

## Molybdæn

Tre ud af fire laboratorier, der har anvendt optisk ICP ved kvantificering af molybdæn i prøverne, opnår resultater, der er mindre end detektionsgrænsen for metoden, hvorfor deteste metode ikke er egnet for kvantificering af molybdæn i jordprøver med det aktuelle indhold.

Parameter	Prøve	n	$\mu$	M	Enheden for $\mu$ og m	CV <sub>R</sub> %
As	A	16	770	811	mg/kg	15 (8)
	B	16	498	542		25 (7)
Cd	A	13	0,089	0,09	mg/kg	191 (17)
	B	13	0,068	0,07		164 (24)
Cr	A	19	20,9	20,3	mg/kg	12
	B	19	89,8	82,1		27
Cu	A	19	253	251	mg/kg	8
	B	19	1332	1300		8
Hg	A	16	0,13	0,14	mg/kg	20
	B	16	0,025	0,025		20
Mo	A	8	0,12	0,12	mg/kg	19
	B	9	0,30	0,29		22
Ni	A	17	3,16	3,28	mg/kg	15
	B	17	7,26	7,35		20
Pb	A	20	22,2	22,5	mg/kg	10
	B	21	10,7	10,9		18
Se	A	9	1,00	0,95	mg/kg	33
	B	6	0,17	0,16		55
Zn	A	20	33,7	34,0	mg/kg	10
	B	18	32,9	33,4		19
Ca	A	11	1,00	0,97	g/kg	18 (10)
	B	12	0,72	0,71		27 (20)
Fe	A	14	3,8	4,0	g/kg	15
	B	12	8,3	8,2		16
TN	A	10	0,34	0,34	g/kg	14
	B	10	0,85	0,85		6
Tørstof	A	13	997,4	997,4	g/kg	0,1
	B	15	994,7	994,8		0,2
Glødetab	A	12	10,7	10,5	g/kg	11
	B	15	25,3	26,0		11

Tabel 1. Generel analysekvalitet for parametre i præstationsprøvningserne SOLID-5. n: antal laboratorier,  $\mu$ : nominal værdi anvendt i præstationsprøvningsen, m: gennemsnit for laboratorier, der har anvendt autoklave oplukning med salpetersyre og CV: variationskoefficient (autoklave oplukning).

## Selen

De opnåede resultater udviser utilfredsstillende stor spredning. Laboratorier, der har anvendt optisk ICP eller AAS med flamme, opnår enten afvigende resultater eller resultater mindre end detektionsgrænsen for metoden. Disse metoder er ikke egnede til bestemmelse af selen i jordprøver. Fire laboratorier har anvendt ICPMS til bestemmelsen. Det er kendt, at selen bestemmelse ved ICPMS er påvirket af betydelig interferens. På grund af ovennævnte, kombineret med de relativt få kvantitative data, er en vurdering af data på foreliggende grundlag usikker.

## Calcium

Samtlige deltagere har anvendt oplukning med salpetersyre i autoklave. Der er opnået en utilfredsstillende spredning på laboratorierne resultater. Dette skyldes væsentligt to laboratorier, der har anvendt AAS med flamme til detektion af calcium, og som opnår væsentligt lavere resultater. I parentes i Tabel 1 er angivet variationskoefficienten, hvor disse to laboratorier er udelukket.

## Total phosphor

I Tabel 2 er anført resultater fra sammenligning af anvendelse af Kjeldahl destruktion efter Nordforsk publikation 1976 eller kogning med peroxodisulfat og destruktion med salpetersyre i autoklave (DS 259, DS 2210) og efterfølgende detektion ved optisk ICP.

	Metode	n	$\mu$ mg/kg P	m $\mu$ g/L N	CV <sub>R</sub> %
2001-4 A – naturlig prøve	Nordforsk publ 1976 og DS 292	5	0,45	0,48	31
	DS 259 + ICP	9	0,24	0,23	10
2001-4 B – naturlig prøve	Nordforsk publ 1976 og DS 292	5	0,64	0,63	14
	DS 259 + ICP	9	0,56	0,47	45

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af total phosphor i præstationsprøvnings SOLID-5. n: antal laboratorier,  $\mu$ : nominal værdi, m: gennemsnit og CV<sub>R</sub>: variationskoefficient

Resultaterne viser i lighed med tidligere præstationsprøvnings en tendens til lavere resultater ved oplukning efter DS 259. Resultaterne udviser stor spredning, hvorfor forskellen ikke er signifikant.

## Referencer:

/1/ DHI – Institut for Vand og Miljø. Præstationsprøvnings SOLID-5 (2001-4), Deltagerreport. September 2001.

/2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Kompendium over metoder til miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse. 1997.

## Workshop om olie

Referencelaboratoriet planlægger i april 2003 en workshop om olie. Workshoppen vil dække olie bredt:

- Olie i jord, blandt andet med nyt fra netop afsluttet projekt gennemført af Analycen og erfaringer fra de seneste præstationsprøvnings.
- Olie i drikkevand: Hvilke muligheder findes til måling efter brugen af chlorerede opløsningsmidler er forbudt i henhold til Montreal-protokollen?
- Olie i spildevand: Er gravimetrisk ISO-metode (ISO 9377-1) en mulighed?

En invitation udsendes til laboratorier og brugere af olie-resultater i begyndelsen af 2003.

## Olie i jord

af Hans Peter Dybdahl, Eurofins A/S

De danske laboratorier har opnået en forbedret analysekvalitet ved bestemmelsen af olie udtrykt som summen af kulbrinter fra benzen til n-alkan C<sub>35</sub>. Derimod er bestemmelsen af de specifikke enkeltstoffer, monoaromaterne, ikke forbedret. Specielt den mest kritiske forbindelse, benzen, volder alvorlige problemer. En stor del af laboratorierne kan ikke kontrollere acceptkriteriet for forurenede jord.

## Indledning

Der er i efteråret 2001 gennemført en præstationsprøvnings for olie i jord, SOLID-9 (PP01) /1/, med frit metodevalg og 17 deltagere. Parallelt hermed er gennemført en metodeundersøgelse, MU01 /2/, med brug af den af Miljøstyrelsen foreskrevne metode og 10 deltagere. Resultaterne herfra er behandlet samlet og hovedkonklusioner fremdraget.

## Generel analysekvalitet

Den generelle analysekvalitet er sammenlignet med præstationsprøvningsen i 1999 (PP99) og Metodeundersøgelsen fra 1998 (MU98). Resultaterne fremgår af tabel 1a og 1b:

Parameter	Præstationsprøvnings	n	$\mu$	m	Enheden for $\mu$ og m	CV <sub>R</sub> %
Benzen	PP01	13	0,086	0,087	mg/kg	34,7
	PP99	15	0,340	0,316		19,3
	MU98	19	0,625	0,695		45,2
	MU98	18	1,09	1,11		34,1
Toluen	PP01	17	0,263	0,236	mg/kg	23,8
	PP99	24	0,333	0,395		17,6
	MU98	23	5,65	6,16		37,5
	MU98	21	7,92	7,88		9,1
Ethylbenzen	PP01	16	0,087	0,087	mg/kg	22,4
Xylener	PP01	17	0,355	0,350	mg/kg	29,0
Ethylbenzen + Xylener	PP99	24	1,00	1,22	mg/kg	17,6
	MU98	21	8,64	8,83		32,1
	MU98	20	10,7	10,6		12,7
Naphthalen	PP01	10	0,489	0,466	mg/kg	16,4

Tabel 1a. Generel analysekvalitet for flygtige parametre i præstationsprøvnings og metodeundersøgelser for olie i jord, flygtige forbindelser er spiket til naturlig forurenede jord. n: antal laboratorier,  $\mu$ : nominal værdi, m: gennemsnit og CV<sub>R</sub>: variationskoefficient.

Prøven i SOLID-9 var fremstillet, så indholdet var på niveau med acceptkriteriet for forurenede jord: 0,1 mg/kg for benzen og 0,5 mg/kg for summen af BTEX.

## INDHOLD

Olie i jord .....	1
Analysekvalitet for bestemmelse af sporelementer og næringsstoffer i jord.....	3
Workshop om olie .....	4

For summen af kulbrinter ses en forbedret analysekvalitet, mens der for enkeltforbindelserne BTEX opnås meget høje variationskoefficienter.

Parameter	Præstationsprøvnings	n	$\mu$	m	Enheden for $\mu$ og m	CV <sub>R</sub> %
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	MU98	19	23,4	24,7	mg/kg	35,0
	MU98	19	31,0	29,2		14,5
>C <sub>10</sub> -C <sub>25</sub>	PP01	17	95,1	99,8	mg/kg	25,3
	PP01	17	118	124		28,5
	PP99	18	139	150		25,5
	PP99	20	2065	2273		38,9
	MU98	14	37,3	39,6		22,2
>C <sub>25</sub> -C <sub>35</sub>	PP01	17	133	136	mg/kg	22,1
	PP01	17	528	528		21,6
	PP99	19	101	107		37,0
	PP99	20	265	297		33,8
	MU98	16	35,0	34,3		44,7
Sum C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -C <sub>35</sub>	PP01	17	228	236	mg/kg	20,1
	PP01	17	666	659		20,1
	PP99	19	250	255		25,7
	PP99	19	2322	2610		37,3
	MU98	18	71,0	67,1		39,6

Tabel 1b. Generel analysekvalitet for semiflygtige parametre i præstationsprøvnings og metodeundersøgelser for olie i jord, jorden er naturlig forurenede jord. n: antal laboratorier,  $\mu$ : nominal værdi, m: gennemsnit og CV<sub>R</sub>: variationskoefficient.

## Vurdering af ekstraktionseffektivitet

En af de udsendte jordprøver blev også sendt til deltagerne som et ekstrakt fremstillet på DHI. Her viser det sig, at 8 ud af 10 laboratorier bestemmer det samme indhold i de to prøver. Det tidligere problem med varierende ekstraktionseffektivitet ser ud til at være løst nu.

## Vurdering af gaskromatografisk kvalitet

Ved analyse af en pentanopløsning med indhold af BTEXN, dimethylbenzener og n-akaner fra C<sub>8</sub> til C<sub>40</sub> viser det sig, at en del laboratorier har problemer af forskellig art, som beskrevet nærmere nedenfor. Det er således klart, at god gaskromatografisk kvalitet ikke, som hidtil antaget, er en selvfølge.

## Ko-eluering

Flere laboratorier har overlap af forbindelserne naphthalen/nC<sub>12</sub> og tilsvarende for 1,2,4-trimethylbenzen /nC<sub>10</sub>. Især den første problemstilling med naphthalen er kritisk, hvis metoden anvendes til bestemmelse af naphthalen. Her kan ændringer af de gaskromatografiske forhold være nødvendig: temperatur-programmering eller bedre polaritet af kolonnen.

## Respons

Flammeionisations detektor er velegnet til bestemmelse af summen af oliekomponenter, idet alle kulbrinter giver samme respons. Men for at opnå dette, kræves det, at der ikke forinden sker en diskrimination i forbindelse med gaskromatografieringen. Her viser resultaterne fra analyse af enkeltstofferne, at der er en del laboratorier, som ikke kan opnå et ensartet respons igennem det gaskromatografiske billede, mens andre opnår meget fine forløb. Der er i den foreskrevne metode stillet krav til den kromatografiske ydeevne bl.a. til ensartet respons af kalibreringsstandarderne.

## Benzen

Analysemetoden til olie baseres på en metode til bestemmelse af BTEX i vand, og problemer med at bestemme benzen tilfredsstillende er derfor overraskende. Der opnås her en variationskoefficient på 35% for benzen, hvilket er væsentligt højere end for øvrige komponenter. Tilsvarende ses på resultaterne fra standardopløsningen, at variationskoefficienten på 40 % er større end for øvrige forbindelser. Dette er meget betænkeligt, da benzen er den mest kritiske forbindelse ved denne analyse: stoffet er toksisk, det udvaskes let og det kan give indeklimate problemer. Flere laboratorier rapporterer en detektionsgrænse på 0,1 mg/kg hvilket svarer til jordkvalitetskriteriet. De pågældende laboratorier har altså ikke tilstrækkelig følsomhed til analyse af jord i henhold til Miljøstyrelsens krav.

Årsager til at benzen giver problemer kan være manglende basislinieseparation mellem opløsningsmidlet (injektionstoppen) og benzen bl.a. fordi metoden har været optimeret til de tungere forbindelser, eller uhensigtsmæssig håndtering af standardopløsninger, således at der sker kontaminering/tab af stof.

## Metodesammenligning

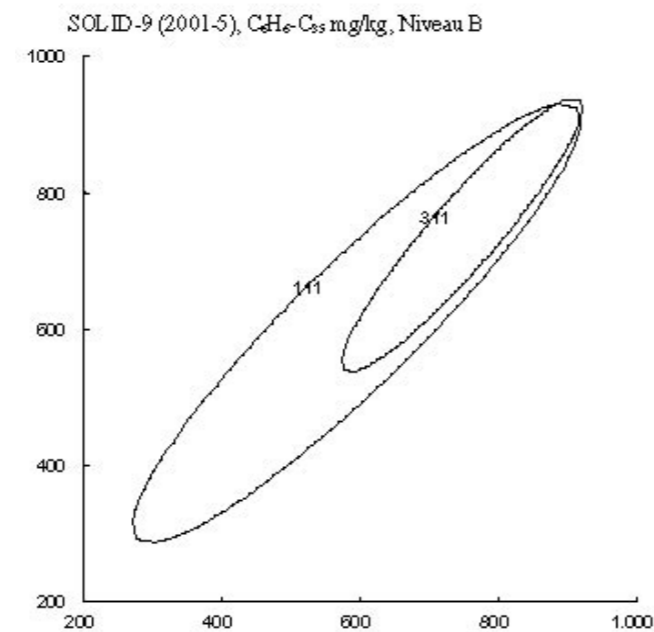
Der er gennemført en metodesammenligning på baggrund af oplysningerne om anvendte metoder. Der er alene materiale nok til at sammenligne de laboratorier, som anvender den af Miljøstyrelsen foreskrevne metode, med de, som anvender samme metode modificeret til diklormethanekstraktion. Et enkelt laboratorium har analyseret prøverne ved flere metoder, herunder en variant af den foreskrevne metode, idet de har anvendt GC-MS-SCAN i stedet for GC-FID.

Præstationsprøvning	Metode	n	$\mu$ mg/kg	m mg/kg	CV <sub>R</sub> %
2001-5	111	10	228	223	11,4
SOLID-9	311	4		208	11,2
naturlig prøve A	121	1		337	0,8
	alle resultater	17		236	20,1
2001-5	111	10	666	602	22,0
SOLID-9	311	4		743	10,3
naturlig prøve B	121	1		870	8,6
	alle resultater	17		666	20,1

111: Mst./VKI metode  
311: Mst./VKI modificeret til diklormethan  
121: Mst./VKI modificeret til GC-MS

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af Sum kulbrinter,  $C_6H_6 - C_{35}$  i præstationsprøvning SOLID-9. n: antal laboratorier, m: gennemsnit,  $\mu$ : nominel værdi og CV<sub>R</sub>: variationskoefficient

Der er ikke konstateret signifikante forskelle mellem resultaterne opnået ved pentanekstraktion og diklormethan ekstraktion. I prøve A opnås der samme niveau med de to ekstraktionsmidler, mens der er et tydeligt - men ikke signifikant højere - gennemsnitsindhold for prøve B ved diklormethanekstraktion. Prøve B er kendetegnet ved at være en vej jord med et betydeligt indhold af tunge kulbrinter (ca. 80 % i den tungeste fraktion) og derudover af enkelte laboratorier rapporteret til at indeholde betydelige mængder tungere end n-C<sub>35</sub>. Forskellen mellem metoderne er illustreret i figur 1.



Figur 1. Sammenligning af data opnået ved den af Miljøstyrelsen foreskrevne metode (111) med samme metode modificeret til ekstraktion med diklormethan (311).

GC-MS resultatet er overraskende. Det var forventet, at der kunne opnås samme resultat ved GC-MS-SCAN som ved GC-FID. Det laboratorium, som har afleveret resultater ved GC-MS har også afleveret GC-FID resultater og opnår her resultater svarende til gennemsnittet ved GC-FID. Så den aktuelle forskel kan ikke henvises til forskelle mellem to laboratorier.

## Sammenfatning

Ved den seneste præstationsprøvning for olie i jord, SOLID-9 (2001-5), som blev kombineret med en metodeafprøvning med måling på ekstrakter, er der fremkommet følgende resultater:

- Ekstraktionsproblemerne fra tidligere undersøgelser er tihsyneladende blevet reduceret, nu er der ikke længere ekstremt afvigende resultater, og for den ene prøve opnås for summen af kulbrinter en variationskoefficient på 10%, hvilket må anses for nydeligt.
- For den ene prøve er der en ikke signifikant forskel i gennemsnitsresultaterne på næsten 25% afhængigt af ekstraktionsmiddel. For at eliminere denne potentielle fejl-

kilde opfordres laboratorierne til kun at anvende den af Miljøstyrelsen foreskrevne metode.

- Benzen udviser en markant dårlig analysekvalitet med en variationskoefficient på 35%, og flere laboratorier rapporterer en detektionsgrænse, som ikke kan anvendes til at kontrollere Miljøstyrelsens acceptkriterium. Laboratorierne opfordres til at sikre ved bestemmelsen af benzen, at der opnås tilfredsstillende følsomhed og mindre variation.
- Responset ved analyse af en homolog række af n-alkaner + BTEXN viser, at flere laboratorier ikke kan opnå et tilstrækkeligt ensartet respons, mens andre opnår flotte forløb. Enkelte laboratorier viser, at det kan lade sig gøre at

bestemme ud til n-C<sub>40</sub>, hvilket er et af kravene i forbindelse med analyse for olie i henhold til nye ISO/EN standarder for olie i jord.

Laboratorierne må sikre, at de kromatografiske betingelser er egnede til analyse af forbindelser lige fra benzen til de tunge forbindelser. Her kan peges på to kritiske forhold: basislinieseparation mellem injektionstoppen og benzen samt ensartet respons for n-alkanerne, som indgår i kalibreringen. Rigtigt anvendt vil den interne kvalitetskontrol sikre at disse forhold er i orden.

/1/ DHI – Institut for Vand og Miljø. Præstationsprøvning SOLID-9 (2001-5), Deltagerreport. November 2001.  
/2/ DHI – Institut for Vand og Miljø. Undersøgelse af metode: Analyse af olie i jord, juli 1998, Rapport. Oktober 2001.

## Sporelementer og næringsstoffer i jord

af Kirsten Jebjerg Andersen

En præstationsprøvning afholdt i 2001 viser, at analyseresultater for bestemmelse af calcium, total phosphor og sporelementer i jord er påvirket af betydelige variationer mellem laboratorier. Analyserne blev foretaget på jordprøver, der var sigtet gennem 2 mm sigter. For bl.a. elementerne cadmium og molybdæn har flere laboratorier foretaget et uhensigtsmæssigt metodevalg, idet detektionsgrænserne har været for høje for valgte metoder. Utilstrækkelig korrektion eller uhensigtsmæssig kalibrering kan være forklaringen på en del af de observerede variationer for sporelementerne. For total phosphor tyder præstationsprøvningen på, at resultaterne er afhængige af oplukningsmetoden.

## Præstationsprøvning – SOLID 5 Sporelementer, jern, calcium og næringsstoffer i jord

19 laboratorier (heraf 13 danske samt 6 norske og svenske laboratorier) deltog i 2001 i præstationsprøvning af metaller og næringsstoffer i jord arrangeret af DHI – Institut for Vand og Miljø. Laboratorierne modtog 2 jordprøver (A og B) til analyse. Den opnåede generelle analysekvalitet fremgår af Tabel 1 og 2.

Hovedparten af laboratorierne oplukkede prøverne for bestemmelse af sporelementer, jern og calcium med salpetersyre i autoklave (DS 259, DS 2210). Kun et lille fåtal af laboratorier anvendte anden oplukningsmetode. Datagrundlaget er for lille for sammenligning af oplukningsmetoder. Da resultaterne for flere elementer antages at være afhængig af oplukningsmetoden, repræsenterer analysekvaliteten i det følgende udelukkende alle data, hvor der er anvendt salpetersyre oplukning i autoklave.

I vurderingen er resultaterne fra alle laboratorierne medtaget uanset nationalitet, idet flere af de nordiske laboratorier forventes i rutinemæssig sammenhæng at foretage analyser af prøver modtaget fra Danmark. Resultaterne tyder i øvrigt ikke på betydende nationale forskelle.

De udsendte jordprøver A og B bestod af henholdsvis en sandet og en leret jordtype, der begge var sigtet gennem 2 mm sigte. De opnåede resultater viser for alle parametrene variationskoefficienter mellem laboratorier (CV<sub>R</sub>) mellem 15 og 30% eller højere. En undtagelse herfor er analyse af kobber, hvor der ses en tilfredsstillende variationskoefficient på 8%. I betragtning af at prøven fremstillet i forbindelse med præstationsprøvningen antages at være mere homogen end

tilfældet er under daglige forureningsundersøgelser, antyder resultaterne, at der kan forventes betydelige variationer mellem laboratorierne. I det følgende kommenteres resultaterne for de elementer, hvor metodevalget har kunnet give anledning til problemer, eller hvor der har kunnet foretages en sammenligning af metoder. Data giver ikke et entydigt og sikkert billede af årsagen til de høje variationer, men det antages, at utilstrækkelig korrektion af interferenser eller uhensigtsmæssig kalibrering udgør en del af forklaringen.

## Arsen

Usikkerhederne er påvirket af høje data fra et laboratorium, der har bestemt indholdet af arsen ved AAS med hydridteknik. Ses bort fra dette laboratorium opnås variationskoefficienter på CV = 7 – 8%.

## Cadmium

De totale usikkerheder udregnet på basis af alle data er større end 150% for begge prøver. Dette skyldes, at en større del af laboratorierne har anvendt AAS med flamme eller optisk ICP og opnået resultater, der afviger meget fra data opnået ved AAS med grafitovn eller ICPMS. Seks sæt af data, hvor optisk ICP og AAS med flamme har været anvendt, angiver, at resultaterne er mindre end angiven detektionsgrænse. Det konkluderes her ud fra, at disse metoder generelt ikke bør anvendes til kvantificering af indhold af cadmium i jord med indhold mindre end størrelsesordenen 1 – 5 mg/kg TS – afhængig af instrument og opsætning. Resultaterne angivet i parentes for m og CV<sub>R</sub> i Tabel 1 repræsenterer data fra laboratorier, der har anvendt oplukning i autoklave og bestemmelse af cadmium ved AAS med grafitovn eller ved ICPMS, og er således renset for ovennævnte uhensigtsmæssige metoder.