

Bestemmelse af olie i jord, Gaskromatografisk metode

1. Orientering og anvendelsesområde

Denne metode kan anvendes til at bestemme indholdet af pentanekstraherbare olieforbindelser i jord ved gaskromatografi med flammeionisationsdetektion (GC-FID).

Metoden bestemmer indholdet af enkeltforbindelser som benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (3 isomere), endvidere bestemmes sammensatte produkter som olie, fuelolie og nogle smøreolier. Det svarer til et kogepunktsinterval fra 80 °C til 490 °C og begrænses af benzen og n-C₃₅-alkan, pentacosan.

Udover bestemmelsen af indholdet af enkeltforbindelser og sammensatte produkter kan metoden benyttes til at beskrive produktets sammensætning. Hermed er der mulighed for at identificere, hvilke produkter den aktuelle forurening består af.

Metoden er baseret på brugen af GC-FID, idet denne detektor er karakteristisk ved, at alle kulbrinter principielt giver samme respons, hvilket er essentielt for metodens anvendelighed.¹

Den anførte metode har nogle indbyggede begrænsninger:

- Enkeltkomponenter kan fejlagtigt identificeres som andre komponenter med samme retentionstid, eksempelvis kan benzen og cyclohexan have samme retentionstid på nogle kolonnetyper.
- Meget flygtige forbindelser vil skjule sig i injektionstoppen.
- Meget tungt flygtige forbindelser som f. eks. asfalt vil ligge uden for denne metodes slutpunkt, der er n-C₃₅ med et kogepunkt på 494 °C.
- Apolære og svagt polære forbindelser eksempelvis stammende fra plantemateriale, mosejord eller gammel havbund vil kunne give et bidrag, selv om ekstraktionen med pentan + vandig pyrophosphat er rimelig selektiv. Denne positive bias er indbygget i denne og flere andre metoder til bestemmelse af olieindhold. Med denne kromatografiske metode vil en erfaren kemiker have mulighed for at vurdere de opnåede kromatogrammer og fastslå, om indholdet er mineralsk olie eller biologiske produkter.
- Andre forbindelser vil blive medbestemt ved denne metode, og bidrage til indholdet af olie med et indhold der ikke svarer til deres faktiske indhold:
 - Chlorerede opløsningsmidler medbestemmes i indholdet af olie og detekteres som et lavere indhold end det faktiske på grund af flammeionisationsdetektorens svagere respons for chlorerede opløsningsmidler.
 - PAH'er vil ekstraheres ufuldstændigt og ikke indgå med deres totale mængde i det beregnede indhold af olie.

1 GC-MS vil også kunne anvendes til bestemmelse af f.eks. BTEX og der vil her kunne opnås større sikkerhed i identiteten og dermed også i kvantificeringen. Anvendelsen af GC-MS er nærmere beskrevet i bilag 3.

- Andre forbindelser, der ikke er rene kulbrinter og indeholder ilt, eksempelvis DEHP eller MIBK, vil blive medbestemt med et lavere respons.

Følgende definitioner og begreber er anvendt:

- Olie i jord er de forbindelser, som kan ekstraheres og detekteres med denne metode.
- Olie opdeles i fire fraktioner:
 - fra og med benzen (C_6H_6) til og med n- C_{10} -alkan, (Interval $C_6H_6 - C_{10}$)
 - > n- C_{10} -alkan til og med n- C_{15} -alkan, (Interval $>C_{10} - C_{15}$)
 - > n- C_{15} -alkan til og med n- C_{20} -alkan, (Interval $>C_{15} - C_{20}$)
 - > n- C_{20} -alkan til og med n- C_{35} -alkan, (Interval $>C_{20} - C_{35}$)
- Benzen, toluen, ethylbenzen og xylener omtales samlet som BTEX.

Den prøvehåndtering, som beskrives i denne standard, kan også anvendes til bestemmelse af chlorerede opløsningsmidler ved gaskromatografi med enten electron-capture-detektion, (GC-ECD), eller massesелеktiv detektion (GC-MS).

2. Reference

Nordic Guidelines for Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples. Nordtest Technical Report 329. Sintef, Oslo (1997).

DS/EN ISO 16703:2011, Jordundersøgelse - Bestemmelse af Kulbrinteindhold i området C_6 til C_{40} ved gaskromatografi.

Metodedatablad M029 Tørstof og glødetab

3. Princip

40-60 g jord udtages i en 100 - 250 mL membranflaske. 20 mL pentan med intern standard injiceres gennem membranen, uden at flasken åbnes. Herefter tilsættes 20 mL pyrophosphatopløsning (0,05 M). Flasken med indhold rystes i 16 timer ved hjælp af et rysteapparat. Efter faseadskillelse, eventuelt efter centrifugering, overføres pentanfasen til små glas med teflonforede låg. Pentanekstraktet analyseres ved kapillar gaskromatografi med anvendelse af flammeionisationsdetektion, GC-FID. Kvantificeringen udføres ved at sammenligne det kromatografiske areal fra benzen til n- C_{35} -alkan med nogle specifikke forbindelser. Indholdet af olie opdeles i fire fraktioner efter komponenternes flygtighed.

Detektionsgrænsen for flygtige forbindelser som benzen, toluen og xylener ligger typisk på 0,1 mg/kg TS ved detektion med flammeionisationsdetektor (GC-FID). Detektionsgrænsen for sammensatte produkter afhænger af produkttype: eksempelvis 5 mg/kg for dieselolie, C_{10} - C_{25} , og 20 mg/kg for fuelolie, C_{25} - C_{35} .

4. Reagenser og standarder

Alle anvendte kemikalier skal være af analysekvalitet.

4.1 Pentan

Test renheden ved GC-FID før anvendelse, massefylde $0,6262 \text{ g/cm}^3$ ved 20°C .

4.2 Methanol

Test renheden ved GC-FID før brug, massefylde $0,7914 \text{ g/cm}^3$ ved 20°C .

4.3 Pyrophosphat

Natriumpyrophosphat, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ eller $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

4.4 Pyrophosphatopløsning 0,05 M

Svarende til 22,3 g/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ i vand, alternativt 13,3 g/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Holdbarheden vurderes til 1 uge ved opbevaring i stuetemperatur. Opløsningen skal kasseres, såfremt der ses udfældning.

4.5 Vand

Ledningsvand eller tilsvarende uden målelige indhold af de forbindelser eller produkter som skal bestemmes.

4.6 Interne standarder

Vælges blandt følgende forbindelser

Flygtige: chlorfluorbenzen, brombenzen eller chlorbenzen,

Semi-flygtige: orthoterphenyl, squalan, squalen eller n-triacontan.

4.7 Pentan med intern standard, stamopløsning:

Anvend mindst 2 interne standarder, en flygtig og en semi-flygtig. Den interne standard fremstilles ved afpipettering af de rene forbindelser og fortynding med pentan (4.1). Den sande mængde bestemmes ved vejning af de rene forbindelser og ved vejning af mængden af den samlede opløsning. Herefter kan koncentrationen i mg/kg beregnes, hvorefter koncentrationen i mg/L beregnes ved anvendelse af pentans massefylde. Stamopløsningen er holdbar i et halvt år, hvis den opbevares ved -18°C i vel tillukket beholder uden stort ovenstående luftrum (head-space).

4.8 Pentan med intern standard (Pentan IS):

Anbefalet koncentration er 10 - 20 mg/L. Fremstillingen foretages ved fortynding af stamopløsningen (4.7) med pentan (4.1). Opløsningen vurderes holdbar i 1 uge. Ved længere opbevaring skal holdbarheden valideres.

4.9 Standardstoffer til kalibrering:

Flygtige aromater: benzen, toluen, ethylbenzen, xylener (3 isomere), trimethylbenzen (C_3 -alkylbenzen, en udvalgt isomer), tetramethylbenzen (C_4 -alkylbenzen, en udvalgt isomer)

Interval C_6H_6 - C_{10} : toluen

Interval $> \text{C}_{10}$ - C_{15} : n-alkanerne C_{12} , C_{14}

Interval $> \text{C}_{15}$ - C_{20} : n-alkanerne C_{16} , C_{18}

Interval $> \text{C}_{20}$ - C_{35} : n-alkanerne C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{34}

4.10 Stamopløsninger af standarder:

Det anbefales at bruge færdigkøbte ampuller til kalibreringsstandarder.

Alternativt kan standardopløsningerne fremstilles ved afpipettering af de rene forbindelser og fortynding med pentan (4.1).

Den sande mængde bestemmes ved vejning af de rene forbindelser og ved vejning af mængden af den samlede opløsning. Herefter kan koncentrationen i mg/kg beregnes, hvorefter koncentrationen i mg/L beregnes ved anvendelse af opløsningsmidlets massefylde. Stamopløsninger af flygtige forbindelser er holdbar i et halvt år og andre forbindelser i 1 år, hvis de opbevares i fryser i vel tillukket beholder uden stort ovenstående luftrum (head-space).

4.11 Standardopløsninger til kalibrering.

Stamopløsningerne (4.10) fortyndes med pentan IS (4.8). Opløsningerne er holdbare i op til 6 måneder ved opbevaring i fryser i veltillukket beholder.

4.12 Standarder til identifikation:

Produkter: benzin (95 oktan blyfri), petroleum (JetA1), dieselolie, fuelolie, hydraulikolie, stenkulstjære, motorolie.

Enkeltforbindelser: trichlorethen, tetrachlorethen, naphthalen, 1- og 2-methylnaphthalen, phenanthren, anthracen, pyren, crysen, fluoranthen og benzo(a)pyren.

Standarderne håndteres som de øvrige forbindelser.

4.13 n-alkaner til bestemmelse af intervaller:

C₁₀, C₁₅, C₂₀, C₃₅.

4.14 Interne kvalitetskontrolopløsninger

Fremstilles i methanol for at sikre fuld opblanding med vandfasen inden ekstraktion:

Opløsning af BTEX i methanol (4.2), koncentration 5 mg/L.

Opløsning af dieselolie i methanol (4.2), koncentration 250 mg/L.

Opløsning af fuelolie i methanol (4.2), koncentration 1250 mg/L.

Færdigkøbte kontrolopløsninger samt blandinger af forskellige olieprodukter i passende koncentrationsniveauer kan ligeledes anvendes.

5. Apparatur

5.1 Glas:

Renheden af glasudstyr skal kendes og være dokumenteret. Glasudstyr, som ikke er engangsudstyr, skal rengøres ved normal laboratorieopvask efterfulgt af varmebehandling i glødevov ved en passende temperatur og tid for at fjerne flygtige urenheder. 400 - 500 °C i 2 timer er acceptabelt.

Volumetrisk udstyr og andet udstyr, som ikke tåler varmebehandling, rengøres ved almindelig opvask og skylles med opløsningsmiddel (pentan/acetone). Flasker og vials skal opbevares tillukkede.

Renheden af engangsudstyr skal kontrolleres jævnligt med stikprøver.

Til udtagning af jordprøver anvendes 100 - 250 mL membranflasker (glasflasker forsynet med et låg med et septum), som tillader at solventerne injiceres gennem membranen uden at flasken åbnes.

Membranen skal være teflonbeklædt på indersiden. Det anbefales, at flasken udleveres fra laboratoriet, og at taravægten er registreret på flasken.

Der anvendes vials med teflonbeklædte låg til opbevaring af ekstrakter.

5.2 Rysteapparat:

Apparat anvendes til at ryste prøverne i flaskerne. Det anbefales at placere flaskerne i vandret liggende position mens de rystes, således at de rystes i samme retning som centeraksen af flaskerne, altså på langs. Det er vigtigt at anvende kraftig rystning for at opnå ligevægt inden for den angivne ekstraktionstid. Der kan vælges mellem følgende indstillinger af rystebordet:

- Der anvendes en amplitude (afstand af rystebordets vandring fra centrum til yderposition) på min. 3 cm og en rystefrekvens på 200 rpm (vandring fra rystebordets ene yderposition til den anden yderposition og retur).
- Der anvendes en amplitude (afstand af rystebordets vandring fra centrum til yderposition) på min. 6 cm og en rystefrekvens på 100 rpm (vandring fra rystebordets ene yderposition til den anden yderposition og retur).

5.3 Centrifuge:

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

5.4 Gaskromatograf:

Et gaskromatografisk system med kapillarkolonne og flammeionisationsdetektor (FID) skal benyttes. FID er karakteristisk ved, at alle kulbrinter stort set giver samme respons hvilket er essentielt for

metodens anvendelighed til bestemmelse af olie og oliefraktioner. Et datasystem til beregning af kromatografiske arealer ved brug af tvungen basislinie og basislinieprojektion, og som er i stand til at gemme og re-integrere kromatografiske data, skal benyttes.

5.5 Kolonne:

Følgende kolonnedimensioner anbefales: 25-30 m, 0,2-0,3 mm ID and 0,2-0,5 µm filmtykkelse, 5 % phenylmethylsilicone. Kolonner med lav blødning og mulighed for høje temperaturer anbefales. Det kan eksempelvis være GC-MS-kolonner. Andre kolonner kan benyttes, hvis de lever op til kravene om kromatografisk ydeevne.

6. Fremgangsmåde

6.1 Prøveudtagning

Efter udtagning af en jordprøve overføres den hurtigt til en membranflaske, der lukkes umiddelbart efter. Det er vigtigt at sikre, at glaskanten og gevindet er fri for jordpartikler, som vil føre til, at en tæt lukning af membranflasken ikke kan opnås. Redskabet til prøveudtagning skal have en diameter, som er mindre end åbningen af membranflasken, for at forhindre partikler på glaskant og gevind.

Prøvemængder på 25 - 30 mL jord vil sikre, at prøvemængden er ca. 50 g. Membranflasken skal kun fyldes delvist for at tillade tilsætning af opløsningsmiddel og pyrophosphatopløsning, og for at sikre tilfredsstillende bevægelser 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 M029, idet der tages en større mængde jord i anvendelse, eksempelvis 10-20 g.

6.2 Opbevaring af prøver

Prøven skal transporteres til laboratoriet så hurtigt som muligt og inden for 1 døgn efter udtagning. Transport og opbevaring af prøve skal foregå ved 4 ± 2 °C i mørke. Ekstraktionen skal påbegyndes inden for 4 døgn efter prøvetagning.

6.3 Forbehandling

Den delvist fyldte membranflaske vejes og mængden af jord bestemmes ved at subtrahere taravægten. Hvis taravægten ikke kendes, vejes den tomme flaske efter ekstraktion, rengøring og tørring. En prøvemængde på 40 - 60 g er acceptabel når der anvendes 100 mL membranflasker.

Hvis mængden af jordprøve er mindre end 40 g, reduceres mængden af pentan forholdsvist for at opretholde detektionsgrænsen.

Ved anvendelse af 250 mL flasker kan mængden af solvent øges for at sikre tilfredsstillende ekstraktion.

6.4 Ekstraktion

Indled ekstraktionen indenfor 4 døgn efter prøvetagning.

Injicer 20 mL pentan IS (4.8)² og 20 mL pyrophosphat opløsning (4.4) gennem membranen. Hvis der er problemer med højt tryk i flasken kan der tilsættes en delmængde af pentan IS (4.8) til der forekommer fri fase i flasken, hvorefter flasken kan åbnes og resten kan tilsættes. Problemet med for højt tryk i flasken reduceres ved anvendelse af 250 mL membranflasker.

2 Andre opkoncentreringsforhold kan anvendes. Et forsøg med biologisk rensed lerjord viser at reduceret pentanmængde ikke formindsker / påvirker ekstraktionsudbyttet, men at usikkerheden øges hvis pentanmængden reduceres til mindre end 10 mL. Andre opkoncentreringsforhold end det foreskrevne er ikke omfattet af metoden.

Ekstraktion udføres ved almindelig laboratorietemperatur. Flasken rystes med et rysteapparat i 16 timer. Inden maskinel behandling rystes flasken kraftigt i hånden eller ved mekanisk rystning ved høj rystefrekvens i ca. 1 minut, indtil en ensartet suspension er opnået³. Det anbefales, at flaskerne placeres i rysteapparatet i liggende stilling, så de bliver rystet på langs af centeraksen af flasken.

Efter ekstraktionen aftages pentanfasen og overføres til glas med tætsluttende teflonbeklædte låg. Det kan være nødvendigt at anvende centrifugering af ekstraktionsbeholderen for at opnå en fri, klar pentanfase. Glassene opbevares i fryser indtil gaskromatografering.

6.5 Gaskromatografiske betingelser

Der skal vælges betingelser, hvor der opnås en tilfredsstillende kromatografering i hele området fra benzen til $n\text{-C}_{35}$. Eksempler på anvendelige gaskromatografiske betingelser er angivet i bilag 1.

Krav til ydeevne:

- Der skal kunne opnås basislinieseparation på n -alkanerne i kalibreringsstandard (4.11).
- Der må ikke være uhensigtsmæssig diskriminering af tungere forbindelser og der skal kunne opnås ensartede respons for de anvendte n -alkaner hvilket kontrolleres ved at arealet af $n\text{-C}_{35}$ skal være mindst 80 % af arealet af $n\text{-C}_{20}$.
- For at sikre at fraktionen fra C_{20} - C_{35} kan bestemmes tilfredsstillende, skal injektionstemperaturen være tilstrækkelig høj og sluttemperaturen af ovnen skal være høj og holdes i lang tid, samtidig med at flowhastigheden skal være høj.

Kolonne og det tilhørende temperaturprogram skal vælges således, at de interne standarder ikke falder sammen med typiske forbindelser fra almindelige kulbrinteprodukter. Ved prøver med højt indhold af kulbrinter kan der ske påvirkning af bestemmelsen af de interne standarder, hvorfor disse prøver må fortyndes med pentan IS (4.8) og analyseres igen.

6.6 Gaskromatografisk bestemmelse

Der indsprøjtes 1-5 μL opløsning. Der foretages 1 injektion af hver prøve.

Hvis prøvens indhold af kulbrinter overstiger det lineære område skal prøven fortyndes med pentan IS (4.8) og analyseres på ny.

De interne standarder anvendes som kvalitetskontrol af retentionstider og injektionsteknik samt til at korrigere for eventuelle tab under prøvehåndteringen, f.eks. fordampningstab.

Det vil kunne forekomme, at prøvens indhold af kulbrinter er så betydeligt, at den interne standard ikke kan bestemmes tilfredsstillende. Hvis det er tilfældet skal ekstraktet fortyndes med pentan IS (4.8) og analyseres på ny.

6.7 Kontrolanalyser

6.7.1 Blindprøver

Der gennemføres mindst en komplet blindprøvebestemmelse ved hver analyseserie. 50 g jord eller sand uden indhold af oliekomponenter analyseres som en almindelig prøve. Ved kontinuerlig produktion skal blindprøver fremstilles og medanalyseres dagligt.

³ Visse jordtyper kan kræve tilsætning af større mængder pyrophosphatopløsning (4.4) for at opnå en suspension af hele materialet.

Endvidere gennemføres der i hver gaskromatografisk serie flere bestemmelser af pentan uden intern standard med henblik på at vurdere opløsningsmidlets renhed og for at kunne kompensere for ændringer i basislinien relateret til kolonneblødning og afsmitningseffekter.

6.7.2 Kontrolprøver

Der gennemføres i hver analyseserie mindst en kontrolanalyse på en kontrolprøve med kendt indhold. Kontrolprøven fremstilles ud fra 50 g jord eller sand ved tilsætning af 1,00 mL methanolopløsning af de forbindelser, som metoden kan bruges til: BTEX og produkter som benzin, gasolie og fuelolie (4.14).

Kontrolprøven bør analyseres for hver ca. 10 prøver.

7. Resultater

De interne standarder anvendes til kontrol af retentionstid og injektionsteknik. Forholdet mellem de to interne standarder skal være konstant.

De interne standarder anvendes endvidere for at korrigere for et eventuelt tab i forbindelse med prøvehåndteringen, f.eks. fordampning af pentan.

Inden en beregning af prøverne kan påbegyndes, skal det vurderes, om enkeltforbindelserne er identificeret rigtigt, om integrationen er foretaget korrekt, og om der kan have været tilfælde af afsmitning fra foregående prøver/injektioner. Se 7.1

7.1 Integration

Ved alle beregninger skal anvendes integration til basislinien, for at sikre at kromatografisk uopløste forbindelser, der giver en bue i kromatogrammet i stedet for skarpe toppe, bliver medbestemt. Princippet i denne form for integration er vist i ISO 16703.

En ikke-vandret basislinie i slutningen af kromatogrammet (retentionstid større end $n\text{-C}_{35}$) med et højere signal end stammende fra kolonneblødningen indikerer, at prøven indeholder højt kogende komponenter med mere end 35 kulstofatomer. Det skal sikres at disse komponenter i tilstrækkelig grad når at komme ud af kolonnen, således at efterfølgende prøver ikke påvirkes.

7.2 Kalibrering

Når metoden anvendes første gang samt når kolonne type, apparat eller operatør skiftes, udføres en basiskalibrering med mindst fem forskellige koncentrationer af kalibreringsopløsning i området 0,1-20 mg/L for enkelt komponenter. Linearitet udenfor dette område skal fastlægges individuelt.

Der etableres en standardkurve, som bør være lineær og gå gennem (0,0).

Ved daglig brug af instrumentet, hvor der ikke er foretaget ændringer af kolonne eller lignende, er det efterfølgende tilstrækkeligt at verificere kalibreringen med 1 standard.

Kontroller kalibreringen overfor kontrolprøven (6.7.2). Det fundne indhold bør ligge indenfor $\pm 10\%$ af referenceværdien.

7.3 Beregning

Princippet i beregningen er, at der anvendes ekstern standardkurve under anvendelse af intern standard. Når indholdet af olie bestemmes, skal kolonneblødningen fratrækkes signalet inden integrationen af arealerne.

Ved en lineær standardkurve tvunget gennem (0,0) bestemmes hældningen, H ved følgende udtryk:

$$H = \frac{A_{st} \times C_{is,st}}{C_{st} \times A_{is,st}}$$

og prøvernes indhold C_p bestemmes derefter ved:

$$C_p = \frac{A_p \times C_{is}}{A_{is,p} \times H} \times \frac{v}{m} \times \frac{F}{TS}$$

H	:	hældningen af standardkurven
C_p	:	koncentration i prøven mg/kg TS
C_{st}	:	koncentration af standard, mg/L
C_{is}	:	koncentration af intern standard, mg/L
$C_{is,st}$	:	koncentration af intern standard i standarden, mg/L
A_{st}	:	arealet af standarden
$A_{is,st}$	:	arealet af intern standard i standard
A_p	:	arealet i prøven
$A_{is,p}$	:	arealet af intern standard i prøven bestemt ved valley-to-valley integrering
v	:	volumen af pentan i mL
m	:	masse (vægt) af prøven i g
TS	:	tørstofindholdet i kg/kg
F	:	evt. fortynding

Disse beregninger kan udføres af de fleste kromatografisystemer.

Indholdet af C_3 -alkyl-benzener og C_4 -alkyl-benzener kan estimeres i en typisk benzinforurennet prøve ud fra det totale integrerede areal i intervallet fra o-xylen til naphthalen. Der er her gjort den antagelse, at alle forbindelser i en typisk benzinforurening kan henføres til aromatiske forbindelser, alkylbenzener. Det opnåede resultat vil derfor i et mindre omfang overestimere indholdet af C_3 -alkyl-benzener og C_4 -alkyl-benzener. Såfremt prøven indeholder andre forbindelser eller produkter i intervallet fra o-xylen til naphthalen, kan indholdet af C_3 -alkyl-benzener og C_4 -alkyl-benzener ikke bestemmes ved GC-FID.

7.4 Beregning af indholdet af kulbrinter fordelt på 4 fraktioner

Totalarealet fratrækkes kolonnebaggrunden og arealerne fra de interne standarder inden koncentrationen beregnes.

Totalindholdet i prøven opdeles i 4 fraktioner, der anvender hver sine specifikke forbindelser til beregningen:

$C_6H_6 - C_{10}$:	fra benzen til og med n- C_{10} , som beregnes vha. responset for toluen
$C_{10} - C_{15}$:	> n- C_{10} til og med n- C_{25} , som beregnes vha. det gennemsnitlige respons for n-alkanerne n- C_{12} og n- C_{14} .
$C_{15} - C_{20}$:	> n- C_{15} til og med n- C_{20} , som beregnes vha. det gennemsnitlige respons for n-alkanerne n- C_{16} og n- C_{18}
$C_{20} - C_{35}$:	> n- C_{20} til og med n- C_{35} , som beregnes vha. det gennemsnitlige respons for n-alkanerne n- C_{24} , n- C_{28} , n- C_{32} og n- C_{34}

Med i beregningen af disse kulbrintefraktioner indgår hermed arealerne for de enkeltforbindelser der er bestemt som enkeltkomponenter.

7.5 Resultatangivelse

Resultaterne skal angives med ét betydende ciffer for resultater under de anførte værdier ellers med to betydende cifre:

enkeltforbindelser som BTEX	0,1 mg/kg TS ⁴
olie i intervallet C ₆ H ₆ - C ₁₀	10 mg/kg TS
olie i intervallet C ₁₀ - C ₁₅	10 mg/kg TS
olie i intervallet C ₁₅ - C ₂₀	10 mg/kg TS
olie i intervallet C ₂₀ - C ₃₅	100 mg/kg TS

Summen af de beregnede indhold i de 4 fraktioner, anføres ved at addere alle resultater, der er signifikant forskellige fra evt. blindbidrag, inden der er foretaget afrundinger. Her anføres altid 2 betydende cifre for resultater over 10 mg/kg TS.

Standarderne til identifikation (4.12) benyttes til at identificere produktsammensætningen og identificere enkeltforbindelser. Disse iagttagelser anføres i resultatskemaet under bemærkninger.

8. Præcision og rigtighed

Ved en interlaboratorieundersøgelse gennemført i maj 1998 med deltagelse af 25 danske laboratorier er der opnået følgende resultater:

PRØVETYPE	PRODUKT	Genfindelse %	CV(r) %	CV(R) %
OPLØSNINGER	Benzin, 228 mg/L	76,8	4,6	13,8
	Diesel, 660 mg/L	78,1	5,5	20,2
	Fuel, 2150 mg/L	77,8	7,0	20,4
JORD, spiket	Diesel, 53 mg/kg	88,7	6,1	20,4
	Fuel, 242 mg/kg	79,2	4,4	16,2
EKSTRAKT af prøve A, forurennet jord	Niveau 240 mg/L	-	5,9	26,2
JORD, forurennet (prøve A)	Niveau 70 mg/kg	70,0	10,9	39,6

⁴ Hvis BTEX bestemmes med GC-MS som beskrevet i bilag 3 kan typisk opnås en detektionsgrænse på 0,01 mg/kg TS pr. enkeltkomponent og resultatet skal i disse tilfælde opgives med 2 betydende cifre.

PRØVETYPE	PRODUKT	Genfindelse %	CV(r) %	CV(R) %
OPLØSNING	Benzen, 5 mg/L	105,2	2,4	14,4
	Toluen, 5 mg/L	105,7	3,0	12,1
	Ethylbenzen+			
	Xylener, 20 mg/L	102,2	3,8	14,6
Opløsning af benzin	Benzen, 1 - 5 mg/L	-	3,5 / 3,4	34,3 / 34,9
	Toluen, 10 – 40 mg/L	-	1,4 / 2,5	8,3 / 12,6
	Ethylbenzen+			
	Xylener, 13 - 50 mg/L	-	3,2 / 3,4	13,2 / 11,7
JORD, spiket med benzin	Benzen, 0,6 mg/kg	-	7,1	34,1
	Toluen, 6 mg/kg	-	3,6	9,1
	Ethylbenzen+			
	Xylener, 9 mg/kg	-	2,7	12,7

CV(r) : Variationskoefficient inden for ét laboratorium, %
 CV(R) : Total variationskoefficient, %
 - : Ikke beregnet, sand værdi kendes ikke.

9. Analyserapport

Analyserapporten skal som minimum indeholde følgende:

- henvisning til denne metode, f.eks. Olie ved GC-FID, Reflab metode 1:2019.
- nøjagtig identifikation af den enkelte prøve.
- angivelse af tidspunktet for prøvernes modtagelse på laboratoriet.
- koncentrationer i mg/kg TS af enkeltforbindelser, fraktioner af olie og det samlede indhold af olie eksempelvis som anført i bilag 2.
- kvalitative informationer som angivelse af olietyper, evt. nedbrydningsgrad af olie, tegn på indhold af PAH eller chlorerede opløsningsmidler.
- indhold af forbindelser, der ikke kan henføres til mineralolieprodukter men derimod af biologisk materiale, skal beskrives. Der er mulighed for at udspecificere indholdet af kulbrinter til mineralolie henholdsvis indhold af biologiske forbindelse, hvis der foreligger den fornødne dokumentation og sporbarhed. Grundlaget for denne udspecificering skal fremgå af rapporten og være tilgængelig evt. i form af henvisninger.
- det skal anføres, at de anførte enkeltkomponenter alene er bestemt ud fra retentionstiden på én kolonne, medmindre der er udført verifikationsanalyse på en anden kolonnetype eller ved massespektrometri.
- kopi af kromatogrammer fra alle de analyserede prøver, samt fra blindprøver og relevante standarder/kontroller skal være tilgængelige for rekvirenten⁵.

⁵ Kromatogrammer skal være af en kvalitet, der tillader, at modtageren kan vurdere sammensætningen af de olieprodukter, som prøven måtte indeholde, hvorfor kromatogrammer skal have en brugbar responsskala.

- enhver afvigelse fra denne standard skal anføres i analyserapporten. Konsekvens af afvigelsen skal fremgå.

10. Supplerende litteratur

ISO 16703:2004 Soil quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography.

Interlaboratory Study of Three Methods for Analyzing Petroleum Hydrocarbons in Soil. American Petroleum Institute, 4599, 1994.

Nordic Interlaboratory Test. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen No. 30 ISBN 87-7810-777-6, 1997.

Ekstraktionsforsøg på olieforurenet homogeniseret jord, rapport, M & L Helsingør, 1995.

Interlaboratorieundersøgelse for analyse af olie i jord ved GC-FID. 2. metodeafprøvning 1997. VKIs rapport til Miljøstyrelsen, februar 1998

Analyse af olie i jord ved GC-FID, interlaboratorieundersøgelse, maj 1998. VKIs rapport til Miljøstyrelsen, juli 1998.

Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger

Bilag

Bilag 1 Eksempler på kromatografiske betingelser

Bilag 2 Eksempel på rapporteringsskema

Bilag 3 Bestemmelse af BTEX ved GC-MS

Bilag 4 Andre fraktioner

Bilag 1 Eksempler på kromatografiske betingelser
Informativt

Betingelser	Eksempel 1	Eksempel 2
Injektor	Split/Splitless, 315 °C	On-column
Liner ⁶	min. 200 µL ved 1 µL inj.	
Kolonnedimension ⁷	25 m, 0,2 mm ID, 0,2 µm film	2,5 m, 0,53 mm ID, deaktiveret forkolonne og 30 m, 0,22 mm ID, 0,5 µm film
Kolonnetype	5% phenylmethylsilicone, eks. HP Ultra 5	
Bære gas ⁸	H ₂ , 1 mL/min.	He, konstant flow, 1,5 mL/min
Kolonne tryk ⁹	17 psi.	
Flow septum vent	0,4 mL/min	
Flow split vent.	60 mL/min	
Injektion	1 µL, Splitless	1 µL
Detektor ¹⁰	FID, 350 °C	FID, 325 °C
Temperatur program	40 °C i 4 min. 5 °C/min til 110 °C 8 °C/min til 320 °C, hold i 10 min	40 °C i 2 min. 6 °C/min til 100 °C 10 °C/min til 310 °C, hold i 15 min

6 Linere forsynet med glasuld giver en bedre fordampning af de injicerede olieprodukter, og de tungeste n-alkaner og andre tunge forbindelser opnår dermed et respons, der svarer til de lette.

7 Kolonnediameteren skal være 0,2-0,3 mm ID; større diameter kræver længere kolonner for at opnå samme effektivitet

8 Der kan med både hydrogen og helium opnås en tilfredsstillende kromatografering, men med hydrogen kan gasflowet øges betydeligt uden at den kromatografiske opløsningssevne mindskes signifikant. Derfor kan analysetiden reduceres ved anvendelse af hydrogen som bæregas.

9 Aktiv styring af bæregashastigheden anbefales, idet flygtige forbindelser kan opnå god separation med et moderat flow, mens de tungtflygtige forbindelser kan tvinges hurtigere igennem ved et højere tryk. Herved forbedres analysekvaliteten, samtidig med at analysetiden reduceres.

10 Detektortemperaturen skal være højere end sluttemperaturen af kolonneovnen, der igen skal være højere end injektionstemperaturen ved split/splitless.

Bilag 2 Eksempel på rapporteringsskema Informativt

Stof Prøve- mærkning	Benzen	Toluen	Ethylbenzen + xylener	Kulbrinter					Bemærkninger		TS
				C ₆ H ₆ - C ₁₀ inkl. BTEX mg/kg TS	C ₁₀ - C ₁₅ mg/kg TS	C ₁₅ - C ₂₀ mg/kg TS	C ₂₀ - C ₃₅ mg/kg TS	Sum mg/kg TS	PAH eller chlorerede opløsningsmidler	Olieprodukt	
	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS								%
RB1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 2,5	<5	< 5	< 20	i.p.	nej	-	91
B2 0,5 m	1,1	1,7	5,0	24	7	3	< 20	34	nej	benzin	87
B4 3,5 m	< 0,1	< 0,1	0,83	3	90	120	< 20	210	nej	delvist nedbrudt gasolie	90
B9 2,0 m	0,31	1,5	3,4	35	420	550	< 20	1000	nej	gasolie	88
Prøverne er modtaget den 6. januar 1998 i 100 mL RedCap-flasker med membran og ekstraktionen er påbegyndt den 7. januar 1998 i.p. : ikke påvist											

Bilag 3 Bestemmelse af BTEX ved GC-MS Informativt

Pentanekstraktet fra ovenstående metode kan anvendes til bestemmelse af BTEX'er og chlorerede kulbrinter ved GC-MS. Nedenfor er skitseret et eksempel på en metode hertil.

Anvendelse af MS-detektion reducerer risikoen for interferens og kan forbedre detektionsgrænsen.

GC betingelser kan f.eks. anvendes som beskrevet for GC-FID i bilag 1. Det er vigtigt, at temperaturprogrammet sikrer, at tunge forbindelser er ude af kolonnen før næste prøve injiceres.

MS betingelser

Type: Electron impact
Mode: SIM

Komponent	Primær ion	Sekundær ion
Chloroform	83	85
1,1,1-trichlorethan	97	99
Benzen	78	77
Tetrachlormethan	117	119
Trichlorethen	130	95
Toluen	91	92
Tetrachlorethen	166	131
Ethylbenzen	91	106
m- og p-xylen	91	106
o-xylen	91	106
Brombenzen (ISTD)	75	

Forholdet mellem størrelsen på sekundærionen og primærionen i standarden registreres og anvendes som kontrolparameter.

For at sikre korrekt identifikation bør forholdet mellem ionerne i prøverne maksimalt afvige $\pm 20 \%$ fra forholdet mellem ionerne i standarden.

Bilag 4 Andre fraktioner
Informativt

Udover de fraktioner der er nævnt i metoden kan andre fraktioner beregnes med denne metode, blot det sker efter samme principper og overfor et passende antal n-alkaner, der er repræsentative for hver fraktion.