

---

# FELTANALYSER MED SATURN-2000 MS

Ekspertisechef, Anders G. Christensen, NIRAS A/S  
ATV Temadag 10. Marts 2014, Vingsted.

The background of the slide is a close-up photograph of several blue metal drums, likely used for industrial or agricultural purposes. The drums are arranged in a row, with some in the foreground and others receding into the background. The lighting is bright, highlighting the metallic texture and the blue paint.

---

# OVERSIGT

---

- NIRAS udstyr
- Opsamling af prøver
- Analysemetoden (SOP) og kvalitetskontrol
- Kalibrering af systemet
- Detektionsgrænser for poreluft og vand
- Sammenhæng mellem feltanalyse og akkrediteret analyse
- Konklusion

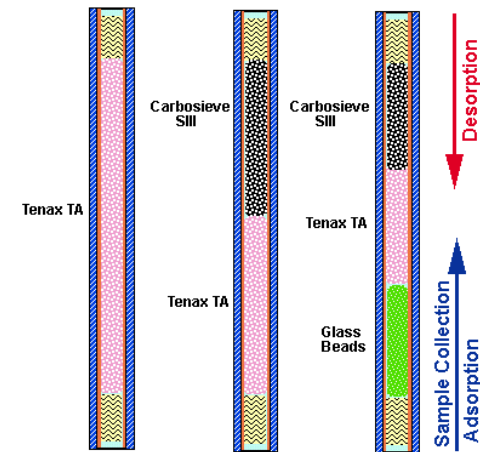
# NIRAS UDSTYR

- NIRAS udstyr består af en Varian 2000 MS og tilhørende software
- Til systemet har vi bygget et specielt interface til direkte introduktion af prøven til selve målekammeret
- Systemet måler på de stoffer der på gasform introduceres med det konstante flow af helium
- Til systemet er bygget en termisk desorptionsenhed til kulrør og en sparger-enhed til stripping af stoffer fra vandprøver og ekstrakt af jordprøver
- NIRAS er det eneste firma udenfor USA der kan tilbyde DSITMS-metoden kommercielt



# OPSAMLING AF PRØVER

- Opsamling af poreluftprøver sker på standard kulrør leveret af Supelco og består af 3 forskellige "adsorbanter" i serie.
- Den valgte type (Carbotrap 300) er specielt anvendelig til de VOC'er vi arbejder med, men der findes specielle rør til mange andre typer af VOC'er og SVOC'er
- Kulrør regenereres (renses) efter brug og kan genbruges
- Poreluftprøver kan også opsamles i en Tedlarpose eller en Rilsan pose og herfra overføres til et kulrør
- Som standard opsamles et volumen på 2 l ved et flow på 0,2 l/min (se SOP)
- Opsamling af vandprøver sker til standard 40 ml EPA VOA glas der er fyldt helt op
- Opsamling af jordprøver sker ved overførsel af ca. 5-10 g jord til samme glas som vandprøver og ekstraktion med vand og ultralyd



# ANALYSEMETODEN (1 AF 3)

- Metoden er udviklet i begyndelsen af 90'ern af Oak Ridge Labs i USA
- Metoden er veldokumenteret og har betegnelsen EPA-8265 som vi har baseret vores metode på
- Som standard kvantificerer vi **10 "stoffer"** i vor analyse ved at se på enkelt ioner "(SIM)" – men vi kan se en række andre (se næste slide)
- Vi kan ikke skelne en række isomere former (fx de 3 DCE isomere)
- Vi kan ikke skelne VC og 1,1-DCA der har sammen "MS"-signatur (massespektrum fragment)
- Vi kan se fragmenter af både aromatiske og alifatiske kulbrinter der er indikative for kulbrinte blandinger (olie) og kvantificere totalindholdet ifht. o-xylen hhv. hexan
- Analysetiden for en poreluft- eller vandprøve er 5 hhv. 10 min.
- Analysetiden for en jordprøve er som for en vandprøve – hertil dog også tid til ekstraktionen af jordprøven (5 -60 min afhængig af matrix).

Stofnavne		Forkortelse
Benzen		B
Toluen		T
Ethylbenzen+Xylener (3 isomere)		E+X
Tetrachlorethylen		PCE
Trichlorethylen		TCE
Dichlorethylen (3 isomere)		DCE
Vinylchlorid+1,1-Dichlorethan		VC+DCA
1,1,1 Trichlorethan		TCA
Chloroform		TCM
Methyl tert butyl æter		MTBE

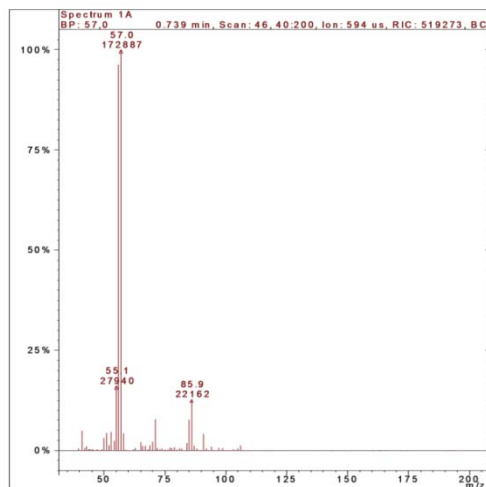
# ANALYSEMETODEN (2 AF 3)

- Metoden er velegnet til at detektere en række andre stoffer og der kan etableres en kalibreringskurve til brug for kvantificering
- For ukendte stoffer vil kunne ekstraheres et spectrum fra total ion chromatogrammet og ud fra dette kan der søges i fx NIST-databasen for identifikation
- Systemet modificeret således at der kan køres MS-MS eller MS- $\mu$ SIS for at opnå større sikkerhed for stof identifikation
- Muligheder for at måler for sporstoffer (perfluorcarboner+haloner)
- Afdampning fra materialer (forsk. VOC'er)
- PCB i luft og vandprøver
- PAH'er i sedimenter
- Real-Time måling af specifikke stoffer fra luft afkast fra industrien
- Real-time måling som separat detektor på GeoProbe MIP-systemet

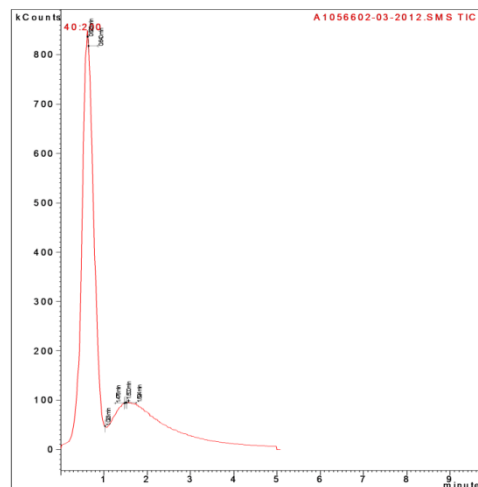
Stofnavn	CAS No.
Acetone	67-64-1
Bromodichloromethane	75-27-4
Bromoform	75-25-2
Bromomethane	74-83-9
Carbon disulfide	75-15-0
Carbon tetrachloride	56-23-5
Chlorobenzene	108-90-7
Chloroethane	75-00-3
Chloromethane	74-87-3
Dibromochloromethane	124-48-1
1,2-Dichloroethane	107-06-2
Dichloromethane	75-09-2
1,2-Dichloropropane	78-87-5
cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5
trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6
2-Hexanone	591-78-6
1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5
1,1,2-Trichloroethane	79-00-5
Vinyl acetate	108-05-4

# ANALYSEMETODEN (3 AF 3)

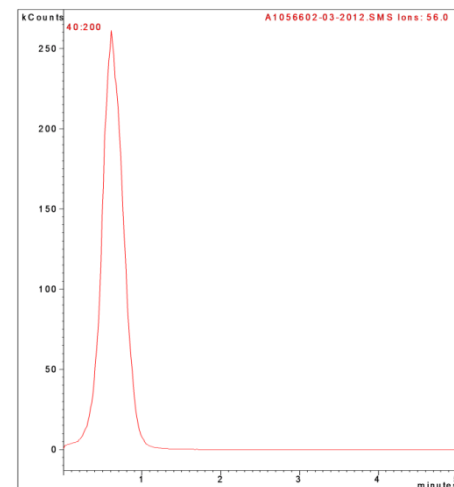
## EKSEMPEL MED HEXAN (ION M/Z 56)



**Massespektrum**



**Total  
ionchromatogram**



**Ion 56 monitoreret (SIM)**

---

# KVALITETSKONTROL

---

- Den udarbejdede SOP for Saturn-2000 MS systemet beskriver den daglige anvendelse af apparatet
  - Som led i den løbende kontrol analyseres der på prøver med kendt indhold (standardgas og vandstandard) og der accepteres højst en afvigelse på 25%
  - Der køres blindprøver for hver 10 prøve eller efter prøver med højt indhold
  - Som udgangspunkt sendes 10% af prøverne til akkrediteret analyse for senere dokumentation
  - Efter analysearbejdet kontrolleres udvalgte dele af data af en anden person end operatøren
  - Der udarbejdes et kort notat med angivelse af resultater og evt. kommentarer. Notatet underskrives af operatør og en auditor.
-



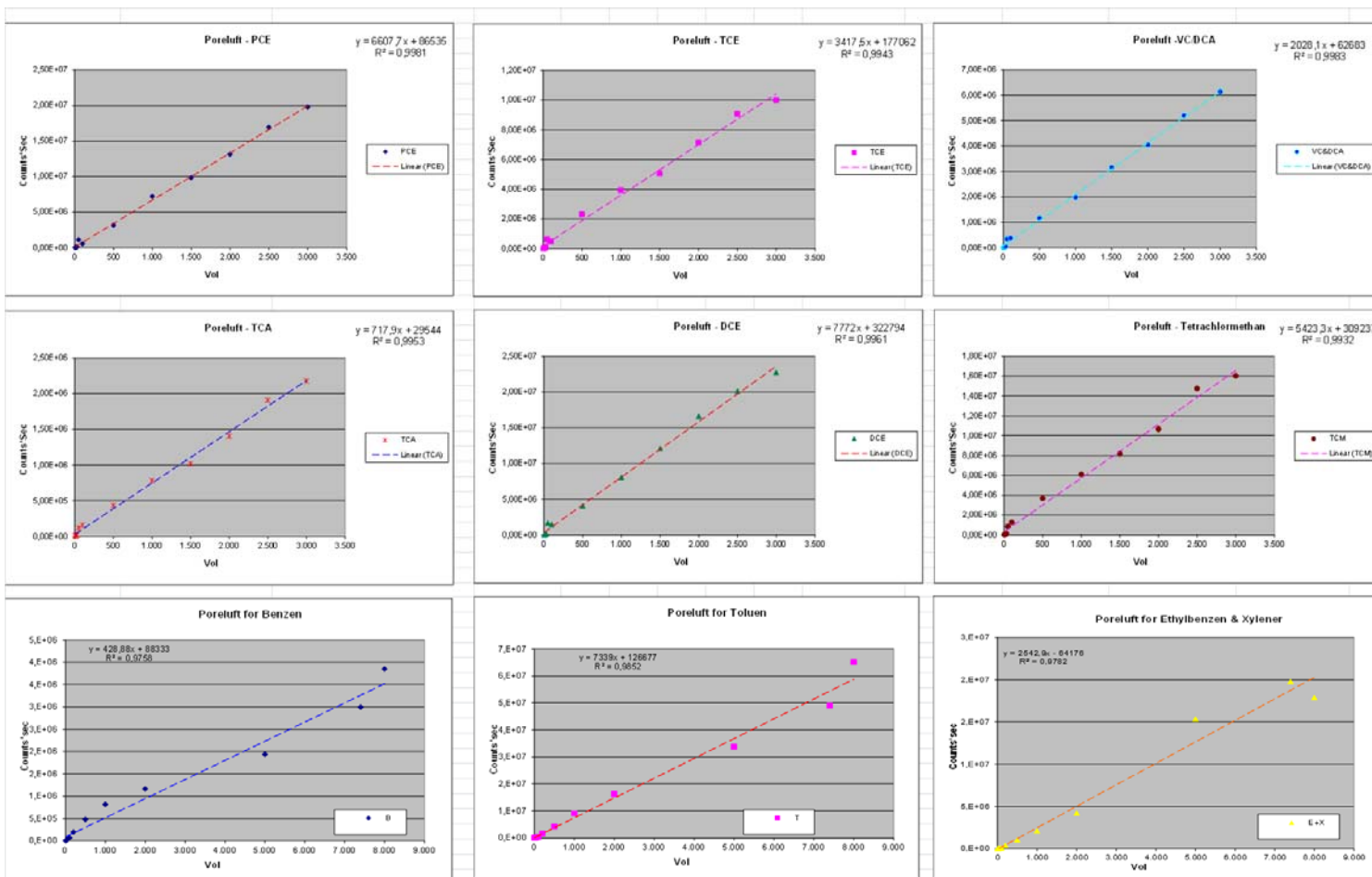
# KALIBRERING AF SYSTEMET

- Kalibrering af systemet er udført for en række stoffer (se tabel)
- Som udgangspunkt er der lavet en 7-punkts kalibrering med 6-dobbelt bestemmelse af hvert punkt. I alt ca. 1800 prøver analyseret !
- Standarder for gas er lavet ud fra en certificeret kalibrerings gas der indeholder de chlorerede stoffer (incl. alle isomerer af DCE samt både VC og DCA). For BTEX er ligeledes anvendt en certificeret en eksisterende kalibreringsgas(også med isomerer af Xylen). Der er lavet standarder i 100 l Tedlar poser og herfra er der opsamlet på kulrør til analyser
- Standarder for vand er lavet som 5 l opløsninger ved brug af certificeret reference materiale (stoffer i methanol)
- Udover selve kalibreringen er der udført repetitionsforsøg til bestemmelse af usikkerheden på den enkelte måling
- Kontrolprøver til eksterne laboratorier er således udtaget fra samme (homogene) materiale som er anvendt til kalibreringen

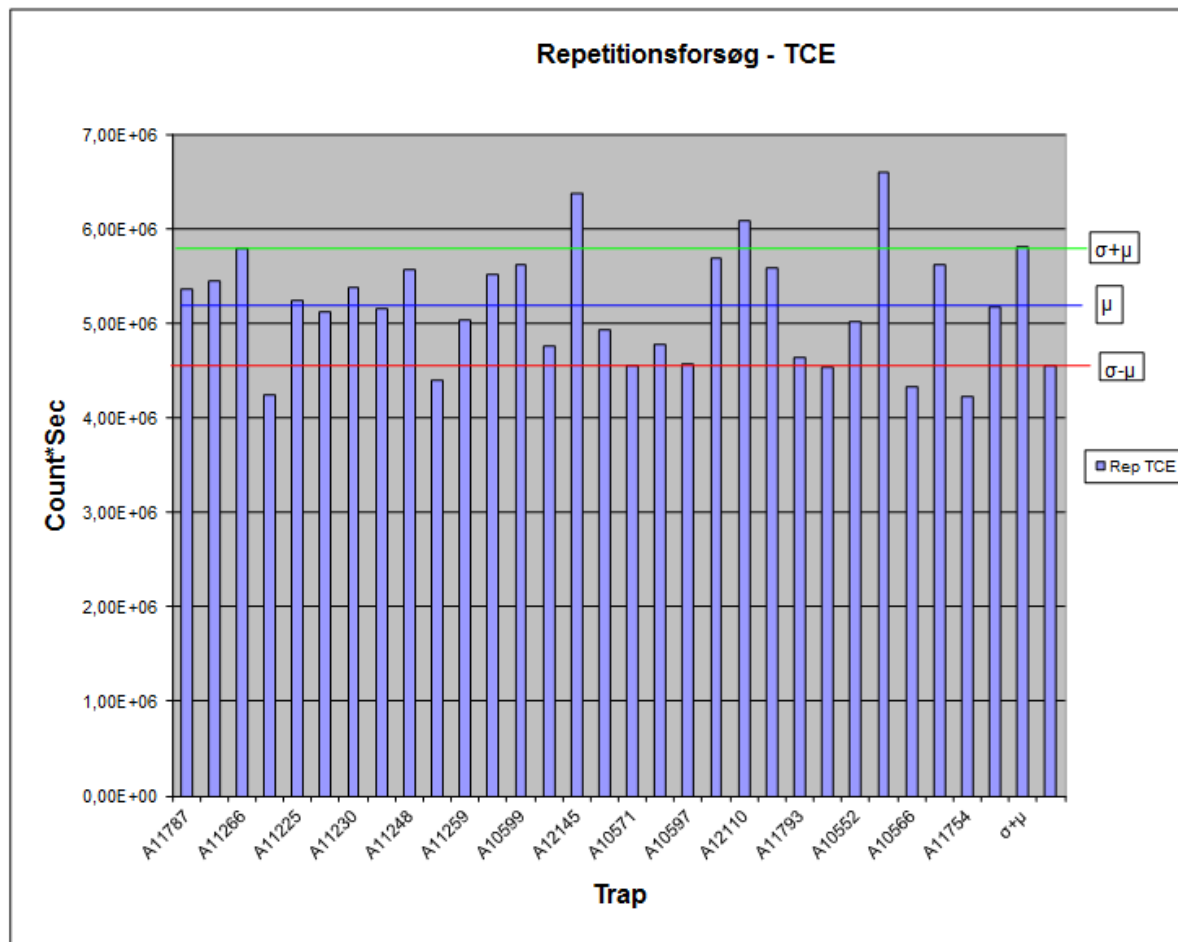
Stofnavne	Forkortels
Benzen	B
Toluen	T
Ethylbenzen+Xylener (3 isomere)	E+X
Tetrachlorethylen	PCE
Trichlorethylen	TCE
Dichlorethylen (3 isomere)	DCE
Vinylchlorid+1,1-Dichlorethan	VC+DCA
1,1,1 Trichlorethan	TCA
Chloroform	TCM
Methyl tert butyl æter	MTBE
Methyl ethyl keton	MEK
Methyl isobutyl ketone	MIBK
Styren	-

# PORELUFT – KALIBRERINGS DATA FRA 1 UG/M3 OP TIL 250 MG/M3

– i alt 10 niveauer og 86 målinger. (0,001+0,0002+0,0004+0,005+0,01+0,05+0,1+0,5+0,8+1+5+10+50+100+150+200+250)



# PORELUFT – REPETITIONSFORSLØG (TCE DATA VIST)



# PORELUFT - SAMMENFATNING

Stofnavne	Stof forkortelser	Poreluft						
		MDL (ug/m3)	RPL (ug/m3)	CV (%)	R (-)	Prøvevol (l)	Afdampningskriterie (ug/m3)	
Benzen	B	0,1	1	15	0,976	2	0,13	
Toluen	T	0,3	1	17	0,985	2	400	
Ethylbenzen+Xylen	E+X	0,3	1	17	0,978	2	100	
Tetrachlorethylen	PCE	0,4	1	10	0,998	2	6	
Trichlorethylen	TCE	0,2	1	12	0,994	2	1	
Dichlorethylen (3 isomerere)	DCE	0,1	1	10	0,996	2	10-400	
Vinylchlorid+1,1-Dichlorethan	VC+DCA	0,1	1	12	0,998	2	0,04	
1,1,1 TCA	TCA	0,3	1	11	0,995	2	500	
Chloroform	TCM	0,4	1	8	0,998	2	20	

MDL: Minimum detection limit

RPL: Reporting limit

CV: Nøjagtighed udtrykt som variationskoefficient i procent

R: Korrelationskoefficient (r2) mellem standarder og instrument respons bestemt ved lineær regresion

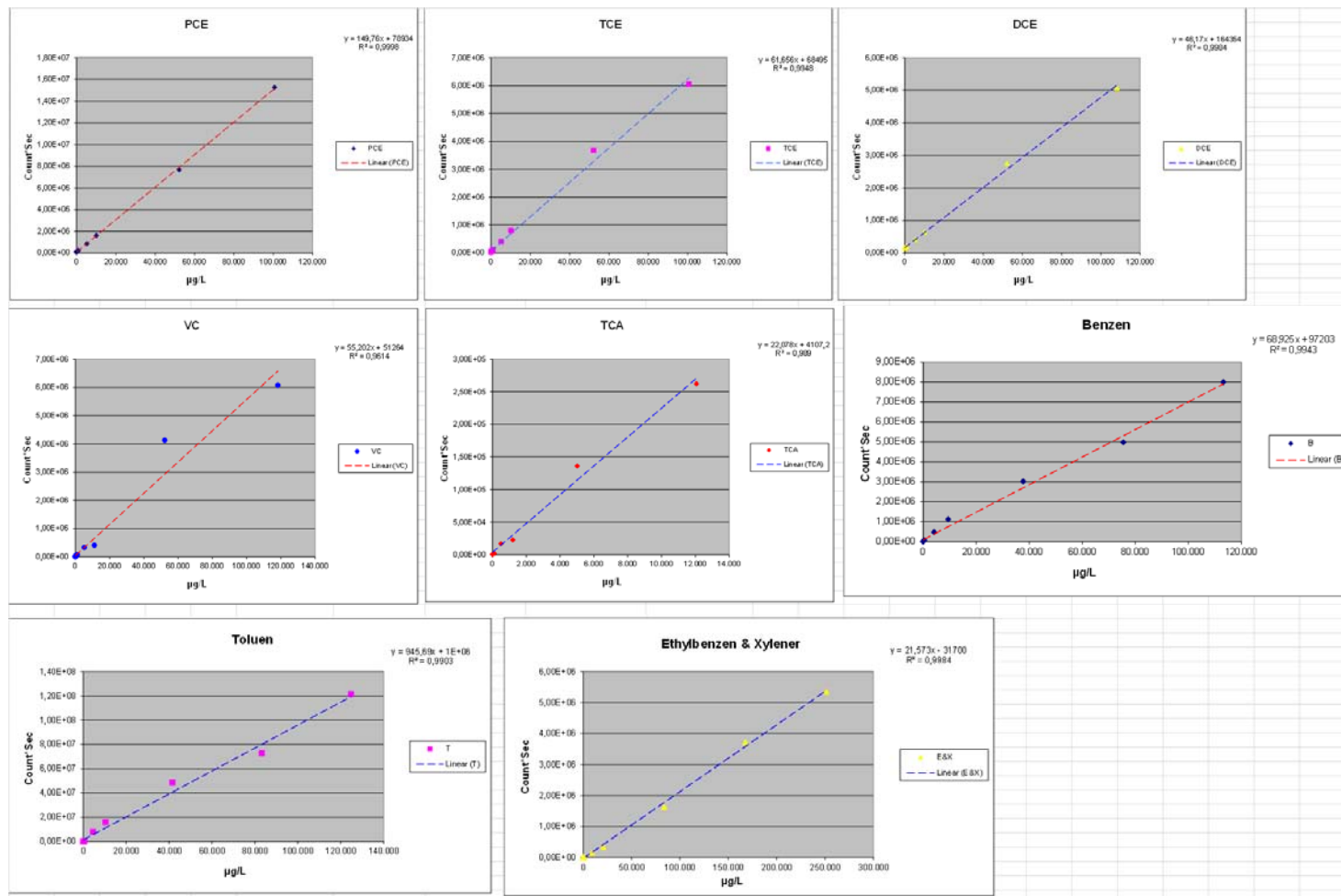
Prøvevol: Der er anvendt et prøvevolumen på 2 liter (gas) til bestemmelse af den aktuelle detektionsgrænse

Afdampningskriterie: Miljøstyrelsen afdampningskriterie for jord til indeklima og udeluft

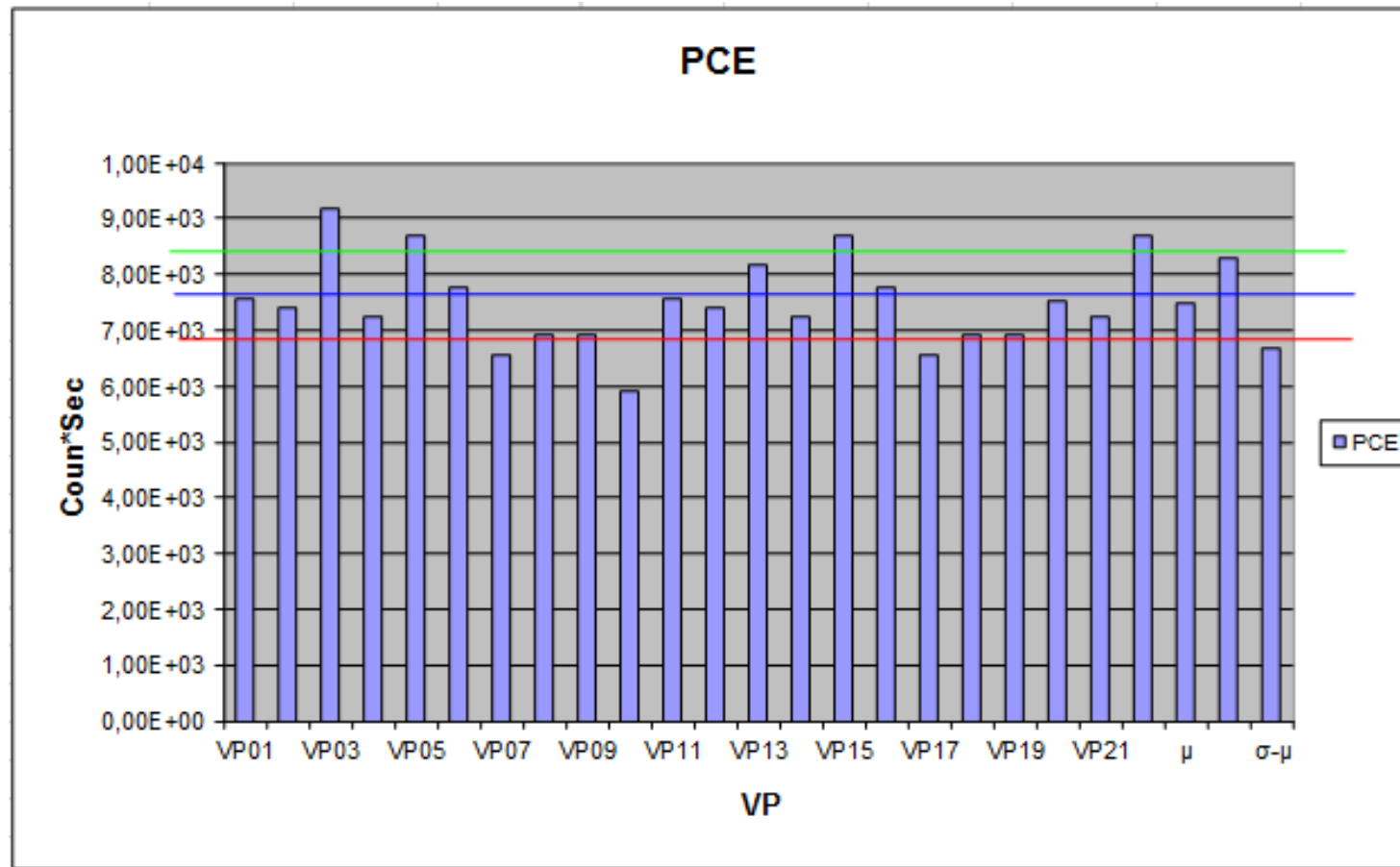
De beregnede detektionsgrænser er baseret på den gennemførte kalibrering baseret på ISO-norm 5725, samt EPA/625/R-96/010b og EPA TO-15

# VAND – KALIBRERINGS DATA FRA 1 UG/L OP TIL 250 MG/L – I ALT 10 NIVEAUER OG 86 MÅLINGE

Vand – Kalibrerings data fra 1 ug/l op til 250 mg/l – i alt 10 niveauer og 86 målinger. (1+5+10+50+100+500+5.000+10.000+50.000+100.000 ug/l)



# VAND – REPETITIONSFORØG (PCE DATA VIST)



# VAND - SAMMENFATNING

Stofnavne	Stof forkortelser	Vandprøver						Grundvandskriterie (ug/l)
		MDL (ug/l)	RPL (ug/l)	CV (%)	R (-)	Prøvevol (ml)		
Benzen	B	1,0	2	14	0,994	30	1	
Toluen	T	1,0	2	12	0,990	30	5	
Ethylbenzen+Xylen	E+X	4,2	5	19	0,998	30	5	
Tetrachlorethylen	PCE	0,8	2	11	1,000	30	1	
Trichlorethylen	TCE	0,6	2	10	0,995	30	1	
Dichlorethylen (3 isomerere)	DCE	0,9	2	6	0,998	30	1	
Vinylchlorid+1,1-Dichlorethan	VC+DCA	1,1	5	17	0,961	30	0,2	
1,1,1 TCA	TCA	1,1	5	19	0,989	30	1	

MDL: Minimum detection limit

RPL: Reporting limit

CV: Nøjagtighed udtrykt som variationskoefficient i procent.

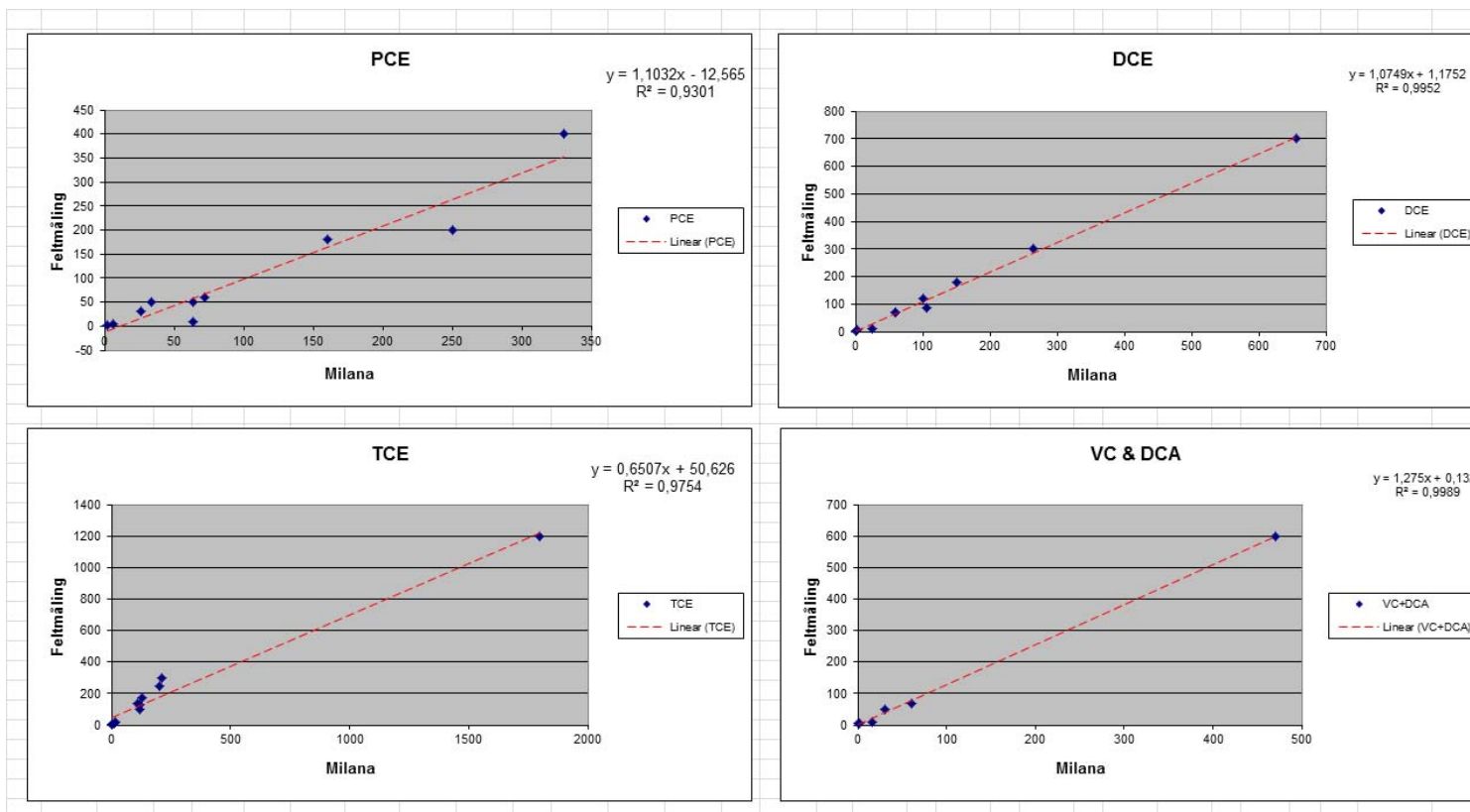
R: Korrelationskoefficient (r<sup>2</sup>) mellem standarder og instrument respons bestemt ved lineær regresion

Prøvevol: Der er anvendt et prøvevolumen på 30 ml vand i en 40 ml EPA-vial til bestemmelse af den aktuelle detektionsgrænse

Grundvandskriterie: Miljøstyrelsens vejledende grundvandskvalitetskriterie

De beregnede detektionsgrænser er baseret på den gennemførte kalibrering baseret på ISO-norm 5725, samt EPA/625/R-96/010b og EPA TO-15

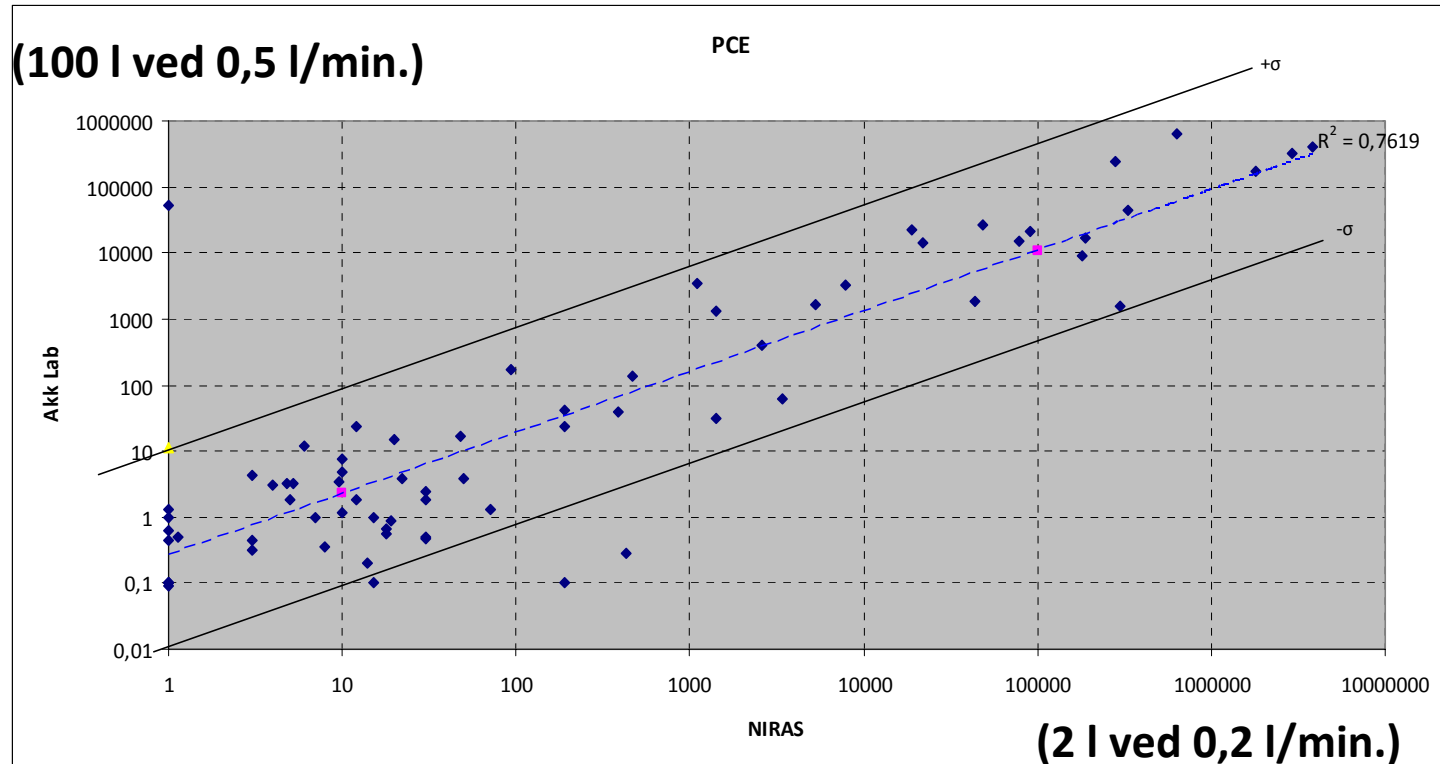
# VANDPRØVER – ANALYSE AF REPLICATE PRØVER PÅ EN KONKRET TRIAD-SAG



**Generelt god overensstemmelse mellem metoderne ( $R > 0,93$ ) med de få data  
PCE, DCE og VC/DCA overestimeres (+5-25%) mens TCE underestimeres (<35%)**



# PORELUFT – ANALYSE AF REPLICATE PRØVER FOR PCE PÅ EN KONKRET TRIAD-SAG



**Generelt god lineær sammenhæng men ca. 10x højere niveau ved feltmålingen – sandsynligvis pga. forskel i rækkefølge og opsamlet volumen ved prøvetagningen**

---

# KONKLUSION

---

- Vort Saturn-MS system er blevet optimeret på en række væsentlige punkter, og der er udarbejdet en SOP for Saturn-2000 MS systemet der beskriver den daglige anvendelse af apparatet (også en SOP for poreluftudtagning)
- Der er gennemført en meget omfattende kalibrering og optimering af selve analysen for de typiske kulbrinter der findes ved olieforureninger (BTEX, MTBE) og chlorerede stoffer på industrigrunde (PCE, TCE, DCE, VC+DCA, TCA, TCM)
- Detektionsgrænsen i vand ca. 2-5 ug/l ved analyse på 40 ml
- Detektionsgrænsen i luft er ca. 1 ug/m<sup>3</sup> ved opsamling af 2l luft
- Detektionsgrænsen på jord er ca. 20 ug/kg ved 10 g jord
- Usikkerheden på analysen er ca. 25 % (RSD) og der kan analyseres 40-60 prøver pr dag
- Replicatprøver fra konkrete sag viser (som forventet) god overensstemmelse mellem feltmålinger med Saturn-2000 MS systemet og akkrediteret analyse
- Heterogenitet i prøvematrix (jord) og prøvetagningsusikkerhed (luft) er væsentlige faktorer der kan gøre det vanskeligt at få en meget god korrelation
- Metoden er meget velegnet til hurtig screening ved dynamiske undersøgelser