



<b>M063</b>	<b>Methan i vand</b>
Anvendelsesområde	Bestemmelse af methan i drikkevand, grundvand og ferskvand.
Prøvetagning	<p>Vandprøver udtages i felten ved at vandet løber roligt ned af prøveglassets inderside, for at undgå omrøring/gennemluftning af prøven. Alternativt kan vandprøven udtages gennem en slange, placeret i bunden af prøveglasset. Glasset fyldes helt op (ingen headspace eller bobler) og lukkes med teflon septum og låg /1,2,3/. Alternativ kan glasset fyldes delvist til et fast volumen, hvorefter glasset straks lukkes med teflon septum og låg. Udtag 2-3 ens prøveglas.</p> <p>Udstødningsgas fra biler indeholder høje niveauer af methan, derfor skal der være opmærksomhed på ikke at kontaminere prøven /2/. Prøverne udtages under behørig hensyntagen til kontaminering fra det anvendte udstyr og transportmidler.</p>
Målemetode(r)	<p><u>Metodeprincip:</u> En inert gas injiceres i et prøveglas indeholdende vandprøven, hvorved der dannes et headspace i prøveglasset /2,3/ (alternativ kan headspace bestå af den omgivende luft /4/, eller headspace med den omgivende luft kan dannes ved prøvetagning). Alternativ procedure kan være at udtage et nøjagtigt prøvevolumen, hvorefter headspaceglasset straks lukkes med teflon septum og låg /4/. Det bør tilstræbes, at vandprøven håndteres mindst mulig, for at minimere tab af methan. Efter ligevægtsindstilling analyseres headspacen for methan gas ved GC-FID analyse. Koncentrationen af methan i vandprøven kan bestemmes vha. Henry's lov. Koncentrationen af methan i væsken er proportional med partialtrykket af methan i headspace over væsken /2,3/.</p> <p><u>Kalibrering:</u> Kalibreringsstamfortyndinger fremstilles ved volumetrisk fortynding af en gas-standard i glasflasker, som er pre-fyldt med en inert gas (helium eller nitrogen) /5/ eller den omgivende luft /4/. Et passende stort volumen (1-10 ml) af gas-standard udtages med en gastæt sprøjte /5/ (eller vha. en masse flow kontroller /2/) og injiceres i glasflasken. Omhyggelig omrøring/omrystning skal sikre, at fortyndingen er homogen, inden der foretages yderligere fortyndinger. De efterfølgende fortyndingstrin foretages alle i glasflasker som enten er pre-fyldt med en inert gas eller den omgivende luft.</p> <p>Kalibreringsstandarder fremstilles ved at spike forskellige mængder af gas fortyndinger til enten et headspaceglas med en inert gas/omgivende luft (gas standard uden headspace ligevægt) eller til et headspaceglas indeholdende samme mængde vand som et prøveglas (gas standard, der bringes i ligevægt med en vandfase (fx 5 ml vand i 10 ml headspaceglas) /5/). For at undgå overtryk i glasset fjernes inden standardtilsætning tilsvarende mængde luft fra glasset, som der skal injiceres.</p> <p>Det anbefales, at fremstille en kalibreringskurve indeholdende 3-4 standarder /2,4/. Den laveste standard bør være på niveau med detektionsgrænsen /2/, og have et signal/støj forhold større end 3. Kalibreringskurve med færre standarder kan evt. anvendes, når kontrolprøver analyseres på flere koncentrationsniveauer fordelt over hele kalibreringsområdet.</p> <p><i>(Standardafvigelsen på fremstilling af kalibreringsstandarder kan verificeres ved fremstilling af 3 eller flere standarder uafhængigt af hinanden. Dorgerloh et al /5/</i></p>

Version / Dato	V01.1 / 27.11.2013
Skal senest tages i brug	30.05.2016
Ansvarlig for udarbejdelsen	Maj-Britt Fruekilde

# REFLAB

	<p>har vist, at den typiske standardafvigelse på et fortyndingstrin er 6%).</p> <p><u>Kvantificering:</u> For at kunne kvantificere mængden af metan i vandprøven, er det væsentlig at kende den præcise mængde af hhv. vand og headspace i prøveglasset (og evt i standarderne). Ligevægtsindstillingen mellem metan indhold i headspace og vand skal foregå ved samme temperatur for standarder (hvis standarder i ligevægt med vand anvendes) som for prøver, og der skal sikres den nødvendige omrystning og tid for at ligevægten er indstillet. Yderligere er det en forudsætning, at der hverken forekommer over- eller undertryk i prøveglasset.</p> <p>Beregning af en vandprøves metan indhold foretages vha. Henrys lov /1,2,3/, når der er anvendt en kalibreringskurve med "rene" gas-standarder (gas standard uden headspace ligevægt). Beregning af en vandprøves metan indhold kan foretages som beskrevet nedenfor:</p> $\text{Massefyldefaktor} = \frac{MW(\text{g/mol}) \cdot 273(^{\circ}\text{K})}{22,4(\text{l/mol}) \cdot \text{Temp}(^{\circ}\text{K})}$ <p>Hvor, MW er molvægten af metan. 22,4 l/mol er MW for metan divideret med massefylden af metan ved 0°C.</p> $\text{Konc. i headspace (mg/l)} = \frac{\text{Konc(ppmv)} \cdot \text{massefylde faktor} \cdot \text{Vol}_h}{\text{Vol}_w \cdot 1000}$ <p>Hvor, Vol<sub>h</sub> og Vol<sub>w</sub> er volumen af hhv. headspace og vandfasen.</p> $\text{Konc. i vandfase (mg/l)} = \frac{\text{Konc(ppmv)} \cdot 55,5(\text{mol/l}) \cdot MW(\text{g/mol})}{\text{Henry's konstant} \cdot 1000}$ <p>Hvor, 55,5 mol/l er den molær koncentrationen af vand, MW er molvægten af metan. Tabel med Henry's konstant kan blandt andet findes i reference /2/ eller beregnes ud fra formel i reference /1/.</p> <p>Konc. i vandprøven (mg/l) = Konc. i headspace (mg/l) + Konc. i vandfase (mg/l)</p> <p>I bilag 1 er indsat et beregningseksempel.</p> <p>Beregning af en vandprøves metan indhold kan foretages simpelt, når der anvendes gas-standarder som er bragt i ligevægt med headspace under fuldstændig samme betingelser som for vandprøven (forudsætning præcis samme mængde vand og headspace i prøveglas med hhv. standard som prøve, samme temperatur ved ligevægtsindstilling, mm).</p> $\text{Konc. i vandprøve (mg/l)} = \frac{\text{Konc(ppmv)} \cdot MW(\text{g/mol})}{22,4(\text{l/mol}) \cdot 1000}$ <p><u>Blindprøver</u>, som har fulgt prøveserien gennem hele proceduren, herunder været opbevaret i samme tidsrum som prøveserien, skal analyseres før og efter alle prøveserier. Blindprøver håndteres og analyseres fuldstændigt som almindelige prøver. Blindprøven benyttes til at bestemme baggrundskoncentrationen af metan eller evt. interferenser, som er til stede i det analytiske system. Koncentrationen i blindprøver skal være mindre end metodens detektionsgrænse /1,6/.</p>
--	--

<b>M063</b>	<b>Methan i vand</b>
Version / Dato	V01.1 / 27.11.2013
Skal senest tages i brug	30.05.2016
Ansvarlig for udarbejdelsen	Maj-Britt Fruekilde

# REFLAB

	<p><b>Kvalitetskontrol:</b> En gas-standard fra en anden leverandør end gas-standard anvendt til kalibreringen anvendes til fremstilling af kontrolprøver /1,2,4/. Kontrolprøver håndteres og analyseres fuldstændigt som almindelige prøver (det vil sige, at analysen udføres på kontrol-vandprøver som er bragt i ligevægt med headspace), og der medtages kontrolprøver i alle analyseserier (kontrolprøver bør analyseres løbende gennem en analyseserie). Kalibreringskurvens rigtighed og metodens præcision vurderes ud fra analyse af kontrolprøverne. Acceptkriterier for kontrolprøverne fremgår af Bekendtgørelse om kvalitetskrav for miljømålinger.</p> <p><b>Interferenser:</b> Anvendelse af den omgivende luft ved standard fortynding og prøveforberedelse, resulterer i en baggrundskoncentration af methan. Denne kan elimineres ved i stedet at anvende en inert gas ved fortynding og prøveforberedelse, dette vil dog gøre metodens setup mere komplekst /4/. Det bør tilstræbes at anvende en GC-kolonne, der giver den fornødne separation af methan fra andre komponenter, der kan forekomme i omgivelserne. Udstødningsgas fra biler indeholder høje niveauer af methan, derfor skal der være opmærksomhed på ikke at kontaminere prøven /2/. Laboratoriet skal sikre, at det kan anvende den valgte metode med mindst den analysekvalitet (måleområde og øvrige kvalitetsparametre), der er nødvendig til det ønskede formål.</p>
Prøvebeholder	<p>Vandprøver udtages i headspaceglas eller lignede med tætsluttende membran/låg, som ikke er permeabel for methan.</p> <p>Beholdertype skal være valideret til det måleområde, der er nødvendigt til det ønskede formål</p> <p>Perforeres teflon septum i prøveglasset i forbindelse med prøveforberedelsen, er det hensigtsmæssigt at opbevare prøveglas med bunden i vejret indtil analyse, således at headspace i prøveglas ikke har direkte kontakt med septum.</p>
Prøvehåndtering inden analyse	Se under filtrering og konservering.
Filtrering	Prøven filtreres ikke.
Konservering	<p>Litteraturen angiver ikke entydigt, om der er behov for at konservere vandprøver til bestemmelse af methan /1,2,3,4/. ISO standard vedrørende konservering og håndtering af vandprøver (DS EN ISO 5667-3 /7), har ingen anbefalinger vedrørende evt. konservering af vandprøver til bestemmelse af methan. Derfor medtages både mulighed for anvendelse af konserverede såvel som ikke-konserverede prøver til methanbestemmelse.</p> <p>Prøven konserveres ved prøvetagning med syre til pH &lt;2 (ved tilsætning af 1:1 HCl /1,2/ eller 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /2,3/) eller ved tilsætning af 1% trinatriumphosphat /1/.</p> <p>Kontaminering fra konservering skal kontrolleres ved konservering af blindprøve, der opbevares i prøvebeholderen i samme tidsrum som almindelige prøver.</p> <p>Andre konserveringsmetoder end de nævnte kan anvendes, såfremt de er valideret i forhold til stabilisering af indhold af methan og i forhold til den anvendte</p>

<b>M063</b>	<b>Methan i vand</b>
Version / Dato	V01.1 / 27.11.2013
Skal senest tages i brug	30.05.2016
Ansvarlig for udarbejdelsen	Maj-Britt Fruekilde

# REFLAB

	analysemetode.
<b>Opbevaring</b> Analysen skal være afsluttet inden for de nævnte tidsfrister	Konserveret prøve opbevares på køl (1 til 5°C) indtil analyse, holdbar op til 14 dage /1,2,3/. Ikke konserveret prøve opbevares på køl (1 til 5°C) og analyseres hurtigst muligt.
<b>Særlige forhold</b>	De principper, som er nævnt under målemetode, skal forstås som anbefalinger. Andre metoder, som giver sammenlignelige resultater med de nævnte principper, kan ligeledes anvendes.

## Referencer:

1. Standard Operation Procedure, Sample Preparation and calculation for dissolved Gas Analysis in water samples using GC headspace equilibration technique, RSKSOP-175, rev. 2, 2004.
2. US EPA, Region 1 – New England, Technical Guidance for Natural Attenuation Indicators: Methane, Ethane, and Ethene. Revision 1, 2002.
3. Kampbell and Vandegrift, Analysis of dissolved methan, ethan and ethylen in ground water by standard gas chromatographic technique. J. Chromatogr. Sci, 36, 253-256, 1998.
4. Lomond and Tong, Rapid analysis of dissolved methan, ethylene, acetylene and ethane using partition coefficients and headspace-gc chromatography, J. Chromatogr. Sci., 49, 469-475, 2011.
5. Dorgerloh, Becker, Theissen, Nehls. The quantification of hydrogen and methane in contaminated groundwater: validation of robust procedures for sampling and quantification. J. Environ Monit. 12, 1876-84, 2010.
6. Standard Operation Procedure for gas analysis by micro gas chromatography, RSK-SOP-194 rev. 3, 2005.
7. DS/EN ISO 5667-3: Vandundersøgelse – Prøvetagning – Del 3: Konservering og håndtering af vandprøver, 2012.

## Bilag:

Bilag 1: Beregningseksempel for bestemmelse af methanindhold i en vandprøve.

<b>M063</b>	<b>Methan i vand</b>
Version / Dato	V01.1 / 27.11.2013
Skal senest tages i brug	30.05.2016
Ansvarlig for udarbejdelsen	Maj-Britt Fruekilde

Bilag 1 til M063	Methan i vand
<p>Beregning af en vandprøves methan indhold</p>	<p>Beregning af en vandprøves methan indhold foretages vha. Henrys lov, når der er anvendt en kalibreringskurve med "rene" gas-standarder (gas standard uden headspace ligevægt). Beregning af en vandprøves methan indhold kan foretages som beskrevet nedenfor /1/ :</p> $\text{Massefyldefaktor} = \frac{\text{MW}(\text{g/mol}) \cdot 273(^{\circ}\text{K})}{22,4(\text{l/mol}) \cdot \text{Temp}(^{\circ}\text{K})}$ <p>Hvor, MW er molvægten af methan. 22,4 l/mol er MW for methan divideret med massefylden af methan ved 0°C.</p> $\text{Konc. i headspace (mg/l)} = \frac{\text{Konc}(\text{ppmv}) \cdot \text{massefylde faktor} \cdot \text{Vol}_h}{\text{Vol}_w \cdot 1000}$ <p>Hvor, Vol<sub>h</sub> og Vol<sub>w</sub> er volumen af hhv. headspace og vandfasen.</p> $\text{Konc. i headspace (mg/l)} = \frac{\text{Konc}(\text{ppmv}) \cdot \text{Vol}_h}{\text{Vol}_w \cdot 1000} \cdot \frac{\text{MW}(\text{g/mol}) \cdot 273(^{\circ}\text{K})}{22,4(\text{l/mol}) \cdot \text{Temp}(^{\circ}\text{K})}$ $\text{Konc. i vandfase (mg/l)} = \frac{\text{Konc}(\text{ppmv}) \cdot 55,5(\text{mol/l}) \cdot \text{MW}(\text{g/mol})}{\text{Henry's konstant} \cdot 1000}$ <p>Hvor, 55,5 mol/l er den molære koncentrationen af vand, MW er molvægten af methan. Tabel med Henry's konstant kan blandt andet findes i reference /1/.</p> <p><b>Konc. i vandprøven (mg/l) = Konc. i headspace (mg/l) + Konc. i vandfase (mg/l)</b></p> <p><b>Beregningseksempel:</b></p> <p>I dette eksempel foretages beregning af en vandprøves methan indhold ud fra ovenstående formler. I eksemplet er beregningerne foretaget med følgende værdier:</p> <p>Prøveglasset volumen 60 ml (med 6 ml headspace og 54 ml vandprøve), målt koncentration af methan i gasfasen til 200 ppmv (200 µl/l) (på baggrund af en kalibreringskurve med "rene" gas-standarder (ingen ligevægt med en vandfase) ved 25 °C.</p> $\text{Konc. i headspace (mg/l)} = \frac{\text{Konc}(\text{ppmv}) \cdot \text{Vol}_h}{\text{Vol}_w \cdot 1000} \cdot \frac{\text{MW}(\text{g/mol}) \cdot 273(^{\circ}\text{K})}{22,4(\text{l/mol}) \cdot \text{Temp}(^{\circ}\text{K})}$ $\text{Konc. i headspace (mg/l)} = \frac{200(\mu\text{l/l}) \cdot 6\text{ml}}{54\text{ml} \cdot 1000} \cdot \frac{16(\text{g/mol}) \cdot 273(^{\circ}\text{K})}{22,4(\text{l/mol}) \cdot (273+25)^{\circ}\text{K}}$ <p><b>Konc. i headspace (mg/l) = 0,015 mg/l</b></p>

Bilag 1 til M063	Methan i vand
Version / Dato	V01 / 24.10.2013
Skal senest tages i brug	30.05.2016
Ansvarlig for udarbejdelsen	Maj-Britt Fruekilde

# REFLAB

	$\text{Konc. i vandfase (mg/l)} = \frac{\text{Konc(ppmv)} \cdot 55,5(\text{mol/l}) \cdot \text{MW}(\text{g/mol})}{\text{Henry's konstant} \cdot 1000}$ $\text{Konc. i vandfase (mg/l)} = \frac{200(\mu\text{l/l}) \cdot 55,5(\text{mol/l}) \cdot 16(\text{g/mol})}{41300 \cdot 1000}$ <p><b>Konc. i vandfase (mg/l) = 0,0043 mg/l</b></p> $\text{Konc. i vandprøven (mg/l)} = \text{Konc. i headspace (mg/l)} + \text{Konc. i vandfase (mg/l)}$ <p><b>Konc. i vandprøven (mg/l) = 0,015 mg/l + 0,0043 mg/l = 0,019 mg/l</b></p> <p>Havde man ved beregning af methanindholdet i vandprøven gået ud fra, at al methan kunne måles i gasfasen og undladt at tage højde for, at noget methan forekommer i vandfasen, havde man fejlagtigt bestemt methan indholdet til 0,015 mg/l i stedet for 0,019 mg/l, svarede til 21 % for lavt resultat.</p>
--	---

## Referencer:

1. US EPA, Region 1 – New England, Technical Guidance for Natural Attenuation Indicators: Methane, Ethane, and Ethene. Revision 1, 2002

<b>Bilag 1 til M063</b>	<b>Methan i vand</b>
Version / Dato	V01 / 24.10.2013
Skal senest tages i brug	30.05.2016
Ansvarlig for udarbejdelsen	Maj-Britt Fruekilde