

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

**Homogenisering og delprøvetagning af
jordprøver til sporelementanalyse**

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium Homogenisering og delprøvetagning af jordprøver til sporelementanalyse

Agern Allé 11
2970 Hørsholm

Tlf: 70 22 42 30
Fax: 70 22 42 55
E-mail: eurofins@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

December 2002

| | | | | | |
|---|-----------------|---|--------------|--------------|------|
| Klient | | Klientens repræsentant | | | |
| Miljøstyrelsen | | Janne Forslund | | | |
| Projekt | | Projekt nr. | | | |
| Miljøstyrelsens Referencelaboratorium Homogenisering og delprøvetagning af jordprøver til sporelementanalyse | | 20038-19 | | | |
| Forfattere | | Dato | | | |
| Cand. scient., ph.d. Henrik Green-Pedersen Lic. Pharm. Kirsten Jebjerg Andersen | | December 2002 | | | |
| | | Godkendt af | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| x | Endelig Rapport | HGP | KJA | KJA | |
| Revision | Beskrivelse | Udført | Kontrolleret | Godkendt | Dato |
| Nøgleord | | Klassifikation | | | |
| Delprøvetagning, analyse, jord, metaller, sporelementer, forbehandling, usikkerhed, sigtning, neddeling, formaling, frasortering, tørring | | <input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten | | | |
| Distribution | | | | Antal kopier | |
| Deltagere | | | | 8 | |
| Miljøstyrelsen | | | | 2 | |
| Eurofins: | | | | 5 | |
| Janne Forslund, Irene Edelgaard | | | | | |
| UOL,HGP,KJA | | | | | |

INDHOLDSFORTEGNELSE

| | | |
|-----|---|-----|
| 1 | INDLEDNING | 1-1 |
| 2 | BAGGRUND | 2-1 |
| 3 | BESKRIVELSE AF DELPRØVETAGNING | 3-1 |
| 3.1 | Metallers affinitet til fraktioner af jord | 3-1 |
| 3.2 | Direkte udtagning af delprøver, uden forudgående tørring og sigtning | 3-2 |
| 3.3 | Udtagning af delprøver efter tørring, sortering, knusning og sigtning | 3-3 |
| 4 | VURDERING AF TIDSFORBRUG VED FORBEHANDLING | 4-1 |
| 5 | USIKKERHEDSBEREGNINGER..... | 5-1 |
| 6 | FORBEHANDLING AF JORDPRØVER PÅ DANSKE LABORATORIER | 6-1 |
| 7 | KONKLUSION OG ANBEFALINGER TIL VIDERE ARBEJDE | 7-1 |
| 8 | REFERENCER..... | 8-1 |

BILAG

| | |
|---|---|
| A | NEDDELINGSPROCEDURERS INDFLYDELSE PÅ ANALYSERESULTATERNES MIDDELVÆRDI OG SPREDNING |
| B | SPØRGESKEMAUNDERSØGELSE |
| C | RESULTATER FRA SPØRGESKEMAUNDERSØGELSE |

1 **INDLEDNING**

Metalforurenede grunde kan være pletvist forurenede, da forureningen kan bestå af metalstykker eller materialer med et højt indhold af metaller. Blandt andet dette gør sådanne jordprøver stærkt inhomogene. Der ses ofte en forskellig affinitet af forurenende stoffer til jordbestanddele, således at forskellige størrelsesfraktioner af en jordprøve vil have varierende koncentration. Sikkerheden for, at slutresultatet beskriver forureningsgraden på en given lokalitet, afhænger således af udvælgelsen og antallet af prøver, der udtages, den valgte neddelingsprocedure under delprøvetagningen samt analysemetoden.

Nærværende rapport omhandler delprøvetagningen, der foregår efter indlevering af prøven til laboratoriet, og fokuserer især på delprøvetagningen forud for bestemmelse af sporelementindhold i jord. Udtagning af delprøver til analyse udgør et særligt problem, idet der ud fra den indleverede prøve til laboratoriet ofte kun skal anvendes få gram af prøven i selve analysen. Rapporten gennemgår forskellige typer af homogeniseringsprocedurer, herunder sortering, nedknusning og sigtning, der kan anvendes for sikring af udtagning af en repræsentativ delprøve i laboratoriet. Diskussionen tager udgangspunkt i standarder, metodeforslag samt litteratur. Herudover er inddraget Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 13 ”Prøvetagning og analyse af jord”, 1998 /1/, der giver en anvisning vedrørende prøvetagning såvel som analyse af forurenede jord.

Der er foretaget en begrænset undersøgelse af dels en fraktioneringsprocedures, dels en homogeniseringsprocedures indflydelse på analyseresultatets middelværdi og usikkerhed. Endvidere er givet en økonomisk vurdering (baseret på antal brugte arbejdstimer) af de mulige forbehandlingsmetoder.

Der har været indikationer om, at danske laboratorier anvender forskellige forbehandlingsmetoder. Derfor blev der som led i nærværende undersøgelse foretaget en spørgeskemaundersøgelse hos danske laboratorier angående metoder til forbehandling af jordprøver til sporelementanalyse. Resultaterne beskrives i rapporten.

2 **BAGGRUND**

Analyse af en jordprøve for sporelementer kan typisk opdeles i følgende trin:

Udtagning af prøven i felten

Forbehandling, som inkluderer homogenisering og udtagning af delprøve til analyse

Analyse af prøven

Rapportering af analyseresultatet

Trin 1 (Udtagning af prøven i felten) er intensivt behandlet i andre sammenhænge (f.eks. under det såkaldte "CEEM Soil Project" /2/). Prøvetagning af jord er desuden beskrevet i ISO 10385-5 /3/ og i Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 13 "Prøvetagning og analyse af jord", 1998 /1/ samt i diverse vejledninger fra amterne, f.eks. Vejledning i håndtering af forurenede jord på Sjælland /18/.

Denne rapport vil primært omhandle Trin 2 (Forbehandling). Forud for den egentlige sporelementbestemmelse bringes sporelementerne typisk på væskeform ved en destruktion/oplukning af en delprøve. Det antages i rapporten, at prøven skal oplukkes med salpetersyre i henhold til oplukningsmetoden angivet i f.eks. DS 259:1982. I denne metode skal udtages en delprøve svarende til ca. 1 g tørstof (TS) forud for destruktion af prøven. Delprøvemængden har betydning for, hvor repræsentativ analyseresultatet er for indholdet i den indleverede prøve, men prøvemængden har også indflydelse på resultatet i de tilfælde, hvor der arbejdes nær analysemetodens detektionsgrænse.

Sporelementbestemmelse kan også foregå ved ikke-destruktive metoder, f.eks. EDXRF, der især anvendes ved screeninger af forurenede grunde. Forbehandling til ikke-destruktiv bestemmelse af sporelementer er ikke omfattet af nærværende undersøgelse.

Theocharopoulos et al. /13/ fandt i en undersøgelse fra 2001, at kun 7 ud af 15 europæiske lande, havde veldefinerede retningslinier for forbehandling af jordprøver i laboratoriet. Den mest udbredte forbehandlingsmetode er, ifølge reference /13/, en lufttørring af prøven efterfulgt af en sigtning gennem en 2 mm sigte. I reference /13/ konkluderes det derfor, at en harmonisering af forbehandlingsmetoderne er en nødvendig forudsætning for en harmonisering af grænseværdierne for sporelementer i jord. I Danmark er forbehandling af jordprøver beskrevet i Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 13 "Prøvetagning og analyse af jord" /1/.

I et udbudsmateriale fra et af amterne (Viborg Amt, 2001) stilles specifikke krav til forbehandling af jordprøver, og disse krav er forskellige fra de krav, der er stillet i Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13 /1/. I udbudsmaterialet er der anført: "Ved tungmetalanalyser skal jordprøverne (analysepakke jord 1 og jord 4) forbehandles ved tørring ved 40 grader celsius, knusning, sortering med en 2 mm si og homogenisering, før udtagning af delprøve til kemisk analyse". Sådanne forskelle i krav til forbehandlingsmetoder bidrager næppe til en større harmonisering af forbehandlingsmetoderne.

3 BESKRIVELSE AF DELPRØVETAGNING

Ved en litteratursøgning er der kun fundet ganske få referencer, der i nævneværdig grad omhandler forbehandling til sporelementanalyse af jord og vurdering af usikkerhedsbidrag ved forbehandling. Der findes betydelig mere litteratur om henholdsvis prøvetagning i felten og selve analysedelen, men delprøvetagningen inden analysen overses ofte i denne sammenhæng.

Formålet med delprøvetagningen i forbindelse med analyse af metalindhold i jordprøver er at få neddelt prøven, der modtages på laboratoriet, til en håndterbar størrelse i forhold til analysemetoden. Kravet til denne proces er, at delprøven udtages, således at resultatet af analyse af denne er repræsentativ for den modtagne prøve. Derfor er det principielt et hovedkrav, at enhver partikel i den modtagne prøve skal have samme sandsynlighed for at blive udtaget under processen.

I det følgende gives en kort baggrund for inddeling af jord i størrelsesfraktioner. Herefter fremstilles principperne for prøveforberedelse beskrevet i Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 13 /1/ og dels i ISO 11464 /9/, da disse dokumenter beskriver to væsentligt forskellige principper. Beskrivelsen, der er angivet i ISO 11464, udgør den mest grundige beskrivelse af forbehandling.

3.1 Metaller affinitet til fraktioner af jord

Jord kan opdeles i forskellige fraktioner efter partikelstørrelse: ler < 0,002 mm; silt 0,002 – 0,02 mm; finsand 0,02 – 0,2 mm; grovsand 0,2 – 2 mm og sten > 2 mm /4/. Ud over disse fraktioner kan en jordprøve indeholde fremmedlegemer så som: plantedele, plastik, metalgenstande, asfalt etc. Det er en ofte anvendt praksis at sigte og frasortere alle partikler > 2 mm, da disse ikke betragtes som jordpartikler. Der er flere teknikker til bestemmelse af, hvilke fraktioner af jorden sporelementer er indholdt i. Ved sigteanalyse kan fordeling af sporelementer imellem forskellige størrelsesfraktioner af fast stof bestemmes.

Metaller affinitet til jordbestanddele kan bestemmes ved sekventielle ekstraktioner /6/. Herved er vist, at visse sporelementer binder sig til de mindste partikler, f.eks. ler indeholdende jern- og manganoxider (5, 7), medens andre sporelementer har en stor evne til binding til indholdet af organisk stof i jorden. En afgørelse af, om en analyse skal foregå på en sorteret eller ikke-sorteret prøve, eller om der skal foretages en knusning af partikler større end en specificeret sigtestørrelse, har således en indflydelse på det endelige resultat. Da analyseresultaterne normalt opgives i enheden mg/kg TS, er det endvidere nødvendigt, at sporelement- og tørstofanalysen foretages på samme fraktion.

3.2 Direkte udtagning af delprøver, uden forudgående tørring og sigtning

I Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 13 /1/ består delprøvetagning i at sammensætte prøven til analyse, af mellem 10 og 20 delmængder af den oprindelige prøve. Det anføres, at større sten og synlige ikke-jordbestanddele normalt skal udelades, samt at et væsentligt indhold af større sten og andre bestanddele skal kommenteres. Den sidste formulering er uklar, men det antages, at kommenteringen gælder i de tilfælde, hvor større sten og andre bestanddele er fjernet forud for delprøvetagningen af hensyn til muligheden for at udtage en repræsentativ prøve.

Fordelene ved den beskrevne metode er, at den er nem og hurtig, hvilket skyldes, at delprøvetagningen udføres direkte på den våde prøve uden anden forbehandling end en let manuel homogenisering ved f.eks. at klemme på posen. Ved denne metode er det således muligt, at der udføres dag-til-dag analyser for sporelementer i jord. Metoden kan anvendes til flygtige stoffer, herunder ved forbehandling til analyse for kviksølv. En mere intensiv homogenisering kan fjerne flygtige stoffer fra prøven og herved invalidere resultatet. På grund af minimal berøring med prøven, og da hele forbehandlingsprocessen kan foregå med ventilation, kan den tillige anvendes, hvor jordprøverne mistænkes for at være stærkt giftige i forhold til indånding og berøring.

Der er dog også en række ulemper ved metodeanvisningen:

Udtagning og sammenstikning af 10 – 20 delprøver vil normalt foregå manuelt. Der skal udtages 10 – 20 delprøver, og hver delprøve skal udgøre i gennemsnit 100 – 200 mg for at den samlede prøve kan udgøre i størrelsesordenen 1 – 2 g. Dette kræver omhyggelighed og erfaring, og det kan ikke forventes, at alle partikler altid vil have samme sandsynlighed for at blive udtaget. Der er en risiko for at den udtagne delprøve er behæftet med bias, især for inhomogene prøver.

Hvis den forurenede jord indeholder metalstykker, f.eks. blyhagl vil disse sandsynligvis være inhomogent fordelt i jorden. I mange undersøgelser vil det være ønskeligt, at metalindholdet i den total prøve inkl. metalstykkerne medanalyseres, da metalstykkerne kan udvaskes fra jorden. Metalstykker, der vurderes at være ”større”, kan ifølge vejledningen sorteres fra. Vurdering omkring frasortering er subjektiv og vil forventeligt give anledning til store usikkerhedsbidrag for visse forureningstyper. Der kan således efterlyses en større grad af præcisering i vejledningen vedrørende sortering samt en præcisering vedrørende beskrivelse, herunder eventuelt analyse af frasorteret materiale.

Usikkerheden på analysen kan reduceres ved at analysere en større del af den indleverede prøve. Dette kan enten gøres ved at øge antallet af bestemmelser eller ved at øge prøvemængderne, der oplukkes i hver enkelt bestemmelse. Ved at øge antallet af bestemmelser, dvs. øge antallet af delprøver og analyser per prøve, opnås mulighed for at beskrive inhomogeniteten i prøven. Normalt anses en sådan øgning for svært gennemførlig på grund af de øgede omkostninger i forbindelse med undersøgelsen.

Inhomogeniteten i prøven kan naturligvis kun indgå i vurderingen, såfremt enkeltresultater afrapporteres. En barriere for afrapportering af flerdobbeltbestemmelser er, at afvigelser i dobbeltbestemmelser ikke anses for "acceptable" især blandt brugere af analyseresultater.

En øgning af prøvemængden er mulig, men kræver validering af, at modifikationen ikke medfører ændring af analyseresultaterne i forhold til den foreskrevne metode. Det anbefales, at en undersøgelse af dette gennemføres.

3.3 Udtagning af delprøver efter tørring, sortering, knusning og sigtning

ISO 11464 /9/ "Soil Quality – Pretreatment of Samples for Physico-Chemical Analyses" er identificeret som den mest omfattende beskrivelse af homogeniseringsproceduren, og de enkelte skridt i denne vil blive diskuteret. ISO 11464 er skrevet til fysisk-kemiske analyser generelt og ikke specielt til sporelementanalyser.

ISO 11464 tager udgangspunkt i en jordprøve af størrelsesordenen op til 1 kg. Da størrelsesordenen af de til laboratorierne indleverede prøver kan variere meget, vil en forudgående deling af prøven være nødvendig i nogen tilfælde. Herved forventes et yderligere usikkerhedsbidrag. Harmsen og Lamé /15/ giver en uddybende belysning af emnet, der ikke belyses yderligere her.

ISO 11464 opdeler forbehandlingen i fem trin:

Tørring, som kan inkludere ovntørring, lufttørring eller frysetørring

Frasortering af større partikler så som sten og lign.

Sigtning og evt. nedknusning til en størrelse under 2 mm

Deling af prøven i mindre portioner, dette kan gøres enten manuelt eller mekanisk

En yderligere neddeling af prøven til f.eks. 250 µm, dette kan være nødvendigt ved analyser, hvor der skal udtages en meget lille del af den samlede prøve til selve analysen.

I selve ISO 11464 er metoden angivet ved et flowdiagram.

Tørring

Formålet med en tørring af prøven er at muliggøre den videre fraktionering, idet den våde jord kan "klistre" til f.eks. sten, som man evt. ønsker at frasortere. Tørring kan foretages på mindst tre forskellige måder, disse samt deres fordele og ulemper er opsummeret i nedenstående tabel:

Tabel 1: Oversigt over metoder for tørring af jordprøver.

| Metode | Fordele | Ulemper | Bemærkning |
|--------------------------------|--|--|--|
| Lufttørring ved stuetemperatur | Begrænset tab af flygtige komponenter, fx Hg | Meget langsom | Direkte sollys bør undgås, idet dette kan skabe store temperaturforskelle i prøven |
| Frysetørring | Giver en effektiv tørring. Prøven pulveriseres, hvilket letter den videre fraktionering. | Kræver specielt apparatur, og kan muligvis give tab af flygtige stoffer, fx Hg | |
| Ovntørring (40°C) | Nem og hurtig metode | Ovntørring kan ændre jordprøvens karakteristiske egenskaber, prøven kan være svær at nedknuse efterfølgende. Kan give tab af fx Hg | Tørringstiden kan reduceres ved at øge temperaturen helt op til 105°C. Dette anbefales dog ikke, hvis prøven skal analyseres for Hg eller As |

Frasortering af større partikler såsom sten og lign.

Inden den egentlige sigtning af prøven, anbefales det i standarden, at der foretages en visuel inspektion af prøven, hvorunder sten, større plantedele, plastik og lign., som tydeligvis er fremmedlegemer, eller som ikke kan eller ønskes nedknust, sorteres fra. Der anbefales således en subjektiv vurdering af prøvens indhold tilsvarende vurderingen som anbefalet i Vejledning nr. 13 /1/. Det skal på forhånd specificeres, hvilke(n) fraktion(er) der skal analyseres, og eventuelle frasorterede sten, planterester og fremmedlegemer skal beskrives i tilstrækkeligt omfang. Denne beslutning bør ses i sammenhæng med den mulige forureningskilde, og beslutningen bør tages i et samarbejde mellem laboratorium og brugeren af analyseresultatet samt de ansvarlige myndigheder.

Sigtning og nedknusning

Efter tørring og visuel inspektion sigtes prøven igennem en 2 mm sigte, hvorved den fraktion, som naturligt er under 2 mm separeres fra (dvs. den fraktion, som ifølge definitionen er selve jordprøven). Fraktionen over 2 mm inspiceres igen visuelt for sten og lign., der umiddelbart sorteres fra. Resten forsøges nedknust f.eks. i en morter. Efter nedknusning foretages endnu en sigtning, og de sigtede fraktioner kombineres. Processen kan gentages for evt. frasorterede partikler over 2 mm. Slutteligt foretages en grundig blanding af hele prøven, f.eks. med en glasspatel.

En ovntørring bevirker, at der især for lerjord dannes jordknolde. Derfor er en efterfølgende nedknusning nødvendig. Alt, der ikke umiddelbart kan nedknuses, eller som vurderes at være fremmedlegemer, medbestemmes ikke ved analyse i henhold til ISO 11464 /9/. Heri ligger mulighed for subjektiv vurdering af sten og andre fremmedlegemer, og samtidig opfylder delprøven ikke nødvendigvis kravet om at være repræsentativ for hele prøven, især for prøver med indhold af metalstykker.

Deling af prøven

I standarden anbefales, at prøven opdeles i mindst to dele. En del, som benyttes til videre analyse, og en del som arkiveres. Delingen foretages enten manuelt eller mekanisk, eksempler på begge dele er givet i selve ISO 11464 /9/.

Samme problemstilling vedrørende ensartet sandsynlighed for udtagning af alle partikler gælder for manuel neddeling af prøven i forhold til ISO-metoden, såvel som for metoden angivet i Vejledning nr. 13 /1/. Jo mere ensartet prøven er, jo mere ensartet er sandsynligheden. Derfor forventes tørringen og sigtningen at øge ensartetheden af sandsynlighederne, især for prøver, der ved modtagelsen er inhomogene.

Formaling af prøven

En yderligere neddeling af prøven kan være nødvendig for at opnå en mere repræsentativ prøve. Dette bestemmes af forholdet mellem delprøvens størrelse, og den maksimale partikeldiameter i prøven. I reference /15/ er angivet en tabel, som relaterer de to størrelser. I denne tabel vises det, at ved en maksimal partikeldiameter på 2 mm skal der anvendes en delprøvemængde på mindst 2 g. Det skal dog bemærkes, at disse overvejelser er helt generelle og ikke specifikt relateret til sporelementanalyser.

Der er i forbindelse med nærværende vurdering af prøveforbehandlingsmetoder foretaget en begrænset undersøgelse af fraktioneringens indflydelse på sporelementindholdet. Resultaterne er anført i Bilag 1. Undersøgelsen viser, at for Cu, Ni, Pb og Zn fås et højere indhold af sporelementer ved analyse af fraktionen under 250 μm . Det kunne derimod ikke eftervises, at en formaling til $< 250 \mu\text{m}$ giver en signifikant lavere spredning på analyseresultater end en analyse af fraktionen $< 2\text{mm}$.

4 VURDERING AF TIDSFORBRUG VED FORBEHANDLING

De overslag over tidsforbrug, der gives i det følgende, beror udelukkende på forfatterens skøn og indeholder nogen usikkerhed.

Det vurderes, at delprøvetagningen efter Vejledning nr. 13 fra Miljøstyrelsen /1/ er den mindst tidskrævende del af prøveforberedelsen, således at der kan gøres mindst 5 – 10 prøver klar til oplukning på under 1 time.

I Tabel 2 er givet er skøn over tidsforbruget ved de enkelte trin i ISO 11464 /9/.

Tabel 2: Tidsforbrug i forbindelse med forbehandling af jordprøver

| Trin i proces | Estimeret tid (per 10 prøver) | Kommentarer |
|----------------------------------|-------------------------------|---|
| Tørring | 1 time | Tørretiden kan betyde en væsentlig forsinkelse af hele analysen |
| Sortering | 2 - 4 timer | Dette afhænger meget af prøvens indhold af fremmedlegemer |
| Sigting og nedknusning | 1 - 2 timer | Dette punkt afhænger af, hvor grundigt sorteringen er foretaget, generelt vurderes dette skridt til at være mindre tidskrævende end selve sorteringen |
| Deling af prøven | 1 time | Dette punkt kan relativt let automatiseres, men selv ved manuelt arbejde vurderes det ikke som særligt tidskrævende |
| Formaling af prøven til < 250 µm | 3 – 8 timer | Dette vurderes at være det mest tidskrævende skridt i proceduren |

Ekstraomkostninger ved at følge ISO 11464 i forhold til Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13 vurderes til maksimalt 1 time per prøve. Forskellen i tidsforbruget forventes at have indflydelse på analyseprisen. De reelle meromkostninger vil naturligt afhænge af det enkelte laboratoriums evne til at automatisere dele af proceduren.

5 USIKKERHEDSBEREGNINGER

Den totale usikkerhed S_T på et resultatet fra analyse af en jordprøve kan beskrives som:

$$S_T^2 = S_{\text{udtagning}}^2 + S_{\text{forbehandling}}^2 + S_{\text{analyse}}^2$$

hvor $S_{\text{udtagning}}$, $S_{\text{forbehandling}}$ og S_{analyse} beskriver spredningen hidrørende fra henholdsvis prøvetagning i felten, forbehandlingsprocedurerne i laboratoriet og fra selve analysen.

I arbejdet med CEEM soil project /2/ blev det anført, at $S_{\text{udtagning}} > S_{\text{forbehandling}} > S_{\text{analyse}}$, og det blev estimeret, at der kan være helt op til en faktor 10 mellem de enkelte usikkerhedsled /13/. Antagelsen betyder, at der kan forventes op til 10 gange så stor usikkerhed på forbehandlingen som på analyse af den udtagne prøve til analyse. Det er dog usikkert, hvilke data denne antagelse bygger på.

I Bilag 1 er det forsøgt at give estimat på den usikkerhed, der er knyttet til henholdsvis: sigtning < 2 mm; sigtning < 250 μm ; sigtning < 2 mm med efterfølgende formaling til < 250 μm . Det er forsøgt eftervist, at der generelt opnås en mindre spredning ved formaling af prøven til en størrelse på < 250 μm . Dette kunne dog kun eftervises for As og Cr, men ikke for Cu, Ni, Pb og Zn i de aktuelle prøver. Der opnås således ikke generelt lavere usikkerhed ved en formaling til < 250 μm . Det skal dog bemærkes, at konklusionen bygger på kun en jordprøve samt et begrænset antal målinger (12 målinger), og de opgivne spredninger indeholder både $S_{\text{forbehandling}}$ og S_{analyse} . For vurdering af effekten af en formaling til < 250 μm må der indsamles et større dokumentationsmateriale, end det har været muligt i nærværende undersøgelse. En formaling til < 250 μm anbefales for øjeblikket for visse affaldstyper. I forhold til jordundersøgelser, der er foretaget efter vejledningens anvisninger, er det en væsentlig udvidelse af proceduren. Det skal yderligere bemærkes, at formalingen giver større tilgængelighed for anvendte syrer under oplukningstrinnet og i mange tilfælde fører til øgede værdier. Dette er begrundet i, at analysemetoderne, der anvendes i dag for bestemmelse af tungmetallindhold i jord, ikke nødvendigvis bestemmer den totale mængde, men udelukkende den syreekstraherbare del.

I en artikelserie i Dansk Kemi /19/ i efteråret 2002, blev den såkaldte ”Teori om sampling” præsenteret. Denne teori giver generelle anvisninger til hvor store prøvemængder (og delprøvemængder) der bør udtages for at kunne opnå at have en repræsentativ prøve til analyse. Problematikken om prøvetagning og delprøvetagning ved analyse af sporelementer i jord tages også op til diskussion. Det forslås dels at der laves en ”omlægning” af jordprøven, og dette sker i form af en massedeling. Herfra udtages en mindre delprøve, der indleveres til laboratoriet. I laboratoriet opdeles den indleverede i et antal mindre delprøver (f.eks. opdeles en prøve på 2 kg i 1000 delprøver af ca. 2 g). Et antal af disse delprøver udvælges til videre analyse. Det givne antal afhænger af den ønskede præcision, og TOS giver den præcise sammenhæng. Ud fra analyse af disse delprøver, kan graden af prøvens heterogenitet bestemmes og herfra bestemmes det antal analyser, der i det daglige skal udføres for at opnå den ønskede præcision. Ideen er at denne karakteristisk kun skal laves en gang for hver prøvetype (jordprøver opdeles her i kategorier som: lerjord, sandjord og humusholdigt jord). Således kan dette indgå i en metodevalidering. Den beskrevne teori er interessant og

åbner nogle perspektiver for laboratorierne. Desværre er anvendelsen i forureningssager forbundet med nogle problemer, som overses i artikelserien. Det helt fundamentale problem er antagelsen om at karakteristik af en jordtype umiddelbart kan anvendes på forurenede jord af samme type fra andre lokaliteter og med andre forureningskilder. Dette er tvivlsomt, idet forureningssager netop er karakteriseret ved at kunne beskrives af mange parametre såsom: forureningskilden, spredningsmønstre etc. Ved at opdele jordtyper uden hensyntagen til disse faktorer risikerer man at overse meget væsentlig information. Herudover vil en sådan finmasket underopdeling give en ganske betydeligt ekstra omkostning.

Slutteligt bør fokus rettes mod den årsagssammenhæng, som ofte findes i forureningssager. Det kan således være nødvendigt at have forskellige typer af prøvetagnings- og delprøvetagningsmetoder til forskellige typer af forurenede grunde. Dette bør planlægges i et samarbejde mellem laboratorium, rekvirent og de relevante myndigheder. Et lignende forslag er fremsat for analyse af PAH'er i jord /16/.

6 **FORBEHANDLING AF JORDPRØVER PÅ DANSKE LABORATORIER**

Referencelaboratoriet for Kemiske Miljøanalyser gennemførte i perioden 18. oktober 2002 til 6. november 2002 en spørgeskemaundersøgelse blandt danske laboratorier angående: "Forbehandling af jordprøver til metalanalyse". Spørgeskemaet (Bilag B) er opbygget således, at syv spørgsmål omfatter selve forbehandlingen, tre spørgsmål omhandler selve destruktionsstrinnet, to spørgsmål omhandler rapportering af analysedata og tre spørgsmål omfatter variationer i delprøvetagning og forbehandling. Spørgeskemaet blev udsendt til i alt 14 laboratorier, der alle deltog i Præstationsprøvningen Solid-5 (2001): "Metaller i jord". Der blev modtaget svar fra otte laboratorier. To laboratorier meldte tilbage, at de ikke længere udfører denne type analyser. Fire laboratorier meldte ikke tilbage.

Ud fra det meget begrænsede antal besvarelser er der overraskende store forskelle mellem laboratoriernes måde at håndtere forbehandling af jordprøver til metalanalyse. I en tilsvarende undersøgelse i 1992 /14/ blev der observeret lignende forskelle, men antallet af besvarelser var højere (i alt 21 ud af 86).

Variationen er stor både imellem laboratorierne og inden for de enkelte laboratorier angående de indleverede prøvemængder. Disse store forskelle er for så vidt ikke overraskende, idet Vejledning fra Miljøstyrelsen nr.13 /1/ kun angiver, hvad der typisk skal bruges til en kemisk analyse (50 g), men stiller ikke krav til udtagelse af en bestemt mængde. Sådanne krav stilles af nogle amter, men ikke af andre /18/.

Det er interessant at konstatere, at syv ud af otte laboratorier foretager en eller anden form for sortering. Det er dog klart at kriterierne for denne sortering varierer meget, og rapportering af eventuelle fund varierer ligeledes meget. Da dette som tidligere nævnt er et meget subjektivt skridt i analysen, kan de store variationer lede til meget lidt sammenlignelige analyseresultater.

Fordelingen af laboratorier, der tørrer prøverne inden videre analyse svarer til halvdelen af de indkomne besvarelser. Det samme gælder nogenlunde for antallet af laboratorier, der sigter prøverne. Da tørring generelt er en forudsætning for at kunne sigte prøverne, er det ikke overraskende de samme laboratorier, der tørrer og sigter prøverne. Til gengæld er der ikke ensartethed mht. sigtestørrelsen.

Antallet af laboratorier, der nedknuser prøverne (eller foretager anden form for homogenisering) ligger nogenlunde på halvdelen af de deltagende laboratorier. To laboratorier svarede ja til både sp. 6 (nedknusning) og sp. 7 (anden homogenisering). For disse laboratorier var der tale om en blanding af prøven efter nedknusning. To laboratorier svarede ja til sp. 6 (nedknusning), men nej til sp. 7 (anden homogenisering). Et laboratorium svarede nej til sp. 6 (nedknusning), men ja til sp. 7 (anden homogenisering). For dette laboratorium er der tale om en blanding af prøven ved omrøring. Tre laboratorier udfører hverken nedknusning eller anden homogenisering. De skitserede resultater viser, at der er endog meget store forskelle i de benyttede metode til forbehandling af jordprøver til metalanalyse på helt afgørende punkter.

Større ensartethed observeres, når det gælder metoder til destruktion, hvor den mest anvendte metode er DS259:1982. Derimod er der nogen variation i størrelsen af delprøven, der destrueres (1-5 g). Disse variationer er dog små set i forhold til de store variationer, der er i størrelsen på de indleverede prøver (typisk 100 – 2000 g). Ligeledes er der nogen variation i antallet af delprøver, der udtages til sammensætning af den delprøve, der skal analyseres. Det kan her konstateres, at Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13, hvor en samlet prøve til analyse skal sammensættes af 10 – 20 delprøver beskrives, generelt ikke bliver fulgt.

Med hensyn til rapportering af analyseresultater er der også store forskelle. Da Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13 /1/ ikke stiller specifikke krav herom, er det for så vidt ikke så overraskende, at disse forskelle eksisterer. Det er dog interessant at konstatere, at to ud af tre laboratorier, som ikke foretager nogen form for nedknusning/anden homogenisering, rapporterer en middelværdi af flere bestemmelser. Dette kompenserer til en vis grad for den manglende forbehandling.

Med hensyn til blandeprøver, kan det konstateres, at der meget sjældent udføres analyser på blandeprøver på danske laboratorier.

Der observeres meget store forskelle i de forbehandlingsmetoder, der i dag benyttes på danske laboratorier, med hensyn til delprøvetagning forud for metalanalyse. Forskellene er specielt markante med hensyn til sortering, nedknusning (homogenisering) og antallet af delprøver, der udtages. Endvidere er der store forskelle i måden analysedata rapporteres på. Da disse skridt er kritiske for det endelige analyseresultat, anbefales det, at der iværksættes en revision af Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13 /1/ med henblik på at opnå en større ensartethed af forbehandlingsmetoderne.

7 **KONKLUSION OG ANBEFALINGER TIL VIDERE ARBEJDE**

Harmonisering af anvendt forbehandlingsmetode i forbindelse med udtagning af delprøve forventes at føre til større ensartethed og sammenlignelighed af analyseresultater. I Vejledning nr. 13 er anført en forholdsvis enkel forbehandlingsmetode, der forventes anvendt i forbindelse med forureningsundersøgelser. Det konstateres, at denne metode ikke altid ønskes fulgt, jf. udbudsmateriale fra amter, hvor der kræves en mere tidskrævende forbehandling. Det er derfor relevant at vurdere, om Vejledning nr. 13 /1/ bør ændres.

Et rundspørge (i form af et spørgeskema) til danske laboratorier viste meget store forskelle i de anvendte metoder til forbehandling af jordprøver til sporelementanalyse. Forskellene er ikke nødvendigvis i strid med retningslinierne i Vejledning nr. 13. Resultaterne fra undersøgelsen forstærker behovet for en revision af denne, specielt med henblik på at præcisere kriterier for frasortering, sigtning, neddeling og blanding af prøver. Endvidere viste spørgeskemaundersøgelsen et behov for ensretning af, hvorledes analyseresultater skal afrapporteres samt, hvorledes analyseusikkerheden skal beregnes og angives.

Det anbefales, at Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 13 /1/ præciseres på en række punkter, som angivet nedenfor. Hvor dette kræver uddybende undersøgelser, er dette angivet.

Prøvemængde:

Det bør overvejes at stille krav til størrelsen af de indleverede prøver, da dette påvirker valget af forbehandlingsmetode. Dette skal ses i sammenhæng med krav til prøvetagning i felten.

Tørring og efterfølgende sigtning (2mm):

Et krav om tørring og sigtning vil være en væsentlig opstramning i forhold til Vejledning nr. 13 fra Miljøstyrelsen. Det kan medvirke til at sikre, at samme fraktion af jordprøven analyseres på forskellige laboratorier. Det kan give et bedre sammenligningsgrundlag for resultater fra forskellige laboratorier, men samtidig vil det bevirke en væsentlig mere tidskrævende procedure, end hvad der anvendes på flere laboratorier i dag. Et krav om tørring og efterfølgende sigtning vil desuden være på linie med kravene i andre europæiske lande. Det skal bemærkes, at sigtning er standard-procedure på en række danske laboratorier.

Der er dog et par alternativer, som også bør overvejes i denne sammenhæng:

- Flerdobbelanalyse og afrapportering af enkeltresultater, vil give en bedre beskrivelse af den enkelte jordprøve.
- En forøget prøvemængde (f.eks. fra 1 g tørstof til 10 g tørstof) vil mindske usikkerheden ved delprøvetagningen. Dette kræver dog en modifikation af oplukningsmetoden angivet i DS 259:1982. Det anbefales, at der gennemføres en validering af denne metode med forøget prøvemængde.

Problemstillingen omkring analyse på våd eller tør prøve afhænger af formålet med undersøgelsen. Krav om nøjagtighed og præcision er forskelligt afhængig af, om resultaterne anvendes til screeningsformål, monitoring af indhold af metaller i jord eller kontrol af kravværdier.

Det skal pointeres, at tørring og sigtning ikke kan anbefales for jord med indhold af flygtige stoffer samt stoffer, der er giftige ved indånding (herunder indånding af støvpartikler fra den behandlede jord).

Frasortering:

Som minimum bør en rapport indeholde oplysninger om følgende, såfremt der foretages en frasortering af materiale fra den behandlede eller ubehandlede jordprøve.

- Størrelsen af den frasorterede mængde, f.eks. som vægtprocent,
- En beskrivelse af hvorledes denne sortering er foretaget, f.eks. ”fraktion over 2 mm frasorteret ved sigtning” og
- En beskrivelse af den frasorterede del og en anbefaling af, om en separat analyse skal foretages på denne del.

Disse forhold skal præciseres i vejledningen.

Nedknusning/formaling:

En nedknusning til en mindre partikelstørrelse end 2 mm vil forøge tilgængeligheden af visse elementer bundet til silikatfraktionen i prøven og dermed ændre analyseresultaterne. Nedknusning af prøven til en partikelstørrelse mindre end 250 µm kan være nødvendig ved udtagning af meget små delmængder for at sikre en repræsentativ prøve og derved bedre reproducerbarhed. Alternativet til en neddeling er udtagning af en større prøvemængde, hvilket alt andet lige er mindre omkostningsfuldt. Det anbefales, at der gennemføres en undersøgelse af den optimale kornstørrelsesfordeling af delprøven af jord i forhold til prøvemængden, der kan tages i arbejde. Undersøgelsen bør foretages på et antal repræsentative jordprøver.

Afrapportering:

I sammenhæng med overvejslen om et øget antal af prøver, bør der endvidere stilles krav om afrapportering af alle opnåede analyseresultater, idet selektiv udvælgelse af analyseresultater ikke er acceptabelt.

8 REFERENCER

- /1/ Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 13 ”Prøvetagning og analyse af jord”, 1998
- /2/ The Science of the Total Environment, vol. 264, 2001
- /3/ ISO 10385-5
- /4/ Gädda, A.H. and Andersen, K.J. ”Metalanalyser: Prøveforberedelse og standardisering i jordanalyser”, ATV-møde, 1991
- /5/ Chang *et al.* The Science of the Total Environment, vol. 221, 1998, 43-57
- /6/ Ure, A.M., “Methods of Analysis for Heavy Metals in Soils”, In: Alloway, B.J. ”Heavy Metals in Soils, Blackie 1990
- /7/ Qian *et al.* The Science of the Total Environment, vol. 187, 1996, 131-141
- /8/ EPA SW386, method 3050B ”Acid digestion of Sediments, Sludges and Soils”
- /9/ ISO 11464, “Soil Quality – Pretreatment of samples for Physico-Chemical Analysis”
- /10/ Nordic Guideline for Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples, Nordtest-projekt 1143-93, 1996
- /11/ Fælles arbejdsmetoder for jordbundsmetoder, Plantedirektoratet, 1994
- /12/ ISO/TC 190/SC 3/WG 1 Soil Quality, “Chemical Methods and Soil Characteristics Trace Elements”
- /13/ Theocharopoulos *et al.* The Science of the Total Environment, vol. 264, 2001, 51-62
- /14/ Rasmussen, L. ”Kemiske analysemetoder for forurenede jord”, udkast til rapport Miljøstyrelsen, 1992
- /15/ Harmsen, J. and Lamé, F. Doc ISO/TC 190/SC 3/WG 9 N 85 “Sample Pre-treatment of large samples”
- /16/ Laursen, F. ”Moderne analysemetoder kan tage fejl”, Dansk Vejtidskrift , sept. 2000
- /17/ Håndbog i intern kvalitetskontrol på miljølaboratorier, DHI, 2001
- /18/ Vejledning i håndtering af forurenede jord på Sjælland. Udgivet af Frederiksberg Kommune, Frederiksborg Amt, Københavns Amt, Roskilde Amt & Vestsjællands Amt, 2001.
- /19/ Sampling I-IV: ”The missing link” for analytisk kemi og kemometri. Esbensen, K. et. Al. Trykt i Dansk Kemi vol 83, nr. 9 –12.

B I L A G

B I L A G A

Neddelingsprocedurers indflydelse på analyseresultaternes middelværdi og spredning

Neddelingsprocedurers indflydelse på analyseresultaternes middelværdi og spredning

Formål

Formålet med undersøgelsen er at bedømme en neddelingsprocedures indflydelse på analyseresultaternes middelværdi og spredning på en givet jordprøve.

Beskrivelse

Der benyttes en forurenede lerjord fra en garverigrund. Denne blev lufttørret ved stuetemperatur, og herefter sigtet gennem en 2 mm sigte. Slutteligt blev en mekanisk homogenisering foretaget.

Forbehandling

Tre forskellige forbehandlingsmetoder er testet

Prøven blev formalet til en kornstørrelse på $< 250 \mu\text{m}$ og sigtet. Denne procedure blev gentaget indtil et udbytte på 100 % var opnået

Prøven sigtes gennem en $250 \mu\text{m}$ sigte, og fraktionen over dette smides væk. Ved vejning fandtes, at vægtprocenterne: 77 % $< 250 \mu\text{m}$ og 23 % $> 250 \mu\text{m}$

Prøven blev ikke yderligere behandlet

Oplukning

Prøverne oplukkes efter DS 259, dvs. 1 g prøve oplukkes med 20 ml 1:1 salpetersyre og autoklaveres i 30 min. ved 120°C og 200 kPa.

Analyse

Der analyseres for As, Cr, Cu, Pb, Ni og Zn ved ICP-AES

Resultater og databehandling

Resultaterne af forsøgene med fraktionering af prøven er angivet i omstående tabel:

| Element | Prøve 1 | | | Prøve 2 | | | Prøve 3 | | |
|------------------|------------------------------|-------|---------|--------------------------|-------|---------|------------------|-------|---------|
| Beskrivelse | $< 250 \mu\text{m}$ formalet | | | 77 % $< 250 \mu\text{m}$ | | | $< 2 \text{ mm}$ | | |
| Antal replikater | 12 | | | 12 | | | 12 | | |
| | Midd el | Std. | RSD (%) | Midd el | Std. | RSD (%) | Midd el | Std. | RSD (%) |
| As | 456,72 | 7,89 | 1,73 | 486,08 | 12,78 | 2,63 | 492,8 | 23,2 | 4,70 |
| Cr | 87,59 | 1,68 | 1,92 | 96,02 | 2,80 | 2,91 | 94,8 | 16,45 | 17,36 |
| Cu | 1346,61 | 28,96 | 2,15 | 1478,27 | 41,44 | 2,80 | 1395,0 | 32,64 | 2,34 |
| Ni | 8,59 | 0,38 | 4,38 | 9,45 | 0,24 | 2,53 | 7,36 | 0,21 | 2,84 |
| Pb | 11,48 | 0,47 | 4,12 | 11,92 | 1,51 | 12,65 | 10,3 | 0,41 | 3,88 |
| Zn | 32,58 | 1,41 | 4,34 | 37,18 | 6,47 | 17,41 | 30,4 | 0,67 | 2,19 |

Prøverne er primært målt ved standardaddition, følgende bølgelængder blev benyttet: As (193,696 nm); Cr (267,716 nm); Cu (324,395 nm); Ni (231,604 nm); Pb (220,353 nm) og Zn (213,857 nm).

Den grundlæggende antagelse er, at sporelementerne er opkoncentreret i de mindste partikler i jordprøven. Det undersøges endvidere, om fraktioneringen giver anledning til en signifikant lavere spredning. Der opstilles derfor følgende hypoteser:

Hypotese 1

Denne beskriver, at spredningen på analyseresultaterne forventes lavere ved en formaling af hele prøven, samtidigt vil middelværdien være uændret. Hypotesen bliver som følger:
Middelværdien af prøve 1 vil være lig middelværdien for prøve 3, medens spredningen for prøve 1 vil være signifikant lavere end prøve 3.

Hypotese 2

Denne hypotese beskriver, at sporelementerne er opkoncentreret i de mindste partikler i prøven, og at en frasortering af de større partikler vil give et gennemsnitligt højere analyseresultat. Hypotesen formuleres som: Middelværdien af prøve 2 vil være højere end for prøve 3, medens spredningerne for prøve 2 og 3 vil være sammenlignelige.

Test af hypotese 1

Først testes hypotesen om, at spredningen for resultaterne fra prøve 3 er signifikant højere end for dem, som blev fundet for prøve 1.

For beskrivelse af symbolangivelserne henvises til: Håndbog i intern kvalitetskontrol på Miljølaboratorierne /17/.

| Element | f _{prøve 1} | S _{prøve 1} | f _{prøve 3} | S _{prøve 3} | F | F _{tabel} * | F > F _{tabel} |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|----------------------|------------------------|
| As | 11 | 7,89 | 11 | 23,2 | 8,65 | 2,89 | Ja |
| Cr | 11 | 1,68 | 11 | 16,45 | 176,2 | 2,89 | Ja |
| Cu | 11 | 28,96 | 11 | 32,45 | 1,27 | 2,89 | Nej |
| Ni | 11 | 0,38 | 11 | 0,21 | - | - | - |
| Pb | 11 | 0,47 | 11 | 0,41 | - | - | - |
| Zn | 11 | 1,41 | 11 | 0,67 | - | - | - |

*F_{tabel} er en enkelt-siddet fordeling (95 %) konfindensniveau.

Det ses, at hypotesen er opfyldt for As og Cr, medens den ikke er opfyldt for Cu. Hypotesen er ikke testet for Ni, Pb og Zn, da det fremgår af tabellen, at spredningen for prøve 3 er højere end for prøve 1.

Herefter testes hypotesen om ens middelværdi.

| Element | F | t _{tabel} | Konfindens-interval | Differens i middelværdier |
|---------|----|--------------------|---------------------|---------------------------|
| As | 14 | 2,15 | 15,21 | 36,1 |
| Cr | 11 | 2,20 | 10,5 | 7,21 |
| Cu | 20 | 2,09 | 64,49 | 48,9 |
| Ni | 20 | 2,09 | 0,64 | 1,26 |
| Pb | 20 | 2,09 | 0,44 | 1,18 |
| Zn | 16 | 2,12 | 0,96 | 2,18 |

t_{tabel} er en dobbelt-sidet fordeling på et 95 % konfindensniveau.

Den opstillede hypotese kan kun accepteres for Cr og Cu, medens der for de øvrige elementer observeres en systematisk afvigelse.

Test af hypotese 2

Først testes hypotesen om ens spredningen $S_{\text{prøve 2}} = S_{\text{prøve 3}}$

| Element | $f_{\text{prøve 2}}$ | $S_{\text{prøve 2}}$ | $f_{\text{prøve 3}}$ | $S_{\text{prøve 3}}$ | F | F_{tabel}^* | $F > F_{\text{tabel}}$ |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|----------------------|------------------------|
| As | 11 | 12,78 | 11 | 23,2 | 3,30 | 3,53 | Ja |
| Cr | 11 | 2,80 | 11 | 16,45 | 34,51 | 3,53 | Nej |
| Cu | 11 | 41,44 | 11 | 32,64 | 1,61 | 3,53 | Ja |
| Ni | 11 | 0,24 | 11 | 0,21 | 1,31 | 3,53 | Ja |
| Pb | 11 | 1,51 | 11 | 0,41 | 13,60 | 3,53 | Nej |
| Zn | 11 | 6,47 | 11 | 0,67 | 93,25 | 3,53 | Nej |

F_{tabel} er en dobbelt-siddet fordeling på 95 % konfindesniveau.

Det ses, at hypotesen kan accepteres for As, Cu og Ni.

Herefter testes hypotesen om, at den gennemsnitlig målte værdi for prøve 2 er højere end for prøve 3.

| Element | f | t_{tabel}^* | Konfidens-interval | Differens i middelværdier |
|---------|----|----------------------|--------------------|---------------------------|
| As | 20 | 1,73 | 32,4 | 6,72 |
| Cr | 12 | 1,78 | 8,60 | 1,22 |
| Cu | 20 | 1,73 | 64,6 | 83,27 |
| Ni | 20 | 1,73 | 0,40 | 2,09 |
| Pb | 13 | 1,77 | 0,80 | 1,62 |
| Zn | 11 | 1,80 | 3,38 | 6,78 |

*t-værdien er fundet på 95 % konfindens-niveau (enkelt-sided-test)

Den opstillede hypotese kan accepteres for Cu, Ni, Pb og Zn.

Konklusion

Hypotesen om, at sporelementerne er opkoncentreret i de mindste partikler (<250 μm), kunne eftervises for Cu, Ni, Pb og Zn, men ikke for As og Cr. Derimod kunne det kun for As og Cr eftervises, at der opnåedes en signifikant lavere spredning ved formaling af prøven.

Det skal dog understreges, at konklusionerne bygger på et meget begrænset antal målinger og kun en bestemt jordprøve. Det anbefales, at undersøgelserne udvides med et større antal målinger samt forskellige typer af forurenede jord.

B I L A G B

Spørgeskemaundersøgelse: "Forbehandling af jordprøv er til metalanalyse"

Spørgeskemaundersøgelse

Forbehandlingsmetoder af jordprøver til metalanalyse

Skemaet udfyldes således, at det gælder for hovedparten af metalanalyser på jordprøver. Såfremt der i laboratoriet anvendes flere forskellige metoder i væsentligt omfang, da udfyld venligst flere skemaer eller angiv disse forskelle under ”kommentarer” på sidste side.

| | |
|--|--|
| 1. Angiv omtrentlig prøvemængde, der normalt modtages i laboratoriet: | < 100 g : |
| | 100-500 g : |
| | 500-2000 g : |
| | > 2000 g : |
| 2. Beskrive hvorledes evt. fund af ikke-jordbestandele behandles (frasorteres, destrueres separat, etc.). | |
| 2a Beskriv hvorledes sådanne fund angives på analyserapporten. | |
| 3. Foretages en tørring af prøven inden analyse (sæt kryds)? Hvis ja besvar endvidere spørgsmål 3a-3c. | Ja <input type="checkbox"/> |
| | Nej <input type="checkbox"/> |
| 3a Angiv tørringsmetode (frysetørring/lufttørring/varmeskab/andet), angiv eventuel temperaturindstilling. | |
| 3b Angiv hvor stor en prøvemængde, der tørres (hele prøven/delprøve, evt. som vægt % af den oprindelige prøve). | |
| 3c Såfremt den tørrede prøve ikke benyttes til analyse for samtlige metaller, bedes eventuelle, undtagelser angivet her. | |
| 4. Foretages tørstofanalysen samtidigt med tørringen (sæt kryds)? | Ja <input type="checkbox"/> |
| | Nej <input type="checkbox"/> |
| 5. Foretages en sigtning af prøven og derefter analyse på en delfraktion af prøven? | Ja <input type="checkbox"/> |
| | Sigttestørrelse: Nej <input type="checkbox"/> |
| 6. Foretages en nedknusning af prøven?: Hvis ja, endvidere spørgsmål 6a. | Ja <input type="checkbox"/> |
| | Nej <input type="checkbox"/> |
| 6a Beskriv hvorledes nedknusningen foretages, den størrelse der nedknuses til samt det anvendte udstyr. | |
| 7. Foretages anden form for homogenisering? Hvis ja, besvar endvidere spørgsmål 7a. | Ja <input type="checkbox"/> |
| | Nej <input type="checkbox"/> |

| | | |
|-----|--|--|
| 7a | Beskriv hvorledes denne homogenisering foretages og herunder det anvendte udstyr. | |
| 8. | Hvilken destruktionsmetode benyttes, angiv reference. | |
| 9. | Hvor stor en delmængde af prøven udtages til destruktion, angiv antal g. | |
| 10. | Beskriv hvorledes delprøven udtages (i en omgang, som delmængder etc.). | |
| 11. | Hvorledes afrapporteres analyseresultatet. | |
| | - Enkeltbestemmelse | |
| | - Flere bestemmelser | |
| | - Middelværdi af flere bestemmelser | |
| | - Andet, beskriv hvorledes | |
| 12. | Hvorledes er den angivne analyseusikkerhed beregnet, angiv på baggrund af hvilke prøver | |
| | - Syntetiske prøver | |
| | - Certificeret referencemateriale af jord | |
| | - Variation på naturlige jordprøver, f. eks. ved brug af r-kort | |
| | - Andet, beskriv hvorledes | |
| 13. | I hvor stort omfang foretages blanding af prøver (blandeprøver) på laboratoriet inden analyse? | |
| 14. | Beskriv hvorledes denne blanding foretages. | |
| 15. | Angiv evt. variationer i delprøvetagning og forbehandling på baggrund af forskellig jordtype, forureningsgrad eller evt. krav fra rekvirent. | |

B I L A G C

Resultater fra spørgeskemaundersøgelsen:

Resultater fra spørgeskemaundersøgelsen:

Prøvemængder (sp. 1): Alle otte laboratorier besvarede spørgsmålet og fordelingen blev som følger:

| | |
|--------------|----------------|
| < 100 g | 2 laboratorier |
| 100 – 500 g | 7 laboratorier |
| 500 – 2000 g | 3 laboratorier |
| > 2000 g | 1 laboratorium |

Det samlede antal besvarelser overstiger 8, idet fire laboratorier angav besvarelser i mere end en kategori. Således meldte et laboratorium tilbage, at fordelingen var som følger: 100 – 500 g (2,5 %); 500 – 2000 g (95 %) og > 2000 g (2,5 %).

Frasortering (Sp. 2 – 2a):

I alt syv laboratorier svarede på disse spørgsmålet om frasortering og følgende kriterier blev lagt til grund:

| | |
|-----------------|------------------|
| Store sten | 2 laboratorier* |
| Fraktion > 2 mm | 1 laboratorium |
| Ikke angivet | 4 laboratorier** |

* 1 laboratorium angiver sten > 0,5 cm

** 1 laboratorium angiver en udførlig metode, som: ”Ikke jordbestanddele, såsom grene og andre større plantedele samt store sten sorteres fra inden udtagning af delprøve til metalanalyse. Indeholder jordprøven større mængder synligt metal (såsom kabel stumper eller blyhagl) kontaktes kunden, hvorefter metallet enten medtages eller frasorteres”.

Angående kommentering på analyserapporten (sp. 2a) blev indgivet følgende svar:

| | |
|---|-----------------|
| Ingen angivelse | 2 laboratorier |
| Bemærkning om inhomogenitet af prøven | 1 laboratorium |
| Beskrivelse under forbehandling af prøver | 1 laboratorium |
| Notat på analyserapporten, hvis mere end 10 % er fraseret | 1 laboratorium |
| Andet | 1 laboratorium* |

* Beskrives som: ”Indeholder en prøve større mængder af synligt metal, vil der altid være en kommentar på analyserapporten om at prøven indeholdt synligt metal og at dette enten er medtaget eller udeladt i analysen. Fjernelse af ikke-jordbestanddele så som større plantedele noteres ikke på analyserapporten”.

Tørring (sp. 3-3c):

I alt syv laboratorier besvarede disse spørgsmål og fordelingen var som følger:

| | |
|--------------|----------------|
| Tørring ja: | 4 laboratorier |
| Tørring nej: | 3 laboratorier |

Af de fire laboratorier, der tørrer prøverne, meldte tre laboratorier tilbage, at de tørrer prøverne ved 105°C i varmeskab, mens et laboratorium kun angav varmeskab uden temperaturangivelse. Mht. størrelsen på den delmængde, der tørres (sp. 3b) var fordelingen som følger:

| | |
|---------------------------------|----------------|
| 100 – 500 g | 1 laboratorium |
| 50 – 100 g | 2 laboratorier |
| Delprøve (uden mængdeangivelse) | 1 laboratorium |

Slutteligt meldte to laboratorier tilbage, at de ikke bruger den tørrede prøve til Hg (sp. 3c).

Tørstofbestemmelse (4):

I alt seks laboratorier meldte tilbage på spørgsmålet om tørstofanalyse blev udført samtidigt med tørring af prøven og fordelingen var:

| | |
|-------|-----------------|
| Ja | 3 laboratorier |
| Nej | 2 laboratorier |
| Andet | 1 laboratorium* |

* Et laboratorium meldte tilbage at tørstofanalysen bliver udført på en separat delprøve.

Sigtning (sp. 5):

Alle otte laboratorier meldte tilbage på dette spørgsmål og fordelingen var:

| | |
|-------------------------|----------------|
| Sigtning foretages ja: | 3 laboratorier |
| Sigtning foretages nej: | 5 laboratorier |

Sigtstørrelserne (sp. 5a) blev angivet som:

| | |
|--------|----------------|
| < 2 mm | 1 laboratorium |
| 2 mm | 1 laboratorium |
| 5 cm | 1 laboratorium |

Nedknusning (6 – 6a):

Alle otte laboratorier meldte tilbage på dette spørgsmål og fordelingen var:

| | |
|----------------------------|----------------|
| Nedknusning foretages ja: | 4 laboratorier |
| Nedknusning foretages nej: | 4 laboratorier |

Mht. knusningsmetoden (sp. 6a) var fordelingen som:

| | |
|-------------------|-----------------|
| Morter/kuglemølle | 1 laboratorium* |
| Morter | 2 laboratorier |
| Ingen angivelse | 1 laboratorium |

* Det bemærkes at sten ikke knuses

Anden homogenisering (7-7a):

Syv laboratorier meldte tilbage på disse spørgsmål svarende var fordelt som:

| | |
|---------------------------|----------------|
| Anden homogenisering ja: | 3 laboratorier |
| Anden homogenisering nej: | 4 laboratorier |

Ud af de tre laboratorier, der svarede ja, var fordelingen mht. metode og udstyr (sp. 7a):

| | |
|---------------|------------------|
| Fraktionering | 1 laboratorium* |
| Kuglemølle | 1 laboratorium |
| Andet | 1 laboratorium** |

* Blandes efter fraktion < 2 mm er tilbage hældt på glas

** Ikke angivet, bilag mangler

Destruktionsmetode (sp. 8):

Alle otte laboratorier meldte tilbage på dette spørgsmål og fordelingen var:

| | |
|-----------------|----------------|
| DS 259 / DS2210 | 7 laboratorier |
| Autoklave | 1 laboratorium |

Idet DS 259 / DS2210 omfatter autoklavering (med 7 M HNO₃) må de indkomne svar formodes at dække over samme metode.

Delprøvemængder til analyse (sp. 9):

Alle otte laboratorier meldte tilbage på spørgsmål om størrelsen af delprøven, der udtages til analyse. Fordelingen er som følger:

| | |
|---------|----------------|
| 1 g | 3 laboratorier |
| 1 – 2 g | 2 laboratorier |
| 3 g | 1 laboratorium |
| 4 – 5 g | 2 laboratorier |

Udtagning af delprøver til analyse (sp. 10):

I alt syv laboratorier meldte tilbage på hvorledes de udtager delprøve(r) til analyse og fordelingen var:

| | |
|---|----------------|
| 1 – 3 delmængder (eller ”steder i posen”) | 3 laboratorier |
| 2 – 10 delmængder | 3 laboratorier |
| Som delmængder (antal eller størrelse ikke angivet) | 1 laboratorium |

Rapportering (sp. 11):

Alle otte laboratorier meldte tilbage på de spørgsmål og fordelingen var:

| | |
|-----------------------------------|-----------------|
| Enkeltbestemmelser | 4 laboratorier |
| dobbelt bestemmelse | 1 laboratorium |
| Middelværdi af flere bestemmelser | 3 laboratorier* |

* I denne gruppe meldte et laboratorium tilbage at de laver tre-dobbelt bestemmelse. Et andet laboratorium meldte tilbage at ”Hvis dobbeltbestemmelserne ikke passer sammen koges om i ny dobbeltbestemmelse og enkeltresultater opgives”.

Basis for usikkerhedsangivelse (sp. 12):

Alle otte laboratorier meldte tilbage på dette spørgsmål, det samlede antal svar overstiger 8, idet et laboratorium svarede i flere kategorier:

| | |
|--|------------------|
| Syntetiske prøver | 1 laboratorium |
| Certificeret reference materiale | 4 laboratorier* |
| Variation på naturlige jordprøver, f.eks. ved brug af R-kort | 1 laboratorium |
| Andet | 3 laboratorier** |
| * 1 lab. angiver ref. mat. som BCR | |
| ** 1 lab. angiver slamkontrol benyttes | |
| ** 1 lab. angiv at spredning på naturlige dobbeltbestemmelser benyttes | |
| ** 1 lab. bruger tørret slam med kendt indhold | |

Blandeprøver (sp. 13):

Syv laboratorier meldte tilbage på spørgsmålet om blandeprøver:

| | |
|--|----------------|
| Blandeprøve analyseres aldrig | 1 laboratorium |
| Blandeprøve analyseres sjældent | 4 laboratorier |
| Blandeprøve analyseres (1 promille af indkomne prøver) | 1 laboratorium |
| Blandeprøve analyseres ved tørring | 1 laboratorium |

Metoder til blanding (sp. 14):

Fire laboratorier besvarede dette spørgsmål og fordelinger var

| | |
|---|-----------------|
| Lige dele af prøven blandes | 2 laboratorier* |
| Blandes på vægt-vægt basis | 1 laboratorium |
| Ved tørring blandes 10 prøver tager forskellige steder i posen til en blandeprøve | 1 laboratorium |

* Et laboratorium beskriver metoden udførligt som ”Efter blanding af de enkelte prøver udtages lige mængder (samme masse) af hver prøver. Delprøverne udtages med ske. Efterfølgende blandes delprøverne grundigt inden der udtages en delprøve til analyse”.

Variationer i benyttede metoder (sp. 15):

Kun et laboratorium meldte tilbage på dette spørgsmål om evt. variationer i delprøvetagning og forbehandling, som følger:

”Er der tale om en sandjord der er relativt simpel at blande inden prøveudtagning (sekundær sampling) blandes prøven ved omrøring inden der udtages 2-5 delprøver til prøveudtagning. Lerjord der er meget svært homogeniserbart blandet inden der udtages 5 –10 delprøver”.

Kommentarer:

Til slut blev laboratorierne bedt om at komme med kommentarer, referencer og forslag til forbedringer i vejledningerne. Kun to laboratorier meldte tilbage på dette, som angivet nedenfor:

Kommentarer fra et laboratorium

Laboratoriet har udstyr til homogen neddeling af prøver
Laboratoriet udfører maks. 100 jordanalyser pr. år

Kommentarer fra et laboratorium

Reference: Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 1, 1998.
En ny DS-metode, der også omhandler sampling af jord vil være en metode til at ensarte forbehandlingen.
Større fokus på usikkerheden ved prøveudtagningen. Det er dog vigtigt at prøveudtagningen er relativ simpel at gå til og ikke kræver meget stort forarbejde