

Serietitel

Marts 2002

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium Olie+fedt i spildevand (3. udkast)

Vibeke B. Jensen, DHI - Institut for Vand og Miljø

Hans Peter Dybdahl, DHI - Institut for Vand og Miljø

Hanne Sørensen, DHI - Institut for Vand og Miljø

(Indholdsfortegnelse)

Projektets baggrund

- 1 Projektets hovedaktiviteter**
- 2 Projektets formål**
- 3 Rapportens indhold**
- 4 Metoder til bestemmelse af olie+fedt**
- 5 Sammenligning af metoder til bestemmelse af olie+fedt i spildevand**
- 6 Gennemførte undersøgelser**
- 7 Resultater af undersøgelser og vurderinger**
- 8 Konklusioner og anbefalinger**
- 9 Referencer**

Bilag

- | | |
|----------------|---|
| Bilag A | Forsøgsplan og resultater for forsøg med syntetiske prøver |
| Bilag B | Forsøgsplan og resultater for forsøg med forskellige opløsningsmidler og oprensingsmidler |
| Bilag C | Sammenfatning af den metodeafprøvning, som ITM i Sverige afholdt i marts 2001 med det formål, at sammenligne ISO 9377-2 (GC-FID) med IR-metode og gravimetrisk bestemmelse |
| Bilag D | Sammenfatning af rapporter over metoder til bestemmelse af olie+fedt tilvejebragt efter henvendelse til medlemmer af ISO arbejdsgruppen |

Projektets baggrund

Den eksisterende danske standard metode til bestemmelse af olie+fedt i spildevand er DS/R 208, Vandundersøgelse, Olie og fedt, gravimetrisk metode fra 1980. Metoden foreskriver anvendelse af tetrachlormethan som ekstraktionsmiddel. I praksis har en del laboratorier valgt at benytte freon i stedet for tetrachlormethan. Begge de nævnte opløsningsmidler er nu uønskede i miljølaboratorier.

ISO/CEN har udviklet en metode ISO 9377 til bestemmelse af olie, der også er blevet accepteret af Danmarks medlem i en ISO arbejdsgruppe. Metodens del 1, ISO 9377-1 Water Quality - Determination of hydrocarbon oil index – Part 1: Method using solvent extraction and gravimetry, foreskriver følgende forhold:

- ekstraktionsmidlet er petroleumsether med kogepunkt 40-60°C eller anden enkel kulbrinte eller blandinger med kogepunkt mellem 36°C og 68°C (n-pentan henholdsvis n-hexan)
- oprensningen er med Florisil
- inddampningen afsluttes ved 80°C
- ingen bestemmelse af total indholdet af ekstraherbare stoffer (altså ingen fedt bestemmelse) og
- detektionsgrænsen er angivet til 5 mg/L.

Det bemærkes i en fodnote, at de forbindelser, der bestemmes, er non-polære med kogepunkt over 250°C svarende til n-C₁₄.

ISO planlægger at gennemføre en interlaboratorieundersøgelse.

Analysemetodens ekstraktionstrin og oprensning svarer i princippet til dem, der er foreskrevet for den gaskromatografiske metode, ISO 9377-2 Water Quality - Determination of hydrocarbon oil index – Part 2: Method using solvent extraction and gaschromatography. Ved denne metode bestemmes forbindelserne mellem n-C₁₀ og n-C₄₀.

Der er i slutningen af 1999 gennemført en undersøgelse af olieholdigt spildevand for Miljøstyrelsen og Spildevandscenter Avedøre I/S med støtte fra Rådet vedrørende Genanvendelse og Mindre Forurenende Teknologi. Her blev forskellige analysemetoder afprøvet.

Resultaterne var ikke entydige, idet blandt andet inhomogenitet mellem delprøverne, der blev udtaget til analyse, kan have influeret. Der var dog en tydelig tendens til at DS/R 208 med anvendelse af tetrachlormethan gav højere udbytte end anvendelsen af alternative ekstraktionsmidler freon og n-pentan (i gennemsnit ca. 25% højere). ISO 9377-1 var også inddraget i undersøgelsen, idet den blev modificeret til også at omfatte en bestemmelse af total ekstraherbare forbindelser, herunder fedt.

Nærværende rapport er dels en fortsættelse af de ovenfor omtalte tiltag til etablering af en pålidelig metode til bestemmelse af olie+fedt i spildevandsprøver, dels affødt af Montreal Protokollen, der fra den 1. januar 2002 endeligt lukker for brug af halogenerede opløsningsmidler i laboratorierne.

1 Projektets hovedaktiviteter

Styringsgruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser behandlede på et styregruppemøde i begyndelsen af 2001 et oplæg til gennemførelse af supplerende undersøgelser af ISO 9377-1. Oplægget blev accepteret af styringsgruppen.

I oplægget beskrives følgende aktiviteter:

1. Der rettes henvendelse til formanden for ISO-arbejdsgruppen med henblik på at tilvejebringe eventuel eksisterende dokumentation for ISO-metodens muligheder og begrænsninger.
2. Der udføres forsøg med syntetiske prøver med indhold af homologe rækker af forskellige stoffer med forskellige egenskaber med hensyn til kogepunkt og polaritet: n-alkaner, aromater, fedtsyreestre (glycerider), fedtsyrer og phenoler. Prøverne med indhold af disse stoffer håndteres som ved den gravimetriske metode (ISO 9377-1), men bestemmes med specifik metode (gaschromatografi (GC)) for at bestemme genfindingen for de forskellige stoffer.
Forsøgene suppleres med en undersøgelse af indflydelsen af at anvende forskellige opløsningsmidler, som ligger inden for ISO 9377-1 metodens rammer: pentan, hexan og petroleumsether.
3. Referencelaboratoriet deltager i en metodeafprøvning, som ITM i Sverige afholder i marts 2001 med det formål, at sammenligne ISO 9377-2 (GC-FID) med IR-metode og gravimetrisk bestemmelse.
4. Der gennemføres forsøg for at vurdere mulighederne for at udtage repræsentative prøver ved "vanskelige" prøver. 5-10 L beholdere fyldes med sådanne "vanskelige" prøver, og der udtages delprøver til flerdobbelt bestemmelse efter omrystning af beholderen og uddeling af delprøver.
5. Der gennemføres en metodevalidering samt en robusthedsundersøgelse for at udpege ISO metodens kritiske trin.
6. Mulighederne for om ISO 9377-2 (GC-FID) kan udvides fra den nedre grænse C₁₀ til også at omfatte de flygtige forbindelser, herunder BTEX (benzen, toluen, ethylbenzen og tre xylener (ortho-, meta- og para-xylene)), vurderes.

Det blev vedtaget, at undersøgelser (under punkt 4), der skulle belyse problemer ved prøveudtagningen, ikke på nuværende tidspunkt skulle indgå i forsøgsplanen. Sådanne undersøgelser vil bedst kunne gennemføres efterfølgende, når de analysetekniske forhold er på plads, og det derfor vil være muligt at skelne analyseusikkerheden fra usikkerheden ved prøveudtagningen.

Styringsgruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium har på møder i august og november 2001 vedtaget følgende supplerende aktiviteter:

7. Belysning af tab ved anvendelse af oprensningsmidler.
8. Undersøgelse af ekstraktionseffektivitet for tetrachlormethan, freon og pentan ved anvendelse af syntetisk prøve (blanding af fuelolie og fedtsyreester).

2 Projektets formål

Formålet med de videre undersøgelser af ISO 9377-1 metoden til bestemmelse af olie+fedt omtalt ovenfor under punkterne 1, 2, 3, 5 og -6, er, at

- om nødvendigt udarbejde et dansk tillæg til den kommende danske standard DS/ISO 9377-1 med specifikation af forhold, som skal følges i Danmark
- specificere detaljerede retningslinier for bestemmelse af olieprodukter og fedt i spildevand herunder valg af metode.

3 Rapportens indhold

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser, DHI - Institut for Vand og Miljø har stået for gennemførelse af de ovenfor omtalte aktiviteter samt udarbejdelse af nærværende rapport.

Nærværende rapport del 4 indeholder en sammenfattende beskrivelse af almindeligt anvendte metoder til bestemmelse af olie+fedt.

Del 5 præsenterer en sammenligning af resultater opnået med nogle af disse metoder. Sammenligningen er baseret på den undersøgelse, som i 1999 blev udført for Miljøstyrelsen og Spildevandscenter Avedøre I/S med støtte fra Rådet vedrørende Genanvendelse og Mindre Forurenende Teknologi.

Rapportens del 6 indeholder en kort beskrivelse af gennemførte undersøgelser. Resultaterne heraf behandles i del 7. Detaljerede beskrivelser samt samtlige resultater findes i bilag.

Rapportens del 8 indeholder de konklusioner og anbefalinger, der kan uddrages af de opnåede resultater og vurderinger.

4 Metoder til bestemmelse af olie+fedt

Hvad er olie+fedt

Olie+fedt kan opdeles i en apolær (olie) og en polær (fedt) fraktion:

| | |
|-----------|--|
| Olie+fedt | Apolære forbindelser, herunder <ul style="list-style-type: none">- Mineralolie (alifatiske kulbrinter)- Visse organiske opløsningsmidler- Mineraloliedelen i smørefedt |
| | Polære forbindelser, herunder: <ul style="list-style-type: none">- Animalsk og vegetabilsk olie og fedt- Mange organiske opløsningsmidler- Overfladeaktive stoffer (tensider)- Alkoholer og syrer |

Olie+fedt kaldes også total ekstraherbare stoffer, idet de kan ekstraheres fra for eksempel en vandprøve ved hjælp af organiske opløsningsmidler.

Ekstraktionsmidler

Ved analysemetoder til bestemmelse af olie+fedt indgår der en ekstraktion. De mest benyttede opløsningsmidler hertil har været:

- Tetrachlormethan
- Trichlortriflourethan (freon)
- Pentan

Med de nævnte ekstraktionsmidler ekstraheres ikke blot olie og fedt, men også andre stoffer som for eksempel svovlforbindelser, organiske farvestoffer, detergenter, chlorophyl og opløsningsmidler.

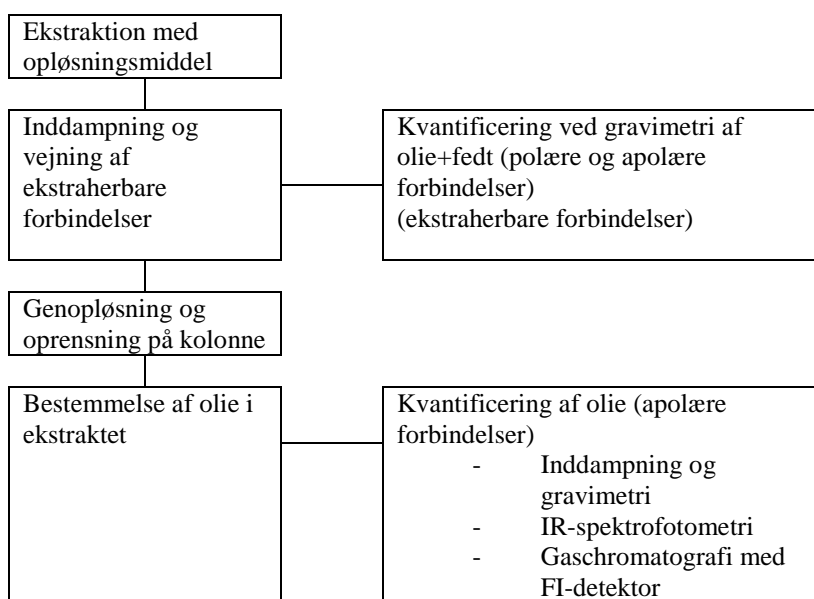
Pentan er et stærkt apolært opløsningsmiddel og et mindre effektivt ekstraktionsmiddel end tetrachlormethan, der til gengæld har mere negative arbejdsmiljømæssige egenskaber. Freon er mere arbejdsmiljøvenligt end tetrachlormethan, men anvendelsen af dette opløsningsmiddel skal ligesom anvendelsen af andre halogenerede opløsningsmidler af miljøhensyn udfases i løbet af 2001 i henhold til Montreal Protokollen.

Men henblik på at belyse hvilke forskelle, der kan forventes på analyseresultater af prøver ekstraheret med tetrachlormethan, freon og pentan, igangsatte Miljøstyrelsen og Spildevandscentret Avedøre I/S i 1999, som tidligere nævnt, et projekt: Sammenligning af metoder til

bestemmelse af olie i spildevand". Projektet blev gennemført af DHI Institut for Vand og Miljø og resultaterne er samlet i et notat. Et sammendrag af resultaterne findes i del 5 i nærværende rapport.

Analysetrin ved bestemmelse af olie+fedt

De vigtigste analysetrin ved bestemmelse af olie+fedt er vist i nedenstående figur.



Hvis olie- og fedtfraktionerne ønskes bestemt hver for sig foretages en adskillelse ved hjælp af en oprensning på en kolonne. Oprensningsmaterialet placeres i en pakket kolonne, som prøvens ekstrakt ledes (elueres) igennem. De polære forbindelser (fedt) bindes til kolonnematerialet, mens de apolære forbindelser (olie) passerer kolonnematerialet.

Indholdet af olie bestemmes i det oprensede ekstrakt enten gravimetrisk, spektrofotometrisk (infrarød) eller gaschromatografisk.

Ved gravimetrisk bestemmelse af olie+fedt afdampes ekstraktionsmidlet forud for hver vejning, hvorved flygtige komponenter også forsvinder.

Standardmetoder til bestemmelse af olie+fedt

I nedenstående tabel er vist nogle analysemetoder til bestemmelse af olie eller fedt i spildevand.

| Metode | Navn | År | Princip | Ekstraktionsmiddel |
|---------------------------|--|------------|---------------------------|---|
| DS/R 208 | Olie og fedt | April 1980 | Gravimetri | Tetrachlormethan |
| DS/R 209 | Olie og fedt | April 1980 | Infrarød spektrofotometri | Tetrachlormethan |
| Standard Method 89 5520 B | Partition - gravimetric method | 1989 | Gravimetri | Trichlortrifluorethan |
| Standard method 89 5520 C | Partition - Infrared method | 1989 | Infrarød spektrofotometri | Trichlortrifluorethan |
| SNV 3896 | Bestämning av fetthalten | 1991 | Gravimetri | Pentan |
| ISO 9377-1 | Determination of hydrocarbon oil index | 2000 | Gravimetri | Kulbrinteblending Kogepunkt 36-69 °C |
| ISO 9377-2 | Determination of hydrocarbon oil index | 2000 | Gaschromatografi | Kulbrinteblending Kogepunkt 36-69 °C |

I de danske standarder DS/R 208 og DS/R 209 er foreskrevet, at der skal anvendes tetrachlormethan som ekstraktionsmiddel, men, som nævnt, anvender mange laboratorier modificerede udgaver af disse standarder, idet der bruges freon eller pentan som ekstraktionsmiddel.

Miljøstyrelsens vejledende grænseværdi for olie+fedt i spildevand, der udledes til offentlig kloak, er baseret på bestemmelse efter DS/R 208 (gravimetri).

Det skal desuden bemærkes, at flygtige stoffer med et lavt kogepunkt ikke medbestemmes ved metoden, idet de vil blive fjernet under inddampning af ekstraktet. I DS/R 208 anføres det, at det er forbindelser med et kogepunkt under 150 °C.

Indeholder en spildevandsprøve opløsningsmidler med lavt kogepunkt, for eksempel koldaffedtningsmidler (petroleumbaserede produkter), vil indholdet af disse stoffer ikke blive medbestemt ved anvendelse af en gravimetrisk metode for olie+fedt.

Ved IR-metoden (DS/R 209) bestemmes indholdet af olie+fedt ved at måle absorbansen på ekstraktet i det infrarøde område, hvor alifatiske forbindelser absorberer, og sammenligne med absorbansen af en oliestandard. Der fås således ikke et signal fra aromatiske forbindelser.

Fordelen ved IR-metoden frem for den gravimetriske metode er, at målingen foretages direkte på spildevandsekstraktet uden indampning, således at tab af flygtige stoffer begrænses. Ulempen ved metoden er, at den nødvendiggør anvendelse af fuldt halogenerede opløsningsmidler. På denne baggrund vurderes metoden at være uaktuel af hensyn til miljøet.

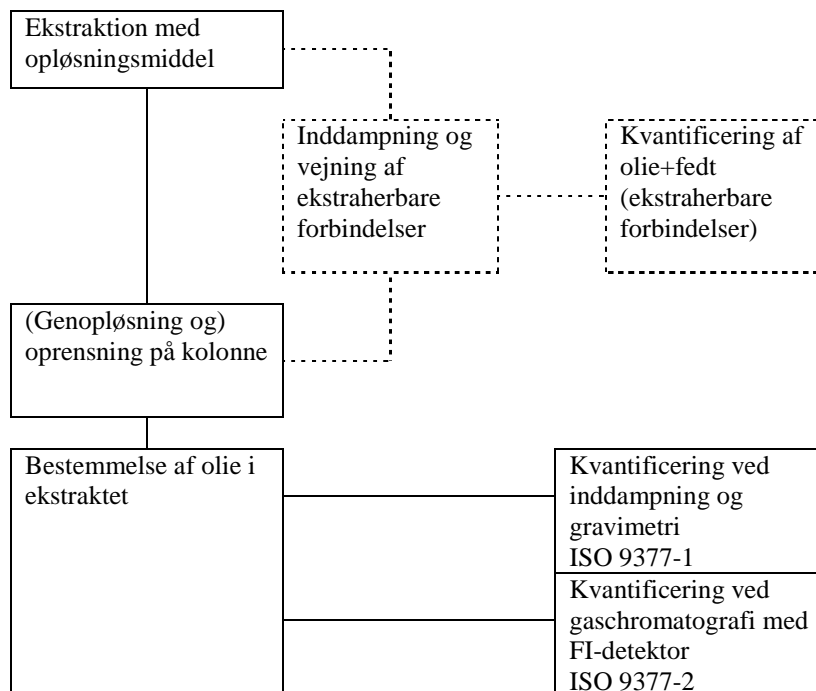
Svensk Standard

I Sverige har det siden 1994 været forbudt og/eller uacceptabelt at anvende chlorerede opløsningsmidler som freon og tetrachlormethan. På denne baggrund udsendte Statens Naturvårdsværk i 1991 en rapport (SVN 1991), der beskriver alternative metoder til ekstraktion og analyse af olie+fedt.

ISO standarderne

Der er fra ISO (International Organization for Standardization) udsendt et udkast til en standard for bestemmelse af olie index (ISO 9377). Standarden består af to dele; en gravimetrisk bestemmelse (ISO 9377-1) og en gaschromatografisk bestemmelse (ISO 9377-2).

I følge standarden skal opløsningsmidlet være en kulbrinteblending med et kogepunkt på mellem 36-69°C. De vigtigste analysetrin i ISO 9377 er vist i nedenstående figur.



Trinnet omkring indampning og vejning til bestemmelse af olie+fedt (ekstraherbare forbindelser) er markeret med stiplede linier, fordi dette er en modifikation i forhold til standardens fremgangsmåde.

Ved gaschromatografi med flammeionisationsdetektion (GC-FID) bestemmes kulstofholdige forbindelser, som kan kromatograferes på gasform, og som ligger inden for nogle nedre og øvre grænser. Disse grænser er i ISO 9377-2 givet som n-alkanerne fra C₁₀ til C₄₀. Meget flygtige forbindelser og meget højt kogende forbindelser medbestemmes således ikke.

I ISO 9377-1 anføres det, at komponenter med kogepunkter under 250 °C ikke medbestemmes. I DS/R 208 anføres det, at komponenter med et kogepunkt under ca. 150 °C ikke medbestemmes.

Analysekvaliteten

Ved en gravimetrisk bestemmelse af olie+fedt er detektionsgrænsen ca. 2-5 mg/L og usikkerheden på homogene prøver fra 10-20 %. Ved reelle (inhomogene) spildevandsprøver kan usikkerheden blive betydeligt højere.

Ved en IR-spektrofotometrisk bestemmelse er detektionsgrænsen ca. 0,1 mg/L og dermed lavere end ved en gravimetrisk bestemmelse, mens usikkerheden er af samme størrelse som ved gravimetri.

Ved gaschromatografisk bestemmelse er detektionsgrænsen 0,1 mg/L eller bedre, mens usikkerheden er af samme størrelse som ved gravimetri.

5 Sammenligning af metoder til bestemmelse af olie+fedt i spildevand

Som tidligere nævnt har DHI - Institut for Vand og Miljø gennemført et projekt for Miljøstyrelsen og Spildevandscenter Avedøre I/S.

Formålet med projektet var at belyse, om der kunne opnås sammenlignelige resultater, når ekstraktionsmidlet foreskrevet i DS/R 208 (tetrachlormethan) blev erstattet med henholdsvis freon og pentan, hvoraf pentan er at foretrække af miljømæssige grunde.

Derudover var det formålet at vurdere om DS/ISO 9377 vil være en hensigtsmæssig standard til bestemmelse af olie+fedt i spildevand.

Projektets resultater er beskrevet i et notat: Sammenligning af metoder til bestemmelse af olie i spildevand, maj 2000. I det følgende er de væsentligste resultater præsenteret kort. Der henvises i øvrigt til det nævnte notat.

I undersøgelsen indgik bestemmelse af olie+fedt efter metoderne

- DS/R 208 Olie og fedt, gravimetrisk metode
- ISO 9377-1 og -2 Determination of hydrocarbon oil index

De analyserede spildevandsprøver - 14 i alt - stammede fra virksomheder, der medvirkede i projektet. Alle 14 prøver blev ekstraheret med de tre nævnte opløsningsmidler tetrachlormethan, freon og pentan, men ellers analyseret efter DS/R 208.

Til sammenligning af DS/R 208 og ISO 9377-1 og -2 anvendtes ligeledes de nævnte 14 spildevandsprøver. Derudover indgik yderligere 11 prøver, der blev udtaget i forbindelse med en separationstest.

Ekstraktionsmidler

Sammenligning af ekstraktionsmidlerne tetrachlormethan, freon og pentan viste ved DS/R 208 metoden, at

- koncentrationen af olie+fedt og olie alene generelt bestemtes højere ved anvendelse af tetrachlormethan end ved anvendelse af freon eller pentan
- ved ekstraktion med freon bestemtes koncentrationen af olie+fedt i spildevandsprøverne til ca. 70% (29-110%) af koncentrationen ved ekstraktion med tetrachlormethan
- ved ekstraktion med pentan bestemtes koncentrationen af olie+fedt i spildevandsprøverne til ca. 80% (26-107%) af koncentrationen ved ekstraktion med tetrachlormethan
- ved ekstraktion med tetrachlormethan udgjorde oliefraktionen i gennemsnit 65% (31-96%) af den samlede mængde ekstraherbare stoffer (olie+fedt). For freon og pentan var de tilsvarende tal 58% og 54%.

Sammenligning af metoderne DS/R 208 (tetrachlormethan) og ISO 9377-1 og -2 (pentan)

Sammenligning af målte koncentrationer ved anvendelse af metoderne DS/R 208 (tetrachlormethan) og ISO 9377-1 (pentan) viste, at

- ISO 9377-1 metoden bestemmer ca. 70% (22-122%) af oliekoncentrationer bestemt ved DS/R 208
- Sammenholdes de målte koncentrationer af olie ved den gravimetriske metode (ISO 9377-1) med den gaschromatografiske metode (ISO 9377-2) ses, at koncentrationen bestemt ved gravimetri i gennemsnit udgjorde 65% (32-132%) af koncentrationen bestemt ved gaschromatografi.

Analysekvaliteten

Kontrolanalyser (DS/R 208) af spikede prøver med olie viste en genfindning på ca. 50% ved gravimetri uanset ekstraktionsmiddel og ca. 80% ved gaschromatografi.

Oliens sammensætning og tilstedeværelse af detergenter i spildevandsprøverne havde betydning for den oliemængde, der kunne ekstraheres.

Konklusioner og anbefalinger

De gennemførte sammenligninger af metoder til bestemmelse af olie+fedt i spildevand peger på følgende konklusioner og anbefalinger:

- Det er ikke muligt at anbefale den ene gravimetriske metode frem for den anden (DS/R 208 og ISO 9377-1), når der anvendes samme ekstraktionsmiddel (pentan).
- Til analyse af fedtholdigt spildevandsprøver anbefales DS/R 208 eller ISO 9377, hvor ekstraktionsmidlet er pentan.
- Til analyse af mineralsk olie (C₁₀-C₄₀) i spildevand anbefales en gaschromatografisk metode (ISO 9377-2), idet de lettere olieforbindelse (<C₁₄) går tabt ved inddampning af ekstraktet. Desuden er genfindingen bedre for denne metode (ca. 80%) end ved gravimetri (ca. 50 %).

Behov for revision af Miljøstyrelsens vejledende grænseværdier

Miljøstyrelsens vejledende grænseværdier er for olie+fedt 50 mg/L og for olie 10 mg/L.

Anvendelse af gaschromatografi (ISO 9377-2) fremfor DS/R 208 vil resultere i højere analyseresultater, idet en større del af de flygtige komponenter medbestemmes. Idet Miljøstyrelsens vejledende grænseværdi for olie på 10 mg/L er fastsat på baggrund af anvendelse af gravimetri (DS/R 208), kan der være behov for justering af denne vejledende værdi, idet der bør tages hensyn til de højere resultater.

6 Gennemførte undersøgelser

Af det oplæg, som blev accepteret af Styringsgruppen for Miljøstyrelsens Reference Laboratorium for Kemiske Miljøanalyser, beskrives, som nævnt i del 1 under punkt 2 i nærværende rapport, de forsøgsaktiviteter, som nærværende projekt skulle indeholde.

Der er derfor udført følgende forsøg:

- Forsøg med syntetiske prøver med indhold af homologe rækker af forskellige stoffer med forskellige egenskaber med hensyn til kogepunkt og polaritet: n-alkaner, aromater, fedtsyreestre (glycerider), fedtsyrer og phenoler. Prøverne med indhold af disse stoffer håndteres som ved den gravimetrisk metode (ISO 9377-1), men bestemmes med specifik metode (gaschromatografi (GC)) for at bestemme genfindingen for forskellige af de forskellige stoffer
- Forsøg af indflydelsen af at anvende forskellige opløsningsmidler, som ligger inden for ISO 9377-1 metodens rammer: pentan, hexan og petroleumsether
- Undersøgelser til belysning af tab ved forskellige opløsningsmidler
- Forsøg til sammenligning af ekstraktionseffektivitet for tetrachlormethan, freon og pentan.

Detailjerede forsøgsplaner for de ovennævnte forsøg findes i bilag A og bilag B.

Endelig har Referencelaboratoriet deltaget i en metodeafprøvning, som ITM i Sverige afholdt i marts 2001 med det formål, at sammenligne ISO 9377-2 (GC-FID) med IR-metode og gravimetrisk bestemmelse. Metodeafprøvningen er beskrevet i bilag C.

7 Resultater af undersøgelser og vurderinger

En sammenstilling af resultaterne af de gennemførte forsøg

- med syntetiske prøver med indhold af homologe rækker af forskellige stoffer med forskellige egenskaber med hensyn til kogepunkt og polaritet: n-alkaner, aromater, fedtsyreestre (glycerider), fedtsyrer og phenoler, og forsøg
- af indflydelsen af at anvende forskellige opløsningsmidler, som ligger inden for ISO 9377-1 metodens rammer: pentan, hexan og petroleumsether
- sammenligning af oprensningmidlerne aluminiumoxid og Florisil
- sammenligning af ekstraktionseffektivitet for tetrachlormethan, freon og pentan.

findes i bilag A og bilag B. Desuden er resultaterne omtalt nedenfor.

De lave genfindelser for olie (se bilag B) forårsagede supplerende undersøgelser, der havde til formål at vurdere tab i forbindelse med de anvendte oprensningmidler foreskrevet i DS/R 208 og ISO 9377. Forsøgsplan og resultater fra disse undersøgelser findes ligeledes i bilag B.

I bilag C er en sammenfatning af resultaterne af den metodeafprøvning, som ITM i Sverige afholdt i marts 2001 med det formål, at sammenligne ISO 9377-2 (GC-FID) med IR-metode og gravimetrisk bestemmelse. Resultaterne er desuden omtalt nedenfor.

Derudover er der på baggrund af samtlige gennemførte undersøgelser foretaget nogle vurderinger, som også er omtalt i det følgende. Endelig er resultatet af henvendelser til ISO arbejdsgruppen for olie+fedt bestemmelse omtalt.

Resultater fra forsøg med forskellige opløsningsmidler

Forsøgene er udført med fuelolie og stearylstearat som standardstoffer repræsenterende henholdsvis olie og fedt. Den anvendte fuelolie har ved en gaskromatografisk undersøgelse følgende sammensætning:

| | |
|--|------|
| C ₆ H ₆ -C ₁₄ | 1 % |
| C ₁₄ -C ₂₅ | 29 % |
| C ₂₅ -C ₃₅ | 53 % |
| C ₃₅ -C ₄₀ | 17 % |

>C₄₀ 2 %

Det er konstateret at den anvendte fuelolie har en sammensætning hvor kun ca halvdelen kan bestemmes gas-kromatografisk; en opløsning på 500 mg/L bestemmes til 263 mg/L. Altså er der et indhold af andre oliekomponenter end de apolære forbindelser med kogepunkt under 500 °C.

Forsøgsplan og alle resultater for forsøg med anvendelse af forskellige opløsningsmidler findes i Bilag B. En oversigt ses i tabel 1 og tabel 2.

| Prøven indeholder:: | Fedtsyre ester | | Olie | | Blind mg/L |
|---------------------|----------------|------|-----------|------|------------|
| | olie+fedt | olie | olie+fedt | olie | |
| Pentan | 99 % | 0 % | 85 % | 31 % | 1,4 |
| Hexan | 105 % | 0 % | 77 % | 32 % | 3,3 |
| Petroleumsether | 116 % | 0 % | 71 % | 33 % | 6,3 |
| Isohexan | 94 % | 0 % | 81 % | 35 % | 5,6 |

Tabel 1 Genfindning fra prøver indeholdende enten olie eller fedt ved anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler inden for det af ISO 9377 foreskrevne.

Resultaterne viser, at

- genfindelsen var ens og relativt lav (ca.30%) for bestemmelse af olie for alle de nævnte opløsningsmidler.
- der tabes olie såvel ved ekstraktion som ved oprensning.
- genfindelsen af fedt (som olie+fedt) er høj.
- fedt fjernes helt ved oprensning.

Laveste blindværdier blev opnået med pentan, som ekstraktionsmiddel. Høje blindværdier blev fundet for ekstraktionsmidlerne petroleumsether og isohexan.

Til supplerende af undersøgelser foretaget på naturlige spildevandsprøver med støtte fra Rådet vedrørende Genanvendelse og Renere Teknologi er foretaget ekstraktionsforsøg med tetrachlormethan (foreskrevet i DS/R208), freon (substitut for tetrachlormethan) og pentan (i henhold til ISO standard 9377-1). Resultaterne ses i tabel 2.

| Ekstraktionsmiddel | Olie+fedt Genfinding % |
|--------------------|------------------------|
| Tetrachlormethan | 93 |
| Freon | 91 |
| Pentan | 90 |

Tabel 2 Genfinding fra prøver indeholdende olie og fedt ved anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler: tetrachlor-methan, freon og pentan

Resultaterne viser, at genfindelsen er af samme størrelsesorden ved anvendelse af alle tre opløsningsmidler.

Resultater fra forsøg for bestemmelse af indflydelsen af forskellige opløsningsmidler

Forsøgene er udført med sammen standardstoffer som forsøg med forskellige opløsningsmidler. Resultaterne fra forsøg med forskellige opløsningsmidler fremgår af bilag B. En oversigt ses i tabel 3.

| Ekstraktionsmiddel | Oprensning | | | |
|--------------------|---------------|---------|-------------|---------|
| | Aluminiumoxid | | Florisil | |
| | olie+fedt * | olie ** | olie+fedt * | olie ** |
| Freon | 102 % | 181 % | - | - |
| Pentan | 98 % | 181 % | 101 % | 59 % |

*: genfinding i % af tilsat olie+fedt

**: genfinding i % af tilsat olie

Tabel 3a: Genfinding fra prøve indeholdende lige dele olie og fedtsyre ester ved anvendelse af forskellige materialer til oprensning

Det overraskende resultat at aluminiumoxid ikke kan tilbageholde den tilsatte mængde fedt på 25 mg/L er afprøvet ved forsøg med stigende mængder fedt i form af vindrukerneolie.

| Ekstraktionsmiddel | Oprensning |
|--------------------|---------------|
| Pentan | Aluminiumoxid |
| | olie, mg/L * |
| Blind | 1,8 |
| 10 mg | 1,7 |
| 25 mg | 1,9 |
| 100 mg | 1,9 |
| 200 mg | 2,0 |
| 500 mg | 3,4 |

*: Beregnet hvis det var 1 L prøve

Tabel 3b: Genfinding fra prøve indeholdende fedt i form af vindrukerneolie efter oprensning ved hjælp af aluminiumoxid med pentan som opløsningsmiddel for at bestemme kapaciteten af aluminiumoxid.

Resultaterne viser, at aluminiumoxid kun delvis fjerner det tilsatte fedt i form af stearylstearat, uanset opløsningsmiddel, mens vindrukerneolie fjernes som det forventes. Endvidere at Florisil fjerner al fedtsyre ester og tillige en del af den tilsatte olie.

Resultater fra analyse af syntetiske prøver

Forsøgsplan og alle resultater for forsøg med syntetiske prøver findes i bilag A. En oversigt ses i tabel 4.

| Prøve/komponent samt tilsæt koncentration | | Ekstrakt (inden oprensning) olie+fedt | Oprensset ekstrakt Olie | Genopløst ekstrakt |
|---|--------------------|---------------------------------------|-------------------------|--------------------|
| | tilsat mg/L = 100% | % af tilsat mængde | % af tilsat mængde | % af tilsat mængde |
| BTEX blanding | | | | |
| Benzen | 0,1006 | 37 | 33 | 0 |
| Toluen | 0,1005 | 54 | 57 | 0 |
| meta+para-xylene | 0,2029 | 91 | 89 | 0 |
| ortho-xylene | 0,1014 | 80 | 91 | 0 |
| naphtalen | 0,1013 | 76 | 62 | 0 |
| n-alkan blanding | | | | |
| n-alkan C ₁₀ | 0,3450 | 83 | 88 | 0 |
| n-alkan C ₁₂ | 0,3410 | 89 | 94 | 1 |
| n-alkan C ₂₅ | 0,2705 | 115 | 122 | 119 |
| PAH blanding | | | | |
| 2-methyl-naphtalen | 0,1156 | 91 | 83 | 7 |
| phenanthren | 0,1160 | 107 | 71 | 64 |
| antracen | 0,1080 | 112 | 72 | 69 |
| fluantren | 0,1090 | 113 | 29 | 29 |
| pyren | 0,1216 | 114 | 49 | 48 |
| benz(a)pyren | 0,1090 | 113 | 13 | 1 |
| Phenol- og chlorphenol blanding | | | | |
| phenol | 0,2000 | 6 | 10 | 6 |
| 2-methylphenol | 0,2000 | 33 | 0 | 0 |
| 4-chlor-2-methylphenol | 0,2000 | 102 | 0 | 0 |
| 2,4-dichlorphenol | 0,2000 | 59 | 0 | 0 |
| 2,4,6-trichlorphenol | 0,2000 | 14 | 0 | 0 |
| pentachlor-phenol | 0,2000 | 2 | 0 | 0 |
| Fedtsyre blanding | | | | |
| myristinsyre C ₁₄ | 0,2120 | 68 | 44 | 44 |
| palmitinsyre C ₁₆ | 0,2072 | 62 | 15 | 15 |
| stearinsyre C ₁₈ | 0,2096 | 69 | 29 | 32 |
| Sum af komponenter | 4,0712 | | | |

Tabel 4 Genfindning på forskellige trin af analysegangen for specifikke olie- og fedtkomponenter

Forsøgene er udført med pentan som ekstraktionsmiddel og oprensning med Florisil.

Ekstraktionen

Som det fremgår af tabel 4 tabes der betydelige mængder ved ekstraktionen af følgende komponenter:

BTEX blandingen:

benzen, og toluen

Phenol- og chlorphenol blandingen:

phenol, 2-methylphenol, trichlorphenol og pentachlorphenol.

De øvrige komponenter ekstraheres med en genfinding på mindst ca. 60 %. PAH blandingen samt n-alkan C₂₅ ekstraheres bedst (omkring 100%).

Oprensningen

Ved oprensningen tabes/fjernes betydelige mængder af følgende:

PAH blandingen:

Fluantren, pyren og benz(a)pyren

Phenol-og chlorphenol blandingen:

samtligekomponenter

samt

Fedtsyreblandingens:

især palmitinsyre og stearinsyre.

Inddampning og genopløsning

Der er tale om betydelige tab ved dette trin. Tabene omfatter følgende:

BTEX blandingen:

samtligekomponenter

n-alkan blandingen:

C₁₀ og C₁₂

PAH blandingen:

2-methyl-naphtalen, benz(a)pyren.

Sammenfatning af forsøg med syntetiske prøver

Ved gennemførelse af samtlige trin (ekstraktion, oprensning samt inddampning og genopløsning) tabes følgende:

BTEX blandingen:

samtligekomponenter

n-alkan blandingen:

n-alkaner med kædelængde mindre en C₁₂

PAH blandingen:

2-methyl-naphtalen og benz(a)pyren samt et mindre tab af fluantren

Phenol- og chlorphenol blandingen:

samtligekomponenter

Fedtsyre blandingen:

palmitinsyre og i mindre grad stearinsyre og myristinsyre

Undlades inddampning og genopløsning begrænses tabene betydeligt for de flygtige komponenter i BTEX blandingen og n-alkan blandingen.

Resultater fra deltagelsen i metodeafprøvningen

Detaljerede oplysninger om metodeafprøvningen findes i bilag C. Der var stor spredning på de opnåede resultater i den metodeafprøvningen, som ITM i Sverige afholdt i marts 2001 med det formål at sammenligne ISO 9377-2 (gaskromatografi flammeionisationsdetektion (GC-FID) med hidtil anvendte metoder (IR-metode og gravimetri).

Spredningerne resulterede blandt andet i en manuel frasortering af op til omkring en tredjedel af de opnåede resultater, hvilket må betegnes som uheldigt.

Selv om metodeafprøvningen ikke viste signifikant forskel ved sammenligning af resultater fra bestemmelser baseret på infrarød spektrofotometri, gaschromatografi efter ISO 9377-2, og selv om IR-spektrofotometri fremhæves, som er en let og hurtig metode, som laboratorierne har erfaring med, er ISO 9377 er at foretrække alene på grund af valget af opløsningsmiddel.

Vurderinger

Sammenfattende kan det konkluderes,

- at ekstraktionen især giver anledning til et betydeligt og i nogle tilfælde også et varierende tab af de mest flygtige komponenter
- at oprensningen giver anledning til tab af enkelte polyaromatiske komponenter (f. eks. benz(a)pyren) samt phenol og enkelte chlorphenoler (e.g. trichlorphenol og pentachlorphenol), og at oprensningen ikke fuldstændigt fjerner fedtsyrer. Fedtsyre ester fjernes dog fuldstændigt ved oprensning.
- at inddampning og genopløsning giver anledning til tab af flygtige aromatiske og alifatiske kulbrinter.

Idet der kan konstateres varierende tab af de mest flygtige aromatiske kulbrinter (f. eks. benzen) må ekstraktionstrinnet betegnes som kritisk.

Såfremt flygtige kulbrinter ønskes medbestemt bør inddampning og genopløsning undgås.

Resultater af henvendelser til ISO arbejdsgruppen

Der blev rettet henvendelser til convenor og det danske medlem af arbejdsgruppen ISO /TC 147/SC 2. Det er denne arbejdsgruppe, der har stået for udarbejdelsen af ISO 9377.

Formålet med disse henvendelser var at fremskaffe det forsøgsmateriale som arbejdsgruppen måtte have anvendt i forbindelse med udarbejdelse af anbefalingen af metoden.

Henvendelsen til convenor resulterede i fremskaffelse af tre rapporter:

- DRAFT REPORT Comparative study of two methods for analysis of oil in produced water with Freon-IR (NS 9803) and GC-FID (ISO 9377-2) on 33 platforms in the Norwegian sector, OLF Working Group on Oil in Water 2001, Olieindustriens Landsforening
- Analyseverfahren zur Bestimmung von MKW in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser, diplomarbeit im Studiengang Biotechnologie vorgelegt von Nils Potthoff, October 1997, Technische Fachhochschule Berlin, Fachbereich Chemie- und Biotechnik
- Entwicklung and Vergleich von Analysenmethoden zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Böden, Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium, Humboldt-Universität zu Berlin, 23. Juni 1999.

Førstnævnte rapport behandler primært analyse af olieholdige vandprøver.

Den anden nævnte rapport behandler anvendelse af forskellige opløsningsmidler og forskellige analysemetoder.

Sidstnævnte rapport del 1 omhandler bestemmelse af mineral olie i vandprøver. I rapporten vurderes blandt andet genfindingen af olie ved tilstedeværelse af overfladeaktive stoffer samt anvendelsen af forskellige ekstraktionsmidler og oprensningmidler.

I bilag D findes en sammenfatning af rapporterne over metoder til bestemmelse af olie+fedt tilvejebragt på baggrund af henvendelser til ISO arbejdsgruppen.

Rapporternes indhold støtter resultaterne af nærværende undersøgelser for så vidt det drejer sig om anvendelsen af forskellige opløsningsmidler, forskellige oprensningssmidler og opnåede genfindingsprocenter.

Det danske medlem af ISO-arbejdsgruppen var ikke bekendt med, at der var blevet fremlagt yderligere resultater, som viser hvilke forbindelser som bestemmes/tages eller resultater, som viser anvendelse af forskellige opløsningsmidler.

Vurdering af muligheder for inkludering af flygtige forbindelse, herunder BTEX

- Resultaterne i tabel 4 viser, at BTEX tages i varierende grad ved ekstraktion, og
- BTEX og andre flygtige forbindelser tages helt ved inddampning.

Det er derfor, som forventeligt, klart, at olie ved gravimetrisk bestemmelse (ISO 9377-1) ikke er egnet, når flygtige forbindelser ønskes medbestemt.

Bestemmelse af olie ved gaschromatografi (ISO 9377-2) vil også medføre et mindre tab af flygtige komponenter som følge af tab i ekstraktionstrinnet. Dette tab er dog ubetydeligt sammenlignet med tab ved inddampning. Bestemmelse ved gaschromatografi er derfor langt mere egnet end gravimetri, når flygtige forbindelser ønskes medbestemt.

Uanset valg af slutbestemmelse bemærkes det, at der sker tab af tunge PAH forbindelser (her benz(a)pyren) i oprensningstrinnet.

8 Konklusioner og anbefalinger

Konklusioner

Tidligere undersøgelser (Sammenligning af metoder til bestemmelse af olie i spildevand, 1999) havde vist, at bestemmelse af olie+fedt og olie ved anvendelse af DS/R 208 med tetrachlormethan som ekstraktionsmiddel giver højere resultater end ved anvendelse af pentan som ekstraktionsmiddel. Imidlertid giver ekstraktion med pentan sammenlignelige resultater med ekstraktion med freon, som mange laboratorier i en årrække har anvendt i stedet for tetrachlormethan. Nærværende undersøgelse viser imidlertid kun små forskelle mellem de tre ekstraktionsmidler.

En ændring af DS/R 208 til ISO 9377-1 forventes derfor kun at give små ændringer i det målte koncentrationsniveau, og kun for laboratorier, som fortsat har anvendt tetrachlormethan.

ISO 9377 åbner mulighed for anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler. Undersøgelserne har vist, at genfindingen er uafhængig af det valgte ekstraktionsmiddel, men at pentan i de her anvendte kvaliteter af opløsningsmiddel giver den laveste blindværdi.

Det vurderes derfor, at der ikke er behov for specificering af det anvendte ekstraktionsmiddel ud over, hvad der allerede indgår i ISO 9377.

Sammenligning mellem aluminiumoxid og Florisil som kolonnemateriale ved fjernelse af fedt fra ekstraktet har vist, at Florisil er bedst til fjernelse af fedt. Florisil fjerner dog tillige en del af oliekomponenterne, f.eks. tunge PAH-forbindelser.

Ved gravimetrisk bestemmelse (ISO 9377-1) tabes meget flygtige stoffer (BTEX, C10 og C12) fuldstændig. Tabet sker fortrinsvis ved ekstraktion og inddampning.

Den tidligere undersøgelse (Sammenligning af metoder til bestemmelse af olie i spildevand, 1999) viste, at den gravimetrisk bestemmelse giver resultater som er ca. 2/3 af resultaterne ved gaschromatografisk bestemmelse, hvor inddampning undlades. Dette svarer til at gaschromatografisk bestemmelse giver ca. 50% højere resultat end gravimetrisk bestemmelse. Det er i god

overensstemmelse med de ovennævnte resultater vedrørende genfindning af flygtige komponenter.

Phenoler ekstraheres i varierende grad og fjernes næsten fuldstændigt ved oprensning.

Fedtsyrer ekstraheres delvis og fjernes kun delvis (ca. 70 %) ved oprensning. Fedtsyreestere fjernes 100% ved oprensning.

Oprensning fjerner i varierende grad PAH-er, lavest genfindning er set for fluanthen og benz(a)pyren. Inddampning og genopløsning giver ligeledes tab af PAH, særlig 2-methyl naphthalen og benz(a)pyren.

Anbefalinger

Ekstraktion med pentan, som anvendes i ISO 9377, giver resultater, som er sammenlignelige med ekstraktion med freon, som mange laboratorier i en årrække har anvendt i forbindelse med DS/R 208. På denne baggrund anbefales at fastholde kravværdier, som baseres på gravimetrisk bestemmelse.

Undersøgelserne viser, at det valg mellem ekstraktionsmidler, som er muligt i ISO 9377, ikke har betydning for genfindingen, og at genfindning af specifikke olie- og fedtkomponenter er som det kan forventes ved en gravimetrisk bestemmelse. Såfremt gravimetrisk bestemmelse ønskes anvendt, vurderes det, at ISO 9377-1 kan benyttes uden tillæg.

Oprensning af ekstrakt til fjernelse af fedt resulterer i denne undersøgelse af fjernelse af fedt, men også i betydeligt tab af olie. De undersøgelser, som er anvendt af arbejdsgruppen ISO/TC 147/ SC2, viser imidlertid ikke tilsvarende tab.

Undersøgelserne viser også, at der sker betydeligt tab af flygtige komponenter ved den gravimetriske bestemmelse. BTEX og alkaner mindre en C₁₂ tabes fuldstændig, primært ved inddampning og i mindre grad ved ekstraktion. Såfremt flygtige komponenter ønskes medbestemt må en anden metode end gravimetri anvendes, forslagsvis gaschromatografi, hvortil ISO 9377-2 kan anvendes. Herved forventes ca. 50% højere resultater end ved gravimetri, varierende i henhold til det relative indhold af flygtige komponenter i prøven.

9 Referencer

Sammenligning af metoder til bestemmelse af olie i spildevand, Miljøstyrelsen og Spildevandscenter Avedøre I/S 1999

ITM Proficiency Test
2001-2, Oil in Water, Draft Report

DS/R 208 Vandundersøgelse, olie fedt, gravimetrisk metode, April 1980

DS/R 209 Vandundersøgelse, olie fedt, infrarød spektrofotometrisk metode, April 1980

Standard Methods 89, 5520 B, partition, gravimetrisk metode 1989

Standard Methods 89, 5520 C, partition, infrarød metode, 1989

SNV 3896 Rapport fra Statens Naturvådsverk, alternativ metode til ekstraktion og analyse af olie+fedt, 1991

ISO 9377: Water Quality - determination of oil index - Part 1: Method using solvent extraction and gravimetry, 2000

ISO 9377: Water Quality - determination of hydrocarbon oil index - Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography, 2000

DRAFT REPORT Comparative study of two methods for analysis of oil in produced water with Freon-IR (NS 9803) and GC-FID (ISO 9377-2) on 33 platforms in the Norwegian sector, OLF Working Group on Oil in Water 2001, Olieindustriens Landsforening

Analyseverfahren zur Bestimmung von MKW in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser, diplomarbeit im Studiengang Biotechnologie vorgelegt von Nils Potthoff, October 1997, Technische Fachhochschule Berlin, Fachbereich Chemie- und Biotechnik

Entwicklung and Vergleich von Analysenmethoden zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Böden, Disseration zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium, Humboldt-Universität zu Berlin, 23. Juni 1999

Bilag A Forsøgsplan og resultater for forsøg med syntetiske prøver

Forsøgsplan for forsøg med syntetiske prøver

Metode: Ekstraktion og oprensning efter ISO 9377-1 Water Quality - Determination of hydrocarbon oil index – Part 1: Method using solvent extraction and gravimetry, og kvantificering ved gaschromatografi. Pentan blev anvendt som ekstraktionsmiddel.

Prøvemateriale:

BTEX blanding

opløsningsmiddel methanol
DHI-ampul 6

| Komponent | Koncentration mg/L |
|-------------|-----------------------|
| benzen | 100,6 |
| toluen | 100,5 |
| ortho-xylen | 101,4 |
| meta-xylen | 101,4 |
| para-xylen | 101,5 |
| naphtalen | 101,3 |

n-alkan blanding

opløsningsmiddel pentan
DHI aromat II standard

| Komponent | Koncentration mg/L |
|-------------------------|-----------------------|
| n-alkan C ₁₀ | 345,0 |
| n-alkan C ₁₂ | 341,0 |
| n-alkan C ₂₅ | 270,5 |

PAH blanding

opløsningsmiddel pentan

DHI aromat II standard

| Komponent | Koncentration mg/L |
|--------------------|-----------------------|
| 2-methylnaphthalen | 115,6 |
| phenanthren | 116,0 |
| antracen | 108,0 |
| fluanthen | 109,0 |
| pyren | 121,6 |
| benz(a)pyren | 109,0 |

Phenol- og chlorphenol blanding

opløsningsmiddel methanol

DHI ampul 31

| Komponent | Koncentration mg/L |
|------------------------|-----------------------|
| phenol | 200,0 |
| 2-methylphenol | 200,0 |
| 4-chlor-2-methylphenol | 200,0 |
| 2,4-dichlorphenol | 200,0 |
| 2,4,6-trichlorphenol | 200,0 |
| pentachlorphenol | 200,0 |

Fedtsyre-blanding

opløsningsmiddel methanol

DHI fedtsyre ampul

| Komponent | Koncentration mg/L |
|------------------------------|-----------------------|
| myristinsyre C ₁₄ | 212,0 |
| palmitinsyre C ₁₆ | 207,2 |
| stearinsyre C ₁₈ | 209,6 |

Fremstilling af prøvemateriale:

Der fremstilles to prøver af følgende af 5 ml af nedenstående blanding. Der fortyndes med vand til 1 L:

Fremstilling af referenceprøve til gaschromatografi:

Der fremstilles en prøve af ialt 5 ml af nedenstående blanding. Der fortyndes med pentan til 100 mL.

Fremstilling af blandingen fremgår af nedenstående tabel::

| Blanding | mL |
|---------------------------------|----|
| BTEX blanding | 1 |
| n-alkan blanding | 1 |
| PAH blanding | 1 |
| Phenol- og chlorphenol blanding | 1 |
| Fedtsyre blanding | 1 |

Beregnete koncentrationer i prøven er vist i nedenstående tabel:

| Komponent | Koncentration mg/L |
|------------------------------|--------------------|
| benzen | 0,1006 |
| toluen | 0,1005 |
| ortho-xylen | 0,1014 |
| meta-xylen | 0,1014 |
| para-xylen | 0,1015 |
| naphtalen | 0,1013 |
| n-alkan C ₁₀ | 0,3450 |
| n-alkan C ₁₂ | 0,3410 |
| n-alkan C ₂₅ | 0,2705 |
| 2-methylnaphtalen | 0,1156 |
| phenanthren | 0,1160 |
| antracen | 0,1080 |
| fluanthen | 0,1090 |
| pyren | 0,1216 |
| benz(a)pyren | 0,1090 |
| phenol | 0,2000 |
| 2-methylphenol | 0,2000 |
| 4-chlor-2-methylphenol | 0,2000 |
| 2,4-dichlorphenol | 0,2000 |
| 2,4,6-trichlorphenol | 0,2000 |
| pentachlorphenol | 0,2000 |
| myristinsyre C ₁₄ | 0,2120 |
| palmitinsyre C ₁₆ | 0,2072 |
| stearinsyre C ₁₈ | 0,2096 |
| I alt | 4,0712 |

Ekstraktionsmiddel:

Pentan, fabrikat Rathburn

Fremgangsmåde:

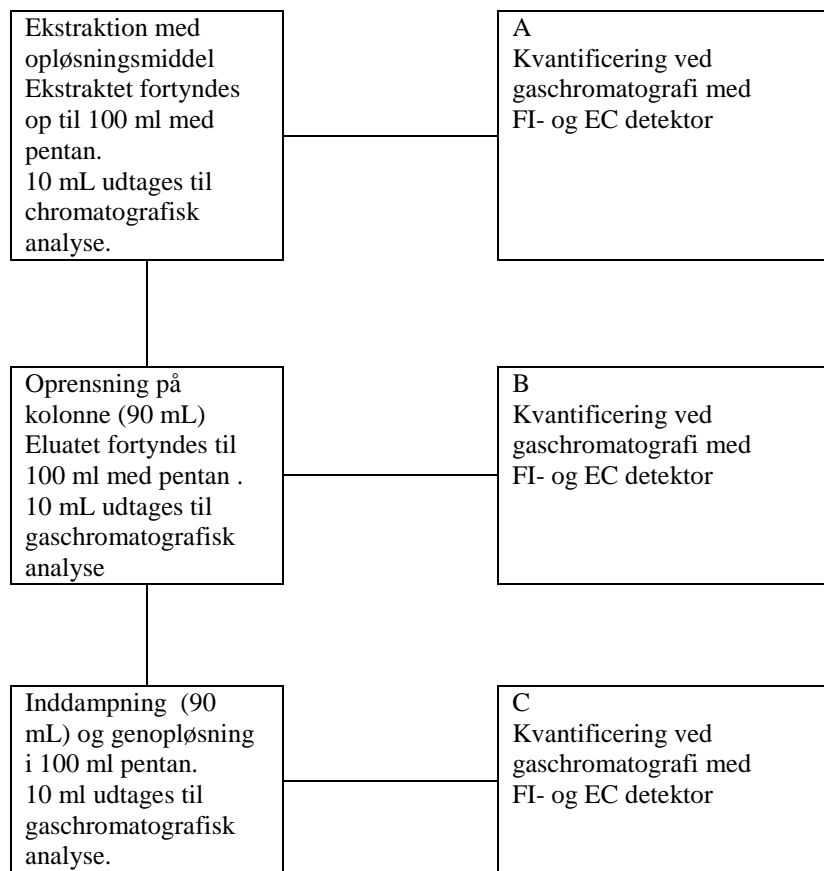
Der udføres dobbeltbestemmelse (I, II) på såvel blindværdier (vand uden tilsætning) som prøverne.

Der udtages delprøver af

- A: ekstraktet inden oprensning
- B: oprenset ekstrakt
- C: genopløst oprenset ekstrakt

Der udføres gaschromatografisk analyse af den fremstillede referenceprøve og samtlige ekstrakter (A, B og C).

Fremgangsmåden er vist i nedenstående diagram:



Gaschromatografi:

Der udføres gaschromatografi på tre systemer som vist nedenfor:

System I:

| Komponenter | Gaschromatografi |
|---|--|
| BTEX blanding n-alkan blanding PAH blanding | Injector: Splitless Kolonne: HP5 MS fused silica capillary column, 30 m, ID 0,25 mm, filmtykkelse 0,5 µm Bæregas: hydrogen Makeup gas: nitrogen, 20 mL/min Kolonne indgangstryk: 17 psi Flow (septum vent): 0,4 mL/min Flow (split vent): 60 mL/min Injectionstemperatur: 315°C Detektortemperatur: 330°C Temperaturprogram: 40°C, 4 min (t=0) 5°C/min til 90°C, 15°C/min til 320°C holdtid 15 minutter Analysetid total: 60 min. Detektion: FID |

System II:

| Komponenter | Gaschromatografi |
|--|--|
| Phenol- og chlorphenol blanding. Phenolerne derivatiseres ved acetylering | <p>Injector: Splitless</p> <p>Kolonner: forgrening til to kolonner: Nr. 1: 1:50 m sammensat af en HP 5:0,25 mm ID og 0,25 µm filmtykkelse og en HT5: 0,22 mm ID og 0,10 filmtykkelse og Nr. 2: 60 m HP 50?:0,25 mm ID og 0,15 µm filmtykkelse</p> <p>Bæregas: hydrogen, flow 1,0 mL/min</p> <p>Makeup gas: nitrogen, 20 mL/min</p> <p>Detektortemperatur: 300°C</p> <p>Temperaturprogram: 90°C, 2 min (t=0) 15°C/min til 150°C, 2°C/min til 190°C hold tid 5 minutter</p> <p>Analysetid total: 46 min.</p> <p>Detektion: ECD, 2 stk.</p> |

System III

| Komponenter | Gaschromatografi |
|--|---|
| Fedtsyre-blanding Fedtsyrerne derivatiseres med diazomethan | Injector: Splitless Kolonne: cyklohexy capillary column, 30 m, ID 0,25 mm, filmtykkelse 0,5 µm Bæregas: hydrogen Makeup gas: nitrogen, 20 mL/min Kolonne indgangstryk: 15 psi Flow (septum vent): 0,4 mL/min Flow (split vent): 60 mL/min Injectionstemperatur: 315°C Detektortemperatur: 350°C Temperaturprogram: 40°C, 4 min (t=0) 5°C/min til 110°C 7°C/min til 320°C Analysetid total: 16 min. Detektion: FID |

Kvantificering og beregninger:

Response af tilsat mængde (svarende til 100%) af en komponent bestemmes ved gaschromatografi af referenceprøven.

Respons af ekstraheret mængde bestemmes ved gaschromatografi af ekstraktet (inden oprensning) (A). Genfindingen beregnes i forhold til gaschromatografi af referenceprøven.

Respons af elueret mængde bestemmes ved gaschromatografi af eluatet (B).

Genfindingen beregnes i forhold til gaschromatografi af referenceprøven ved multiplikation med en faktor på $100/90$, for at tage højde for fortynding ved udtagning af delmængde til gaschromatografi.

Respons af genopløst mængde bestemmes ved gaschromatografi af pentanopløsningen med genopløste komponenter (C).

Genfindingen beregnes ved multiplikation med en faktor $100/90 * 100/90 = 100/81$, for at tage højde for fortynding ved udtagning af delmængde til gaschromatografisk analyse).

Resultater

| Prøve/komponent samt tilsæt koncentration | | Ekstrakt (inden oprens- ning) olie+fedt | Opren- set ekstrakt olie | Gen- opløst ekstrakt |
|--|--------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------|
| Prøve I | tilsat mg/L = 100% | % af tilsat mængde | % af tilsat mængde | % af tilsat mængde |
| BTEX blanding | | | | |
| benzen | 100 | 53 | 47 | 0 |
| toluen | 100 | 64 | 66 | 0 |
| meta+para-xylen | 100 | 95 | 89 | 0 |
| ortho-xylen | 100 | 81 | 75 | 0 |
| naphtalen | 100 | 86 | 58 | 0 |
| n-alkan blanding | | | | |
| n-alkan C ₁₀ | 100 | 87 | 92 | 0 |
| n-alkan C ₁₂ | 100 | 93 | 98 | 0 |
| n-alkan C ₂₅ | 100 | 122 | 130 | 128 |
| PAH blanding | | | | |
| 2-methyl- naphtalen | 100 | 95 | 87 | 6 |
| phenanthren | 100 | 113 | 76 | 68 |
| antracen | 100 | 119 | 78 | 75 |
| fluantren | 100 | 120 | 32 | 32 |
| pyren | 100 | 122 | 54 | 54 |
| benz(a)pyren | 100 | 119 | 24 | 2 |
| Phenol- og chlorphenol blanding | | | | |
| phenol | 100 | 8 | 11 | 8 |
| 2-methylphenol | 100 | 46 | 0 | 0 |
| 4-chlor-2- methylphenol | 100 | 123 | 0 | 0 |
| 2,4- dichlorphenol | 100 | 58 | 0 | 0 |
| 2,4,6- trichlorphenol | 100 | 14 | 0 | 0 |
| pentachlor- phenol | 100 | 0 | 0 | 0 |
| Fedtsyre blanding | | | | |
| myristinsyre C ₁₄ | 100 | 69 | 51 | 40 |
| palmitinsyre C ₁₆ | 100 | 63 | 18 | 14 |
| stearinsyre C ₁₈ | 100 | 70 | 35 | 29 |

| Prøve/komponent samt tilsæt koncentration | | Ekstrakt (inden oprensning) olie+fedt | Oprenset ekstrakt Olie | Genopløst ekstrakt |
|---|--------------------|---------------------------------------|------------------------|--------------------|
| Prøve II | tilsat mg/L = 100% | % af tilsat mængde | % af tilsat mængde | % af tilsat mængde |
| BTEX blanding | | | | |
| benzen | 100 | 21 | 19 | 0 |
| toluen | 100 | 43 | 47 | 0 |
| meta+para-xylen | 100 | 86 | 88 | 0 |
| ortho-xylen | 100 | 79 | 107 | 0 |
| naphtalen | 100 | 66 | 65 | 0 |
| n-alkan blanding | | | | |
| n-alkan C ₁₀ | 100 | 78 | 83 | 0 |
| n-alkan C ₁₂ | 100 | 85 | 90 | 1 |
| n-alkan C ₂₅ | 100 | 107 | 114 | 110 |
| PAH blanding | | | | |
| 2-methyl-naphtalen | 100 | 87 | 78 | 7 |
| phenanthren | 100 | 100 | 65 | 59 |
| antracen | 100 | 104 | 66 | 63 |
| fluantren | 100 | 105 | 25 | 25 |
| pyren | 100 | 122 | 44 | 43 |
| benz(a)pyren | 100 | 107 | 1 | 0 |
| Phenol- og chlorphenol blanding | | | | |
| phenol | 100 | 4 | 8 | 4 |
| 2-methylphenol | 100 | 19 | 0 | 0 |
| 4-chlor-2-methylphenol | 100 | 80 | 0 | 0 |
| 2,4-dichlorphenol | 100 | 60 | 0 | 0 |
| 2,4,6-trichlorphenol | 100 | 13 | 0 | 0 |
| pentachlorphenol | 100 | 3 | 0 | 0 |
| Fedtsyre blanding | | | | |
| myristinsyre C ₁₄ | 100 | 67 | 37 | 47 |
| palmitinsyre C ₁₆ | 100 | 61 | 12 | 16 |
| stearinsyre C ₁₈ | 100 | 67 | 23 | 34 |

Ekstraktionen

Som det fremgår af de to ovenstående tabeller, tabes der betydelige mængder ved ekstraktionen af følgende komponenter:

BTEX blandingen:

benzen, og toluen

Phenol- og chlorphenol blandingen:
phenol, 2-methylphenol, trichlorphenol og
pentachlorphenol.

De øvrige komponenter ekstraheres med en genfinding på
mindst ca. 60 %. PAH blandingen samt n-alkan C₂₅
ekstraheres bedst (omkring 100%).

Oprensningen

Ved oprensningen tabes/fjernes betydelige mængder af
følgende:

PAH blandingen:
Fluantren, pyren og benz(a)pyren
Phenol-og chlorphenol blandingen:
samtlige komponenter
samt
Fedtsyreblandingens:
især palmitinsyre og stearinsyre.

Inddampning og genopløsning

Der er tale om betydelige tab ved dette trin. Tabene omfatter
følgende:

BTEX blandingen:
samtlige komponenter
n-alkan blandingen:
C₁₀ og C₁₂
PAH blandingen:
2-methyl-naphtalen, benz(a)pyren.

Sammenfatning af forsøg med syntetiske prøver

Ved gennemførelse af samtlige trin (ekstraktion, oprensning
samt inddampning og genopløsning) tabes følgende:

BTEX blandingen:
samtlige komponenter
n-alkan blandingen:
n-alkaner med kædelængde mindre en C₁₂
PAH blandingen:
2-methyl-naphtalen og benz(a)pyren
samt et mindre tab af fluantren
Phenol- og chlorphenol blandingen:
samtlige komponenter
Fedtsyre blandingen:
palmitinsyre og i mindre grad stearinsyre og
myristinsyre

Bilag B Forsøgsplan og resultater for forsøg med forskellige opløsningsmidler og oprensningssmidler

Forsøgsplan for bestemmelse af indflydelsen af at anvende forskellige opløsningsmidler: pentan, hexan, petroleumsether og isohexan

Metode: ISO 9377-1 Water Quality - Determination of hydrocarbon oil index – Part 1: Method using solvent extraction and gravimetry

Prøvemateriale:

Fedtopløsning:

Stearyl Stearat, 603,3 mg opløses i 25 mL pentan svarende til 24132 mg/L

Fedtprøverne fremstilles af 1 mL af pentanopløsningen, der fortyndes med vand til 1 L, svarende til 24,132 mg/L

Olieopløsning:

Fuel Oil fra Statoil, 405,6 mg opløses i 25 ml acetone svarende til 20280 mg/L.

Olieprøverne fremstilles af 1 mL acetoneopløsning, der fortyndes med vand til 1L, svarende til 20,280 mg/L

Opløsningsmidler:

Pentan, fabrikat Rathburn, HLPC Grade

Hexan, fabrikat Rathburn, HLPC Grade

Petroleumsether: fabrikat Baker,

(hydrogenbehandlet)

Isohexan, Merck (lichrosolv)

Fremgangsmåde:

Der udføres tredobbelbestemmelse (I, II, III) på såvel blindværdier (vand uden tilsætning) som fedt- og olieprøverne og ved anvendelse af samtlige fire opløsningsmidler.

Resultater:

ISO 9377-1, opløsningsmidler

| Opløsningsmiddel | | Olie+ fedt | Olie | Gen- finding | Gen- finding |
|--|----------------|---------------|-------|--------------------|-----------------|
| Pentan (Rathburn) | | | | | |
| Prøve | tilsat mg/L | mg/L | mg/L | % Olie+ fedt | % Olie |
| Blind I | | 1,60 | 1,60 | | |
| Blind II | | 1,50 | 1,50 | | |
| Blind III | | 1,50 | 0,80 | | |
| Fedt I | 24,13 | 24,90 | -0,50 | 103 | |
| Fedt II | 24,13 | 24,70 | -0,30 | 102 | |
| Fedt III | 24,13 | 22,50 | -0,30 | 93 | |
| Fuel Oil I | 20,28 | 17,00 | 6,60 | 84 | 33 |
| Fuel Oil II | 20,28 | 17,20 | 6,70 | 85 | 33 |
| Fuel Oil III | 20,28 | 17,40 | 5,30 | 86 | 26 |
| Hexan (Rathburn) | | | | | |
| Blind I | | 3,30 | 2,90 | | |
| Blind II | | 3,40 | 3,10 | | |
| Blind III | | 4,20 | 2,80 | | |
| Fedt I | 24,13 | 24,40 | -0,80 | 101 | |
| Fedt II | 24,13 | 25,10 | -0,70 | 104 | |
| Fedt III | 24,13 | 26,20 | -0,80 | 109 | |
| Fuel Oil I | 20,28 | 18,20 | 6,70 | 90 | 33 |
| Fuel Oil II | 20,28 | 14,00 | 6,80 | 69 | 34 |
| Fuel Oil III | 20,28 | 14,80 | 5,80 | 73 | 29 |
| Petroleumether (Baker, hydrogenbehandlet) | | | | | |
| Blind I | | 6,70 | 6,20 | | |
| Blind II | | 6,90 | 6,10 | | |
| Blind III | | 5,90 | 5,80 | | |
| Fedt I | 24,13 | 28,00 | -4,00 | 116 | |
| Fedt II | 24,13 | 28,80 | -4,30 | 119 | |
| Fedt III | 24,13 | 27,60 | -4,10 | 114 | |
| Fuel Oil I | 20,28 | 14,50 | 7,00 | 71 | 35 |
| Fuel Oil II | 20,28 | 13,90 | 6,90 | 69 | 34 |
| Fuel Oil III | 20,28 | 14,80 | 6,36 | 73 | 31 |
| Isohexan (Merck) | | | | | |
| Blind I | | 5,60 | 5,20 | | |
| Blind II | | 6,40 | 6,00 | | |
| Blind III | | 5,20 | 5,10 | | |
| Fedt I | 24,13 | 22,10 | -0,60 | 92 | |
| Fedt II | 24,13 | 22,60 | -1,70 | 94 | |
| Fedt III | 24,13 | 23,30 | 1,90 | 97 | |
| Fuel Oil I | 20,28 | 16,40 | 7,80 | 81 | 38 |
| Fuel Oil II | 20,28 | 16,40 | 6,90 | 81 | 34 |
| Fuel Oil III | 20,28 | 16,40 | 6,80 | 81 | 34 |

Som det fremgår af ovenstående tabel er genfindelsen relativt lav for olie (omkring 30%) for samtlige tre opløsningsmidler.

Olie tabes ved såvel ekstraktionen som ekstraktionen som oprensningen.

Genfindelsen af fedt (olie+fedt) er derimod høj.

Fedt fjernes helt ved oprensning.

Blindværdierne er lavest ved pentan og relativt høje for petroleumsether og isohexan.

Forsøgsplan for bestemmelse af indflydelsen af at anvende forskellige opløsningsmidler: tetrachlormethan, freon og pentan

Metode: ISO 9377-1 Water Quality - Determination of hydrocarbon oil index – Part 1: Method using solvent extraction and gravimetry

Prøvemateriale:

Prøvemateriale:

Fedtopløsning:

Stearyl Stearat, 602,9 mg opløses i 25 mL pentan svarende til 24116 mg/L

Olieopløsning:

Fuel Oil fra Statoil, 511,8 mg opløses i 25 ml acetone svarende til 20472 mg/L

Prøverne fremstilles af 1 mL af hver af opløsningene, der fortyndes med vand til 1 L, svarende til 24,116 mg fedt/L og 20,472 mg olie/L

Opløsningsmidler:

Tetrachlormethan, Merck Uvasol 2209

Freon (1,1,2-trichlortrifluorethan) Merck

Uvasol 8440, TF 113

Pentan, fabrikat Rathburn, HPLC Grade

Fremgangsmåde:

Der udføres tredobbelbestemmelse (I, II, III) på såvel blindværdier (vand uden tilsætning) som prøverne.

Prøverne ekstraheres og inddampes, og der foretages vejning af de ekstraheres forbindelser.

Bemærk! Der indgår ingen oprensning på søjle.

Resultater:

| Opløsningsmiddel | | Olie+ Fedt | Genfinding |
|-------------------------|--------------------------|------------|------------|
| Tetrachlormethan | | | |
| Prøve | tilsat olie+fedt mg/L | mg/L | % |
| Blind I | | 2,2 | |
| Blind II | | 2,1 | |
| Blind III | | 2,4 | |
| Prøve I | 20,47+24,12 | 40,9 | 87 |
| Prøve II | 20,47+24,12 | 44,6 | 95 |
| Prøve III | 20,47+24,12 | 45,9 | 98 |
| Freon | | | |
| Blind I | | 2,6 | |
| Blind II | | 2,5 | |
| Blind III | | 2,4 | |
| Prøve I | 20,47+24,12 | 43,7 | 92 |
| Prøve II | 20,47+24,12 | 41,4 | 87 |
| Prøve III | 20,47+24,12 | 45,0 | 95 |
| Pentan | | | |
| Blind I | | 2,5 | |
| Blind II | | 2,3 | |
| Blind III | | 2,5 | |
| Prøve I | 20,47+24,12 | 42,5 | 90 |
| Prøve II | 20,47+24,12 | 41,2 | 87 |
| Prøve III | 20,47+24,12 | 43,1 | 92 |

Resultaterne viser god og samme genfinding ved anvendelse af alle tre opløsningsmidler.

Forsøgsplan for bestemmelse af indflydelsen af forskellige oprensingsmaterialer

Metoder: DS/R 208 Vandundersøgelse, olie fedt, gravimetrisk metode, April 1980, hvor det foreskrevne ekstraktionsmiddel tetrachlormethan blev erstattet med freon.

ISO 9377-1 Water Quality - Determination of hydrocarbon oil index – Part 1: Method using solvent extraction and gravimetry, hvor dels Florisil anvendtes som oprensingsmiddel, dels blev erstattet med aluminiumoxid, som foreskrevet i DS/R 208. Pentan blev anvendt som ekstraktionsmiddel.

Prøvemateriale:

Fedtopløsning:

Stearyl Stearat, 602,9 mg opløses i 25 mL pentan svarende til 24116 mg/L

Olieopløsning:

Fuel Oil fra Statoil, 511,8 mg opløses i 25 ml acetone svarende til 20472 mg/L

Prøverne fremstilles af 1 mL af hver af opløsningene, der fortyndes med vand til 1 L, svarende til 24,116 mg fedt/L og 20,472 mg olie/L

Opløsningsmidler:

Freon, fabrikat Merck Uvasol Art. 8239

Pentan, fabrikat Rathburn, HPLC Grade

Fremgangsmåde:

Der udføres dobbeltbestemmelse (I, II) på såvel blindværdier (vand uden tilsætning) som prøverne.

Resultater:

DS/R 208 og ISO 9377-1, oprensningsmiddel

| Metode | Olie+ Fedt | Olie | Gen- finding | Gen- finding | |
|---|--------------------------|------|-----------------|--------------------|-----------|
| DS/R 208, freon | | | | | |
| Prøve | tilsat olie+fedt mg/L | mg/L | mg/L | % Olie+ fedt | % Olie |
| Blind I | | 0,60 | 0,80 | | |
| Blind II | | 0,40 | 0,60 | | |
| Prøve I | 20,47+24,12 | 42,3 | 36,8 | 102 | 180 |
| Prøve II | 20,47+24,12 | 45,2 | 37,3 | 101 | 182 |
| ISO 9377-1, Oprensning med aluminiumoxid | | | | | |
| Blind I | | 0,40 | 0,50 | | |
| Blind II | | 0,50 | 0,40 | | |
| Prøve I | 20,47+24,12 | 42,3 | 36,8 | 102 | 190 |
| Prøve II | 20,47+24,12 | 42,3 | 35,0 | 93 | 171 |
| ISO 9377-1, Oprensning med Florisil | | | | | |
| Blind I | | 0,50 | 0,40 | | |
| Blind II | | 0,40 | 0,60 | | |
| Prøve I | 20,47+24,12 | 45,6 | 11,7 | 102 | 57 |
| Prøve II | 20,47+24,12 | 44,1 | 12,3 | 99 | 60 |

Det fremgår af ovenstående tabel, at Florisil er et langt mere effektivt oprensningsmiddel end aluminiumoxid til fjernelse af fedt.

Forsøgsplan for bestemmelse af om der har været tale om overmætning af aluminuoxid, altså om oprensningkapaciteten ahr været opbrugt.

Metoder: DS/R 208 Vandundersøgelse, olie fedt, gravimetrisk metode, April 1980, hvor det foreskrevne ekstraktionsmiddel tetrachlormethan blev erstattet med pentan.

Prøvemateriale:

Fedtopløsning:

Vindruekerneolie, 4023,8 mg opløses i 250 mL pentan svarende til 16095 mg/L

Prøverne fremstilles ved forskellige fortyndinger af denne opløsning op til 50 mL med pentan.

Opløsningsmidler:

Pentan, fabrikat Rathburn, HPLC Grade

Fremgangsmåde:

Der udføres tredobbeltbestemmelse (I, II, III) på såvel blindværdier (pentan uden tilsætning) som prøverne.

Det tilsættes 50 mL fedtopløsning til aluminiumoxidkolonnen og skylles efter med 10 mL ren pentan.

Indholdet beregnes som det var 1 L vandprøve der var blevet analyseret

Resultater:

Oprensning i henhold til DS/R 208 med pentan som solvent

| Metode | | Olie | Olie gennemsnit |
|---|------------------|------|-----------------|
| Prøve | tilsat fedt mg/L | mg/L | mg/L |
| DS/R 208, aluminiumoxid modificeret til pentan | | | |
| Blind I | 0 | 1,6 | 1,8 |
| Blind II | 0 | 2,0 | |
| Blind III | 0 | 1,8 | |
| 10 mg | 10,06mg/50 mL | 1,7 | 1,7 |
| | | 1,8 | |
| | | 1,6 | |
| 25 mg | 24,14 mg/ 50 mL | 1,8 | 1,9 |
| | | 2,1 | |
| | | 1,8 | |
| 100 mg | 100,6 mg/50 mL | 1,9 | 1,9 |
| | | 2,2 | |
| | | 1,6 | |
| 200 mg | 201,2 mg/50 mL | 2,1 | 2,0 |
| | | 2,0 | |
| | | 2,1 | |
| 500 mg | 531 mg/50 mL | 3,2 | 3,4 |
| | | 3,5 | |
| | | 3,4 | |

Det fremgår af ovenstående tabel, at Aluminiumoxid er et effektivt oprenningsmiddel til at fjerne fedt i form af vindruekerneolie. Kapaciteten er i DS/R 208 anført til ca. 250 mg polære forbindelser. Der ses også en svag stigning ved tilsætning af 500 mg fedt.

Gaschromatografisk karakterisering af den anvendte Fuel Oil fra Statoil

| Komponenter | Kogepunkts -interval | I % af den totale mængde |
|--------------------------------------|---------------------------------|---|
| < C₁₄ | >253 | 1 |
| C₁₄-C₂₅ | 253-400 | 29 |
| C₂₅-C₃₅ | 400-483 | 53 |
| C₃₅-C₄₀ | 483-504 | 16 |
| >C₄₀ | >504 | 2 |
| I alt | | 100 |

Bilag C Sammenfatning af den metodeafprøvning, om ITM i Sverige afholdt i marts 2001 med et formål, at sammenligne ISO 9377-2 (GC-ID) med IR-metode og gravimetrisk bestemmelse

Metodeafprøvningen, som ITM i Sverige afholdt i marts 2001, og hvor ISO 9377-2 (gaskromatografi flammeionisationsdetektion (GC-FID)) blev sammenlignet med hidtil anvendte metoder (IR-metode og gravimetri), havde til formål, at forbrede eller alternativt at eliminere anvendelsen af uheldige metoder til bestemmelse af olie i vand.

Prøvematerialet

Olieprøverne blev fremstillet af en blanding af lige dele af en diesel olie og en lubricant olie, der blev opløst i 2-propanol og fordelt i 10 mL vials. De blev fremstillet i alt seks olieprøver.

Vandprøverne blev fremstillet af de deltagende laboratorier ved fortynding af de seks olieprøver 1000 gange med vand. Fire fortyndede prøver skulle anvendes til GC-FID bestemmelse, mens de resterende to fortyndede prøver skulle anvendes til gravimetrisk bestemmelse eller IR-spektrofotometrisk bestemmelse. I nogle af prøverne var der tilsat humussyre og fedtstoffer.

En vial, der indeholdt ren olie, blev medsendt til de deltagende laboratorier. Denne olie skulle bruges som standard eller til sammenligning med laboratoriets egen standard.

Deltagende laboratorier

I alt ca. 40 laboratorier deltog i metodeafprøvningen.

Anvendte analyse metoder

De deltagende laboratorier anvendte en række forskellige metoder baseret på GC-FID, gravimetri og IR-spektrofotometrisk bestemmelse.

Statistisk behandling af data

De opnåede analyseresultater blev statistisk behandlet i henhold til Youden.

Blandt andet middelværdier, medianværdier, standard afvigelser og variationskoefficienter blev beregnet og laboratoriernes data plottet ind i et diagram.

Udelukkelse af outliers blev foretaget manuelt, og i tilfælde, hvor resultaterne var angivet som "mindre end".

Resultater

Antallet af laboratorier, der indgår med data er fra 10 til 19 efter udelukkelse af op til 10 laboratorier.

Variationskoefficienterne ligger for samtlige prøver på ca. 25 % .

Genfindingerne ligger fra ca. 70 til 110 %.

Anbefalinger

Selv om metodeafprøvningen ikke viste signifikant forskel ved sammenligning af resultater fra bestemmelser baseret på infrarød spektrometri, gaschromatografi efter ISO 9377-2, anbefales det, at hvert laboratorium foretager en sammenligning, inden en ny metode tages i anvendelse.

Indenfor metode variationerne adskilte sig ikke signifikant fra hinanden, og genfindelserne blev vurderet som tilfredsstillende.

Det angives som foruroligende med det store antal outliers.

Det fremhævedes, at IR-spektrofotometri er en let og hurtig metode, som laboratorierne har erfaring med. Ulempen ved metoden er anvendelsen af et sundhedsskadeligt opløsningsmiddel.

Bestemmelser i henhold til ISO 9377 er at foretrække alene på grund af valget af opløsningsmiddel. Ulempen ved metoden er, at den er mere arbejdskrævende end bestemmelser baseret på IR-spektrofotometri.

Bilag D Sammenfatning af rapporter over metoder til bestemmelse af olie+fedt tilvejebragt efter henvendelse til medlemmer af ISO arbejdsgruppen

Der blev rettet henvendelser til convenor og det danske medlem af arbejdsgruppen ISO /TC 147/SC 2. Det er denne arbejdsgruppe, der har stået for udarbejdelsen af ISO 9377.

Formålet med disse henvendelser var at fremskaffe det forsøgsmateriale som arbejdsgruppen måtte have anvendt i forbindelse med udarbejdelse af anbefalingen af metoden.

Henvendelsen til convenor resulterede i fremskaffelse af tre rapporter:

- DRAFT REPORT Comparative study of two methods for analysis of oil in produced water with Freon-IR (NS 9803) and GC-FID (ISO 9377-2) on 33 platforms in the Norwegian sector, OLF Working Group on Oil in Water 2001, Olieindustriens Landsforening
- Analyseverfahren zur Bestimmung von MKW in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser, diplomarbeit im Studiengang Biotechnologie vorgelegt von Nils Potthoff, October 1997, Technische Fachhochschule Berlin, Fachbereich Chemie- und Biotechnik
- Entwicklung and Vergleich von Analysenmethoden zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Böden, Disseration zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium, Humboldt-Universität zu Berlin, 23. Juni 1999

Nedenfor er relevante dele af de tre rapporter omtalt.

DRAFT REPORT Comparative study of two methods for analysis of oil in produced water with Freon-IR (NS 9803) and GC-FID (ISO 9377-2) on 33 platforms in the Norwegian sector, OLF Working Group on Oil in Water 2001, Olieindustriens Landsforening

Rapporten behandler bestemmelse af olie i vandprøver. ISO 9377-2 angives at give 7% lavere resultater end freon/infrarød bestemmelse.

De observerede forskelle vurderes som små, og det konkluderes, at der ikke bør ændres på udledningsgrænserne for olie i vand i forbindelse med implementering af den nye ISO 9377-2 i vand fra olieplatforme.

Analyseverfahren zur Bestimmung von MKW in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser, diplomarbeit im Studiengang Biotechnologie vorgelegt von Nils Potthoff, October 1997, technische Fachhochschule Berlin, Fachbereich Chemie- und Biotechnik

Rapporten behandler bestemmelse af mineral olie i vand ved anvendelse af kapillær gaschromatografi. Som ekstraktionsmiddel anvendtes n-pentan, n-hexan, cyklohexan, petroleumsether og dichlormethan. Petroleumsether vurderes som det bedste ekstraktionsmiddel.

Til oprensning anvendtes Kieselgel og Florisil. Genfindelsen ligger på fra 96-99%. På baggrund af de gennemførte forsøg er der foreslået en metode til bestemmelse af olie i vandprøver.

Rapportens resultater er desuden anvendt ved udarbejdelse af ISO 9377-2.

Entwicklung and Vergleich von Analysenmethoden zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Böden, Disseration zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium, Humboldt-Universität zu Berlin, 23. Juni 1999

Baggrunden for det arbejde, som er rapporteret i ovennævnte rapport, er et ønske om at erstatte trichlortrifluorethan (Freon R 113) ved bestemmelse af olie i vandprøver (rapportens første del).

Undersøgelserne omfatter anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler samt forskellige oprensningsmidler. Desuden er tilstedeværelse af detergenters indflydelse på genfindingen vurderet.

Den efterfølgende gaschromatografiske bestemmelse er blevet udviklet og optimeret.

De opnåede resultater er anvendt af ISO arbejdsgruppen som grundlag for udarbejdelse af ISO 9377-2.