemetod på forskningsstadiet. Applikation för direktmätning har ej hittats. Detektionsgränserna ligger på i storleksordningen 10^{-7} g/l vilket är för högt.

I två artiklar om enzymbaserade biosensorer hamnar man på detektionsgränser kring i storleksordningen 10-100 μ g/l. (Mattiasson., 1997, Komaba et al. 1998).

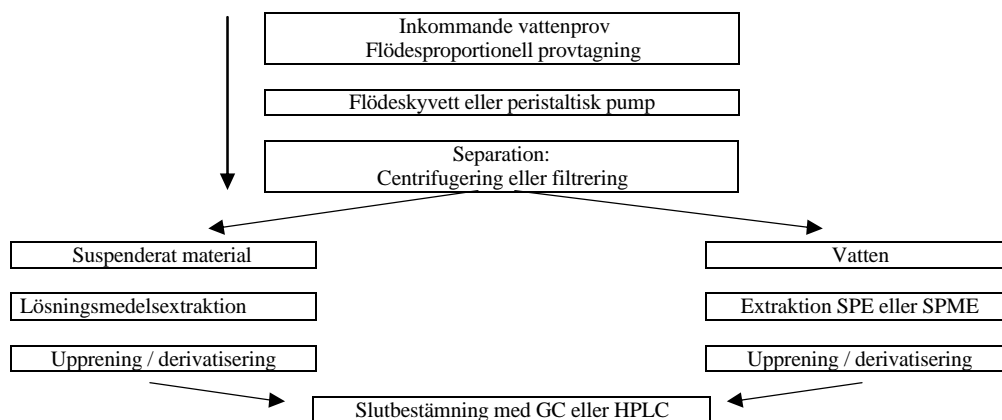
I en artikel rapporteras att med bioassays som baseras på celler kan man komma ner i detektionsgränser på omkring 10^{-10} g/l (Mattiasson., 1997).

Vid laborieförsök med två biosensorer baserade på protein fick man en detektionsgräns för koppar, kadmium, kvicksilver och zink på 10^{-7} g/l (Bontidean et al 2000).

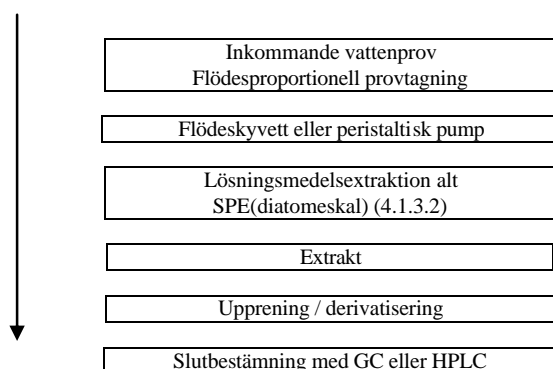
4.1.3 Analyismetoder för organiska ämnen

4.1.3.1 Strategi vid provtagning och analys av organiska ämnen

De lipofila föreningar i avloppsvattnet som skall analyseras (PAH, PCB etc.) kommer sannolikt att i huvudsak att vara bundna till det suspenderade materialet och till mycket liten del vara löst i vattenfasen. Det omvända gäller för vattenlösliga föreningar. Därför kan det vara en fördel att isolera slamfasen före analys. I ett inledande skede bör man dock undersöka hur denna fördelning ser ut i avloppsvattnet från Hammarby Sjöstad. I figur 1a och b visas ett tänkt flödeschema för provtagning, upparbetning och slutbestämning.



Figur 1a: Visar ett generellt analyschema för organiska analyser som ligger till grund för diskussionen om automatiserad analys. Detta schema innebär att man isolerar slamfas före extraktionen.



Figur 1a: Visar ett generellt analyschema för organiska analyser som ligger till grund för diskussionen om automatiserad analys. Detta schema visar analysgången utan separation av slam och vattenfas.

4.1.3.2 Extraktion

För att ge en bild av olika möjligheter att extrahera prover för analys av organiska föreningar görs här en genomgång av de olika metoder som finns tillgängliga i dag. Möjligheten till automatisering och metodernas begränsningar kommer också att behandlas.

Koncentrering / extraktion av vattenprovet kan utföras med följande metoder: (a) lösningsextraktion, liquid-liquid och liquid-solid extraction (LLE resp. LSE), (b) fastfasextraktion, solid phase extraction (SPE) (c) SPME-extraktion, solid phase micro extraction eller (d) Headspace extraktion.

Lösningsextraktion

Extraktion med organiska lösningsmedel är den metod som har använts längst för att isolera organiska föreningar från olika typer av matriser. Extraktionen är i sitt enklaste utförande en enkel batch-extraktion: prov och lösningsmedel skakas i en lämpligt behållare. Exempel på mer sofistikerade metoder är Soxhletextraktion, ultraljudsextraktion, mikrovågsextraktion (microwave assisted extraction, MAE), superkritisk extraktion (SFE), trycksatt lösningsextraktion (accelerated solvent

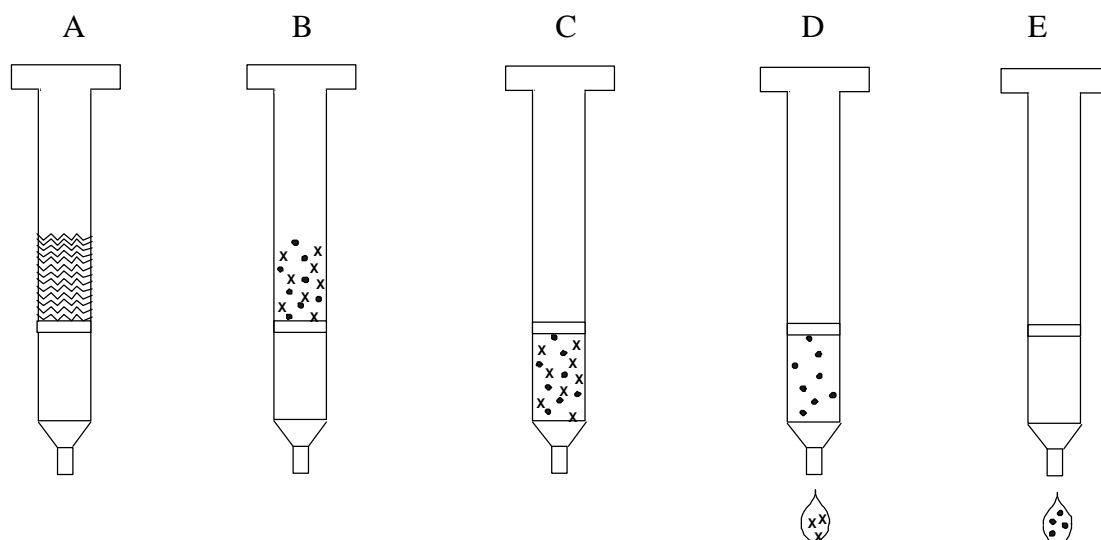
extraction, ASE eller pressurized liquid extraction, PLE). Extraktion med lösningsmedel fungerar med alla typer av prov. Nackdelar finns dock: (a) toxiska och brandfarliga lösningsmedel måste hanteras (b) stora krav ställs på lösningsmedlets renhet (c) det är oftast mer personalintensivt jämfört med SPE och SPME och (d) det är svårt att automatisera och koppla ihop med automatisk upparbetning och analys.

Ett mellanting av lösningsmedelsextraktion (LLE) och fastfasextraktion (SPE) är extraktion med diatomeskal (diatomaceous earth; DE). Principen är den omvända jämfört med SPE: fasen (diatomeskal) är packade i en SPE-kolonn och provet appliceras på kolonnen och absorberas av fasen. Genom absorptionen immobiliseras vattnet i provet och exponeras på en stor yta (diatomeskalen). Analyterna extraheras därefter genom att ett lämpligt lösningsmedel får passera via kolonnen. Metoden används för kliniska prover för att undvika problem med emulsioner vid extraktion.

Fastfasextraktion (SPE)

SPE-metodiken har i stor utsträckning ersatt den äldre metodiken med extraktion med olika organiska lösningsmedel. Fördelarna med SPE är: (a) minskad användning av toxiska organiska lösningsmedel, (b) möjlighet att automatisera och (c) minskad risk för föroreningar under analysarbetet.

Vid SPE-extraktion har man bytt ut lösningsmedlet som extraktor mot en fast fas, en sorbent.



Figur 2: Figuren visar principen för SPE-extraktion av vattenprov. I (A) konditioneras kolonnen med först metanol och därefter vatten. Provet innehållande analyter och andra föreningar ("matrisföreningar") laddas på kolonnen och sugs igenom (B). De olika organiska föreningarna binds till faser (C). Genom ett tvättförfarande (D) sköljs "matrisföreningar" ut från kolonnen. I sista steget (E) elueras analyterna från kolonnen i en liten volym lösningsmedel.

Figur 2 beskriver metodiken från aktivering till det koncentrerade eluatet innehållande analyterna. Kolonnerna kan lätt kopplas till ett pumpsystem (labrobot) som styrs av en PC-baserad mjukvara.

Det finns ett stort antal olika sorbenter (faser) på marknaden. De populäraste faserna är modifierad kiselgel där den vanligaste är oktadecylderivatiserad kiselgel. Faser har ett brett användningsområde och lämpar sig bra för relativt lipofila föreningar. Polymera faser har på senare år hamnat i fokus då de medger extraktion av polära föreningar. I den analytiska litteraturen är styrendivinylobensen och derivat av denna de mest använda. En mer ovanlig fas är grafitiserat kol (GCB) som har använts med framgång för att extrahera mycket vattenlösliga föreningar t ex. polyhydroxybensener. Både kisel och polymera sorbenter är relativt oselektiva vilket innebär att förutom målföreningarna extraheras också andra organiska föreningar som finns närvarande i provet. Dessa föreningar förorsakar ofta besvärande baslinjedrift, speciellt vid HPLC-analys med UV-detektor.

En lösningen på detta problem kan vara mer selektiva faser eller ett upprepningssteg före den instrumentella analysen (Ferrer, Barcelo et al. 1999). Exempel på mer selektiva

faser är jonbytare som ger möjlighet att selektivt extrahera syror eller basiska föreningar. Interferens från humusämnen och liknande naturliga polymerer kan också minskas genom att byta från C18-kolonn till en av styren-divinylbensen (SDVB). SDVB diskriminerar de hydrofila polymererna effektivt vid pH 7 men extraherar kvantitativt t ex syror med $pK_a = 3$ (Pichon, Dit Coumes et al. 1996). En speciell nyutvecklade form av SPE-material är ”molecular imprinted polymers for solid phase extraction”. Denna produkt är speciellt framtagen för analys av farmaka men bör även kunna användas inom andra områden. I dagsläget framställs denna produkt på förfrågan, produkten blir därför relativt dyr eftersom tillverkningen föregås av (a) teoretisk undersökning av möjligheten att skapa en fas med önskade egenskaper (b) framställning och test av en testfas och om detta är framgångsrikt (c) tillverkas önskat antal kolonner med denna fas. Tillverkningen är med andra ord skraddarsydd för just den applikation man frågar efter. Ett exempel på tillämpning av ”molecular imprinted polymers for solid phase extraction” finns i ett arbete av (Takeuchi, Mukawa et al. 2001).

Sorbenterna kan erhållas som kolonner, patroner eller filter. Kolonner är det vanligaste valet men för stora provolymer och höga halter partiklar i provet är SPE-filter (disk) ett bra alternativ på grund av bättre flöde. I detta fall har man gjutit in SPE-fasen i ett nätverk av Teflon i stället för att packa den i en kolonn. Samtliga sorbenter levereras i högren form och kan användas utan vidare upprensning.

SPE-extraktion lämpar sig för ett stort antal föreningar med och utan protolyserbara grupper i molekylen. Metoden medger koncentrerings av stora provolymer och ger därför en låg detektionsgräns. Faserna kan regenereras men detta bör undersökas innan metoden fastläggs för att undvika ”minneseffekter”.

Flyktiga och mycket vattenlösliga föreningar är mindre lämpliga att extrahera med SPE-teknik.

Summerat kan man säga att SPE-tekniken lämpar sig mycket väl för automatisk provkoncentrerings och analys. Svårighet finns med att hantera vattenprover med hög halt partiklar. Försök att möta detta problem har gjorts på tre sätt: (1) byta ut kolonnen mot ett filter innehållande SPE-fasen (2) genom att sätta ett ”djupfilter” före SPE-fasen, (djupfiltret är en kort polyuretanskumplugg) och (3) minska provvolymen för analysen.

En miniatyrisering av upprensningssystemet och användandet av ”large volume injector” för GC minskar behovet av stora provolymer. Tiden för upprensningen blir härigenom kortare men analys tiden påverkas inte. Vidare minskas också problemet med igensättning av SPE-kolonner och mängden störande ämnen (artefakter) som injiceras på den analytiska kolonnen. Någon form av upprensning före slutbestämning kan dock bli nödvändig. Det senare är en fråga om utprovning för den upprensningsmetod och instrumentering som väljs.

Nedan följer några exempel på tillämpningar med SPE-kolonn och SPE-disk:

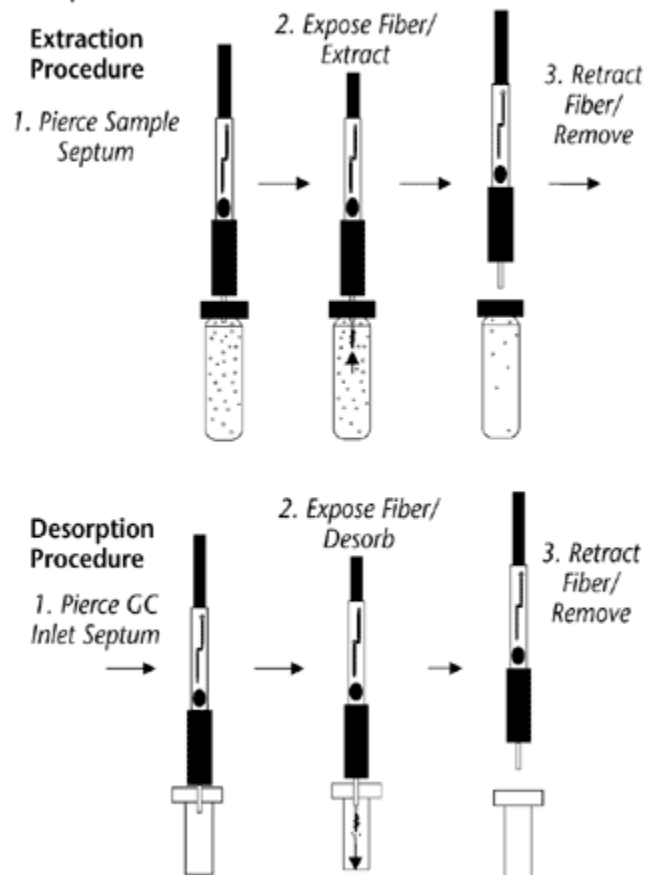
1. Mills and Thurman (1992) analyserade triazinmetaboliter i sediment- och jordprover. Triaziner (appendix 1; figur M) används som herbicid och för antifouling. Extraktionen med den fasta fasen genomfördes manuellt men den fortsatta koncentrerings och uppberedningen genomfördes automatiskt med en Waters Millilab workstation (Millford, MA). Till koncentrerings användes en C18-kolonn som eluerades med etylacetat. Extraktet renades därefter på en stark anjonisk jonbytare (SAX). Proven indunstades till 100 µl automatiskt på en Turbovap (Zymark, Palo Alto, CA). Automatiserad GC-MS med detektionsgräns på 0,2 µg/kg.
2. Prover för analys av fenoler från natur- och avloppsvatten extraherades automatiskt med Gilson provprocessor som innehöll en provberedare (ASPEC XL) utrustad med två Rheodyneventiler och pumpar (Castillo, Puig et al. 1997). SPE-kolonnen LiChrolut EN (Merck, polymer) användes för att extrahera proven. Torkningen av SPE gjordes med Baker LSE 12g apparatur kopplat till ett vacuumsystem. Provet eluerades med acetonitril. Eluatet koncentrerades med kvävgas. Analys på HPLC med UV-detektor. LOD 0,03-0,9 µg/l vid 0,5-1 liter prov.
3. (Brouwer 1990) koncentrerade provet med Empor-filter (C18-fas) i en hemgjord filterhållare kopplat till en HPLC med UV-detektor. Extraktionen utfördes som on-line-upparbetning. Provvolymer var max. 50 ml. Minneseffekten var < 1%. LOD för fenoler och atraziner var 0,1-1 µg/l.
4. (Guenu and Hennion 1996) koncentrerade polära pesticider enligt ett off-line protokoll. Vattenprover (1000 ml) koncentrerades på en SDVB-kolonn (200 mg). Analyserna av proven utfördes med hjälp av HPLC med en GCB-kolonn. Extraktionsutbytet var kvantitativt och LOD bestämdes till 0,1-0,5 µg/l. Arbetet visar också att baslinjen var hög och instabil när stora mängder löst organiskt material (Dissolved Organic Matter, DOM) följer med in på den analytiska kolonnen.
5. (Ferrer, Ballesteros et al. 1997) koncentrerade proverna på en C18-kolonn med hjälp av en fastfasextraktionsenhet Prospekt. HPLC med DAD (Diod Array Detector) analys utfördes på en Waters 600-MS pump och Waters 996 DAD-detektor eller LC-APCI-MS. Extraktion och analys utfördes on-line. Halter man påvisade i miljön var 0,01-0,18 µg/l. LOD för LC-systemet var 0,002 µg/l (240 ml prov).
6. (Ferrer, Barcelo et al. 1999) utnyttjade två typer av filter som innehöll olika typer av faser och kunde på detta vis både extrahera och rena upp provet i ett steg.
7. (Picó, Vreuls et al. 1994) presenterar en god genomgång av automatisering där GC används för analys. I denna process används olika typer av torkmedel. Huvudproblemet som identifierades var förluster genom avdunstning vid torkningen av

SPE-kolonnen före eluering. Detta steg är nödvändigt för GC-analys. Man kan byta ut detta steg mot att torka eluatet med kopparsulfat eller kiselgel. Båda dessa faser kan termiskt regenereras (100 gånger). Natriumsulfat kan ej användas. Kiselgel skall användas med försiktighet då den kan adsorbera en del föreningar. LOD på ned till 0,1 µg/l uppnås.

SPME-extraktion eller lösningsmedelsfri provpreparering

SPME-teknikens främsta fördel är snabbhet och enkelhet. Provtagaren består av en spruta med en nål innehållande en fiber. Fibern sitter på ett mikrostårör som gör det möjligt att ha fibern i två lägen: i och utanför sprutnålen. Vid extraktion skjuts fibern ut ur nålen och exponeras för provet. Fibern kan i princip bestå av samma typ av material som SPE-kolonnerna. Vid exponeringstidens slut, som räknas i minuter (1-30 min), dras fibern åter in i sprutnålen. Sprutnålen skyddar fibern vid injektion i GC eller HPLC-instrumentet. Desorption och överföring av extraherade föreningar till den analytiska kolonnen sker därefter genom att skjuta ut fibern ur nålen. I GC instrumentet desorberas föreningarna termiskt och i HPLC-instrumentet av mobilfasen. Samtidigt med injektionen blir fibern regenererad för nästa prov.

Figure 1 – Solid Phase Microextraction – Extraction/ Desorption Process



Figur 3: Visar principen för SPME-extraktion och analys.

Extraktionen med fibern kan göras dels som "headspace eller "direct sampling". I det förra fallet provtas gasfasen ovan ett inneslutat prov och i den senare fallet provtas själva provet.

Partikelbunden substans diskrimineras (Ibáñez, Picó et al. 1996) vilket kan uppfattas både som en nackdel och fördel. Fördelen är att det möjliggör bestämning av koncentrationen samt löst substans vilket åtminstone har en akademisk / vetenskaplig poäng. Selektiviteten är dock till nackdel eftersom provets totala innehåll av analyter inte kan bestämmas med denna teknik (jmf. Headspace extraktion).

Analys av fasta prover (jord, sediment etc.) med SPME har också beskrivits. Men här krävs förstudier för att undersöka om metodiken fungerar för aktuell typ av prov [Elmor, 1997 #33]. Metoden har främst använts för lättflyktiga föreningar som lösningsmedel men genom olika val av fibermaterial och fastjocklek kan antalet föreningsgrupper utvidgas till både vattenlösliga och högkokande föreningar. Den

senaste utvecklingen av fibermaterialet har lett fram till fibrer med kombinationsfaser. Bob Shirey presenterade på Pittconmässan 2001 två flerkomponentfaser för extraktion av föreningar med låg respektive hög kokpunkt. För flyktiga (låg kokpunkt) föreningar rekommenderades en fiber med Carboxen / polymetylsiloxan (65 µm fas) och för mer högkokande divinylbensen / Carboxen / polymetylsiloxan.

Eftersom allt som extraheras också injiceras på det analytiska instrumentet ger metoden god känslighet. Metoden är genom sin tekniska enkelhet också lätt att automatisera.

De små provmängder som introduceras i GC-instrumentet för varje injektion innebär också att instrumentet inte belastas med stora mängder artefakter. Förutom att det minskar interferensen i GC-diagrammen minskas även behovet av instrumentservice. Fibern kan, beroende av typ av prov, användas till ett hundratal analyscykler (extraktion-injektion). Tekniken lämpar sig för både GC och LC-analys.

Exempel på tillämpning:

1. (Åbalos, Bayona et al. 2000) analyserade VFA (volatile fatty acids) med SPME-teknik (solid phase micro extraction; figur 3). Provtagningen gjordes i headspace. Valet av adsorbent i fibern och volymsförhållandet vätska / gasfas var kritiska. Extraktionstiden sattes till 20 min vid rumstemperatur och GC-analystiden var 10 min. Detektionsgränsen (LOD; Limit of Detection,) varierade från 675 µg/l (ättiksyra) till 6 µg/l (smörsyra).

Headspace extraktion

Man skiljer på statisk och dynamisk headspace analys (HS). Den senare även kallad "Purge and Trap" extraktion (P/T).

Vid statisk HS innesluts provet i ett gastätt kärl. Provkärllet får stå tills jämvikt uppstår mellan provet och gasfasen. Prov tas ut i gasfasen för analys. Provtagningen kan göras via ett septum med en gastät spruta eller SPME-tekniken. Tiden för jämvikt mellan sprutans fiber och gasfasen är beroende av föreningarnas kokpunkt men är vanligen kortare än 30 min (Bartelt 1997). Tekniken kan användas för att analysera flyktiga föreningar både i vatten och fasta prover (Woolfender and Tipler 1996).

Den dynamiska metoden (P/T) innebär att med en inert gasström (He) driva av analyterna från provet och fånga upp dem på en speciell sorbent t ex Tenax. Föreningarna injiceras i GC-instrumentet genom att termiskt driva av analyterna från sorbenten in på den analytiska kolonnen. Där sker en återfokusering och därefter separation och detektering. (Heikes, Jensen et al. 1995) analyserade 60 "volatile organic compounds" (VOC) i några vanliga matvaror med denna teknik. Utbytet var vanligen >90% och LOD på 2-10 µg/kg födoämne.

Främst används metoden för lösningsmedel och haloalkaner, föreningar med relativt låg kokpunkt. Om avdrivningen sker vid förhöjd temperatur (60°C) kan mer högkokande föreningar analyseras. Goda resultat har erhållits för föreningar med molekylvikt upp till 150 och kokpunkt 170°C (Bianchi 1991). Hög vattenlöslighet försämrar resultaten.

Utbytet vid extraktion av fasta prover med headspace-analys kan vara lågt. Detta gäller speciellt för prover där kontakttiden med analyterna varit lång s.k. åldrade prover (Askari, Maskarinec et al. 1996). Askari et al. 1996 förbättrade utbytet avsevärt genom att i ett första steg extrahera provet med metanol i ett ultraljudbad vid 40°C i 30 min. Prov av metanolfasen togs därefter ut och späddes med vatten och analyserades enligt P/T-metoden. Denna teknik gav upp till 10-20 ggr högre halter jämfört med P/T på själva provet.

Det finns många exempel på automatiserade metoder som bygger på P/T kopplad till GC (Zugmunt 1991). Eftersom allt som når GC-instrumentet är flyktigt blir minneseffekterna i instrumentet obefintliga.

4.1.3.3 Slutbestämning

Kromatografi

Val av instrumentering för slutbestämningen avgörs av typ av prov och vilka föreningar som skall analyseras. En gaskromatograf med kapillärkolonn är högupplösande och ger möjlighet att separera även mycket komplexa prover. Vad som krävs är att aktuella föreningarna har en viss minsta flyktighet för att kunna kromatograferas. Detta är inte alltid fallet. Inte sällan krävs att proven före slutbestämningen derivatiseras d.v.s. kemiskt reageras med ett reagens som omvandlar det man vill analysera till gaskromatograferbara derivat. Denna metodik är effektiv men kräver mer av ett automatiskt system.

Man kan undvika begränsningen avseende flyktighet genom att välja vätskekromatografi (HPLC). Separationen blir inte lika kraftfull men i gengäld kan fler typer av föreningar kromatograferas.

Detektorer

För både GC och HPLC finns ett flertal detektorer. Det ligger utanför detta arbetes avgränsning att i detalj gå igenom dessa. Här redovisas i korthet de olika detektorernas användbarhet. Man kan dela in detektorerna i tre typer: (a) generella detektorer, (b) selektiva detektorer och (c) detektorer som ger strukturell information.

Flamjonisationsdetektorn (FID) är en generell detektor för GC. Denna detektor ger respons för alla föreningar som innehåller kol. FID är den vanligaste detektorn för GC och den är robust och enkel att handha.

Generella detektorer för HPLC är UV-detektorn och "Evaporative Light Scattering Detector" (ELSD). UV är den vanligaste detektorn. Emellertid har inte alla föreningar kromoforer och detekteras därför inte av UV-detektorn. ELSD ger nära samma respons för alla föreningar som har lägre flyktighet än vatten. ELSD kan närmast sägas vara LC-instrumentets motsvarighet till FID för gaskromatografen.

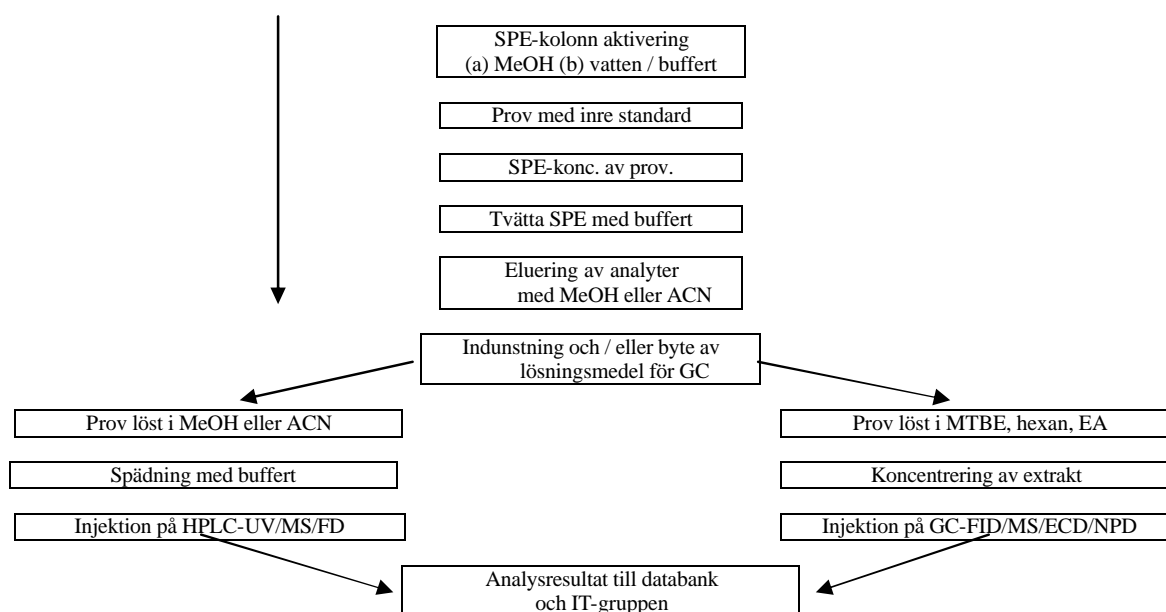
Selektiva detektorer för GC är t ex ECD, NPD, FPD och AED. Elektron Capture Detector (ECD), är speciellt känslig för halogenerade föreningar (t ex. PCB, PBDE). Nitrogen, Phosphorus Detektor (NPD) ger selektiv respons för föreningar innehållande kväve eller fosfor t. ex. olika pesticider. Atomic Emission Detector (AED) är ett instrument som medger detektion av utvalda grundämnen i de föreningar man analyserar. Man kan med detta instrument bestämma vilka föreningar i diagrammet som t ex. innehåller Br, Cl, H och C.

Fluorimetrisk detektor (FD) är en selektiv detektor för HPLC som är mycket användbar för analys av låga halter PAH och LAS.

En detektor som ger strukturell information är masspektrometern. Denna detektor kan kopplas till både GC och HPLC och ger möjlighet att identifiera föreningarna i provet vilket inte övriga detektorer ger. Fördelen med detta är att (a) okända föreningar kan identifieras mot det bibliotek med spektra som medföljer instrumentet och (b) bekräftelse på att topparna i diagrammet man mäter på verkligen innehåller de föreningar man avser att kvantifiera. Masspektrometern är både selektiv och mycket känslig.

4.1.4 Automatisering

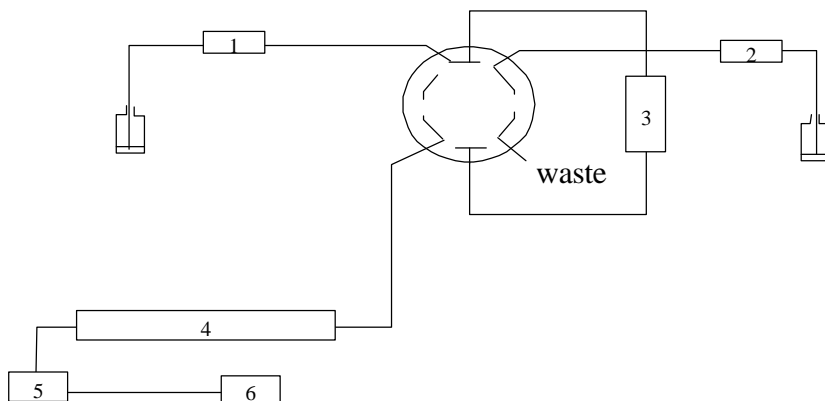
SPE, SPME och P/T kan automatiseras med kommersiellt tillgänglig instrumentering. Valet av teknik avgörs av analyternas kemiska och fysikaliska egenskaper som vattenlöslighet, ångtryck (flyktighet), och om de har protolyserbara grupper (fenoler, syror). Figur 4 visar en principskiss för SPE-analys av vattenprover.



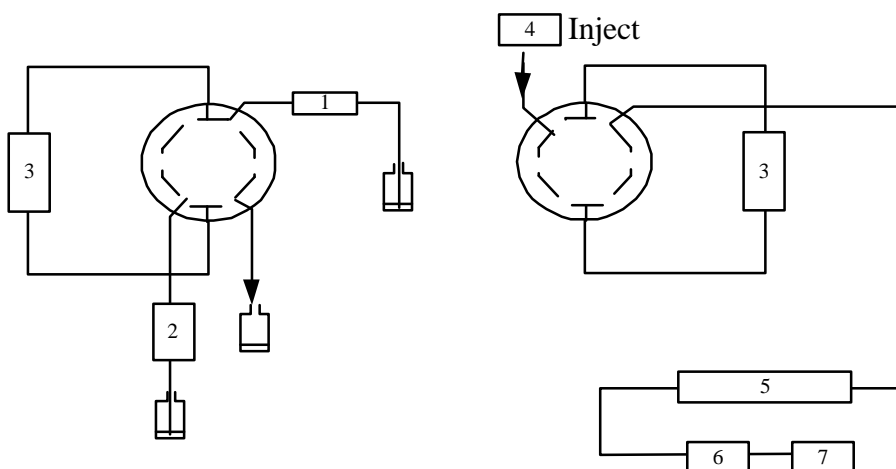
Figur 4: Flödeschema för analys för extraktion med SPE-teknik. Förklaringar: fastfasextraktion (SPE), metanol (MeOH), tert-metylbutyleter (MTBE), etylacetat (EA), acetonitril (ACN).

Det finns två grundtyper av automatiska analyschema för SPE: On-line och Off-line.

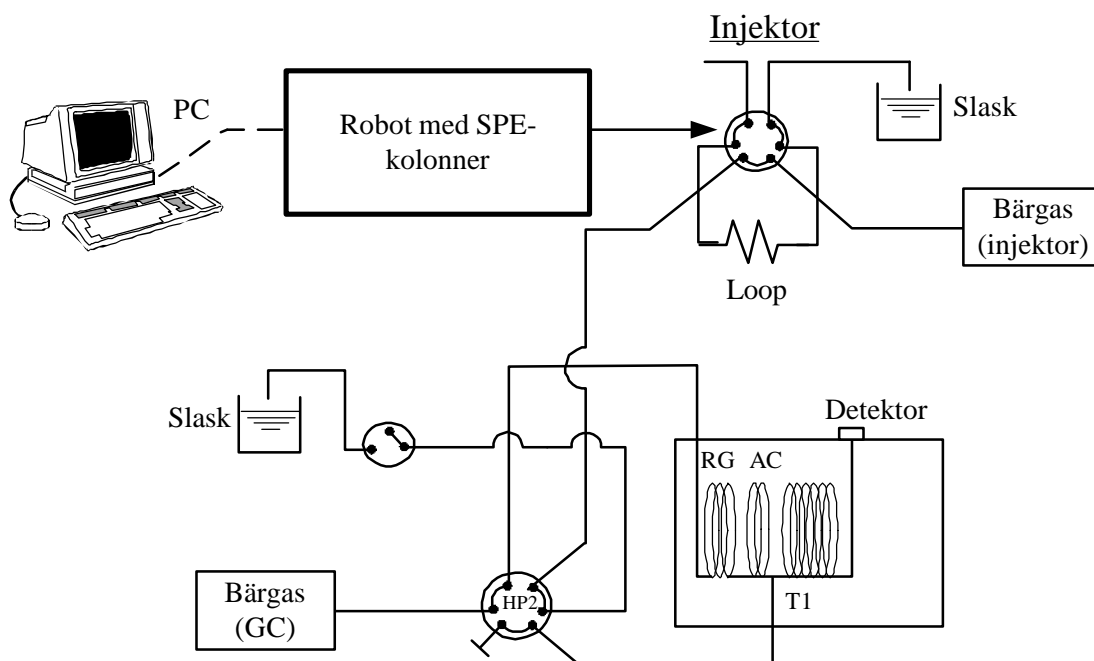
On-Line innebär att efter extraktion av provet med hjälp av någon typ av SPE-teknik elueras provet direkt in på den analytiska kolonnen för separation och detektion (figur 5). Vid Off-line uppställning elueras provet för sig och kan därefter genomgå en rad olika steg t ex clean-up och derivatisering före injektion på det analytiska instrumentet. I figur 6a visas ett system för HPLC och i 6b ett för GC.



Figur 5: Visar ett generellt flödeschema för en on-lineuppställning för HPLC. Skall en GC kopplas till systemet krävs ett torksteg före injektion. (1) mobilfaspump, (2) provpump, (3) SPE-kolonn för koncentring av prov, (4) analytisk kolonn, (5) detektor och (6) dator



Figur 6a: . Visar ett generellt flödeschema för en off-lineuppställning för HPLC. Skall en GC kopplas till systemet krävs ett torksteg före injektion. (1) provpump (2) mobilfaspump för eluering av analyter från SPE-kolonn, (3) SPE-kolonn för koncentring av prov, (4) Injektor i det analytiska instrumentet (5) analytisk kolonn, (6) detektor och (7) dator. Mellan eluering från SPE-kolonnen och injektion på det analytiska instrumentet kan ett antal olika separationssteg och / eller derivatiseringar läggas in.



Figur 6b: Beskriver uppställningen av ett automatiskt analyssystem enligt van der Hoff, et al. (1991).

Användes för analys av insekticider i vattenprover. Systemet består av en SPE-robot som koncentrerar och injicerar provet via en "loop" till GC-instrumentet. Detektorn är valfri (t ex. MS, FID, ECD) Här kan man lika väl tänka sig en HPLC med MS. Provet förs vidare från loopen till HP2 som är en högtrycksventil för injektion av provet på GC-instrumentets "Retention Gap column" (RG). Provet "fokuseras" på RG och separeras på den analytiska kolonnen (AC). T1 står för en ventil för avdrag av lösningsmedel från den analytiska kolonnen.

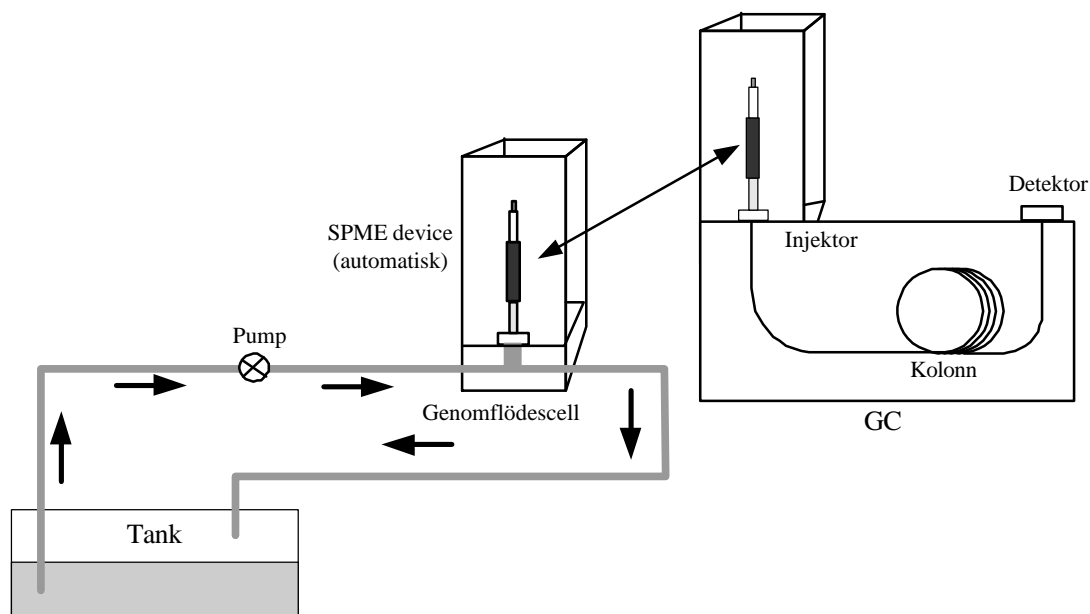
Fördelen med On-line SPE-LC/GC är att hela provet överförs till den analytiska kolonnen. Vidare minskar risken för kontaminering och repeterbarheten förbättras (Liska 1993). Några överväganden som måste göras innan denna metodik implementeras för HPLC är att SPE-fasen och den analytiska kolonnen bör ha liknande faser. Vidare bör SPE-kolonnen vara så kort och smal som är praktiskt möjligt (Guenu and Hennion 1994) för att minska bandbreddningen på den analytiska kolonnen: elueringen måste göras med en liten volym. Bandbreddningen påverkas också av olikheter i retention på SPE och analytisk kolonn d.v.s. SPE-fasen och fasen på den analytiska kolonnen bör vara så lika som möjligt (Guenu and Hennion 1996). Om behov av SPE-fas med starkt avvikande egenskaper krävs för god extraktion kan off-line eluering praktiseras. Det senare alternativet ger en hög grad av flexibilitet vad gäller SPE-material, clean-up, derivatisering och koncentrerings.

HPLC-analysen efter SPE-koncentrering begränsas av att förutom analyterna överförs även stora mängder matriskomponenter till den analytiska kolonnen vilket kan ge upphov till hög bakgrund och instabil baslinje. Av den anledningen bör provvolymen hållas så liten som möjligt. Ett fint exempel på en enkel form av upprening med ett fint resultat har publicerats av [van der Hoff, 1991 #35]. Uppreningen gjordes på en kort kiselgelkolonn.

Upprening före analys ökar kravet på automatiserad manipulering av provet vilket fördyrar och ökar risken för provförluster. Ju mer komplicerat system blir desto mer kvalificerad förare krävs och behovet av service ökar. Det senare kan instrumentmakarna tillhandahålla enligt speciella avtal.

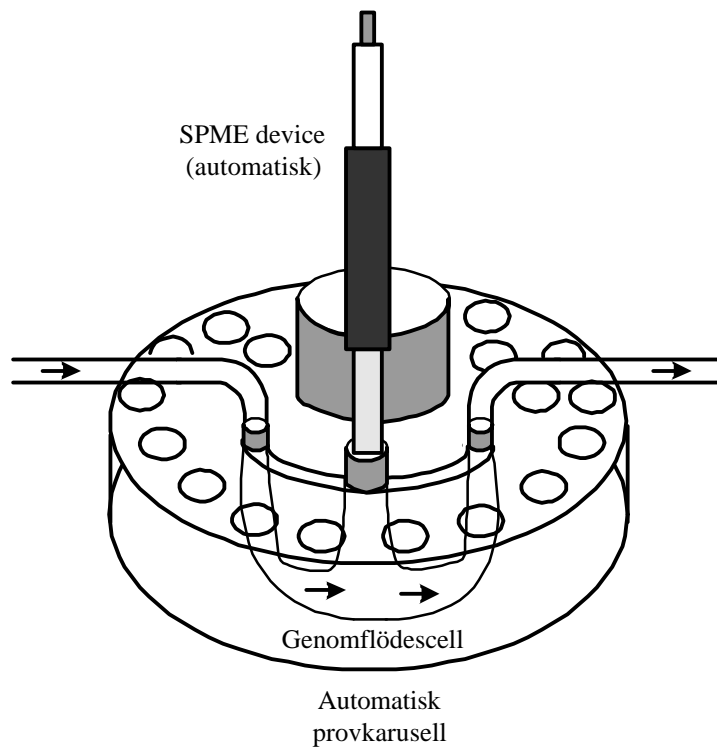
Automatisering ger i allmänhet detektionsgränser på låga $\mu\text{g/l}$ till höga ng/l . Att nå låga ng/l -nivåer är svårt på grund av störningar från matrisen. För mycket lipofila föreningar kan problem med minneseffekter uppstå på grund av ofullständig eluering ur SPE-materialet. Byte av SPE-kolonn är den enklaste lösningen på detta problem.

Ett exempel för automatiseringen som bygger på SPME-teknik finns i figur 7 och ett exempel på en flödeskyvett som matas med en peristaltisk pump finns i figur 8.



Figur 7 Beskriver ett tänkt automatiskt provtagnings och analysystem som bygger på SPME-teknik enligt Eisert and Levsen (1996). Provtanken kan antingen vara inkommande ledningsvatten eller ett kärl för flödesproportionella prover. Detta exempel visar slutbestämning med en GC men kan bytas mot HPLC vid behov.

Eisert and Levsen (1996), beskriver automatisk analys av olika herbicider (triaziner; appendix 1; figur M) i ytvatten och avloppsvatten. Extraktionen utfördes med en polyakrylfiber som gav god repeterbarhet upp till åtminstone 50 upprepade injektioner. Detektionsgränsen angavs inte för triaziner men väl för DDT. Detektionsgränsen för DDT var 0,06 µg/l med EC-detektor.



Figur 8: Beskriver det automatiska provtagnings och analysystemet som bygger på SPME-teknik enligt Eisert and Levsen (1996).

Analyssystem som bygger på ”purge and trap” är främst avsedda för lösningsmedel och andra flyktiga föreningar vilket begränsar användbarheten med denna teknik. Den stora fördelen är att man slipper lösningsmedel, och långa besvärliga upparbetningar vilket självklart ökar produktiviteten [Woolfender, 1996 #22]. Halv-automatiserade system finns beskrivna t ex. [Lee, 1997 #34]. Det som inte är automatiserat är i allmänhet provtagningen och momentet att göra provet tillgängligt för det analytiska systemet.

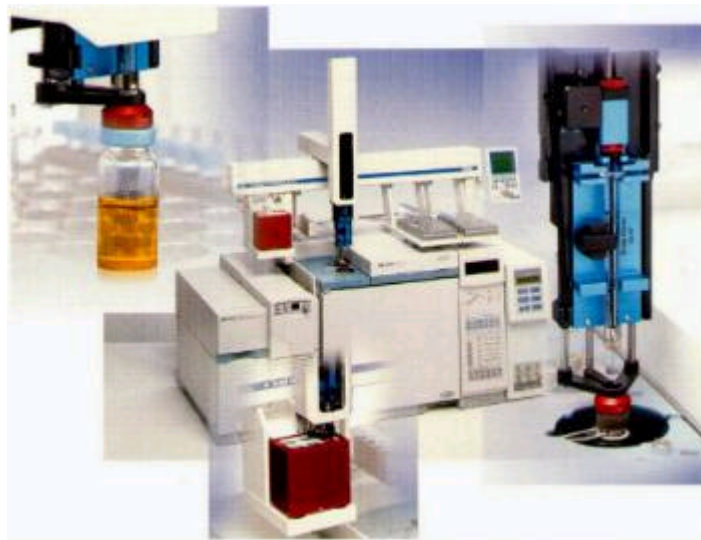
Helt automatiska system beskrivs av [Current, 1999 #32] och [Zugmunt, 1991 #9]. Det som saknas i båda dessa exempel är provtagningen. Denna kan enligt vårt förmenande göras med hjälp av en peristaltisk pump som pumpar fram provet till provroboten. Provroboten injicerar sedan prov in i extraktionskammaren. Provet drivs av med en gasström (N_2 eller He) och adsorberas på en kolonn innehållande en sorbent. Provet injiceras på GC genom termisk desorption.

En jämförelse mellan P/T och SPME visar att P/T extraherar mer substans från provet än SPME, vidare innehöll SPME fler artefakter jämfört med P/T extraktet [Elmor, 1997 #33]. För fasta prov som jord och cerealier extraherade SPME-tekniken inga föreningar från provet medan P/T gav bra data på provens innehåll av ett antal föreningar [Elmor, 1997 #33].

4.1.4.1 Kommersiellt tillgängliga system

På marknaden finns GC-instrument med provväxlare speciellt byggd för att kunna användas för SPME-teknik vid analys av vattenprover (figur 8). Provväxlaren kan programmeras för (a) skakning av provet under extraktionen och (b) olika tid för extraktion och desorption i injektorn. Provhållare till autosampler med flödeskyvett finns beskriven [Eisert, 1996 #28; figur H]. Denna ombyggnad är enkel och kan troligen utföras av instrumentmakaren. Arbetet beskriver automatisk analys av olika herbicider (triaziner; appendix; figur M) i ytvatten och avloppsvatten. Extraktionen utfördes med en polyakrylfiber som gav god repeterbarhet upp till åtminstone 50 upprepade injektioner. Detektionsgränsen angavs inte för triaziner men väl för DDT. Detektionsgränsen för DDT var 0,06 µg/l med EC-detektor.

De stora tillverkarna av gaskromatografer har inte mycket att erbjuda av högt automatiserade system där provupparbetning ingår. Det finns företag som är specialiserade på tillbehör för automatisering av andra leverantörers instrument. Ett exempel är en robot som monteras ovanpå en GC och kan förflytta en provspruta mellan olika positioner, suga upp, dispensera, skaka, värma. Därigenom kan vätske-vätske extraktion, derivatisering och injektion på GC utföras. Focus kan även provta med SPME-fiber i vätskefas eller i headspace.



Figur 9: Bilden visar en robot monterad ovanpå en GC. Detaljbild av hantering av lösningsmedelsextraktion.

Företagens applikationsexempel förutsätter att provet befinner sig i ett provkärl lämpligt för en provväxlare, provtagning ur t ex en provränna beskrivs inte, men det borde inte vara svårt att modifiera systemet för detta.

På marknaden finns en rad olika analysrobotar för olika applikationer. Robotarna kan upparbeta prov åt två instrument och hantera prov för injicering för både GC och HPLC. En robot går att ställa om för extraktion med SPME, SPE och lösningsmedelsextraktion. I det senare fallet klarar den upp till 30 ml prov. Provet tas från en flödeskyvett med hjälp av peristalisk pump och överförs därefter till SPE eller provflaska för LLE.

För P/T-applicationer finns flera desorption system som innehåller purge and trap-enhet som via en transfer line ansluts till ett GC-system.

Ett annorlunda sätt för provkoncentrering är så kallad Direct Thermal Desorption (DTD). Systemet använder GC-instrumentets injektorlinier som provhållare. GC-linern placeras automatiskt i injektionsläge och upphettas för att överföra analyterna till GC-kolonnen.

4.1.4.2 Applikationsexempel: Olja i vatten

För analys av olja i vatten finns en nyligen införd metod (SS-EN ISO 9377-4) som använder gaskromatografi. En intressant automatisering av denna beskrivs i Chromatography Technical Notes No 14. Här används en robot monterad ovanpå en gaskromatograf som försetts med programmable injektor (figur 9).

Enligt standardmetoden tas 900 ml prov som surgörs till pH 2. Magnesiumsulfat och 50 ml lösningsmedel tillsätts. Efter omrörning separeras den organiska fasen av, torkas med natriumsulfat och kromatograferas på Florisil. Extraktet koncentreras genom indunstning till någon ml och en liten del (1 µl) injiceras på gaskromatograf.

Enligt den automatiserade metoden tas endast 10 ml prov som manuellt justeras till pH 2 och magnesiumsulfat tillsätts. Roboten tillsätter 1 ml lösningsmedel och skakar. Roboten flyttar sedan 500 µl av organfasen till en vial med natriumsulfat och skakar denna. 350 µl organfas flyttas till en ny vial med Florisil som skakas. 100 µl av organfasen injiceras i den speciella högvolymsinjektorn. Genom att en stor andel av extraktet injiceras blir känsligheten likvärdig med standardmetodens trots ett nästan 100 ggr mindre provuttag.

4.1.4.3 Applikationsexempel: Organiska föroreningar i ytvatten

Sjaak de Koning et al. beskriver automatisk uppkoncentrering av organiska ämnen i ytvatten med SPE följt av GC-MS analys. En apparatur för automatisering av SPE används här tillsammans med programmerbar injektor monterad i en gaskromatograf med masspektrometrisk detektor. Systemet konditionerar först en 10 mm x 2 mm id SPE kolonn och eluerar 10 ml flodvattenprov. De analyter som adsorberats på kolonnen elueras med 50 µl etylacetat som förs direkt in på injektorn och den kromatografiska

kolonnen. Det resulterande kromatogrammet har sedan utvärderats "off line". En standardblandning med föreningar varierande i flyktighet mellan trikloretylen och skvalen användes vid metodutvecklingen. Vid analys av flodvatten från Meuse har man hittat tributylfosfat och koffein i koncentrationnivån 0,7 µg/l.

4.1.4.4 Applikationsexempel: Detergenter

Daniel, M. presenterade en poster vid Pittcon 1997 som visade ett system för analys av detergenterna LAS och APE (alkyl phenol ethoxylates) i miljöprover med hjälp av on-line koncentrering och slutbestämning med HPLC. För detektering användes en fluorescence detektor.

4.1.4.5 Generella labrobotar

På marknaden finns programmerbara labrobotar av typ XYZ-robot som kan utrustas med olika redskap och utföra pipettering mm.

4.2 Förslag till analyssystem

Nedan presenteras några alternativ till automatiska analyssystem och vilka substansgrupper (analyter) som kan analyseras med respektive system. I tabell 4 har systemen sammanfattats. För att uppnå det mål som satts upp och som sammanfattas i tabell 1 måste systemen kombineras. De olika systemen går delvis i varandra i fråga om analyter vilket ger valmöjlighet avseende med vilket instrument man analyserar vad.

Nedan beskrivs de dock som fristående för att öka valmöjligheterna. De kombinationer som föreslås återfinns efter genomgången av respektive system.

System 1:

Ofiltrerat prov överföres till en sk bomb, en behållare av t ex Teflon som tål högt tryck. Salpetersyra tillsätts och bomben placeras i en speciell mikrovågsugn under 10-15 minuter. Efter sedimentering överförs ett prov av klarfasen till ETAAS eller ICP-OES för analys av Cd, Ag, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn och Sb.

System 2:

En del av det uppslutna provet från system 1 analyseras på Hg med något av de automatiska systemen som beskrivits tidigare (4.1.2.2. Kvicksilver).

System 3:

GC med SPME-provväxlare och flödeskyvett eller GC med provtagningsrobot anpassad för provtagning ur provström.

Val av fiber för extraktion är kritisk. För analys av BTEX, klorerade och oklorerade alkaner är en polydimetylsiloxanfas (PDMS) eller en kombination av PDMS och Carboxen (CAR) att föredra. För VFA har fasen PDMS-CAR visat sig lämplig vid analys av C2-C4-syror [Åbalos, 2000 #20].

Det krävs två olika typer av GC-kolonner för analys BTEX och andra lösningsmedel respektive VFA. Detta kan åstadkommas genom att efter injektorn splitta provet in på två olika typer av kolonner med varsin FID detektor. För BTEX och olika lösningsmedel kan någon typ av polydimetylsiloxanfas användas. För separation av VFA krävs en FFAP-kolonn. Det går att installera två injektorer och två kolonner på en GC vilket gör att analyserna kan köras simultant.

Systemet är flexibelt och kan lätt anpassas för analys av andra föreningsgrupper än de här nämnda. Några exempel är pesticider, fenoler, PAH och terpen. **Man bör hålla i minnet att metoden bara lämpar sig för att bestämma halten i vattenfasen sant löst substans. Partikelbundna föreningar diskrimineras helt eller delvis beroende på fördelningskonstanten.**

System 4:

Detta system avser analys av ofiltrerat avloppsvatten. Vattenprovet tas lämpligen från en flödeskyvett med en provberedare. Det är viktig framhålla att provtagaren måste klara av att ta ut prov som innehåller mycket suspenderat material utan att det blir problem med igensättningar i systemet. Prov extraheras av provberedaren med lösningsmedel (hexan / MTBE) alternativt kan extraktion med diatomeskal utnyttjas. Extraktet torkas och renas upp före injiceras på det analytiska instrumentet (GC-MS). Vid vätskeextraktion av vattenprover rika på organiskt material t ex avloppsvatten uppstår lätt emulsioner. Detta måste kunna hanteras effektivt t ex. genom tillsätta små mängder 2-propanol, syra vid extraktionen. Den emulgerade extraktionsmedlet kan också filteras via en patron med natriumsulfat. Extraktion med diatomeskal är ett bra alternativ för att undvika detta problem.

För att höja känsligheten för att minska behov av provmängd som måste extraheras används en programmerbar injektor som tillåter att man injicerar stora volymer extrakt (100 µl). GC-kolonnen kan vara en polydimetylsiloxanfas.

System 5:

Ofiltrerat vatten kan pumpas direkt från avloppskanalen in på en SPE-kolonn för extraktion och upprening med hjälp av en automatisk SPE-provberedare.

För LAS kan provet koncentreras på en kolonnkombination bestående av en C2-kolonn och en anjonisk jonbytare, [Guckert, 1996 #30]; [Scullion, 1996 #29]; [Popenoe, 1994 #31]. Föreningarna elueras med metanol och indunstas och återlöses i mobilfas samt injiceras på en HPLC med fluorescensdetektor. Den analytiska kolonnen (C18; 125 x 4 mm,) gradientelueras (ammoniumacetat / acetonitril).

PAH förekommer i låga halter och kräver en relativt stor provvolym. Detta kan medföra problem med igensättning av SPE-kolonnen. Alternativt kan LLE eller extraktion med diatomeskål användas. I dessa fall måste extraktet kunna indunstas.

För PAH koncentreras provet (100 ml) på t ex en C18-kolonn och elueras med acetonitril. Extraktet koncentreras med hjälp av en kvävgasström. Koncentratet spädes med buffert och injiceras på HPLC med fluorescensdetektor.

Genom fluorescensdetektorns höga känslighet är det möjligt att hålla provvolumen till ett minimum vilket minskat problemet med igensättning av SPE-kolonnen p.g.a. slam.

System 6:

Till en provberedare efter eventuellt modifiering med flödeskyvett pumpas ofiltrerat vatten direkt från avloppskanalen och surgöres före filtreringen via en C18-kolonn. C18-kolonnen binder störande ämnen medan EDTA passerar oretinerat. En lösning med Fe(III) tillsätts. Provet blandas och får stå i 15 min för att det UV-adsorberande komplexet Fe(III)-EDTA skall bildas. Provet injiceras på en HPLC med UV-detektor (? 260 nm). Kolonnen bör vara en C18 som kan användas med buffrat vatten som mobilfas med andra ord utan organiskt lösningsmedel.

System 7:

Ofiltrerat prov, flödesproportionellt eller prov direkt från ledningen, pumpas fram med en peristaltisk pump till uppberedningsroboten. Lipofila föreningar koncentreras på en SPE-kolonn. Eluatet, vattenfasen, sparas för analys av EDTA och VFA. SPE-kolonnen elueras med acetonitril och koncentreras med hjälp av kvävgas.

Eftersom en uppberedningsrobot kan injicera prov sekventiellt till två analytiska instrument (HPLC) kan man tänka sig att acetonitrileluatet analyseras på en HPLC-MS och vattenfasen efter tillsatts av Fe(III) på en HPLC med DAD-detektor vid ? 210 nm (VFA) och ? 260 nm (EDTA). Här kan man överväga att byta ut UV-detektorn till den

mer universella "Evaporative light scattering detector" (ELSD) som detekterar alla typer av föreningar med högre ångtryck än mobilfasen oberoende om molekylerna innehåller kromoforer eller ej. Om problem med störningar finns för analys av de mer lipofila föreningarna kan olika former av upprensning läggas in före slutbestämningen.

För att minska kostnaderna för lösningsmedel kan man recirkulera mobilfasen under de perioder som inga analyser görs. Alla HPLC-instrument har detta som standardtillbehör.

Kombination av de olika systemen

- ? För att uppnå målet för analys av önskade metaller krävs system 1 och 2. Om man tekniskt kan skapa ett automatiskt uppslutningssystem baserat på mikrovågsteknik bör denna kunna anslutas till båda instrumenten i system 1 och 2.
- ? System 3 och 6 är system för snabba analyser med god tidsupplösning (4-6 analyser/tim) för några föreningar som normalt inte bör förekomma i avloppsvatten från Hammarby sjöstad, undantaget VFA som bildas vid anaerobi.
- ? Genom att kombinera system 4 och 5 kan i teorin alla organiska föreningar i tabell 1 analyseras. De två instrumenten som ingår kan kopplas till en upparbeitungsrobot som växelvis injicerar prov i de två instrumenten. Eftersom många av de föreningar som skall analyseras är partikelbundna används här LLE, LSE eller extraktion med diatomeskal. Genom att efter kolonnseparationen på HPLC splitta provet och detektera provet med hjälp av två olika detektorer (UV och FD) kan ett stort antal föreningar analyseras med hög känslighet (system 5). För föreningar som förekommer i låga halter och inte kan detekteras med UV eller FD används GC-MS (system 6). Samma extrakt kan användas för både GC- och HPLC-analys. Svarstiderna blir relativt långa vilket ger ca. 1-2 analyser per timme räknat från provtagning till klar analys. Detta kan kanske snabbas upp genom att analys och upparbetning kan gå parallellt.
- ? System 7 utgör i huvudsak en sammanslagning av systemen 5 och 6. GC-MS som ingår i system 5 har bytts ut mot en HPLC-MS för att bredda analysmöjligheterna nu och i framtiden. Det kan t ex bli aktuellt att sätta upp analyser för nya miljöstörande föreningar. Därför kan det bli aktuellt med att identifiering och kvantifiering olika läkemedelsrester och långkedjiga fluorerade syror i avloppsvattnen i fråga. LC-MS är den lämpligaste instrumenteringen för detta. Även i system 7 används en gemensam robot för de två instrumenten (HPLC-DAD & HPLC-MS) och ger ungefär samma möjlighet att detektera som system 4 + 5. Provet delas upp i en lipofil och en hydrofil fraktion och injiceras därefter växelvis på de två instrumenten. LC-MS ger också goda möjligheter att klara läkemedelsrester som

ofta har hög vattenlöslighet. Svarstiden blir ungefär som för systemkombinationen 4+5.

Tabell 4: Några tänkta automatiska analysystem och vilka föreningar som dessa kan användas för att analysera.

| Analyssystem | Analyter |
|--|---|
| 1. Uppslutning med syra i mikrovågsugn. Analys med ETAAS eller ICP-OES. | Cd, Ag, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Sb |
| 2. Kvicksilver. Uppsluts i microvågsugn (enligt 1). Mäts med CVAAS | Hg |
| 3. SPME-extraktion och analys på GC-FID | BTEX, opolära oljekolväten, klorerade alkaner, VFA |
| 4. LLE och analys med GC-MS | PCB, (PAH), Br-flamskyddsm, ftalater, bisfenol-A, nonylfenol, oljekolväten & BTEX |
| 5. SPE-extraktion "on-line"-analys HPLC-UV /FD | FD: LAS, PAH UV: bisfenol-A, ftalater, nonylfenol, VFA & EDTA |
| 6. Provet surgöres och reageras med Fe(III) och injiceras på HPLC-UV. | EDTA |
| 7. SPE-extraktion: vattenfasen analyseras med HPLC-DAD. Retinatet elueras och analyseras på HPLC-MS. | HPLC-DAD: EDTA, VFA HPLC-MS: PCB, (PAH), Br-flamskyddsm, ftalater, bisfenol-A, nonylfenol, LAS oljekolväten. |

4.3 Kommentarer

Provtagning

Här har valts att inte separera det suspenderade materialet och analysera denna för sig även om detta är önskvärt. Orsaken till detta ställningstagande är att vi inte hittat något automatiskt provberedningssystem som klarar att separera det suspenderade materialet

från ett vattenprov och därefter upparbeta de två fraktionerna (vatten & susp.) fram till analys.

Miljökrav

Miljökraven i instrumentrummet skall specificeras av leverantörerna. Men generellt bör temperaturen ligga mellan 15 och 30°C, luftfuktigheten mellan 20 och 80%. Luften får inte innehålla korrosiva gaser som svavelväte. Punktutsug bör därför övervägas för uppslutning och slutbestämning av metaller. Vibrationer kan ge skador och måste hållas till ett minimum.

Vissa av instrumenten avger mycket värme som måste ventileras bort. ICP-OES ger 4 kW. ETAAS ger runt 1 kW och de andra instrumenten avger mindre. Beroende på vilka instrument som väljs kan de uppskattningsvis avge mellan 3 och 6 kW.

Av de instrument vi tagit med i 4.2 behöver ICP-OES och ETAAS vattenkylning. Detta kan göras som cirkulationsvattenkylning vilket gör att man inte behöver använda kranvatten.

Elförsörjning

De olika instrumenten har olika el-krav. Kraven kan också skilja sig mellan olika leverantörer och mätstationens totala krav på elförsörjning beror därför på vilka instrument man väljer. De flesta instrument behöver 220 V, 6 A, 50 Hz. ETAAS kräver 220 V, 16 A trög, 50 Hz och ICP-OES kräver 220 V, 16 A, 50 Hz.

Instrumentrummet

För instrumenten behövs bänkar som GC och HPLC-instrumenten kräver 120 cm bänkyta (minst 60 cm djupa). Rörliga bänkar med låsbara hjul underlättar servicearbetet med instrumenteringen. Instrumenten ställs längs med rummets väggar på ett sådant avstånd att man lätt kan komma bakom instrumenten för underhåll. PC-terminalen för styrning av instrumenten ställs framför dessa för att ge god uppsikt över instrumenten under terminalarbetet.

Vidare behövs en bänk med vattenkran, vask och god belysning för servicearbeten. Denna arbetsyta kan gärna ha ett litet dragskåp vilket underlättar hantering av lösningsmedel.

Skyddsutrustning för den personalen som kommer att arbeta i rummet är ögonusch, brandsläckare och första förband. Ur Arbetarskyddsstyrelsens föreskrifter AFS 1997:10 Laboratoriearbete med kemikalier:

“26 § På laboratorium skall fast ansluten ögonspolningsanordning finnas i omedelbar närhet av varje arbetsplats där det finns risk för stänk eller liknande av farligt ämne som kan skada ögonen. Ögonspolningsanordningen skall kunna ge tempererat vatten. Ögonspolningsanordningen skall vara lätt att utlösa och spolningen skall fortgå automatiskt”

Ultraljudsbad är bra för rengöring av vissa delar i instrumenten.

I anslutning till instrumentrummet bör det finnas tillgång till dest.vatten för mobilfasen till HPLC-utrustningen. Man kan också köpa detta från lösningsmedelsleverantören.

Gas

I samtliga GC-applikationer krävs att kolonner och detektorer förses med gaser av hög kvalitet (kvalitet N55; vilket betyder 99,9995%). GC-instrumentet kräver helium som bärgas för kolonnen. Vilka andra gaser som blir nödvändiga för Mätstationen beror på detektorval. För flamjonisationsdetektor (FID) krävs O-gas (renad luft), väte och kvävgas. GC-MS kräver enbart heliumgas.

Om flaskgas används kan gasreningsfilter krävas för att skydda från kontaminering. Filter som kan bytas under bibehållet tryck är att föredra. En annan lösning är att istället för gasflaskor använda gasgeneratorer för gaserna kväve, syre (O-gas) och vätgas. Det senare alternativet är initialt det dyrare alternativet. På sikt ger det dock mindre problem genom att man slipper jobbet med gastubsbyten och driftstopp om gastuber går tomma. Brandsäkerheten blir också bättre.

ICP kräver argongas i stora kvantiteter, i storleksordningen 18 l/min, och ETAAS drar 0,7-3 liter argongas per minut. Det är viktigt att beakta detta ur underhåll och kostnadssynpunkt.

Kalibrering

Samtliga analysystem kräver kalibrering med lösningar innehållande kända halter av analyterna. Det måste alltså finnas möjlighet för systemet att kunna växla mellan att provta okänt prov och kalibreringslösning.

Installation och uppstart

Det är viktigt med en entreprenör för instrumenteringen för att undvika att ansvar för instrumenteringens funktion faller mellan stolarna. Ansvaret för uppstart och att visa att specifikationerna uppnås skall ingå i detta kontrakt. Mjukvaran för provberedare och analysinstrument måste kunna samverka. Ansvaret för detta kan lämpligen läggas på analysrobotleverantören eftersom dessa bygger generella instrument som skall kunna fungera tillsammans med olika analysinstrument.

Serviceavtal för analysinstrumenten skall övervägas för att undvika driftstopp och för att få snabb service vid stopp i instrumenteringen.

Utvärdering

Utsignalen från analysinstrumentet måste behandlas av ett kromatografidatasystem. En analysmetod måste finnas definierad. Den innehåller t ex gaskromatografens temperaturprogrammering, villkor för att analyten skall anses detekterad, kvantifieringsalgoritmer o dyl. Bäst är om ansvaret för en fungerande metod läggs på instrumentleverantören. Resultatrapportering sker lämpligen genom utskrift till en fil som tas om hand av ett centralt datasystem.

Kvar att lösa

- ? Det finns en osäkerhet kring automatisk uppslutning för analys av metaller. Det finns ett flödessystem för mikrovågsuppslutning men vi vet inte om det går att anpassa till mätstationen. Här får man ställa fråga till företagen som tillhandahåller laboratorieroboter och mikrovågsgugnar om vilka möjligheter som finns.
- ? Ett färdigt automatiskt och kontinuerligt system för separation av slam från avloppsvatten för analys av partikelbundna föreningar har inte hittats. Möjligheten att använda små pressfilter e.d. bör undersökas. Här finns dock problem med "carry over". En möjlighet är att använda extraktion med hjälp av diatomeskal (4.1.3.2). Genom att denna fas har en hög porositet och bygger på att vattenfasen absorberar vattnet i provet bör denna kolonn kunna fånga upp slamfasen utan att sätta igen. Efterföljande extraktion genomförs utan de emulsionsproblem som lätt kan uppstå vid lösningsmedelsextraktion av slamprover.

5. Ordlista

| | |
|-------------|---|
| Antifouling | Föreningar som förhindrar påväxt t ex i båtbottnfärg |
| ACN | Acetonitril |
| APE | Alkyl Phenol Ethoxylates |
| APCI | Atmospheric Pressure Chemical Ionization |
| Artefakter | Här menas ämnen som stör analysen |
| ASE = PLE | Accelerated solvent extraction; pressurized liquid extraction |
| BTEX | Bensen, Toluen, Etylbensen, Xylen |
| CVAAS | Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry |
| CVAF | Cold Vapor Atomic Fluorescens |
| DAD | Diod Array Detector |
| DE | diatomaceous earth, sediment av diatomeskal som renats för analys. |
| DOM | Dissolved Organic Matter |
| EDTA | Etylendimaintetraättiksyra |
| ELSD | Evaporative light scattering detector |
| EPA | United States Environmental Protection Agency |
| FD | Fluorimetrisk detektor |
| GC | Gas Chromatography |
| GCB | grafitiserat kol |
| GC-MS | Gaskromatograf-mass spektrometer |
| GC-MSD | Gaskromatograf-mass selektiv detektor |
| HPLC | High pressure liquid chromatography |
| HS | Headspace, gasfasen över ett prov inneslutet i ett gastätt kärl |
| ICP-MS | Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry |
| ICP-OES | Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, eller ICP |
| LAS | Linjära alkylbensensulfonater |
| LC | Liquid chromatography vanlige HPLC |
| LLE | Liquide Liquide Extraktion (lösningsmedelsextraktion av vatten) |
| LSE | Liquid-solid extraction |
| LIBS | Laser Induced Breakdown Spectrometry |
| LIPS | Laser Induced Plasma Spectrometry |
| LSE | Liquide Solid Extraktion (lösningsmedelsextraktion av fasta prov) |
| LOD | Limit Of Detection |
| MAE | Microwave assistend extraction |
| MIP | Molecular Imprinted Polymers |
| MS | Mass spectrometry |
| MSD | Mass Selective Detector |
| P/T | Purge & trap koncentrerig av flyktiga ämnen |
| SDVB | Styren DiVinyl Bensem |
| SFE | Superkritisk extraktion |
| SPE | Solid phase extraction |
| SPME | Solid phase micro extraction |

| | |
|-----|--|
| VFA | Volatile fatty acids t ex ättika, propionsyra och smörsyra |
| VOC | Volatile organic compounds |

6. Erkännande

Projektet finansierades av Stockholms stad genom Gatu- och fastighetskontoret. Följande personer ingick i projektgruppen från Stockholm Vatten: Stefan Remberger (projektledare), Bernt Björleinius, Cajsa Wahlberg och Lars Lindbom. Från Va- Ingenjörerna AB ingick Mats Lundqvist (biträdande projektledare).

8. Referenser

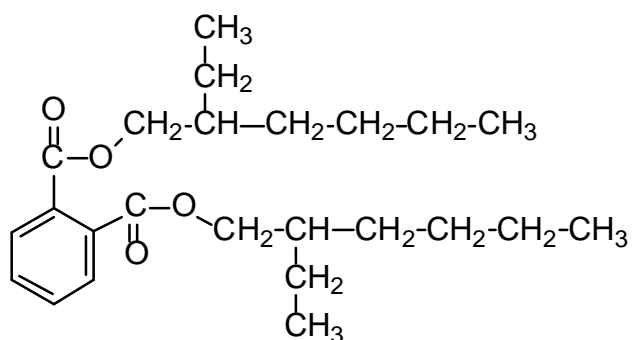
- Àbalos, M., M. J. Bayona, et al. (2000). *J. Chromatog. A*, **873**: 107-115. Àbalos, M., M. J. Bayona, et al. (2000). "Determination od headspace solid-phase microextraction procedure for the determination of free volatile fatty acid in waste water." *J. Chromatog. A*, **873**: 107-115.
- Askari, F. D. M., P. M. Maskarinec, et al. (1996). "Effectiviness of purge-and-trap for measurment of volatile organic compounds in aged soil." *Anal. Chem.* **68**(19): 3431-3433.
- Bartelt, J. R. (1997). "Calibration of a commersial solid-phase microextraction device for measuring headspace concentrations of organic volatiles." *Anal. Chem.* **69**(3): 364-372.
- Bianchi, P. A. (1991). "Analysis of volatile organic compounds in estuarin sediments using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry." *J. Chromatog.* **542**: 413-450.
- Bontidean, I et al. (2000) Bacterial metal-resistance proteins and their use in biosensors for the detection of bioavailable heavy metals. *Journal of inorganic biochemistry* 79 225-229.
- Brouwer, e. a., 1990, (1990). "Use of membrane extraction disks for on-line trace enrichment of organic compounds from aqueous samples." *Chromatographia* **29**(9-10): 415-418.

- Castillo, M., D. Puig, et al. (1997). "Determination of priority phenolic compounds in water and industrial effluents by polymeric liquid-solid extraction cartridges using automated sample preparation with extraction columns and liquid chromatography. Use of liquid-solid extraction cartridge for stabilization of phenols." J. Chromatog. A. **778**: 301-311.
- Current, W. R. and J. A. Borgerding (1999). "Rapid-extraction high-speed GC analysis of volatile organic compounds in aqueous samples." Anal. Chem. **71**(16): 3513-3518.
- Eisert, R. and K. Levsen (1996). "Development of a prototype system for quasi-continuous analysis of organic contaminations in surface or sewage water based on line coupling of solid-phase microextraction to gas chromatography." J. Chromatogr. **737**: 59-65.
- Elmor, S. J., A. M. Erbahadir, et al. (1997). "Comarison of dynamic headspace concentration on Tenax with solid phase microextraction for the analysis of aroma volatiles." J. Agric. Food Chem. **45**(7): 2638-2641.
- Ferrer, I., B. Ballesteros, et al. (1997). "Pilot survey for determination of the antifouling agent Irgarol 1051 in enclosed seawater samples by a direct enzyme-linked immunosorbent assay and solid-phase extraction followed by liquid chromatograpy-diode arry detection." Environ. Sci. Technol. **31**(12): 3530-3535.
- Ferrer, I., D. Barcelo, et al. (1999). "Double disk solid-phase extraction:simultaneous cleanup and trace enrichment of herbicides and metabolites from environmental samples." Anal.Chem. **71**(5): 1009-1015.
- Guenu, S. and M.-C. Hennion (1994). "On-Line Sample Handling og ater-Soluble Organic Pollutants in Aqueus Samples Using Porous Graphitic Carbon." J. Chromatog. **665**: 243-251.
- Guenu, S. and M.-C. Hennion (1996). "Evaluation of new polymeric sorbents with high specific surface areas usig an on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic system for the trace-level determination of polar pesticides." J. Chromatog. A. **737**: 15-24.
- Heikes, L. H., R. S. Jensen, et al. (1995). "Purge and trap extraction with GC-MS determination of volative organic compounds in table-real foods." J. Agric. Chem. **43**(11): 2869-2875.

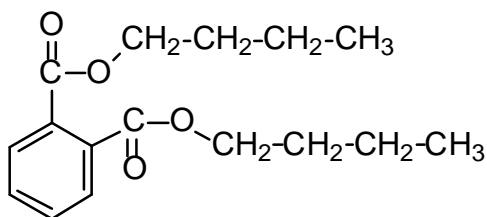
- Ibáñez, M., Y. Picó, et al. (1996). "Influence of organic matter and surfactants on solid-phase extraction of diquat, paraquat and different difenzoquat from watert." J. Chromatog. A. **727**: 245-252.
- Komaba et al. (1998) Biological determination of Ag(1) ion... Sensors and Actuators B 52 S.78-83.
- Lee, M.-R., j.-S. Lee, et al. (1997). "Purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry in the analysis of volatile organochlorine compounds in water." J. Chromatogr. A. **775**: 267-274. Lehmann, M et al. (1998) Fast measurements – use of biosensor technology for measurement of environmental pollution. Chemie-Technik (Heidelberg), vol 27, Issue 6, june, p 104-105.
- Liska, I. (1993). "On-Line versus of-line solid-phase extraction in the determination of organic contaminants in water. Advantages and limitations." J.Chromatog., A. **655**: 163-176.
- Mattiasson., B. (1997) Cell-based biosensors for environmental monitoring with special referense to heavy metal analysis. Lund
- Mills, S. M. and M. E. Thurman (1992). "Mixed-model isolation of trazine metabolites from soli and aquifer sediments using automated solid-phase extraktion." Anal. Chem. **64**(17): 1985-1990.
- Norin, H. (1993). "Organiska tennföreningar i rötslam från några svenska reningsverk". IVL Rapport B 1114, Stockholm.
- Panne, U. (2001). Technische Universität, München. Skriftlig korrespondens.
- Pichon, V., C. C. Dit Coumes, et al. (1996). "Simple removal of humic and fulvic acid interference using polymeric sorbents for the simultanius solid-phase extraction of polar acidic, neutral and basic pesticides." J. Chromatog. A. **737**: 25-33.
- Picó, Y., J. J. Vreuls, et al. (1994). "Drying agents for water-free introduction of desorption solvent into a GC after on-line SPE of aquatic samples." Chromatographia **38**(7-8): 461-469.
- Sjaak de Koning, Mark van Lieshout, Hans-Gerd Janssen, Wil van Egmond. A VISION to On-Line SPE-PTV-GC-MS Determination of Organic Micro Pollutants in Surface Water. (www.atas.nl/pdf/A%20Vision%20to%20On-line%20SPE-PTV-GCMS.pdf)
- Starodub, N.F., et al. (1999) Multi-enzymatic electrochemical sensor. Analytica chimaca acta 385, 461-466.

- Takeuchi, T. T., T. Mukawa, et al. (2001). "Molecularly imprinted polymers with metalloporphyrin-based molecular recognition sites coassembled with methacrylic acid." Anal. Chem. **73**: 3869-3874.
- van der Hoff, R. G., Gort, S. M., Baumann, A. R. van Zoonen, P. and Brinkmann, Th. A. U., (1991) CleanUp of some organochlorins and pyrethroids insecticides by automated solid-phase extraction cartridges coupled to capillary GC-MS. J. High Res. Chromatogr., 14(7), 465-470.
- Woolfender, E. and A. Tipler (1996). The impact of innovative technology on GC cost of ownership. International laboratory: 12A-12H.
- Zugmunt, B. (1991). "Determination of trihalomethanes in aqueous samples by means of purge-and-trap system on-sorbent focusing coupled to a gas chromatography with electron-capture detector." J. Chromatog. A. **725**: 157-163.

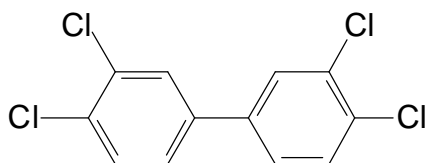
Appendix 1: Kemiska strukturer för några ämnen som förekommer i rapporten



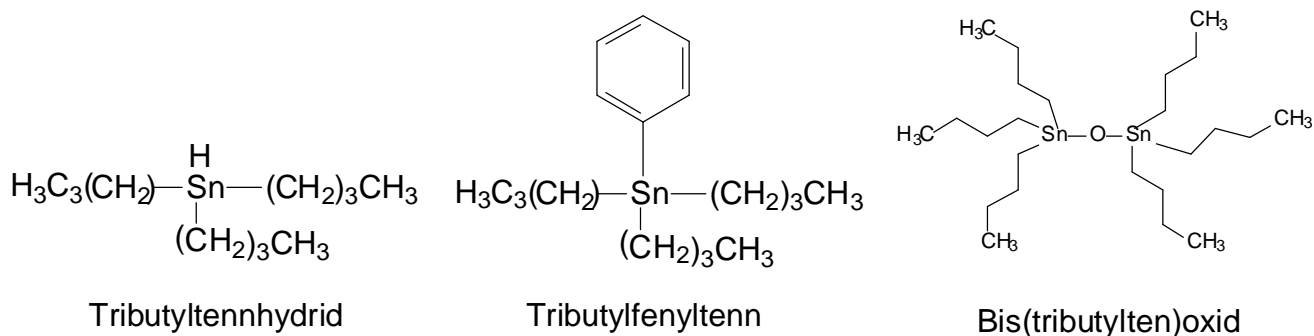
Figur A: Di-(2-etylhexyl)ftalat (DEHP) används som mjukgörare i PVC-plast.



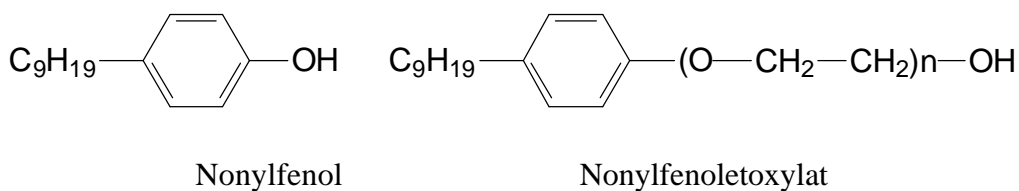
Figur B: Dibutylftalat (DBP), mjukgörare i gummi och plast



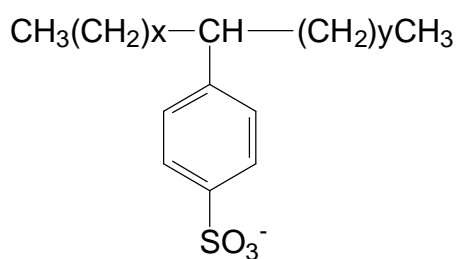
Figur C: Polyklorerade bifenyler (PCB) kan förekomma i 209 kongenerer här visad i form av 3,3',4,4'-tetraklorbifenyl (PCB-77).



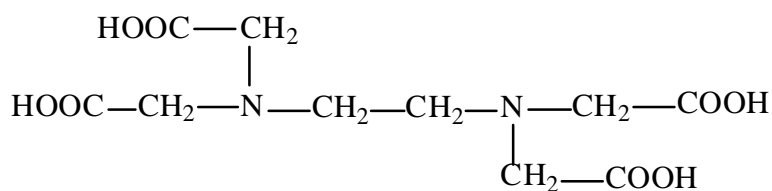
Figur D: n-tributyltennhydrid, n-tributylfenyltenn och bis(tri-n-butyltenn)oxid är ett exempel på en tenorganisk förening som bl a har använts som autofauling i båtbottnfärg.



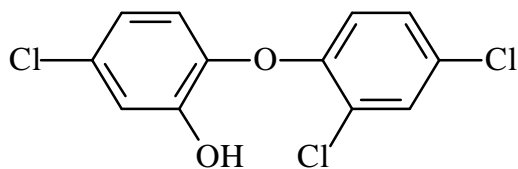
Figur E: Nonylfenol utgör utgångsmaterialet för tillverkning av nonylphenoxyetanol. Används som tensid i rengöringsmedel.



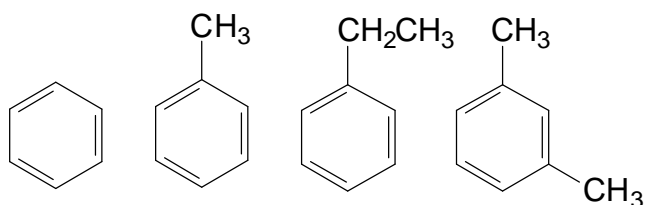
Figur F: Linjär Alkylbensulfonater (LAS), generell struktur. Tensid i tvättmedel.



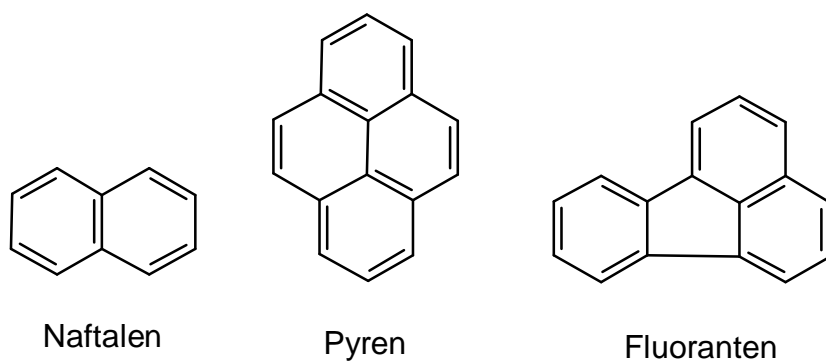
Figur G: EtyleneDiaminTetraAcetic acid (EDTA) används som komplexbildaren i rengöringsmedel och i framkallningsvätskor för fotografisk film.



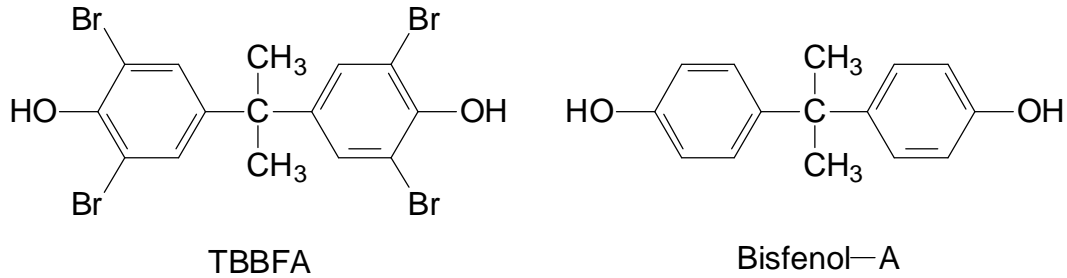
Figur H: Triklosan, bakteriociden i kläder och rengöringsmedel.



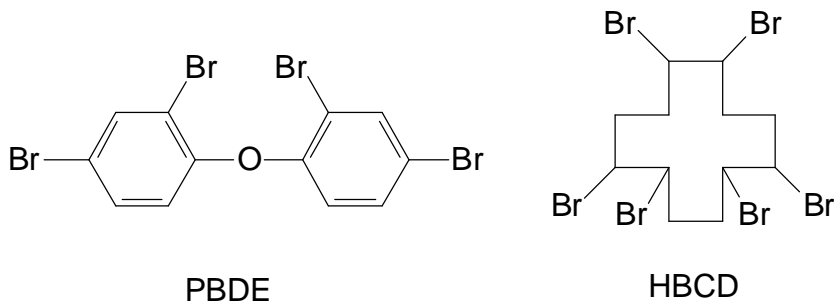
Figur I: BTEX utläses: Bensen, Toluen, Etylbesen och Xylen (tre isomerer). Ingår i bensin och olika lösningsmedel. Kan också bildas vid pyrolyys.



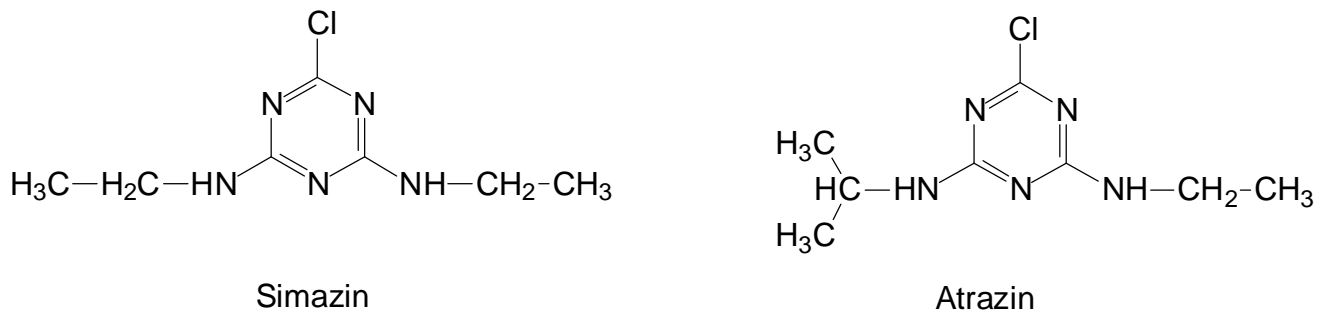
Figur J: Exempel på några vanliga polycykliska aromatiska kolväten (PAH). Huvudkomponent i creosot. PAH bildas vid pyrolyys och förbränning.



Figur K: Flamskyddsmedlet Tetrabrombisfenol-A (TBBA) och hartsplastbasen bisfenol-A.



Figur L: PBDE här representerad av 2,2',4,4'-tetrabrombifenyleter (PBDE-47), totalt finns 209 olika kongenerer. Används som flamskyddsmedlen i PVC-plast
Flamskyddsmedlet 1,2,5,6,9,10-hexabrom-cyklo-dodecan (HBCD) används bl.a. i textilier och vissa polystyrenplaster.



Figur M: Triaziner utgör en grupp av föreningar som används som herbecider. Här visas två exempel på triaziner (Simazin och Atrazin).

- Nr 20** **Utvärdering av anaerob behandling av hushållspillvatten och tekniker för efterbehandling, examensarbete av Catharina Gannholm**
- Nr 21** **Avloppsvattenrening i anaerob membranbioreaktor med VSEP-enhet, examensarbete av Andreas Carlsson**
- Nr 22** **Avloppsvattenbehandling med anaerob membranbioreaktor – En jämförande systemanalys avseende exergi, miljöpåverkan samt återföring av närsalter, examensarbete av Cecilia Hessel**
- Nr 23** **Utvärdering av förfällning vid Sjöstadsverkets anaeroba UASB-linje, examensarbete av Mila Harding**
- Nr 24** **Utvärdering av fluidiserad bädd – kartläggning av orsaker till sandflykt, projektarbete av Jonas Karlsson**

Lokalt reningsverk för Hammarby Sjöstad, etapp 1 – Projektpublikationer

- Nr 1 Förstudie av aerobera processer
- Nr 2 Förstudie av anaeroba processer
- Nr 3 Förstudie av membranteknik
- Nr 4 Informationsteknologi inom VA-sektorn
- Nr 5 Förstudie av mätstation för avloppsvatten
- Nr 6 Förutsättningar för biologisk fosforrening i avloppsvatten från Hammarby Sjöstad - en förstudie, examensarbete av Linus Dagerskog
- Nr 7 Förbehandling av kommunalt avloppsvatten före anaerob behandling, examensarbete av Jessica Bengtsson
- Nr 8 A new wastewater treatment plant for Hammarby Sjöstad
Comparative study between four alternatives, examensarbete av Joost Paques
- Nr 9 Sammansättning på hushållspillvatten från Hammarby Sjöstad, examensarbete av Joel Magnusson
- Nr 10 Mikrosilning som förbehandlingsmetod av hushållsavloppsvatten, examensarbete av Fredrik Petterson
- Nr 11 Anaerob psykföfil behandling av hushållsavloppsvatten i UASB, examensarbete av Frida Hesselgren
- Nr 12 Aeroba processer Delrapport 1 - Linje 1 Period 0 Henriksdalsprocess med Henriksdalsvatten, Berndt Björleinius, Peter Magnusson, Mats Ek
- Nr 13 Aeroba processer Delrapport 2 - Linje 1 Period 1 Henriksdalsprocess med Sjöstadsvatten, Berndt Björleinius, Peter Magnusson, Mats Ek
- Nr 14 Aeroba processer Delrapport 1 - Linje 2 Period 1 Funktionstest av utrustningen, Berndt Björleinius, Peter Magnusson, Mats Ek
- Nr 15 Teknisk broschyr om Hammarby Sjöstads reningsverk, Berndt Björleinius
- Nr 16 Förbättrad avskiljning med trumfilter av suspenderat material, examensarbete av Jonas Karlsson
- Nr 17 Hydrolys av primärslam för förbättrande av biologisk fosforreduktion vid behandling av hushållsavloppsvatten, examensarbete av Erik Elfving
- Nr 18 Återvinning av näringsämnen från hushållspillvatten med omvänd osmos, examensarbete av Kristina Blennow
- Nr 19 En undersökning av efterfällning i ett sandfilter, examensarbete av Anders Wester

Fortsättning innersidan



STOCKHOLM VATTEN AB, 106 36 STOCKHOLM

TELEFON 08-522 120 00 TELEFAX 08-522 120 02

E-POST: stockholm.vatten@stockholmvatten.se

www.stockholmvatten.se

BESÖKSADRESS: Torsgatan 26