

Naturvårdsverket

## **Metoder för haltbestämning av huvud- och spårelement och PAH i jord och avfall**

Datum:	2009-04-30
Diariernr:	2-0810-0689
Uppdragsnr:	13754
Uppdragsansvarig:	David Bendz
Handläggare:	Anja Enell
Granskare:	Fredric Engelke

## Innehållsförteckning

<b>FÖRORD .....</b>	<b>3</b>
<b>1 INLEDNING.....</b>	<b>4</b>
1.1 Bakgrund .....	4
1.2 Syfte .....	6
1.3 Genomförande .....	6
<b>2 SPÅR- OCH HUVUDELEMENT .....</b>	<b>7</b>
2.1 Nomenklatur .....	7
2.2 Standarder för uppslutning.....	8
2.2.1 Översikt.....	8
Standard Test Method for Trace Elements in Coal and Coke Ash by Atomic Absorption	12
2.2.2 Uppslutning med salpetersyra .....	13
2.2.3 Uppslutning med kungsvatten .....	13
2.2.4 Uppslutning med salpetersyra, saltsyra och fluorvätesyra .....	15
2.3 Svenska ackrediterade analyslaboratorium .....	15
2.3.1 Metoder för haltbestämning .....	15
2.3.2 Provberedning.....	18
2.4 Analyslaboratorium vid SGU, SLU och IVL.....	18
2.4.1 SGU .....	19
2.4.2 SLU .....	20
2.4.3 IVL.....	21
2.5 Jämförelsestudier .....	21
2.5.1 Jämförelse mellan uppslutning och smältanalys .....	21
2.5.2 Jämförelse mellan uppslutning av <2mm- och finfraktionen med salpetersyra .....	23
2.5.3 Jämförelse mellan uppslutning med kungsvatten och med salpetersyra .....	24
2.5.4 Jämförelse mellan uppslutning med omvänt kungsvatten och med salpetersyra .....	28
2.6 Diskussion .....	30
2.6.1 Allmänt .....	30
2.6.2 Felkällor och avvikelser.....	30
2.6.3 Salpetersyra versus kungsvatten.....	32
<b>3 POLYCYKLISKA AROMATISKA KOLVÄTEN (PAH) .....</b>	<b>33</b>
3.1 Analysmetoder .....	33
3.2 Metodbeskrivning .....	36
3.3 Metodanvändning vid svenska analyslaboratorium .....	37
3.4 Jämförelsestudier .....	38
3.4.1 Ringtester av analysmetoder .....	38
3.4.2 Jämförelsestudier av lösningsmedlets styrka och extraktionsmetoder .....	39
3.5 Övriga faktorer som kan påverka analysen .....	42
3.5.1 Provernas heterogenitet .....	42
3.5.2 Förluster .....	42
3.5.3 Bakgrundshalter i luft .....	42
3.6 Europeiskt standardiseringsarbete.....	42
3.7 Diskussion .....	43
<b>4 SLUTSATSER .....</b>	<b>45</b>
4.1 Huvud- och spårelement .....	45
4.2 PAH .....	46
<b>5 REFERENSER.....</b>	<b>48</b>

## FÖRORD

Vi vill tacka alla som hjälpt till med information och underlag till denna rapport. Speciellt glada är vi för att Gunilla Lundberg (SLU), Kaj Lax (SGU), Madelen Andersson (SGU), Britt Aurell (Alcontrol), Patrik Malmqvist (Eurofins), Göran Bostrand (anoZona), Lars-Gunnar Omberg (ALS Laboratory Group), Karin Lindholm (ALS Laboratory Group) och Morten Christensen (ALS Laboratory Group) har tagit sig tid att svara på våra frågor, delge oss material till studien och ge synpunkter på rapporten.

Malmö

2009-04-30

David Bendz och Anja Enell

## 1 INLEDNING

### 1.1 Bakgrund

Med anledning av Naturvårdsverkets arbete med att ta fram en handbok för återvinning av avfall i anläggningsarbeten så har behovet väckts av att klargöra vilka metoder som idag används för att bestämma halter i jord och avfallsmaterial. Även för ämnen som inte är utfasningsämnen har bakgrundshalten en stor betydelse, eftersom man i remissversionen av Naturvårdsverkets handbok (Naturvårdsverket, 2007) har utgått från naturlig bakgrundshalt när riktvärden för markmiljön beräknats. I handboken anges att metoder för provning för avfall kan användas. Dessa metoder skiljer sig från de metoder som traditionellt använts inom efterbehandlingsarbetet med förorenad mark och från den metod som SGU använder för bestämning av bakgrundshalt i jord.

Även i samband med Naturvårdsverkets arbete med att utforma vägledningar för riskbedömning av förorenade områden och vid beräkning av riktvärden har betydelsen av val av metod för sk. totalhaltsanalyser av spår- och huvudelement (metaller) uppmärksamats. Naturvårdsverket föreslår att haltbestämning av metaller och PAH i jord för jämförelse med Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark kan utföras med de uppberedningsmetoder som redovisas i tabell 1 nedan (tabellen är i sin helhet publicerad på Naturvårdsverkets webbplats och ersätter anvisningar i tidigare rapport 4638).

Vid bestämning av grundämnen i *jord* vid markgeokemisk kartering tillämpas metoder som baserar sig på en syrauppslutning av provet. Halten av frigjorda metaller bestäms sedan i den erhållna lösningen med hjälp av lämplig analysteknik (tex ICP-AES; ICP-SFMS) och relateras till mängden uppslutet prov i torrsubstans (TS). I dessa sammanhang används i Sverige oftast metoder som baseras sig på uppslutning med salpetersyra ( $\text{HNO}_3$ ) (svenska standarder SS 02 81 83<sup>a</sup>, SS 02 81 50 eller SS 02 83 11 eller modifierade versioner av dessa), men även en metod som baserar sig på uppslutning med kungsvatten (3 delar saltsyra ( $\text{HCl}$ ) och 1 del salpetersyra) (SS-ISO 11 466) används.

Vid syrauppslutning och analys av ämnen som överförs till vätskeform är själva upplösningsfasen av matrisen kritisk. Starka syror och hög temperatur kan krävas för att lösa upp svårupplösta matriser (Fällman och Johansson, 1995). Vid dessa betingelser finns det en risk för att koldioxid och svaveldioxid samt metaller som kan bilda volatila föreningar drivs av från lösningen vilket påverkar analysresultatets tillförlitlighet. Används istället för svaga reagenser för upplösningen riskerar den att bli ofullständig. Vikten av att utföra uppslutning i slutna kärl för att minska risken för förluster av flyktiga ämnen har diskuterats och undersökts i flertalet studier (t ex. Fällman och Johansson, 1995; Hjelmar och Holm, 1999 och referenser däri).

Eftersom olika syror har olika upplösningsförmåga kan olika resultat erhållas då de tillämpas på samma material. En uppslutning med salpetersyra räknas som en relativt mild extraktion. För t.ex antimon har kungsvatten visat sig ha en större extraktionsför-

---

<sup>a</sup> Upphävdes 2004-04-29

måga. Andra parametrar som t ex. kontakttid och temperatur/tryck vid uppslutningen, hur uppslutning utförs (i t ex. öppna eller slutna kärl), samt hur provet bereds innan det behandlas med syra (t ex. om det krossas eller mals) påverkar också resultatet.

Tabell 1 Utgångspunkter för val av metod för upparbetning och kemisk analys för ämnen och ämnesgrupper som ska jämföras med Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark (utdrag ur tabell publicerad på Naturvårdsverkets webbplats, 2008-12-19).

Ämne	Upparbetning	Kemisk analys	
Antimon	Kungsvatten (ISO 11466)	ICP/AES eller ICP/MS	
Arsenik	7 M Salpetersyra (SS 028150)		
Barium			
Bly			
Kadmium			
Kobolt			
Koppar			
Krom totalt			
Krom (VI)		H <sub>2</sub> O	UV-VIS
Kviksilver	7 M Salpetersyra (SS 028150)	ICP/AES, ICP/MS eller AFS	
Molybden	Kungsvatten (ISO 11466)	ICP/AES eller ICP/MS	
Nickel	7 M Salpetersyra (SS 028150)		
Vanadin			
Zink			
PAH-L			Extraktion
PAH-M			
PAH-H			

Enligt Naturvårdsverkets ”Kungörelse med föreskrifter om skydd för miljön, särskilt marken, när avloppsslam används i jordbruket” (NFS 1994:2), föreskrivs haltbestämning genom upplösning med salpetersyra vid provtagning av åkermark (SS 02 83 11) och slam (SS 02 81 50).

Enligt mottagningskriterierna för deponering av *avfall* ska haltbestämning av spår- och huvudelement ske enligt europeiska standarder för uppslutning med kungsvatten (SS-EN 13657) alternativt blandning av salpetersyra, saltsyra och fluorvätesyra (HF) (SS-EN 13656).

En del av de analyspaket för haltbestämning av grundämnen i jord, slam och sediment som de kommersiella analyslaboratorierna erbjuder, innebär en smältanalys (vid en smältanalys blandas det fasta materialet exempelvis med LiBO<sub>2</sub> och smälts därefter vid hög temperatur, t ex 1000 °C) i kombination med olika varianter av syrauppslutning för att bestämma vissa element.

Vid haltbestämning av PAH sker extraktionen med ett organiskt lösningsmedel. Extraktionstekniken kan bestå av att provet skaks med lösningsmedlet i ett förslutet kärl i rumstemperatur eller av mer aggressiva metoder så som ASE (Accelerated Solvent Extraction), även kallad för PLE (pressurized liquid extraction), där provet packas i en cell/hylsa och lösningsmedlet pressas igenom provcellen under högre tryck och/eller

temperatur. I några fall används även Soxhlet extraktion eller återloppskokning där kokande lösningsmedel kondenseras över provet. Idag tillämpas olika extraktionstekniker vid olika laboratorier och man använder olika lösningsmedel vid extraktionen.

Det finns alltså ett urval av metoder för haltbestämning av spår- och huvudelement och PAH som idag används i Sverige. Det föreligger ett behov av att göra en inventering av metodanvändningen, beskriva metoderna och de avsteg från metodbeskrivningarna som görs. Eftersom förekommande metoder för haltbestämning representerar olika grad av frigörelse av spår- och makroelement är det viktigt att man noga överväger vilken provberedning, och uppslutningsmetod som bör användas för att få ett resultat som är anpassat till karakteriseringens syfte. En haltbestämning kan t.ex vara avsedd att utgöra ett underlag för hälso- eller miljöriskbedömningar, malmprospektering, massbalansstudier, etc.

## 1.2 Syfte

Syftet med uppdraget har varit att:

- göra en inventering av vilka upplösningsmetoder som används idag för att göra haltbestämningar av huvud- och spårelement och PAH:er i jord och avfallsmaterial
- beskriva metoderna med avseende på utförande (metod), provberedning (i förekommande fall) och vilken partikelfraktion som analyseras
- diskutera de största felkällorna och osäkerheterna i metoderna
- utreda möjligheten att "översätta" befintligt nationellt dataunderlag för bakgrundshalter i jord till testresultat från annan metod för haltbestämning.

Förbehandlingen ger många tillfälligheter till både förlust och kontaminering av proverna vid neddelning, torkning, malning och siktning. Men en inventering av förbehandlingsmetoder och en analys av dessa ligger utanför ramarna för denna studie (se istället Wik m fl., 2009). Det finns speciella metoder utvecklade för karakterisering av den gastrointestinala biolösligheten (tillgänglighet i matspjälkningsystemet), vilka inte har tagits upp i denna rapport.

## 1.3 Genomförande

En inventering har utförts genom:

- Kontakt med SGU (Sveriges Geologiska Undersökning), SLU (Sveriges Lantbruksuniversitet) och fyra ackrediterade analyslaboratorier (Alcontrol, ALS Laboratory Group, Anozona och Eurofins) i Sverige för att få information om hur haltbestämningarna utförs (testmetod, provberedning och partikelfraktion). Speciellt har en beskrivning av eventuella avsteg från teststandard och dess konsekvenser efterfrågats.
- Kontakt med SGU för att inventera vilka jämförelser som gjorts mellan olika metoder för haltbestämning.

- Kontakt med personer som varit aktiva i europeiskt standardiseringsarbetet under lång tid för att göra en avstämning om vilka provningsjämförelser som gjorts med avseende på haltbestämningar.
- Inventering av framtagna metoder inom Europeiska standardiseringsorganisationen (CEN) i den tekniska kommittén TC 292 "Characterization of waste" och pågående arbete inom CEN/TC351 "Construction products: Assessment of release of dangerous substances", samt CEN TC345 och ISO TC190 "Characterisation of soils". (TC= Technical Committee)
- Inventering av arbetet inom CEN/BT/TF 151 "Horizontal" med avseende på metoder för haltbestämning.
- Litteratursökning med syfte att hitta mer information om metoder för haltbestämningar, felkällor och jämförelser. I rapporten har förekommande metoder beskrivits, skillnader tydliggjorts och diskuterats.

## 2 SPÅR- OCH HUVUDELEMENT

### 2.1 Nomenklatur

Begreppet totalhaltsbestämning av oorganiska ämnen (spår- och huvudelement) i fasta material har en relativt vidsträckt innebörd. Det finns flera olika metoder att tillgå för att bestämma halten spår- och huvudelement i olika typer av fasta material, men de flesta ger inte ett mått på den *totala* halten av det analyserade ämnet i materialet. Uppslutningsmetoderna med syra ger t.ex. inte en totalhaltsbestämning utan bara en bestämning av den andel av metallerna som kan gå i lösning då materialet kommer i kontakt med syran. Beroende på det fasta materialets egenskaper, mineralogisk sammansättning, valet av syra samt syrans koncentration, energitillförsel (uppvärmning) och kornstorlek kommer provet att lösa sig mer eller mindre vid uppslutningen. Detta innebär att för vissa matriser och vissa element kan uppslutningsanalysen resultera i ett värde nära totalhalten, men för många fall är det endast en del av den totala halten som går i lösning och som analyseras. I vissa fall kombineras olika syror för att hela, eller större delen av, provet ska gå i lösning (t.ex. vid sekventiell lakning).

En närmare uppskattning av den totala halten i ett fast prov kan för vissa ämnen fås genom en så kallad *smältanalys*. Vid en smältanalys blandas det fasta materialet exempelvis med  $\text{LiBO}_2$  och smälts därefter vid hög temperatur (t.ex.  $1000^\circ\text{C}$ ). Den erhållna "pärlan" löses sedan i utspädd syra före analys, vilket gör att *hela* provet analyseras. Det finns dock ett antal element som inte kan analyseras efter smälta, vilket beror på att förluster av de vanligaste tungmetallerna kan uppstå vid den höga temperaturen. Exempel på sådana element är As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb och Zn.

I föreliggande rapport används *ej* begreppen *totalhaltsbestämning* eller *totaluppslutning*. För huvud- och spårelement används istället begreppet *haltbestämning* genom (i) *uppslutning* eller (ii) *smältanalys*. Begreppet *uppslutning* används för alla analysmetoder där provmaterialet blandas med en syra eller syrablandning och endast utsätts för en måttlig upphettning (dvs. *ej* smälts). Begreppet *extraktion* används ibland synonymt med uppslutning för bestämning av spår- och huvudelement. I denna rapport används

termen bara för haltbestämning av PAH genom extraktion med ett organiskt lösningsmedel.

Med begreppet *provberedning* avses bearbetning av ett prov för att förändra dess fysikaliska egenskaper och/eller form för att möjliggöra efterföljande undersökningar och analyser, t.ex. avlägsnande av partiklar, filtrering, siktning, centrifugering, krossning, sammanslagning, och homogenisering (Wik m fl., 2009).

I avsnitt 2.2 ges en översikt över standardmetoder för bestämning av spårelement i fasta material så som jord, sediment, slam och avfall.

## 2.2 Standarder för uppslutning

### 2.2.1 Översikt

Det finns en rad olika nationella, europeiska och internationella standarder att tillgå för analys av huvud- och spårelement i fasta material. Några av metoderna är tillämpbara för bestämning av flera olika element (s.k. multi-elementmetoder) medan andra är utformade för att passa ett specifikt element. Aggressiva uppslutningsmetoder och smältanalyser verkar förstörande på det undersökta materialet och därför går det inte att bestämma i vilken kemisk form som de olika elementen föreligger i (t ex. kan inte andelen Cr(VI) och Cr(III) bestämmas utan bara summan av alla former av krom).

Om smältanalyser undantas så kan de metoder som tas upp i denna rapport delas upp i metoder där uppslutning sker med (i) salpetersyra, (ii) metoder där uppslutning sker med kungsvatten (i något fall omvänt kungsvatten) och (iii) metoder där uppslutning sker med blandning av salpetersyra, saltsyra och fluorvätesyra. De styrande processerna vid uppslutning med syra är en kombination av oxidation av organiskt material och partiell upplösning av mineralfaser. Fördelarna med uppslutningsmetoderna med salpetersyra eller kungsvatten är att de är enkla att utföra och kan utföras på relativt stor provmängder. Resultatet (dvs fraktionen som faktiskt går i lösning) beror på det enskilda elementet, vilken fas som elementet är associerat med och matrisen. Resultatet representerar varken en verklig totalhalt eller ett relevant lakscenario för miljöriskbedömningar (Hjelmar och Holm, 1999).

Uppslutningsmetoder som använder salpetersyra är vanliga i de nordiska länderna medan förekommande EN eller ISO standarder använder sig av kungsvatten som reagens. Salpetersyra frigör många metaller och är speciellt effektiv för oxidation av det organiska materialet. Salpetersyra ger ett lågt utbyte av aluminium, silver och antimon (Andersen och Kisser, 2004). En fördel med salpetersyra är låg interferens med analysmetoder. Kungsvatten är en mer aggressiv reagens men upplösningen är inte total, speciellt element som är bundna till silikatmatriser kommer endast att delvis gå i lösning. Graden av upplösning beror också energitillförseln vid uppslutningsproceduren, reaktionstiden, partikelstorleken och matrisen (Andersen och Kisser, 2004).

Både metoder som använder sig av salpetersyra och kungsvatten kan alltså endast partiellt lösa upp den fasta fasen och det erhållna resultatet representerar därför inte det totala innehållet. Ett alternativ till partiell upplösning med salpetersyra eller kungsvatten är



användning av en blandning av salpetersyra, saltsyra och fluorvätesyra. Silikatmineral löser sig effektivt i fluorvätesyra, vilket gör att element associerade med en silikatmatris kommer att variera beroende på val (och utförande av) av uppslutningsmetod: ju aggressivare reagens desto större utbyte. Metoder där uppslutning sker med blandning av salpetersyra, saltsyra och fluorvätesyra (EN 13656) har visat sig ge en god uppskattning av det totala innehållet enligt jämförelsestudier redovisade i Andersen och Kisser (2004). En nackdel är arbetsmiljöaspekten och den hälsorisk som användandet av fluorvätesyra utgör. Detta är en viktig anledning till varför uppslutningsmetoderna med salpetersyra och kungsvatten använts i större utsträckning.

I Tabell 2 ges en översikt av de vanligaste multi-elementmetoderna för bestämning av huvud- och spårelement i fasta material, undantaget smältanalyser. I efterföljande stycken ges kortfattade metodbeskrivningar för några av de i Sverige vanligaste tillämpade multi-elementmetoderna. I tabellen har även två förslag på europeiska horisontella standarder (CSS99025A och CSS99025B) för sediment, jord, slam, behandlat biologiskt avfall och avfall tagits med. Dessa planeras att vara färdiga år 2011 (dokument CEN BTTF 151 N 270). Dessa förslag är utvecklade inom projekt CEN/BT/TF 151 "Horizontal" och baserar sig på relaterade vertikala standarder som tagits fram i följande tekniska kommittéer inom ISO och CEN: *Soil: ISO/TC 190, Treated biowaste: CEN/TC 223, Sludge: CEN/TC 147 och TC 308, Waste: CEN/TC 292*. I arbetsdokument N190 rev 1 (2008-04-09) finns en sammanställning av samtliga förslag på horisontella standarder och de relaterade vertikala standarderna.

Notera att förslaget europeiska horisontella standard CSS99025A är i princip identisk med den svenska standarden SS 02 83 11.

Förutom valet av reagens så är en viktig generell skillnad mellan de olika metoderna sättet på vilket energi tillförs, och om den experimentella uppställningen är ett öppet eller slutet system. Val av kornstorlek kan vara kritiskt för graden av uppslutning. Robusthetstester visar att ju mindre partikelstorlek desto större utbyte (eng recovery rate) (Andersen och Kisser, 2004).

Tabell 2 Standardmetoder för bestämning av huvud- och spårelement i fasta material.

Beteckning	Titel	Element	Provberedning	Reagens	Uppvärmning och kärl	Behandling eluat	Prov-mängd	Kornstorlek
<b>SS 02 81 50</b>	Vattenundersökningar – Bestämning av metaller med atomabsorptionsspektrometri i flamma – Allmänna principer och regler	Höga halter av metaller utan vidare specifikation	Torkas vid 105°C och homogeniseras i agatmortel	20 ml 7M HNO <sub>3</sub>	Autoklav 120°C i 30 min i slutet kärl	Sedimentering av olöst material	<1g TS	Anges ej
<b>SS 02 81 83<sup>a</sup></b>	Vattenundersökningar – Metallhalt i vatten, slam och sediment – Bestämning med flamlös atomabsorptionsspektrometri – Elektrotermisk atomisering i grafitugn – Allmänna principer och regler	Låga halter av metaller utan vidare specifikation	Torkas vid 105°C och homogeniseras i agatmortel	20 ml 7M HNO <sub>3</sub>	Autoklav 120°C i 30 min i slutet kärl	Sedimentering av olöst material	<1g TS	Anges ej
<b>SS 02 83 11</b>	Markundersökningar - Bestämning av spårmetaller i jord genom extraktion med salpetersyra	Låga halter av metaller utan vidare specifikation	Enligt SS-ISO 11 464	20 ml 7M HNO <sub>3</sub>	Autoklav 120°C i 30 min i slutet kärl	Sedimentering av olöst material eller filtrering genom membranfilter 0,45µm	<5g TS organogen jordar: <2g TS	< 2mm enligt SS-ISO 11 464
<b>SS-ISO 11466</b>	Markundersökningar – Extraktion av spårelement lösliga i kungsvatten	Spårelement utan vidare specifikation	Enligt SS-ISO 11 464	Kungsvatten	Återloppskokning under 2h Öppet system med adsorptionsfälla för Hg analys	Sedimentering av olöst material och filtrering 8µm	0,5g-3g TS	Malning till <150µm rekommenderas
<b>SS-EN 13346</b>	Characterisation of sludges – Determination of trace elements and phosphorus – Aqua regia extraction methods Svensk titel: Karakterisering av slam – Bestämning av spårelement och fosfor	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn och P	Torkas vid 105°C och homogeniseras i mortel eller kvarn (hänvisning till EN12880)	Kungsvatten	Flera alternativ finns: Återloppskokning under 2h, mikrovågsugn. Upphettningen sker i öppna eller semi-slutna kärl.		0,3g-3g, beroende av alternativ uppvärmning	Anges ej

<sup>a</sup>Upphävdes 2004-04-29

Tabell 2 (forts ) Standardmetoder för bestämning av huvud- och spårämne i fasta material.

Beteckning	Titel	Element	Proverberedning	Reagens	Uppvärmning	Behandling eluat	Prov-mängd	Kornstorlek
<b>SS-EN 13656</b>	Characterization of waste – Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO <sub>3</sub> ) and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements  Svensk titel: Karaktärisering av avfall - Uppslutning i mikrovågsugn med fluorvätesyra (HF), salpetersyra (HNO <sub>3</sub> ) och saltsyra (HCl) för elementaranalys (totaluppslutning av fast avfall för elementaranalys)	Al, Sb, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, Ag, S, Na, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V och Zn	Vid behov, krävs ej	Uppslutning i mikrovågsugn med HF, HNO <sub>3</sub> och HCl	Mikrovågsugn, stegvis procedur antingen för 1.slutet, 2.semi-slutet system	Sedimentering, centrifugering eller filtrering av olöst material.	0,2-1,0g beroende på uppslutningsprocedur	Vid behov: reducering till <250 µm
<b>SS-EN 13657</b>	Characterization of waste – Digestion for subsequent determination of aqua regia soluble portion of elements  Svensk titel: Karaktärisering av avfall - Uppslutning för bestämning av element lösliga i kungsvatten	Se SS-EN 13656	Krävs ej	kungsvatten	Mikrovågsugn, stegvis procedur antingen för 1.slutet, 2.semi-slutet eller 3.åter-loppskokning i 2h i öppet system med adsorptionsfälla	Sedimentering, centrifugering eller filtrering av olöst material.	0,2-1,0g beroende på uppslutningsprocedur	Vid behov: reducering till <250 µm
<b>US EPA Method 3051A</b>	Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils	Ag, Al, Sb, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, V, och Zn		10 ml konc HNO <sub>3</sub> , alternativt omvänt kungsvatten	Mikrovågsugn 175°C under 10 min. Slutet system.	Sedimentering, centrifugering eller filtrering av olöst material.	<0,5g	
<b>CSS99025A</b>	Digestion of soil sludge, biowaste and waste for the extraction of nitric acid soluble elements		Anpassas till eventuell horisontell standard om förbehandling	20 ml 7M HNO <sub>3</sub>	Autoklav 120°C i 30 min i slutet kärl	Sedimentering, centrifugering eller filtrering av olöst material	<5g TS För organogen jordar jordar: <2g TS	



2-0810-0689

Tabell 2 (forts ) Standardmetoder för bestämning av huvud- och spårelement i fasta material.

Beteckning	Titel	Element	Provberedning	Reagens	Uppvärmning	Behandling eluat	Prov-mängd	Kornstorlek
<b>CSS99025B</b>	Digestion of soil sludge, biowaste and waste for the extraction of aqua regia soluble elements		Torkning, malning till kornstorlek	kungsvatten <150µm	Blockvärmare för 1.slutet, Mikrovåg 2. öppet system	Sedimentering, centrifugering eller filtrering av olöst material	0,2- 1g TS	Malning till <150µm
<b>ASTM D 3682</b>	Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes			Uppslutning i litiumtetraborat-smälta				
<b>ASTM D 3683</b>	Standard Test Method for Trace Elements in Coal and Coke Ash by Atomic Absorption	Be, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn		Konc HF, HNO <sub>3</sub> och HCl samt B(OH) <sub>3</sub> lösning (60 g i 1L avjoniserat vatten).	I plastflaskor med skruvkork (slutet system) som värms i ångbad.		0,20 g finmald aska	

### 2.2.2 Uppslutning med salpetersyra

Standarden SS 02 81 83<sup>b</sup> är avsedd för bestämning av låga metallhalter i vatten, slam, sediment och biologiskt material genom flamlös atomabsorptionsspektrometri med elektronisk atomisering i grafitugn. Vid högre halter bör atomiseringen ske i flamma vilket beskrivs i standarden SS 02 81 50. Beredningen och uppslutningen av ett fast prov utförs på samma sätt med de båda metoderna SS 02 81 83 och SS 02 81 50. Analys kan utföras antingen på fuktigt eller torkat prov. Om analys sker på torkat prov skall provet frystorkas eller torkas vid 105°C. Det torkade provet homogeniseras i agatmortel. Invägd mängd prov (max 1 g torrt prov eller motsvarande mängd vått prov) överförs till en uppslutningsflaska och 20 mL 7M salpetersyra tilläts. Därefter upphettas provet (i slutet system; uppslutningsflaskan tillsluts) till 120°C (200kPa) i 30min i autoklav. Provet kyls till rumstemperatur och överförs därefter till en 100 mL mätkolv. Uppslutningsflaskan sköljs två gånger med vatten och denna vätska överförs till mätkolven varpå den sedan späds till märket. Provet får stå så att olösligt material sedimenterar och analys av metaller i vätskefasen görs därefter på den klara lösningen. Om nödvändigt filtreras eller centrifugeras provet efter uppslutningen så att en klar lösning erhålls. Standarden SS 02 83 11 som är avsedd för jord beskriver ett uppslutningsförfarande som är identiskt med SS 02 81 83 och SS 02 81 50, med undantag av den invägda provmängden är större: max 5g TS.

### 2.2.3 Uppslutning med kungsvatten

#### *SS-ISO 11 466*

SS-ISO 11 466 är en internationell standard som beskriver en metod för bestämning av spårelement ur jordar eller liknande material. Provmaterialet bör enligt standarden ha förbehandlats enligt ISO 11 464 och får inte innehålla mer organiskt kol än 20%. Om innehållet av organiskt kol är större krävs ytterligare förbehandling av salpetersyra.

Uppslutningen sker genom att ett torkat prov (3 g) extraheras med en blandning av salt-syra (3 delar) och salpetersyra (1 del), först stillastående vid rumstemperatur i 16 h, så att provets organiska material genomgår en långsam oxidation, därefter med sk återloppskokning i 2 h. Extraktet filtreras och späds till bestämd volym med salpetersyra. Halterna av spårmetaller i extraktet bestäms med hjälp av lämplig analysteknik.

Vid uppslutning med återloppskokning ska systemet enligt standard ha ett reaktionskärl som ansluts till en återloppskokare (en kylanordning som gör att syran kan kondensera och ledas tillbaka till reaktionskärlet). Enligt SS-ISO 11 466 ska ett absorptionskärl sättas på återloppskokaren vid bestämning av kvicksilver. Efter avslutad uppvärmning, sköljs absorptionskärlet med 10 ml utspädd salpetersyra så att innehållet i absorptionskärlet förs ned till reaktionskärlet genom återloppskokaren. Systemet är öppet (utförs vid atmosfärstryck) men är utformat för att begränsa förluster.

---

<sup>b</sup> SS 02 81 83 upphävdes 2004-04-29

Provet som efter förbehandling enligt ISO 11 464 är < 2 mm, kan enligt standarden SS-ISO 11 466 därefter malas ned till < 150 µm före kungsvattenbehandlingen. Malningen syftar till att ge ett mer homogent prov för delprovtagning och göra syrabehandlingen mer effektiv genom att öka partiklarnas area. Enligt anmärkning i standarden visar erfarenhet att för vissa jordar blir det endast en liten skillnad i resultatet med eller utan sådan malning. Det är emellertid svårt att med säkerhet förutsäga vilka jordar som uppträder på detta sätt. Problemet är troligen större för jordar med utbredd partikelstorleksfördelning, särskilt om det aktuella grundämnet är koncentrerat till en enda storleksfraktion, än i jordar med smalt partikelstorleksfördelning. Enligt anmärkning i standarden är det även relativt okänt hur grundämnena uppträder vid uppslutning med kungsvatten i starkt vittrade jordar så som oxisolter och ultisolter.

### ***SS-EN 13657***

Det föreligger en skillnad mellan ISO-standarderna ISO 11466 där uppslutningen sker genom uppvärmning med återloppskokning och EN standarden för uppslutning av slam SS-EN 13346 och avfall SS-EN 13657. SS-EN 13657 är en europeisk standard för karaktärisering av avfall. Enligt standarden ska provet (0,2-1,0 g) uppslutas med kungsvatten och de lösta elementen bestäms lämpligen genom analys med atomabsorptionspektrometri (FLAAS, HGAAS, CVAAS, GFAAS), induktiv kopplad plasma emissionsspektrometri (ICP-OES) eller med induktiv kopplad plasma masspektrometri (ICP-MS). Uppslutningen kan ske på tre olika sätt: i) i slutna kärl i mikrovågsugn (0,2-0,5 g prov); ii) i semi-öppna kärl i mikrovågsugn (0,2-1,0 g prov); iii) återloppskokning i 2 h (1-10 g prov). Metoden är lämplig för analys av t ex. följande ämnen: Al, Sb, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, Ag, S, Na, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn.

För uppslutning i ett slutet kärl i mikrovågsugn gäller att kärlet ska bestå av ett inert material som tål de syror som används vid uppslutningen. Vidare ska det klara ett tryck på minst 8 bar och vara utrustat med en säkerhetsventil, eller annan teknisk lösning, för att undvika att kärlet brister om de skulle utsättas för ett för högt tryck. Om mängden organiskt material överstiger 100 mg måste kärlet klara högre tryck.

För uppslutning i ett semi-öppet kärl i mikrovågsugn gäller att kärlet ska bestå av ett inert material som tål de syror som används vid uppslutningen. Eftersom uppslutningen sker vid atmosfärstryck måste uppslutningskärlet vara anslutet till en återloppskokare för att undvika förluster av analyter.

Vid uppslutning med återloppskokning ska systemet ha ett reaktionskärl med minst 5ggr större volym än tillsatsen av syra. På reaktionskärlet ansluts en återloppskokare (en kylanordning som gör att syran kan kondenseras och ledas tillbaka till reaktionskärlet) och ovanpå återflödessystemet sätts ett adsorptionskärl. Efter avslutad uppvärmning, sköljs adsorptionskärlet med 10 ml utspädd salpetersyra så att innehållet i adsorptionskärlet förs ned till reaktionskärlet genom återloppskokaren.

Uppslutningen kan ske direkt på obehandlat prov om det är säkerställt att provet är representativt och att fullgod uppslutning av provet sker. Om dessa krav inte uppfylls ska

provet förbehandlas innan uppslutning sker (vilket kan innebära torkning, krossning/malning till  $<250\mu\text{m}$ , och homogenisering).

#### **2.2.4 Uppslutning med salpetersyra, saltsyra och fluorvätesyra**

SS-EN 13656 är en europeisk standard som utvecklats för karaktärisering av fast avfall. Provet (0,2-1,0 g) genomgår uppslutning i mikrovågsugn med fluorvätesyra (HF), salpetersyra (HNO<sub>3</sub>) och saltsyra (HCl) varpå elementaranalys sker. Uppslutningen kan ske i stängda eller semi-öppna kärl.

För uppslutning i ett slutet kärl gäller att kärlet ska bestå av ett inert material som tål de syror som används vid uppslutningen. Vidare ska det klara ett tryck på minst 8 bar och vara utrustat med en säkerhetsventil, eller annan teknisk lösning, för att undvika att kärlet brister om de skulle utsättas för ett för högt tryck. Om mängden organiskt material överstiger 100 mg måste kärlet klara högre tryck.

För uppslutning i ett semi-öppet kärl gäller att kärlet ska bestå av ett inert material som tål de syror som används vid uppslutningen. Eftersom uppslutningen sker vid atmosfärstryck måste uppslutningskärlet vara anslutet till ett återflödessystem (på engelska: reflux system) för att undvika förluster av analyter.

Den bildade lösningen analyseras lämpligen med atomabsorptionsspektrometri (FLAAS, HGAAS, CVAAS, GFAAS), induktiv kopplad plasma emissionsspektrometri (ICP-OES) eller med induktiv kopplad plasma masspektrometri (ICP-MS). Metoden är lämplig för analys av t ex. följande ämnen: Al, Sb, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, Ag, S, Na, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn.

Uppslutningen kan ske direkt på obehandlat prov om det är säkerställt att provet är representativt och att fullgod uppslutning av provet sker. Om dessa krav inte uppfylls skall provet, enligt standard, förbehandlas innan uppslutningen (vilket kan innebära torkning, krossning/malning till  $<250\mu\text{m}$  och homogenisering).

### **2.3 Svenska ackrediterade analyslaboratorium**

#### **2.3.1 Metoder för haltbestämning**

Inom ramen för detta uppdrag har kontakt tagits med fyra svenska ackrediterade analyslaboratorier, (Alcontrol, ALS Laboratory Group, Anozona och Eurofins), för att få information om vilka metoder de erbjuder för bestämning av spår- och huvudelement i fasta material så som avfall, slam och jord.

Generellt sett så sker uppslutning av fast avfall för elementaranalys enligt SS-EN13656 (Karaktärisering av avfall - Uppslutning i mikrovågsugn med fluorvätesyra, salpetersyra och saltsyra) (Alcontrol, 2008; Eurofins, 2008). Metallerna i uppslutningen bestäms vanligen med ICP-AES och/eller ICP-MS. Då "totalhalt" önskas på andra fasta miljöprover än avfall tillämpas vanligen SS-EN13656 även på dessa (Eurofins, 2008).

För extraktion av jord erbjuder Alcontrol uppslutning med kungsvatten (enligt modifierad SS-ISO 11466) eller med salpetersyra enligt modifierad SS 028311/SS 028150 där upphettning sker i värmeblock i semi-öppna kärl (uppslutningskärlet försluts med propp, men inte helt tätt system) istället för i autoklav. Uppslutningen med kungsvatten utförs som rutin då inte annat anges. Modifieringen av metodbeskrivningen i standarden består av att upphettning sker i värmeblock (semi-öppet kärl med propp) istället för återloppskokning.

För slam erbjuder Alcontrol uppslutning med kungsvatten enligt SS-EN 13346 (modifierad). Uppvärmningen sker i värmeblock (semi-öppet kärl med propp). Alcontrol utför sin uppslutning på torkade prover och sätter därför även till vatten vid tillsatsen av kungsvatten (Alcontrol, 2008).

ALS Laboratory Group erbjuder olika analyspaket för olika fasta material och använder olika metoder beroende på vilka element som ska analyseras. I analyspaketet MG-1, som rekommenderas för haltbestämning av grundämnena i jord, slam och sediment, kombineras till exempel två olika uppslutningsmetoder. Den ena metoden är en smältanalys med  $\text{LiBO}_2$  (modifierad ASTM 3682), vilket ger en totaluppslutning av provet. Smältanalysen resulterar dock i förluster av de vanliga tungmetallerna varför ytterligare en uppslutning av provet måste göras för att bestämma ämnena som As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb och Zn. För slam och sediment sker denna uppslutning med  $\text{HNO}_3$  (modifierad SS 02 81 83) och för jord med en blandning av  $\text{HNO}_3$  och  $\text{H}_2\text{O}_2$  (modifierad SS 028183). För askor, slagg etc. tillämpas smältanalysen istället i kombination med en uppslutning med en syrablandning av  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  och  $\text{HF}$  (modifierad ASTM 3683). För organiska material så som tex. bränslen, trä mm, tillämpas en uppslutning med  $\text{HNO}_3$  och  $\text{H}_2\text{O}_2$  (modifierad SS 028183) (ALS, 2008).

För markprover (jord, sediment) bestäms halterna generellt sett med uppslutning med salpetersyra följt av ICP-AES och/eller ICP-MS. ALS Laboratory Group tillämpar vanligen uppslutning med salpetersyra/väteperoxid, istället för 7M salpetersyra, på jordprover.

Uppslutning i kungsvatten eller omvänt kungsvatten, (omvänt kungsvatten definieras här som en blandning av salpetersyra och saltsyra, båda i koncentrerad form, där volymförhållandet mellan de båda syrorna är det omvända jämfört med kungsvatten), erbjuds också av tre av de tillfrågade laboratorierna.

I Tabell 3 finns en översikt över de metoder som vanligen utförs för haltbestämning av spår- och huvudelement av de tillfrågade ackrediterade analyslaboratorierna.



Tabell 3 Analyismetoder för haltbestämning av spår- och huvudelement i fasta material

Standard	Reagens	Matris	Analyslaboratorium
SS 02 81 50/ (SS 02 81 83)	Uppslutning med 7M HNO <sub>3</sub>	Jord, sediment, slam	Alcontrol (modifierad) <sup>c</sup> ALS Laboratory Group (modifierad) <sup>b</sup> Eurofins
SS 02 83 11	Uppslutning med 7M HNO <sub>3</sub>	Jord, sediment	Alcontrol (modifierad) <sup>c</sup> ALS Laboratory Group (modifierad) <sup>b</sup>
SS-ISO 11466	Uppslutning med kungsvatten	Utförs som rutin på både jord, sediment och avfall då inte annat anges	Alcontrol (modifierad) <sup>d</sup>
SS-EN 13346	Uppslutning med kungsvatten	Slam	Alcontrol (modifierad) <sup>c</sup>
SS 02 81 50/ SS 02 81 83	Uppslutning med HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Jord, slam, sediment	ALS Laboratory Group (modifierad) <sup>a</sup>
DIN 38414 S7	Uppslutning i kungsvatten.	Jord	AnoZona
US EPA 3051A	Uppslutning med konc HNO <sub>3</sub> , alternativt omvänt kungsvatten	Jord, sediment	ALS Laboratory Group
ASTM 3682	Uppslutning med LiBO <sub>2</sub> -smälta	Aska, slagg, stoft etc	ALS Laboratory Group (modifierad) <sup>e</sup>
ASTM 3683	Uppslutning med HF, HNO <sub>3</sub> och HCl)	Avfall (aska slagg etc.)	ALS Laboratory Group (modifierad) <sup>f</sup>
SS-EN 13656	Uppslutning med HF, HNO <sub>3</sub> och HCl	Avfall Fasta miljöprover (då totalhalt önskas)	Eurofins Alcontrol

<sup>a</sup>Modifieringen består av tillsats av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, upphettning i teflonbehållare i mikrovågsugn istället för autoklav, samt analys med ICP istället för AAS (SS 028150) eller GFAAS (SS 028183).

<sup>b</sup>Modifieringen består av att upphettning sker i teflonbehållare, i mikrovågsugn, istället för autoklav, samt analys med ICP istället för AAS (SS 028150) eller GFAAS (SS 028183).

<sup>c</sup>Upphettning sker i värmeblock i semi-öppna kärl (uppslutningskärlet försluts med propp, men inte helt tätt system).

<sup>d</sup>Upphettning sker i värmeblock i semi-öppna kärl (uppslutningskärlet försluts med propp, men inte helt tätt system). Provet som uppsluts är torkat och därför tillsätts vatten samtidigt som kungsvattnet tillsätts (Alcontrol, 2008).

<sup>e</sup>Modifieringen av ASTM 3682 består av att smältan sker med litiummetaborat (LiBO<sub>2</sub>) i koldeglar istället för litiumtetraborat i platinadeglar.

<sup>f</sup>Modifieringen av ASTM 3683 består av att uppslutningen sker med ett annat förhållande mellan ingående syror (HNO<sub>3</sub>, HCl och HF), dvs omvänt kungsvatten används istället för kungsvatten.

De flesta laboratorier är ackrediterade för flertalet metaller och anger därmed analysresultatet med en bestämd sk *utökad mätosäkerhet*. Det innebär att den sammanlagda standardmätosäkerheten (summan av alla mätosäkerhetsbidrag) multipliceras med en täckningsfaktor, *k*. Det är vanligt att *k*=2 används, vilket motsvarar ungefär 95% konfidenznivå.

I de fall avsteg från standardmetoder har gjorts, uppger laboratorierna att den modifierade metoden har testats mot standardförfarandet för att säkerställa att inte avsteget ger effekt på resultatet (Alcontrol, 2008; ALS, 2009).

### 2.3.2 Provberedning

ALS Laboratory Group tillämpar följande metoder för provberedning av jord, slam och askor (ALS, 2008):

Standarden SS-ISO 11 464 följs vid förbehandling av jordprov, slam-, sediment- och liknande prover. Jordprover siktas på 2mm efter torkning, (fraktionen <2mm analyseras) om inte kunden har några speciella önskemål. Slam-, sediment- och liknande prover torkas varpå de homogeniseras/mals i skivsvängkvarn före upp Slutning. (Anm: Enligt standard skall proverna homogeniseras genom mortling, men pga att detta arbetsmoment är slitsamt för handleder, har ALS Laboratory Group valt malning som alternativ).

Förbehandling av askor sker på liknande sätt som för jord men askorna siktas ej: Askor torkas och mals i skivsvängkvarn före upp Slutning.

Förbehandling av organiska provtyper (t.ex. bränsle, trä, avfall etc) sker genom homogeniseras/finfördelas genom malning i knivkvarn (Retch) före analys.

ALS Laboratory Group uppger att deras kunder ofta har önskemål om vilka fraktioner som skall analyseras men att de rutinmässigt homogeniserar insända prover om inte annat avtalats. För t.ex. askor förekommer ibland material t.ex. metaller som spikar, skruv etc. som måste tas bort före homogenisering, i dessa fall kontaktas kunden (ALS, 2008).

Eurofins erbjuder kunden provberedning i form av siktningar i olika storlekar samt krossning/mixning av de flesta material, men normalt sker inte någon provberedning av jordprover innan analys (enligt SS 02 81 50 eller SS EN 13656). Analysen utförs på ett representativt provuttag från provkärlet som erhållit från kunden. För övriga prover (andra material än jord) görs provberedning vid behov (Eurofins, 2008).

Alcontrol tillämpar SS-ISO 11464:2006 för provberedning av jord och avfall. Avfall krossas till < 1mm ( 250 um). Jordprover torkas varpå de mortlas och stenar >2mm siktas bort. Slam torkas och mortlas före invägning (Alcontrol, 2008).

## 2.4 Analyslaboratorium vid SGU, SLU och IVL

Kontakt har tagits med SGU (Kaj Lax och Madelen Andersson), SLU (Gunilla Lundberg) och IVL (Lennart Kaj) för att inventera vilka analysmetoder som används för bestämning av grundämnen i jord.

### 2.4.1 SGU

SGU använder framförallt uppslutning i salpetersyra enligt en något modifierad version av SS 028150/SS 028183 för att bestämma huvud- samt spårelement i jordprover, men även uppslutningar i kungsvatten (enligt SS-ISO 11466 version 1996-05-03) förekommer. Avsteget från uppslutning enligt standard SS 028150/SS 028183 består av att uppslutningskärlet med provet upphettas på värmeplatta istället för i slutet kärl i autoklav. Upphettningen sker under semi-öppna förhållanden (kärnen täcks av täckglas). Uppslutningen utförs på 2,0g (+/- 0,08g) prov i 10 ml 7M HNO<sub>3</sub>. Värmeplatta (200°C) används, proven kokas i 30 min, varefter de får svalna. Proven späds till 25 mL (Milli-Q-vatten) före analys. Mätningen av huvud- och spårelement utförs med en masspektrometer med induktivt kopplad plasma (ICP-MS) modell ELAN 5000. Detektionsgränser (metodgräns) och mätosäkerhet för SGUs analys av huvud- och spårelement med modifierad SS 028183 ges i Tabell 4 (Lax, 2008).

*Tabell 4 Detektionsgräns (metodgräns) och mätosäkerhet (summan av de varianser som uppstår vid provberedning, uppvägning, uppslutning och analys. Här uttryckt som ett relativt fel i %) för SGUs analys av huvud- och spårelement med modifierad SS 028183 (Lax, 2008).*

Parameter	Detektionsgräns	Mätosäkerhet %CV vid haltnivå
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05 %	7% vid 2,48%
Ag	0,02 mg kg <sup>-1</sup>	12% vid 0,04 mg kg <sup>-1</sup>
As	0,1 mg kg <sup>-1</sup>	9% vid 1,2 mg kg <sup>-1</sup>
BaO	0,0005 %	12% vid 0,0093%
Be	0,1 mg kg <sup>-1</sup>	9% vid 0,47 mg kg <sup>-1</sup>
Bi	0,01 mg kg <sup>-1</sup>	8% vid 0,04 mg kg <sup>-1</sup>
CaO	0,1 %	7% vid 0,54%
Cd	0,01 mg kg <sup>-1</sup>	12% vid 0,03 mg kg <sup>-1</sup>
Co	0,5 mg kg <sup>-1</sup>	10% vid 10 mg kg <sup>-1</sup>
Cr	1 mg kg <sup>-1</sup>	12% vid 24 mg kg <sup>-1</sup>
Cu	0,5 mg kg <sup>-1</sup>	9% vid 32 mg kg <sup>-1</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 %	7% vid 2,40%
K <sub>2</sub> O	0,02 %	8% vid 0,30%
La	2 mg kg <sup>-1</sup>	11% vid 19 mg kg <sup>-1</sup>
Li	1 mg kg <sup>-1</sup>	10% vid 11 mg kg <sup>-1</sup>
MgO	0,05 %	9% vid 0,98
MnO	0,005 %	7% vid 0,0265%
Mo	0,05 mg kg <sup>-1</sup>	6% vid 0,20 mg kg <sup>-1</sup>
Ni	0,2 mg kg <sup>-1</sup>	10% vid 19 mg kg <sup>-1</sup>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01 %	5% vid 0,28%
Pb	1 mg kg <sup>-1</sup>	6% vid 4,5 mg kg <sup>-1</sup>
Rb	2 mg kg <sup>-1</sup>	13% vid 22 mg kg <sup>-1</sup>
Se	0,5 mg kg <sup>-1</sup>	46% vid 0,14 mg kg <sup>-1</sup>
Sn	0,1 mg kg <sup>-1</sup>	7% vid 0,31 mg kg <sup>-1</sup>
Sr	5 mg kg <sup>-1</sup>	14% vid 14 mg kg <sup>-1</sup>
Th	1 mg kg <sup>-1</sup>	11% vid 4,9 mg kg <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub>	0,005 %	8% vid 0,19%
Tl	0,02 mg kg <sup>-1</sup>	5% vid 0,12 mg kg <sup>-1</sup>
U	0,1 mg kg	11% vid 1,3 mg kg <sup>-1</sup>
V	5 mg kg	13% vid 34 mg kg <sup>-1</sup>
W	0,02 mg kg	14% vid 0,06 mg kg <sup>-1</sup>
Y	2 mg kg	12% vid 7,4 mg kg <sup>-1</sup>
Zn	2 mg kg	19% vid 21 mg kg <sup>-1</sup>
Zr	0,5 mg kg	8% vid 1,9 mg kg <sup>-1</sup>

SGUs utför även uppslutning i kungsvatten (enligt SS-ISO 11466 version 1996-05-03), vilket sker på 5,0g (+/- 0,08g) prov i 1:3 HNO<sub>3</sub>:HCl. Kungsvattnet får stå i 30 min, varpå provet tillåts. Provet kokas i 30 min på värmeplatta (200°C) varefter det får svalna. Upphetningen sker under semi-öppna förhållanden (kärnen täcks av täckglas). Metoden för uppvärmning är ett avsteg från standard SS-ISO 11466 som föreskriver återloppskokning under 2h. Provet späds sedan till 40 mL (Milli-Q-vatten) före analys. Detektionsgränser (metodgräns) och mätosäkerhet för SGUs analys med kungsvatten ges i Tabell 5 (Lax, 2008). Mätosäkerheten är summan av de varianser som uppstår vid provberedning, uppvägning, uppslutning och analys. Här i tabell 5 uttryckt som ett relativt fel i % (standardavvikelsen dividerat med medelvärdet).

Tabell 5 Detektionsgräns(metodgräns) och mätosäkerhet för SGUs analys av huvud- och spår-element med kungsvatten (uppslutning i 1:3 salpetersyra:saltsyra) (Lax, 2008).

Parameter	Detektionsgräns	Mätosäkerhet %CV vid haltnivå
As	0,2 mg kg <sup>-1</sup>	10% vid 1,6 mg kg <sup>-1</sup>
Au <sup>#</sup>	0,1 µg kg <sup>-1</sup>	56% vid 1,4 µg kg <sup>-1</sup>
BaO	0,0005 %	9% vid 0,0095%
Bi	0,01 mg kg <sup>-1</sup>	7% vid 0,045 mg kg <sup>-1</sup>
Cu	1 mg kg <sup>-1</sup>	7% vid 33 mg kg <sup>-1</sup>
Sb	0,001 mg kg <sup>-1</sup>	7% vid 0,037 mg kg <sup>-1</sup>
Sn	0,1 mg kg <sup>-1</sup>	5% vid 0,59 mg kg <sup>-1</sup>

<sup>#</sup>Nuggeteffekt, dvs standardprovet heterogent m a p Au. Omanalys av lakvätska ger betydligt lägre analysosäkerhet.

SGU provbereder de markgeokemiska proven genom torkning i vacuumtork eller genom frystorkning, varpå de siktas stegvis. Siktningen sker maskinellt med nylonduk. (Provberedningen följer ingen standard men finns beskriven i SGU:s kvalitetssystem, Lax (2008)). För prov insamlade t o m 1994 gäller siktintervallen >0,255, 0,255 - 0,063 samt <0,063 mm. Från 1995 och framåt ersätts 0,2 mm av 2 mm.

## 2.4.2 SLU

SLU tillämpar också två uppslutningsmetoder för att bestämma spår-element i jordprover. Den ena metoden är en uppslutning enligt SS 028150/ SS 028183, där modifieringen består av att upphetningen av provet sker i tekatorblock istället för i autoklav) och den andra är en uppslutning med omvänt kungsvatten (4 delar HNO<sub>3</sub> + 1,5 del HCl) enligt en brittisk metod (CSIRO, 2003).

Uppslutningen med salpetersyra sker på 1-5 g prov (vid humus invägs 1 g medan övriga skiktade prover invägs om 2,5 – 5,0 g). Vid invägning av provmängd < 2,5 g mals provet i kulkvarn före invägning. 50 ml 7 M HNO<sub>3</sub> tillsätts och provet får därefter koka i tekator-rör förslutna med glaspäron (förslutningen är relativt tät, men vid kraftig kokning kan ”päronet” lyfta med påföljd av visst utbyte med luften). Uppvärmning av provet sker på tekator-block. För humusprover sker uppslutningsprogrammet i tre steg (30min i 80°C, 30min i 100°C och 2h i 120°C), medan mineraljordprover endast uppsluts i ett steg (2h i 120°C). Efter kokning filtreras extraktet ner i 100 ml plastflaskor (syradiskade). Analys sker med ICP-MS.

Enligt den brittiska metoden (CSIRO, 2003) för uppslutning med omvänt kungsvatten sker uppslutningen i öppna kärl genom att provet blandas med 4 delar  $\text{HNO}_3$  och 1,5 del  $\text{HCl}$ . Blandningen skakas om och får stå över natten. Därefter skakas provet om igen och sätts på värmeblock med följande temperaturprogram: 30 min i  $75^\circ\text{C}$ , 30 min i  $100^\circ\text{C}$ , 60 min i  $110^\circ\text{C}$  och slutligen 400 min i  $140^\circ\text{C}$ . Efter att provet svalnat späds det med 0,1%  $\text{HNO}_3$  (till 20 eller 50 ml) varpå det filtreras (filterpapper 00H) och därefter analyseras med ICP-MS.

Provberedningen utförs inte enligt någon speciell standardmetod utan sker genom att provet torkas vid  $36^\circ\text{C}$  i pappkartong varpå det omblandas och siktas genom 2mm sikt (viss malning/krossning sker i samband med siktningen) (Lundberg, 2008).

### 2.4.3 IVL

IVL utför enligt Lennart Kaj inte längre uppslutningar (haltbestämningar) av metaller på markprover (med undantag av Hg) (Kaj, 2008).

## 2.5 Jämförelsestudier

Förutom metodbeskrivningar och information om provberedning har SGU, SLU, Al-control och ALS Laboratory Group tillhandahållit SGI internt datamaterial över jämförelsestudier mellan olika uppslutningsmetoder. SGU har även jämfört metallhalter uppslutna med salpetersyra från olika fraktioner av jordprover ( $<0,063$  mm jämfört med  $<2,0$  mm). Resultat från dessa jämförelsestudier redovisas nedan. SGU har ett mycket stort antal prover (ca 40 000 prov) analyserade med antingen 7M salpetersyra eller kungsvatten (och för drygt ett tjugotal element även med fast XRF, röntgenfluorescens, som metod för bestämning av totalhalt) och kan ta fram beräknade kartor över halt för partikelfraktionen  $<2$  mm (Lax, 2008).

Därtill utför de ackrediterade analyslaboratorierna jämförelseprovning på regelbunden basis av sina ackrediterade metoder på certifierade material. Dessa analyser utförs för att säkerställa att metoderna ligger inom accepterad mätosäkerhet. Nedan redovisas enbart resultat från jämförelser mellan olika metoder (och i ett fall en jämförelse av uppslutning av olika partikelfraktioner). Inom ramen för föreliggande sammanställning har SGI inte tagit del av data över jämförelseprovning för olika ackrediterade metoder, men tillfrågade laboratorier uppger att sådan data på begäran kan tas fram (Alcontrol, 2008; ALS, 2009).

### 2.5.1 Jämförelse mellan uppslutning och smältanalys

I Tabell 6 visas resultat från analyser (utförda av ALS) av ett referensmaterial, NIST 1633B (aska) utförda med fyra olika metoder; i) smältanalys med litiummetaborat, ii) uppslutning med  $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$ , iii) uppslutning med  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  samt iv) uppslutning med 7M  $\text{HNO}_3$ , i tabellen finns även certifikatvärdet för respektive ämne angivet.

Ur tabellen framgår det tydligt att smältanalysen (ASTM 3682) inte kan användas för att uppskatta den totala halten av ämnen som t ex svavel och koppar, då förlusterna av dessa ämnen vid upphettningen blir allt för stora. ALS rekommenderar därför inte smältanalys för följande metaller As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb och Zn. En bestämning med uppslutning med en blandning av HNO<sub>3</sub>/HCl/HF ger enligt ALS en bättre uppskattning av totalhalten av dessa ämnen.

Tabell 6 Analys av ett certifierat referensmaterial, NIST 1633B (aska), med tre olika uppslutningsmetoder samt en smältanalys. Halterna är angivna i viktsprocent av TS, respektive mg/kg TS. Data i tabellen är framtagen och sammanställd av ALS (ALS 2009) (viss data saknas).

Element	Enhet	Certifikat	ASTM 3682 Mod. <sup>a</sup> Analys efter LiBO <sub>2</sub> smälta	ASTM 3683 Mod. <sup>b</sup> HNO <sub>3</sub> /HCl/HF	ASTM 3683 Mod. spec. <sup>c</sup> HNO <sub>3</sub> /HF	SS028311 Mod. <sup>d</sup> 7M HNO <sub>3</sub>
Si	%	23	22,8	22,4	18,2	0,0482
Al	%	15,1	15	2,22	10,3	2,01
Ca	%	1,51	1,54	0,0164	1,43	0,841
Fe	%	7,78	7,83	6,97	7,8	1,31
K	%	1,95	1,94	1,28	1,86	0,276
Mg	%	0,482	0,479	0,0106	0,22	0,113
Mn	%	0,0132	0,0145	0,0112	0,0137	0,00407
Na	%	0,201	0,209	0,122	0,18	0,041
P	%	0,23	0,223	0,215	0,23	0,141
Ti	%	0,791	0,781	0,702	0,715	0,0772
As	ppm	136		124	145	132
Ba	ppm	709	675	216	672	258
Be	ppm		12,9	14,2	13,7	4,01
Cd	ppm	0,784				
Co	ppm	50	43,4	43,9	39,6	10,6
Cr	ppm	198	212	189	193	33,7
Cu	ppm	113	49	107	115	39,8
Hg	ppm	0,141				
La	ppm	94	86	53,4	36,6	22,8
Mo	ppm		17,2	19,7	11	15,2
Nb	ppm		38,8	55,1		
Ni	ppm	121	93	112	114	29,1
Pb	ppm	68,2		56	110	23,3
S	ppm	2080	121	1838	1992	1940
Sc	ppm	41	37	<	5	9,79
Sn	ppm		9,3	11,9		
Sr	ppm	1040	1021	60,5	978	456
V	ppm	296	285	306	312	111
W	ppm	5,6	6,9	27,8		
Y	ppm		86,8	8,5	8,52	25,5
Zn	ppm	210	159	201	197	72,4
Zr	ppm		232	188	192	16,8

<sup>a</sup>Modificeringen av ASTM 3682 består av att smältan sker med litiummetaborat (LiBO<sub>2</sub>) i koldeglar istället för litiumtetraborat i platinadeglar.

<sup>b</sup>Modificeringen av ASTM 3683 består av att uppslutningen sker med ett annat förhållande mellan ingående syror (HNO<sub>3</sub>, HCl och HF), dvs omvänt kungsvatten används istället för kungsvatten.

<sup>c</sup>Modificeringen av ASTM 3683 består av att uppslutningen sker utan tillsats av HCl samt med mindre andel av HF.

<sup>d</sup>Modificeringen består av att upphettning sker i slutet teflonbehållare, i mikrovågsugn, istället för autoklav, samt analys med ICP istället för AAS (SS 028150).

Vidare så framgår det att halterna av vissa ämnen så som t ex. barium och strontium underskattas då en blandning av HNO<sub>3</sub>/HCl/HF (enligt modifierad ASTM 3683) används för uppskattning av den totala halten.

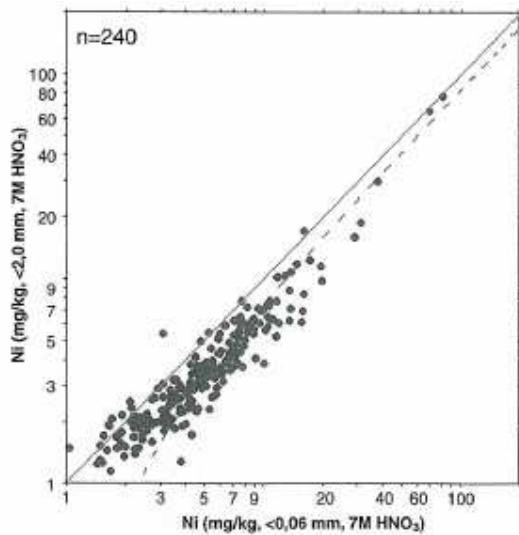
Därtill bekräftar resultaten från uppslutningen med 7M HNO<sub>3</sub> i jämförelse med certifierade totalvärden att denna metod endast är en partiell uppslutning av provet och att halterna för samtliga ämnen är lägre eller mycket lägre än certifikatvärden.

### 2.5.2 Jämförelse mellan uppslutning av <2mm- och finfraktionen med salpetryra

Sedan 1995 har SGU analyserat jordprov med salpetersyrauppslutning på en finfraktion (<0,063 mm) som siktats fram, men även en del prover på fraktionen <2,0 mm. Resultat från jämförelseprover visar att korrelationen för metaller mellan de två fraktionerna är god (Lax, 2005). I Tabell 7 visas relationen mellan finfraktionen och <2mm fraktionen för salpetersyra-analyserade element (tabellen är hämtad från Lax (2005)). Halterna är dock avsevärt lägre vid <2,0 mm jämfört med <0,063 mm (upp till ca 60% lägre för vissa ämnen), vilket beror på att det finns en större portion kvarts och andra metallfattiga mineral i fraktionen 0,063< (kommunikation Kaj Lax 2009-03-31). I Figur 1, hämtad från Lax (2005), visas korrelationen för nickelhalter vid jämförelse mellan salpetersyra-uppslutning av finfraktion och <2,0 mm-fraktion.

Tabell 7 Korrelationer mellan salpetersyra-uppslutna metallhalter i finfraktion och <2,0 mm-fraktion, samt medianhalter.  $r_s$ =rangordnad korrelationskoefficient,  $r_p$ = Pearsons korrelationskoefficient (Lax, 2005).

Element	$r_s$	$r_p$	m <2,0 mm	m <0,063 mm
As	0,91	0,97	2,1	3,6
Cd	0,84	0,96	0,037	0,056
Co	0,93	0,92	2,5	3,7
Cr	0,89	0,90	7,3	11,7
Cu	0,95	0,95	8,0	12,1
Ni	0,93	0,97	4,5	6,4
Pb	0,84	0,98	3,2	4,9
V	0,89	0,82	11,3	18,9
Zn	0,88	0,96	16,0	22,0

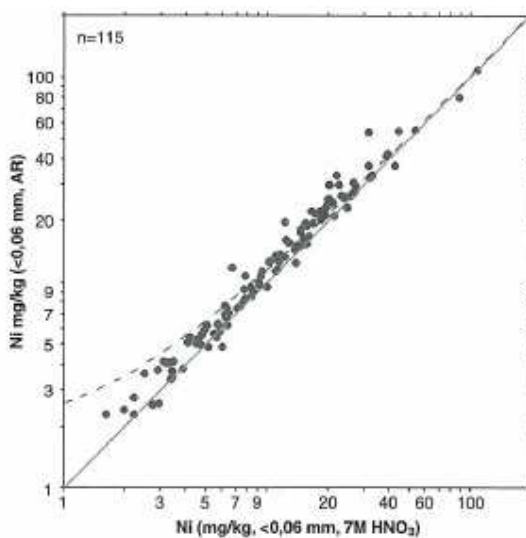


Figur 1. Korrelation mellan nickelhalter vid jämförelse mellan salpetersyrauppslutning av finfraktion och <2,0 mm-fraktion (figuren hämtad från Lax (2005)).

### 2.5.3 Jämförelse mellan uppslutning med kungsvatten och med salpetersyra

#### SGU

SGU har i en intern studie jämfört uppslutning med kungsvatten (SS-ISO 11 466) med uppslutning med salpetersyra (SS 028150/SS 028183). Jämförelsen baserar sig på analys av 114 moränprov (<0,063 mm). Samtliga prover analyserades med ICP-MS. Som exempel visas korrelationen mellan nickelhalter vid kungsvatten- respektive salpetersyrauppslutning i Figur 2.



Figur 2. Korrelation mellan nickelhalter vid jämförelse mellan kungsvatten- och salpetersyrauppslutning av moränprover (<0,063 mm) (figuren är hämtad från Lax (2005)).



Enligt Lax (2008) upprättades korrelationsdiagram för samtliga analyserade element (på samma sätt som exemplet för nickel i Figur 2, publicerad i Lax, 2005). För varje element beräknades ett antal statistiska parametrar; medelvärden, korrelationskoefficienter samt den procentuella skillnaden (d.v.s. HNO<sub>3</sub>-lakningens effektivitet jämfört med kungsvattenlakningen). I Tabell 8 finns dessa parametrar redovisade (Lax, 2008).

Tabell 8 Statistiska parametrar för uppslutningar med HNO<sub>3</sub> och kungsvatten av morän (<0,063 mm), analyserat med ICP-MS (Lax, 2008).

Element	Medelvärde Kungsvatten (AR)	Medelvärde HNO <sub>3</sub>	Medelvärdesskillnad i % (((HNO <sub>3</sub> - A R)/ A R)*100%)	R <sup>2</sup> (Pearson)	Rho (Spear- man)
As	8,316	6,991	- 15,9	0,96	0,98
Be	0,459	0,443	- 3,5	0,88	0,95
Bi	0,104	0,082	- 21,2	0,87	0,95
Cd	0,164	0,304	+ 85,4	0,58	0,51
Co	7,433	6,726	- 9,5	0,91	0,98
Cr	10,575	7,977	- 24,6	0,95	0,97
Cu	17,250	15,034	- 12,8	0,93	0,98
La	31,138	25,765	- 17,2	0,95	0,97
Li	7,101	6,764	- 4,7	0,89	0,97
Mo	2,567	1,893	- 26,3	0,99	0,99
Ni	16,698	15,093	- 9,6	0,96	0,99
Pb	8,727	7,864	- 9,9	0,43	0,92
Rb	16,077	14,117	- 12,2	0,93	0,97
Sb	0,279	0,020	- 92,8	0,74	0,90
Se <sup>1</sup>	0,303	0,359	+ 18,5	0,28	0,50
Sr	16,990	12,610	- 25,8	0,97	0,79
Tl	0,481	0,461	- 4,2	0,98	0,99
U	2,033	1,923	- 5,7	0,92	0,97
Y	18,619	15,733	- 15,5	0,96	0,95
Zn	36,078	30,209	- 16,3	0,91	0,98
Zr	3,851	7,711	+ 100,2	0,28	0,57

<sup>1</sup> Efter uteslutning av 40 analyser. Dessa gav vid ICP-MS Aqua Regia-analys samtliga nollvärde

Uppslutning med kungsvatten ger ett högre utbyte för samtliga element utom Cd, Se, och Zr. Dessa element tillsammans med Sb uppvisar en lägre korrelationskoefficient än för övriga spårelement.

Utan att genomföra ytterligare statistiska analyser går det att konstatera att den relativa medelvärdesskillnaden ( %) mellan uppslutningar med salpetersyra och kungsvatten inte är obetydlig i förhållande till mätosäkerheten. Enligt den statistik som redovisas i Tabell 8 är den relativa medelvärdesskillnaden ( %) mellan uppslutningar med HNO<sub>3</sub> och kungsvatten för de flesta element större än mätosäkerheten (uttryckt som relativt fel i % av medelvärdet) för bestämning av huvud- och spårelement med salpetersyra (se Tabell 4). Mätosäkerheten för bestämning av huvud- och spårelement med salpetersyra är lika eller mindre än 12% (med undantag av Rb, Se, Sr, V, W och Zn). För Pb är mätosäkerheten så låg som 6%. Mätosäkerheten för bestämning av huvud- och spårelement med kungsvatten finns endast angiven för ett fåtal element (Tabell 5), dvs de parametrar som analyseras inom SGU:s geokemiska kartering. Med undantag av Au är

mätosäkerheten för kungsvatten lika eller mindre än 10 % (angiven som relativt fel i %).

SGUs slutsats från ovan beskrivna jämförelsestudie var att metoderna kan anses likvärdiga för följande element: Be, Co, Cu, Li, Ni, Pb, Rb, Tl, U, Zn. Med likvärdig avses att korrelationen mellan resultaten från de två körningarna (7M HNO<sub>3</sub> resp kungsvatten) var god, samt att den relativa medelvärdeskillnaden ( %) är acceptabel. Element som visar en god korrelation om resultatet från de olika metoderna jämförs var As, Bi, Cr, La, Mo, Sr och Y. För dessa element gav uppslutning med salpetersyra signifikant lägre halter (Lax, 2008).

Eftersom HNO<sub>3</sub>-uppslutning medger vanadinanalys med ICP-MS (i motsats till kungsvatten lakning) kontrollerades vanadinkoncentrationen gentemot analysvärden erhållna från dåvarande Analytica AB (Analytica AB ingår idag i företaget ALS Laboratory Group) för motsvarande prov (ICP-AES, Aqua Regia). Korrelationen var utmärkt (r=0,95), men halterna vid HNO<sub>3</sub>-lakning uppskattningsvis ca 10% lägre (Lax, 2008).

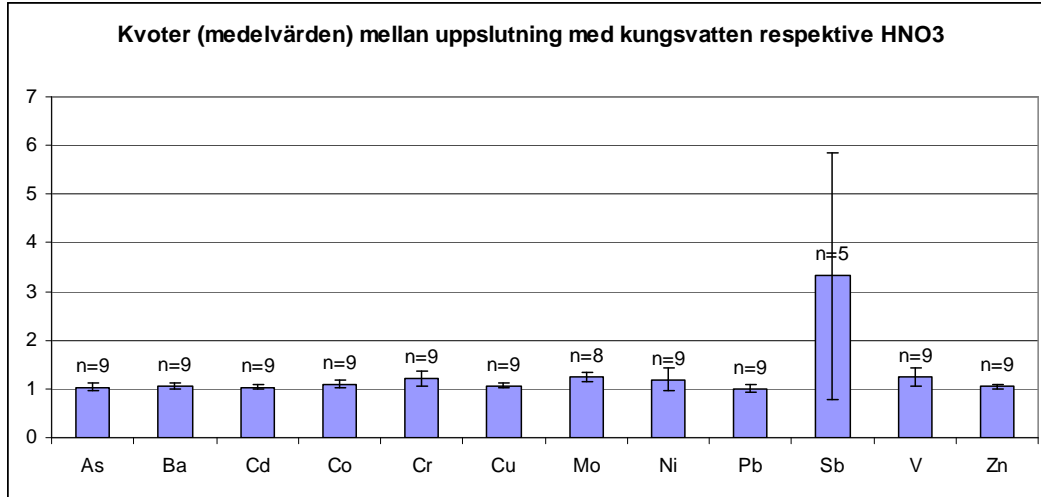
SGU:s slutsats i denna studie är att alla element utom Cd, Sb, Se och Zr visade god överensstämmelse (1:1) och korrelation. Det betyder att resultaten kan översättas från kungsvatten till 7M HNO<sub>3</sub> och vice versa. Selen är däremot problematiskt eftersom det har visat sig att analyskvaliteten för Se är ett gränsfall för vad som kan accepteras inom SGU:s kartering. Trots detta bör även Cd och Se kunna översättas enligt muntlig uppgift från Lax (2008). Utbytet av Zirkonium har en låg korrelation och SGU analyserar ej längre Zr med vare sig 7M HNO<sub>3</sub> eller kungsvatten. Uppslutning med 7M HNO<sub>3</sub> för bestämning av antimon gav mycket dålig precision och noggrannhet, samt lågt utbyte, jämfört med kungsvatten. Att ”översätta” antimonhalter bestämda genom uppslutning med salpetersyra till kungsvatten kan därför inte göras.

### ***Alcontrol***

Alcontrol har utfört jämförelsestudier av uppslutning med kungsvatten enligt SS-ISO 11466 (modifierad), och uppslutning med salpetersyra enligt SS 028311. Totalt analyserades nio jordprover (bestående av både ”vanliga” jordprover och certifierade jordprover) med de båda metoderna. Resultat från Alcontrols studie visar att uppslutning med kungsvatten ger ett större utbyte för flertalet av de undersökta elementen. För de undersökta jordproverna har Alcontrol redovisat skillnaderna som kvoten mellan halter erhållna med uppslutning med kungsvatten respektive salpetersyra. Medelvärdet av dessa kvoter redovisas för respektive element i Figur 3.

Datan från de analyserade proverna utvärderades även på samma sätt som vid SGUs utvärdering av sina moränprover (se Tabell 8). Det bör noteras att SGUs underlag var betydligt större (n=114 jämfört med n=9) och proverna kan antas ha varit mer homogena som grupp (Alcontrols prover innehöll både referensjordar och förorenade jordar och kan därmed inte ses som replikat ur samma population, och bör därför egentligen inte utvärderas på det sätt som SGU gjort). I 0 redovisas beräknade medelvärden, korrelationskoefficienter samt den procentuella skillnaden (d.v.s. HNO<sub>3</sub>-lakningens effektivitet jämfört med kungsvattenlakningen) för varje element som Alcontrol lämnat analysdata för. Observera att medelvärdet i detta fall är beräknat utifrån ett underlag bestående av

n=5-9 förorenade jordar eller referensjordar. Det är alltså inte frågan om 5-9 replikat av samma jord.



Figur 3. Medelvärdet för kvoten mellan analyserade halter då uppslutning utförts med kungsvatten respektive med salpetersyra. Utritade felstaplar i diagrammet anger standardavvikelsen för de beräknade medelkvoterna. Angivet är även antalet kvoter, för varje element, som beräkningen utförts på (n=x).

Den relativa medelvärdesskillnaden för uppslutning med salpetersyra respektive kungsvatten i Alcontrols studie är lägre än de som redovisats av SGU (Tabell 8). En orsak till detta kan vara att Alcontrols studie innehöll både referensjordar och förorenade jordar. Detta reflekteras i betydande (en tiopotens) högre halter jämfört med SGU:s data. För en förorenad jord är denna halt associerad med jordpartiklarnas ytor och är därmed mer tillgänglig för en uppslutning, oavsett om det sker med salpetersyra eller kungsvatten.

Tabell 9 Medelvärde för elementhalter i prover uppslutna med kungsvatten och med salpetersyra. Totalt analyserades nio olika prover. I de fall någon av metoderna (eller båda) gav upphov till icke detekterbara halter har medelvärdet baserats på färre prov än nio (se n=x) (data tillhandahållen av Alcontrol 2008, beräkning utförd av SGI).

Element	Medelvärde kungsvatten	n=x	Medelvärde HNO <sub>3</sub>	n=x	Medelvärdesskillnad i % ((HNO <sub>3</sub> - A R) / A R) * 100%	R <sup>2</sup>
As	65,54	9	64,41	9	-1,73	1,00
Ba	121,17	9	122,28	9	0,92	1,00
Cd	48,58	9	47,89	9	-1,41	1,00
Co	17,77	9	17,19	9	-3,25	1,00
Cr	36,03	9	32,93	9	-8,60	0,99
Cu	91,32	9	87,52	9	-4,16	1,00
Mo	38,18	8	35,84	9	-6,14	1,00
Ni	31,12	9	29,79	9	-4,28	1,00
Pb	169,11	9	169,00	9	-0,07	1,00
Sb	40,74	5	11,66	8	-71,38	0,87
V	34,59	9	29,72	9	-14,07	0,99

Zn	336,44	9	329,33	9	-2,11	1,00
----	--------	---	--------	---	-------	------

## 2.5.4 Jämförelse mellan uppslutning med omvänt kungsvatten och med salpetersyra

### SLU

För bestämning av metaller i jordprover använder SLU normalt två olika metoder; i) uppslutning med 7M HNO<sub>3</sub> (modifierad version av svensk standard SS 028150 se avsnitt 2.4) och ii) omvänt kungsvatten (CSIRO, 2003). Båda metoderna har tillämpats på ett referensmaterial i flera replikat (upp till n=7). Referensprovet är ingen ”standardjord” utan en lerjord som hämtats i ett stort parti vid ett tillfälle. Därefter har provet torkats, siktats till <2 mm och homogeniserats, varefter det delats upp i delprover som genomgått uppslutning och analys. Förutom SLUs egna analyser skickades ett delprov för analys till dåvarande SGAB Analytica (idag ALS Laboratory Group). Det är okänt om proverna analyserats vid samma tidpunkt. För att jämföra hur de olika uppslutningsmetoderna påverkar metallutbytet har medelvärde på metallutbytet beräknats för varje metod och medelsvärde skillnaden beräknats i % (se Tabell 10).

Resultatet visar att utbytet med omvänt kungsvatten är lika eller högre med undantag av As, där uppslutning med salpetersyra gav ett signifikant större utbyte. Mätosäkerheten för som uppstår vid provberedning, uppvägning, uppslutning och analys är ej känd.

Tabell 10 Medelvärde för elementhalter i extrakt från uppslutning med omvänt kungsvatten och uppslutning i salpetersyra, samt medelvärdesskillnad i %.

Element	medel omvänt kungsvatten (n=2-7)	medel HNO <sub>3</sub> (n=2-7)	Medelvärdesskillnad i % ((HNO <sub>3</sub> - omvänt kungsvatten)/omvänt kungsvatten*100)
As	3,96	5,23	32,13
Cd	0,18	0,18	-1,27
Co	14,15	14,41	1,85
Cr	51,83	46,46	-10,36
Cu	28,53	28,57	0,16
Fe	33527,50	35673,75	6,40
Hg	0,09	0,05	-41,38
Mn	452,86	431,92	-4,62
Mo	1,29	1,16	-10,07
Ni	33,34	31,67	-5,03
Pb	23,52	23,84	1,36
Se	3,49	3,06	-12,50
V	69,85	57,60	-17,54
Zn	115,83	112,59	-2,80

### ALS Laboratory Group

ALS Laboratory Group har nyligen påbörjat en utvärdering av användandet av omvänt kungsvatten, (3:1 HNO<sub>3</sub>:HCl) enligt US EPA Method 3051A, som uppslutningsmetod för vissa metaller istället för uppslutning i salpetersyra enligt SS 02 81 83. I Tabell 11 visas resultat som publicerats i ALS nyhetsblad (Peinerud, 2008) för bestämning av

antimon, barium, molybden och silver i ett certifierat referensmaterial då de båda metoderna tillämpats på materialet. Hur många replikat som studien baseras på anges ej i Peinerud (2008).

Tabell 11 Bestämning av Sb, Ba, Mo, och Ag i certifierat referensmaterial (RTC-CRM027-050). Jordprover uppslutna med 7M HNO<sub>3</sub> enligt SS 02 81 83 (modifierad) eller med omvänt kungsvatten (3:1 HNO<sub>3</sub>:HCl) enligt US EPA Method 3051A. Halterna är angivna i mg/kg. Tabellen är hämtad från Peinerud och Baxter (2008).

Element	SS 02 81 83		US EPA 3051A	
	ICP-AES	ICP-SFMS	ICP-SFMS	Cert. Värde
Ag	4,95 ± 0,56	-	5,65 ± 0,59	5,98 ± 0,82
Ba	161 ± 11	-	146 ± 13	166 ± 14,5
Mo	0,34 ± 0,23	0,27 ± 0,05	0,78 ± 0,26	(1,05) <sup>*</sup>
Sb	-1,3 ± 3,0	0,02 ± 0,01	0,80 ± 0,24	3,28 ± 0,95

<sup>\*</sup>ej certifierat värde

I Tabell 12 visas vidare resultat av jämförelsestudier från perioden fr.o.m. november 2008 till februari 2009 för molybden och antimon (ALS, 2009).

Tabell 12 Bestämning av Mo och Sb i certifierat referensmaterial (RTC-CRM027-050). Jordprover uppslutna med 7M HNO<sub>3</sub> enligt SS 02 83 11 (modifierad) eller med omvänt kungsvatten (3:1 HNO<sub>3</sub>:HCl) enligt US EPA Method 3051A. Halterna är angivna i mg/kg (ALS, 2009).

Element	Koncentration i RTC CRM 027 (mg/kg)		Cert. Värde
	SS 02 83 11 mod.	US EPA 3051A	
Mo	0,279 ± 0,124 (N = 51)	0,786 ± 0,261 (N = 10)	(1,05)
Sb	0,011 ± 0,013 (N = 51)	0,221 ± 0,048 (N = 16)	3,28 ± 0,95**

<sup>\*</sup>Värdet för Mo är inget certifierat värde

<sup>\*\*</sup> Enligt certifikatet är 95% konfidensintervallet för Sb (0 - 4) mg/kg

Angivna osäkerhetsvärden i tabellerna ovan (efter uppslutning enligt SS 02 83 11 (som ersatt SS 02 81 83 = standarden som angavs i ALS nyhetsblad (Peinerud och Baxter, 2008) eller US EPA 3051A) är 95% konfidensintervaller. Halter uppmätta efter EPA uppslutning (omvänt kungsvatten) är signifikant skilda från halter uppmätta efter salpetersyrauppslutning m.a.p. både Mo och Sb.

Studien visar på att omvänt kungsvatten ger ett påtagligt ökat utbyte av Mo och Sb i jämförelse med uppslutning med 7M salpetersyra. Resultaten redovisade i Tabell 11 och Tabell 12 visar även att med omvänt kungsvatten är utbytet mycket ofullständigt för Sb. För ett annat referensmaterial (NIST SRM 2709) har ALS Laboratory Group erhållit utbyten på ca 60% (Peinerud och Baxter, 2008). Detta tyder på att utbytet är relaterat till provtypen.

ALS har valt att utföra uppslutningen med omvänt kungsvatten enligt EPA metoden eftersom den beskriver specifikt problemen med Sb utbyte. Samtidigt är det gynnsamt för mätningar att använda tre gånger lägre HCl koncentrationer än uppslutning med kungsvatten skulle innebära eftersom HCl är en korrosiv syra och kan påverka analysutrustningen negativt samt att kloridjoner kan störa analysen (ALS, 2009).

## 2.6 Diskussion

### 2.6.1 Allmänt

Ett stort antal metoder för haltbestämning av huvud- och spårelement genom smältanalys eller uppslutning med syra och syrablandningar används idag vid karakterisering av jord, slam, sediment och avfall. Val av metod kan specificeras genom tillstånd för verksamheterna såväl som i kontrollprogram. Det kan finnas fler föreskrifter som anger analysmetoder: I Naturvårdsverkets ”Kungörelse med föreskrifter om skydd för miljön, särskilt marken, när avloppsslam används i jordbruket” (NFS 1994:2) och i mottagningskriterierna för deponering av avfall föreskrivs vilken metod för haltbestämning som skall användas. I allmänhet följer krav av NFS 2000:15, bl.a. av 4 § att när en metod inte framgår av en föreskrift, dom eller tillståndsbeslut så ska i första hand metoder enligt svensk eller internationell standard användas.

Graden av uppslutning beror på reagens (syra), energitillförseln vid uppslutningsproceduren, reaktionstiden, partikelstorleken och matrisen. För att metoderna skall producera jämförbara resultat med hög precision föreligger därför ett behov av:

- Enhetlig provbehandling och partikelstorlek
- Dokumentation av eventuella effekter vid avsteg från standard

### 2.6.2 Felkällor och avvikelser

Det förekommer avsteg från standardmetoderna vid de flesta svenska laboratorier. I de fall avsteg från standardmetoder har gjorts, uppger laboratorier att den modifierade metoden har testats mot standardförfarandet för att säkerställa att inte avsteget ger effekt på resultatet (Alcontrol, 2008; ALS, 2009). De undersökningar som, enligt uppgift, verifierar att avsteg från standard inte ger några konsekvenser finns inte beskrivet i lättillgängliga dokument. Eftersom syftet med standards är att säkerställa att undersökningarna producerar jämförbara resultat med hög precision, vore det önskvärt att information om eventuella konsekvenser av avsteg fanns lättillgängligt.

De största felkällorna och osäkerheterna i metoderna är kopplade till följande faktorer och försöksbetingelser:

*Provbehandling:* Utförandet av provbehandlingen har stor betydelse och en närmre beskrivning av dess effekter finns beskrivna i Wik m fl. (2009). Förbehandlingen ger många tillfälligheter till både förlust och kontaminering av proverna, vid neddelning, torkning, malning och siktning. En inventering av förbehandlingsmetoder och en analys av dessa ligger dock utanför ramarna för denna studie. I de flesta fall tillämpar de kommersiella laboratorier SIS-ISO 11 464, men i något fall tillämpas ingen provbehandling (om inte kunden uttryckligen beställer detta) och i andra fall görs provbehandlingen enligt kundens önskemål. SGU och SLU tillämpar egna provberedningsmetoder.

*Reagens:* Eftersom olika syror har olika upplösningsförmåga kan olika resultat erhållas då de tillämpas på samma material. Ett kommersiellt laboratorium gör avsteg från standard SS 02 81 50/SS 02 81 83 och tillämpar uppslutning med salpetersyra/väteperoxid,

istället för 7M salpetersyra. Jämförelsestudier genomförda av SGU och Alcontrol visar att utbytet för de flesta ämnen vid uppslutning med kungsvatten är likvärdigt eller högre än uppslutning med salpetersyra. Skillnaden i utbyte är beroende av provets matris, haltnivåer och på vilket sätt de analyserade ämnena är bundna. För förorenade jordar med höga halter så är ämnena associerade med jordpartiklarnas ytor och är mer tillgängliga.

*Kornstorlek:* Val av kornstorlek och metod för fraktionering (enbart siktning eller nedkrossning/siktning) kan vara kritiskt för graden av uppslutning. Robusthetstester visar att ju mindre partikelstorlek desto större utbyte (Andersen och Kisser, 2004; Lax, 2008). Detta beror på att den tillgängliga ytan för reaktion (per massenhet) ökar med minskande partikelstorlek och att i naturliga jordar så finns en högre andel kvarts och metallfattiga mineral i de grövre fraktionerna. Om materialet utgörs av en förorenad jord gäller inte detta generella påstående om krossade materialfraktioner jämförs. Föroreningarna sitter på de tillgängliga ytorna hos de ursprungliga ytorna hos jordpartiklarna och en nedkrossning kommer därför inte nödvändigtvis att ge ett signifikant högre utbyte.

*Metod för uppvärmning och systemets beskaffenhet (öppet eller slutet):* Förutom valet av reagens så är en viktig generell skillnad mellan de olika metoderna sättet på vilket energi tillförs, och om den experimentella uppställningen är ett öppet eller slutet system. Val av metod för energitillförsel är ett vanligt avsteg från uppgiven standard och är av tre olika slag:

- Upphettning i teflonbehållare i mikrovågsugn istället för autoklav.
- Upphettning i värmeblock i semi-öppna kärl istället för återloppskokning. Vid uppslutning med återloppskokning är systemet försett med en kylanordning som gör att syran kan kondensera och ledas tillbaka till reaktionskärlet, men systemet är öppet och utförs vid atmosfärstryck.
- Upphettning på värmeplatta/värmeblock istället för autoklav. Upphettningen under semi-öppna förhållanden (kärlet täcks av täckglas eller plastpropp).

Öppna eller semi-öppna system innebär en risk för förlust av att koldioxid och svavel-dioxid samt metaller som kan bilda volatila föreningar (t ex Hg, Cd, Pb och As), vilket påverkar analysen. Avgång av koldioxid påverkar hela karbonatsystemet, vilket i sin tur kan påverka lösligheten för spårelement. De tre metoder för uppvärmning som medges i standarden EN 13657 (Mikrovågsugn, stegvis procedur antingen för 1) slutet, 2) semislutet eller 3) återloppskokning under 2h med adsorptionskärl) och de två metoder för uppvärmning som medges i standarden EN 13656 (Mikrovågsugn, stegvis procedur antingen för 1) slutet, 2) semislutet system) har utvärderats för 6 olika avfall (EN 13656/57: Annex B). Den generella slutsatsen för denna jämförelse är att överensstämmelsen mellan de olika uppvärmningsmetoderna är god. Uppvärmningsalternativ 3 ovan (återloppskokning) är även det som föreskrivs i SS-ISO 11 466. Helt öppet system vid uppslutning med kungsvatten har utvärderats av Kisser (2005) och visat sig ge betydande massförlust.

SGU:s metod för uppvärmning innebär att provet kokas i 30 min på värmeplatta (200°C) varefter det får svalna. Upphettningen sker under semi-öppna förhållanden (kärlet täcks av täckglas). Metoden för uppvärmning är ett avsteg från båda de standar-

der som SGU tillämpar: SS-ISO 11466 och SS 028183 (vilka föreskriver uppvärmning i autoklav i slutna kärl). Konsekvensen av detta avsteg är ej redovisad.

### 2.6.3 Salpetersyra versus kungsvatten

Det finns ett behov av att kunna ”översätta” befintligt nationell dataunderlag för bakgrundshalter i jord till testresultat från annan metod för haltbestämning. Baserat på SGU:s och Alcontrols jämförelsestudier bedöms möjligheterna att ”översätta” befintligt nationell dataunderlag för bakgrundshalter i jord till testresultat från metod där uppslutning sker med kungsvatten vara god med undantag av ett fåtal element, däribland antimon. Enligt SGUs jämförelsestudier (Lax, 2005) av uppslutning med salpetersyra (SS 028150/SS 028183) jämfört med kungsvatten (SS-ISO 11 466) så visar resultaten god korrelation och överensstämmelse för följande element: **Be, Co, Cu, Li, Ni, Pb, Rb, Tl, U, Zn**. Även för elementen **As, Bi, Cr, La, Mo, Sr** och **Y** visar metoderna god korrelation, men för dessa element gav lakning med salpetersyra signifikant lägre halter. Det sammantagna resultatet från SGU:s och Alcontrols jämförelsestudier visar att vid uppslutning med salpetersyra jämfört med kungsvatten får man ett lägre utbyte för **Sb** och ett högre utbyte för **Cd, Se, och Zr**. För elementen **Cd, Se, Sb** och **Zr** uppvisar metoderna en dålig korrelation.

Det är oklart hur överensstämmelsen ser ut mellan SGU:s metoder och avfallsstandarderna EN 13657, eftersom SGU använder en egen metod för uppvärmning (vilket innebär ett avsteg från standarden) då uppslutning sker med kungsvatten (SS-ISO 11 466). SGU:s metod är semiöppen och medger en viss förlust av ånga och lättflyktiga ämnen medan metod SS-ISO 11 466 visserligen är ett öppet system (atmosfärstryck), men förlust begränsas av kylanordningen som kondenserar ånga och leder den tillbaka i kärlet. Avfallsstandarderna EN 13657 föreskriver att ett absorptionskärl alltid skall användas för att minimera förlusterna.

Vidare analyserar SGU andra partikelfraktioner än de som föreskrivs i SS-ISO 11 466 (<150µm) och i avfallsstandarderna EN 13657 (reducering av partikelstorlek vid behov till <250µm). För prov insamlade och analyserade av SGU t o m 1994 användes sikterintervallen >0,255, 0,255-0,063 samt <0,063 mm. Från och med 1995 ersattes 0,2 mm av 2 mm (Lax, 2008).

Även uppslutning med omvänt kungsvatten har visat på ett ökat utbyte av Sb och Mo i jämförelse med salpetersyra (ALS, 2009; Peinerud och Baxter, 2008). En fördel med uppslutning med omvänt kungsvatten är lägre halter av saltsyra, vilket är skonsammare för analysutrustningen. Höga kloridhalter kan också interferera med analysen.



### 3 POLYCYKLISKA AROMATISKA KOLVÄTEN (PAH)

#### 3.1 Analysmetoder

I dagsläget finns det flera olika metoder, (varav en del är standarder eller preliminära standarder), att tillgå för bestämning av totalhalt av PAH i olika fasta miljöprover. En del av dessa är utarbetade för specifika matriser (avfall, jord, slam etc.) och föreskriver hela tillvägagångssättet; från förbehandling, extraktion, upparbetning till val av analytisk metod. Andra metoder är utformade med valbara moduler, där valet baseras på undersökningsmatrisen. I Tabell 13 ges en översikt över de vanligaste metoderna som tillämpas i Europa. Tabellen baseras på underlag från arbetsdokument framtaget av HORIZONTAL; en europeisk och internationell arbetskommitté som har till mål att arbeta för en harmonisering av standarder (Win, 2004).

Vid traditionell extraktion av PAH används organiska lösningsmedel i kombination med en extraktionsteknik (exempelvis att provet skakas på skakbord eller genomgår återloppskokning). För att minska de miljö- och hälsorisker som användandet av stora mängder organiska lösningsmedel ofta utgör har försök med att ta fram mer miljövänliga alternativ utförts. I ett nordiskt samarbete har t ex. superkritisk vätskeextraktion (SFE) använts med gott resultat för bestämning av PAH, kreosot och polyklorerade bifenyler (PCB) i jord (Nordtest, 2000). SFE är dock ännu inte en etablerad analysmetod för bestämning av PAH i fasta material och används ännu inte av något av de här tillfrågade svenska analyslaboratorierna. Därför behandlas inte SFE vidare i föreliggande rapport.

Tabell 13 Översikt av standardmetoder för bestämning av totalhalt av PAH i fasta miljöprover (Win et al. 2004). Med originalprov avses att provet extraheras utan vidare förbehandling.

Standard	Lämplig för följande matrix	Förbehandling	Extraktion	Upparbetning (upprening+ koncentration)	Analytisk Metod	Antal PAH	LOD (mg/kg ts)	Kommentarer
DIN 38414 S23:02.02	Slam Sediment	Originalprov	(Aceton+NaCl +H <sub>2</sub> O + PE ) skakas 6h; tvätt?	Ingen upprening + DMF rot. indust.	HPLC/FLD	15	> 0.05	
		Frys- eller lufttorkat prov	THF skakas 0.5h soni. at 40°C 0.5h	Ingen upprening rot. evap. + metanol	HPLC/FLD	15	> 0.05	
ISO 13877 :98 ISO/TC 190	Jord med låg föroreningsgrad	Originalprov	Aceton; skakas 15min; dekant; aceton/PE skakas 15min; tvätt;	chromtogr. Alox 10% desact. + ACN indust.	HPLC/DAD/FLD	15/16	> 0.01	Int.std 6-metyl-krysen (om lämpligt).
	Förorenad jord	Lufttorkat prov	Toluen; soxhlet 4-8 h	Ingen upprening. Direkt analys av extrakt	HPLC/DAD/FLD	15/16	> 0.1	
ISO DIS 18287: 09:02 ISO/TC 190	Jord	Originalprov eller torkat prov (ISO 14507)	Aceton; skakas 15min; dekant; aceton/PE skakas 15min; tvätt	*chromtogr. Si- gel 10% desact.+ isooktan; indust.	GC/MS	16	> 0.01	Int.std (D-PAH) tillsätts prov före extr.
	Jord (hög organisk halt)	Originalprov	(Aceton + NaCl +H <sub>2</sub> O + PE ) skakas 6h (tvätt ?)	*chromtogr. Si- gel 10% desact.+ isooktan; indust.	GC/MS	16	> 0.01	Int.std (D-PAH) tillsätts prov före extr.
ÖNORM L1200 01:03	Jord Avloppsslam Kompost	Fuktigt prov	(aceton + NaCl +H <sub>2</sub> O + PE ) skakas 16h *tvätt + keeper; evap.	*GPC, Si-gel + keeper ; evap.	HPLC/DAD/FLD GC/MS	15/16	> 0.02	Int.std (D-PAH) tillsätts prov före extr.
		Torkat prov	toluen, hexan or DCM; soxhlet 4-8 h	*GPC, Si-gel + keeper ; evap.	HPLC/DAD/FLD GC/MS	15/16	> 0.02	Int.std (D-PAH) tillsätts prov före extr.

Tabell 13 (fort. översikt av standardmetoder för bestämning av totalhalt av PAH i fasta miljöprover ( Win et al. 2004)).

Standard	Lämplig för följande matris	Förbehandling	Extraktion	Upparbetning (upprening+ koncentration)	Analytisk Metod	Antal PAH	LOD (mg/kg ts)	Kommentarer
Dansk Standard	Tjockt slam (ts>10%) Tunt slam (ts<10%)	Originalprov	pH 10-12 med NaOH; 150mL DCM 5min sonic skakas 2h;	Dekant.; torkas med Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Ingen upprening; Indunstning;	GC/MS	9	> 0.02	3 int.std (D-PAH) tillsätts prov före extr.
Flanders Reference method	Jord Slam Fast avfall	Torkat prov kemiskt med Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; med kiselgur eller frystorkning	Aceton/hexan; varm extraktion, soxhlet, ASE, eller MWAE	Indunstning; Si-gel 3% desact. (hexan/DCM 80/20). Alox actv. Hexan/DCM 50/50	GC/MS  HPLC/DAD/FLD;Acc. NVN5731:98	16  15/16	?  ?	5 int.std (D-PAH) tillsätts prov före extr.  3-metyl-krysen tillsätts prov före extr.
Fransk standard XP X 33-012 CEN/TC308/1/4	Slam	Olika förbehandling berorende på vatteninnehåll	Hexan/acetone	Flera olika upprenings-metoder	HPLC/DAD/FLD GC/MS	6	0,5	
US EPA 8100	Avfall			Flera olika upprenings-metoder	GC/FID	16	?	
US EPA 8310	Avfall			Flera olika upprenings-metoder	HPLC/DAD/FLD	15/16	?	
US EPA 8270 B	Fast avfall Jord		Olika extraktionstekniker	Flera olika upprenings-metoder	GC/MS		0,7	D-PAH
Italiensk standard UNI no?	Avfall Jord Sediment "Aqueous" slam	Originalprov	Aceton + hexan Eller DMC	Kiselgel	?	16	?	D-PAH tillsätts prov före extr.
Sintef 1996, Nordtest, Techn report 329	Jord	Orginalprov Siktad jord <8mm	50 g jord + 20 ml 0,05M natriumpyrofosfat +20 ml toluen skakas i 16 h	-	GC/MS	16	0,1	Int.std.

### 3.2 Metodbeskrivning

Det generella förfarandet vid analys av PAH i ett fast material kan delas in i följande moment:

- Förbehandling av provmaterialet och beredning av testprover
- Extraktion
- Upparbetning av extrakt (upprening, koncentrerings)
- Analys av extrakt med hjälp av analytisk metod (tex GC/MS (Gaskromatografi/Masspektrometri) eller HPLC (High-performance liquid chromatography) i kombination med UV-DAD (ultraviolet diode array detection) eller FLD (fluorescence detection))
- Identifiering av enskilda ämnen och beräkning

Nedan ges en beskrivning av de olika delmomenten:

#### ***Förbehandling***

Förbehandlingen av prover är nödvändigt för att skapa ett homogent prov som är lämpligt att utföra extraktionen på, samt från vilket delprov kan tas ut för eventuella övriga analyser eller replikatextraktioner. Hur förbehandlingen lämpligast utförs beror på materialet som ska undersökas. För flera analysmetoder är det viktigt att reducera provets vatteninnehåll till <25%. Det finns i dagsläget förbehandlingsmetoder utformade för jord och avfall och preliminära metoder för slam (Win, 2004). Vid val av förbehandlingsmetod för bestämning av PAH bör en metod väljas som tar hänsyn till att PAH med låg molekylvikt är relativt flyktiga.

#### ***Extraktion***

Extraktionen av PAH från ett fast material består av att materialet utsätts för ett lösningsmedel. Extraktionstekniken kan bestå av att provet skakas med lösningsmedlet i ett förslutet kärl i rumstemperatur eller av mer aggressiva metoder så som soxhlet-extraktion (återloppskokning) eller ASE (Accelerated Solvent Extraction), även kallad för PLE (pressurized liquid extraction), där provet packas i en cell/hylsa och lösningsmedlet pressas genom provcellen under högre tryck och/eller temperatur.

#### ***Upparbetning av extrakt***

Ibland kan det vara nödvändigt att rena extraktet från störande komponenter innan analys. Om en för kraftfull uppreningsteknik tillämpas kan även PAH förloras från provet. Då prover med mycket låga halter av PAH ska analyseras måste extraktets volym även indunstas så att halten PAH i extraktet ökar. Om extraktet består av ett lösningsmedel som inte är kompatibelt med valet av analysmetod måste ämnena kvantitativt överföras till ett annat passande lösningsmedel.

### ***Analys***

PAH analyseras idag av ackrediterade laboratorier nästan uteslutande med HPLC eller GC i kombination med lämplig detektionsteknik. Vanliga kombinationer för HPLC är UV-DAD eller FLD. Detektionsgränsen för HPLC/UV-DAD är relativt hög och är därför bara lämplig på prover med högre halter av PAH. HPLC/FLD är känsligare och kan detektera lägre halter, men kan inte användas för att kvantifiera acenaftylen. Nya kombinationstekniker som också kan användas för detektion av PAH är HPLC-MS och HPLC- Skanning fluorescens spektrometri.

Den vanligaste detektionstekniken som används i kombination med gaskromatografisk analys av PAH är masspektrometri (GC-MS). Även för identifikation av PAH med GC-MS finns standarder att tillgå så som ISO/DIS 22892 eller SS-EN 15527:2008.

### ***Identifiering***

Identifiering av enskilda ämnen sker vanligen med hjälp av en eller flera internstandarder som sätts till extraktet (alternativt till provet innan extraktion). Internstandarderna kan vara ett ämne som liknar de ämnen man vill detektera, men som har en retentionstid som ger en väl avgränsad topp att identifiera i kromatogrammet. Vid detektion med GC-MS är det vanligt att använda radioaktivt märkta substanser (D-PAH).

## **3.3 Metodanvändning vid svenska analyslaboratorier**

Fyra ackrediterade analyslaboratorier har intervjuats angående vilka metoder de tillämpar för bestämning av totalhalt av PAH i fasta miljöprover. Majoriteten svarade att de kan erbjuda en eller flera analysmetoder för detta ändamål. Något laboratorium följer en standardmetod, men de flesta har utvecklat egna extraktionsmetoder genom att utgå från en eller flera referensmetoder. (se Tabell 14). Generellt tillämpas olika extraktionstekniker vid olika laboratorier och man använder olika lösningsmedel eller kombinationer av lösningsmedel vid extraktionen.

Vanligen sker provberedning genom att stora stenar, rötter etc. tas bort från provet före en extraktion. Ett av de tillfrågade laboratorierna uppger att normalt sker ingen provberedning innan analysen, som utförs på ett representativt provuttag från provkärlet som erhållits från kunden. Kunden kan dock erbjudas provberedning innan analys, i form av siktningar i olika storlekar samt krossning/mixning av de flesta material (Eurofins, 2008).

I Tabell 14 finns en översikt över de metoder som tillämpas av de tillfrågade laboratorierna. För jord, och fasta prover med samma storleksfördelning som jord, använder ALS Laboratory Group nästan uteslutande ASE, men i enstaka fall kan också extraktionen utföras med hjälp av skakbord (ALS, 2008). Anozona tillämpar en internationell standard utan avsteg (Anozona, 2008). Eurofins följer en referensmetod där extraktion sker som skakförsök med opolärt lösningsmedel (Eurofins, 2008). Alcontrol tillämpar en egen utvecklad metod där provet skakas med en blandning av aceton och cyklohexan (Alcontrol, 2008).

Tabell 14 Analyismetoder för totalhaltsbestämning av PAH i fasta material som tillämpas av ackrediterade svenska laboratorier.

Standard/referens	Matris	Analysprincip:	Följande analyslaboratorium använder sig av metoden:
ISO 13877	Jord		anoZona
enl. egen utvecklad metod utifrån [1], [2].	Jord	Jordprovet (ca 20 g.) extraheras med cyklohexan:etylacetat 1:1 innehållande internstandard (d <sub>8</sub> -naftalen, d <sub>10</sub> -pyren och d <sub>10</sub> -perylene 2 µg/ml) på skakbord i 1 timme. Extraktet analyseras med GC-MS-SIM.	Eurofins
enl. egen utvecklad metod "PAH i slam" utifrån [1], [3], [4], [5], [6], [7].	Slam	Extraktionen sker med n-hexan/acetone, vilket byts mot acetonitril innan slutbestämning på HPLC	Eurofins
enl. egen utvecklad metod utifrån [1],	Jord	Extraktion med organiskt lösningsmedel, (vanl. hexan, men även pentan och toluen används också). Ibland även ett polärt lösningsmedel, t.ex. acetone (för att förbättra extraktionen av våta prov). Extraktionen kan ske med ASE, (lösningsmedlet pressas genom provet med högt tryck och temperatur; vanl. 120 °C och 1500 psi), m.h.a. skakbord eller soxhlet (återloppskokning).	<u>ALS Laboratory Group</u>
enl. egen utvecklad metod utifrån bla. [1]	Jord	Naturfuktigt prov <2mm vägs in och skakas med en blandning av acetone och cyklohexan	Alcontrol

[1] Sintef 1996. Nordic guidelines for chemical analysis of contaminated soil. Nordtest 1143-93, NT Techn report 329

[2] SNV rapport 4889: Förslag till riktvärden för förorenade bensinstationer 1998.

[3]SNV 3829

[4] SNV 4199

[5]Tilläggsinstruktion till SNV 4899

[6] Spimfab, 1999.

[7] Kolb *et al.* (1992) Chromatographia 34, 235-240.

### 3.4 Jämförelsestudier

#### 3.4.1 Ringtester av analyismetoder

I Tyskland organiserar BAM (die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) årligen ringtester för analyser av avfall bland annat med avseende på innehåll av PAH (US-EPA 16 PAH). Laboratorium som är ackrediterade för provning av avfall är skyl-

diga att delta, men även övriga ackrediterade test- och provlaboratorium erbjuds att delta i dessa tester.

I de utförda ringtesterna, beskrivna i BAMs rapporter för 2007 och 2008, användes jordmaterial med tre till fyra olika haltnivåer av PAH. Provmaterialen torkades, sikades och homogeniserades innan de distribuerades till deltagarna i ringtestet (BAM, 2007; 2008). Varje deltagare i ringtestet tillhandahöll två delprover av jorden med olika haltnivå av PAH. Deltagarna blev uppmanade att använda någon av fyra angivna metoder (LUA, 1994; HLU, 1998; DIN, 2000; 2006) varav två var internationella standarder (ISO 13877; ISO 18287) där extraktionen utförs som ett skaktest (dvs på samma sätt som det förfarande som vanligen tillämpas vid svenska analyslaboratorium). Alla analyser utfördes med dubbelprover. Samtliga prover hade en smal partikelstorleksfördelning och tester utfördes enbart på den siktade fraktionen <math><250\mu\text{m}</math>. Provmaterialen var hämtade från olika områden inom en industrifastighet i Berlin i samband med utgrävning och sanering. Systematisk homogenisering och neddelning i fraktioner skedde enligt "cross riffing"-förfarandet (van der Veen och Nater, 1993). Proverna förvarades i bruna glasflaskor med teflonklädda skruvlock (PTFE) i  $-20^{\circ}\text{C}$  tills analys. Proverna analyserades som originalprover av laboratorierna dvs. utan vidare förbehandling.

En intressant slutsats från studien var att vare sig val av analysmetodik (GC/MS vs. HPLC) eller val av extraktionsförfarande (varm eller kall extraktion) gav signifikanta effekter. Då resultaten från det stora antalet deltagare (ca 130) delades in i undergrupper med avseende på ovan beskrivna varianter återstod för var och en bara relativt små grupper med lika handhavandekombinationer. Den då observerade skillnaden i resultat mellan dessa grupper med avseende på medelvärde och spridning var mot bakgrund av spridningen för varje grupp försumbar i förhållande till den sammanlagda spridningen för hela ringtestet (BAM, 2007; 2008).

Beträffande totalhaltsanalys av PAH i jord drog därför BAM slutsatsen, att de valda extraktions- och analysmetoderna inte står för utmärkande felkällor, utan snarare är det olika laboratorieförutsättningar som ger det stora bidragen till "felet". Eftersom detaljer om mätförhållanden etc. inte i regel distribueras vidare till BAMs utvärdering av ringförsöket kunde orsakerna till de icke-tillfredsställande analysresultaten (i de fall höga z-score<sup>3</sup> värden erhöles) inte fastställas (BAM, 2007; 2008).

### 3.4.2 Jämförelsestudier av lösningsmedlets styrka och extraktionsmetoder

I en svensk studie, utförd av Bergknut m fl. (2007), visades att olika stora mängder PAH extraheras beroende på lösningsmedlets koncentration. Ren metanol, 50%-metanol och 1%-metanol extraherade 83%, 5% respektive 0,16% av den totala mängden PAH från en förorenad jord. Den totala halten var i försöket uppskattad av 24h soxhlet extraktion (på 2 g jord med 100 ml toluen) medan metanolextraktionerna utfördes som skakförsök (med 2 g jord med 20 mL metanol i 24 h).

---

<sup>3</sup> z-score är en standardiserad måttenhet som ofta används vid ringtester. Måttet bygger på förhållandet mellan medelvärde och standardavvikelse.

Bergknut m fl. (2004) har även jämfört olika extraktionstekniker, såsom PLE och soxhlet-extraktion, med avseende på teknikernas förmåga att uppskatta totalhalt av PAH i jord. De båda extraktionsteknikerna utvärderades med avseende på flera olika parametrar. Bland annat undersöktes effekten av:

- olika lösningsmedel (sekventiell PLE med flera olika lösningsmedel; vatten, metanol, n-butanol, aceton, n-hexan och toluen).
- förbehandling (studerades genom att mala och syrabehandla provet och därefter extrahera PAH genom Soxhlets extraktion).
- tiden för extraktionen (olika extraktionstider tillämpades för Soxhletextraktion).

Jorden som undersöktes härstammade från en gasverkstomt och var förorenad med stenkoltjära. Jorden var siktad genom 2 mm sikt, homogeniserad och torkad i rumstemperatur i 24 h, varpå den hade delats i tre delprover. Det första delprovet maldes med mortel till dess att ca 95% av alla partiklar var mindre än 1mm. Det andra delprovet maldes till fint pulver i en kulkvarn medan det tredje delprovet endast omblandades (ingen malning). Från det finmalda provet togs delprov som syrabehandlades. Samtliga av dessa jordprover genomgick soxhletextraktion med toluen i 32h. På delprover från det prov som enbart siktats och homogeniserats utfördes sekventiell PLE i 7 min med olika lösningsmedel (med ökad grad av opolaritet), PLE med toluen samt soxhletextraktion med toluen i 2, 8 och 128h. Tabell 15 ger en översikt över samtliga utförda extraktioner.

Tabell 15 Översikt av utförda extraktioner på PAH-jord, från Bergknut m fl.(2004).

	Siktad jord	Siktad jord	Siktad jord	Grovmalad jord (mortel)	Finmalad jord (kulkvarn)	Finmalad jord + syrabehandling
<b>Extraktionsteknik</b>	PLE	PLE	Soxhlet 2h, 8h, 32h, 128h	Soxhlet	Soxhlet	Soxhlet
<b>Extraktionstid</b>	7 min *6	7 min		32h	32h	32h
<b>Lösningsmedel</b>	Sekventiell extraktion	Toluen	Toluen	Toluen	Toluen	Toluen
	Vatten → C <sup>a</sup> + A <sup>b</sup>	↓ C + A	↓ C + A	↓ C + A	↓ C + A	↓ C + A
	↓ Metanol → C+ A					
	↓ n-Butanol → C+ A					
	↓ Aceton → C+ A					
	↓ n-Hexan → C+ A					
	↓ Toluen → C+ A					

<sup>a</sup> C = "clean-up" (upprening av prov)

<sup>b</sup> A = "analys"

Resultaten från ovan beskriva studie visade att varken förbehandling eller utdragen extraktionstid var nödvändig för att extrahera den totala halten PAH från den förorenade jorden (se Tabell 16 och Tabell 17). Den sekventiella extraktionen med PLE och lösningsmedel i stigande grad av opolaritet visade att redan med metanol kunde nästan all PAH frigöras (ca 97% extraherades).



Tabell 16 Resultat från sekventiell extraktionsstudie utförd av Bergknut m.fl. (2004).

	Siktad jord	Sum PAH mg/kg Dubbelprov	% extraherad
<b>Extraktionsteknik</b>	PLE		
<b>Extraktionstid</b>	7 min *6		
<b>Lösningsmedel</b>	Sekventiell extraktion		
	Vatten	2/6	0,3
	↓		
	Metanol	1422/1402	96,9
	↓		
	n-Butanol	12/32	1,5
	↓		
	Aceton	10/12	0,7
	↓		
	n-Hexan	1/7	0,3
	↓		
	Toluen	4/5	0,3

Tabell 17 Medelvärden för extraherad mängd av summa 16 PAH (medel 16PAH) i mg/kg med olika tekniker/förbehandlingsmetoder. Medelvärden och den relativa standardavvikelsen (RSD) (angivna i %) är beräknade från n=2, från Bergknut m.fl. (2004).

Extraktionsteknik	medel 16PAH	
	mg/kg	RSD (%)
PLE (Sum sekv.)	1459	ej beräknad
PLE toluen	1491 <sup>a</sup>	ej beräknad
Soxhlet 2h	1457	5
Soxhlet 8h	1665	3
Soxhlet 32h	1578	7
Soxhlet 128h	1411	16
Soxhlet grovmald 32h	1517	3
Soxhlet finmald 32h	1490	6
Soxhlet finmald + syrabehandlad, 32h	1550	1

<sup>a</sup>Ej ett medelvärde eftersom n=1. Resultat från korresponderande dubbelprov visade på orimligt värde och uteslöts därför i beräkning av medelvärde.

Någon signifikant skillnad mellan extraherad mängd och grad av förbehandling (ökad grad av malning, syrabehandling) gick inte heller att urskilja (Tabell 17). Av detta drogs slutsatsen att föroreningen till störst del satt relativt löst bundet till jordpartiklarnas ytor. Soxhletextraktioner med ökad extraktionstid (>2h) gav inte heller signifikant större extraherad mängd. Extraktioner med metoderna PLE (med toluen) och Soxhlet gav också likvärdiga resultat. Dessutom var den totala summan av extraherad mängd PAH vid utförd sekventiell PLE likvärdig med extraherad mängd PAH med PLE genomförd enbart med toluen.

Sammanfattningsvis visar de båda studierna på att extraktionen av PAH från jord blir nära fullständig då kraftfullare extraktionsmetoder än ett rumstempererat skakförsök används eller då ett ”starkare” lösningsmedel än metanol tilläts. Därtill dras slutsatsen att skillnaden mellan dessa mer kraftfullare metoder (soxhlet, PLE) är relativt liten. Det bör dock noteras att båda studierna av Bergknut m.fl. (2004; 2007) endast är utförda på ett jordmaterial och det är därför inte uteslutet att andra matriser kan uppföra sig annorlunda.

## 3.5 Övriga faktorer som kan påverka analysen

### 3.5.1 Provernas heterogenitet

Förorenade miljöprover är alltid mer eller mindre heterogena. Heterogeniteten kan bestå av att föroreningen i sig inte är jämt fördelad i materialet, men även själva materialet kan bestå av en heterogent sammansatt matris (rötter, stora stenar etc.).

Särskilt samlingsprover kan uppvisa mycket stor spridning med avseende på analyserad totalhalt av organiska miljöföroreningar. I en studie av förorenade massor från en träimpregneringsanläggning var spridningen av totalhalten av dioxiner mycket stor (den relativa standardavvikelsen var för flera ämnen mer än 100%) (Hemström, 2007). Studien utfördes med 5 replikat från ett samlingsprov som homogeniserats genom omblandning i ca 0,5h. Eftersom flera av de högmolekylära PAH är starkt vattenskyende och därmed med fördel fördelar sig till fastmaterial skulle samlingsprover av PAH-förorenade matriser kunna uppvisa minst lika stor spridning som ovan beskrivna dioxinfall.

### 3.5.2 Förluster

PAH är organiska ämnen och kan därmed brytas ned både på kemisk och på biologisk väg. Lågmolekylära PAH (ämnen med två- eller tre bensenringar i sin struktur) är också relativt flyktiga jämfört med PAH med högre molekylvikt och förluster av dessa kan därför uppkomma genom att de förflyktigas till omgivande luft. Det är därför viktigt att förhindra att nedbrytning och förångning sker då prover lagras i väntan på extraktion eller sparas för eventuella kontrollanalyser. Proverna bör förvaras, mörkt, väl kylta, i lufttåta kärl (i glas eller rostfritt material för att undvika adsorptionsförluster).

### 3.5.3 Bakgrundshalter i luft

Höga bakgrundshalter av luftburna lågmolekylära PAH (ex naftalen) kan ställa till problem vid analysen. Det har tidigare rapporterats om tillräckligt höga bakgrundshalter på analyslaboratorium för att resultera i stora osäkerheter vid kvantifieringen av dessa ämnen. Bergknut m fl., (2007), har t ex. beskrivit problem med att med säkerhet kvantifiera naftalen i samband med extraktion av förorenad jord.

## 3.6 Europeiskt standardiseringsarbete

Inom det europeiska projektet HORIZONTAL pågår ett arbete med att se över befintliga och kommande standarder för testmetoder avsedda för miljöprover (slam, jord, sediment och avfall). Ett huvudsyfte är att utveckla harmoniserade standardmetoder som kan tillämpas inom flera områden. En av arbetsgrupperna inom HORIZONTAL ska speciellt verka för harmoniseringen av standarder som berör PAH. Arbetsgruppen består av deltagare från flera olika tekniska kommittéer som bedriver standardiseringsarbete både på europeisk och internationell nivå (ISOTC 190, CEN/TC292, CEN/TC 308). Målet är att ta fram en standard som är lämplig för fasta miljömatriker med olika föroreningsgrad av PAH (t ex. avfall, jord, slam) (Win, 2004). Eftersom det är omöjligt att utforma en standard med ett specifikt tillvägagångssätt för alla olika typer av fasta miljöprover kommer den horisontella standarden att innehålla olika valmöjligheter. Antalet valmöjligheter måste dock hållas inom en rimlig gräns vilket kan uppnås med

hjälp av så kallade beslutsträd. Arbetsgruppen har därför föreslagit att standarden ska byggas upp med ett beslutsträd för varje delsteg (förbehandling, extraktion, upprening, etc.), där efterföljande steg tas i beaktande. På så sätt kan hänsyn tas till speciella egenskaper hos den undersökta matrisen (t ex. vattenhalten, kontamineringsnivå, störande matris) och tillgången till särskilda mätinstrument (GC/MS eller HPLC/DAD/FLD). Arbetet inom denna grupp startade 2003 och inriktas nu mot att ta fram en struktur till den horisontella standarden med möjliga beslutstabeller. Arbetet bedrivs i nära samarbete med HORIZONTALS arbetsgrupp för framtagandet av horisontell standard för PCB (Win, 2004).

### 3.7 Diskussion

Flera metoder (både standardmetoder och referensmetoder) finns att tillgå för bestämning av totalhalt av PAH i fasta miljömatriker, men det finns ingen universell metod som tillämpas i dagsläget. Resultaten från de ovan beskrivna ringtesterna (BAM, 2007; 2008) och de svenska jämförelsetesterna av extraktionsmetoder indikerar att skillnaden mellan olika extraktionsmetoder för bestämning av totalhalt av PAH i jord är liten förutsatt att ett lämpligt organiskt lösningsmedel, eller blandning av lösningsmedel, (t ex. toluen, hexan, hexan/acetone) används. I jämförelse med val av lösningsmedel verkar både tid och förbehandlingsteknik vara av underordnad betydelse för att en fullständig extraktion ska uppnås.

Det måste dock påpekas att både studierna av Bergknut m fl. (2004; 2007) och de tyska ringtesterna (BAM, 2007;2008) utfördes endast på jordmaterial. Det går därför inte att utesluta att andra fasta matriser kan uppföra sig annorlunda vid extraktion, vilket skulle kunna innebära att större skillnader erhålls då olika extraktionsmetoder tillämpas.

Ringtesterna visade även att det interna laboratoriehandhavandet kan ha större inverkan på resultatet än valet av extraktionsmetod. Den totala mätosäkerheten består av flera olika mätosäkerhetsbidrag som alla påverkar analysresultatet mer eller mindre. Då PAH är en grupp organiska föreningar kan de ombildas och brytas ned. För att undvika förluster på grund av nedbrytning är det viktigt att provet förvaras mörkt och kallt fram tills analys. Ämnesgruppens vattenskyende natur kan också leda till förluster då dessa ämnen gärna adsorberar till olika ytor. Några av ämnena med låg molekylvikt är relativt flyktiga och förluster av dessa kan också ske vid förvaring.

Även provberedning och analysförfarandet ger upphov till mätosäkerhetsbidrag. Det enskilt största bidraget till spridning i analysresultatet torde i de flesta fall vara provets heterogenitet. En omsorgsfull provberedning där provet homogeniseras genom omblandning minskar denna ”felkälla”, men kan istället orsaka förluster av flyktiga föreningar och att provet på så sätt får en annan föroreningsammansättning. Det är dessutom viktigt att provberedning hålls åtskild från övriga analyssteg för att undvika att bakgrundshalter av lågmolekylära och flyktiga PAH skapas i luften, eftersom dessa kan orsaka kontaminering av andra prover (lösningsmedelsextrakt). Andra faktorer som kan inverka på analysresultatet är t ex förluster som uppstår i samband med upparbetning (rening och koncentrerings) av provet samt mätosäkerhetsbidrag kopplat till vald analysmetod.



2-0810-0689

Analys av totalhalt på fasta prover utförs i dag i regel utan provberedning av de ackrediterade analyslaboratorierna. Därmed ligger det ett stort ansvar på den, som sänder in prover för analys, att säkerställa att provet är representativt för det material som ska undersökas (dvs. har en representativ sammansättning och är homogent).

## 4 SLUTSATSER

### 4.1 Huvud- och spårelement

- Ett stort antal standardiserade metoder (Svenska standarder, ISO-standarder och EN-standarder) för haltbestämning av spår- och huvudelement genom smältanalys och uppslutning är idag i bruk i Sverige. Svenska analyslaboratorier tillämpar dessa metoder med vissa avsteg från standardprotokollet. Dokumenterad lättillgänglig information om effekten och betydelsen av dessa avsteg vore önskvärd.
- För möjligheten att jämföra testresultat så är det gynnsamt om ett färre antal testprotokoll (metodstandard inklusive eventuella avvikelser från standard) användes i Sverige. Användning av svenska standarder bör på sikt utgå, till förmån för Europeiska harmoniserade standarder där sådana finns. I väntan på horisontella standarder bör:

-standard SS-ISO 11466 ersättas med EN 13657. Den europeiska standarden medger olika uppvärmningsmetoder (slutet, semiöppet och öppet) men föreskriver adsorptionsfälla för samtliga element för de semiöppna och öppna uppvärmningsalternativen, vilket reducerar risken för förlust av lättflyktiga element.

-hänvisning ske till SS 02 83 11 vid uppslutning av jordprov med 7M salpetersyra. Vid uppslutning med 7M salpetersyra refereras ofta (se t.ex Naturvårdsverket webbplats; ALS, 2008; Eurofins, 2008) till SS 02 81 50 (med modifiering). Denna metod (SS 02 81 50) beskriver framförallt ett analysförfarande och ej uppslutningsmetod. Den analysmetod som SS 02 81 50 hänvisar till, atomabsorptionsspektrometri i flamma, används ej idag.

-standard EN 13656 användas då uppslutning med fluorvätesyra önskas istället för t.ex ASTM D3683.

- Graden av upplösning beror på reagens (syra), energitillförseln (uppvärmning), reaktionstiden, partikelstorleken och matrisen. För att metoderna skall producera jämförbara resultat med hög precision föreligger ett behov av enhetlig provbehandling och partikelstorlek samt dokumentation av eventuella effekter vid avsteg från standard. De största felkällorna och osäkerheterna i metoderna beror på provbehandlingen och det sätt på vilket energi tillförs, och om den experimentella uppställningen medger massförlust:

- Det finns skillnader mellan laboratorierna när det gäller val av provbehandlingsmetod. I de flesta fall tillämpar de kommersiella laboratorierna SIS-ISO 11 464, men i något fall tillämpas ingen provbehandling (om inte kunden uttryckligen beställer detta) och i andra fall görs provbehandlings-

en enligt kundens önskemål. SGU och SLU tillämpar egna provberedningsmetoder. Val av kornstorlek och metod för fraktionering (siktning/malning/krossning) kan vara kritiskt för graden av upplösning.

- Val av metod för energitillförsel är ett vanligt avsteg från uppgiven standard. Öppna eller semi-öppna system innebär en risk för förlust av att koldioxid och svaveldioxid samt metaller som kan bilda volatila föreningar, vilket påverkar analysen. Enligt valideringsstudien som utförts för EN 13656/57: Annex B är överensstämmelsen god mellan olika uppvärmningsmetoder, förutsatt att de experimentella uppställningarna inte medger förlust.

- Det är oklart hur överensstämmelsen ser ut mellan SGU:s metoder (SS 028150/SS 028183 och SS-ISO 11466) och avfallsstandarden EN 13657, eftersom SGU använder en egen metod för uppvärmning (vilket innebär ett avsteg från standarderna) där viss förlust av ånga och lättflyktiga ämnen (As, Cd, Pb, Sb) ej kan uteslutas (SGU analyserar ej Hg).

- Baserat på SGU:s och Alcontrols jämförelsestudier bedöms möjligheterna att ”översätta” befintligt nationell dataunderlag för bakgrundshalter i jord till testresultat från metod där uppslutning sker med kungsvatten vara god med undantag av ett fåtal element, däribland antimon. Resultaten visar god korrelation och överensstämmelse för följande element: **Be, Co, Cu, Li, Ni, Pb, Rb, Tl, U, Zn**. Även för elementen **As, Bi, Cr, La, Mo, Sr** och **Y** visar metoderna god korrelation, men för dessa element gav uppslutningen med salpetersyra signifikant lägre halter. Resultaten för **Cd, Sb, Se** och **Zr** visade dålig korrelation för metoderna. **Sb** uppvisade lägre utbyte vid uppslutning med salpetersyra och **Cd, Se** och **Zr** uppvisade högre.
- SGU:s jämförelse av salpetersyrauppslutning på fraktion <0,063 mm) och på fraktionen <2,0 mm visar god korrelation, men en betydande skillnad i halter.
- För att få resultat som är relevanta för undersökningens syfte är det viktigt att överväga vilken provberedning, och uppslutningsmetod som bör användas.

## 4.2 PAH

- Olika standard- och/eller referensmetoder för bestämning av totalhalt av PAH används idag av svenska ackrediterade analyslaboratorier.
- Det största bidraget till spridning i analysresultatet, vid totalhaltsbestämning av PAH, orsakas troligen av provernas heterogenitet och provberedningen.
- Existerande metoder för totalhaltsbestämning av PAH i jord ger likvärdiga resultat, (förutsatt att lämpligt lösningsmedel används).

- Det bör undersökas om befintliga extraktionsmetoder för andra fasta material än jord (t ex. slam, avfall etc.) på samma sätt som ovan ger likvärdiga resultat för olika metoder.
- Vid totalhaltsbestämning av PAH påverkar det interna analysförfarandet resultatet i större utsträckning än valet av extraktions- och analysmetod.
- Det pågår ett europeiskt och internationell standardiseringsarbete för att ta fram en harmoniserad standard för bestämning av totalhalter av PAH i fasta miljömatriser.

## 5 REFERENSER

- Alcontrol, 2008. Telefonsamtal och e-postkorrespondens med Britt Aurell, ALcontrol AB, Linköping
- ALS, 2008. E-postkorrespondens med Lars-Gunnar Omberg, Key Account Manager, ALS Laboratory Group, ALS Scandinavia AB
- ALS, 2009. Telefonsamtal och e-postkorrespondens med Karin Lindholm, ALS Laboratory Group, ALS Scandinavia AB.
- Andersen, K.J., Kisser, M.I., 2004. Digestion of solid matrices desk study - Horizontal, <http://www.ecn.nl/horizontal/>.
- Anozona, 2008. Telefonsamtal och e-postkorrespondens med Göran Bostrand anoZona AB, Uppsala.
- BAM, 2007. 12. BAM-Ringversuch "Altlasten". Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden. Mineralölkohlwasserstoffe (MKW) in Boden. Elemente in Boden. Februar 2007.
- BAM, 2008. 13. BAM-Ringversuch "Altlasten". Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden. Mineralölkohlwasserstoffe (MKW) in Boden. Elemente in Boden. Januar 2008.
- Bergknut, M., Kitti, A., Lundstedt, S., Tysklind, M., Haglund, P., 2004. Assessment of the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasworks soil using different extraction solvents and techniques. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1861-1866.
- Bergknut, M., Sehlin, E., Lundstedt, S., et al., 2007. Comparison of techniques for estimating PAH bioavailability: Uptake in *Eisenia fetida*, passive samplers and leaching using various solvents and additives. *Environmental Pollution* 145, 154-160.
- CSIRO, 2003. Land and Water's Methods Manual, Revised 21 March 2003, For ACI-AR Project No.LWR 1/1998/119.
- DIN, 2000. DIN ISO 13877: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC)-Verfahren (ISO 13877:1998).
- DIN, 2006. DIN ISO 18287: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS) (ISO 18287:2006).
- Eurofins, 2008. Telefonsamtal och e-postkorrespondens med Patrik Malmqvist, Produktionschef Miljö, Eurofins Environment Sweden AB.
- Fällman, A.-M., Johansson, L., 1995. Provtagning och karaktärisering av restprodukter. Del 3. Metoder för bestämning av totalhalter av några miljöskadliga ämnen i aska och slagg. Nordtest, NT Techn Report 273.
- Hemström, K., 2007. Utvärdering av ett lakttest för jordar kontaminerade med ickeflyktiga organiska föroreningar. Avdelningen för kemisk ekologi och ekotoxikologi Lunds universitet, Lund, 1-53.
- Hjelmar, O., Holm, P., 1999. Determination of total or partial trace element content in soil and inorganic waste materials. Nordtest, NT Techn Report 446.
- HLU, 1998. Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 1. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Rheingausstrasse 186, 65203 Wiesbaden, ISBN 3-89026-270-8.
- Kaj, L., 2008. Telefonsamtal med Lennart Kaj, IVL, Stockholm.



- Lax, K., 2005. Geokemiska kartan. Markgeokemi. Markgeokemiska kartan i Västerbotten SGU, Sveriges geologiska undersökning. Serie K 7 Uppsala.
- Lax, K., 2008. SGU. Opublicerad data från SGU. Personlig kommunikation, november 2008 (telefonsamtal, e-post).
- LUA, 1994. Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in Bodenproben. Landesumweltamt NRW, Wallneyer Str. 6, 45133 Essen, Merkblätter des Landesumweltamtes (LUA) NRW, Nr. 1.
- Lundberg, G., 2008. Telefonsamtal och e-postkorrespondens med Gunilla Lundberg, Inst. för mark och miljö, SLU, Uppsala.
- Naturvårdsverket, 2007. Kriterier för återanvändning av avfall i anläggningsbyggande. Handbok 2007:xx med Naturvårdsverkets rekommendationer för återvinning av avfall i anläggningsarbeten (Remissversion).
- Kisser, M.I. (2005) Digestion of solid matrices. Part 1: Digestion with Aqua Regia, Report of evaluation study, Horizontal-18, NUA-Umweltanalytik GmbH, Austria. <http://www.ecn.nl/horizontal/>.
- Nordtest, 2000. Alternative extraction procedures for the analysis of contaminants from environmental matrices. DHI Water and Environment in co-operation with SITEF, ITM and University of Helsinki, Nordtest project No. 1419-98, Nordtest technical report 468.
- Peinerud, E., Baxter, D., 2008. Antimon i jord och vatten. ALS Laboratory Group.
- van der Veen, A.M.H., Nater, D.A.G., 1993. Sample preparation from bulk samples: an overview. Fuel Processing Technology 36, 1-7.
- Wik, O., Lyth, M., Wadstein, E., et al., 2009. Vägledning till behandling och analys av prover från förorenade områden. Rapport till Naturvårdsverket, Enheten för efterbehandling av förorenad jord. Dnr. 1-0302-0067.
- Win, T., 2004. Horizontal standardisation for sludge, waste, soil and sediment - Report of the final desk study on the determination of PAH's for the European project HORIZONTAL. BAM, (Federal Institute for Materials Research and Testing), Berlin, <http://www.ecn.nl/horizontal/downloads/finaldeskstudies/>.