



PROVNINGSJÄMFÖRELSE  
2004

Bestämning av Petroleumkolväten med GC/MS

Tomas Alsberg

Ann-Sofie Kärsrud

Laboratoriet för analytisk miljökemi i  
samarbete med SPIMFAB

Institutet för tillämpad miljöforskning

Institute of Applied Environmental Research



**ITM-rapport 120**

**Bestämning av petroleumkolväten med GC/MS  
– en provningsjämförelse**

**Tomas Alsberg och Ann-Sofie Kärsrud**

**Laboratoriet för Analytisk Miljkemi, Institutet för Tillämpad  
Miljöforskning (ITM), Stockholms universitet  
106 91 Stockholm**

**Maj 2004**

ISSN 1103-341  
Tryckeri: ITM, 2004-05-10  
ISRN SU-ITM-R-120-SE



## Provningsjämförelse 2004 - Bestämning av petroleumkolväten med GC/MS

Tomas Alsberg och Ann-Sofie Kärsrud, Laboratoriet för analytisk miljökemi, Institutet för tillämpad miljöforskning (ITM), Stockholms universitet, 106 91 Stockholm

<b>Innehållsförteckning</b>	<b>sida</b>
Sammanfattning.....	2
Bakgrund.....	3
Genomförande.....	3
Resultat och diskussion.....	4
Principalkomponentanalys (PCA).....	5
Bestämning med head-space-teknik.....	5
Bestämning med lösningsmedelsinjektion.....	6
Slutsatser och rekommendationer.....	7
Referenser.....	7

### **Tabeller**

Tabell 1. Resultat.....	8
Tabell 2. Statistik.....	9

### **Figurer**

<b>Figur 1.</b> Score-plot från PCA inkl. alla variabler.....	10
<b>Figur 2.</b> Score-plot från PCA exkl. individuella PAH.....	10
<b>Figur 3.</b> Head-space, Alifater C5-C8.....	11
<b>Figur 4.</b> Headspace, alifater >C8-C10.....	11
<b>Figur 5.</b> alifater >C8-C10.....	12
<b>Figur 6.</b> alifater >C10-C12.....	12
<b>Figur 7.</b> alifater >C12-C16.....	13
<b>Figur 8.</b> alifater >C16-C35.....	13
<b>Figur 9.</b> Head-space, bensen.....	14
<b>Figur 10.</b> Head-space, s:a TEX.....	14
<b>Figur 11.</b> aromater, >C8-C10.....	15
<b>Figur 12.</b> aromater, >C10-C35.....	15
<b>Figur 13.</b> s:a PAH.....	16
<b>Figur 14.</b> acenaften & acenaftylen.....	17
<b>Figur 15.</b> naftalen & fenantren.....	17
<b>Figur 16.</b> fluoren & antracen.....	18
<b>Figur 17.</b> fluoranten & pyren.....	18
<b>Figur 18.</b> bens(a)antracen & chrysen.....	19
<b>Figur 19.</b> benso(b)fluoranten & benso(k)fluoranten.....	19
<b>Figur 20.</b> benso(a)pyren & benso(ghi)perylen.....	20
<b>Figur 21.</b> indeno(1,2,3-cd)pyren & dibenso(a,h)antracen.....	20

## Sammanfattning

En provningsjämförelse avseende bestämning av petroleumkolväten har genomförts inom ramen för SPIMFABs (Svenska Petroleum Institutets Miljösaneringsfond AB) arbete med att markundersöka och sanera nedlagda bensinstationer.

Bestämningstekniken var GC/MS enligt SPIMFABs standard för analyser 3.6.

Lättflyktiga alifatiska kolväten, C5-C8 och >C8-C10, samt flyktiga aromatiska kolväten, dvs bensen och s:a TEX (toluen, etylbensen och xylener) bestämdes med head-space-teknik. Övriga kolväten bestämdes med split-splitless eller on-column-injektion. Proverna utgjordes av syntetiska standardblandningar i form av vattenlösningar i head-space-vialer (lättflyktiga kolväten), eller i igensmälta glasampuller (övriga kolväten). De lättflyktiga kolvätena bestämdes som dubbelprov och övriga i triplikat. Fem laboratorier deltog i provningsjämförelsen. Resultaten presenteras i tabeller och figurer. Alltför låga värden erhöles för lättflyktiga alifatiska kolväten, medan övriga inrapporterade värden generellt stämde relativt väl med de förväntade värdena. Variationen, såväl inom som mellan laboratorierna var i de flesta fall acceptabel. I vissa fall var dock avvikelserna för enskilda laboratorier otillfredsställande. En orsak till avvikande värden för de lättflyktiga alifatiska kolvätena kan ha varit att head-space-vialerna som skickats till laboratorierna ej var täta nog för dessa ämnen.

## Bakgrund

Inom ramen för SPIMFABs (Svenska Petroleum Institutets Miljösaneringsfond AB) arbete med att markundersöka och sanera nedlagda bensinstationer genomförs kemiska analyser av jord och vattenprover. Analystjänsterna upphandlas centralt av SPIMFAB.

Under 2003 genomfördes en provningsjämförelse med de laboratorier som anlitas av SPIMFAB i detta arbete (1). Analystekniken var gaskromatografi-masspektrometri (GC/MS) enligt SPIMFABs standard för analyser 3.6 (2). Proverna utgjordes av två kontaminerade jordprover. Resultatet från den provningsjämförelsen visade på stor spridning i analysresultaten mellan laboratorierna, medan spridningen inom laboratorierna var liten. Eftersom bestämningen omfattade alla moment i analysen dvs extraktion, upparbetning och slutbestämning gick det inte att fastlägga orsaken till den betydande variationen.

Med denna bakgrund bestämdes att i februari 2004 genomföra en provningsjämförelse som enbart omfattade själva bestämningstekniken. Föreliggande rapport redovisar resultaten från denna. Synpunkter som framförs i rapporten är författarnas egna och speglar inte nödvändigtvis SPIMFABs åsikter.

## Genomförande

I enlighet med SNV 4889 "Förslag till riktvärden för förorenade bensinstationer" bestämdes följande parametrar:

Alifater: C5-C8; >C8-C10; >C10-C12; >C12-C16; S:a>C16-C35

Aromater: Bensen; S:a TEX; >C8-C10; >C10-C35; 16 enskilda PAH; S:a PAH .

Kemikalieföretaget Teknolab gavs i uppdrag att göra två olika vattenlösningar, innehållande lättflyktiga alifatiska (C5-C10) respektive lättflyktiga aromatiska kolväten (bensen och TEX). Dessa vattenlösningar fördelades i 20 ml head-space-vialer, 10 ml i varje vial, som sedan förslöts med septum och aluminiumlock. Vialerna skickades sedan till ITM. Headspaceproverna benämndes A (alifater, 90 ug/l) resp C (aromater, bensen 10 ug/l, övriga 100 ug/l).

Övriga prover utgjordes av igensmälta ampuller innehållande kommersiella kolväteblandningar som späts till lämplig koncentration och satts på ampull vid ITM:

**B**: alifatiska kolväten i normal-hexan för bestämning av alifater >C8-C35, 4 ng/ul per komponent.

**D**: aromatiska kolväten i normal-hexan för bestämning av aromater >C8-C35, 2 ng/ul per komponent.

**E**: polycykliska aromatiska kolväten (PAH) i Toluén för bestämning av 16 individuella PAH, 1 ng/ul per komponent.

Då avsikten med denna provningsjämförelse inte var att testa metodens gränser, valdes koncentrationerna i dessa standardprover så att de inte skulle vara varken extremt låga eller extremt höga. Laboratorierna erhöll två vialer vardera av A och C,

samt en ampull vardera av B, D och E. Laboratorierna uppmanades att svara inom två veckor från erhållandet av proverna.

Fem analyslaboratorier tillfrågades om man ville delta i provningsjämförelsen. Alla fem accepterade och fullföljde. Laboratorierna var:

ALControl AB, Linköping; AnalyCen Nordic AB, Lidköping; Analytica i Täby AB; Milana A/S, Helsingör, Danmark; Sweco Ecoanalys, Stockholm (nuvarande Analytica i Stockholm AB). Dessa fem är de laboratorier som SPIMFAB för närvarande anlitar.

Alla analysvar sändes till Institutet för Tillämpad Miljöforskning (ITM) vid Stockholms Universitet. ITM sammanställde resultaten och bearbetade dessa statistiskt.

Några deltagare meddelade i samband med rapporteringen vissa omständigheter som kan ha påverkat deras resultat:

Lab 1 gör normalt bestämningen av alifater >C8-C12 med head-space.

Lab 4 gör normalt bestämningen av PAH på cyklohexan:etylacetatlösningar (1:1).

Lab 4 anförde att head-space-vialernas lock inte satt på ordentligt.

Lab 5 har använt ”purge and trap” istället för head-space-teknik.

## Resultat och diskussion

De fem deltagande laboratorierna är i rapporten slumpvis numrerade enligt Lab 1-5.

Svarstiden 2 veckor hölls av Lab 1, 2 och 3. Lab 4 skickade ett ofullständigt svar inom den stipulerade tiden och inkom med komplettering fyra dagar senare. Lab 5 inkom med svaret efter tre veckor (pga sjukdom). De lämnade dock besked inom två veckor om att de skulle bli sena.

Resultaten presenteras i form av tabeller och grafer. I Tabell 1 ses det samlade rådatamaterialet, och i Tabell 2 presenteras medelvärden och spridning (relativ standardavvikelse, RSD, i procent). I Figur 1 och Figur 2 ges en överblick av resultaten i form av score-plots från principalkomponentanalys. I Figurerna 3 till 21 presenteras resultaten grafiskt för parameter för parameter.

I den tidigare provningsjämförelsen (1) var det stor spridning i resultaten, framförallt mellan laboratorierna. Inom laboratorierna var emellertid spridningen acceptabel. Det var framförallt resultaten avseende lättflyktiga kolväten som hade stor spridning. Då provmatrisen vid föregående provningsjämförelse var kontaminerad jord, fanns möjligheten att bristfällig homogenitet var en bidragande orsak till spridningen. Resultaten i stort indikerade dock inte att så var fallet. Övriga orsaker till den stora spridningen kan ha varit upparbetningen (extraktion och indunstning) och slutbestämningen (GC/MS-system, kalibreringsstandarder, responsfaktorer etc.). Resultaten avseende PAH indikerade att extraktionen inte var en dominerande felkälla. Avsikten med denna provningsjämförelse var att isolera slutbestämningen som felkälla. Nedan följer en kortfattad tolkning av resultaten.



## Principalkomponentanalys (PCA)

En "score-plot" i PCA bygger på att objekten (=varje labs resultat, dvs tre kompletta analyser per lab) placeras i en rymd som spänns ut av de ingående variablerna (27 st). Objekten projiceras sedan i det plan som bäst beskriver punktmängden i den 27-dimensionella rymden. Analysen inleds med att parametervärdena skalas för att ge alla variabler samma viktning. Resultatet blir att objekt med likartad profil plottas nära varandra. I Figur 1 ses resultatet av PCA-analys som baserats på samtliga 27 parametrar. Enligt figuren har Lab 1 (=L1) värden som ger en profil som är mest lik "Facit" dvs de förväntade värdena. Samtidigt framgår också att Lab3, Lab5 och Lab2 har en mindre spridning. Resultaten från Lab4 har störst spridning, samtidigt som de ligger ganska nära facit.

Eftersom 17 av de 27 parametrarna kommer från bestämningen av PAH, får denna ämnesgrupp en stor inverkan på resultaten. Därför utfördes även en PCA baserad på 11 parametrar, där PAH enbart representerades av S:a PAH. Resultatet ses i Figur 2. I Figur 2 ses att Lab4, Lab3 och Lab1 ligger närmast Facit, samt att Lab5:s resultat avviker från de övriga i något avseende.

Bakomliggande förklaringar till dessa plottar står att finna i figurerna 3 – 21. Exempelvis avviker Lab 5 avsevärt vad gäller alifater >C10-C12 (Fig. 6) och >C12-C16 (Fig. 7), samt även vad gäller aromater >C8-C12 (Fig 11) och >C10-C35 (Fig 12). Lab2 avviker vad gäller alifater >C16-C35 (Fig. 8) samt s:a PAH (Fig. 13). Vi ser också att resultaten från Lab1 har större spridning än de övriga i flera fall, fig 6, 7, 8, 11 och 12. För principalkomponentanalysen användes programmet SIMCA-P 10.0.

## Bestämning med head-space-teknik

Denna teknik gav vid den förra provningsjämförelsen stor spridning i resultaten. I den här rapporterade provningsjämförelsen medges en jämförelse mellan analys av alifater >C8-C10 med head-space (HS) respektive lösningsmedelsinjektionsteknik (LMI). En jämförelse mellan bestämning av alifater C5-C10 med bensen och s:a TEX med HS kan också göras. Dessutom kan en jämförelse mellan HS- och purge and trap-teknik göras eftersom Lab 5 använt den senare tekniken. Resultaten kan sammanfattas sålunda:

1. Bestämningen av alifater C5 – C8 (Figur 3) och >C8-C10 (Figur 4) var behäftade med stora fel. Medelvärdena motsvarade endast 18 respektive 19 % av de riktiga värdena. Överensstämmelsen mellan uppmätta halter och riktiga värden avseende bensen (Figur 9) och s:a TEX (Figur 10) var däremot mycket god. *Detta kan tolkas som att det är den höga flyktigheten i kombination med den låga vattenlösligheten hos alifaterna som utgör problemet med HS-bestämning av alifater.*
2. Bestämning av alifater >C8-C10 (Figur 5) och >C10-C12 (Figur 6) med lösningsmedelsinjektion stämde väl överens med de riktiga värdena, medelvärdena motsvarade 107 respektive 97 % av de förväntade värdena. *Detta tyder på att det inte är själva GC/MS-bestämningen som är problemet.*
3. Bestämningen med purge and trap (Lab 5, fig.3 & 4) av alifater C5-C8 och >C8-C10 gav värden under detektionsnivån. För bensen däremot var utbytet 89 % och för s:a TEX 102 % (Fig. 9 & 10). Resultaten var således väldigt lika

dem som erhöles med head-space. Detta tyder på att HS-vialernas innehåll av alifater C5-C8 och >C8-C10 ej var de som angetts.

En möjlig förklaring till de dåliga utbytena för alifater bestämda med head-space kan vara att head-space-vialerna inte varit täta nog för att förhindra förluster av dessa under den tid som förflöt mellan fyllning av vialerna och analysen. Det är dock värt att notera att de varit täta nog för att inte förlora bensen och s:a TEX.

## **Bestämning med lösningsmedelsinjektionsteknik (LMI)**

### **Alifater**

Resultaten från bestämning av alifater >C8-C10 (Figur 5) med LMI, visar att lab4 kom närmast det rätta värdet, tätt följt av Lab2, Lab5 och Lab3. Lab1 avstod från att rapportera resultatet. Alifater >C8-C10 bestäms ju normalt med HS, men LMI togs ändå med här för att möjliggöra en jämförelse mellan HS och LMI för samma ämnen.

Även för alifater >C10-C12 (Figur 6) kom Lab4 närmast det rätta värdet, tätt följt av Lab3 och Lab2. Medelvärde för Lab1 låg 20 % för högt (Lab1 gör normalt denna bestämning med HS) och Lab5 rapporterade 54 % av det rätta värdet.

Resultaten för alifater >C12-C16 (Figur 7) ligger ganska väl samlade kring det rätta värdet, med undantag för Lab5, vars medelvärde är ca hälften av det riktiga värdet.

Även vad gäller alifater >C16-C35 (Figur 8) är resultaten väl samlade, med Lab2 som avviker något med ca 20 % för högt medelvärde.

### **Aromater**

Resultaten för aromater >C8-C10 (Figur 11) ligger i intervallet 75 – 100 % av det rätta värdet, med undantag för Lab5 vars medelvärde är 46 % av det rätta.

Även medelvärdena för aromater >C10-C35 (Figur 12) var relativt väl samlade, mellan 83 och 100 % av det rätta värdet, dock med undantag för Lab5 som har ett medelvärde som är knappt 50 % av det rätta värdet.

Medelvärdena för s:a PAH (Figur 13) varierar mellan 88 och 119 % av det rätta värdet. Relativa standardavvikelsen (RSD) är endast 12 % (Tabell 2), vilket tyder på att de enskilda PAH:ernas variationer tar ut varann när man summerar värdena. Av de övriga parametrarna är det endast acenaftylen, fluoranten och pyren som uppvisar lägre RSD (11 %).

Resultaten för individuella PAH ses i figurerna 14 –21, samt i Tabell 1 och 2. Anmärkningsvärt är att värdena för naftalen genomgående är högre än det förväntade värdet, i medeltal 40 % för högt. Anledningen till detta är ej känd. Samtidigt har laben en tendens att underskatta av halterna av kancerogena PAH (gäller ej lab2). Att notera i övrigt från Tabell 2 är att RSD för kancerogena PAH är högre än för icke-kancerogena PAH. För den förstnämnda gruppen är RSD mellan 14 och 25 %, och för den senare mellan 11 och 14 %. Det enda undantaget utgörs av B(ghi)P som har ett RSD på 18 %. En förklaring till denna skillnad i variation kan vara att biologiskt aktiva PAH generellt även är mer kemiskt reaktiva och alltså mindre stabila än de biologiskt inaktiva. En annan förklaring kan vara att de PAH som betecknas som

kancerogena har högre molekylvikt, och lägre flyktighet än övriga (med undantag för B(ghi)P), och de därmed är lite svårare att gaskromatografera.

## Slutsatser och rekommendationer

Värdet av en provningsjämförelse som denna, där lösningar med kända koncentrationer använts, är framförallt att metodernas riktighet utvärderas.

Till detta kommer att deltagarna får en möjlighet att identifiera sina egna eventuella brister i utförandet av analyser. Resultaten visar både ”precision” (reproducerbarhet) och ”accuracy” (korrekthet, riktighet), inte bara ”precision” som vid analys av riktiga prov med okända koncentrationer. Precisionen, eller variationen, såväl inom som mellan laboratorierna var i de flesta fall god. I vissa fall var dock avvikelserna för enskilda laboratorier otillfredsställande.

Resultaten visar att metoden för bestämningen av alifater C5-C10 behöver ses över, troligen krävs förvaringskärl som är tätare än de head-space-vialer som användes här.

Vissa systematiska avvikelser visade sig, och det måste vara på laboratoriernas eget ansvar att utreda bakgrunden, och vidta lämpliga åtgärder. En rekommendation är att sedan alltid analysera en standardblandning i samband med att prover analyseras för att ha kontinuerlig kontroll på slutbestämningssteget.

Deltagande laboratorier rekommenderas även att jämföra sina resultat i denna provningsjämförelse med resultaten i den förra provningsjämförelsen, för att upptäcka eventuella systematiska avvikelser (kodningen av laben är ej densamma).

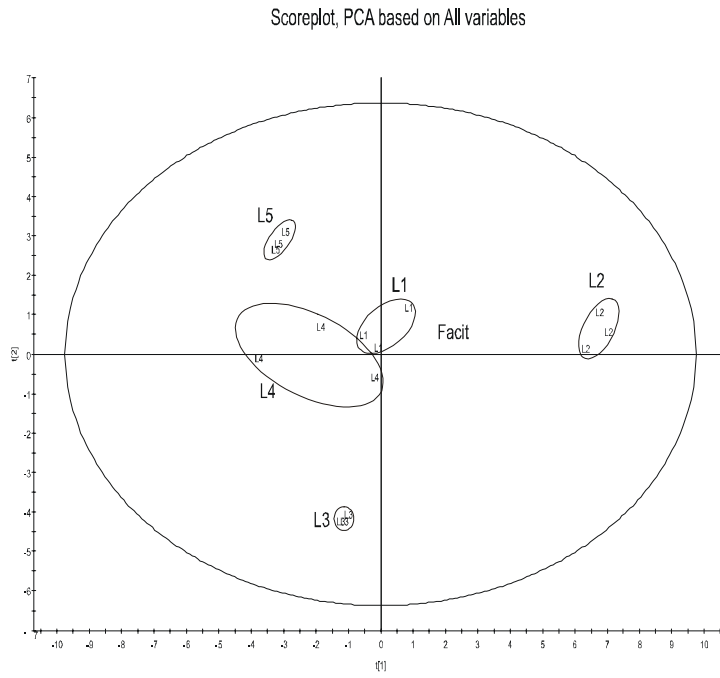
## Referenser

1. Odham, G. och Alsberg, T. Provningsjämförelse 2003 – Bestämning av petroleumkolväten, MTBE och oorganiskt bly i jord med GC/MS respektive AA, ITM rapport 119 (2003), ISSN 1103-341.
2. Tilläggsinstruktion för kalibrering och kvantifiering i samband med analys av kolväten i mark i SPIMFABs prov. SPIMFABs Kvalitetsmanual avsnitt 3.6, 7 pp.

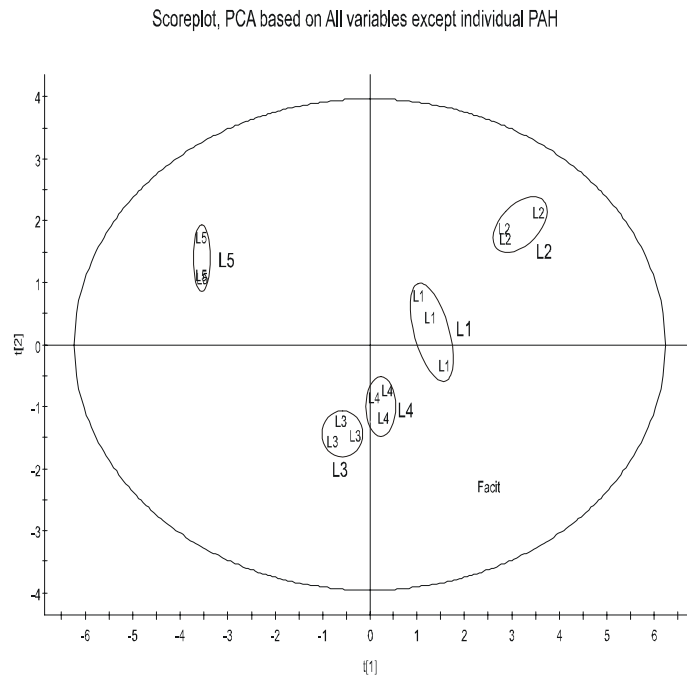


Medelvärden, ug/ml											
	Lösn.										Alla
Prov	medel	Teknik	Alifater	Facit	Lab1	Lab2	Lab3	Lab4	Lab5	Medelv.	RSD%
A	H2O	HS	C5-C8 ug/prov	3.6	0.93	0.56	0.64	0.47	0	0.65	29
A		HS	>C8-C10 ug/prov	1.8	0.17	0.44	0.50	0.42	0	0.34	39
B	n-hexan	inj	>C8-C10	3.9	na	4.1	3.4	3.9	3.5	3.7	9
B		inj	>C10-C12	3.9	4.7	4.3	3.6	4.1	2.1	3.8	26
B		inj	>C12-C16	7.9	8.4	8.3	7.1	7.6	4.2	7.1	24
B		inj	>C16-C35	36	35	43	32	34	35	36	12
C	H2O	HS	Bensen ug/prov	0.1	0.14	0.11	0.09	0.09	0.089	0.10	19
C		HS	S:a TEX ug/prov	5.0	6.42	4.85	3.65	5.2	5.1	5.0	19
D	n-hexan	inj	>C8-C10	20	17	20	16	18	9.1	16	24
D		inj	>C10-C35	30	25	30	30	28	14	25	25
<b>E</b>	<b>Toluen</b>	<b>inj</b>	<b>S:a 16PAH</b>	<b>16</b>	<b>15</b>	<b>19</b>	<b>15</b>	<b>14</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>12</b>
E		inj	+B(a)antracen	1.0	0.84	1.1	0.96	0.7	0.6	0.85	21
E		inj	+Chrysen	1.0	0.88	1.1	1.0	0.8	0.8	0.92	14
E		inj	+B(b)fluoranten	1.0	0.88	1.1	0.61	0.8	0.8	0.83	20
E		inj	+B(k)fluoranten	1.0	0.94	1.1	0.67	0.9	1.0	0.91	16
E		inj	+B(a)pyren	1.0	0.89	1.1	0.68	0.8	0.9	0.87	17
E		inj	+Ind(1,2,3-cd)pyren	1.0	0.89	1.2	0.58	0.8	1.0	0.89	25
E		inj	+DB(a,h)antracen	1.0	0.91	1.1	0.60	0.8	0.8	0.85	19
E		inj	Naftalen	1.0	1.4	1.6	1.3	1.4	1.2	1.4	12
E		inj	Acenaftylen	1.0	1.0	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	11
E		inj	Acenaften	1.0	0.82	1.1	1.1	0.8	0.9	0.94	14
E		inj	Fluoren	1.0	1.0	1.2	1.0	0.9	0.9	1.0	14
E		inj	Fenantren	1.0	1.0	1.2	1.1	0.9	1.0	1.0	12
E		inj	Antracen	1.0	0.93	1.2	1.0	0.9	0.9	0.99	12
E		inj	Fluoranten	1.0	1.0	1.1	1.0	0.8	0.9	0.97	11
E		inj	Pyren	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	0.8	0.98	11
E		inj	B(ghi)P	1.0	0.9	1.1	0.7	0.8	0.9	0.88	18

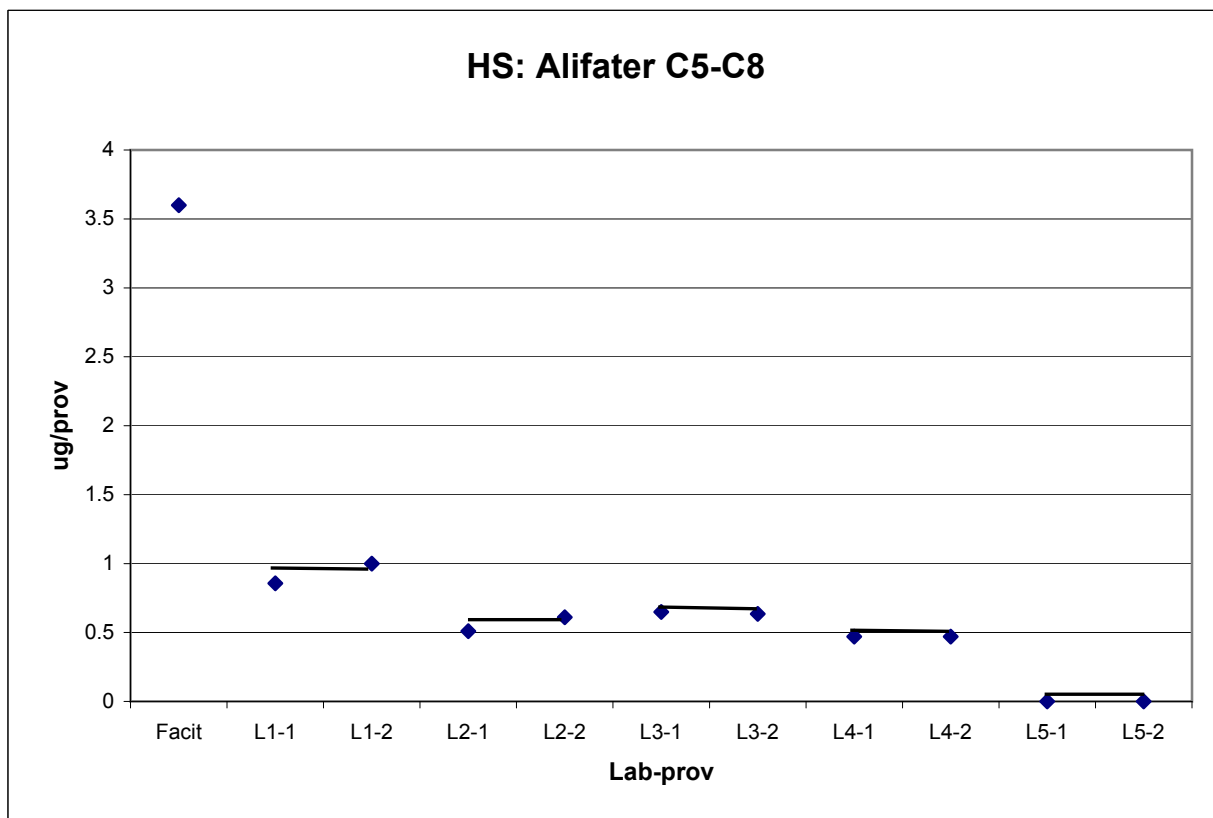
Tabell 2. Sammanställning av medelvärden och relativa standardavvikelser (RSD)



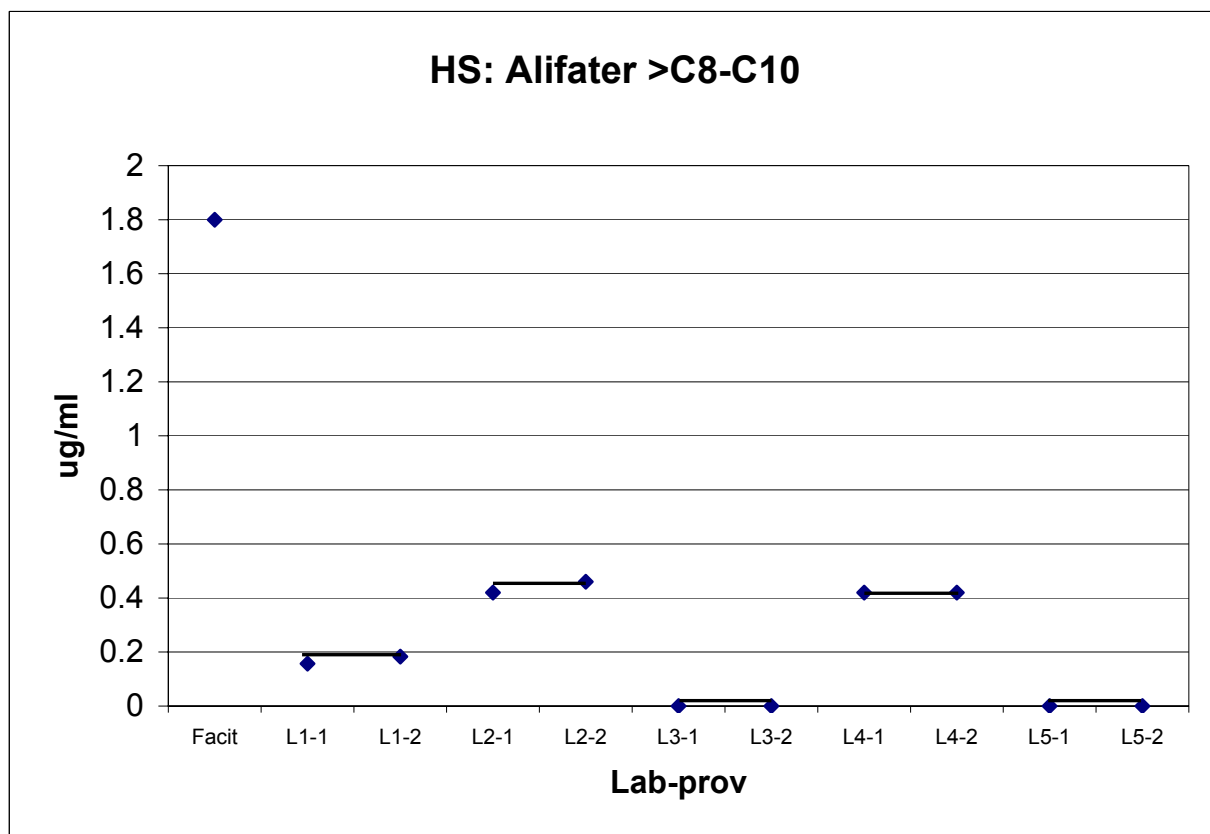
Figur 1. PCA, Scoreplot alla variabler



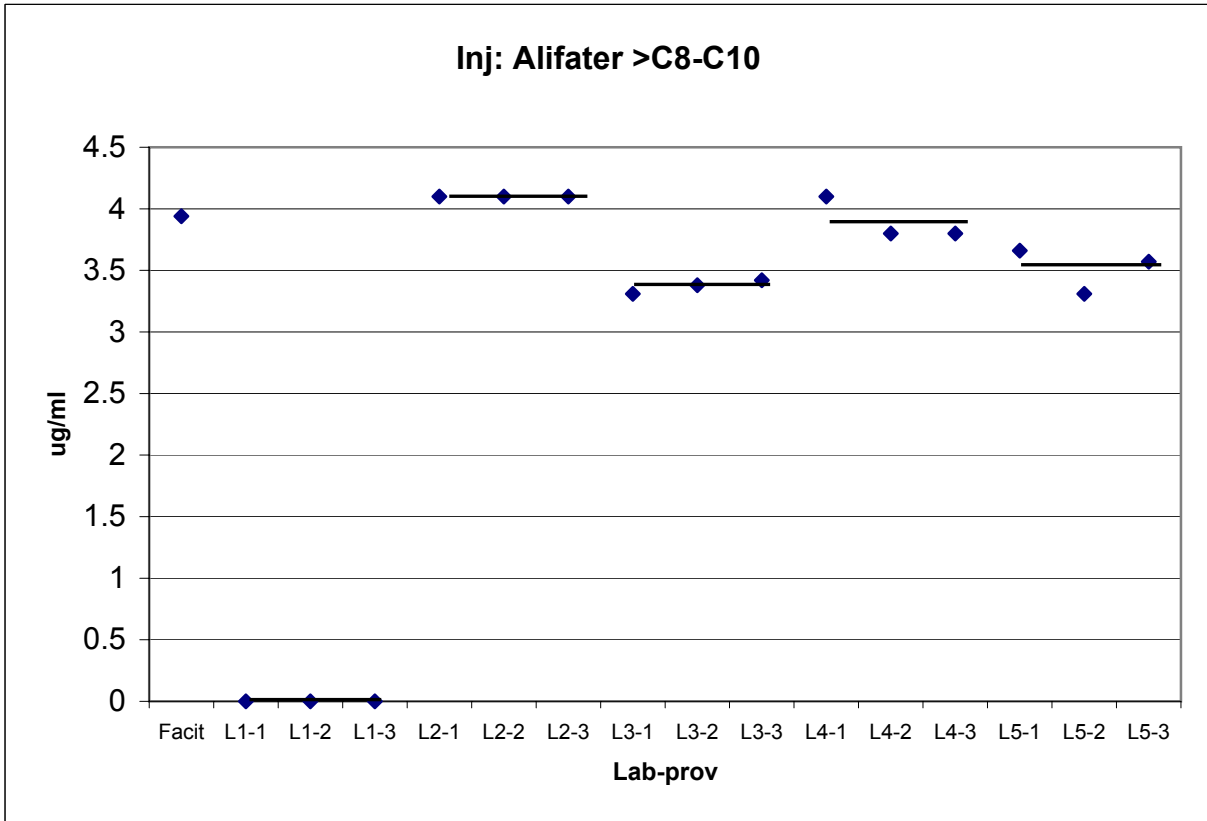
Figur 2. PCA, Scoreplot, alla variabler exkl . individuella PAH



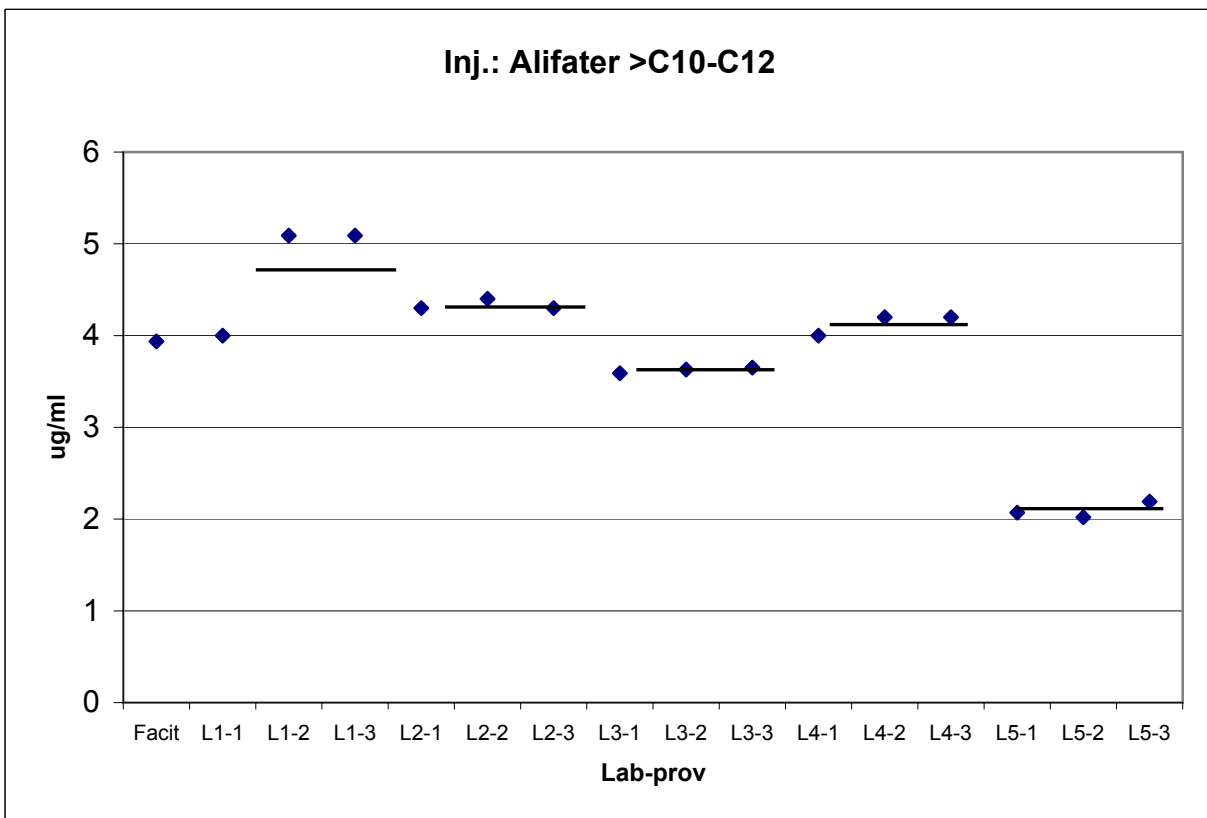
Figur 3. Resultat från head-space bestämning av alifater C5-C8



Figur 4. Resultat från head-space bestämning av alifater >C8-C10

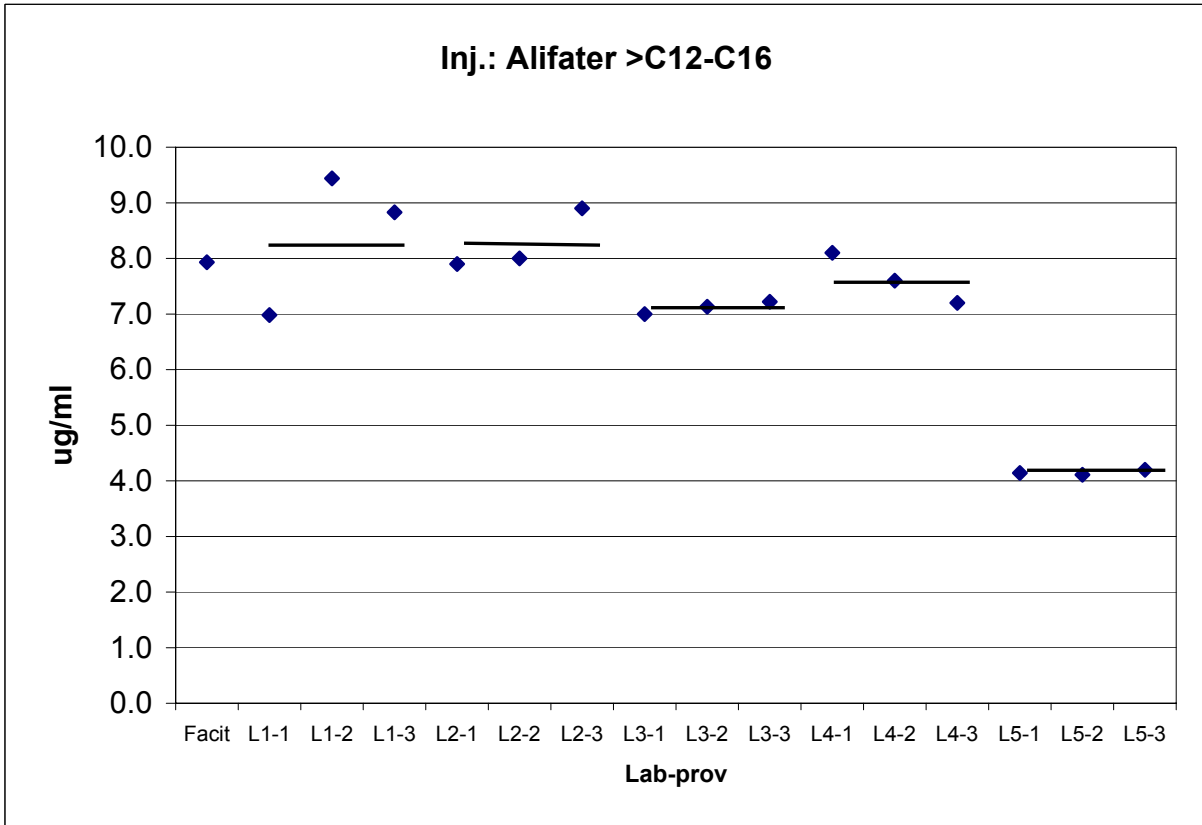


Figur 5.

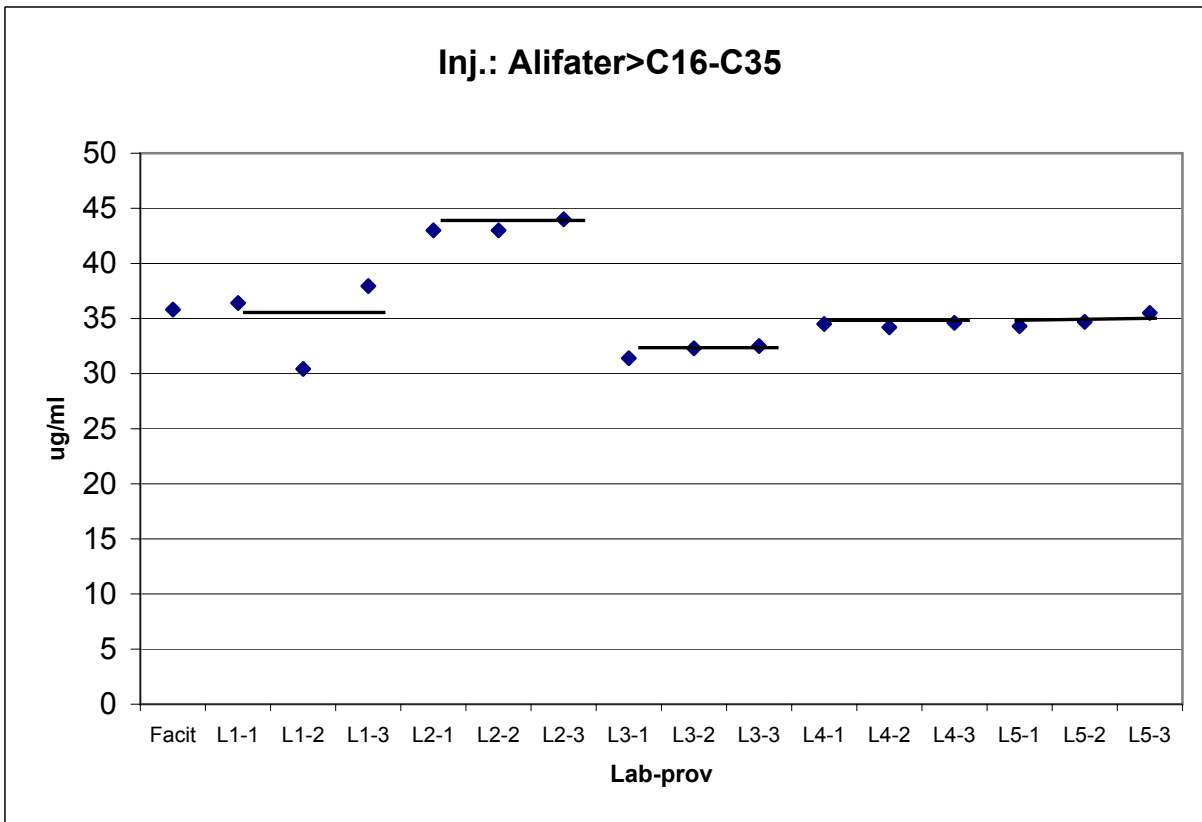


Figur 6.

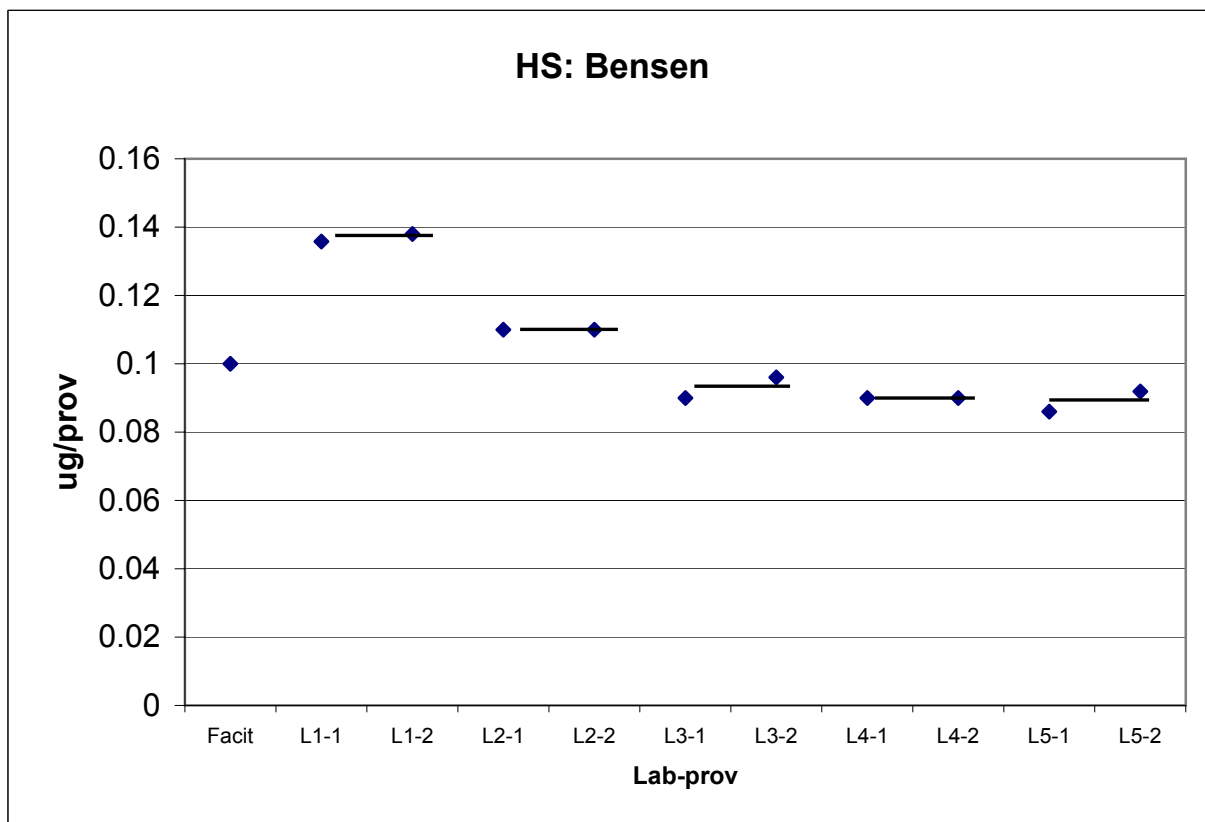




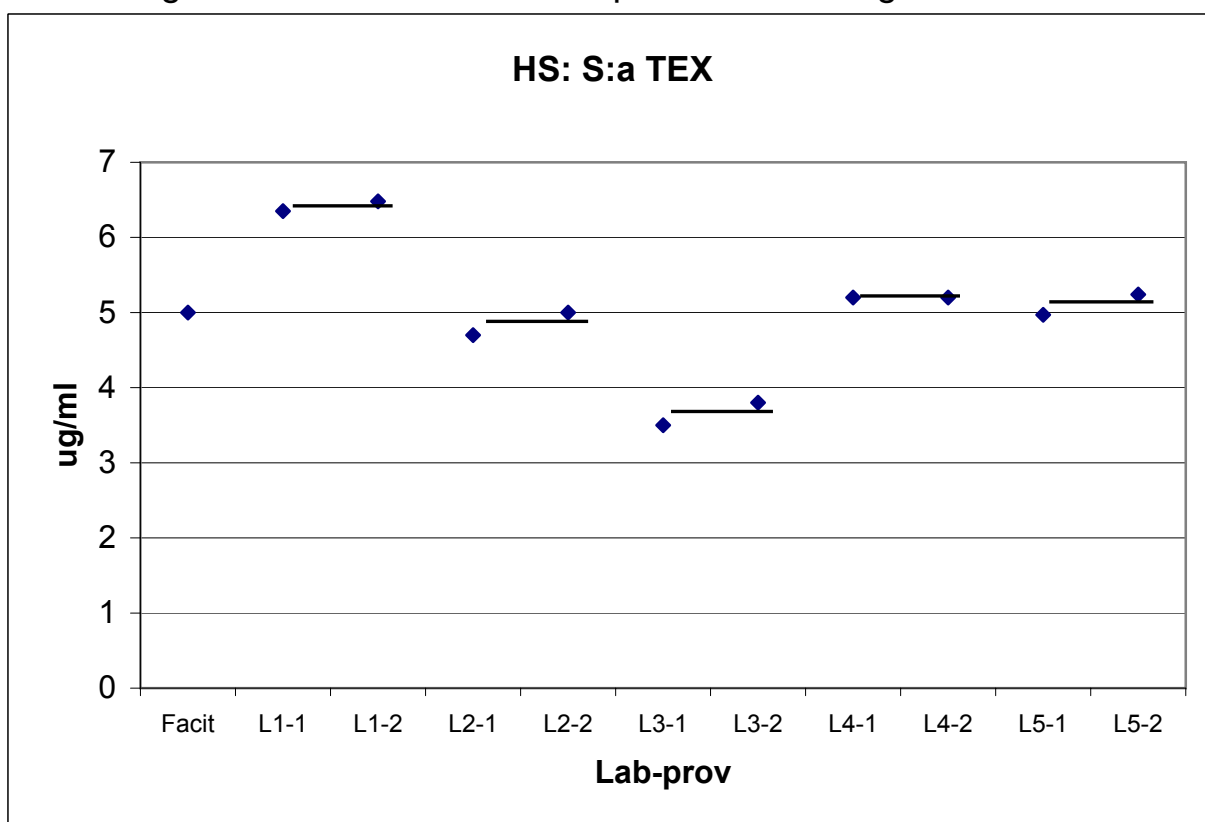
Figur 7.



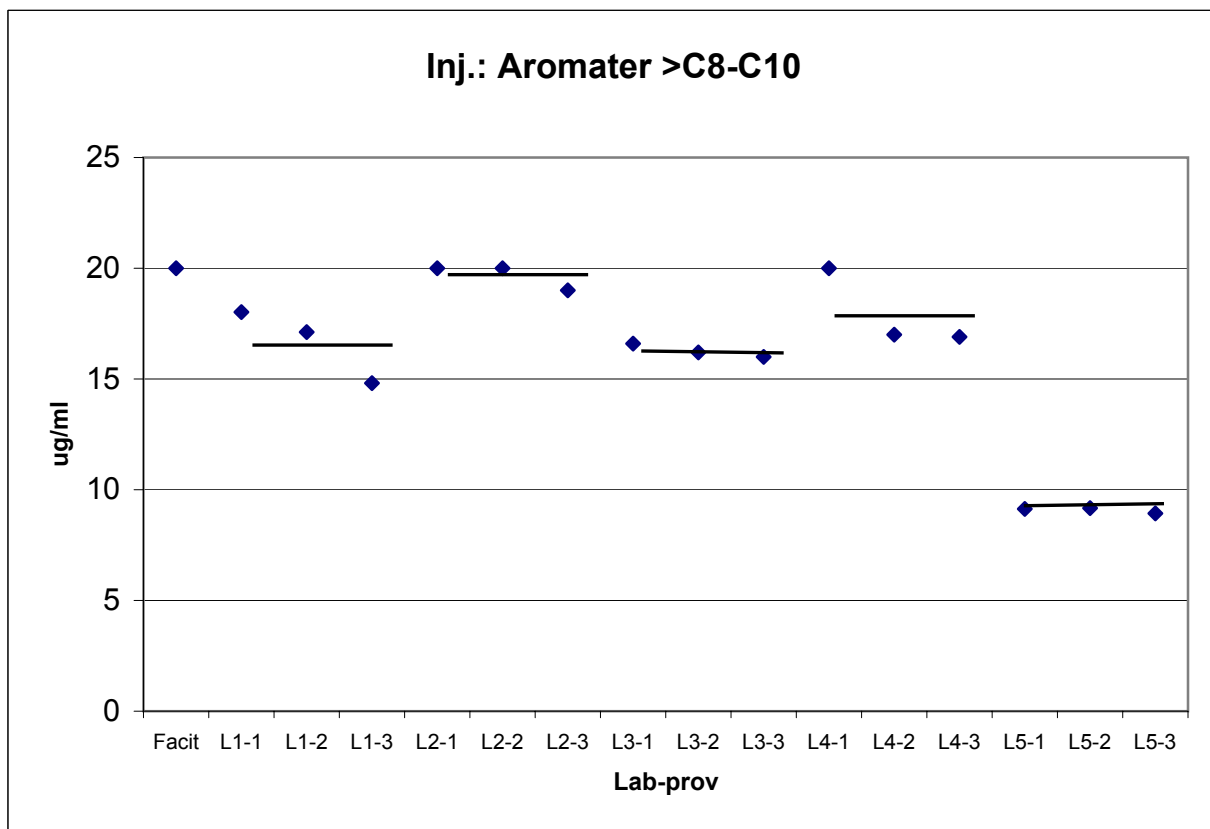
Figur 8.



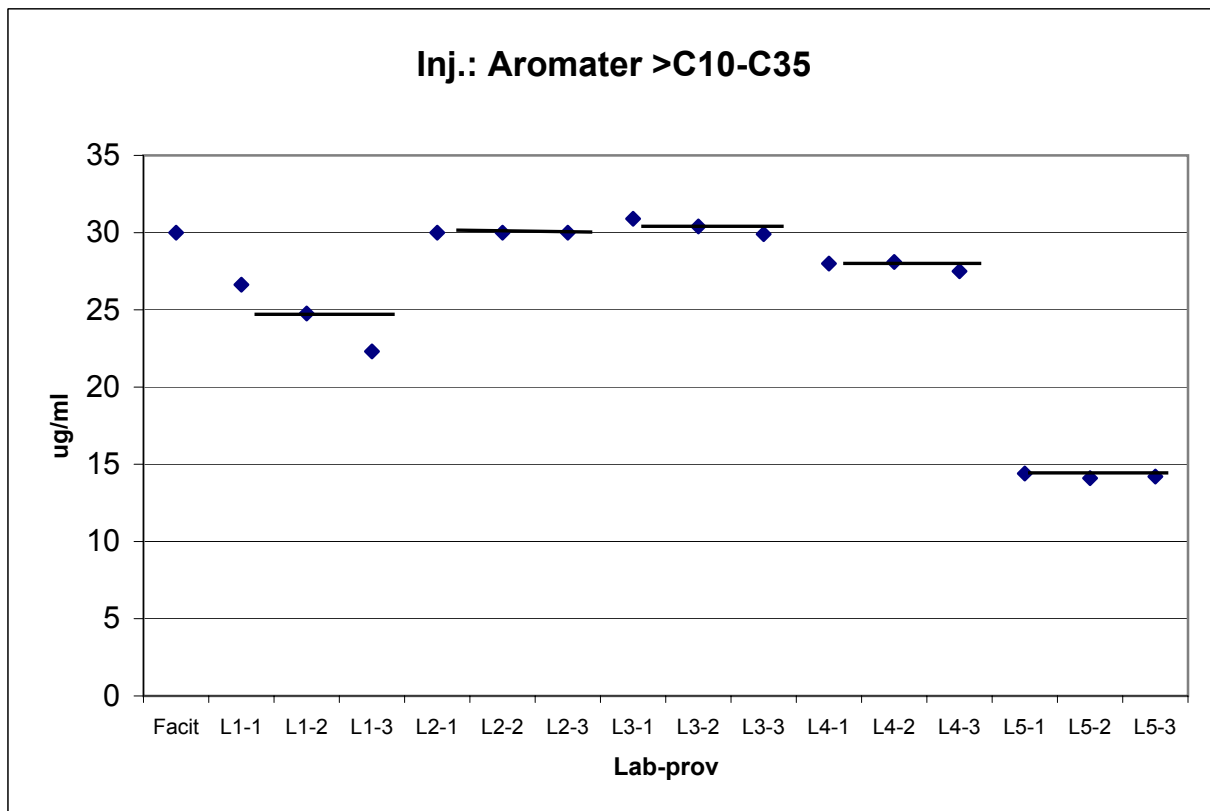
Figur 9. Resultat från head-space bestämning av bensen



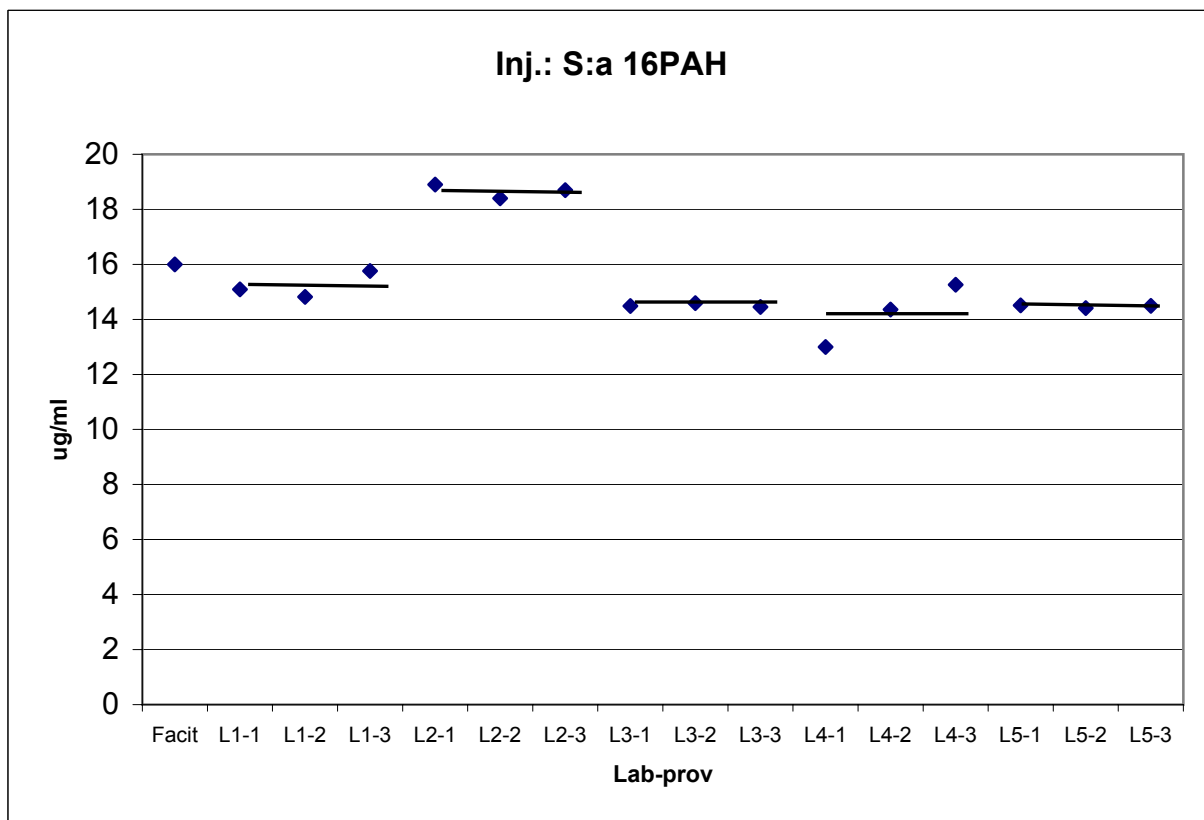
Figur 10. Resultat från head-space bestämning av summa TEX



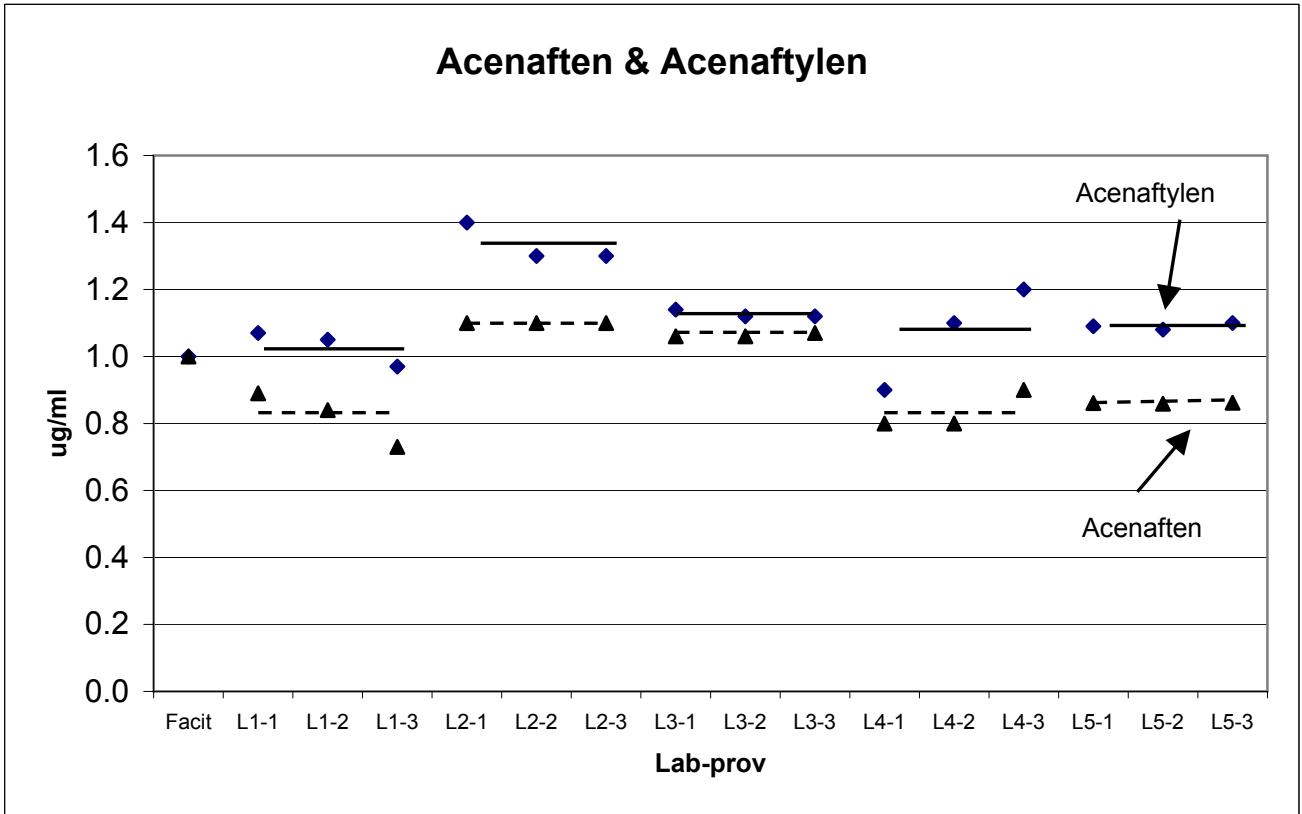
Figur 11.



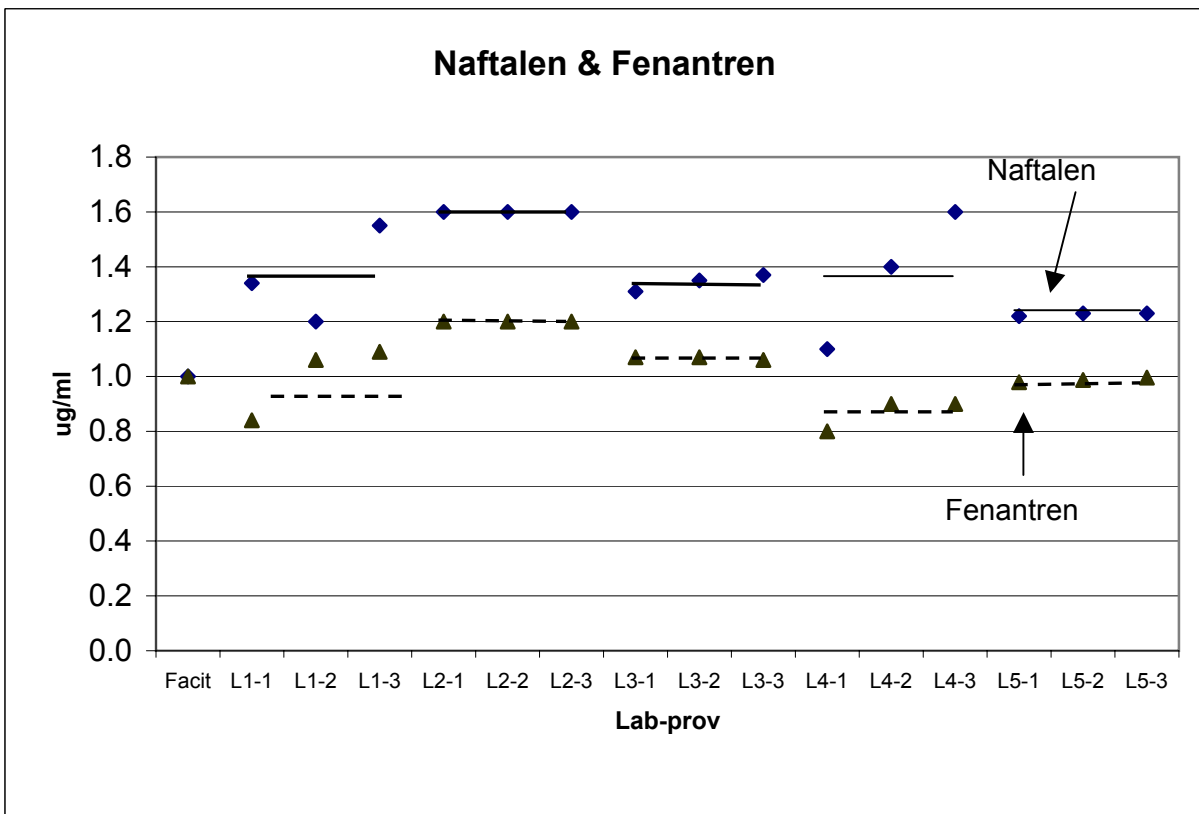
Figur 12.



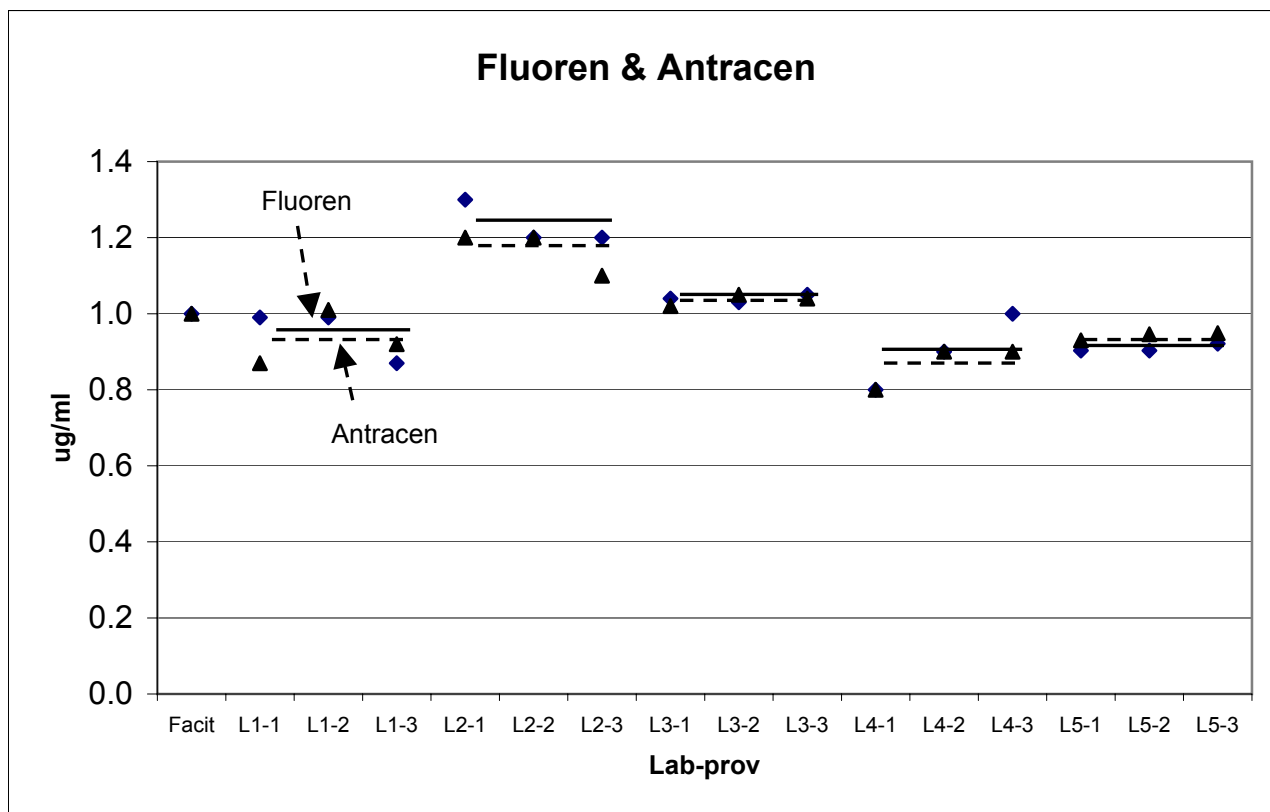
Figur 13.



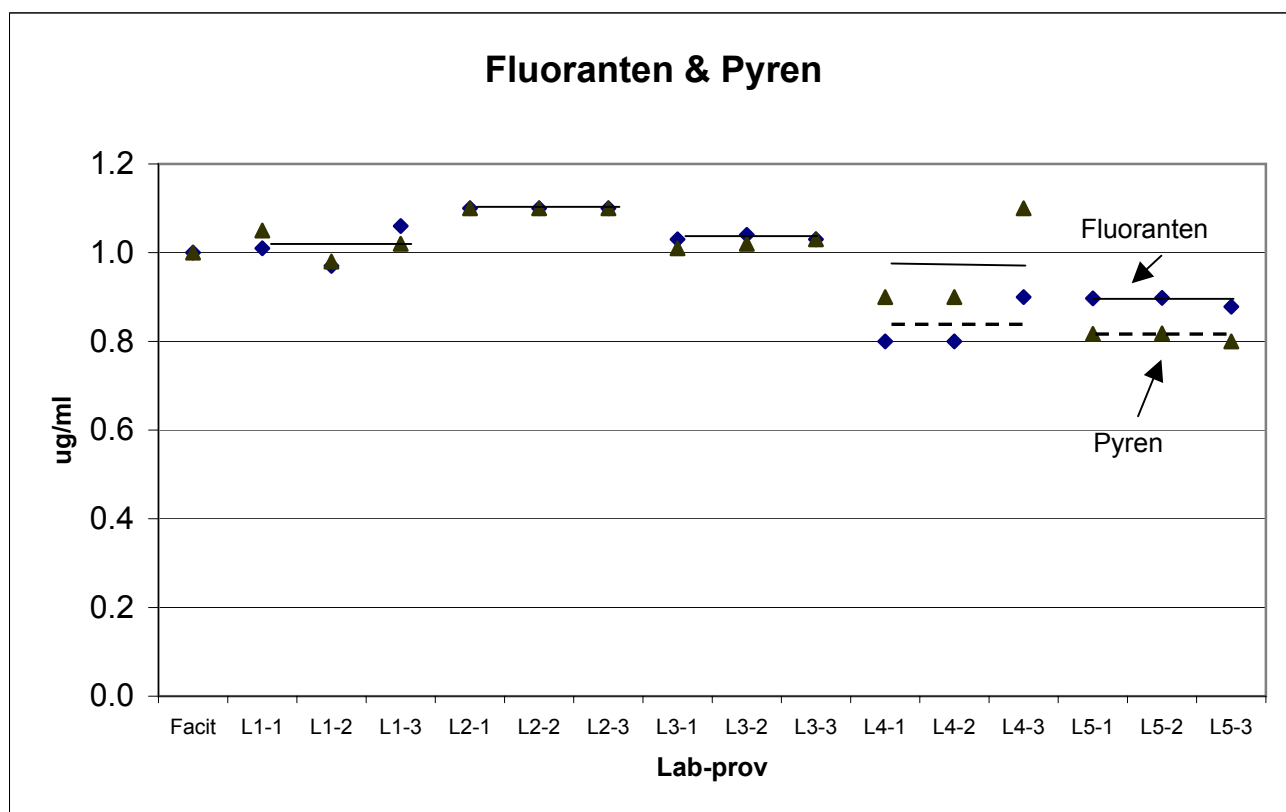
Figur 14.



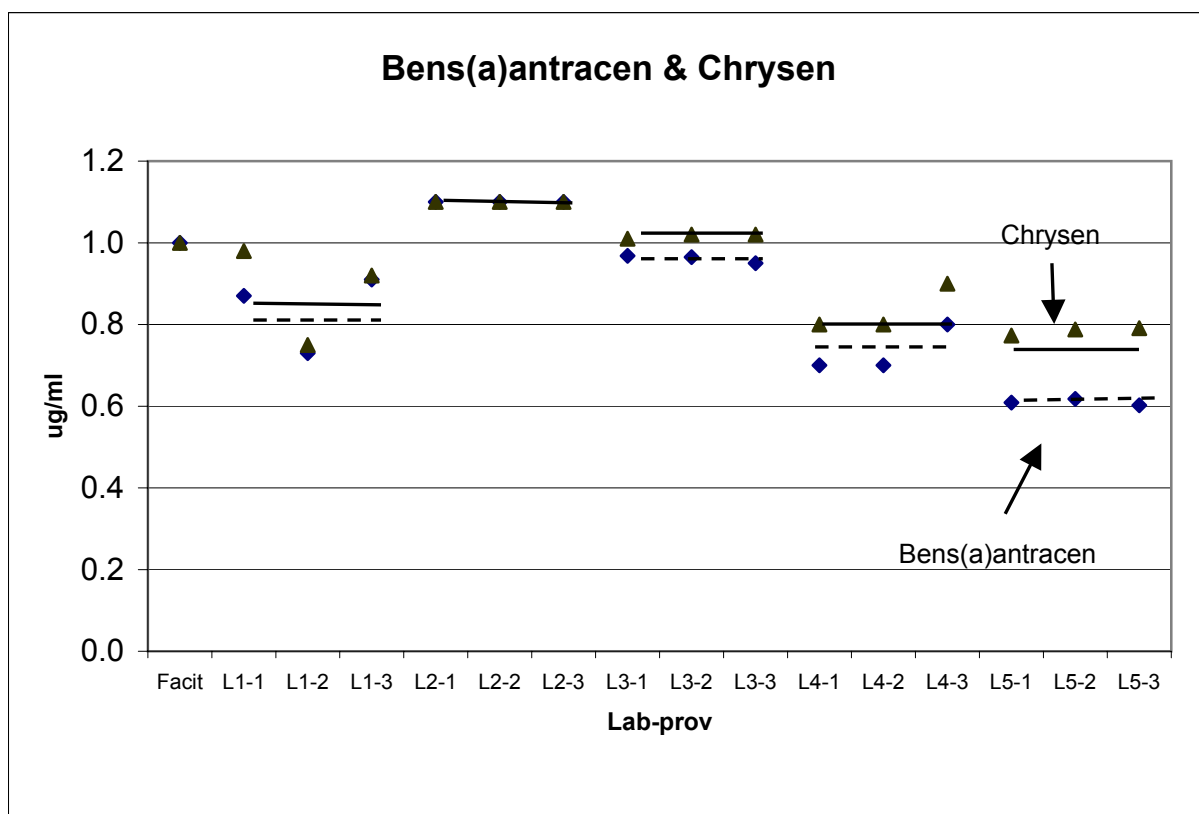
Figur 15.



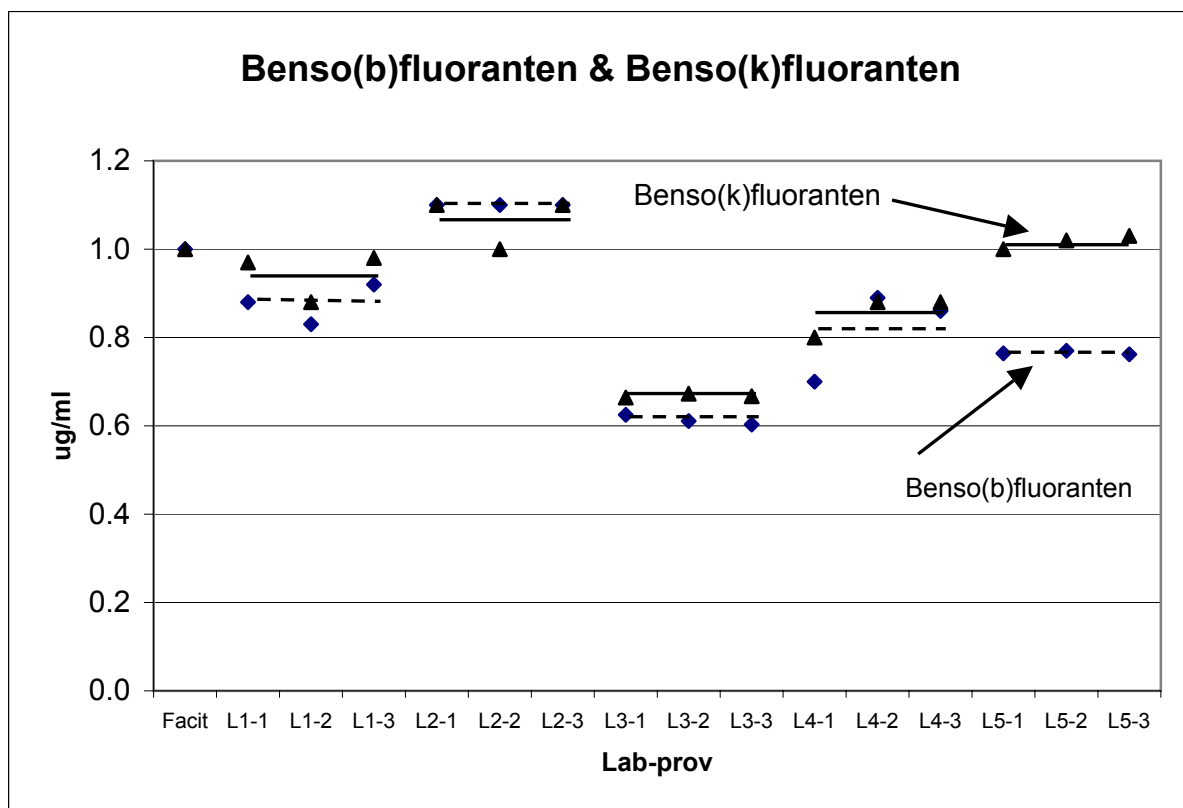
Figur 16.



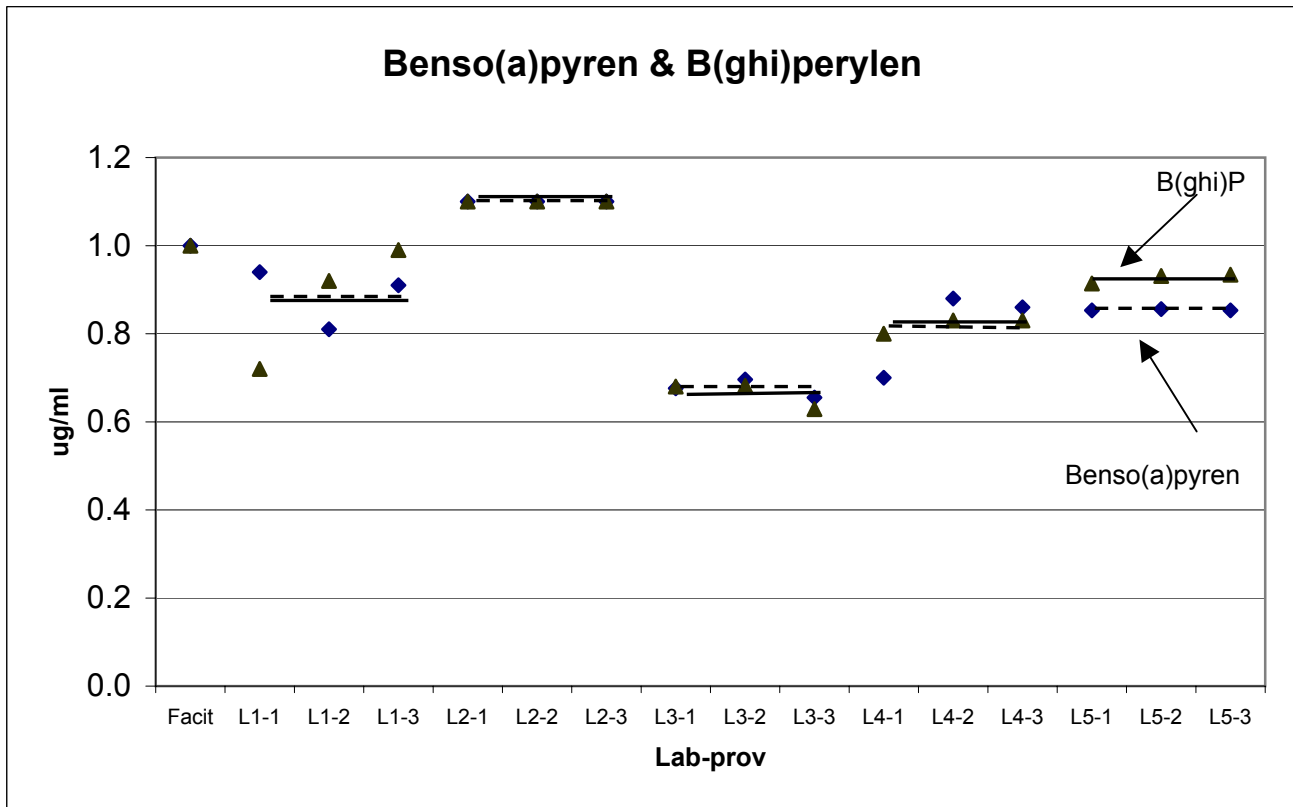
Figur 17.



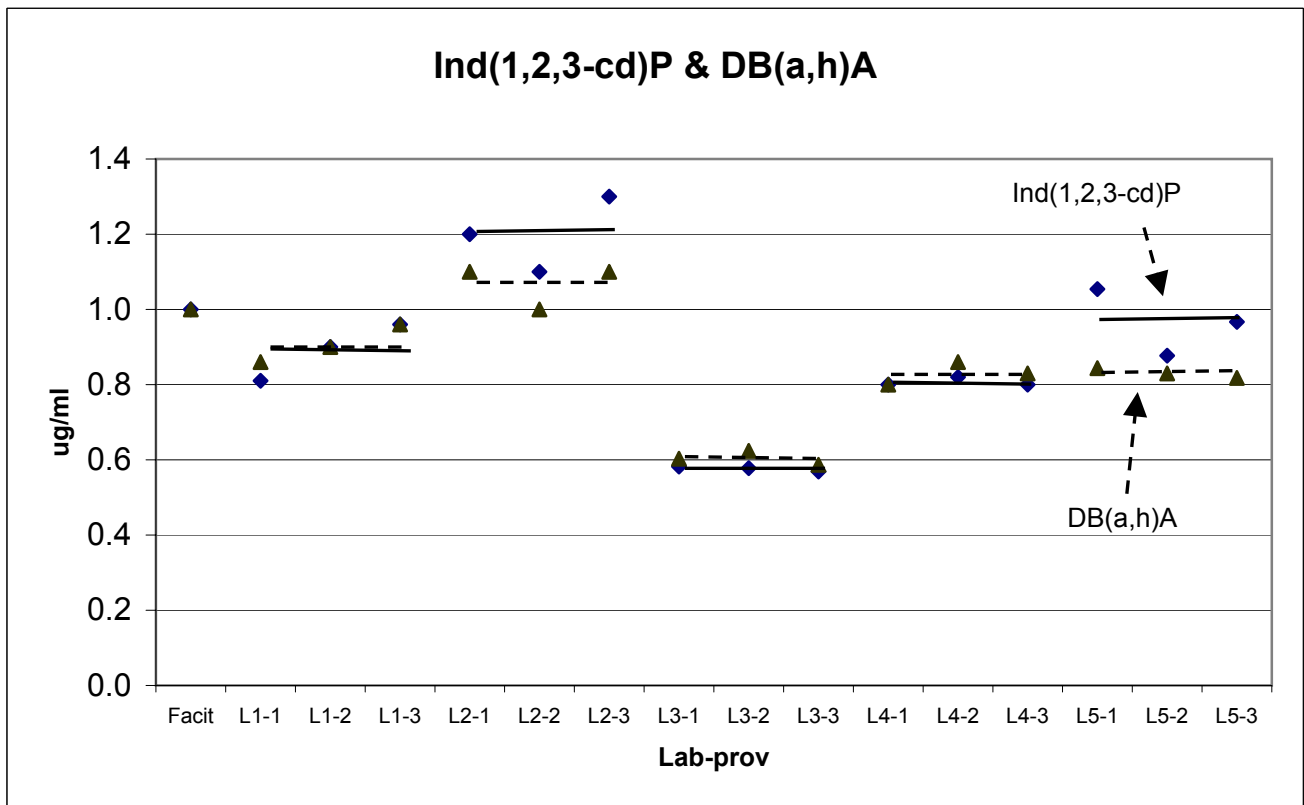
Figur 18.



Figur 19.



Figur 20.



Figur 21.