

Bestemmelse af kulbrinter, BTEX og PAH i jord ved gaskromatografi

1 Orientering og anvendelsesområde

Denne metode benyttes til at bestemme indholdet af sum og fraktioner af kulbrinter, BTEX og PAH-forbindelser i jord samt n-C₁₇/pristan som indikatorparameter for petrogene kulbrinters forvittringsgrad.

1.1 BTEX

Enkeltkomponenterne benzen, toluen, ethylbenzen, meta+para-xylene og ortho-xylene omtales samlet som BTEX.

Denne metode omfatter bestemmelse af BTEX ved GC-MS-SIM mellem 0,02 og 3 mg/kg TS.

1.2 Sum af kulbrinter

Metoden bestemmer indholdet af kulbrinter fra produkter som benzin, diesel, fyringsolie og nogle smøreolier. Det svarer til et kogepunktsinterval fra 80°C til 525°C og begrænses af benzen og n-C₄₀-alkan, tetracontan.

Sum af kulbrinter defineres i denne metode som summen af organiske stoffer, der ekstraheres fra en given jordprøve med acetone/pentan (1:1), samt detekteres med GC-FID i intervallet fra benzen til n-C₄₀-alkan.

Meget flygtige forbindelser med kogepunkt under 80 °C medregnes således ikke, da de vil skjules under solventtoppen.

Kulbrinterne beregnes i fem fraktioner som dog rapporteres i fire fraktioner samt som sum af kulbrinter, som er en sum af alle fraktioner. Fraktionerne opdeles ud fra visse n-alkaners kogepunkt, som beskrevet i Tabel 1-1. Resultaterne angives i analyserapporten som de anførte fraktioner.

Tabel 1-1. Kulbrinte fraktioner.

Fraktion	Indhold	Måleområde [mg/kg TS]
Benzen – C ₁₀	Benzen – C ₁₀	2,5 -
> C ₁₀ – C ₁₅	> C ₁₀ – C ₁₅	5 -
> C ₁₅ – C ₂₀	> C ₁₅ – C ₂₀	5 -
> C ₂₀ – C ₄₀	>C ₂₀ – C ₃₅ + >C ₃₅ – C ₄₀ → C ₂₀ – C ₄₀	15 -
Sum af kulbrinter	Benzen – C ₁₀ + >C ₁₀ – C ₁₅ + >C ₁₅ – C ₂₀ + >C ₂₀ – C ₃₅ + >C ₃₅ – C ₄₀ = Benzen – C ₄₀	30 - 5000

På basis af mønsteret i gaskromatogrammet og kogepunktet for individuelle n-alkaner kan udledes det omtrentlige kogepunktsområde for kulbrinterne i en given prøve, og der kan udledes kvalitativ information om forureningens sammensætning, se nærmere i afsnit 12.

1.3 PAH

Metoden kan benyttes til bestemmelse af Poly Aromatiske Hydrocarboner (PAH).

Metoden kan benyttes til bestemmelse af alle PAH'er i Tabel 1-2. Bestemmelsen udføres ved GC-MS-SIM.

Metoden er afprøvet på ét laboratorium til alle 16 PAH, men er kun valideret ved interlaboratoriundersøgelse til de 7 forbindelser som kontrolleres i forbindelse med de danske jordkvalitetskrav, der er fastlagt i Vejledning fra Miljøstyrelsen /1/.

Tabel 1-2. PAH-forbindelser.

Afprøvet	Valideret ved interlaboratorundersøgelse
Naphthalen	
Acenaphthylen	
Acenaphthen	
Fluoren	
Phenanthren	
Anthracen	
Fluoranthen	Fluoranthen
Pyren	
Benz(a)anthracen	
Chrysen/triphenylen	
Benzo(b+j+k)fluoranthener	Benzo(b+j+k)fluoranthener
Benz(a)pyren	Benz(a)pyren
Indeno(1,2,3-cd)pyren	Indeno(1,2,3-cd)pyren
Dibenz(a,h)anthracen	Dibenz(a,h)anthracen
Benzo(ghi)perylen	

Måleområdet er fra 0,005 mg/kg TS til 3 mg/kg TS for de enkelte PAH.

1.4 Indikatorer for petroge kulbrinter

Petrogene kulbrinter er komponenter, der indgår i olieprodukter, og som er karakteristiske for disse. Denne metode beskriver vurdering af forvitring af et olieprodukt ved hjælp af forholdet mellem n-C₁₇ og pristan. Pristan og n-C₁₇ bestemmes ved GC-MS-Scan eller GC-MS-SIM.

1.5 Naturlige kulbrinter

Ekstraktionsmetoden og de gaskromatografiske betingelser kan benyttes til bestemmelse af bidrag af naturlige kulbrinter til total kulbrinteindholdet jf. /3/.

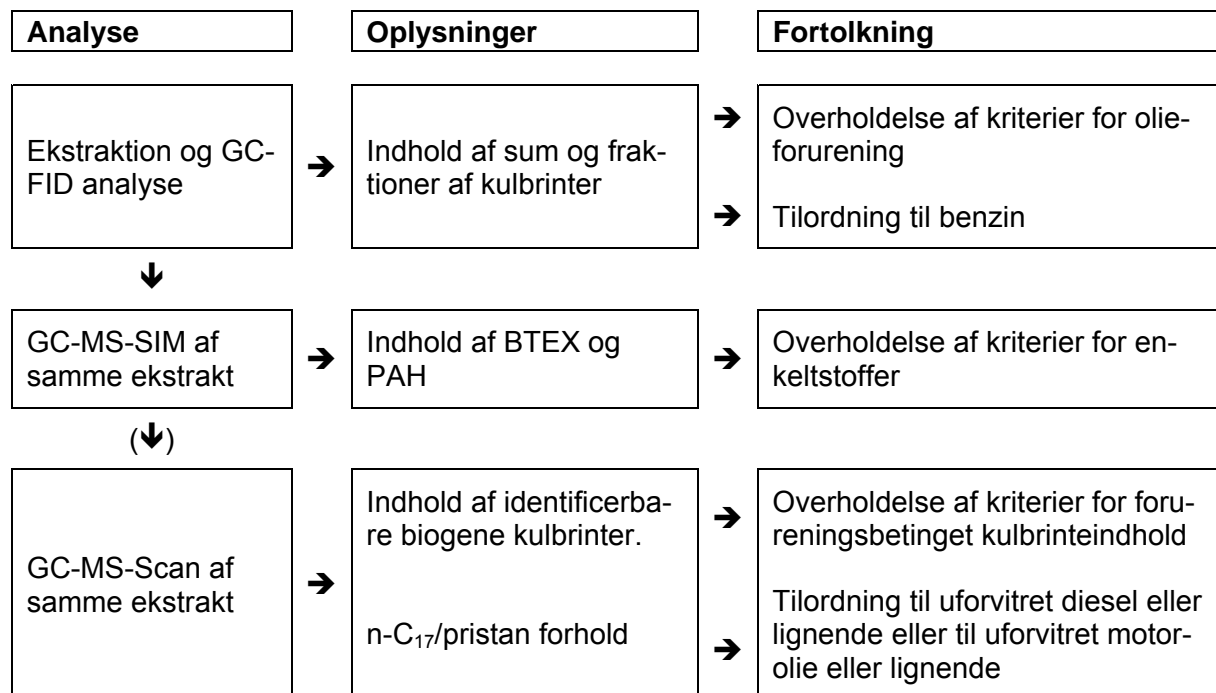
Disse omfatter phytosteroler og ulige n-alkaner, der skønnes at være naturligt forekommende kulbrinter, og som interfererer med det samlede kulbrinteindhold. Phytosteroler identificeres ved GC-MS-Scan, mens den kvantitative bestemmelse for både phytosteroler og ulige n-alkaner foretages ved GC-FID.

Metoder hertil er ikke afprøvet ved interlaboratorieundersøgelse.

Bestemmelsen udføres kun, såfremt der er mistanke om organiske jorder, og såfremt en reduktion af fraktionen C₂₀ – C₄₀ på 10 – 40% vil have betydning for fortolkning om overholdelse af jordkvalitetskriterier.

1.6 Oversigt

En oversigt over forløbet i bestemmelsen og anvendelsen af oplysning i fortolkningen er vist nedenfor.



2 Reference

ISO 16703 "Soil Quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography", 2004.

3 Interferenser

3.1 BTEX

Der er ikke konstateret problemer med interferens på BTEX ved GC-MS.

3.2 Sum af kulbrinter

Apolære og svagt polære forbindelser f.eks. stammende fra plantemateriale, mosejord eller gammel havbund vil give bidrag til indholdet af kulbrinter, og vil interferere på identifikationen af olieproduktet.

Polære fedtstoffer, vegetabiliske- og animalske olier, der medekstraheres fra en given jordprøve, kan give interferens ved kromatografering

Chlorerede opløsningsmidler samt andre forbindelser, der ikke er rene kulbrinter, vil blive medbestemt i kulbrinteindholdet, men detekteres med lavere respons ved FID pga. stoffernes lavere indhold af kulstof.

NOTE: Kolonneoprensning kan medføre tab af kulbrinter hidrørende fra olieprodukter og er derfor ikke en del af denne metode.

3.3 PAH

Mange PAH-forbindelser har identisk molekylvægt samt en struktur og fysisk-kemiske egenskaber, der ligner hinanden meget. Derfor er det vanskeligt fuldstændigt at undgå interferens i bestemmelsen af PAH. Det er derfor af stor vigtighed, at laboratoriet ved GC-MS-bestemmelsen benytter optimale kromatografiske betingelser for at opnå størst mulig separation mellem muligt interfererende forbindelser.

Da forskellige kromatografiske kolonner har forskellig separation af individuelle PAH-forbindelser, og da separationen desuden er stærkt afhængig af det brugte ovntemperaturprogram, er det op til det enkelte laboratorium at sikre mindst mulig interferens i bestemmelserne. I de tilfælde, hvor interferens ikke kan undgås, bør der angives en sum af de individuelle forbindelser samt klart angives, hvilke forbindelser det drejer sig om. De bedst kendte interferenser på normale GC-kolonner er chrysen og triphenylen samt benzo(b)fluoranthren, benzo(j)fluoranthren og benzo(k)fluoranthren. Disse forbindelser angives normalt som en sum af chrysen/triphenylen og benzo(b+j+k)fluoranthren .

4 Princip

En prøve af ca. 60 gram jord ekstraheres ved mekanisk rystning med acetone og pentan i 12 – 16 timer. Herefter tilsættes vand og det organiske lag separeres. En passende mængde af dette ekstrakt analyseres til bestemmelse af kulbrinter ved anvendelse af kapillar gaskromatografi med flammeionisationsdetektion. Kvantificeringen udføres ved at sammenligne det kromatografiske areal fra benzen til n-C₄₀-alkan med nogle specifikke forbindelser. Indholdet af olie opdeles i fire fraktioner efter komponenternes flygtighed. En anden del af ekstraktet kan analyseres for BTEX eller PAH ved kapillar gaskromatografi med massespektrometrisk detektion i SIM-mode. Ekstraktet kan yderligere analyseres for petrogene forvittringsindikatorer og naturlige kulbrinter ved kapillar gaskromatografi med massespektrometrisk detektion i Scan-mode.

5 Reagenser og standarder

De anvendte kemikalier skal være af analytisk renhedsgrad.

5.1 Acetone

5.2 Pentan

5.3 Vand, ledningsvand eller tilsvarende uden målelige indhold af de forbindelser eller produkter, som skal bestemmes.

5.4 Afprøvning af opløsningsmidler

Der anvendes pentan og acetone af analysekvalitet. Når pentan og acetone modtages på laboratoriet afprøves deres renhed med hensyn til BTEX og PAH. Vandet, der anvendes, afprøves sammen med acetone.

5.4.1 Pentan

Der fyldes en vial med pentan, som analyseres på GC-FID og GC-MS efter metoderne beskrevet i afsnit 9 og 10. Pentan kan godkendes til analyse, når den ikke indeholder benzen-C₁₀ (GC-FID), BTEX eller PAH (GC-MS) i koncentrationer over detektionsgrænsen for hver enkelt komponent.

5.4.2 Acetone og vand

20 mL acetone håndrystes med 20 mL afprøvet pentan (5.4.1) i ca. 1 min. Der tilsættes 30 mL vand, og der rystes 1 min. Der tappes en vial fra pentanfasen, som analyseres på GC-FID og GC-MS efter metoderne beskrevet i afsnit 9 og 10. Acetone og vand kan godkendes til analyse, når den pentan, det er rystet med, ikke indeholder benzen-C₁₀ (GC-FID), BTEX eller PAH (GC-MS) i koncentrationer over detektionsgrænsen for hver enkelt komponent. Hvis der opstår problemer i forhold til dette, afprøves acetone og vand hver for sig.

5.5 Interne standarder:

Monobrombenzen

o-Terphenyl

Squalan

Såfremt der foretages bestemmelse ved GC-MS anvendes yderligere:

Phenanthren-d10

Fluoranthren-d10
Benz(a)pyren-d12

- 5.6 Standarder til kalibrering:
Der anbefales brug af færdigkøbte ampuller¹ som kalibreringsstandarder og kontrolopløsninger. Følgende stoffer anvendes:
- 5.6.1 BTEX: benzen, toluen, ethylbenzen, xylener (3 isomere).
- 5.6.2 n-Alkaner: C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₄, C₃₆, C₃₈ og C₄₀.
- 5.6.3 PAH: Fluoranthren, benzo(b)fluoranthren, benz(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren, dibenz(a,h)anthracen og eventuelle andre som laboratoriet ønsker at bestemme kvantitativt.
- 5.6.4 Pristan.
- 5.7 Standarder til kontrol:
Der anbefales brug af færdigkøbte ampuller som kalibreringsstandarder og kontrolopløsninger. Følgende stoffer anvendes:
- 5.7.1 BTEX: benzen, toluen, ethylbenzen, xylener (3 isomere). Hvis færdigkøbt ampul anvendes skal den være af andet fabrikat end anvendt til kalibrering.
- 5.7.2 Gasolie standard.
Standard af dieselolie, let fyringsolie eller olieprodukt med tilsvarende kogepunktsinterval.
- 5.7.3 PAH: Fluoranthren, benzo(b)fluoranthren, benz(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren, dibenz(a,h)anthracen og eventuelle andre som laboratoriet ønsker at bestemme kvantitativt. Hvis færdigkøbt ampul anvendes skal den være af andet fabrikat end anvendt til kalibrering.
- 5.7.4 Fuelolie standard.
- 5.8 Stamopløsninger af interne standarder:
- 5.8.1 IS Stamopløsninger GC-FID (IS Stam 1, 2 og 3)
Der afvejes 1 g ± 0,001 g af henholdsvis monobrombenzen, o-terphenyl og squalan til hver sin 100 mL målekolbe. De nøjagtige afvejede mængder noteres. Målekolberne fyldes til mærket med afprøvet pentan (5.4.1). De tre stamopløsninger kaldes henholdsvis *IS Stam 1, 2 og 3*.
Koncentrationen i hver opløsning er 10000 mg/L.
- 5.8.2 IS Stamopløsning GC-MS (IS-MS)
Der afvejes 0,1 g ± 0,001 g af henholdsvis phenanthren-d10, fluoranthren-d10 og benz(a)pyren-d12 i samme 100 mL målekolbe. Den nøjagtige afvejede mængde noteres. Målekolben fyldes til mærket med afprøvet pentan (5.4.1).
Koncentrationen i opløsningen *IS-MS* er 1000 mg/L.
- 5.8.3 Intern standard opløsning (IS-opl.)
En 100 mL målekolbe fyldes halvt med afprøvet pentan (5.4.1). Der udtages med fuld pipette 1 mL ± 0,01 mL af hver af *IS Stam 1, 2 og 3* (5.8.1) samt 1 mL ± 0,01 mL af *IS-MS* (5.8.2) som tilsættes ned i pentanen i målekolben. Målekolben fyldes op til mærket med afprøvet pentan og mærkes *IS-opl.*
Koncentrationen i opløsningen er 100 mg/L for interne standarder til FID og 10 mg/L for interne standarder til MS.

¹ Med certifikater.

- 5.9 Pentan med intern standard (Pentan IS)
En 2000 mL målekolbe fyldes halvt op med afprøvet pentan (5.4.1). Der tilsættes 1 mL af hver af *IS Stam 1, 2 og 3* (5.8.1) samt 1 mL af *IS-MS* (5.8.2) ned i pentanen i målekolben. Målekolben fyldes op til mærket med afprøvet pentan. Koncentration i opløsningen er 5 mg/L for de interne standarder til FID og 0,5 mg/L for de interne standarder til MS².
Det er vigtigt at Pentan IS (5.9) og IS opl. (5.8.3) er fremstillet ud fra samme IS-Stam (5.8.1) og IS-MS (5.8.2).
- 5.10 Sekvensblind
Der fyldes en række vials af den til prøverne anvendte pentan IS (5.9). Disse opbevares på køl indtil analysetidspunktet.
- 5.11 Standard til kalibrering: kulbrinter og BTEX (STD-opl.)
En 100 mL målekolbe fyldes halvt med afprøvet pentan (5.4.1). Der afpipetteres koncentrerede BTEX- og alkan-standarder (5.6.1 og 5.6.2) til kalibrering til en færdig koncentration på 5 mg/L. Der afpipetteres desuden 5 mL af IS-opl. (5.8.3) over i målekolben. Der fyldes op med afprøvet pentan (5.4.1) til mærket. Den færdige opløsning fordeles på vials uden headspace over væsken. Opbevares på køl indtil analyse.
- 5.12 Standard til kalibrering: PAH-forbindelser (PAH-STD)
En 200 mL målekolbe fyldes halvt med afprøvet pentan (5.4.1). Der afpipetteres koncentrerede standarder (5.6.3) til kalibrering til en færdig koncentration på 5 mg/L. Der tilsættes desuden 1 mL af IS-MS (5.8.2) over i målekolben. Der fyldes op med afprøvet pentan (5.4.1) til mærket. Den færdige opløsning fordeles på vials uden headspace over væsken. Opbevares på køl indtil analyse.
- 5.13 Standard til kalibrering: Pristan
En 50 mL målekolbe fyldes halvt op med pentan IS (5.9). Der afpipetteres pristan stamopløsning (5.6.4) i målekolben sådan at koncentrationen bliver 10 mg/L. Der fyldes op med pentan IS (5.9) til mærket.
- 5.14 Kontrolopløsninger
- 5.14.1 Kontrol sum af kulbrinter (KNT-opl.)
Stamopløsning knt.:
En ampul af gasolie (5.7.2) tempereres til stuetemperatur. Der afvejes ca. 0,8 g med 0,001 g nøjagtighed gasolie i en 100 mL målekolbe. Den nøjagtige vægt noteres. Målekolben fyldes til mærket med afprøvet pentan (5.4.1). Kolben rystes omhyggeligt. Koncentrationen i *Stamopløsning knt.* er ca. 8000 mg/L.

KNT-opl.:
En 100 mL målekolbe fyldes halvt med afprøvet pentan (5.4.1). Der udtages 10 mL ± 0,1 mL af tempereret *stamopløsning knt.* til 100 mL målekolben. Der afpipetteres desuden 5 mL ± 0,05 mL af *IS-opl.* (5.8.3) i målekolben. Der fyldes op med afprøvet pentan til mærket. Koncentrationen af *KNT-opl.* er ca. 800 mg/L, koncentrationen skal beregnes nøjagtigt, før indsættelse i kontrolkort. *KNT-opl.* hældes på vials uden headspace over væsken. Opbevares på køl indtil analyse.
- 5.14.2 Kontrol BTEX (BTEX-knt.)
En 100 mL målekolbe fyldes halvt op med afprøvet pentan (5.4.1). Der afpipetteres et volumen af BTEX ampul til kontrol (5.7.1) til målekolben, således at koncentrationen bliver 1,0 mg/L pr. enkeltkomponent. Der afpipetteres desuden 5 mL ± 0,05 mL af *IS-opl.* (5.8.3) over i målekolben. Der fyldes op med afprøvet pentan til mærket. *BTEX-knt.* hældes på vials uden headspace over væsken. Opbevares på køl indtil analyse.

² Dette gør sig også gældende for alle standarder og kontroller.

5.14.3 Kontrol PAH (PAH-knt.)

En 100 mL målekolbe fyldes halvt op med afprøvet pentan (5.4.1). Der afpipetteres et volumen af PAH ampul til kontrol (5.7.3) til målekolben, således at koncentrationen bliver 1,0 mg/L pr. enkeltkomponent. Der tilsættes desuden 500 $\mu\text{L} \pm 5 \mu\text{L}$ af *IS-MS* (5.8.2) over i 100 mL målekolben. Der fyldes op med afprøvet pentan til mærket. *PAH-knt.* hældes på vials uden headspace over væsken. Opbevares på køl indtil analyse.

5.14.4 Kontrol fuelolieopløsning

Afvej 100 mg fuelolie (5.7.4) i en 100 mL målekolbe. Fyld op til mærket med pentan IS (5.9). Koncentrationen er 1000 mg/L.

6 Apparatur

6.1 Prøveglas

Der skal anvendes membranglas³. Et glas volumen på 100 mL er passende til både jord, opløsningsmidler samt plads til omrystning. Det anbefales at anvende 100 mL Duranglas eller tilsvarende.

Glasudstyr rengøres⁴ ved normal opvask efterfulgt af varmebehandling ved 400-500 °C i min. 2 timer. Renheden af glasvarerne skal være dokumenteret.

Der skal en ny membran i glassene imellem hver anvendelse. Membranen skal være teflonbelagt på indersiden.

Det er en fordel at kende glassets vægt, før disse sendes ud til kunden. Derved kan denne glasvægt subtraheres fra vægten af det fyldte glas.

6.2 Rysteapparat

Et apparat der anvendes til at ryste prøverne i membranglassene. Glassene skal placeres i vandret liggende position, mens de rystes, således at de rystes i samme retning som centeraksen af glassene, altså på langs. Det er vigtigt, at anvende kraftig rystning for at opnå ligevægt inden for den angivne ekstraktionstid. Der anbefales en amplitude på 7 cm og en rystefrekvens på 200 slag pr. minut. Andre specifikationer kan være tilfredsstillende, men dette skal valideres af det enkelte laboratorium inden brug.

6.3 Centrifuge

En centrifuge til separation af faserne efter ekstraktion. Det er hensigtsmæssigt, hvis centrifugen har mulighed for at centrifugere membranglassene for at undgå overførsel af prøverne til nyt glasudstyr.

6.4 Gaskromatografer

6.4.1 GC-FID

Gaskromatografisk system med kapillarkolonne og flammeionisationsdetektor (FID). GC-system med temperatur- og trykstyring, kapillarkolonne og splitless injektion anbefales. Et datasystem til beregning af kromatografiske arealer ved brug af tvungen basislinieprojektion, som er i stand til at gemme og reintegrere kromatografiske data, skal benyttes.

6.4.2 GC-MS

Et gaskromatografisk system med kapillarkolonne og massespektrometrisk detektion (MS).

³ Forsynet med et låg, hvori der sidder et septum, som tillader at opløsningsmidler injiceres igennem membranen.

⁴ Med mindre der anvendes engangsglasvarer.

GC-system bør have temperaturstyring, splitless injektion og anvende kapillarkolonne. Trykstyring af bæregassen anbefales for bedre reproducerbarhed.

Massespektrometret skal have mulighed for anvendelse af SIM (single ion monitoring) og Scan (scanning over alle ioner) samt være tilkoblet et datasystem, der tillader dataopsamling og lagring af alle data, der optages i det kromatografiske forløb. Datasystemet skal kunne søge datafilerne for ioner med specifikke masser og skal kunne udskrive ionresponset i forhold til tiden eller scan-nummer. Datasystemet skal kunne integrere såvel som reintegrere signalet for ethvert udtrukket ionspor.

6.5 GC-kolonne

Følgende kolonnedimensioner anbefales: 30 m, 0,25 mm ID og 0,25 µm filmtykkelse, 5 % phenylmethylsiloxan. Kolonner med lav blødning og mulighed for høje temperaturer anbefales.

Kolonnes skal leve op til kravene om kromatografisk ydeevne (9.1.2).

7 Prøvetagning og opbevaring

7.1 Prøveudtagning

Der henvises til Miljøstyrelsen: Vejledning om prøveudtagning og analyse af jord /3/.

Der udtages 60 g jord, som hurtigt overføres til et membranglas (6.1), der lukkes umiddelbart herefter. Det er vigtigt at sikre, at glaskanten og gevindet er fri for jordpartikler, for at sikre en tæt lukning af membranglasset. Prøveudtagningskeem skal have en diameter, som er mindre end åbningen af membranglasset for at forhindre partikler på glaskant og gevind.

Membranglasset må maksimalt fyldes halvt op for at tillade tilsætning af opløsningsmiddel og vand, og for at sikre tilfredsstillende omrystning i forbindelse med ekstraktionen.

Der skal udtages en parallel prøve til bestemmelse af tørstof. Hertil kan enhver tætsluttende emballage benyttes. Tørstof bestemmes i henhold til DS 204:1980 /2/, idet der tages en større mængde jord i anvendelse: 10-20 g.

7.2 Forholdsregler

Jordprøven skal normalt ankomme til laboratoriet i membranglas som beskrevet i 7.1.

Hvis prøver modtages i anden emballage end membranglas, skal dette opgives på analysecertifikatet, idet tab af flygtige forbindelser kan forventes i forbindelse med prøvehåndteringen.

Hvis mængden af jordprøve er for lille, under 30 g, skal det kommenteres på analysecertifikatet. Om nødvendigt skal detektionsgrænsen hæves.

Hvis prøven er på mere end 100 g, skal beholderen åbnes og overskydende jord fjernes, således at der gøres plads til opløsningsmidler samt sikres plads til optimal omrystning. Dette skal rapporteres sammen med resultaterne.

7.3 Opbevaring

Prøven skal opbevares ved ca. 4 °C i mørke. Prøven skal transporteres til laboratoriet så hurtigt som muligt og inden for et døgn efter udtagning.

8 Procedure

Ekstraktion af prøverne skal påbegyndes indenfor et døgn efter modtagelse på laboratoriet.

8.1 Metodeblind

Der udrystes mindst et prøveglas om dagen, præcis som om det var en prøve (8.2.2 - 8.2.4). Pentanen aftappes og analyseres som en prøve. Denne må ikke give indhold over detektionsgrænsen for de enkelte parametre.

8.2 Ekstraktion

8.2.1 Afvejning

Det halvt fyldte membranglas vejes og mængden af jord bestemmes ved at subtrahere glasvægten. Hvis glasvægten ikke kendes, vejes det tomme glas efter ekstraktion, rengøring og tørring. Det er en fordel, at kunden anvender forvejede glas, jvf. 6.1.

Hvis prøver modtages i en anden type beholder, afvejes der 60 g prøve i et 100 mL membran-glas. Det skal sikres ved homogenisering, at den afvejede prøve repræsenterer den samlede prøve, og der udtages delprøver jævnt fordelt over den totale prøve.

8.2.2 Tilsætning af acetone/pentan

Der injiceres 20 mL af den afprøvede acetone (5.4.2) til prøven gennem membranen i låget. Ryst glasset kort i hånden. Injicer 20 mL pentan med intern standard (5.9) til prøven gennem membranen. Skru låget af og skift membranen. Dette sikrer, at glasset er helt tæt under udrystning. Ryst glasset kraftigt i hånden, indtil en ensartet suspension er nået⁵.

8.2.3 Rystning

Glassene lægges ned på langs på rysteapparatet og spændes fast. Rysteapparatet indstilles til en rystefrekvens på 200 slag pr. min. med en amplitude på 7 cm. Prøverne rystes i 12 til 16 timer. Den foreskrevne ekstraktionstid må ikke fraviges. Efter endt ekstraktion tages glassene af rysteapparatet og tappes umiddelbart herefter.

8.2.4 Aftapning

Når prøverne er taget af rysteapparatet tilsættes 30 mL vand (5.4.2). Prøverne rystes 1 min. og henstilles et kort øjeblik. Ved mange prøver dannes en fri klar pentanfase øverst i glasset, og denne kan umiddelbart tappes i vials. I andre tilfælde kan det være nødvendigt at centrifugere glasset for at få faserne til at adskille.

Der aftappes det antal vials, der skal benyttes til analysen⁶ samt en ekstra til opbevaring. Vials opbevares på køl indtil analysetidspunktet.

9 Gaskromatografisk bestemmelse – kulbrinter ved GC-FID

9.1 Klargøring og kalibrering af GC-FID

9.1.1 Klargøring/opstart af GC

Gaskromatografen skal være klargjort og vedligeholdt før opstart af prøvesekvens. Kolonnen skal opretholde tilfredsstillende adskillelse af enkeltkomponenter (se krav under metode/betingelser, 9.1.2), samt have minimal kolonne blødning.

9.1.2 Metode/betingelser

Der skal vælges betingelser, så der opnås en tilfredsstillende kromatografering af hele området fra benzen til n-C₄₀-alkan.

Kravene til ydeevne er:

⁵ For visse jordtyper samt referencematerialer kan det være nødvendigt at tilsætte ekstra acetone eller vand for at opnå suspension. Der må ikke være synlige klumper af ler eller lignende når glasset sættes til ekstraktion.

⁶ Afhængigt af antal analyseparametre.

- Der skal kunne opnås ensartet respons for de enkelte n-alkaner i hele det kromatografiske område. Enkelttoppene skal have en pæn kromatografisk form. Bedømmes visuelt.
- Der skal være basislinieseparation for n-C₁₇-alkan og pristan.
- For hver af fraktionerne (>C₁₀ – C₁₅, >C₁₅ – C₂₀, >C₂₀ – C₃₅, >C₃₅ – C₄₀) skal det laveste respons udgøre mindst 2/3 af det største.
- Der må ikke være uhensigtsmæssig diskriminering af tungere forbindelser: arealet af C₄₀ skal udgøre mindst 60% af arealet for C₂₀.

I tabel 9-1 ses et eksempel på GC-betingelser, som kan anvendes.

Tabel 9-1. Eksempel på GC-betingelser.

Betingelser	GC-FID
Injektionsbetingelser	350 °C Tryk 11,7 psi. Splitless-tid 1,0 min. Helium som bæregas.
Ovnprogram	Starttemp 35 °C. Starttemp holdes 3 min, herefter 15 °C/min til 315 °C. Sluttemp holdes 18 min.
Kolonne	HP5 MS 30.0 meter 250 µm ID 0,25 µm filmtykkelse. Flow 1,0 ml/min
Detektor	Temperatur 315 °C Hydrogen 30 ml/min. Luft 400 ml/min. Makeup 30 ml/min.

9.1.3 Sekvens/prøveserie

Det anbefales at analysere en *sekvensblind* (5.10), en *STD-opl.* (5.11) og en *KNT-opl.* (5.14.1) først og sidst i hver prøveserie. Desuden en *sekvensblind* efter 10 prøver. Der er erfaring for, at GC'ens performance kan forringes ved sekvenser, der er længere end 20 prøver. Ved længere sekvenser er det vigtigt at dokumentere, at kravene til GC'ens performance har været overholdt i hele sekvensen. Der skal for hver serie ekstraktioner analyseres en *metodeblind* (8.1).

9.1.4 Kalibrering og kontrol

Der anvendes ét-punkt kontrol af kalibrering ved daglig analyse. Når metoden anvendes første gang samt når kolonnetype, apparat eller operatør skiftes, udføres en basiskalibrering med mindst fem forskellige koncentrationer af kalibreringsopløsning.

Det kontrolleres, at:

- der ikke er megen kolonneblødning eller overslæb på blindprøverne.
- forholdet af C₄₀/C₂₀ i standarden (*STD-opl.* (5.11)) er mindst 60%.

- indholdet i kontrolprøven (*KNT-opl.* (5.14.1)) ligger indenfor kontrolgrænserne i laboratoriets kontrolkort. Kontrolgrænserne må maksimalt være fra 80% - 120% af nominal værdi⁷.

9.2 Resultater

9.2.1 Beregning

Retentionstiden for benzen, C₁₀, C₁₅, C₂₀, C₃₅ og C₄₀ i standarden (*STD-opl.* (5.11)) findes. Disse tider plus 0,2 min⁸ benyttes til at opdele kromatogrammet af prøver og blindprøver i fraktioner.

Responset af en given prøve fratrækkes metodeblind (8.1), som er fratrukket arealet af intern standard i metodeblinden, og arealerne af de interne standarder i prøven inden koncentrationen beregnes. Dette gøres for de enkelte fraktioner.

Indholdet i prøverne beregnes efter følgende formel.

$$\text{Indhold [mg/kg TS]} = \frac{(A_{\text{frak.}} / A_{\text{ISfrak.}}) * C_{\text{std}} * V_{\text{ext}} * 100}{(A_{\text{std.}} / A_{\text{ISstd.}}) * m * \text{TS}\%}$$

Hvor,

- A_{frak.} : Arealet for den pågældende fraktion.
- A_{IS frak.} : Arealet for den interne standard i pågældende fraktion.
- A_{std.} : Summen af arealet for de n-alkaner i standarden, der hører til pågældende fraktion, se Tabel 9-2.
- A_{IS std.} : Arealet for den tilsvarende interne standard i standarden.
- C_{std.} : Koncentrationen af standarden i mg/L
- V_{ext} : Volumen af ekstraktionsmiddel i mL
- m : Prøvens vægt i gram
- TS % : Procent tørstof

Resultater opgives med to betydende cifre.

Tabel 9-2. Beregning af de enkelte fraktioner.

Beregning af fraktioner				
Beregnes som totalarealet	Beregnes overfor sumarealet af	Beregnes i forhold til intern standard	Opgives som	Totalindholdet [mg/kg TS]:
Benzen – C ₁₀	Toluen	monobrombenzen	benzen – C ₁₀	fra benzen til og med C ₁₀
> C ₁₀ – C ₁₅	C ₁₂ + C ₁₄	o-terphenyl	> C ₁₀ – C ₁₅	fra C ₁₀ til og med C ₁₅
> C ₁₅ – C ₂₀	C ₁₆ + C ₁₈	o-terphenyl	> C ₁₅ – C ₂₀	fra C ₁₅ til og med C ₂₀
> C ₂₀ – C ₃₅	C ₂₄ + C ₂₈ + C ₃₂ + C ₃₄	o-terphenyl	> C ₂₀ – C ₄₀	fra C ₂₀ til og med C ₃₅ summeret med fra C ₃₅ til og med C ₄₀
> C ₃₅ – C ₄₀	C ₃₆ + C ₃₈	o-terphenyl		
			Sum af kulbrinter benzen – C₄₀	Fra og med benzen til og med C ₁₀ summeret med fra C ₁₀ til og med C ₁₅ , fra C ₁₅ til og med C ₂₀ , fra C ₂₀ til og med C ₃₅ og fra C ₃₅ til og med C ₄₀

⁷ Beregnet ud fra den nøjagtige afvejede mængde.

⁸ Benzen minus 0,2 min.

Hvis der forekommer interferens på o-terphenyl, således at dens areal afviger mere end 20% i forhold til det gennemsnitlige areal for o-terphenyl i sekvensblind, beregnes i forhold til squalan.

10 Gaskromatografisk bestemmelse – PAH og BTEX ved GC-MS SIM

10.1 Klargøring og kalibrering af GC-MS

10.1.1 Klargøring/opstart af GC

GC vedligeholdes og klargøres som i afsnit 9.1.1. Kolonnen skal opretholde tilfredsstillende adskillelse af enkeltkomponenter⁹.

10.1.2 Metode/betingelser

I tabel 10-1 ses et eksempel på GC-MS betingelser, som kan anvendes til bestemmelse af PAH og BTEX ved GC-MS.

Tabel 10-1. Eksempel på GC-MS betingelser.

Betingelser	GC-MS
Injektionsbetingelser	300 °C Tryk 6,77 psi. Splitless-tid 0,30 min. Helium som bæregas.
Ovnprogram	Starttemp 35 °C. Starttemp holdes 3 min, herefter 15 °C/min til 315 °C. Sluttemp holdes 8 min
Kolonne	HP5 MS 30.0 meter 250 µm ID 0,25 µm filmtykkelse. Flow 1,0 ml/min
Detektor	Electron Impact, SIM-Mode

10.1.3 Sekvensopbygning

10.1.3.1 BTEX

Det anbefales at analysere en metodeblind (8.1), en *STD-opl.* (5.11) og en *BTEX-knt.* (5.14.2) først og sidst i hver prøveserie. Desuden en sekvensblind (5.10) og en *BTEX-knt.* (5.14.2) efter hver 10 prøver.

10.1.3.2 PAH

Det anbefales at analysere en metodeblind (8.1), en *PAH-std.* (5.12) og en *PAH-knt.* (5.14.3) først og sidst i hver prøveserie. Desuden en sekvensblind (5.10) og en *PAH-knt.* (5.14.3) efter hver 10 prøver.

10.1.4 Kalibrering og kontrol

Kvantificeringsdelen i MS skal opdateres i forhold til standard (*STD-opl.*(5.11)/*PAH-std.*(5.12)), således at retentionstider og forholdet mellem target og kvalifierion passer i forhold til den aktuelle standard.

Det kontrolleres, at:

- der ikke er indhold af BTEX/PAH i blindprøven højere end detektionsgrænsen (sekvensblind 5.10).

⁹ Kontrolleres let ved adskillelse af indeno(1,2,3-cd)pyren og dibenz(ah)anthracen

- indholdet i kontrolprøven (*BTEX-knt.*(5.14.2)/*PAH-knt.* (5.14.3) ligger indenfor kontrolgrænserne i laboratoriets kontrolkort. Kontrolgrænserne må maksimalt være fra 80-120% af nominal værdi.

10.2 Resultater

10.2.1 Beregning

PAH/BTEX i prøverne integreres ud fra retentionstiden af standarden. Det kontrolleres at target/qualifierion forholdet er tilsvarende forholdet i standarden, normalt 80-120%. Dette kan dog fraviges specielt i nærheden af detektionsgrænsen, hvor en visuel vurdering kan godtages.

Arealet for den enkelte PAH/BTEX fratrækkes eventuelt blindindhold (8.1).

Indholdet af enkeltkomponenter beregnes efter følgende formel:

$$\text{Indhold [mg/kg TS]} = \frac{(A_{\text{komp.}} / A_{\text{ISpr.}}) * C_{\text{std}} * V_{\text{ext}} * 100}{(A_{\text{std.}} / A_{\text{ISstd.}}) * m * \text{TS}\%}$$

Hvor;

- $A_{\text{komp.}}$: arealet for den enkelte komponent.
- $A_{\text{IS pr}}$: arealet for den interne standard i prøven.
- $A_{\text{std.}}$: arealet for samme komponent i standarden.
- $A_{\text{IS std.}}$: arealet for den interne standard i standarden.
- $C_{\text{std.}}$: koncentrationen af standarden i mg/L
- V_{ext} : volumen af ekstraktionsmiddel i mL
- m : prøvens vægt i gram
- TS \% : procent tørstof

Alle BTEX beregnes overfor monobrombenzen som intern standard. I Tabel 10-2 kan det ses hvilken intern standard de enkelte PAH'er beregnes overfor.

Tabel 10-2. Interne standarder til PAH-MS.

Intern standard	Phenanthren-d10	Flouranthen-d10	Benz(a)pyren-d12
PAH-forbindelser	Naphtalen Acenaptylen Acenaphten Fluoren Phenanthren Anthracen	Fluoranthen Pyren Benz(a)anthracen Chrysen/triphenylen	Benzo(b+j+k)fluoranthener Benz(a)pyren Indeno(1,2,3-cd)pyren Dibenz(a,h)anthracen Benzo(ghi)perylen

Resultater opgives med to betydende cifre.

11 Gaskromatografisk bestemmelse – indikatorer for forvitningsgrad ved GC-MS-Scan

11.1 Klargøring og kalibrering af GC-MS

11.1.1 Klargøring/opstart af GC

GC vedligeholdes og klargøres som i afsnit 9.1.1. Kolonnen skal opretholde tilfredsstillende adskillelse af enkeltkomponenter¹⁰.

11.1.2 Metode/betingelser

I Tabel 11-1 ses et eksempel på GC-MS betingelser, som kan anvendes til bestemmelse af petrogene kulbrinter.

¹⁰ Kontrolleres let ved adskillelse af indeno(1,2,3-cd)pyren og dibenz(ah)anthracen

Tabel 11-1. Eksempel på GC-MS betingelser.

Betingelser	GC-MS
Injektionsbetingelser	300 °C Tryk 6,77 psi. Splitless-tid 0,30 min. Helium som bæregas.
Ovnprogram	Starttemp 35 °C. Starttemp holdes 3 min, herefter 15 °C/min til 315 °C. Sluttemp holdes 8 min
Kolonne	HP5 MS 30.0 meter 250 µm ID 0,25 µm filmtykkelse. Flow 1,0 ml/min
Detektor	Electron impact, scan ion 35 m/z – 500 m/z

11.1.3 Sekvensopbygning

Det anbefales at analysere en metodeblind (8.1), en *STD-opl.* (5.11), en *pristanstandard* (5.13) og *fuelolieopløsning* (5.14.4) først og sidst i hver prøveserie. Desuden en *sekvensblind* (5.10) og en *fuelolieopløsning* (5.14.4) efter hver 10 prøver.

11.1.4 Kalibrering og kontrol

Kvantificeringsdelen i MS skal opdateres i forhold til standard (*std-opl.5.10/pristanstandard*. 5.13), således at retentionstider passer i forhold til den aktuelle standard.

11.2 Resultater

11.2.1 n-C₁₇ og pristan . Beregning

Følgende ionspor anbefales:

Tabel 11-2. Valg af kalibrant og ionspor

Komponent	Kalibrant	MS ion (m/z)
n-C ₁₇	Overfør n-C ₁₆	113
Pristan	Pristan	113

Begge komponenter beregnes overfor o-terphenyl som intern standard. Bestemmelsen kan udføres i SIM-mode ved samme analyse som anvendes for BTEX og PAH, se afsnit 10.

Indholdet af enkeltkomponenter beregnes efter følgende formel:

$$\text{Indhold [mg/kg TS]} = \frac{(A_{\text{komp.}} / A_{\text{ISpr.}}) * C_{\text{std}} * V_{\text{ext}} * 100}{(A_{\text{std.}} / A_{\text{ISstd.}}) * m * \text{TS}\%}$$

Hvor;

- A_{komp.} : arealet for den enkelte komponent.
- A_{IS pr} : arealet for den interne standard i prøven.
- A_{std.} : arealet for samme komponent i standarden.
- A_{IS std.} : arealet for den interne standard i standarden.
- C_{std.} : koncentrationen af standarden i mg/L
- V_{ext} : volumen af ekstraktionsmiddel i mL
- m : prøvens vægt i gram
- TS % : procent tørstof

Resultater opgives med to betydende cifre.

Forholdet mellem n-C₁₇ og pristan beregnes.

Der skal udvises opmærksomhed ved stærkt nedbrudte olieforureninger eller prøver uden olieindhold, hvor koncentrationerne af n-alkaner mv. er meget lave. Koncentrationerne kan reelt være under detektionsgrænsen eller stærkt påvirket af interferens.

12 Tilordning

12.1 Produkttilordning

Ud fra GC-FID kan en forurening beskrives som benzin, såfremt 70% af en prøves kulbrinter findes i fraktionen benzen – C₁₀.

Ud fra GC-FID og GC-MS-Scan/GC-MS-SIM kan en forurening med lette og/eller tungere olie (>C₁₀) beskrives som uforvitret, hvis n-C₁₇/pristan forholdet er > 1.

Ud fra GC-FID og GC-MS-Scan/GC-MS-SIM kan en forurening med mere end 70% af de fundne kulbrinter i intervallet >C₁₀ – C₂₀ beskrives som petroleum, dieselolie eller lignende, hvis forureningen også kan beskrives som uforvitret, dvs. hvis n-C₁₇/pristan forholdet er > 1.

Ud fra GC-FID og GC-MS-Scan/GC-MS-SIM kan en forurening med mere end 70% af de fundne kulbrinter i intervallet >C₂₀ – C₄₀ beskrives som motorolie, tung fuelolie eller lignende, hvis forureningen også kan beskrives som uforvitret, dvs. hvis n-C₁₇/pristan forholdet er > 1.

Ud fra GC-FID og GC-MS-Scan/GC-MS-SIM kan en forurening med lette og/eller tungere olie (>C₁₀) beskrives som forvitret olieprodukt, hvis n-C₁₇/pristan forholdet er < 1. Olieproduktet beskrives ikke nærmere.

12.2 Beregning af biogene kulbrinter

Nedenstående er beskrevet en metode for tilnærmet korrektion af indhold af sum af kulbrinter for indhold af naturlige kulbrinter. Metoden er ikke afprøvet ved interlaboratorieundersøgelse.

Bestemmelse af biogene kulbrinter udføres kun, såfremt der er mistanke om organiske jorder, og såfremt en reduktion af fraktionen C₂₀ – C₄₀ på 10-40% vil have betydning for fortolkning af overholdelse af jordkvalitetskriterier.

12.2.1 Sitosterol

Sitosterol lokaliseres ud fra ionspor af ion 93 m/z, samt ud fra massespektrum. Phytosterolerne lokaliseres ved ionspor 93 m/z, og integreres og beregnes ved GC-FID. Integrering foretages ved at trække basislinie umiddelbart under phytosteroltoppene (ikke til basisliniebund). Phytosterolerne kvantificeres over for de standarder, der anvendes for kulbrintefraktioner i det pågældende kogepunktsinterval. Summen af phytosteroler kan trækkes fra totalkulbrinteindholdet fundet ved GC-FID for at korrigere for indhold af naturlige kulbrinter.

Indholdet af phytosterol i prøverne beregnes efter følgende formel.

$$\text{Indhold [mg/kg TS]} = \frac{(A_{\text{phytosterol.}} / A_{\text{ISfrak.}}) * C_{\text{std}} * V_{\text{ext}} * 100}{(A_{\text{std.}} / A_{\text{ISstd.}}) * m * \text{TS}\%}$$

Hvor,

A_{phytosterol}: Arealet af phytosteroler ved GC-FID.

A_{IS frak.}: Arealet for den interne standard i pågældende fraktion.

A_{std.}: Summen af arealet for de n-alkaner, der hører til pågældende fraktion, se Tabel 9-2.

12.2.2 Ulige n-alkaner

Ulige n-alkaner beregnes på tilsvarende måde ved GC-FID overfor nærmeste foregående lige n-alkan.

De ulige n-alkaner, der kan trækkes fra totalkulbrinteindholdet fundet ved GC-FID, beregnes som differencen mellem den ulige n-alkan fratrukket indholdet af den lige n-alkan umiddelbart før.

Ulige n-alkaner fra naturlige kulbrinter =

$$(C_{25} - C_{24}) + (C_{27} - C_{26}) + (C_{29} - C_{28}) + (C_{31} - C_{30}) + (C_{33} - C_{32})$$

13 Kvalitetsparametre

13.1.1 Detektionsgrænse, præcision og nøjagtighed

Kvalitetsparametre er undersøgt ved en interlaboratorieundersøgelse /4/ med deltagelse af 10 laboratorier fra Danmark, Finland, Norge og Sverige samt opfølgning med deltagelse af 5 laboratorier fra Danmark. Interlaboratorieundersøgelsen er, som det fremgår af resultaterne, udført med andre fraktionsopdelinger, end der er anvendt i denne metode. Det forventes, at kvalitetsparametrene fra interlaboratorieundersøgelsen i det væsentligste vil være repræsentative også for nærværende metode. Resultatet heraf ses som oversigt i Tabel 13-1. Detaljer, herunder værdier fundet for de enkelte stoffer kan forefindes i rapport for interlaboratorieundersøgelsen. Metoden er desuden valideret på ét laboratorium ved afslutning af metodeudvikling. Kvalitetsparametre for denne undersøgelse kan ses i valideringsrapporten for analysemetoden /3/. Kvalitetsparametrene bør eftervises regelmæssigt på det enkelte laboratorium, fortrinsvis ved intern kvalitetskontrol samt når metoden tages i brug.

Tabel 13-1. Detektionsgrænse, præcision og korrekthed.

Prøve	Detektionsgrænse [mg/kg TS]	Præcision		Korrekthed Genfinding, %
		Repetérbarhed relativ standardafvigelse, %	Reproducerbarhed relativ standardafvigelse, %	
Benzen - C ₁₀	2,5	5 (0,5 mg/kg TS)*	30 (5 mg/kg TS)*	-
C ₁₀ - C ₂₅	5	9	23	-
C ₂₅ - C ₄₀	10 - 15	11	32	-
Sum af kulbrinter, benzen - C ₄₀	30	9	25	100
BTEX	0,02 - 0,05	4 (0,02 mg/kg TS)*	30	70 - 90
PAH	0,005	15	30	90
n-C ₁₇ /pristan	-	20	48	>90

* Værdier opgivet som mg/kg TS gælder ved lave koncentrationer.

13.1.2 Linearitet

Der er under valideringen vist koncentrationsområder, hvori der er en lineær sammenhæng mellem respons og koncentration. I disse områder kan metoden anvendes med ét-punktskalibrering (som i denne forskrift). Lineariteten skal eftervises af de enkelte laboratorier, der anvender denne metode, når metoden anvendes første gang samt når kolonnetype, apparat eller operatør ændres.

14 Analyserapport

Analyserapporten skal som minimum indeholde følgende:

- Henvisning til denne metode.
- Nøjagtig identifikation og prøvemærkning af den enkelte prøve.

- Angivelse af tidspunktet for prøvernes modtagelse på laboratoriet, og hvornår ekstraktionen er indledt.
- Koncentrationen i mg/kg TS for hver komponent, fraktion eller sum, der er bestemt.
- Afvigelser fra analyseforskriften skal angives, herunder modtagelse af prøverne i andre beholdere end foreskrevet, åbning af prøveglas for udtagning af overskydende jord mv. (jvf. 7.2)
- Detektionsgrænse og usikkerhed for den enkelte analyseparameter.
- Produkttilordning som beskrevet i afsnit 12.1, samt kvalitativ information om tegn på BTEX, PAH eller chlorerede opløsningsmidler, såfremt disse ikke er bestemt ved GC-MS-SIM (BTEX og PAH).
- Specificering af eventuel foretaget korrektion for indhold af biogene kulbrinter, jvf. 12.2.

15 Litteratur

- /1/ Vejledning fra Miljøstyrelsen: Prøveudtagning og analyse af jord, nr. 13. 1998.
- /2/ DS 204:1980. Vandundersøgelser. Tørstof og glødetest.
- /3/ Videreudvikling af metoder til analyse af olie i jord. Miljørapport nr. 905, 2003.
- /4/ Method evaluation study – Oil in soil, Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser, juni 2004.
- /5/ DHI – Institut for Vand og Miljø med flere: Olie i jord – Forslag til analysemetode og justering af jordkvalitetskriterier, samt grundlag for afskæringskriterier. Rapport til Miljøstyrelsen, udkast november 2007.