

Lorena Olivares, Patrick Lindén,
lorena.olivares@sis.se, patrick.linden@sis.se

Instruktion för analys av fraktionen Aromater >C16-C35

Innehåll

1.	Bakgrund	3
2.	Inledning	3
2.1.	Provberedning	4
2.2.	Separations- och detektionsmetoder	4
2.3.	Kvantifiering.....	4
2.4.	Kvalitetskontroll	5
2.5.	Redovisning av resultat	5
3.	Bilagor	5

1. Bakgrund

Naturvårdsverket publicerade år 2009 nya riktvärden för aromatfraktionen >C16-C35. Vid tidpunkten för publiceringen saknades för laboratoriebranschen och andra aktörer en gemensam analysmetod. På initiativ av Naturvårdsverket och representanter från branschen togs därför denna rapport fram för bestämning av tyngre aromatiska kolväten för fraktionen >C16 – C35.

Rapporten syftar också till att höja nivån av tillförlitliga och jämförbara analysresultat som kan används som beslutunderlag av både företag och myndigheter och för att underlätta riskvärderingen och bedömningen av förorenade massors farlighet.

Arbetet utfördes inom ramen för SIS tekniska kommitté TK535 Karaktärisering av avfall, mark och slam. En arbetsgrupp (AG1) inom kommittén bildades för ändamålet med följande deltagare:

- Eurofinns Environment Sweden AB, Patrick van Hees
- Kemakta Konsult AB, Mark Elert
- ALS Scandinavia AB, Sture Grägg, Per Ivarsson
- ALcontrol AB, Kristoffer Warman
- Swedish Standards Institute, Lorena Olivares (projektledning)

Magdalena Gleisner från SPIMFAB deltog som inbjuden expert.

2. Inledning

Metoden beskriver analys av fraktionen aromater >C16-C35 i jord och sediment med GC-MS.

Analysen avser fraktionen som är beskriven i Naturvårdsverkets rapport nr 5976 ”Riktvärden för förorenad mark” publicerad hösten 2009. Analysen av de övriga aromatfraktionerna >C8-C10 samt >C10-C16 finns beskriven sedan tidigare av SPIMFAB/SPI. Syftet är att standardisera analysen för att erhålla jämförbara resultat mellan olika laboratorier. För att fastställa vilka aromater i intervallet >C16-C35 som förekommer i de typer av prover som inkommer till laboratorierna har omkring 500 prover screenats. Dessa prover anses utgöra ett representativt tvärsnitt och de aromater som identifierats anses vara de som bör ingå i fraktionen aromater >C16-C35. Hänsyn har även tagits till toxicitet för olika föreningar. Tre föreningar i intervallet har identifierats som särskilt toxiska. Dessa är 7,12-Dimetylbenso(a)antracen, 7-Metylbenso(a)antracen och 5-Metylkrysen. Den första föreningen har inte hittats i några screenade prover och de två senare föreningarna koeluerar med andra isomerer och går ej att separera och identifiera med säkerhet med denna analysmetod. Trimetylfenantrener och tetrametylfenantrener som ibland påträffats i prover har ej medtagits i denna analysmetod då dessa främst härrör från förekomst av humus.

Metoden mäter 26 möjliga isomerer där två isomerer används för att beräkna responsfaktorer för summafraktionen aromater.

2.1. Provberedning

Prov extraheras med valfri extraktionsmetod (t.ex. ASE, skakning, soxhlet eller ultraljud) och valfritt opolärt lösningsmedel med kokpunkt mellan 36 och 81°C. Internstandard sätts till provet före extraktion. Laboratoriet måste kunna visa att extraktionsutbytet är minst 60 %. Eftersom inget referensmaterial existerar för aromaterna i fraktionen kan detta visas genom att extraktionsutbytet av PAH-16 beräknas med hjälp av ett certifierat referensmaterial. Extraktionsutbytet kan antas vara det samma för PAH-16 och aromater >C16-C35. Med fördel kan laboratoriet använda samma parametrar vid extraktion av aromatfraktionen >C16-C35 som vid extraktion av övriga mellanflyktiga föreningar enligt SPIMFAB/SPI och följaktligen även använda samma extrakt vid analysen.

2.2. Separations- och detektionsmetoder

Gaskromatografi och masspektrometri ska genomgående användas som analysmetod.

Exempel på instrumentering : Se bilaga 2

”Full-scan-spektra” upptas i området 43 t o m 350 amu för bestämningen. Selected Ion Monitoring (SIM) kan användas för bestämning i stället för ”Full scan”. Förutsättningen för att respektive metodik ska kunna användas är att önskvärd LOQ (limit of quantitation) kan uppnås.

2.3. Kvantifiering

Beräkning av summa aromater >C16-C35:

Se Bilaga 1.

Två grupper föreningar kvantifieras och halterna av dessa grupper redovisas. Dessutom redovisas summahalterna av dessa två grupper som halten aromater >C16-C35.

Genom att analysera standardsubstanser med kända halter har fastställts att responsen för de olika föreningarna inom varje grupp skiljer sig åt <20 %. Detta medför att responsfaktorn för en enstaka förening i vardera gruppen kan användas för kvantifiering av samtliga föreningar i respektive grupp. För gruppen Metylpyrener/ Metylfluorantener integreras samtliga toppar med fragment $m/z = 215$ och för gruppen Metylkryserer/ Metylbenso(a)antracener integreras samtliga toppar med fragment $m/z = 242$. Det ska säkerställas med angivna kvalificeringsjoner att detekterade föreningar verkligen hör till ovanstående grupper. För gruppen Metylpyrener/ Metylfluorantener används responsen för 1-Metylfluoranten och för gruppen Metylkryserer/ Metylbenso(a)antracener används responsen för 2-Metylkrysen.

Föreningarna kvantifieras med internstandardmetodik. Som internstandard rekommenderas deutererad Perylen. Föreningar kvantifieras mot angivna standarder med korrigering för återvinning av till provet tillsatt internstandard (IS). Återvinning av IS måste vara bättre än 25 % för att en giltig kvantifiering ska kunna utföras.

Kalibreringstabellen upprättas i minst tre nivåer utöver origo, på för varje förening anvisat masstal. Avläsningar för samtliga mätpunkter ska ligga över lägsta och under högsta kalibreringspunkten. Linearitetsområdet ska visas. Inga extrapoleringar utöver högsta kalibreringspunkten är tillåtna för prov med höga halter. Endast linjära området av kalibreringskurvan nyttjas.

2.4. Kvalitetskontroll

För att resultatet ska godkännas ska återvinningen av internstandarderna överstiga 25%. Signal/ brus-förhållandet får på LOQ ej understiga 5. Förhållandet mellan kvantifieringsjon och kvalificeringsjon får ej understiga 70 % från de kvoter som kalibreringsstandarderna uppvisar.

2.5. Redovisning av resultat

Halten av Metylpyrener/ Metylfluorantener redovisas
Halten av Metylkrysener/ Metylbenso(a)antracener redovisas.
Summan av dessa två halter redovisas som Summa aromater >C16-C35.

Riktvärdet för förorenad mark (känslig markanvändning) = 10 mg/kg TS
Önskvärd LOQ för summa aromater >C16-C35 = 1 mg/kg TS

3. Bilagor

1. Föreningar i Aromater >C16-C35
2. Parametrar till analysmetod >C16-C35
3. Exempelkromatogram för Metylpyrener + Metylfluorantener
4. Exempelkromatogram för Metylkrysener + Metylbenso(a)antracener