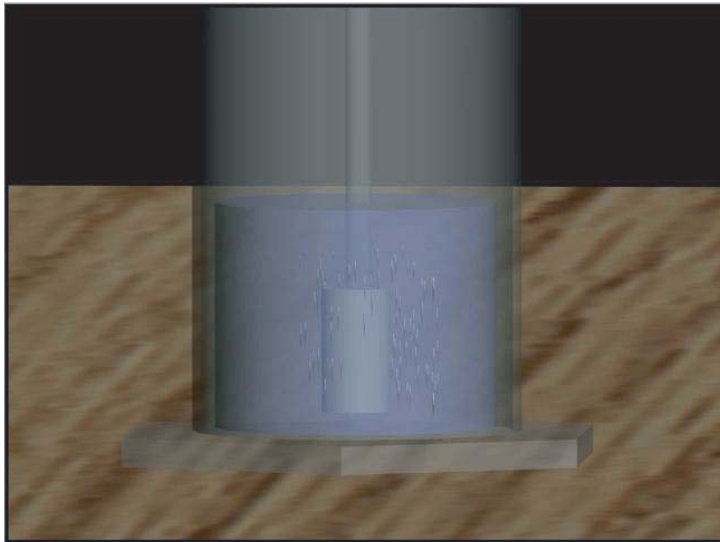


CHALMERS



Analys av VOC i vatten med purge and trap teknik

Examensarbete inom civilingenjörsprogrammet i Väg- och vattenbyggnad

MARTIN JERKSJÖ

Institutionen för bygg- och miljöteknik
Vatten Miljö Teknik

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, 2005

Examensarbete 2005:42

ABSTRACT

In year 2000 the EU submitted the so called Water directive. The purpose of the directive is to achieve “good status” in all waters of Europe and also to achieve a sustainable usage of the water. To reach the first of these objectives methods for analysis of pollutions in low concentrations is needed.

This master thesis appeared as a consequence of the Water directive. A purge and trap method for analysis of the volatile organic compounds (VOC) benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in water was developed. The goal was to replace liquid-liquid extraction, which is used today at IVL, and to reach a limit of detection in ng l^{-1} level. The separation and detection was made with a gas chromatograph (GC) and a flame ionization detector (FID). In the background study a research of the methods today available for analysis of VOC in water was done.

Today almost all analysis of VOC in water is performed with purge and trap technique. The method is well established and has the capacity to reach low detection levels with low standard deviation. A newer and promising method is solid phase microextraction (SPME). This method is at present time not capable of reaching as low limits of detection and low standard deviation as purge and trap, but is more user friendly, easier, quicker and more cost-efficient. SPME is a method which today constantly improves and may perhaps one day replace purge and trap as a standard method for the analysis of several VOC.

During the development of the purge and trap method it was investigated how parameters such as temperature, gas flow and sample volume affects the recovery. For all the analytes an recovery of about 80 % was achieved when extraction was performed at room temperature and at 40 °C. When the temperature was increased to 60 °C the recovery increased to 90 % for all the analytes except benzene. When higher temperatures was used the time of extraction decreased but at the same time the uncertainty of the measurements of benzene increased. o-Xylene showed to be the hardest of the analytes to extract from the water and was completely extracted (90 %) only at 60 °C. Of the various gas flows used, a flow of 300 ml min^{-1} showed to give the best results by resulting in relatively small bubbles without creating an extensive back pressure in the bottle.

When temperatures of 40 °C and 60 °C was used problems with the chromatography appeared. This problem was a consequence of water contaminating the adsorbent material and was solved by using a water trap containing Soda lime.

The used adsorbent material Tenax-TA worked out well for all the BTEX-compounds except benzene which at some occasions was shown to break through the adsorbent material.

At a temperature of 60 °C, a gas flow of 300 ml min^{-1} and an extraction time of 8 minutes surface water from Järnbrott (Göteborg) and groundwater from Rövarekulan (Skåne) and Gallaredkällan (Halmstad) was analysed. The samples was analysed with the standard addition method as well as a method without standard addition. Most of the BTEX concentrations measured was between 2 ng l^{-1} and 100 ng l^{-1} . The developed purge and trap method has theoretical limits of detection for BTEX between 2 ng l^{-1} and 15 ng l^{-1} .

SAMMANFATTNING

År 2000 lade EU fram det så kallade vattendirektivet. Direktivets syfte är att senast år 2015 uppnå ”god status” för allt vatten i Europa och även att skapa en hållbar vattenanvändning. För att uppnå det första målet behövs analysmetoder som klarar att mäta kemikalier i vatten vid mycket låga koncentrationer.

Detta examensarbete uppstod som en följd av vattendirektivet för att mäta låga koncentrationer i vatten. En purge and trap metod för analys av de flyktiga organiska föreningarna (VOC) bensen, toluen, etylbensen och xylen (BTEX) i vatten utvecklades. Målet var att kunna ersätta den på IVL idag använda metoden vätske-vätske extraktion och att nå en detektionsgräns på ng l^{-1} nivå. För separation och detektion användes en gaskromatograf (GC) och en flamjonisationsdetektor (FID). I bakgrundsstudien undersöktes bland annat idag tillgängliga analysmetoder för VOC i vatten.

Idag utförs de flesta vattenanalyser av VOC med purge and trap teknik. Det är en sedan länge etablerad metod som ger låga detektionsgränser med små standardavvikelser. En nyare lovande metod är solid phase microextraction (SPME). Metoden kan ännu inte erbjuda analyser med samma tillförlitlighet som purge and trap men är bättre vad gäller enkelhet, snabbhet och kostnadseffektivitet. SPME utvecklas ständigt och ser ut att en dag kunna ersätta purge and trap som standardmetod för analys av flera VOC.

Vid utveckling av analysmetoden studerades genom olika försök hur parametrar som temperatur, gasflöde och vattenvolym påverkar utbytet.

För alla studerade analyter uppnåddes ett utbyte omkring 80 % vid extraktion vid rumstemperatur och vid 40 °C. Då temperaturen höjdes till 60 °C ökades utbytet till 90 % för alla analyter utom bensen. Med ökad temperatur minskades extraktionstiden men samtidigt uppträdde en mätosäkerhet för bensen. o-Xylen visades vara svårast att extrahera ur vattnet och endast vid den högst använda temperaturen, 60 °C, gavs en fullständig extraktion (90 %) av ämnet inom en rimlig tid relativt de andra analyterna. Av de använda gasflödena gav 300 ml min^{-1} bäst resultat genom att skapa relativt små bubblor utan att skapa ett inte alltför stort baktryck i flaskan.

Då extraktionstemperaturer vid 40 °C och 60 °C användes uppstod problem vid kromatografen i form av förskjutna toppar. Detta problem var en följd av att adsorbenten kontaminerats med vatten och löstes genom att använda en vattenfälla innehållande Natronkalk.

Den använda adsorbenten Tenax-TA fungerade bra till alla analyter utom bensen vilken visade sig bryta igenom vid ett par tillfällen.

Med en extraktionstemperatur på 60 °C, ett gasflöde på 300 ml min^{-1} och en extraktionstid på 8 minuter analyserades dagvattenprover ifrån Järnbrott (Göteborg) samt grundvattenprover ifrån Rövarkulan (Skåne) och Gallaredkällan (Halmstad). Proverna analyserades dels med standardtillsatsmetoden och dels med en metod utan standardtillsats. De flesta BTEX-halter som uppmättes i dessa vatten låg mellan 2 ng l^{-1} och 100 ng l^{-1} . Den i arbetet utvecklade purge and trap metoden har en teoretisk detektionsgräns för BTEX mellan 2 ng l^{-1} och 15 ng l^{-1} .

Förord

Detta examensarbete har utförts hos IVL Svenska Miljöinstitutet AB och vid institutionen för bygg- och miljöteknik inom ramen för civilingenjörsutbildningen för kemiteknik på Chalmers. Jag vill främst tacka mina handledare Lena Blom och Annika Potter som alltid ställt upp när jag behövt vägledning. Jag vill också tacka min examinator professor Greg Morrison och Ann-Margret Strömvall, båda på Institutionen för bygg och miljöteknik, Vatten Miljö Teknik.

Jag vill även speciellt tacka Ann Sjöblom för all hjälp på labbet, Leif Lingblom för hjälpen med tillverkning av utrustning och Lotta Lewin-Pihlblad (SGU) som skickat mig vattenprover och svarat på frågor. Utöver nämnda personer vill jag tacka övrig personal på IVL som ställt upp och hjälpt mig under min tid som examensarbetare. Slutligen vill jag tacka min familj och min flickvän som stöttat mig under arbetets gång.

Innehållsförteckning

ABSTRACT	III
SAMMANFATTNING.....	V
FÖRORD.....	VII
1 INLEDNING	3
1.1 SYFTE.....	3
1.2 METOD	3
2 BAKGRUND.....	5
2.1 EU:S VATTENDIREKTIV	5
2.2 VOC.....	5
2.2.1 Naturligt producerade VOC	6
2.2.2 Halogenerade VOC	7
2.3 BENSEN, TOLUEN, ETYLBENSEN OCH XYLENERNA (BTEX)	7
2.3.1 Gränsvärden	7
2.4 VOC I VATTEN	8
2.5 VOC I LUFT.....	10
2.6 EXTRAKTIONS- OCH KONCENTRERINGSMETODER FÖR ANALYS AV VOC I VATTEN.....	12
2.6.1 Kromatografi och detektion.....	12
2.6.2 On-line/off-line utföranden.....	12
2.6.3 Headspace baserade metoder.....	12
2.6.4 Andra metoder	17
2.7 SAMMANSTÄLLNING AV EXTRAKTIONS- KONCENTRERINGSMETODER FÖR ANALYS AV VOC I VATTEN	24
2.8 HENRYS LAG	26
2.8.1 Henrys lag och purge and trap	27
2.8.2 Henrykonstanter för BTEX	28
2.9 ADSORBENTMATERIAL	29
2.9.1 Vattenaffinitet och bildning av nedbrytningsprodukter	29
2.10 GENOMBROTTSVOLYMER.....	31
2.11 PROVTAGNING.....	32
2.12 PROVBEHANDLING	33
3 EXPERIMENTELLT	35
3.1 INSTRUMENT OCH UTRUSTNING.....	35
3.1.1 Uppställning 1	36
3.1.2 Uppställning 2	36
3.1.3 Vattenfälla	36
3.2 STANDARDER	37
3.2.1 Standard 1.....	37
3.2.2 Standard 2.....	37
3.2.3 Standard 3.....	37
3.2.4 Standard 4.....	37
3.2.5 Standard 5.....	37
3.2.6 Standard 6.....	37
3.2.7 Standard 7.....	38
3.3 UTFÖRANDE	39
3.3.1 Diskning.....	39
3.3.2 Avvärmning av adsorbentrör	39
3.3.3 Spikning av vattenprover	39
3.3.4 Vattenblanker.....	39
3.3.5 Försök med uppställning 1	40
3.3.6 Försök med uppställning 2	40
4 RESULTAT OCH DISKUSSION	45
4.1 STANDARDKURVA, FÖRSÖK 1	45
4.2 STANDARDKURVA, FÖRSÖK 2.....	46

4.3	STANDARDKURVA, FÖRSÖK 3	47
4.4	PROVVOLYM	48
4.5	SALTVATTEN	48
4.6	TIDSBEROENDE, RUMSTEMPERATUR	49
4.7	TIDSBEROENDE, 40 °C	51
4.8	TIDSBEROENDE, 60°C	52
4.9	GENOMBROTT, RUMSTEMPERATUR	53
4.10	GENOMBROTT, 40 °C OCH 60 °C	53
4.11	VATTENINTERFERENS	55
4.12	DAGVATTEN, JÄRNBROTT	57
4.13	GRUNDVATTEN, RÖVAREKULAN	58
4.14	GRUNDVATTEN, GALLAREDKÄLLAN	59
4.15	PURGE AND TRAP/VÄTSKE-VÄTSKE EXTRAKTION	59
5	SLUTSATSER	61
6	REFERENSER	63
7	BILAGOR	67

1 Inledning

Flyktiga organiska föreningar (VOC) är en stor grupp ämnen. Deras förekomst i miljön kan vara både naturlig eller orsakad av mänsklig aktivitet. En del av dem kan ha en direkt eller indirekt hälsopåverkan på människor. På grund av ämnernas höga flyktighet och deras förmåga att ingå i atmosfäriska reaktioner har framförallt deras förekomst i luft uppmärksamats och varit föremål för mätningar och utsläppskontroll. I och med EU:s nya vattendirektiv har det blivit allt viktigare att utreda och kartlägga hur stora mängder VOC och andra kemikalier som förekommer i våra vatten. Kraven som ställs i direktivet innebär att analytiska metoder för mätningar av låga haltnivåer av dessa ämnen måste finnas tillgängliga även i vatten. På IVL använd idag vätske-vätske extraktion vid analys av VOC i vatten. Denna metod är inte anpassad till mätning i de låga haltområden som ofta krävs vid analys av naturliga prover och har andra nackdelar som till exempel höga blanknivåer av bensen och hantering av giftigt lösningsmedel.

1.1 Syfte

Examensarbetet innebar utveckling och kvalitetssäkring av en purge and trap metod för analys av VOC i vatten. Målet var att hitta en lämplig metod att ersätta den på IVL idag använda vätske-vätske extraktionen och att nå en detektionsgräns på ng l^{-1} nivå. För att begränsa antalet studerade ämnen valdes i första hand de flyktiga aromatiska föreningarna bensen, toluen, etylbensen samt o-, m- och p-xylen (BTEX). I bakgrundsstudien undersöktes bland annat idag tillgängliga metoder för analys av VOC i vatten.

1.2 Metod

I den praktiska delen av arbetet utvecklades en purge and trap metod. Purge and trap steget var ett off-line utförande, medan desorption, separation och detektion utfördes on-line. För kromatografisk separation användes en gaskromatograf (GC), för detektion en flamjonisationsdetektor (FID). I bakgrundsstudien användes i första hand vetenskapliga artiklar och facklitteratur.

2 Bakgrund

2.1 EU:s vattendirektiv

Vatten är något som många av oss ser som en självklarhet. Det är förutom en förutsättning för allt liv också en nödvändighet för många av våra ekonomiska aktiviteter. Tyvärr är en stor del av jordens vatten förorenat och över 1,2 miljarder människor saknar tillgång till rent dricksvatten. Europa är, jämfört med andra delar av världen, relativt skonat ifrån stora problem förknippade till vattenföroreningar. Ändå beräknas att: 20 % av allt ytvatten inom Europeiska unionen hotas allvarligt av föroreningar, 60 % av Europas städer överutnyttjar sina grundvattenresurser och 50 % av våtmarkerna till följd av detta överutnyttjande befinner sig i "faroazonen" (Europeiska kommissionen 2002).

För att försöka förbättra situationen har ett ramdirektiv för vatten lagts fram av den Europeiska unionen. Detta Europaparlamentets och rådets direktiv 2000/60/EG av den 23 oktober 2000 (Europeiska unionen 2000) som kort brukar kallas vattendirektivet har som mål att senast 2015 uppnå "god status" för allt vatten i Europa och även att skapa en hållbar vattenanvändning. Direktivet trädde i kraft den 22 december 2000 och medlemsländerna hade fram till den 22 december 2003 på sig att, om så var nödvändigt, ändra sina lagar på så sätt att direktivet skulle bli möjligt att följa¹. Se Bilaga 1 för ett utdrag ur direktivet där dess syfte beskrivs i punktform.

I enlighet med vattendirektivets artikel 16 kompletterades direktivet genom Europaparlamentets och rådets beslut nr 2455/2001/EG av den 20 november 2001 (Europeiska unionen 2001) med en lista över prioriterade ämnen. Listan innehåller totalt 33 ämnen varav en del har klassats som "prioriterade farliga ämnen". Några av ämnena i listan är VOC, till dem hör bland andra bensen, 1,2-diklorethan och klormetan.

2.2 VOC

I litteraturen som behandlar VOC används olika definitioner för vilka ämnen som skall räknas till gruppen. Gemensamt för alla är att det anges ett partialtrycksintervall och/eller ett kokpunktsintervall inom vilka de ämnen som räknas till VOC hamnar. Definitionen för VOC (egentligen Non Methane Volatile Organic Compounds, NMVOC, se nedan) enligt rapporten *Draft Guidelines for Estimating and Reporting Emissions Data* (UNECE 2002) ifrån United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) säger att alla organiska ämnen som vid 293,15 K har ett ångtryck på 0,01 kPa eller mer, eller har en motsvarande flyktighet under de speciella användningsförhållandena skall räknas som NMVOC. Denna definition på VOC kommer att användas genomgående i detta arbete.

Anledningen till att man använder begreppet NMVOC och på så sätt exkluderar metan ifrån VOC-begreppet har en atmosfärskemisk bakgrund. När effekterna av VOC i troposfären behandlas handlar det oftast om deras förmåga att skapa RO₂ radikaler och att oxidera NO till NO₂ och på så sätt bidra till bildningen av marknära ozon. Metan däremot har lång livstid i troposfären och överlever länge nog för att passera denna utan att delta i några reaktioner. Därför utesluts ofta metan när man

¹ <http://europa.eu.int/scadplus/leg/sv/lvb/l28002b.htm>

pratar om troposfäriska reaktioner även om ämnet ofta finns där i högre koncentrationer än andra VOC (Finlayson-Pitts och Pitts 2000 a).

Utöver VOC och NMVOC används ibland även begreppet SVOC (semiflyktiga organiska föreningar). SVOC har ett partialtryck lite under och kokpunkter lite över VOC, det vill säga de är mindre flyktiga. Ändå är de tillräckligt flyktiga för att finnas i luften i betydande koncentrationer. Dessa egenskaper gör att de i atmosfären förekommer dels i gasfas och dels adsorberade på partiklar. Några exempel på grupper av ämnen är de tyngre alkanerna, polycykliska aromatiska kolväten (PAH), klorerade kolväten, aldehyder och ketoner (Finlayson-Pitts och Pitts 2000 b). Ibland används akronymen SOC istället för SVOC, båda benämningarna syftar på samma grupp av ämnen.

Eftersom VOC är en stor grupp ämnen skiljer sig miljöpåverkan naturligtvis åt sinsemellan. Sett som en grupp vet man att VOC påverkar miljön på flera olika sätt. En del påverkar, som nämnt, processer i atmosfären, några är cancerogena och/eller mutagena, vissa uppvisar toxiska effekter gentemot vattenlevande organismer medan andra är persistenta och visar en bioackumulerande effekt (Huybrechts *et al.* 2000).

VOC förekommer i ett flertal produkter, till exempel bränslen, lösningsmedel, färger, klister, deoderanter och kylmedel. Spridning av ämnena till naturen kan ske under produktion, distribution, lagring, hantering och användning och kan nå både ytvatten och grundvatten ifrån många punkt- och diffusa källor (Lopes och Bender 1998).

2.2.1 Naturligt producerade VOC

En mängd olika VOC emitteras naturligt av terrestra växter, marina alger och invertebrater.

Bland de VOC som produceras av terrestra växter är eten, isopren och monoterpenerna de mest välkända. Isopren är den NMVOC som emitteras i störst mängder av växter. Eten är ett växthormon som emitteras ifrån växter i storleksordningen teragram per år, en viss emission kommer också ifrån hav och mylla. En grupp av ämnen som tillverkas i många växter är terpenoiderna. Gruppen indelas i undergrupper där varje grupp innehåller föreningar med lika många kolatomer vilka är heltalsmultipler av fem. De enklaste är monoterpenerna som består av tio kolatomer och innefattar ämnen som till exempel limonen vilkens två isomerer ger den karaktäristiska lukten till apelsiner och citroner (Finlayson-Pitts och Pitts 2000 c)

Tabell 1 visar en uppskattning av den biologiska VOC emissionen. Man kan se att den i särklass största källan till utsläpp av naturliga VOC är lövverk följt av markvegetation och mylla, andra källor är av mindre betydelse.

Tabell 1: Uppskattad global årlig VOC emission ifrån levande organismer (Tg år^{-1}) (återskapad och översatt ifrån Finlayson-Pitts och Pitts 2000 d)

Källa	Isopren	Monoterpen	Andra VOC ^a
Lövverk	460	115	500
Markvegetation och mylla	40	13	50
Blommor	0	2	2
Hav och färskvatten	1	<0,001	10
Djur, människor och insekter	0,003	<0,001	0,003
Antropogena (inklusive förbränning av biomassa)	0,01	1	93
Totalt	~500	~130	~650

^a Alla VOC utan metan, isopren och monoterpen

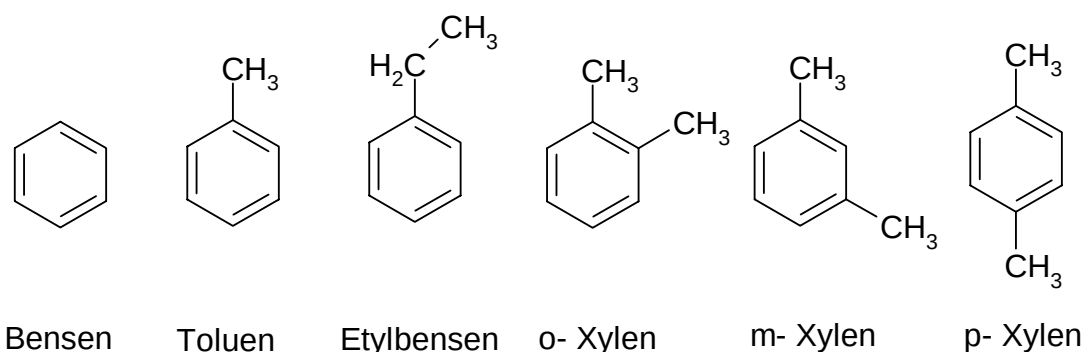
2.2.2 Halogenerade VOC

Halogenerade VOC är en stor grupp ämnen. Många av dem tillverkas eller har tillverkats av människan i stora kvantiteter varav en stor del har kommit ut i naturen. Några exempel är dikloroetan och vinylklorid vilka används som lösningsmedel i flera industrier, koltetraklorid och perkloretylen vilka används till lösningsmedel vid kemtvätt samt triklorethan och trikloretylen som båda används som lösningsmedel inom till exempel gummiindustrin.

Utöver de halogenerade VOC som härstammar ifrån mänsklig aktivitet emitteras VOC av en del marina alger och eventuellt av vissa invertebrater (Clark 2001 och kemiska ämnen).

Freoner är en grupp av lättflyktiga organiska föreningar vilka förr användes som kylmedium i till exempel kylskåp. Ämnena fungerar som växthusgaser och bryter även ner ozonet i jordens skyddande ozonskikt. Enligt definitionen av VOC tillhör freonerna denna grupp men brukar behandlas separat på grund av deras speciella atmosfärskemiska egenskaper.

2.3 Bensen, toluen, etylbensen och xylenerna (BTEX)



Figur 1: Kemisk struktur för bensen, toluen, etylbensen och xylen.

De aromatiska föreningarna bensen, toluen, etylbensen samt de tre xylenisomererna o-, m- och p-xylen brukar gemensamt benämnas med akronymen BTEX. Dessa föreningar har alla en relativt hög löslighet i vatten och är därför bland de VOC som brukar förekomma i högst halter i vatten. Den kemiska strukturen för BTEX visas i Figur 1. Användningsområden och risker med BTEX finns i Bilaga 2.

2.3.1 Gränsvärden

EU har satt ett gränsvärde för bensen i dricksvatten till $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Europeiska unionen 1999). För de övriga BTEX-föreningarna nämns inga gränsvärden.

En riktlinje för koncentrationer av kemikalier i dricksvatten har givits av WHO (WHO 2004), följande riktlinjer har satts för BTEX; bensen $10 \mu\text{g l}^{-1}$, toluen $700 \mu\text{g l}^{-1}$, etylbensen $300 \mu\text{g l}^{-1}$ och xylener $500 \mu\text{g l}^{-1}$.

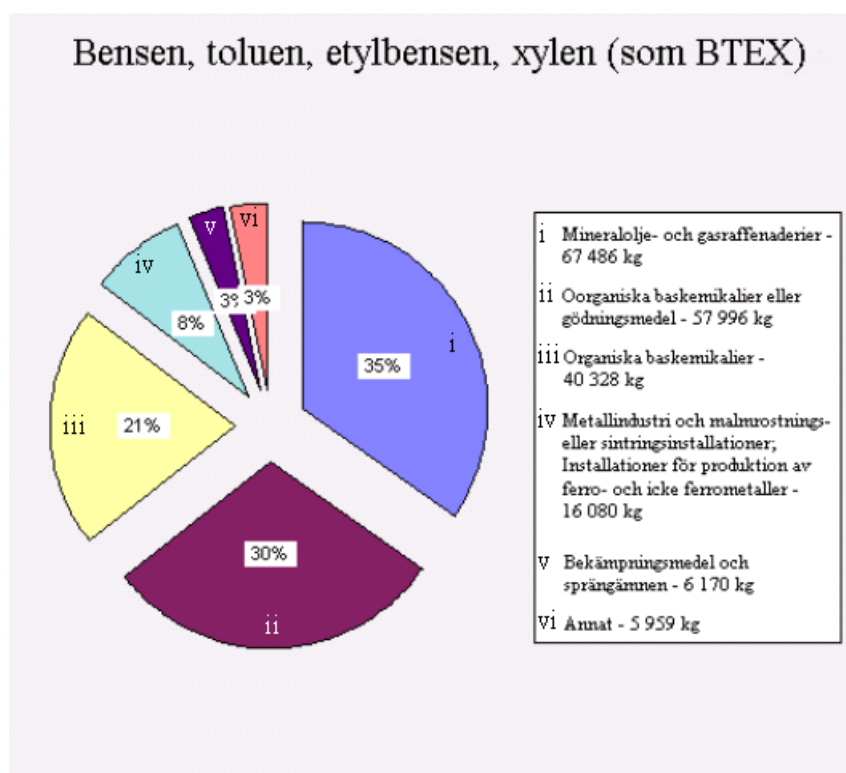
EU:s gränsvärde för bensen är alltså tio gånger lägre än riktvärdet ifrån WHO vilket säger lite om de krav som ställs av vattendirektivet. Gränsvärdet säger också att analysmetoder för bensen i vatten bör ha en detektionsgräns under $1 \mu\text{g l}^{-1}$.

2.4 VOC i vatten

VOC brukar inte förekomma i högre koncentrationer i ytvatten. Detta är en naturlig följd av ämnas höga flyktighet. Koncentrationer över några få mikroliter per liter ytvatten är ovanligt. I grundvatten däremot avgår inte ämnena till luften på samma sätt och koncentrationerna kan därför bli hundra till tusen gånger högre än i ytvatten. VOC tillhör de vanligaste föroreningarna i grundvatten (Masters 1991).

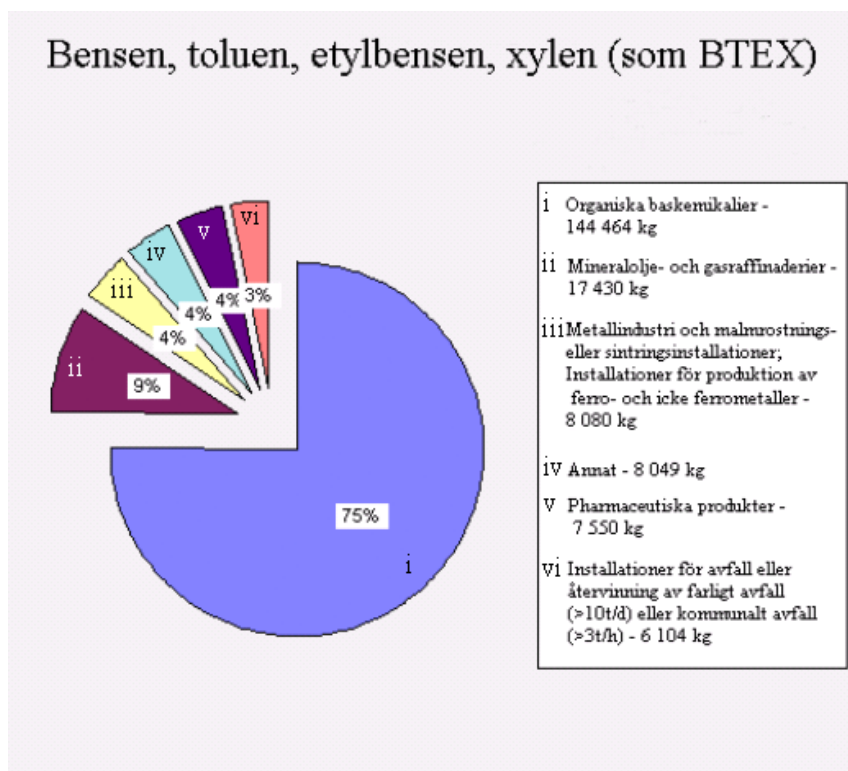
I den första rapporten ifrån *the European Pollutant Emission Register* (EPER) uppskattas direkta och indirekta utsläpp av BTEX till vatten. Indirekta utsläpp innebär det som släpps ifrån industriella anläggningar via avloppet till ett utanförliggande kommunalt eller industriellt reningsverk. Direkta utsläpp avser utsläpp direkt ifrån källan till vattenmiljön. Utsläppen ordnas efter länder och utsläppskällor. Totalt direkt utsläpp av BTEX per år beräknades till 194 ton och det indirekta beräknades till 191 ton. Figur 2 och Figur 3 visar fördelningen mellan direkta- respektive indirekta utsläppskällor för BTEX. Man ser att de indirekta utsläppen domineras främst av utsläpp ifrån olje- och gasraffinaderier samt oorganiska baskemikalier eller gödningsmedel. Av de indirekta utsläppen står de organiska baskemikalierna för hela 75 %.

I Figur 4 visas fördelningen av utsläppen över EU:s medlemsstater. Nästan hälften av de direkta utsläppen kommer ifrån Storbritannien och Nordirland (UK) medan cirka hälften av de indirekta kommer ifrån Italien (EPER 2004).

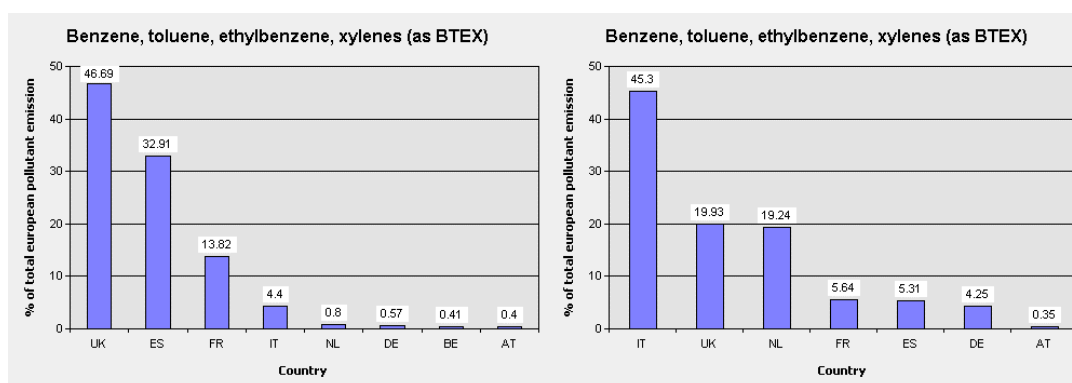


Figur 2: Förhållanden mellan olika industriella källor till direkta BTEX-utsläpp till vatten (Översatt ifrån källan¹).

¹ http://www.eper.cec.eu.int/eper/emissions_pollutants.asp?CountryCode=EU&Year=2001&PollutantId=43



Figur 3: Förhållanden mellan olika industriella källor till indirekta BTEX-utsläpp till vatten (Översatt ifrån källan¹).



Figur 4: Direkt (vänster) och indirekt (höger) utsläpp av BTEX till vatten fördelat över EU:s medlemsstater².

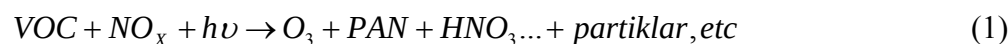
¹ http://www.eper.cec.eu.int/eper/emissions_pollutants.asp?CountryCode=EU&Year=2001&PollutantId=43

² http://www.eper.cec.eu.int/eper/emissions_pollutants.asp?CountryCode=EU&Year=2001&PollutantId=43

2.5 VOC i luft

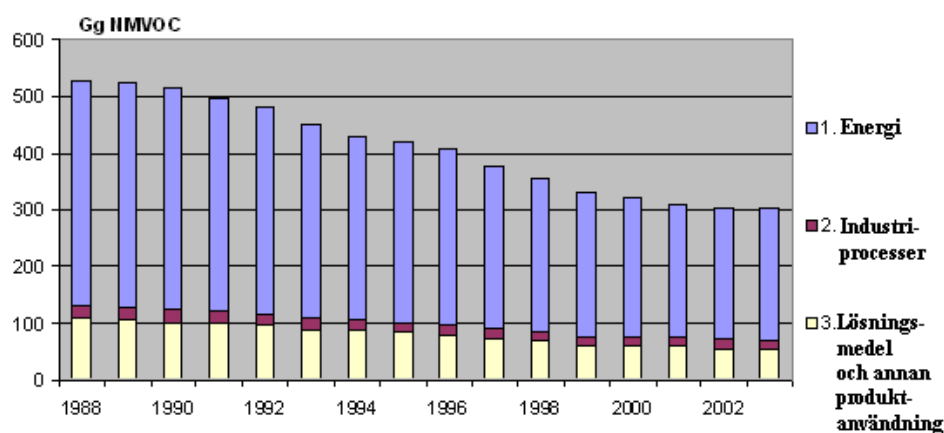
Emission av NMVOC till luft sker vid förbränning av fossila bränslen, speciellt förbränning av bensin vid vägtransporter. Lösningssmedel i till exempel färger och sprayer är en annan källa. En mindre betydande mängd frisläpps vid kemtvätt och produktion av alkoholhaltiga drycker. Den naturliga produktionen hos till exempel växter är också av betydande storlek¹.

En del av föreningarna är cancerogena och innebär därför en hälsorisk. Men det är framförallt deras förmåga att delta i fotokemiska reaktioner i atmosfären som är anledningen till att man mäter och försöker reglera halter av VOC i luft. Via reaktioner som ofta är mycket komplexa bildas bland annat ozon. Detta kan leda till höga halter av marknära ozon i hårt trafikerade områden där VOC halten ofta är hög. Totalreaktionen kan skrivas enligt reaktion (1) (Finlayson-Pitts och Pitts 2000 e).



För utförligare beskrivning av de atmosfäriska reaktionerna hänvisas till annan litteratur. Till exempel Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere (Finlayson-Pitts och Pitts 2000).

Enligt Naturvårdsverkets rapport *Sweden's National Inventory Report 2005* (Naturvårdsverket 2005), uppgick emissionen av NMVOC till luft i Sverige till 303 000 ton år 2003, vilket är en minskning med 41 % jämfört med 1990. De dominerande utsläppskällorna är vägtrafik och träförbränning i hushåll. Andra viktiga emissionskällor är mobila maskiner, viss industriell verksamhet och lösningssmedel. Figur 5 visar den totala emissionen NMVOC ifrån olika sektorer under åren 1988 till 2003. Det framgår att både de energirelaterade utsläppen och utsläppen ifrån produktanvändning har minskat med cirka 50 % under de aktuella åren. Utsläppen ifrån industriprocesser har däremot legat på en relativt konstant nivå. I rapporten tilläggs att utsläppen av NMVOC ifrån vissa mindre anläggningar med mindre emissioner är svåra att kartlägga och att siffrorna inte garanteras vara kompletta.



Figur 5: Total emission av NMVOC ifrån olika sektorer uttryckt i Gg per år. (Översatt ifrån Naturvårdsverket 2005).

¹ http://www.eper.cec.eu.int/eper/pollutant_list.asp#9

I Europaparlamentets och rådets direktiv 2004/42/EG (Europeiska unionen 2004) regleras den totala halten av VOC i vissa färger och lacker samt i produkter för fordonslackering. Syftet med direktivet är att hindra eller minska bildningen av troposfäriskt ozon som bildas vid närvaro av VOC. Detta är ett viktigt steg i strävan efter minskade VOC utsläpp. Men eftersom den största källan till utsläppen är förbränning av fossila bränslen måste vi lägga ner mer kraft på att lära oss utnyttja andra energikällor.

2.6 Extraktions- och koncentreringsmetoder för analys av VOC i vatten

För extraktion av VOC ifrån vatten kan en gas, vätska eller ett fast material användas. För de allra flyktigaste ämnena är det vanligast att man använder sig av en metod som baseras på extraktion med hjälp av en gas, till exempel purge and trap. Gasbaserade extraktionsmetoder går även att använda för de VOC som inte hör till de mest flyktiga. Metoder där extraktionen sker direkt till en fast fas har fått större betydelse på senare tid då solid phase microextraction (SPME) dykt upp som ett intressant alternativ till de sedan tidigare etablerade extraktionsmetoderna. Extraktion med vätska används främst till SVOC och icke flyktiga ämnen, men även i mindre skala till VOC.

Eftersom halterna av VOC i naturliga vatten vanligtvis är mycket små, i området ng l^{-1} till $\mu\text{g l}^{-1}$, kräver många analysmetoder en koncentreringsav analyterna efter extraktionssteget (Huybrechts och Dewulf *et al.* 2000). Detta sker oftast med hjälp av ett adsorbentmaterial, till exempel Tenax-TA, som är en vanlig adsorbent för VOC. Ett annat sätt är att koncentrera analyterna genom kylning.

2.6.1 Kromatografi och detektion

Vid analys av VOC i vatten brukar man använda sig av en gaskromatograf (GC) dels på grund av den höga upplösningen som erhålls och på grund av ämnernas höga flyktighet. Val av detektor varierar, den vanligaste detektorn är flamjonisationsdetektorn (FID). En annan vanlig detektor som uppvisar stor känslighet för halogenerade kolväten är elektroninfångningsdetektorn (ECD) vilken har fått en stor betydelse för många miljöanalytiska tillämpningar. En detektor som är mycket användbar vid bestämning av okända föreningar är masspektrometern (MS).

2.6.2 On-line/off-line utföranden

Vanliga begrepp när det gäller analysmetoder är off-line och on-line utföranden. Någon egentlig definition på vad som menas med ett on-line utförande finns inte, även om flera förslag har lagts fram. I litteraturen kan man se att begreppet används i flera olika bemärkelser (Hunt och Wilson 1986). Hunt och Wilson definierar ett on-line utförande som ett analytiskt system där antingen en sensor ifrån ett automatiskt analytiskt instrument placeras direkt i vattenprovet eller att en provström ifrån det aktuella provet automatiskt förs till det automatiska analytiska systemet (Hunt och Wilson 1986).

Med off-line menas således att ett steg i metoden inte är automatisk kopplat till föregående eller efterföljande steg.

2.6.3 Headspace baserade metoder

Analysmetoder som bygger på utnyttjande av analytfördelningen mellan vätska och gas brukar benämnas headspace-tekniker. Det engelska ordet headspace avser i det här sammanhanget gasfasen ovanför vätskan. Dessa metoder kan delas in i två undergrupper, statisk- och dynamisk headspace. Statisk headspace, som ofta benämnas headspace, är en enkel metod där en del av gasfasen ovanför vattnet injiceras direkt i analysutrustningen. Dynamisk headspace kan delas in i flera metoder

där de vanligaste är purge and trap och closed loop stripping (Mendes och Eberlin 2000).

Nedan följer en beskrivning av en rad extraktionsmetoder för VOC ur vatten. Först beskrivs de statiska och dynamiska headspace metoderna. Därefter följer en beskrivning av övriga metoder.

2.6.3.1 Statisk headspace

Statisk headspace bygger på jämviktsfördelningen av analyter mellan provets vattenfas och gasfas. Vattenprovet placeras i en behållare, ofta en vial utrustad med ett septum. En mängd av gasfasen mäts upp i en gastät injektionsspruta, eller ett liknande instrument, och injiceras sedan direkt i analysutrustningen.

Metodens känslighet är beroende av gasfasens analytkoncentration. Denna bestäms av systemets totala analytkoncentration och Henrys konstant, som är en jämviktskonstant mellan gas och vätska och gäller för utspädda lösningar (se 2.8 Henrys lag). Henrys konstant beror av systemets temperatur och tryck samt de båda fasernas sammansättning. Vid statisk headspace brukar man utnyttja detta genom att värma vattenprovet och/eller genom att tillsätta ett salt. När värmning tillämpas är det viktigt att injektionssprutan är åtminstone 10 °C varmare än provet. På så sätt förhindras kondensering av analyterna inuti sprutan. Om ett salt används skall lösningen bli mättad men det är viktigt att den inte blir övermättad. Då riskeras analyterna att absorberas på det utfällda saltet. Omrörning i provet minskar tiden för att nå jämvikt genom att påskynda massöverföringen mellan de båda faserna.

Mängden vattenprov som används har ingen effekt på analytkoncentrationen i gasfasen och eftersom det är denna som mäts vid analysen är provvolymen mest av praktisk betydelse (Valor *et al.* 2000).

Den statiska headspace metoden har fördelen att vara enkel och varken lösningsmedel eller en gas behövs för extraktionen. Ingen adsorbent behövs vilket är fallet i många av de dynamiska headspace metoderna. Inte heller uppstår problem som skumning, vilket kan uppstå då en gas bubblas genom provet som vid till exempel purge and trap (Mendes och Eberlin 2000).

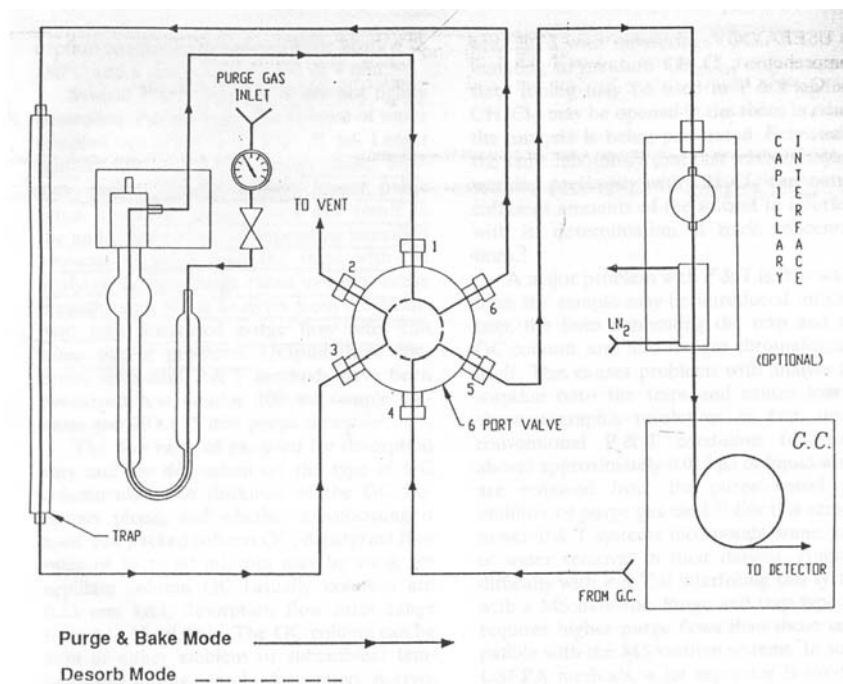
2.6.3.2 Purge and trap

Purge and trap är en beprövad metod för extraktion av flyktiga ämnen ur vatten.

Redan 1962 beskrevs den som en metod för att bestämma små mängder av gaser lösta i vatten (Swinnerton *et al.* 1962).

Idag är Purge and trap en av de mest använda metoderna för extraktion och koncentration av VOC ifrån vatten. Med metoden extraheras i stort sett hela mängden analyter ur provet vilket gör den teoretiskt sett mer känslig än metoder som baseras på jämvikt (Yang *et al.* 2004). Utförandet kan vara olika, men principen är samma, man använder en inert gas som bubblas genom vattenprovet i någon glasbehållare. För att få en stor kontaktyta mellan gas och vätska är det viktigt att bubblorna är så små som möjligt. Därför får gasen passera till exempel en fritter innan den når provet. På vägen genom vattnet tar gasen med sig de lättflyktiga föreningarna som sedan koncentreras på en efterföljande adsorbent. Analyterna desorberas sedan ifrån adsorbenten och analyseras i analysutrustningen.

Purge and trap kan anpassas både till att köras helt on-line och till att själva purge and trap steget görs off-line medan desorption och analys sker on-line. Figur 6 visar ett typiskt purge and trap on-line utförande.



Figur 6: Ett vanligt utseende för ett purge and trap on-line utförande (Koester och Clement 1993).

Vid optimering av purge and trap utförande finns flera parametrar att ta hänsyn till, provets volym, gasflödet, temperaturen och tiden är de fyra viktigaste. I litteraturen finns metoder beskrivna med mycket stor variation mellan dessa parametrar. Vanlig är till exempel en provvolym mellan 5 och 25 milliliter, men metoder där större volymer används har också rapporterats (Koester och Clement 1993).

Ett problem med purge and trap är att gasen inte bara drar med sig analyterna utan även vatten ifrån provet. Detta kan orsaka problem både vid adsorptionssteget och vid analyssteget. De huvudsakliga problemen som kan uppstå på grund av vattnet är, sämre adsorberingsförmåga på adsorbenten på grund av att vatten ockuperar "säten", kondensering av vatten med lösta analyter på ledningar, bildande av isproppar i delar av analysutrustningen som hålls i temperaturer under 0 °C, variationer av retentionstider och responsfaktorer för de analyter som elueras nära vatten (Janicki *et al.* 1993). Det finns tre huvudlösningar på detta problem. Det första är att installera en vattenkondensor innan adsorbentröret. Det andra sättet är att använda något slags torkmedel som adsorberar vattnet innan det når kolväteadsorbenten. Man kan även låta gasströmmen med analyterna passera inuti ett rör av Nafion. Polära specier som vatten diffunderar genom slangen och sveps med en motriktad gasström som går på utsidan av röret. Vidare finns det olika typer av adsorbenter, vilka har olika stor affinitet för vatten (se 2.9). Om möjligt är det bra att använda en som tar upp så lite vatten som möjligt.

Huybrechts *et al.* utvärderade en purge and trap metod för mätning av 27 VOC i havsvatten vid ng l⁻¹ nivåer (Huybrechts *et al.* 2000). För separering och detektion användes en högupplösande GC respektive en kvadropol MS. Bland de 27 ämnena fanns utöver bensen, toluen, etylbensen och xylen även klorerade alkaner, alkenar och monoaromater. Ett purge and trap off-line utförande användes. En provvolym på 60 ml värmdes till 45°C. Systemet fick 7 minuter att nå jämvikt innan extraktionen som pågick under 20 minuter med ett flöde på 50 ml min⁻¹ med ultra rent helium. Fällorna bestod av 17 cm Tenax-TA, 6 cm Carboxen 1000 och 1 cm Carboxen 1001. Innan

fällan fanns en kondensor kyld med etylenglykol till -15°C för att hindra vatten att nå adsorbenten.

Detektionsgränser som uppnåddes var för bensen $22,05 \text{ ng l}^{-1}$, toluen $4,99 \text{ ng l}^{-1}$, etylbensen $2,31 \text{ ng l}^{-1}$, m+p-xylen $2,83 \text{ ng l}^{-1}$ och o-xylen $1,92 \text{ ng l}^{-1}$. Högst detektionsgräns hade diklorometan $41,07 \text{ ng l}^{-1}$.

Att kunna analysera 27 analyter och uppnå detektionsgränser på maximalt 41 ng l^{-1} visar metodens styrka. Samtidigt visar den ganska avancerade uppställningen med uppvärmning av prover, en kondensor som skall hållas vid -15°C och en adsorbentbädd med flera material, på metodens svaghet.

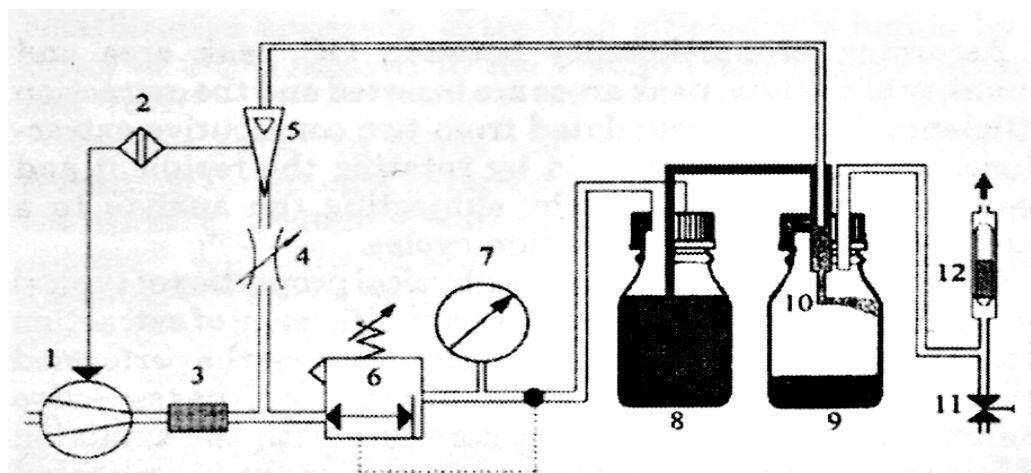
2.6.3.3 Spray and trap

Spray and trap är en variant av purge and trap. Den stora skillnaden mellan metoderna är att man i spray and trap skapar stora kontaktytor genom att låta provet bilda många små droppar. I purge and trap är det tvärtom gasen som finfördelas (Baykut och Voight 1992).

Metoden utvecklades i början av 1990-talet av Baykut och Voight och har framför allt två fördelar gentemot purge and trap. För det första är den snabbare och för det andra klarar den vattenprover innehållande ytaktiva ämnen, vilket är fallet för cirka 30 % av allt industriellt avloppsvatten. Om gas bubblas genom ett prov med ytaktiva ämnen bildas skum som kan försvåra analysen.

I spray and trap, sprayas vattnet med hjälp av en spraydysa in i en kammare och analyterna extraheras över i en gasström. Gasen för sedan med sig analyterna till en adsorbent där de fastnar.

Matz och Kesners har utvecklat en spray and trap metod för fältnätningar av VOC och diskuterar skillnaderna mellan purge and trap och spray and trap, se Figur 7 (Matz och Kesners 1993). Provet pumpas ifrån provbehållaren (8) till uppsamlingskärlet (9) genom en spraydysa (10). Analyterna extraheras över i en gasström som passerar en adsorbent bestående av Tenax (12), där analyterna fastnar.



Figur 7: Matz och Kesners spray and trap uppställning (Matz and Kesners 1993).

Yang *et al.* utvecklade ett spray and trap-GC on-line utförande för mätning av VOC i vatten (Yang *et al.* 2004). Metoden jämfördes med purge and trap för mätning av bensen, toluen, etylbensen och o-, m-xylen i koncentrationer mellan $10 \mu\text{g l}^{-1}$ och $50 \mu\text{g l}^{-1}$. Man fann att spray and trap gav godtagbara resultat med avseende på utbyte, precision och linjaritet. Dock var utbytet lite sämre än för purge and trap, vilket var

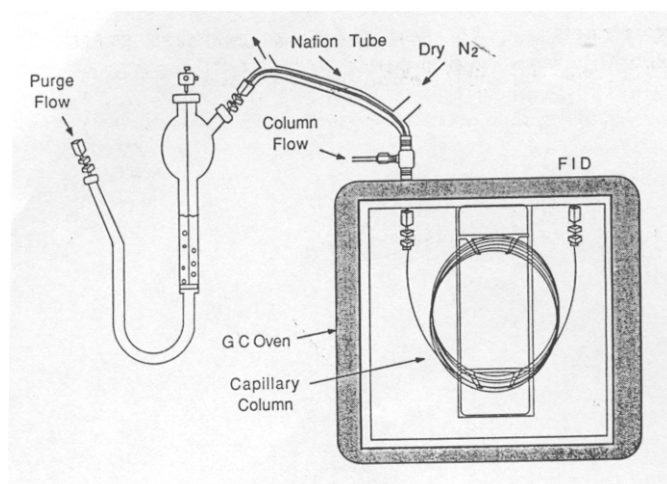
100 %. Detektionsgränserna för bensen och etylbensen låg på $0,93 \mu\text{g l}^{-1}$ respektive $1,37 \mu\text{g l}^{-1}$ vilket var lägre än för purge and trap. För de andra ämnena hade spray and trap högre detektionsgränser, störst var skillnaden för o-xylen. Man visade också att spray and trap tekniken ger en snabb respons på snabba förändringar i provkoncentration. Detta gör metoden lämplig för kontinuerliga automatiska fältmätningar av vattenmassor.

Spray and trap tillhör inte de vanligare analysmetoderna för VOC i vatten. Men det är en smart lösning på problemet med skummning som kan uppkomma vid purge and trap. Resultaten ovan visar också att det är en pålitlig metod som klarar detektionsgränser i området $1 \mu\text{g l}^{-1}$.

2.6.3.4 Purge and trap/whole column cryotrapping

Purge and Trap/whole column cryotrapping (PT/WCC) är en purge and trap metod där GC-kolonnen används för att koncentrera analyterna. Denna kyls då kraftigt tills extraktionen är färdig. Därefter värms den gradvis för att börja separeringen i kolonnen. Det behövs alltså inte något adsorbentmaterial.

I Figur 8 visas en uppställning som publicerades av Cochran 1987. Utförandet var nytt genom införandet av en vattenavlägsnare bestående av en slang av Nafion vari gasflödet med analyterna passerar, motriktad analytströmmen passerar torr kvävgas som tar upp vattnet som diffunderat genom slangen (Cochran 1987).



Figur 8: Purge and trap/whole column cryotrapping med torksteg bestående av en slang av Nafion (Cochran 1987).

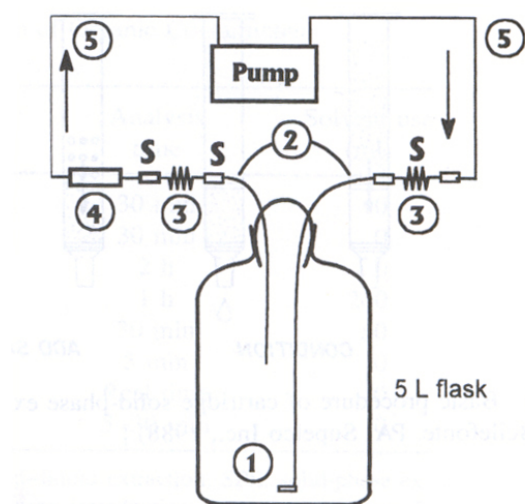
2.6.3.5 Closed loop stripping

Closed loop stripping (CLS) utvecklades av Grob *et al.* i mitten av 1970-talet (Foreman *et al.* 1992). Metoden kan användas för semikvantitativ bestämning av organiska föreningar, med medelstor flyktighet och molekylvikt, i vattenprover (Grob 1973).

I CLS används ett slutet system där analyterna extraheras ifrån vattenprovet med antingen en inert gas eller med vattenånga. Gasströmmen passerar sedan en fälla, vanligen innehållande aktivt kol, i denna adsorberas vissa analyter. Efter fällan pumpas gasen återigen till provflaskan. På så sätt fås ett slutet system och de analyter som inte adsorberades första gången de passerade fällan påbörjar nästa varv i systemet (Mendes och Eberlin 2000). Figur 8 visar ett CLS utförande där provet placeras i en

fem-liters flaska. På grund av återcirkuleringen kan relativt små mängder adsorbent användas, vanligen 1,5-5 mg. Analyterna avlägsnas sedan ifrån fällan antingen med en liten mängd, cirka 15 µl, diklorometan eller koldisulfid, eller med termisk desorption. Det senare är att föredra då man slipper problemet med att vissa analyter eluerar samtidigt som lösningsmedlet (Mendes och Eberlin 2000).

En fördel med CLS jämfört med andra purge and trap tekniker är att den klarar av stora provvolymmer (Koester och Clement 1993). Andra fördelar är att risken för kontamination av proverna är liten. Detta beror på att man använder sig av en liten mängd gas samt en liten mängd adsorbent och även en liten mängd lösningsmedel, då ett sådant används. Metoden är också mycket användbar vid screening då man har ett stort antal olika analyter (Mendes och Eberlin 2000). En nackdel med CLS är att bara relativt rena prover kan analyseras och om större mängder analyt finns i provet riskerar fällan att bli överfylld. Mycket flyktiga ämnen kan dessutom vara svåra att fånga på fällan (Koester och Clement 1993).



Figur 9: Closed loop stripping. (Mendes och Eberlin 2000)

2.6.4 Andra metoder

2.6.4.1 Direct aqueous injection

Direct aqueous injection, (DAI) är en enkel metod som innebär att vatten injiceras direkt in i en gaskromatograf. Metoden klarar inte av mätning av låga halter VOC. Fördelen är att det är en enkel metod som passar bra för snabba screeninganalyser då höga koncentrationer av VOC förekommer.

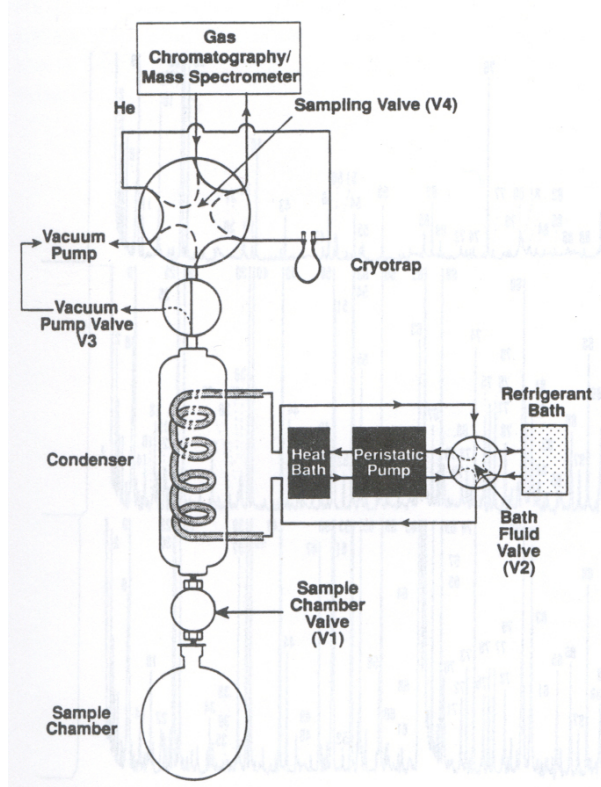
2.6.4.2 Vakuumdestillation

Vakuumdestillation innebär att vakuum skapas i provbehållaren, varvid provet går över till gasfas. Den bildade vattenångan kondenseras på en kylare medan analyterna koncentreras i en fälla.

I Figur 10 visas den uppställning som användes av Hiatt *et al.* för mätning av VOC i vatten, olja och fisk (Hiatt *et al.* 1994). Som kondensor användes då ett system med cirkulerande isopropylalkohol kyld till -5°C. Kondensorn kopplades till ett sexports valv (V4), vilket även kopplades till vakuumpumpen, kylfällan och gaskromatografen.

Under destillation avgår provet som ånga. Vattenånga kondenseras på kondensorn och de gaser som inte kondenseras fortsätter till en kylfälla där koncentration pågår under hela destillationen. Fällan kyls med flytande kväve till -196°C. Analyterna desorberas sedan termiskt och förs till gaskromatografen.

Fördelar med metoden så som beskriven av Hiatt *et al.* förutom att den klarar flera typer av provmatriser är att man slipper en fälla med adsorbentmaterial och att det är en on-line metod.



Figur 10: Uppställning för vakuumdestillation (Hiatt et al. 1994).

2.6.4.3 Vätske-vätske extraktion

Vätske-vätske extraktion är en teknik där man skakar vattnet mot ett organiskt lösningsmedel och på så sätt extraherar över de organiska analyterna från vattnet till den organiska fasen. Metoden är vanlig för extraktion och koncentration främst av hydrofoba semi- eller ickeflyktiga föreningar (Mendes och Eberlin 2000), men används även för VOC. Skakningen ökar kontaktytan mellan de båda faserna och minskar tiden för analyten att nå jämvikt mellan dem. Hur stor del som går över till den organiska fasen beror av jämviktskonstanten, vattenvolymen och volymen organiskt lösningsmedel och kan uttryckas med ekvation (1),

$$\frac{n_o}{n_{tot}} = \frac{1}{1 + \frac{V_v}{KV_o}} \quad (1)$$

där n_o är substansmängden av analyt i den organiska fasen och n_{tot} är den totala mängden analyt, V_v och V_o är vattenvolymen respektive volymen organiskt

lösningsmedel och K är jämviktskonstanten för analyten mellan de båda faserna (Koester och Clement 1993).

Extraktionens effektivitet kan påverkas på flera sätt. Till exempel blir det effektivare att dela upp den totala volymen lösningsmedel och göra flera skakningar. Till exempel kan en lösningsmedelsvolym på 100 ml delas upp på två skakningar med 50 ml till varje. Detta kan uttryckas med ekvation (2)

$$C_{vn} = C_v \left[\frac{V_v}{V_v + KV_o} \right]^n \quad (2)$$

där n är antalet skakningar och C_{vn} är koncentrationen av analyt i vattnet efter n stycken skakningar (Siouffi 2000).

Ett annat sätt att öka effektiviteten är att tillsätta ett salt till vattenfasen (Koester och Clement 1993), då ökas vattnets jonstyrka och jämvikten förskjuts mot den organiska fasen.

Diklorometan (CH_2Cl_2) är trots dess giftighet det vanligast använda lösningsmedlet (Mendes och Eberlin 2000). Koldisulfid (CS_2) är ett annat lösningsmedel som kan användas vilket ger en låg respons på FID, även koldisulfid är giftigt (Potter 2004). Metoden har några nackdelar, som nämnts är ofta lösningsmedlen giftiga, de är också ofta kontaminerade med organiska ämnen vilket ger felaktiga analysresultat, bildningen av emulsioner är ett annat problem som kan uppstå. Det kan ibland också vara svårt att se gränsskiktet mellan de båda faserna vilket kan göra det svårt då de skall separeras.

På senare tid har mängden organiskt lösningsmedel som används minskats. Detta minskar alla hälso- och miljörisker som användandet av mycket lösningsmedel kan innebära. Analyskostnaderna minskar, tiden för provberedningen minskar och man får inte lika mycket problem med interferens på grund av kontaminerade lösningsmedel vid analysen. I de så kallade mikroextraktionstekniker används både mindre lösningsmedel och mindre provvolym. I takt med att analysinstrumentens detektionsnivåer minskar blir det möjligt att minska volymerna ännu mer och metoderna kan ses som ett intressant alternativ till andra extraktionsmetoder (Koester och Clement 1993).

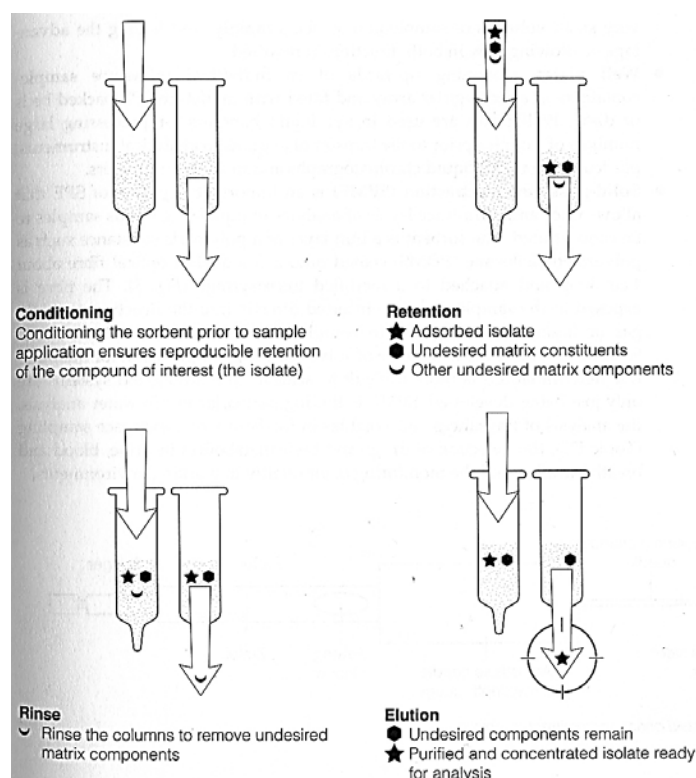
2.6.4.4 SPE

Solid phase extraction (SPE) är en nyare metod än vätske-vätske extraktion och har kommit att ersätta den senare mer och mer. Metoden används främst till SVOC och polära organiska föreningar (Koester och Clement 1993). Det finns framförallt fyra fördelar med SPE jämfört med vätske-vätske extraktion. SPE är enklare, kan enkelt automatiseras, kräver bara en liten mängd lösningsmedel och man slipper problemet med emulsionsbildning. I metoden används ett fast material på vilket analyterna adsorberas. En liten mängd lösningsmedel används för att sedan eluera analyterna ifrån sorbenten (Koester och Clement 1993).

I det vanligaste SPE-utförandet packas sorbenten i en injektionsspruta av polypropen, se Figur 11. Tillgängliga alternativ är sorbent fabrikerad till små diskar, pipettspetsar av plast innehållande sorbent eller så kallade well plates (Kealey och Haines 2002). I Figur 11 visas extraktionsproceduren med SPE. I konditioneringssteget sköljs sorbenten med samma lösningsmedel som provet är löst i för att få omgivningen i sprutan så lik provet som möjligt, på så sätt undviks kemiska förändringar. Vid

retentionssteget tillsätts provet. Beroende på analyt och vilken sorbent man använder kan man anpassa så att antingen analyten adsorberas och hela provmatrisen eller delar av den passerar igenom eller så kan man göra tvärtom och låta analyten passera igenom. Ett sköljningssteg följer sedan för att få ut de molekyler som inte adsorberats av sorbenten utan ligger löst i lösningsmedlet som stannat kvar i behållaren. I elueringssteget sköljer man ut de adsorberade analyterna. I fallet då man låtit analyten passera igenom vid det andra och tredje steget samlas dessa fraktioner upp och blandas för analys.

Extraktionstiden varierar beroende på vilken typ av utförande man väljer. Till exempel kan man extrahera 1 liter vatten på 10 min om man använder sig av en 47-mm disk. Om man använder en spruta packad med 1 g adsorbent tar en extraktion av samma vattenvolym 1 timma. (Koester och Clement 1993)



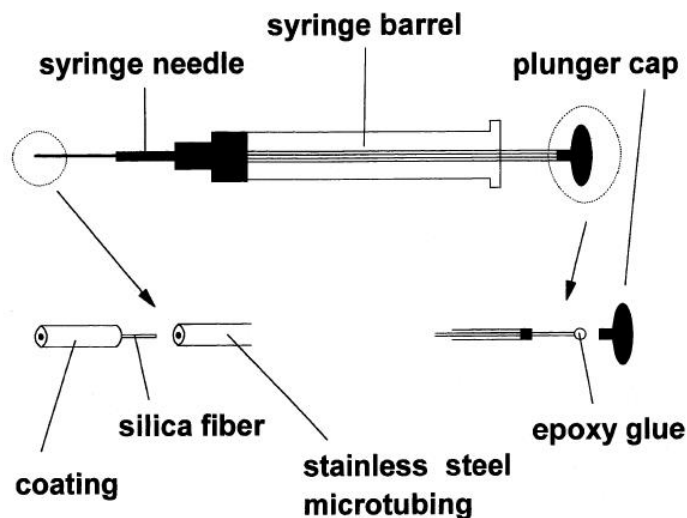
Figur 11: Extraktion med SPE (Kealey och Haines 2002).

2.6.4.5 SPME

Analysmetoden solid phase microextraction (SPME) uppfanns i början av 1990-talet av Pawlizsyn med medarbetare. Metoden har utvecklats och förbättrats sedan dess och är nu ett attraktivt alternativ till de tidigare redan etablerade analysmetoderna (Minjia *et al.* 2004). Tekniken bygger på cirka 1 cm långa fibrer täckta av ett lager bestående av en organisk polymer. Polymerlagret fungerar som en adsorbent för organiska analyter, vilka kan extraheras antingen direkt ifrån ett vätskeprov eller ifrån gasfasen ovanför detta. Det finns flera polymermaterial tillgängliga vilket gör att metoden kan anpassas till många typer av analyter. Genom uppvärmning desorberas analyterna ifrån fibern och kan analyseras i analysutrustningen.

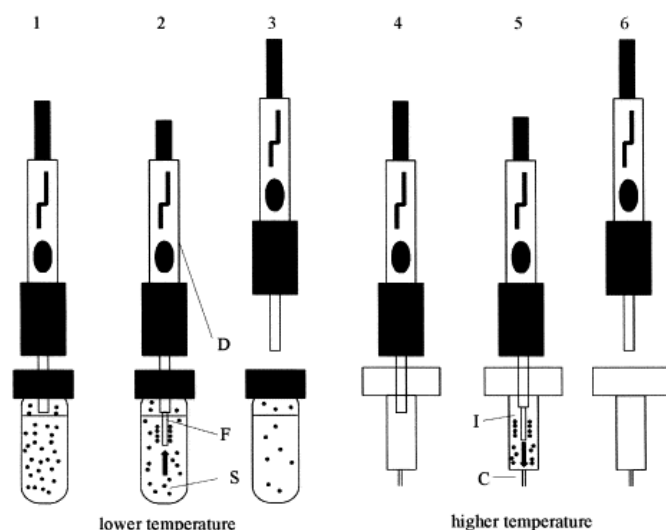
Den polymertäckta fibern är placerad inuti en modifierad injektionsspruta, se

Figur 12. Sprutan har en mikrotub av rostfritt stål på insidan av nålen, det är innuti denna som fibern är placerad. Med hjälp av sprutans pistong kan fibern föras både utanför och innanför nålen.



Figur 12: Den modifierade injektionsspruta som ofta används vid SPME (Pawliszyn et al. 1997).

Det finns två huvudmetoder för att med SPME extrahera analyterna ifrån provet. I den första som kan kallas direkt SPME, doppar man ner fibern i vattenprovet. Den andra metoden kallas head space SPME (HS-SPME) och innebär att fibern placeras i gasfasen ovanför provet och att analyterna extraheras därifrån. I Figur 13 visas principerna för provtagning med direkt SPME. SPME-provtagaren förs ner i provet med fibern uppdragen i nålen (1). För att börja extraktionen förs fibern ner i lösningen (2). Vid avslutad extraktion förs fibern in i nålen och avlägsnas ifrån lösningen (3). Provtagaren förs in i GC injektorn (4). Fibern förs nu utanför nålen och den termiska desorptionen kan börja (5). Efter desorptionen förs fibern tillbaks in i nålen och provtagaren kan avlägsnas ifrån GC-injektorn



Figur 13: Provtagning med direkt SPME (Ulrich 2000)

Teoretisk bakgrund för SPME samt en kortfattad beskrivning av stavar och polymerlager finns i Bilaga 3.

Arthur *et al.* använde SPME för att mäta BTEX i grundvatten (Arthur *et al.* 1992). Tiden för provberedelserna rapporterades 3-7 gånger kortare än för purge and trap. Detektionsgränserna låg mellan 15-3000 ppb (w/v) då en fiber täckt av ett 56 µm lager av metylsilikon användes för extraktion och FID för detektion. Linjaritet uppnåddes mellan 15 och 3000 ppb. Den nämnda fibern jämfördes med en omantlad fiber bestående av polyimid. Med den senare blev extraktionstiden snabbare för alla ämnen utom bensen som var 2 minuter för båda fibrerna. Standardavvikelsen blev mycket sämre för bensen och toluen vid användandet av den omantlade fibern. Samtidigt blev detektionsnivåerna högre och området för linjaritet minskade till mellan 200 och 1500 ppb. Dessa resultat visar dels på metodens snabbhet och på hur polymerlagret påverkar analysen. En styrka med metoden är att det finns möjlighet att utveckla nya polymermaterial och blandningar som passar en eller flera specifika analyter.

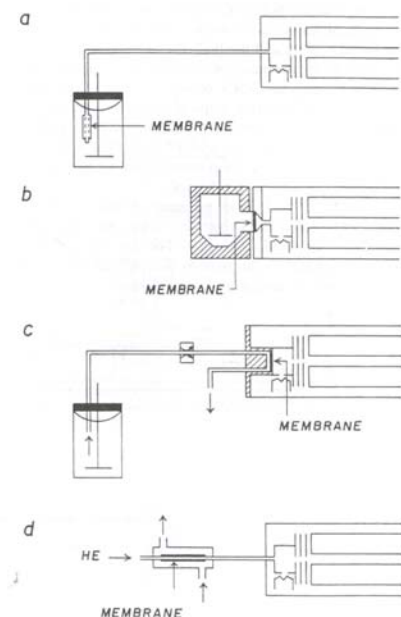
Nilson *et al.* rapporterar om ett samarbete mellan tjugo laboratorier för att bekräfta möjligheterna för en ny standardmetod där SPME används för kvantitativ analys av VOC i vattenprover (Nilsson *et al.* 1997). Både direkt SPME och HS-SPME användes för mätning av 13 olika VOC varav fyra var bensen, toluen, etylbensen och p-xylen. Purge and trap och headspace användes som referensmetoder. Linjariteten för de båda SPME-metoderna var bra och redovisades som ett medelvärde av r^2 för kalibreringskurvor vid koncentrationer mellan de lägst detekterbara koncentrationerna och 50 µg l⁻¹. För bensen, toluen, etylbensen och p-xylen låg r^2 mellan 0,996 och 0,998. Detektionsgränserna låg, för de laboratorier där MS användes, på lägre ng l⁻¹ nivåer. Ingen större skillnad i känslighet mellan de båda metoderna kunde konstateras. Riktigheten var lika för direkt- och HS-SPME och jämförbar med den för purge and trap och headspace. Precisionen var bättre för HS-SPME än för direkt SPME. Denna artikel visar att det finns en vilja att ersätta purge and trap som idag är standardmetod för många analyser med en nyare metod som är framförallt snabbare och enklare. Att man uppnår en riktighet jämförbar med purge samt detektionsgränser i de lägre ng l⁻¹ samt enkelheten och snabbheten borde göra metoden kommer in i fler och fler analyslaboratorier inom en snar framtid.

2.6.4.6 Membrane introduction mass spectrometry

Membrane Introduction Mass Spectrometry (MIMS) är en metod som klarar analys av VOC utan förkoncentrering. Den har använts under flera decennier men i början av 90-talet skedde en snabb utveckling (Soni *et al.* 1995). MIMS bygger på att organiska ämnen diffunderar ifrån vattenprovet genom ett membran och direkt till en ion trap MS. Uppställningen vid MIMS kan se lite olika ut beroende på var man väljer att placera membranet. Det finns fyra sätt att göra detta, se Figur 14. Vanligast är att man använder ett membran av silikon. Materialet passar bra bland annat på grund av sina hydrofoba egenskaper och dess permeabilitet gentemot VOC (Mendes och Eberlin 2000).

Fördelarna med metoden är framförallt enkelheten och att det är en billig, snabb och känslig metod för kontinuerlig mätning av miljöföroreningar i realtid. Den största nackdelen är att man inte får någon kromatografisk separation innan analysen (Koester och Clement 1993). Detta gör att analyser av komplexa matriser kan bli besvärliga. MIMS lämpar sig bra för analys av relativt lätta VOC som inte är så polära. Normalt uppnås detektionsgränser i det låga ppb området eller till och med under ppb nivåer (Mendes och Eberlin 2000).

För att övervinna begränsningen att inte kunna separera analyterna kromatografiskt kan en Tenaxfälla användas för att fånga analyterna efter att de diffunderat genom membranet. Fällorna kan sedan desorberas till en GC (Koester och Clement 1993). Metoder har också utvecklats för att koncentrera analyterna utan att använda något adsorbentmaterial, detta för att ytterligare sänka detektionsgränserna. Soni *et al.* använde sig av en högkänslig ion-trap MS med ett kapillärrör för att nå detektionsgränser i ppq området för toluen och trans-1,2-diklorometan (Soni *et al.* 1995). Ett annat sätt att nå låga detektionsnivåer är att använda sig av en kryofälla. Mendes *et al.* nådde detektionsgränser för VOC på ppt nivå genom att kyla analyterna med flytande kväve i 15 min innan de desorberades och fördes till en kvadropol-MS (Mendes *et al.* 1996).



Figur 14: Olika sätt att placera membranet vid MIMS: a, membranet direkt placerat i en provbehållare; b, membran insatt direkt mellan en omrörd provcell och masspektrometern; c, flödet passerar membranet placerat i MS-inloppet; d, extraktion till heliumström (Mendes och Eberlin 2000).

2.7 Sammanställning av extraktions- koncenteringsmetoder för analys av VOC i vatten

Av de ovan beskrivna analysmetoderna för VOC i vatten är purge and trap den idag mest använda. Detta beror på att det är en pålitlig och beprövad metod med vilken det går att uppnå låga detektionsgränser och en bra exakthet. Kanske får vi inom en snar framtid se fler och fler av de analyser som idag utförs med purge and trap utföras med SPME istället. Metoden har egenskapen att vara både enklare, snabbare och billigare än purge and trap. Man kan också anpassa analysen till flera analyter genom att byta fiber samt reducera besvärliga matriseffekter genom att använda HS-SPME.

Metoder där man använder sig av permeabla membran som MIMS är förmodligen också med sin enkelhet en metod att räkna med i framtiden. Speciellt för applikationer när det behövs mätningar i realtid. Metoden är också billig om man redan äger en MS. En del av de metoder som beskrivits ovan, till exempel spray and trap och vakuumdestillation verkar, baserat på antal publicerade artiklar, inte användas i stor skala av analyslaboratorier. Men de är ändå teoretiskt intressanta metoder som kan finna tillämpning vid speciella förhållanden.

Tabell 2 (Koester och Clement 1993) är tänkt att ge en snabb överblick över de vanligaste metoderna för analyser av VOC och SVOC i vatten. Alla värden i tabellen får ses som typiska värden för analysmetoden och inte som några absoluta gränser. De utskrivna kostnaderna kan tyckas underliga då till exempel MIMS beskrivs som en dyr metod. Antagligen räknas masspektrometern in i de kostnaderna. Finns en sådan redan tillgänglig på ett laboratorium till andra analyser är metoden ett kostnadsmässigt bra alternativ om man vill börja mäta VOC i vatten. Metoden som i tabellen benämns *Membrane permeate and trap GC/MS* beskrivs i denna rapport under 2.6.4.6. Det är en metod som bygger på MIMS med den skillnaden att man använder en adsorbent och på så sätt kan analysera provet med kromatografisk separation. Man ser i tabellen att varken vätske-vätske extraktion eller SPE beskrivs som analysmetod till VOC utan bara SVOC och polära organiska föreningar (polära OC). Detta är också de stora tillämpningsområdena för metoderna även om det är möjligt att använda dem till VOC analys. Purge and trap beskrivs både som en dyr, relativt svår och tidskrävande metod. Detektionsgränserna och precisionen är dock bra. CLS kan tyckas vara ett dåligt alternativ till hög kostnad, svårt att hantera och med lång analystid. Den har ändå fördelar gentemot andra metoder och beskrivs av Koester och Clement som en vanlig metod för VOC analyser (Koester och Clement 1993). Slutligen beskrivs headspace som en enkel och billig metod, det är ett bra alternativ till purge and trap. Visserligen är detektionsgränserna för headspace oftast sämre (Koester och Clement 1993), men metoden erbjuder snabba och enkla analyser och man undviker problem som till exempel skummning. En annan enkel metod som inte nämns i tabellen är DAI, som finns med bland de beskrivna metoderna ovan. Metoden jämfördes av Golfinopoulos *et al.* med purge and trap, head space och vätske-vätske extraktion för bestämning av VOC i dricksvatten (Golfinopoulos *et al.* 2001), där DAI visade en låg känslighet för samtliga studerade VOC. DAI är alltså inte lämplig för att mäta VOC vid låga koncentrationer eftersom detektionsgränserna låg mellan 1 och 10 $\mu\text{g l}^{-1}$, som är för högt för spårämnesanalyser. Fördelen är att det är en enkel metod som passar bra för snabba screeninganalyser då höga koncentrationer av VOC förekommer.

Valor *et al.* har sammanställt tillgängliga metoder för analys av BTEX i vatten (Valor *et al.* 2000). I Bilaga 4 finns återskapade tabeller ifrån artikeln som beskriver typiska detektionsnivåer och relativa standardavvikelser för headspace, on-line purge and trap, closed loop stripping och SPME. Mest intressant är att jämföra purge and trap och SPME, man ser att de båda metoderna är lika både vad gäller detektionsnivåer och standardavvikelser. Detta kanske understryker ännu mer att SPME är intressant alternativ till purge and trap som analysmetod för VOC i vatten.

Tabell 2: En sammanfattning av de vanligaste analysmetoderna för VOC, SVOC och polära organiska föreningar (polära OC) (tabellen återskapad och översatt ifrån Koester och Clement 1993).

Teknik	Tillämpning	Detektionsgräns (MS)	Precision	Kostnad	Tid	Enkelhet	Mängd lösningsmedel (ml)
Purge and trap	VOC, polära VOC	Ppb	1-30 %	Hög	30 min	Nej	0
CLS	VOC	Ppt	3-20 %	Hög	2h	Nej	0
Headspace	VOC	Ppb	2-20 %	Låg	30 min	Ja	0
Vätske-vätske extraktion	SVOC	Ppt	5-50 %	Hög	1h	Ja	200
SPE	SVOC, polära OC	Ppt	7-15 %	Medium	30 min	Ja	50
SPME	VOC, SVOC	Ppt	0,6-12 %	Låg	5 min	Ja	0
MIMS	VOC, polära VOC	Ppb	i.u.	Hög	Realtid	Yes	0
Membrane permeate and trap GC/MS	VOC, polära VOC	Ppb	4-13 %	Hög	1h	Nej	0

2.8 Henrys lag

När ett ämne sätts till ett luft/vatten system kommer detta att fördelas mellan de båda faserna och till slut nå ett termodynamiskt jämviktsläge.

För kraftigt utspädda lösningar används Henrys lag för att bestämma hur en kemikalie fördelar sig mellan de båda faserna. I miljösammanhang finns ofta en liten mängd kemikalie i en stor volym vatten, därför blir Henrys lag viktig i dessa sammanhang.

Lagen säger att partialtrycket av ämnet över lösningen är direkt proportionellt mot ämnets molbråk i lösningen. Proportionalitetskonstanten kallas för Henrys konstant och brukar oftast betecknas med H eller k_H . I litteraturen finns Henrys lag uttryckt på flera olika sätt. Detta betyder också att enheten för konstanten kan variera, se ekvation (3)-(6), där H är Henrys konstant, p_g är partialtrycket av ämnet i gasfasen, x_v är molbråket av ämnet i vattenfasen och c_v är ämnets koncentration i vattenfasen och c_g är ämnets koncentration i gasfasen¹.

Det finns vissa svårigheter med att mäta Henrykonstanter, vilket medför att den brukar variera, mellan olika källor. Olika hetererna uppkommer ofta på grund av att olika metoder har använts vid mätningarna (Brennan *et al.* 1998) och att det är mycket svårt att uppnå exakt lika förhållanden vid jämförbara mätningar. Parametrar som påverkar Henrykonstanten för ett ämne är systemets temperatur och tryck samt de båda fasernas sammansättning (Valor *et al.* 2000).

Det kan vara svårt att hitta en önskad Henrykonstant i litteraturen. Ofta på grund av att mätningar för temperaturen eller saltkoncentrationen av intresse saknas. Då data går att finna ifrån flera källor är ofta en jämförelse dem emellan nödvändig.

$$p_g = Hx_v \quad (H[\text{Pa}]) \quad (3)$$

$$p_g = Hc_v \quad (H[\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}]) \quad (4)$$

$$p_g = \frac{c_v}{H} \quad (H[\text{Pa mol m}^{-3}]) \quad (5)$$

$$H = \frac{c_v}{c_g} \quad (H[\text{M M}^{-1}]) \quad (6)$$

Henrys lag gäller för lösta ämnen vid låga koncentrationer. Då koncentrationen ökar gäller inte lagen längre. Då omvända förhållanden råder det vill säga koncentrationen är mycket hög gäller ett annat samband, nämligen Raoult's lag. Lagen säger att partialtrycket av ämnet är direkt proportionellt mot molbråket. Jämviktskonstanten är inte Henrys konstant utan istället partialtrycket över det rena ämnet, p^* . Blandningar av två ämnen som följer Raoult's lag ifrån låg koncentration till hög koncentration kallas för ideala lösningar. Då man har en blandning av två ämnen varav det ena förekommer i låg koncentration och följer Henrys lag och det andra, lösningsmedlet, således förekommer i hög koncentration och följer Raoult's lag, säger man att man har en ideal utspädd lösning. Raoult's lag visas i ekvation (7) (Atkins 1998).

$$p_b = x_b p_b^* \quad (7)$$

¹ <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry-pdf.zip>

2.8.1 Henrys lag och purge and trap

Vid purge and trap utförande är det av intresse att veta hur snabbt analyterna teoretiskt kan extraheras ur vattnet. Utgående ifrån en massbalans för analyten i vatten/gas systemet och med hjälp av Henrys lag kan koncentrationen i vattenfasen beräknas som en funktion av mängden gas som får passera igenom vattnet, se ekvation (8).

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(-\frac{HV_g}{RTV_v}\right) \quad (8)$$

där c_0 är koncentrationen av analyten i vattnet innan extraktionen, c är analytens koncentration efter att gasvolymen V_g passerat genom vattnet, V_v är vattenvolymen, H är Henrys konstant, T och R är den absoluta temperaturen respektive den allmänna gaskonstanten. H har enheten $\text{m}^3 \text{Pa}^{-1} \text{mol}^{-1}$ då R uttrycks i $\text{m}^3 \text{Pa}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. V_g kan även uttryckas som $V_g = Ft$, där F är volymsflödet av gasen och t är tiden. För att ekvationen skall gälla krävs sju antaganden. Systemet skall vara isotermt, vätskefasen skall vara väl omblandad, gasen skall bete sig som en ideal gas, koncentrationen skall ligga i området där Henrys lag gäller, vätskans volym skall vara konstant, analytens partialtryck skall vara litet i förhållande till totaltrycket och den utgående gasen skall vara i jämvikt med vätskan (Mackay *et al.* 1979).

Ekvation (8) kan även användas för att beräkna Henrys konstant. Lösningens koncentration mäts då experimentellt som en funktion av tiden. Den naturliga logaritmen av koncentrationen plottas sedan mot tiden varvid H fås ur den räta linjens lutning. En härledning av ekvation (8) följer nedan.

Antag att ett en inert gas bubblas igenom ett vattenprov som uppnått jämvikt med avseende på en viss analyt. När gasen börjar passera igenom vätskan förstörs jämvikten. Substansmängden av analyten i vätskefasen minskar, samtidigt som substansmängden i gasfasen ökar med lika mycket. Detta kan uttryckas med differentialekvationen (9)

$$(\partial n_{i,g})_{P,T} = -(\partial n_{i,v})_{P,T} \quad (9)$$

där n_i står för analyten i 's substansmängd, index P och T betyder konstant tryck och temperatur. Index g och v står för gas respektive vatten.

Substansmängden i vätskefasen kan uttryckas som produkten mellan volymen och koncentrationen, se ekvation (10)

$$(\partial n_{i,g})_{P,T} = -V_v \partial c_{i,v} \quad (10)$$

Om gasen antages vara ideal kan substansmängdsförändringen i gasfasen uttryckas genom ideala gaslagen, se ekvation (11)

$$\frac{P_i}{RT} \partial V_g = -V_v \partial c_{i,v} \quad (11)$$

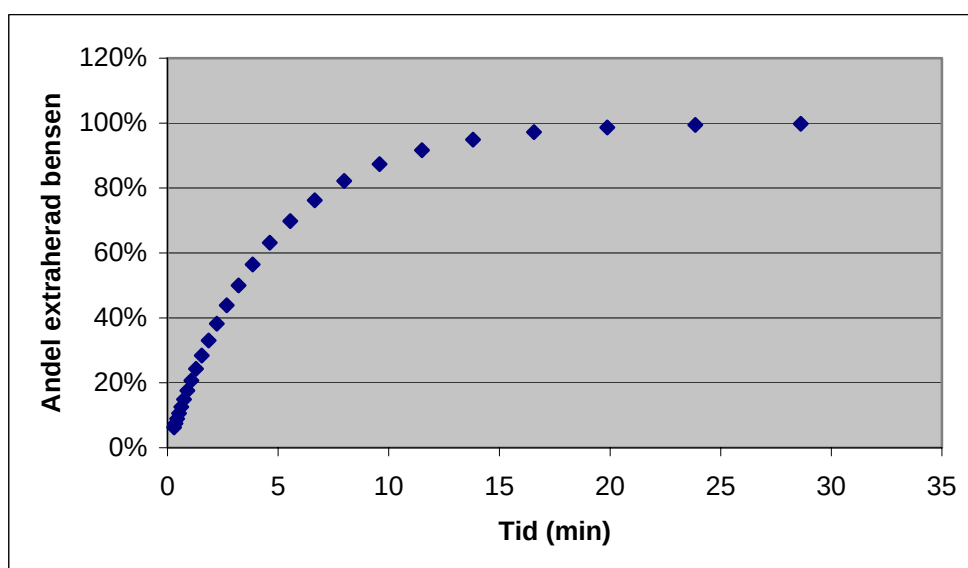
Ämnets partialtryck P_i kan sedan skrivas om med Henrys lag, se ekvation (12)

$$\frac{Hc_i}{RT} \partial V_g = -V_v \partial c_{i,v} \quad (12)$$

Den separabla differentialekvationen (12) integreras ifrån $V=0$ till $V=V_g$ och ifrån $c=c_0$ till $c=c$ vilket resulterar i ekvation (8), (Driss och Bouguerra 1991).

Följderna av ekvation (8) blir att så länge kvoten V_g/V_l är konstant blir utbytet det samma. Det vill säga ökas V_l måste V_g öka med samma faktor för att få ett konstant utbyte. Då temperaturen ökar blir nämnaren i exponentialuttrycket större. Men samtidigt påverkas Henrys konstant starkt av temperaturen. Den totala ändringen blir en ökning av exponentialuttrycket, alltså ett ökat utbyte, vid ökad temperatur.

I Figur 15 har ekvation (8) använts för att teoretiskt beskriva hur extraktionen av bensen ifrån vatten ser ut som en funktion av tiden.



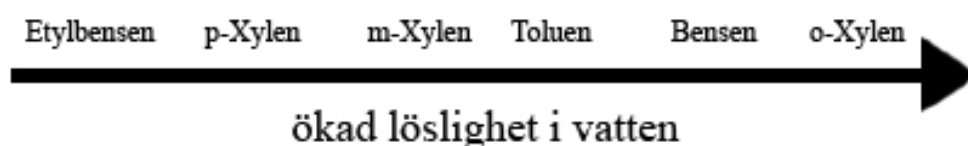
Figur 15: Andel extraherad bensen teoretiskt beräknad som en funktion av tiden. $V_v = 100$ ml, $F = 100$ ml min⁻¹ och $H = 535$ m³ Pa mol⁻¹ (Henrys konstant tagen ifrån Robbins et al. 1993).

2.8.2 Henrykonstanter för BTEX

Eftersom värden på Henrys konstant varierar i litteraturen kommer här inte att ges några siffror utan bara ett par referenser där konstanterna för BTEX går att finna.

Efter en tids sökande kan konstateras att inte bara konstanterna för de enskilda ämnena varierar mellan litteraturen utan de kan även variera så att ordningsföljden i vilken ämnena är lösliga i vatten varierar. Figur 16 visar inbördes ordning, som den oftast ser ut i litteraturen för BTEX med avseende på lösligheten i vatten.

Henrys konstant för BTEX går till exempel att finna i referenserna Robbins *et al.* 1993 och Dewulf *et al.* 1995.



Figur 16: Vattenlöslighet för BTEX baserad på Henrykonstanternas storlek.

2.9 Adsorbentmaterial

Det finns ett antal adsorbenter för VOC att välja mellan, i Tabell 3 sammanfattas några viktiga egenskaper hos de vanligaste. För utförligare beskrivning se Bilaga 5. En adsorbents effektivitet beror av flera faktorer. Till exempel påverkas den av analytens ångtryck, termodynamiska interaktioner mellan adsorbent och analyt samt adsorbentens yta. En annan viktig egenskap är genombrottsvolymen, se 2.10. Vid val av adsorbent finns det flera faktorer att ta hänsyn till. Några viktiga parametrar är genombrottsvolymen för de aktuella analyterna, adsorbentens termiska stabilitet, förekomsten av irreversibel adsorption, adsorbentens affinitet för vatten och att tillfredställande blanknivåer kan nås.

Tabell 3: Sammansättning, specifik yta, maximal temperatur och vattenaffinitet för fem adsorbentmaterial.

Adsorbent	Sammansättning	Specifik yta ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Max. temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Affinitet för vatten
Tenax TA	2,6-difenyl-p-fenyleneoxid (Alltech 1997)	35 ¹	350 ¹	Låg ¹
Tenax GR	70 % 2,6-difenyl-p-fenyleneoxid 30 % grafit ²	24,1 ²	350 ²	Låg ²
Carbotrap+ Carbotrap C	Kolbaserad ³	100 ³	400 ³	Relativt låg ³
Carbosieve S-III	Kolbaserad ⁴	820 ⁴	400 ⁴	Medel ⁴
Carboxen 569	Kolbaserad ⁵	-	400 ⁶	Relativt låg ⁶

2.9.1 Vattenaffinitet och bildning av nedbrytningsprodukter

Många studier har gjorts för att undersöka adsorbentmaterials vattenaffinitet och förmåga att bilda nedbrytningsprodukter. Dessa nedbrytningsprodukter kan till exempel bildas ifrån polymera material som Tenax. Polymeren faller helt enkelt sönder och de produkter som bildas är ibland samma ämnen som skall analyseras vilket kan leda till felaktiga analysresultat. Cao och Hewitt har studerat bildandet av nedbrytningsprodukter ifrån adsorbentmaterial under lagring av passiva luftprovtagare (Cao och Hewitt 1994). De studerade adsorbenterna var Tenax-TA, Tenax-GR, Carbotrap och Chromosorb 106. Slutsatsen blev att nedbrytningsprodukter bildas med tiden i alla fyra adsorbenter. De bildas förutom under provtagningen då fällan exponeras för luft, även under lagring både före och efter provtagning. Tenax-TA och Tenax-GR har visat sig vara stabilast. Carbotrap uppvisade en större grad av nedbrytning, speciellt för kolväten mindre än C_6 . Chromosorb 106 visade sig bilda så mycket nedbrytningsprodukter att materialet ansågs vara olämplig för passiv provtagning av luft.

Helmig och Lee undersökte förmågan att adsorbera vatten hos följande sex adsorbenter. Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII och Carboxen 569 vid atmosfärisk provtagning (Helmig och Lee 1995). Studien genomfördes för att avgöra hur vattenupptaget beror av provtagningsvolym,

¹ <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>

² <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxgrm.htm>

³ <http://www.sisweb.com/index/referenc/carbotrm.htm>

⁴ <http://www.sisweb.com/index/referenc/cbs111.htm>

⁵ <http://www.sisweb.com/index/referenc/carbo569.htm>

⁶ <http://www.sisweb.com/index/referenc/car569am.htm>

temperatur och relativ fuktighet och på så sätt få kunskap om hur man kan undvika problemet vid atmosfärisk provtagning i fortsättningen. Vattenupptaget mättes gravimetriskt tills adsorbenterna var mättade. Försöken utfördes vid fyra olika temperaturer och luftfuktigheter.

Resultatet visade att upptaget av vatten hos Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap och Carbotrap C var under känsligheten vid deras uppställning. Carboxen 569 och Carbosieve SIII visade sig ta upp mycket vatten, speciellt då den relativa fuktigheten översteg 50 %. Resultaten ifrån båda dessa undersökningar visar på att Tenax-TA och Tenax-GR har både låg vattenaffinitet och är relativt stabilt mot sönderfall. Att dessa adsorbenter också är tillverkade för adsorption av VOC gör dem till bra alternativ att använda vid purge and trap analyser av BTEX i vatten. Nackdelen är att bensen inte adsorberas lika bra som de övriga BTEX föreningarna.

2.10 Genombrottsvolymen

En viktig egenskap för ett adsorbentmaterial är genombrottsvolymen. Med begreppet avses den volym gas som kan passera adsorbenten innan en studerad analyt bryter igenom hela adsorbentmassan. Genombrottsvolymen som är specifik för varje analyt och temperatur och brukar ofta anges som gasvolym per massenhet av adsorbent.

Vid purge and trap är det viktigt att ta hänsyn till genombrottsvolymen. Enligt ekvation (8) ökar utbytet vid en extraktion med ökad gasvolym och temperatur.

Samtidigt innebär en ökning av dessa parametrar en risk för genombrott.

Ett sätt att experimentellt bestämma genombrottsvolymen är att använda ett rör packat med adsorbentmaterial som en kromatografisk kolonn och injicera analyter med en spruta, se Figur 17. Genombrottsvolymen (G_v) kan sedan beräknas enligt ekvation (13), där rt är retentionstider, F är gasflödet och m_a är adsorbentens massa.

Retentionstiden räknas som tiden då elueringstoppen är högst. Detta betyder att en del av analyten eluerar tidigare. Två generella regler är att volymen då inget av analyten har brutit igenom G_s , beräknas genom att multiplicera G_v med 0,5¹. Den volym då allt brutit igenom G_f , beräknas genom att multiplicera G_v med 2 eller 3¹, se Figur 18. (Den senare siffran används då analyten inte har stor affinitet till adsorbenten. Detta resulterar i en svansad elueringstopp och större G_f .) Regeln gäller bara då elueringstoppen har gaussisk form och då massan av analyt ligger mellan 1 och 500 nanogram¹.

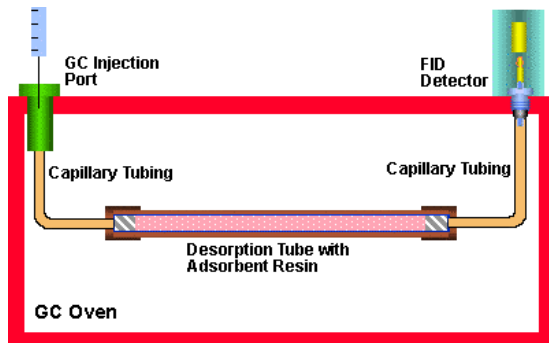
Denna metod att beräkna genombrottsvolymen förutsätter att ett tunt lager av analyten förflyttas framåt genom röret. Vid purge and trap sker tillförsel av analyt konstant under extraktionen. En del av analyterna når då början av adsorbentbädden samtidigt som andra kanske har passerat igenom. Detta innebär att den ovan beskrivna modellen blir felaktig. Därför har andra modeller för mätning av genombrottsvolymen utvecklats. Den ovan beskrivna metoden kan ändå ge en bra ungefärlig uppfattning om när genombrottsvolymen nås.

Fler parametrar än de ovan nämnda kan påverka genombrottsvolymen. Till exempel så ger ett ökat gasflöde en mindre genombrottsvolym eftersom tiden för interaktion mellan analyt och adsorbent då minskar. Vidare "tävlar" analyterna om lediga säten på adsorbenten. Detta innebär att en större provmatris och/eller en högre koncentration minskar genombrottsvolymen. Kondenserad vattenånga har samma kompetitiva effekt¹.

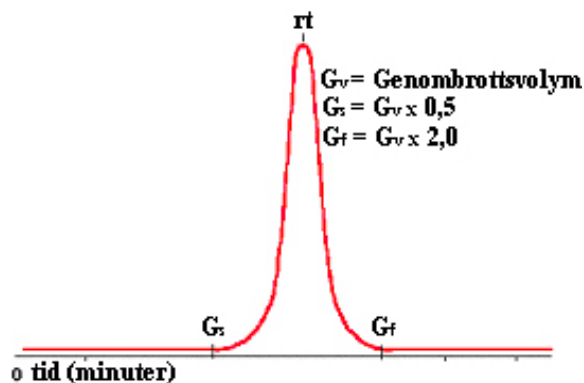
En lista med genombrottsvolymen för Tenax-TA vid tre olika temperaturer finns i bilaga 6.

$$G_v = \frac{rtF}{m_a} \quad (13)$$

¹ <http://www.et1.tu-harburg.de/private/gk/break/resin10.htm>



Figur 17: Enkel uppställning för experimentell bestämning genombrottsvolym¹.



Figur 18: Elueringsstopp och beräkningar av G_s och G_v ¹ (översatt ifrån källan).

2.11 Provtagning

Provtagningen är en procedur som är mycket viktig och där det finns mycket att tänka på. Misstag som görs under provtagningen leder till felaktigheter som inte går att rätta till i efterhand. Därför är det mycket viktigt att planera innan. Saker som behöver beaktas innan provtagningen är till exempel,

- vilka mål man har och hur stor noggrannhet som behövs,
- var, när och hur ofta prover skall tas,
- vilken analytisk metod som kommer att användas och hur stor provvolym som behövs,
- vilken provtagningsmetod som lämpar sig,
- hur proverna skall skyddas mot förändringar och hur de skall transporteras (Liess och Schulz 2000 och Hunt och Wilson 1986)

Problemet man ställs inför när man skall bestämma var, när och hur ofta prover skall tas är att större vattenmassor inte är homogena vare sig i tid eller rum. Hur stor variationen i fördelningen av ämnen är beror mycket på vilken typ av vattenmassa proverna skall tas i. Till exempel så uppstår ofta skiktning av vattenlager i insjöar vilket påverkar fördelningen av ämnen. I floder och i marina ekosystem är skiktningen inte lika stor men där måste man ofta ta hänsyn till strömmar. Säkerheten för resultaten ökar ju fler provtagningsställen man använder och/eller vid hur många tillfällen proverna tas, men fler prover leder också till ökade kostnader.

¹ <http://www.et1.tu-harburg.de/private/gk/break/resin10.htm>

Därför är det viktigt att bestämma det minsta antalet prover som behövs för att erhålla den önskade informationen. (Hunt och Wilson 1986)

Provtagning av VOC är alltid momentanprover som tas i glasflaskor med teflonbeklädda korkar. Flaskorna måste fyllas ända upp så att ingen gasfas finns i flaskan. Prover med ljuskänsliga analyter, till exempel bromerade- och joderade kolväten skall tas och förvaras i mörka flaskor (Lawrence 1991).

2.12 Provbehandling

När väl provtagningen är genomförd gäller det att förvara proverna på ett sätt så att de behåller sin ursprungliga sammansättning och inte bryts ner, kontamineras eller på annat sätt förändras. Faktorer som kan påverka hur bra analyterna bevaras är behållarna i vilka proverna förvaras, ljusexponering, provets pH, tillsats av kemikalier, temperaturen samt om det finns någon gasfas i behållaren (Lawrence 1991).

Hur länge ett prov kan förvaras beror på analyten, förvaringsförhållanden och vilken analytisk metod som används. För VOC är förvaringstiden ungefär 14 dagar om man använder sig av analysmetoden föreslagen av *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA), vilken är en purge and trap metod. De känsligaste föreningarna är de aromatiska, vilka är extra utsatta för bionedbrytning. Även vissa halogenerade föreningar är känsliga eftersom de kan genomgå dehydrohalogenering. Men utöver dessa har de flesta flyktiga föreningar visat sig kunna förvaras längre än två veckor utan risk för nedbrytning (Lawrence 1991). Generellt så blir dock resultaten bättre ju kortare tid proverna lagras innan analys (Clesceri *et al.* 1989). Därför är det relevant att försöka eftersträva en så kort lagringstid som möjligt.

Om vattnet innehåller fritt klor kan natriumtiosulfat tillsättas för att undvika klorering av de organiska föreningarna. Detta gäller inte om analyterna är dihaloacetonitriler vilka bryts ner av natriumtiosulfatet (Lawrence 1991).

Vattenprover skall generellt sett lagras vid en låg temperatur cirka 4 °C. Detta är särskilt viktigt för prover innehållande mikroorganismer. Sådana prover kan också behöva pH justering till extrema värden, antingen höga eller låga. Tillsats av till exempel kvicksilverklorider eller pentaklorofenol förekommer för att ta död på mikroorganismer. Det finns dock nackdelar med sådana tillsatser. Foreman *et al.* har rapporterat att tillsats av HgCl_2 leder till dåligt utbyte av analyter vid ett CLS utförande (Foreman *et al.* 1992). Detta var en följd av kompetativ sorption i fällorna. Samma problem borde kunna uppkomma vid andra purge and trap utföranden. När proverna kyls under frakten är det bäst att använda vanlig is och inte torris. Den senare fryser proverna vilket kan orsaka att flaskorna spricker (Clesceri *et al.* 1989).

SGAB Analytica utförde 1999 ett provbehandlings test av BTEX i naturligt vatten. Lagringstiden visade sig inte ha någon stor effekt på utbytet, däremot hade kylning en positiv effekt på utbytet. Känsligast beträffande provhanteringen var toluen och etylbensen. I medeltal försvann 49 % av den ursprungliga mängden toluen vid lagring i rumstemperatur utan konservering (Haglöf 2001).

3 Experimentellt

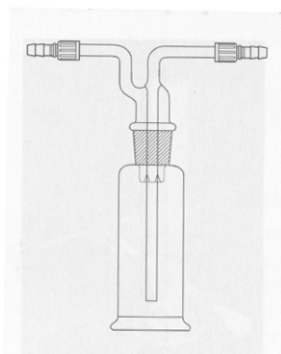
Purge and trap valdes som extraktions- och koncentreringsmetod av BTEX eftersom det är en beprövad metod med hög känslighet. Kostnaderna minimerades också med valet av denna metod då mycket av utrustningen fanns tillgänglig. Till en början användes en vattenvolym av 100 ml och ett gasflöde av 100 ml min^{-1} vid temperaturer runt rumstemperatur. Därefter varierades temperatur och gasflöde för att undersöka förändringar av utbytet. Även vattnets jonstyrka ökades med hjälp av NaCl för att öka Henrys konstant för analyterna och därmed underlätta extraktionen ifrån vattnet. Målet var att kunna använda metoden till analys av prover med koncentrationer ner till 10 ng l^{-1} . Två uppställningar användes vid försöken.

3.1 Instrument och utrustning

Som adsorbentmaterial användes Tenax-TA. 300 mg adsorbent packades i rör av rostfritt stål (8,9 cm, 5 mm i.d., Perkin Elmer). Analyterna desorberades och koncentrerades i en Perkin Elmer ATD 400. För separering användes en Varian 3800 gaskromatograf. En 50 m x 0,32 mm i.d., $1,20 \mu\text{m}$ filmtjocklek, CP-Sil 5 CB (Varian) kapillärkolonn användes för separering. m+p-Xylen separerade inte på kolonnen utan uppmättes tillsammans. Temperaturprogram för gaskromatografen finns i Bilaga 7. Detektionen utfördes på en flamjonisationsdetektor med en detektortemperatur på 300°C . Detektionsgränser för BTEX på analysutrustningen när ovan nämnda adsorbentrör används visas i Tabell 4. Flaskorna som användes klarade en volym av 250 ml (Quickfit MF29/3/250, Stone, England). I flaskorna satt en 175 mm löstagbar insats med snabbkopplingar, (Quickfit 24/29, Stone, England) i vilken gasen fördes in och ut ur flaskorna. Till uppställning 1 (se, 3.1.1) användes en likadan insats men utan snabbkopplingar. Vid inköp såg flaskorna ut som i Figur 19, men modifierades genom montering av frittär längst ner på insatsen samt genom byte av plasten i snabbkopplingarna mot rörstumpar av Teflon. Detta för lättare koppling med komponenter före och efter flaskorna. Allt vatten som användes vid försöken var renat i en Milli-Q-anläggning (MQ-vatten).

Tabell 4: Detektionsgränser för BTEX med använd analysutrustning och adsorbent.

	Bensen	Toluen	Etylbensen	m+p-Xylen	o-Xylen
Detektionsgräns (ng prov^{-1})	1,0	1,2	0,16	0,4	0,67



Figur 19: Bubbelflaska som användes till purge and trap. Flaskorna modifierades efter inköp för anpassning till övrig utrustning (Sigma-Aldrich 2003-2004).

3.1.1 Uppställning 1

Denna uppställning användes till de första försöken. Bubbelflaskorna var 250 ml glasflaskor (Quickfit MF29/3/250, Stone, England) med en insats utan snabbkopplingar (Quickfit 24/29, Stone, England). Som bärgas användes helium, vilken passerade ett filter för att renas på kolväten. En nålventil (rostfritt, 1/8 in., Swagelok) användes för att reglera gasflödet genom vattnet. En vattenfälla (se 3.1.3) användes för att hindra vattnet att nå adsorbentröret. Slangar och ledningar var av Teflon eller rostfritt stål. Många skarvar uppstod då slangar av olika storlek skulle fogas samman med såväl flaska som vattenfälla och adsorbentrör, tyvärr blev skarvarna aldrig riktigt täta. Flaskan placerades i ett vattenbad där temperaturen kunde regleras mellan rumstemperatur och 100°C.

3.1.2 Uppställning 2

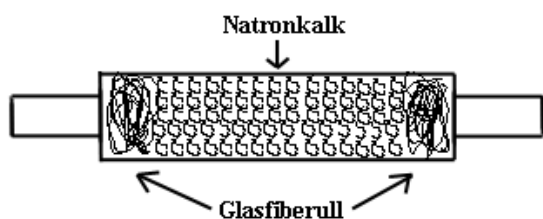
För att minimera analystiden och samtidigt försöka att få en mer robust försöksuppställning än den första gjordes en ny. Denna klarade tre flaskor som alla kunde användas för purge and trap samtidigt. Helium renad på kolväten användes som bärgas. Gasflödet till varje enskild flaska reglerades med en nålventil (rostfritt, 1/8 in., Swagelok) och kunde strypas helt med en gasbrytare (mässing, 1/8 in. Swagelok). Samtliga flaskor hade en volym av 250 ml (Quickfit MF29/3/250, Stone, England). Insatser med snabbkopplingar (Quickfit 24/29, Stone, England) användes för att minska antalet skarvar mellan slangar och andra komponenter. Även med denna uppställning fanns möjlighet att använda en vattenfälla (se 3.1.3). Det fanns också möjlighet att använda vattenbad till en av flaskorna. Slangstumpar av Teflon placerades i utloppet av flaskorna, i dessa placerades adsorbentrören, se Figur 20.



Figur 20: Koppling mellan flaska och adsorbentrör.

3.1.3 Vattenfälla

Till vissa försök användes en vattenfälla (se Figur 21) bestående av en bit teflonslang fylld med Natronkalk. På båda sidor om kalken lades lite glasfiberull för att hålla Natronkalken på plats. Slangen stängdes på båda sidor med proppar av Teflon vilka hade ett genomgående hål, cirka 4 mm i diameter.



Figur 21: Vattenfälla.

3.2 Standarder

3.2.1 Standard 1

En certifierad standard, *Proposed (CA) – Gasoline Range Hydrocarbons*, (Larodan Fine Chemicals AB) användes som stamlösning. Standarden innehöll $2 \mu\text{g } \mu\text{l}^{-1}$ bensen, etylbensen, metyl-tert-butyl eter, toluen samt de tre xylenisomererna lösta i metanol.

Stamlösningen späddes 45 gånger vilket gav standard 1 en koncentration på $44 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$.

3.2.2 Standard 2

Standard 1 späddes ytterligare cirka 10 gånger. Vilket gav standard 2 med en koncentration på $4,5 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$.

3.2.3 Standard 3

En certifierad standard, *Volatile Target Compound List*, (Larodan Fine Chemicals) användes utspädd. Standarden innehöll 33 flyktiga ämnen i en koncentration av $200 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$. Lösningsmedlet var metanol. Bland ämnena fanns bland annat bensen, toluen, etylbensen, samt de tre xylen isomererna.

3.2.4 Standard 4

Till standard 4 användes standard 3 som stamlösning. Denna späddes 4,9 gånger vilket gav standard 4 en koncentration på $40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$.

3.2.5 Standard 5

Standard 5 erhöles genom att späda standard 4 ytterligare 10 gånger, vilket gav standard 5 en koncentration på $4,0 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$.

3.2.6 Standard 6

En certifierad standard, *Hexadecane Extraction Volatiles*, (Larodan Fine Chemicals AB) användes som stamlösning. Standarden som innehöll $200 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$ bensen, etylbensen, toluen samt de tre xylenisomererna lösta i metanol, späddes 4,6 gånger vilket gav standard 6 en koncentration på $43 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$.

3.2.7 Standard 7

Standard 6 späddes ytterligare 22 gånger vilket gav standard 7 en koncentration på 2,0 ng μl^{-1} .

3.3 Utförande

3.3.1 Diskning

Allt nytt glas diskades i en lösning av etanol och natriumhydroxid, se Bilaga 8 för recept.

Mellan försöken diskades flaskorna genom sköljning två gånger med MQ-vatten, två gånger med metanol och ytterligare två gånger med MQ-vatten. Med tiden insågs att sköljning två gånger med endast MQ vatten räcker. Innan vissa försök sköljdes flaskorna två gånger med MQ-vatten och en gång med metanol och värmdes i värmeskåp i 80 min vid 150°C.

3.3.2 Avvärmning av adsorbentrör

Innan användning värmdes adsorbentrören vid 300 °C i cirka 80 minuter i en modifierad GC-ugn. Ett flöde kvävgas mellan 20 ml min⁻¹ och 100 ml min⁻¹ passerade genom rören under värmningen.

Därefter kontrollerades rörens renhet genom desorption i ATD:n och analys i GC-FID systemet. Ett medelvärde av halterna BTEX på de avvärmda adsorbenterna, baserat på 125 avvärmda rör, beräknades (se bilaga 9). Dessa medelblankvärden drogs sedan bort ifrån alla uppmätta halter.

3.3.3 Spikning av vattenprover

För spikning av vattenprover användes en 5 µl spruta (Hamilton). En volym av 0,5 µl metanol mättes först upp i sprutan följt av 0,5 µl luft. Därefter mättes standard upp. Vid injicering lyftes insatsen på flaskan och nålen fördes till flaskans botten där innehållet injicerades. Sprutan drogs ur flaskan och insatsen sattes tillbaka så fort som möjligt. För att låta systemet nå jämvikt startade extraktionen tre minuter efter spikning.

3.3.4 Vattenblanker

Ett försök utfördes för att bestämma hur mycket gas som behöver bubblas igenom vattnet för att erhålla halter av BTEX under detektionsgränserna. 100 ml vatten tappades ifrån MQ-anläggningen till en glasflaska. Ett heliumflöde på 100 ml min⁻¹ bubblades igenom vattnet i 60 min. Adsorbentrör byttes varje tionde minut, detta för att kunna bestämma när vattnet var tillräckligt rent. Försöket utfördes vid rumstemperatur. En slutsats att vattnet var tillräckligt rent efter 45 minuter drogs. Samma försök utfördes senare även med gasflöden på 300 ml min⁻¹ och 500 ml min⁻¹. Det visade sig att ett flöde på 500 ml min⁻¹ under tio minuter gav ungefär samma resultat som då 100 ml min⁻¹ användes under 45 minuter. Därför användes det högre flödet i fortsättningen. Vid försöket konstaterades också att flödet på 300 ml min⁻¹ gav små bubblor utan att skapa ett alltför stort baktryck i flaskan. Vid 500 ml min⁻¹ blev bubblorna mindre men baktrycket blev då också stort. Vid 100 ml min⁻¹ skapades nästan inget baktryck men bubblorna blev istället relativt stora.

3.3.5 Försök med uppställning 1

Uppställning 1 användes endast till de allra första försöken. Mycket tyder på att ett visst läckage förekom genom slangar och kopplingar vid denna uppställning. Detta ledde fram till att en ny uppställning sattes upp. Utförande och resultat ifrån försöken med uppställning 1 har valts att tas med endast som en bilaga (se bilaga 10).

3.3.6 Försök med uppställning 2

3.3.6.1 Standardkurva, försök 1

För att undersöka linjäriteten i området $1 \mu\text{g l}^{-1} - 2 \mu\text{g l}^{-1}$ spikades totalt 6x2 vattenvolymer på 100 ml med 0,5 μl och 1 μl av standard 3 ($200 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$). Ett gasflöde på 100 ml min^{-1} användes vid rumstemperatur. Extraktionen pågick under 30 minuter. Alla försök utfördes inte samma dag, mellan det första och det sista försöket gick det tolv dagar enligt följande. Dag 1; $3 \times 2 \mu\text{g l}^{-1}$, dag 8; $3 \times 1 \mu\text{g l}^{-1}$, dag 9; $3 \times 1 \mu\text{g l}^{-1}$, dag 12; $3 \times 2 \mu\text{g l}^{-1}$.

3.3.6.2 Standardkurva, försök 2

6x5 vattenprover på 100 ml spikades med fem olika volymer av standard 4 ($4,1 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$) för att studera linjäriteten i området 20,5 till $107 \mu\text{g l}^{-1}$. Volymerna som injicerades var 0,5 μl , 1,0 μl , 1,5 μl , 2,0 μl och 2,5 μl . Extraktionen utfördes vid rumstemperatur under 30 minuter med ett gasflödet på 100 ml min^{-1} .

3.3.6.3 Standardkurva, försök 3

6x5 vattenprover på 100 ml spikades med fem volymer av standard 4 ($40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$) för att undersöka linjäriteten i området $200 \mu\text{g l}^{-1} - 1000 \mu\text{g l}^{-1}$. Volymerna som injicerades var 0,5 μl , 1,0 μl , 1,5 μl , 2,0 μl och 2,5 μl . Ett gasflöde på 100 ml min^{-1} användes vid rumstemperatur. Extraktionen pågick under 30 minuter.

3.3.6.4 Provvolymer

Provvolymens relation till utbytet då en bestämd gasvolym används undersöktes. Provvolymer av 70 ml, 100 ml, och 125 ml användes. Tre prover av varje volym spikades med 1 μl standard 4 ($40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$). Extraktionen pågick under 37 minuter vid rumstemperatur.

3.3.6.5 Saltvatten

Ett försök utfördes för att studera hur extraktion ur saltvatten skiljer sig ifrån extraktion ur sötvatten. En saltlösning tillreddes genom att lösa 35 g NaCl i 1000 ml MQ-vatten. Tre saltvattenvolymer på 100 ml spikades med 1 μl standard 4 ($40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$). På samma sätt spikades tre sötvattenvolymer på 100 ml med 1 μl standard 4 ($40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$). Alla prover extraherades vid rumstemperatur i 37 minuter med ett flöde av 100 ml min^{-1} .

3.3.6.6 Tidsberoende, rumstemperatur

Extraktionens tidsberoende vid rumstemperatur undersöktes. Standard sattes till tre vattenvolymer på 100 ml. Till första provet injicerades 3 μl av standard 4 ($40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$), till de andra injicerades 1 μl respektive 2 μl av standard 3 ($200 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$). Extraktionen pågick under 60 minuter för provet med lägst koncentration och 80 minuter för resterande prover. Ett gasflöde på 100 ml min^{-1} användes. Rör byttes var femte minut fram till 30 minuter, därefter varje tionde. Ett byte av rör tog mellan tio och tjugo sekunder. Gasen stängdes av vid varje byte. Samma flaska användes vid alla försöken för att få så lika förhållanden som möjligt. Utbytet vid varje tidpunkt beräknades genom att addera de uppmätta halterna fram till och med aktuell tid.

3.3.6.7 Tidsberoende, 40 °C

Extraktionens tidsberoende vid 40 °C undersöktes vid två försök. Vid det första användes en vattenvolym på 100 ml och ett gasflöde på 100 ml min^{-1} . Vattnet spikades med 3 μl av standard 4 ($40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$). Rör byttes varje femte minut fram till totalt 30 minuter. Det sista röret satt på i tio minuter tills totalt 40 min hade gått. I det andra försöket användes en vattenvolym på 125 ml och ett gasflöde på 300 ml min^{-1} . Vattnet spikades med 1 μl av standard 4 ($40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$). Rör byttes varannan minut fram till totalt tolv minuter. Det sista röret satt på i fyra minuter fram till totalt 16 minuter. Vid båda försöken värmdes flaskan med vattnet i 7 minuter innan provet spikades. Jämvikt inväntades i tre minuter innan extraktionen började.

3.3.6.8 Tidsberoende, 60 °C

Extraktionens tidsberoende vid 60 °C undersöktes vid två försök. Vid det första användes en vattenvolym på 100 ml och ett gasflöde på 100 ml min^{-1} . Vattnet spikades med 3 μl av standard 4 ($40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$). Rör byttes varje femte minut fram till totalt 30 minuter. Därefter byttes rör varje tionde minut fram till totalt 60 minuter. I det andra försöket användes en vattenvolym på 125 ml och ett gasflöde på 300 ml min^{-1} . Vattnet spikades med 1 μl standard 4 ($40 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$). Rör byttes varannan minut fram till totalt tolv minuter. Det sista röret satt på i fyra minuter till totalt 16 minuter. Vid båda försöken värmdes flaskan med vattnet i 10 minuter innan provet spikades. Jämvikt inväntades i tre minuter innan extraktionen började.

3.3.6.9 Genombrott, rumstemperatur

Två adsorbentrör kopplades i serie för att undersöka om genombrottsvolymen nås och om provets koncentration påverkar hur stor denna är. En provvolym på 100 ml samt ett gasflöde på 100 ml min⁻¹ användes. Extraktionen pågick under 30 minuter vid rumstemperatur. Fyra vattenprover spikades och extraherades. Standard 3 (200 ng µl⁻¹) injicerades i volymerna 0,5 µl, 1 µl, 1,5 µl och 2 µl.

3.3.6.10 Genombrott, 40 °C och 60 °C

Genombrottsvolymerna undersöktes vid 60 °C respektive 40 °C genom att använda två adsorbentrör kopplade i serie. Vid båda temperaturerna användes provvolymen på 125 ml och ett gasflöde på 300 ml min⁻¹.

Proverna spikades med 1 µl standard 4 (40 ng µl⁻¹) och sänktes ner i vattenbadet. Därefter inväntades uppvärmning av provet, 7 minuter vid 40°C och 10 minuter vid 60°C. Tre prover extraherades vid varje temperatur, alla extraherades olika länge. Vid 40°C användes tiderna åtta-, tolv- och sexton minuter. Vid 60°C användes tiderna fyra-, åtta- och tolv minuter.

3.3.6.11 Vatteninterferens

Vattnets interferens vid analysen undersöktes vid 40 °C och 60 °C. Totalt sex prover extraherades vid varje temperatur. Till tre av dem användes vattenfälla. En provvolym på 125 ml användes och samtliga prover spikades med 1 µl standard 4 (40 ng µl⁻¹). Ett gasflöde på 300 ml min⁻¹ användes under 10 minuter för extraktionen vid båda temperaturerna.

3.3.6.12 Dagvatten, Järnbrott

Tio vattenprover samlades in ifrån två dagvattendammar i Järnbrott (Göteborg). Fem togs vid inloppet av Lilla Järnbrottsdammen och lika många insamlades vid inloppet av Stora Järnbrottsdammen. Provtagningsflaskor av Teflon (125 ml, Nalgene, verklig volym 137 ml) med skruvlock av Tefzel användes. Flaskorna sköljdes 3 gånger med provvattnet innan de fylldes ända upp och locket förslöts. Proverna förvarades innan analys vid omkring 4 °C i maximalt elva dagar.

Proverna togs direkt ifrån kylan och hölldes i en bubbelflaska, vattenfälla och två adsorbentrör i serie kopplades på. Utloppet av det sista röret var förslutet tills extraktionen startade. Flaskan ställdes i vattenbadet där den värmdes i tio minuter innan extraktion. Extraktionen utfördes vid 60 °C med ett gasflöde på 300 ml min⁻¹ under åtta minuter. Två prover ifrån båda platserna extraherades utan spikning med standard och tre prover spikades med standard för tillämpning av standardtillsatsmetoden. Volymerna som tillsattes var 2, 3 och 6 µl (2x3 µl) av standard 7 (2 ng µl⁻¹). Spikningen gjordes innan proverna värmdes upp.

3.3.6.13 Grundvatten, Rövarekulan

Fem grundvattenprover ifrån Rövarekulan (Skåne) samlades in av *Sveriges geologiska undersökning* (SGU). Förvaring och analys av proverna utfördes på samma sätt som för proverna ifrån Järnbrott, se 3.3.6.12.

3.3.6.14 Grundvatten, Gallaredkällan

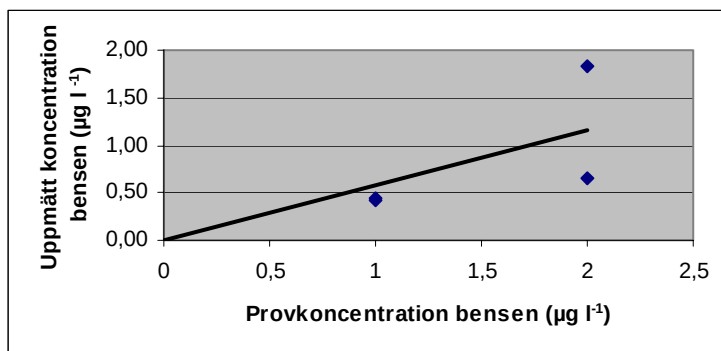
Fem grundvattenprover ifrån Gallaredkällan (Halmstad) samlades in av SGU. Förvaring och analys av proverna utfördes på samma sätt som för proverna ifrån Järnbrott, se 3.3.6.12.

4 Resultat och diskussion

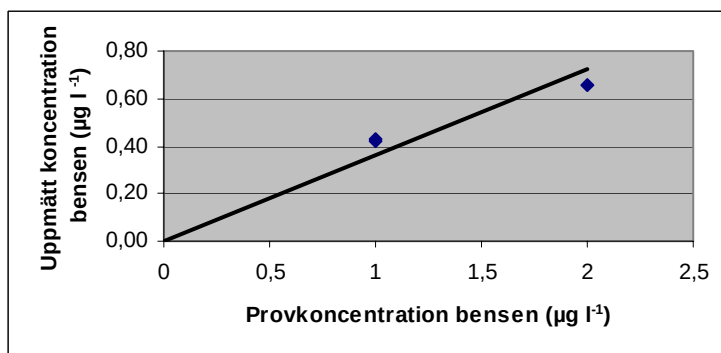
4.1 Standardkurva, försök 1

I försök 1 extraherades totalt tolv vattenprover vid två koncentrationer för att undersöka linjäriteten mellan $1 \mu\text{g l}^{-1}$ – $2 \mu\text{g l}^{-1}$. De spikade vattenvolymerna var på 100 ml och extraherades under 30 minuter vid rumstemperatur. Ett flöde på 100 ml min^{-1} användes. Linjäritetskurvor för bensen visas i Figur 22 och Figur 23. I figurerna har ett medelvärde beräknats för de tre prover som extraherades samma dag, det vill säga det finns två punkter vid varje koncentration. I Figur 22 avviker medelvärdet vid $2 \mu\text{g l}^{-1}$ för de båda dagarna mycket. Anledningen till avvikelsen är att sprutnålen stacks igenom standardvialens septum varje gång standarden användes. Därefter sattes vialen i kylen utan byte av lock. Följden blev att de lättflyktiga ämnena evaporerade ifrån standardlösningen genom septumet och standarden blev svagare mellan försöken.

Försöken som utfördes dag 8 till dag 12 uppvisar linjäritet men den uppmätta halten är mindre än hälften av den väntade. I Figur 23 har punkten ifrån den första dagen tagits bort. Man kan se att den kvarvarande punkten vid $2 \mu\text{g l}^{-1}$ lägre än de borde vara för att uppvisa linjäritet med punkterna på $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (då linjen anpassats för att gå igenom origo). Anledningen till detta är förmodligen samma som för de tre andra avvikande punkterna, det vill säga att standarden har blivit svagare på grund av dunstning.



Figur 22: Standardkurva för bensen med två punkter, vilka är ett medelvärde av tre prover, vid koncentrationerna $1 \mu\text{g l}^{-1}$ och $2 \mu\text{g l}^{-1}$. Provvolum: 100 ml , gasflöde: 100 ml min^{-1} , temperatur: rumstemperatur, extraktionstid: 30 minuter.



Figur 23: Samma standardkurva som i Figur 16 med den avvikande punkten vid $2 \mu\text{g l}^{-1}$ borttagen.

4.2 Standardkurva, försök 2

I försöket undersöktes linjäriteten mellan 21 ng l^{-1} och 103 ng l^{-1} . Spikade provvolymen på 100 ml extraherades vid rumstemperatur i 30 minuter med ett gasflöde på 100 ml min^{-1} . Sex prover extraherades vid varje koncentration. Resultaten visas i Tabell 5 som ett medelvärde för varje koncentration, samt standardavvikelsen och antalet prover, i beräkningarna har flera outliers exkluderats.

Standardavvikelsen ligger i de flesta fall runt 10 %. Medelutbytena ligger mellan 65 % och 112 %, de flesta hamnar mellan cirka 70 % och 80 %. Teoretiskt borde extraktionen vara fullständig vid purge and trap. Att ett lägre utbyte nås här får ändå ses som rimligt då det kan förekomma många felkällor vid en analysmetod, till exempel läckage och felkalibrering.

Något mönster mellan analyterna som tyder på att Henrys lag gäller går inte att hitta. Medelutbytet av framförallt, etylbensen men även för m+p-xylen blir lägre än väntat med tanke på ämnenas relativt höga Henrykonstanter. Samtidigt blir utbytet för bensen lite högre än väntat. Det höga utbytet av toluen vid 21 ng l^{-1} kan inte förklaras. Standardkurvor finns i bilaga 11. Då kurvorna studeras ses att de två sista punkterna avviker ifrån de tre första. Detta beror förmodligen på att försöken vid de två högre koncentrationerna utfördes en dryg vecka efter de första och att en del av analyterna evaporerat ifrån standardlösningen. Det är viktigt att påpeka att kurvorna bara gäller vid de här använda extraktionsförhållandena, det vill säga rumstemperatur och ett V_g/V_v förhållande på 30.

Tabell 5: Medelutbyte, standardavvikelser och antalet prover som beräkningarna baseras på vid fem koncentrationer mellan 21 och 103 ng l^{-1} . Provvolum: 100 ml, gasflöde: 100 ml min^{-1} , temperatur: rumstemperatur, extraktionstid: 30 minuter.

21 ng l^{-1}	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	81	10	4
Toluen	112	19	5
Etylbensen	66	11	5
m+p-Xylen	75	8	5
o-Xylen	74	8	5

41 ng l^{-1}	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	83	10	6
Toluen	94	20	6
Etylbensen	79	6	6
m+p-Xylen	84	11	6
o-Xylen	80	6	6

62 ng l^{-1}	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	77	5	6
Toluen	85	4	6
Etylbensen	79	4	6
m+p-Xylen	80	4	6
o-Xylen	78	4	6

82 ng l^{-1}	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	80	6	6
Toluen	76	9	6
Etylbensen	75	12	6
m+p-Xylen	74	14	6
o-Xylen	71	13	6

103 ng l^{-1}	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	79	11	6
Toluen	70	10	6
Etylbensen	66	13	6
m+p-Xylen	67	13	6
o-Xylen	65	12	6

4.3 Standardkurva, försök 3

I försöket undersöktes linjäriteten mellan 200 och 1000 ng l⁻¹. Spikade provvolymen på 100 ml, extraherades vid rumstemperatur i 30 minuter med ett gasflöde på 100 ml min⁻¹. Resultaten ifrån analyserna visas i Tabell 6 som ett medelvärde av proverna vid varje koncentration, samt standardavvikelsen och antalet prover, i beräkningarna har flera outliers exkluderats.

Standardavvikelsen visade sig bli märkbart mindre än i området 21 ng l⁻¹ – 107 ng l⁻¹ (se 4.2). Vid de tre högsta koncentrationerna ligger standardavvikelsen omkring 3 % vilket är lägre än vid någon annan koncentration. Metoden uppvisar alltså bättre exakthet vid höga koncentrationer. Utbytet hamnar i flera fall i området 80 % till 90 % vilket är högre än vid de lägre koncentrationerna och utbytet för etylbensen och m+p-xylen ligger mer i det väntade området jämfört med vid de lägre koncentrationerna (se 4.2). Dessa ämnen är de mest hydrofoba av analyterna och borde alltså lättast avgå ifrån vattnet. Vid koncentrationerna 600 ng l⁻¹ och 800 ng l⁻¹ följer utbytet vad som kan förutses med Henrys lag.

I bilaga 12 finns standardkurvor ifrån försöket. Man ser att punkterna vid de två lägsta koncentrationerna är avvikande på så sätt att de ligger för lågt. Det är svårt att finna en rimlig förklaring till detta. I bilaga 13 finns standardkurvor för hela mätområdet 21 ng l⁻¹ till 1000 ng l⁻¹. Det är viktigt att påpeka att kurvorna bara gäller vid rumstemperatur och ett V_g/V_l förhållande på 30.

Tabell 6: Medelutbyte, standardavvikelser och antalet prover som beräkningarna baseras på vid fem koncentrationer mellan 200 och 1000 ng l⁻¹. Provvolum: 100 ml, gasflöde: 100 ml min⁻¹, temperatur: rumstemperatur, extraktionstid: 30 minuter.

200 ng l ⁻¹	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	71	13	5
Toluen	61	18	5
Etylbensen	59	20	5
m+p-Xylen	58	19	5
o-Xylen	55	20	5

400 ng l ⁻¹	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	80	7	5
Toluen	78	9	5
Etylbensen	80	9	5
m+p-Xylen	78	9	5
o-Xylen	74	9	5

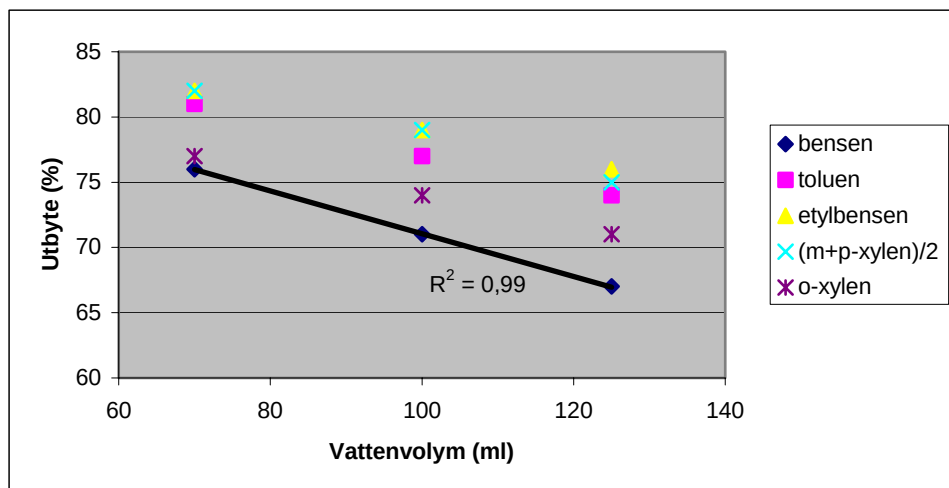
600 ng l ⁻¹	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	83	4	6
Toluen	85	3	6
Etylbensen	87	2	5
m+p-Xylen	86	2	6
o-Xylen	81	1	6

800 ng l ⁻¹	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	83	3	6
Toluen	87	3	6
Etylbensen	90	3	6
m+p-Xylen	88	3	6
o-Xylen	83	4	6

1000 ng l ⁻¹	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Antal prover
Bensen	84	2	5
Toluen	89	2	5
Etylbensen	93	2	5
m+p-Xylen	92	1	5
o-Xylen	85	2	5

4.4 Provvolymer

Enligt teorin ökar tiden för att nå fullständig extraktion linjärt med ökad provvolym (detta följer av ekvation (8)). I detta försök undersöktes om linjäriteten går att visa med uppställning 2. Resultatet visas i Figur 24 där utbytet för BTEX har plottats mot provvolymen. Linjär regression för bensen är utsatt i bilden och visar på ett linjärt förhållande.



Figur 24: Utbytet som en funktion av vattenvolymen. Gasflödet och extraktionstiden var vid alla försök 100 ml min^{-1} respektive 37 minuter. Provvolymerna var 75 ml, 100 ml och 125 ml.

4.5 Saltvatten

Tre spikade saltvattenprover extraherades och jämfördes med tre prover spikat sötvatten. Enligt Dewulf *et al.* ökar Henrys konstant för bensen med en faktor 1,3 för saltvatten vid den använda koncentration relativt sötvatten (Dewulf *et al.* 1995). Resultatet ifrån försöket som visas i Tabell 7 visar inte på bättre utbyte då saltvatten användes utan istället aningen sämre. Däremot blev standardavvikelsen för de tre saltvattenproverna bättre än för sötvattenproverna. Det senare behöver dock inte bero på vilken typ av vatten som användes utan beror förmodligen av andra faktorer som till exempel noggrannhet vid uppmätning av standard.

Om man bortser ifrån att utbytet för sötvattenproverna blev lite sämre än saltvattenproverna och i stället ser dem som lika stora, kanske resultatet inte är så förvånande. En ökning av Henrys konstant medför minskad vattenlöslighet för analyterna. Vilket betyder att de försvinner ur vattnet snabbare vid purge and trap. Utifrån detta försök går det inte att säga om extraktionen gick snabbare ur saltvattnet än ifrån sötvattnet. Försöket borde ha utförts annorlunda, till exempel genom att använda kortare extraktionstid. Ett försök med saltvatten analogt med det som beskrivs med sötvatten i 4.6 utfördes också. Tyvärr läckte GC-kolonnen vid analys av dessa prover och resultaten gick förlorade.

Tabell 7: Extraktion ifrån saltvatten och sötvatten. I tabellen visas medelutbyte och standardavvikelse ifrån tre prover med varje vatten typ. Vattenvolym: 100 ml, gasflöde 100 ml min⁻¹, tid: 37 minuter, temperatur: rumstemperatur, koncentration: 400 ng l⁻¹ (standard 4).

	Sötvatten		Saltvatten	
	Medelutbyte (%)	STDAV (%)	Medelutbyte (%)	STDAV (%)
Bensen	71	4,8	68	0,20
Toluen	77	4,0	75	1,6
Etylbensen	79	1,4	76	0,35
m+p-Xylen	79	1,4	76	0,20
o-Xylen	74	4,2	73	0,74

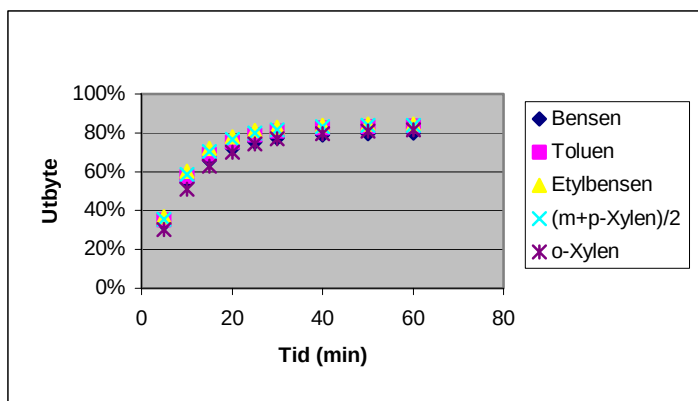
4.6 Tidsberoende, rumstemperatur

Extraktionens tidsberoende undersöktes vid rumstemperatur. Resultaten visas i Figur 25 - Figur 27 som utbytet plottat mot tiden för tre provkoncentrationer, 1,2 µg l⁻¹, 2 µg l⁻¹ och 4 µg l⁻¹. I det första försöket (Figur 25) avbröts extraktionen efter 60 min. Halter under detektionsgränsen hade då uppnåtts för alla ämnen utom o-xylen som uppmättes till 1 ng (82 % utbyte) mellan 50 och 60 minuter. I de två sista försöken (Figur 26 - Figur 27) ökades tiden till 80 minuter för att se om halter under detektionsgränsen kunde nås även för o-xylen. Resultaten visar att fortfarande hamnar halterna för alla ämnen under detektionsgräns utom för o-xylen som uppmättes mellan 70 och 80 minuter till 1,4 ng (77 % utbyte) respektive 2,5 ng (79 % utbyte) vid de båda försöken. De tre figurerna visar att utbytet hamnar runt 80 % för samtliga ämnen vid alla koncentrationer. Vid den lägsta koncentrationen kan utbytet för bensen skiljas ut genom att det är aningen lägre än för de andra ämnena. Tiden för att nå maximalt utbyte är vid samtliga koncentrationer cirka 40 minuter. Detta visar att den tidigare använda metoden med extraktion i 30 minuter inte givit det största möjliga utbytet (se 4.1-4.3). Att tiden för maximalt utbyte blir ungefär samma för alla koncentrationer stämmer överens med teorin där utbytet som funktion av tiden är oberoende av den ursprungliga koncentrationen.

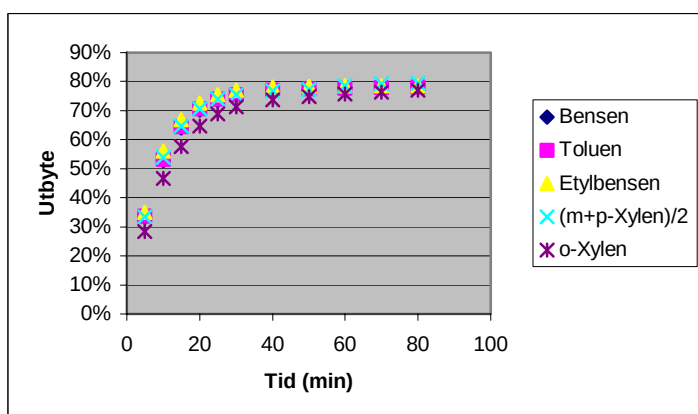
Även tidigare försök har uppvisat ett utbyte omkring 80 % för samtliga analyter. Teoretiskt borde hela mängden analyt (100 %) extraheras ur proverna men i praktiken verkar alltså omkring 80 % extraheras. Det lägre utbytet kan bero av många faktorer, till exempel läckage vid extraktionen och/eller analysen, felaktig kalibrering av analysutrustningen, lägre standardkoncentration än beräknat eller förlust vid spikning av proverna. Genombrott av analyterna genom adsorbenten är också en möjlig orsak även om data för genombrottsvolymen på Tenax TA¹ visar att så inte borde vara fallet vid rådande förhållande.

Försöket visar också att det krävs en lång extraktionstid vid aktuella förhållanden för att extrahera all o-xylen ur vattnet.

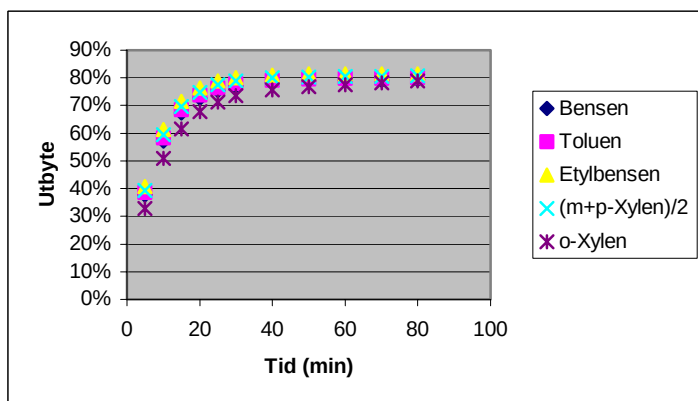
¹ <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm>



Figur 25: Utbytet som funktion av tiden vid rumstemperatur. Provvoly: 100 ml, gasflöde: 100 ml min⁻¹, koncentration: 1,2 µl l⁻¹ (standard 4).



Figur 26: Utbytet som funktion av tiden vid rumstemperatur. Provvoly: 100 ml, gasflöde: 100 ml min⁻¹, koncentration: 2 µg l⁻¹ (standard 3).

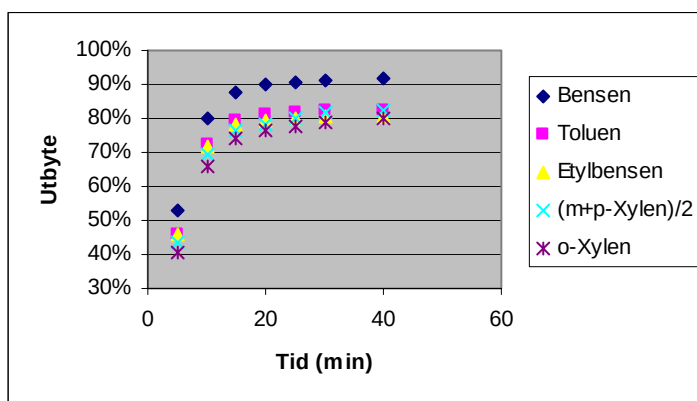


Figur 27: Utbytet som funktion av tiden vid rumstemperatur. Provvoly: 100 ml, gasflöde: 100 ml min⁻¹, koncentration: 4 µg l⁻¹ (standard 3).

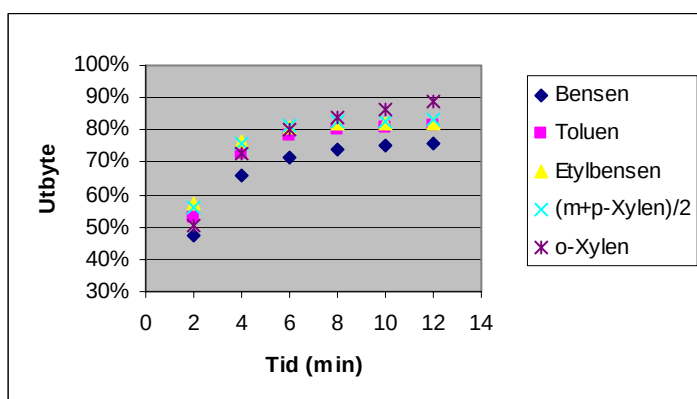
4.7 Tidsberoende, 40 °C

Extraktionens tidsberoende vid 40 °C undersöktes genom två försök. I det första användes en vattenvolym på 100 ml och ett gasflöde på 100 ml min⁻¹. I det andra ökades volymen till 125 ml och gasflödet till 300 ml min⁻¹.

Figur 28 visar utbytet vid det första försöket plottat mot tiden. Direkt ses att utbytet för bensen slutar omkring 90 %, övriga ämnen hamnar omkring 80 %. Efter 30 minuter finns inga mätbara halter kvar av bensen, toluen och etylbensen det samma gäller för m+p-xylen efter 40 minuter. o-xylen uppmättes till 1,4 ng fortfarande mellan 30- och 40 minuter. I Figur 29 visas utbytet vid det andra försöket plottat mot tiden.



Figur 28: Utbytet som funktion av tiden vid 40 °C. Provvolum: 100 ml, gasflöde: 100 ml min⁻¹, koncentration: 1,2 µg l⁻¹ (standard 4).



Figur 29: Utbytet som funktion av tiden vid 40 °C. Provvolum: 125 ml, gasflöde: 300 ml min⁻¹, koncentration: 400 ng l⁻¹ (standard 4).

Den totala extraktionstiden minskades relativt det första försöket på grund av det ökade gasflödet. Till skillnad ifrån nyss beskrivna försök blir utbytet för bensen lite sämre än för övriga ämnen. Vid båda försöken uppstår redan vid första mätpunkten (5 min. i Figur 28 och 2 min. i Figur 29) en skillnad för uppmätta halter mellan bensen och övriga ämnen. Denna skillnad finns sedan kvar till sista mätpunkten. Detta kan visa på en svårighet med pålitliga mätresultat för bensen vid aktuell temperatur. Det högre flödet gav mindre bubblor vilket ökar kontaktytan mellan gasen och vätskan och leder teoretiskt till en effektivare extraktion. Samtidigt uppstår lite baktryck vid

nämnda flöde vilket ökar risken för läckage i de skarvar som finns i uppställningen. Även den ökade temperaturen leder till en ökad risk för läckage då trycket i flaskan ökar.

Sammanfattningsvis halveras extraktionstiden vid 40 °C jämfört med vid rumstemperatur. Nackdelarna är ovan nämnda problem med bensen, den ökade risken för genombrott och läckage. Det högre flödet förkortar extraktionstiden men leder också till ett ökat baktryck och ökad risk för läckage.

4.8 Tidsberoende, 60°C

Extraktionens tidsberoende vid 60 °C undersöktes genom två försök. I det första användes en provvolym på 100 ml och ett gasflöde på 100 ml min⁻¹. I det andra ökades vattenvolymen till 125 ml och gasflödet till 300 ml min⁻¹.

Resultaten ifrån första försöket visas i Figur 30 som utbytet plottat mot tiden. Man kan se att maximalt utbyte uppnås mellan 15 och 20 minuter. Halter under detektionsgräns uppmättes därefter för alla ämnen inklusive o-xylen som har visat sig svårretraherad vid rumstemperatur och vid 40 °C.

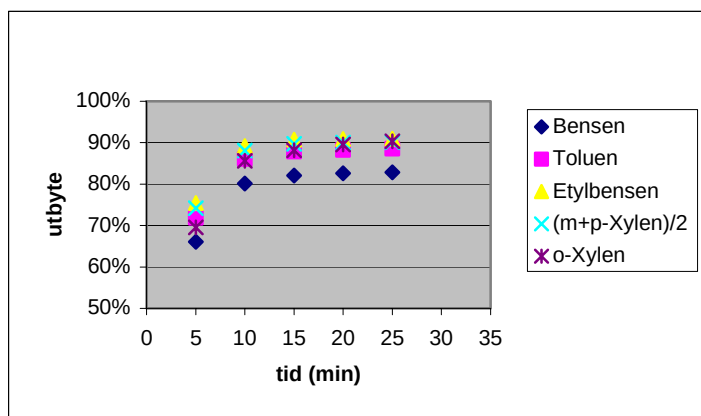
Precis som vid försöken vid 40 °C skiljer sig utbytet för bensen ifrån övriga analyter. (Som tidigare uppstår skillnaden vid första mätpunkten och finns kvar till den sista.)

Resultaten ifrån andra försöket visas i Figur 31 som utbytet plottat mot tiden.

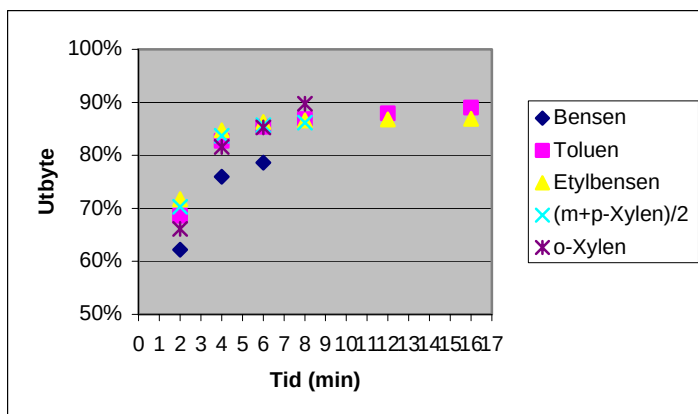
Punkterna för bensen efter sex minuter samt för xylenerna efter åtta minuter har tagits bort då de uppmätta halterna verkar orimliga. För bensen uppmättes till exempel omkring 1 ng mellan fyra och sex minuter. I efterkommande intervall uppmättes 5 ng. Detta verkar orimligt då inget liknande observerats vid tidigare försök, de uppmätta mängderna brukar istället minska för varje intervall. Liknande mönster ledde till att de sista punkterna för xylenerna togs bort.

Bortsett ifrån bensen hamnar utbytena vid denna temperatur omkring 90 %. Detta är en ökning med cirka 10 % relativt extraktion vid rumstemperatur och 40 °C.

Sammanfattningsvis går extraktionen bara något snabbare än vid 40 °C och samma problem verkar uppstå med bensen. Den största förbättringen är att o-xylen extraheras effektivare än vid lägre temperaturer. Samtidigt ökar teoretiskt risken för genombrott med ökad temperatur. Även risken för läckage ökar då trycket i flaskan blir större.



Figur 30: Utbytet som funktion av tiden vid 60 °C. Provvolum: 100 ml, gasflöde: 100 ml min⁻¹, koncentration: 1,2 µg l⁻¹ (standard 4).



Figur 31: Utbytet som funktion av tiden vid 60 °C. Provvoly: 125 ml, gasflöde: 300 ml min⁻¹, koncentration: 400 ng l⁻¹ (standard 4).

4.9 Genombrott, rumstemperatur

Två seriekopplade adsorbenttror användes vid extraktion av spikade vattenprover på 100 ml vid rumstemperatur. Ett gasflöde på 100 ml min⁻¹ användes under 30 minuter. Syftet var att undersöka ifall någon analyt bryter igenom det första röret.

På det andra röret uppmättes endast halter över detektionsgräns för bensen vid provkoncentrationen 2 µg l⁻¹ och för m+p-xylen vid 4 µg l⁻¹. Halterna var dock bara cirka 1 % av den totalt uppmätta halten vilket är alldeles för lågt för att kunna konstatera genombrott.

Enligt data för genombrott på Tenax TA¹ som beräknats enligt metoden i stycke 2.10, börjar bensen bryta igenom först vid 11 liter gas (0,3 g Tenax-TA)⁻¹, se Bilaga 6.

Övriga analyter har större genombrottsvolym. Resultaten i försöket kan därför sägas ha blivit som förväntat då inget genombrott för något ämne påvisats.

4.10 Genombrott, 40 °C och 60 °C

I försöket undersöktes om genombrott kan påvisas vid 40 °C och 60 °C genom att vid tre försök vid varje temperatur använda två adsorbenttror i serie. Olika stor gasvolym användes för extraktion till de olika proven. Samtliga provvolymerna var 125 ml.

Vid 40 °C användes ett gasflöde på 300 ml min⁻¹ under åtta (2,4 liter gas), tolv (3,6 liter gas) och sexton minuter (4,8 liter gas). Vid denna temperatur syntes ett genombrott för bensen då de två största gasvolymerna användes.

Vid 60 °C användes ett gasflöde på 300 ml min⁻¹ under fyra (1,2 liter gas), åtta (2,4 liter gas) och tolv minuter (3,6 liter gas). Vid åtta minuter syntes ett genombrott för bensen, inga andra genombrott uppmättes vid 60 °C. I Tabell 8 visas genombrotten av bensen vid de båda temperaturerna som andelen uppmätt bensen på det andra röret.

Man kan se att andelen blev aningen större än vid försöket vid rumstemperatur men är fortfarande under 5 % i två av fallen vilket kanske är på gränsen för att påvisa att genombrott verkligen skett. Men åtminstone vid 40 °C med en extraktionstid på 12 minuter då genombrottet blev 8 % av den totalt uppmätta halten kan man dra en mer välgrundad slutsats om att ett genombrott verkligen skett.

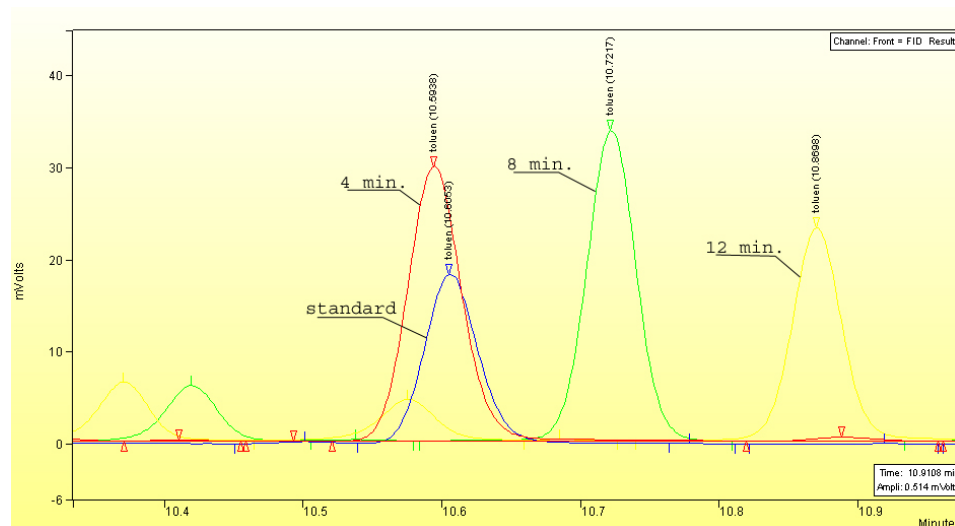
¹ <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm>

Tabell 8: Andelen bensen uppmätt på andra röret vid de förhållanden då möjliga genombrott påvisats.

	40 °C, 12 min.	40 °C, 16 min.	60 °C, 8 min.
Andel bensen på andra röret (%)	8	4	3

I Bilaga 6 finns tabeller med genombrottsvolymen vid 20-, 40- och 60 °C. Dessa jämförs där med de gasvolymen som krävs för fullständig extraktion enligt försöken i 4.6-4.8. Då genombrottsvolymen vid de högre temperaturerna beräknas görs ett antagande att gasströmmen som passerar adsorbenten håller samma temperatur som vattnet. I själva verket kyles gasströmmen ner på väg till adsorbenten. Vid extraktionens början håller dessutom adsorbentmassan rumstemperatur. Den verkliga temperaturen vid adsorptionen kan därför vara betydligt lägre än vattentemperaturen vilket gör att genombrottsvolymen i verkligheten oftast är större än beräknat.

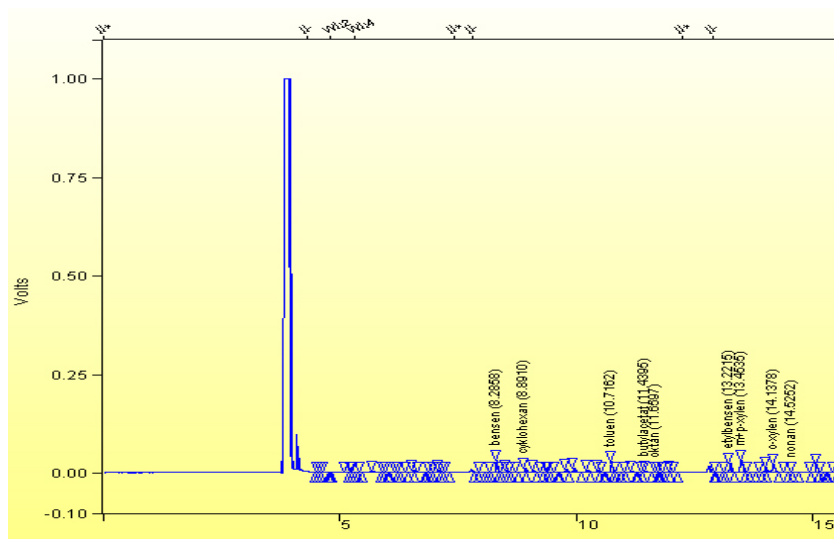
Vid analys av proverna som extraherats vid 60 °C upptäcktes att topparna i kromatogrammen blev förskjutna (bara för de främre rören). Förskjutningen var störst för det prov som extraherats längst och blev mindre med minskande extraktionstid. I Figur 32 visas en sammanslagning av de tre kromatogrammen samt ett ifrån analys av en standard inköpt ifrån NMI. Bara toluentoppen har tagits med för tydlighetens skull, även om de andra topparna försköts i liknande skala. Det syns tydligt hur toppen flyttas mot längre retentionstider då extraktionstiden ökar. Denna förskjutning är förmodligen orsakad genom interferens av vatten. Kromatogrammen för proverna som extraherades åtta och tolv minuter har dessutom stora toppar vid cirka fem minuter som kan tyda på att vatten interfererat i analysen.



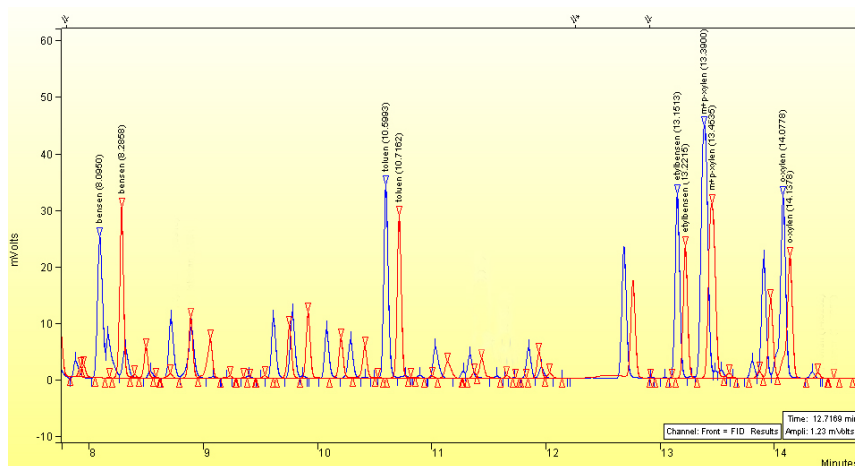
Figur 32: Retentionstider för toluen i tre fall. Extraktion vid 60 °C under 4, 8, respektive 12 minuter med ett gasflöde av 300 ml min⁻¹. Toppen märkt ”standard” kommer ifrån en certifierad standard ifrån NMI.

4.11 Vatteninterferens

Vid purge and trap kan vatten följa med gasströmmen ur flaskan och fastna på adsorbenten, detta kan leda till problem vid kromatografin och detektionen. Tidigare försök vid rumstemperatur har inte visat på interferens av vatten vid analysen. I detta försök undersöktes hur stor påverkan vatten har på analysen då extraktionstemperaturer på 40 °C respektive 60 °C används. För varje temperatur spikades sex vattenprover på 125 ml med 1 µl av standard 4 (40 ng µl⁻¹). Till tre av dessa användes vattenfälla och till tre användes ingen vattenfälla. Vid 60°C användes ett flöde på 300 ml min⁻¹ under 10 minuter. Kromatogrammen visar en tydlig skillnad då vattenfälla inte använts. En stor topp syns då i början av dessa kromatogram (se Figur 33) och alla övriga toppar blir förskjutna (se Figur 34). Förskjutningen är störst för bensen och minskar sedan för analyterna som elueras senare. Standardavvikelsen för dessa tre prov blir lite större än väntat, se Tabell 9. Det går inte säga om det senare beror på den förmodade vatteninterferensen eller något annat då så få försök har utförts. Kromatogrammen från proverna där vattenfälla använts har ingen stor topp i början och inga toppar är förskjutna. Standardavvikelsen för dessa prover är lägre. Även vid 40 °C användes ett flöde på 300 ml min⁻¹ under 10 minuter. Ett av de tre proverna som extraherats utan vattenfälla har en stor topp i början av kromatogrammet och en förskjutning av analyternas retentionstider. Även vid denna temperatur blir standardavvikelsen då ingen vattenfälla använts större än då en sådan använts, se Tabell 9 . Detta kan tyda på att adsorbenten kontamineras med vatten och topparna förskjuts i kromatogrammen och försvårar tolkningen av dem, samt att resultaten inte blir pålitliga. Problemet löstes genom att använda vattenfälla i efterföljande experiment.



Figur 33: Den stora toppen innan 5 minuter orsakas förmodligen av vatten.



Figur 34: Två sammanslagna kromatogram ifrån två identiska vattenprover. Det ena har extraherats med vattenfälla och det andra utan.

Tabell 9: Standardavvikelser för tre prov som extraherats med respektive utan vattenfälla vid 40 °C och vid 60 °C. Provvoly: 125 ml, gasflöde: 300 ml min⁻¹, extraktionstid: 10 min.

	Bensen	Toluen	Etylbensen	m+p-Xylen	o-Xylen
Standardavvikelse (%) med vattenfälla vid 40 °C	6	2	4	4	4
Standardavvikelse (%) utan vattenfälla vid 40 °C	22	15	14	11	13
Standardavvikelse (%) med vattenfälla vid 60 °C	1,2	5,0	3,1	3,7	4,2
Standardavvikelse (%) utan vattenfälla vid 60 °C	23	17	11	11	12

4.12 Dagvatten, Järnbrott

Totalt tio prover insamlades ifrån dagvattendammarna i Järnbrott (Göteborg). Fem togs vid inloppet av Lilla Järnbrottsdammen och lika många togs vid inloppet av Stora Järnbrottsdammen. Extraktionen utfördes vid 60 °C med ett gasflöde på 300 ml min⁻¹ under åtta minuter. Dessa förhållanden valdes då tidigare resultat visat på ett högre utbyte för alla analyter vid 60 °C jämfört med vid lägre temperaturer samt att o-xylen har visat sig lättast att få ur vattnet vid denna temperatur, den minskade extraktionstiden var också en bidragande faktor. Två prover ifrån båda platserna analyserades utan att spikas och tre prover spikades med standard för tillämpning av standardtillsatsmetoden. I samtliga fall användes vattenfälla och dubbla adsorbentrör. Resultaten ifrån de båda metoderna visas i Tabell 10 och Tabell 11 (se bilaga 14 för standardtillsatskurvor). Vid beräkningarna av resultaten har antagits ett utbyte på 83 % för bensen och 90 % för övriga analyter baserat på försöket i 4.8. Man kan se att resultaten ifrån de båda metoderna oftast skiljer sig mycket åt och att standardtillsatsmetoden nästan i samtliga fall ger en större koncentration. Det går utifrån resultaten inte att säga att avvikelsen är större för någon viss analyt, skillnaderna verkar slumpmässiga om man jämför mellan de båda metoderna för båda provplatserna. Kanske är resultaten ifrån försöken utan standardtillsats de mest pålitliga då man undviker de felkällor som kan uppstå vid spikning av proverna, till exempel felaktig standardkoncentration och diverse förluster. Men samtidigt kan lägre halter mätas med standardtillsatsmetoden eftersom detektionsgränserna blir lägre. Inga halter som tyder på genombrott detekterades på de bakerst placerade adsorbentrören.

Avrinning till Lilla Järnbrottsdammen sker ifrån en hårdgjord yta på 2,6 ha. bestående av parkeringsytor, en medeltrafikerad väg med cirka 24000 fordon per dag, en restaurang och en bensinstation. Stora Järnbrottsdammen har ett större avrinningsområde på 161 ha. Då dammarna står i direktkontakt med luft kan antas att en stor del av de flyktiga föreningarna avgår ifrån vattnet. Trots detta uppmättes halter av BTEX, om än låga. Det är rimligt att anta att de största källorna till föroreningarna i Lilla Järnbrottsdammen är avrinning ifrån bensinstationen, parkeringsplatserna och vägen även om förekomsten av andra källor inte kan uteslutas. Föroreningarna i Stora Järnbrottsdammen kommer förmodligen främst ifrån den närliggande vägen. Etylbensen förekommer i lägst koncentration av de studerade analyterna i båda dammarna. Detta är vad man kan vänta sig då ämnet är det mest hydrofoba av BTEX-föreningarna.

Tabell 10: BTEX koncentrationer (ng l⁻¹) uppmätta vid inloppet av Lilla Järnbrottsdammen (Göteborg). Tabellen visar resultat erhållna med standardtillsatsmetoden där tre punkter använts, samt utan standardtillsats där ett medelvärde av två prover beräknats.

Lilla Järnbrottsdammen				
	Med standardtillsats		Utan standardtillsats	
	Uppmätt konc. (ng l ⁻¹)	r ²	Uppmätt medelkonc. (ng l ⁻¹)	STDAV (%)
Bensen	18	0,9999	14	16
Toluen	58	0,9600	28	48
Etylbensen	12	0,9980	2,0	14
m+p-Xylen	44	0,9960	11	12
o-Xylen	28	0,9900	Under det. gräns	-

Tabell 11: BTEX koncentrationer (ng l⁻¹) uppmätta vid inloppet av Stora Järnbrottsdammen (Göteborg). Tabellen visar resultat erhållna med standardtillsatsmetoden där tre punkter använts, samt utan standardtillsats där ett medelvärde av två prover beräknats.

Stora järnbrottsdammen				
	Med standardtillsats		Utan standardtillsats	
	Uppmätt konc. (ng l ⁻¹)	R ²	Uppmätt medelkonc. (ng l ⁻¹)	STDAV (%)
Bensen	24	0,9978	Under det. gräns	-
Toluen	102	0,9614	17	1
Etylbensen	16	0,9999	7,9	0,44
m+p-Xylen	77	0,9960	39	2
o-Xylen	35	0,9975	17	3

4.13 Grundvatten, Rövarekulan

Grundvatten ifrån Rövarekulan (Skåne) analyserades med samma metod som dagvattnet ifrån Järnbrott (se, 4.12). Denna källa ingår i den nationella miljöövervakningen inom Sötvattenprogrammet i delprogrammet, Referensstationer Grundvatten. Området omkring provtagningsplatsen är odlingsmark, inga föroreningskällor i form av vägtrafik finns i närheten. I detta fall var de uppmätta halterna med metoden utan standardtillsats under detektionsgränsen för samtliga ämnen. Genom standardtillsatsmetoden sänks detektionsgränserna vilket är en styrka med denna metod. Vid tillämpning av denna påvisades bensen och toluen i koncentrationer mellan sex och sju ng l⁻¹ (se bilaga 14 för standardtillsatskurvor). Även om halterna är mycket låga är det förvånande att finna BTEX på en plats avskärmad ifrån vägtrafik och andra uppenbara utsläppskällor. Kanske har föroreningarna förts dit med vind och nederbörd.

Tabell 12: BTEX koncentrationer (ng l⁻¹) uppmätta i grundvatten ifrån Rövarekulan (Skåne). Tabellen visar resultat erhållna med standardtillsatsmetoden där tre punkter använts, samt utan standardtillsats där ett medelvärde av två prover beräknats.

Rövarekulan				
	Med standardtillsats		Utan standardtillsats	
	Uppmätt konc. (ng l ⁻¹)	r ²	Uppmätt medelkonc. (ng l ⁻¹)	STDAV (%)
Bensen	6,5	0,9985	Under det. gräns	-
Toluen	6,0	0,9996	Under det. gräns	-
Etylbensen	Under det. gräns	0,9960	Under det. gräns	-
m+p-Xylen	0,28	0,9964	Under det. gräns	-
o-Xylen	0,77	0,9948	Under det. gräns	-

4.14 Grundvatten, Gallaredkällan

Grundvatten ifrån SGU:s referensstation Gallaredkällan (Halmstad) analyserades med samma metod som dagvattnet ifrån Järnbrott och Rövarekulan (se 4.12). Denna provtagningsplats ingår precis som Rövarekulan i den nationella miljöövervakningen inom Sötvattenprogrammet i delprogrammet, Referensstationer Grundvatten. Källan är omgiven av odlingsmark men även en mindre väg finns i dess omgivning. De uppmätta BTEX-halterna visas i Tabell 13. Det är intressant att spekulera i om de högre halterna relativt Rövarekulan beror på den närliggande vägen. Möjligheten kan inte uteslutas men fler mätningar och studier krävs för att utröna detta. För standardtillsatskurvor se bilaga 14.

Tabell 13: BTEX koncentrationer (ng l^{-1}) uppmätta i grundvatten ifrån Gallaredkällan (Halmstad). Tabellen visar resultat erhållna med standardtillsatsmetoden där tre punkter använts, samt utan standardtillsats där ett medelvärde av två prover beräknats.

Gallaredkällan				
	Med standardtillsats		Utan standardtillsats	
	Uppmätt konc. (ng l^{-1})	r^2	Uppmätt medelkonc. (ng l^{-1})	STDAV (%)
Bensen	22	0,9997	13	4
Toluen	15	0,9994	17	15
Etylbensen	0,23	0,9998	Under det. gräns	5
m+p-Xylen	5,3	0,9994	7,0	8
o-Xylen	2,8	0,9999	Under det. gräns	-

4.15 Purge and trap/vätske-vätske extraktion

På IVL används idag vätske-vätske extraktion för analys av VOC i vatten. Med denna metod nås en detektionsgräns för bensen mellan $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ och $1 \mu\text{g l}^{-1}$. För den analysutrustning och det adsorbentmaterial som använts till den i detta arbete utvecklade purge and trap metoden nås en detektionsgräns för bensen på 1 ng l^{-1} (se Tabell 4). Om man använder sig av en vattenvolym på 100 ml och räknar med ett utbyte på 80 % innebär det att metoden har en teoretisk detektionsgräns för bensen på 13 ng l^{-1} (för övriga detektionsgränser se Tabell 14) vilket är en klar förbättring relativt vätske-vätske extraktion. I detta arbete har linjäritet inte visats för koncentrationer under 20 ng l^{-1} vilket gör att det inte går att säga något om hurvida metoden lämpar sig för analys av prover med lägre koncentration då tidigare nämnda provvolym används.

Tabell 14: Detektionsgränser för purge and trap baserade på detektionsgränser för analysutrustningen, adsorbentmaterialet, en provvolym på 100 ml och ett utbyte på 80 %.

	Bensen	Toluen	Etylbensen	m+p-Xylen	o-Xylen
Detektionsgräns (ng l^{-1})	13	15	2	5	8,4

5 Slutsatser

De utförda försöken med purge and trap har visat ett utbyte för samtliga studerade analyter i området 80 %. Endast vid 60 °C nåddes ett högre utbyte, omkring 90 % för alla analyter utom bensen. Att inte ett högre utbyte nås kan bland annat bero på läckage under extraktion och analys, förluster vid standardinjicering och felaktig standardkoncentration. Tiden för att nå största möjliga utbyte har inte visats bero av provets koncentration vid försök i intervallet 1,2- 4,0 $\mu\text{g l}^{-1}$. Detta resultat överensstämmer med vad som kan förutsägas med hjälp av en massbalans över flaskan och Henrys lag. Det går även med teoretiska beräkningar förutsäga att utbytet minskar linjärt med ökad provvolym då gasvolymen hålls konstant, detta har visats praktiskt. Linjäritet har visats i området 20 ng l^{-1} – 1000 ng l^{-1} då extraktionen utförs vid rumstemperatur under 30 minuter med en provvolym på 100 ml och ett gasflöde på 100 ml min^{-1} . Den teoretiska detektionsgränsen bestäms bland annat av analysutrustningen. Högst detektionsgräns med den använda analysutrustningen har toluen nämligen 1,2 ng prov^{-1} . Med en provvolym på 100 ml och ett utbyte på 80 % hamnar den teoretiska detektionsgränsen för toluen med den i detta arbete utvecklade purge and trap metoden på 15 ng l^{-1} . De övriga BTEX-föreningarna har något lägre detektionsgränser.

Ökad temperatur har i enlighet med Henrys lag uppvisat en snabbare extraktion. Med ett gasflöde på 100 ml min^{-1} och en vattenvolym på 100 ml blir extraktionstiden vid rumstemperatur cirka 40 minuter, vid 40 °C cirka 30 minuter och vid 60 °C cirka 20 minuter. Endast vid 60 °C uppnåddes en fullständig extraktion av o-xylen (ca. 90 %). Vid de två högre temperaturerna uppstod en ökad mätosäkerhet för bensen. Genom att öka gasflödet minskades extraktionstiden. Försök visade att ett gasflöde på 300 ml min^{-1} skapade relativt små bubblor utan att bilda ett alltför stort baktryck i flaskan.

Genombrott för bensen har inte påvisats vid rumstemperatur men däremot vid extraktionstemperaturer på 40 °C och 60 °C med ett V_g/V_l förhållande på cirka 9. Vid extraktionstemperaturer på 40 °C och 60 °C uppstod problem med kromatografin som troligen beror på att adsorbenterna kontaminerats med vatten. Detta undveks i fortsättningen genom att använda vattenfällor bestående av en teflonslang packad med Natronkalk.

Sammanfattningsvis ger en ökad temperatur en snabbare extraktion. Samtidigt ökar teoretiskt risken för genombrott. I försöken vid 40 °C och 60 °C har genombrott observerats för bensen. Säkrast är att alltid använda två adsorbentrör i serie då dessa extraktionstemperaturer används. Denna lösning ökar dock analyskostnaderna. Extraktion vid rumstemperatur tar längre tid men är praktiskt enklare och har inte uppvisat tecken på mätosäkerhet för någon analyt.

Dagvattenprover ifrån två mätplatser i Järnbrott och två grundvattenprover ifrån Rövarekulan respektive Gallaredkällan extraherades vid 60 °C under 8 minuter med ett flöde av 300 ml min^{-1} och analyserades. BTEX-halter mellan 2 och 28 ng l^{-1} samt 7,9 och 39 ng l^{-1} hittades i dagvattnet ifrån Lilla- respektive Stora järnbrottsdammen. I grundvatten ifrån Rövarekulan hittades inga mätbara BTEX-halter men i Gallaredkällan uppmättes halter mellan 7 ng l^{-1} och 17 ng l^{-1} . Nämda värden är ett medelvärde av två prover ifrån varje plats som analyserats utan standardtillsats. Proverna analyserades även med standardtillsatsmetoden. I de flesta fallen blev de uppmätta koncentrationerna högre då denna metod användes.

6 Referenser

Tryckta referenser

Alltech (1997). Tenax-TA. Data Sheet U04914

Arthur, C. L.; Killam, L. M.; Motlagh, S.; Lim, M.; Potter, D. W.; Pawliszyn, J. (1992). Analysis of Substituted Benzene Compounds in Groundwater Using Solid-Phase Microextraction. *Environmental Science and Technology*, 26, 979-983

Atkins, P.W. (1998). *Physical Chemistry*, 6th ed., Oxford University Press

Baykut, G.; Voight, A. (1992). Spray Extraction of Volatile Organic Compounds from Aqueous Systems into the Gas Phase for Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 64, 677-681

Brennan, R. A.; Nirmalakhandan, N.; Speece, R. E. (1998). Comparison of Predictive Methods for Henry's Law Coefficients of Organic Chemicals. *Water Research*, 32, 1901-1911

Cao, X. L.; Hewitt, C. N. (1994). Build-up of Artifacts on Adsorbents During Storage and its Effect on Passive Sampling and Gas Chromatography-Flame Ionization Detection of Low Concentrations of Volatile Organic Compounds in Air. *Journal of Chromatography A*, 688, 368-374

Cochran, J. W. (1987). Selective Water Removal in Purge/GC Analysis of Volatile Aromatics in Aqueous Samples. *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, 10, 573-575

Clark, R. B. (2001). *Marine Pollution*, 5th ed., Oxford University Press

Clesceri, L.S.; Greenberg, A.E.; Trussell, R.R. (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed.

Dewulf, J.; Drijvers, D.; Van Langenhove, H. (1995). Measurement of Henry's Law Constant as Function of Temperature and Salinity for the Low Temperature Range. *Atmospheric Environment*, 29, 3, 323-331

Driss, M. R.; Bouguerra, M. L. (1991). Analysis of Volatile Organic Compounds in Water by Purge-and-Trap and Gas Chromatography Techniques. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 45, 193-204

EPER, (2004). EPER Review Report.

Europeiska kommissionen (2002). Ramdirektiv för vatten slå upp det!. Byrån för Europeiska gemenskapernas officiella publikationer, Luxemburg

Europeiska unionen (1993). Rådets förordning (EEG) nr 793/93 av den 23 mars 1993 om bedömning och kontroll av risker med existerande ämnen, Europeiska gemenskapernas officiella tidning, L 084 av den 05.04.1993 s. 0001 - 0075

Europeiska unionen (1999). Rättelse till rådets direktiv 98/83/EG av den 3 november 1998 om kvaliteten på dricksvatten. Europeiska gemenskapens officiella tidning, L 305 av den 30.11.1999 s. 0033 - 0056,

Europeiska unionen (2000). Europaparlamentets och rådets direktiv 2000/60/EG av den 23 oktober 2000 om upprättande av en ram för gemenskapens åtgärder på vattenpolitikens område. Europeiska gemenskapens officiella tidning, L 327 av den 22.12.2000 s. 0001 - 0073,

Europeiska unionen (2001). Europaparlamentets och rådets beslut nr 2455/2001/EG av den 20 november 2001 om upprättande av en list över prioriterade ämnen på vattenpolitikens område och om ändring av direktiv 2000/60/EG. Europeiska gemenskapens officiella tidning, L 331 av den 15.12.2001 s. 0001-0005,

Europeiska unionen (2004). Europaparlamentets och rådets direktiv 2004/42/EG av den 21 april 2004 om begränsning av utsläpp av flyktiga organiska föreningar förorsakade av användning av organiska lösningsmedel i vissa färger och lacker samt produkter för fordonsreparationslackering och om ändring av direktiv 1999/13/EG. Europeiska unionens officiella tidning, L 143 av den 30.4.2004 s. 0087 - 0096

Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, Jr. J. N. (2000). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, San Diego. a s.18-19, b s.412, c s.225-227, d s.227, e s.5

Foreman, W. T.; Zaug, S. D.; Falres, L. M.; Werner, M. G.; Lelker, T. J.; Rogerson, P. F. (1992). Analytical Interferences of Mercuric Chloride Preservative in Environmental Water Samples: Determination of Organic Compounds Isolated by Continuous Liquid-Liquid Extraction or Closed-Loop Stripping. Environmental Science and Technology, 26, 1307-1312

Golfinopoulos, S. K.; Lekkas, T. D.; Nikolaou, A. D. (2001). Comparison of Methods for Determination of Volatile Organic Compounds in Drinking Water. Chemosphere, 45, 275-284

Grob, K. Organic Substances in Potable Water and its Precursors. Part I

Haglöf, J. (2001). Sanering av oljehaltigt lakvatten från slamdeponi (examensarbete). Institutionen för Mark- och Vattenteknik, Kungliga Tekniska Högskolan. Originalreferens: SGAB Analytica (1999). Provbehandlingstest: BTEX i naturliga vatten, rapport 991203.

Helmig, D.; Vierling, L. (1995). Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII, and Carboxen 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases. Analytical Chemistry, 67, 4380-4386

Hiatt, M. H.; Youngman D. R.; Donnelly, J. R. (1994). Separation and Isolation of Volatile Organic Compounds Using Vacuum Distillation with GC/MS Determination. Analytical Chemistry, 66, 905-908

Hunt, D.T.E.; Wilson, A. L. (1986). the Chemical Analysis of Water General Principles and Techniques, 2nd ed., the Royal Society of Chemistry, London

Huybrechts, T.; Dewulf, J.; Moerman, O; van Langenhove H. (2000). Evaluation of Purge-and-Trap-High-Resolution gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Determination of 27 Volatile Organic Compounds in Marine Water at the ng/l Concentration Level. Journal of Chromatography A, 893, 367-382

Janicki, W.; Wolska, L.; Wardencki, W.; Namieśnik, J. (1993). Simple Device for Permeation Removal of Water Vapour from Purge Gases in the Determination of Volatile Organic Compounds in Aqueous Samples. Journal of Chromatography A, 654, 279-285

Koester, C. J.; Clement, R. E. (1993). Analysis of Drinking Water for Trace Organics. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 24(4), 263-316

Lawrence, H. K. (1991). Environmental sampling and analysis: A practical guide. Lewis Publishers, inc., Chelsea

Liess, M.; Schulz, R. Sampling Methods in Surface Waters. Nollet, L. M. L. (2000). 1-24

Lopes, T.J.; Bender, D.A. (1998). Nonpoint sources of volatile organic compounds in urban areas—relative importance of land surfaces and air. Environmental pollution, 101, 221-230

Louch, D.; Motlagh, S.; Pawliszyn, J. (1992). Dynamics of Organic Compounds Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers. Analytical Chemistry, 64, 1187-1189

- Mackay, D.; Shiu, W. Y.; Sutherland, R. P. (1979). Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants. *Environmental Science and Technology*, 13, 333-337
- Masters, G. M. (1991). *Introduction to Environmental Engineering and Science*. Prentice-Hall, New Jersey
- Matz, G.; Kesners, P. (1993). Spray and Trap Method for Water Analysis by Thermal Desorption Gas Chromatography/Mass Spectrometry in Field Applications. *Analytical Chemistry*, 65, 2366-2371
- Mendes, M. A.; Eberlim, M. N. Organoleptical Properties of Water. Nollet, L. M. L. (2000). 75-100
- Mendes, M. A.; Pimpim, R. S.; Kotisho, T.; Eberlin, M. N.; (1996). A Cryotrap Membrane Introduction Mass Spectrometry System for Analysis of Volatile Organic Compounds in Water at the Low Parts-per-Trillion Level. *Analytical Chemistry*, 68, 3502-3506
- Minjia, H.; Chao, T.; Qunfang, Z.; Guibin, J. (2004). Preparation of Polyaniline Coating on a Stainless-Steel Wire Using Electroplating and its Application to the Determination of Six Aromatic Amines Using Head space Solid-Phase Microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1048, 257-262
- Naturvårdsverket, (2005). Sweden's National Inventory Report 2005 - Annual Report for Submission under Mechanism for Monitoring Community Greenhouse Gas Emissions and Implementing the Kyoto Protocol.
- Nilsson, T.; Ferrari, R.; Facchetti, S. (1997). Inter-laboratory Studies for the Validation of Solid-phase Microextraction for the Quantitative Analysis of Volatile Organic Compounds in Aqueous Samples. *Analytica Chimica Acta*, 356, 113-123
- Nollet, L.M.L. (2000). *Handbook of Water Analysis*, Marcel Dekker, cop.
- Pawliszyn, J.; Pawliszyn, B.; Pawliszyn, M. (1997). Solid Phase Microextraction (SPME). the *Chemical Educator* 1, vol. 2, no. 4
- Robbins, G.A.; Wang, S.; Stuart, J.D. (1993). Using the Static Headspace Method to Determine Henry's Law Constants. *Analytical Chemistry*, 65, 3113-3118
- Sigma-Aldrich (2003-2004). *Laboratory Equipment, 2003-2004 European catalogue*. s. 519
- Siouffi, A.M. Instruments and Techniques. Nollet, L. M. L. (2000). 785-886
- Soni, M.; Bauer, S.; Amy, J. W.; Wong, P.; Cooks, R. G. (1995). Direct Determination of Organic Compounds in Water at Parts-per-Quadrillion Levels by Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 67, 1409-1412
- Supelco (1998). *Solid Phase Microextraction: Theory and Optimization of Conditions*. Bulletin 923
- Swinnerton, J. W.; Linnenbom, V. J.; Cheek, C. H. (1962). Determination of Dissolved Gases in Aqueous Solutions by Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, 34, 483-485
- Ulrich, S. (2000). Solid-Phase Microextraction in Biomedical Analysis. *Journal of Chromatography A*, 902, 167-194
- UNECE, (2002). *Draft Guidelines for Estimating and Reporting Emissions Data*, EB.AIR/GE.1/2002/7
- Valor, I.; Pérez, M.; Cortada, C.; Apraiz, D. Analysis of BTEX Compounds in Water. Nollet, L. M. L. (2000). 721-752
- WHO, (2004). *WHO Guidelines for drinking-water quality*, third edition, s. 188
- Yang, K. L.; Lai, C. H.; Wang, J. L. (2004). Construction and Validation of an Automated Spray-and-Trap Gas Chromatograph for the Determination of Volatile Organic Compounds in Aqueous Samples. *Journal of Chromatography A*, 1027, 41-48

Elektroniska referenser

Calculation and Use of Breakthrough Volume Data. Manura, J. J., Scientific Instrument Services, Inc.
<http://www.et1.tu-harburg.de/private/gk/break/resin10.htm> 2005-02-09

Europeiska Unionen. SCADPlus – Ramdirektiv för vatten
<http://europa.eu.int/scadplus/leg/sv/lvb/l28002b.htm> 2005-01-09

Kemiska ämnen (Databas)

Scientific Instrument Services, Inc. Adsorbent Resins – General Listing and Descriptions of 7 resins
<http://www.sisweb.com/index/referenc/resin2.htm> 2004-10-25

Scientific Instrument Services, Inc. Carbosieve III Adsorbent Resin Physical Properties
<http://www.sisweb.com/index/referenc/cbs111.htm> 2005-02-10

Scientific Instrument Services, Inc. Carbotrap Adsorbent Resin Physical Properties
<http://www.sisweb.com/index/referenc/carbotrm.htm> 2005-01-08

Scientific Instrument Services, Inc. Carboxen 569 Breakthrough Volumes
<http://www.sisweb.com/index/referenc/carbo569.htm> 2005-03-06

Scientific Instrument Services, Inc. Carboxen 569 Adsorbent Resin Physical Properties
<http://www.sisweb.com/index/referenc/car569am.htm> 2005-02-10

Scientific Instrument Services, Inc. Tenax TA Adsorbent Resin Physical Properties
<http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm> 2005-01-08

Scientific Instrument Services, Inc. Tenax TA Breakthrough Volume Data
<http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm> 2004-11-24

Scientific Instrument Services, Inc. Tenax GR Adsorbent Resin Physical Properties
<http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxgrm.htm> 2005-01-08

The European Pollutant Emission Register (EPER). Pollutants - BTEX
http://www.eper.cec.eu.int/eper/emissions_pollutants.asp?CountryCode=EU&Year=2001&PollutantId=43
2005-01-09

The European Pollutant Emission Register (EPER). Substance description - benzene
http://www.eper.cec.eu.int/eper/pollutant_list.asp?#42 2005-02-03

The European Pollutant Emission Register (EPER). Substance description - NMVOC
http://www.eper.cec.eu.int/eper/pollutant_list.asp#9 2005-01-11

The University of Montana. Volatile Chemicals
<http://www.umt.edu/biology/bees/volatile.htm> 2004-10-25

Sander, R. (1999). Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Ver. 3). Air Chemistry Department – Max-Planck Institute of Chemistry, Germany
<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry-pdf.zip> 2004-10-20

Muntliga referenser

Potter, A (2004), IVL Svenska miljöinstitutet AB

7 Bilagor

Bilaga 1, utdrag ur vattendirektivet

”Syftet med detta direktiv är att upprätta en ram för skyddet av inlandsytvatten, vatten i övergångszon, kustvatten och grundvatten, för att

- a) hindra ytterligare försämringar och skydda och förbättra statusen hos akvatiska ekosystem och, såvitt avser deras vattenbehov, även terresta ekosystem och våtmarker som är direkt beroende av akvatiska ekosystem,
- b) främja en hållbar vattenanvändning baserad på ett långsiktigt skydd av tillgängliga vattenresurser, och
- c) eftersträva ökat skydd och förbättring av vattenmiljön bland annat genom särskilda åtgärder för en gradvis minskning av utsläpp och spill av prioriterade ämnen samt genom att utsläpp och spill av prioriterade farliga ämnen upphör eller stegvis elimineras,
- d) säkerställa en gradvis minskning av förorening av grundvattnet och förhindra ytterligare förorening, och
- e) bidra till att mildra effekterna av översvämning och torka och därigenom bidra till
 - tillräcklig tillgång på ytvatten av god kvalitet som behövs för en hållbar, balanserad och rättvis vattenanvändning,
 - en betydande minskning av förorening av grundvattnet,
 - skydd för territoriella och marina vatten,
 - uppfyllande av målen för relevanta internationella överenskommelser, inbegripet sådana som syftar till att förebygga och eliminera förorening av den marina miljön, genom gemenskapsåtgärder enligt artikel 16.3 för att utsläpp och spill av prioriterade farliga ämnen upphör eller gradvis elimineras, med det slutgiltiga målet att uppnå koncentrationer i den marina miljön som ligger nära bakgrundsnivåerna för naturligt förekommande ämnen och nära noll för av människan framställda syntetiska ämnen.”

(Europeiska unionen 2000)

Bilaga 2, BTEX

Bensen

Bensen är den kemiskt enklaste av BTEX föreningarna men också den som anses vara mest hälsovådlig. Ämnet används främst som reagens vid syntes av ett stort antal föreningar. Bensen är också en komponent som finns i varierande halter i råolja och även i bensin.

Utsläpp till naturen sker främst ifrån bensindrivna fordon och vid tankning av dessa, men även ifrån förbränning av andra fossila bränslen, ifrån produktionen av ämnet och vid användning av det vid kemisk syntes.

Bensen finns listad som en av de prioriterade föreningarna i vattendirektivets Annex X (Europeiska unionen 2001) och under förordning (EEG) nr 793/93 om bedömning och kontroll av risker med existerande ämnen (Europeiska unionen 1993). Ämnet är cancerogent för människor vid lång tids exponering och kan också orsaka skador på det centrala nervsystemet¹. Vid exponering i lägre koncentrationer påverkar bensen de röda blodkropparna, och orsakar cellförändringar som kan leda till leukemi (Valor *et al.* 2000).

Bensen tas upp av kroppen främst genom inandning av ånga, men också genom diffusion genom hel hud. Vid förtäring upptas ämnet snabbt.

Vid långvarig exponering av halter över 1 ppm finns risk för kromosomskador.

Kortvarig exponering kan leda till trötthet, huvudvärk och yrsel (Kemiska ämnen)

Etylbensen

Den främsta användningen av etylbensen är vid tillverkning av styrenmonomerer. Ämnet används också som i komponent i lösningsmedel, som förtunningsmedel i färger och lacker och som lösningsmedel i en del kemiska industrier¹.

Den akuta toxiciteten vid orala intag är låg. Inga indikationer på gentoxicitet har påvisats i *in vitro* eller *in vivo* system (Valor *et al.* 2000).

Etylbensen påverkar i första hand det centrala nervsystemet (Kemiska ämnen).

Toluen

Toluen används som lösningsmedel inom till exempel gummi- och kosmetikaindustrin och i en rad textilkemikalieprodukter (Kemiska ämnen). Toluen finns också i råolja och det bildas även mer vid raffineringen av denna. Ämnet bildas också som biprodukt vid tillverkning av styren.

Andra användningsområden är förtunningsmedel i färger, lösningsmedel i nagellacker och i lim. Toluen används också som utgångskemikalie vid tillverkning av andra ämnen (Kemiska ämnen).

Den akuta toxiciteten vid oralt intag är låg. Toluen har inte uppvisat gentoxicitet vid *in vitro* studier. Resultaten vid försök att utreda ämnets gentoxiska effekter *in vivo* har visat på olika förändringar i kromosomerna (Valor *et al.* 2000).

¹ http://www.eper.cec.eu.int/eper/pollutant_list.asp?#42

Xylenerna

Xylener används idag främst som tillsats i bensin. Ett annat stort användningsområde är som lösningsmedel inom en mängd olika områden. Xylenbaserade lösningsmedel används till exempel i färg- och bläckindustrin, till polyesterfibrer och klister. Ämnet används också i rengöringsmedel och i hushållsprodukter som aerosolfärger and lacker¹.

Xylen påverkar i första hand centrala nervsystemet och kan leda till försämrat balanssinne och förlängd reaktionstid. Även njurarna kan eventuellt ta skada på lång sikt. Upptag i kroppen sker genom mag-tarmkanal, lungor och i mindre grad genom huden (Kemiska ämnen).

¹ http://www.eper.cec.eu.int/eper/pollutant_list.asp?#42

Bilaga 3, SPME teori

SPME är ingen fullständig extraheringsmetod. Extraktionen kan bara ske tills jämvikt uppnåtts mellan vätskefasen, gasfasen och fibern. Om man vill analysera flera analyter styrs extraktionstiden av hur lång tid det tar innan den analyt med störst jämviktskonstant uppnått jämvikt. Vanligtvis brukar extraktionstiden ligga mellan 2- och 30 minuter (Supelco 1998). Mängden absorberad analyt är proportionell mot den ursprungliga analytkoncentrationen i lösningen och kan uttryckas enligt ekvationerna nedan. Ekvation (14) beskriver extraktionen vid direkt SPME och ekvation (15) vid HS-SPME. Ekvationerna bygger på att polymerlagret kan ses som en vätska. Därför används jämviktskonstanten mellan vätska/vätska K^{fv} (index fv står här för fiber-vatten). I ekvation (15) för HS-SPME ingår även jämviktskonstanten mellan gasfas och vattenfas K^{gv} (index gv står här för gas/vatten)

$$n_f = \frac{K^{fv} V_f c_0 V_v}{K^{fv} V_f + V_v} \quad (14)$$

$$n_f = \frac{K^{fv} V_f c_0 V_v}{K^{fv} V_f + K^{gv} V_g + V_v} \quad (15)$$

Där n_f är antalet molekyler på fibern vid jämvikt, c_0 är analytkoncentration i provet innan extraktionen, K^{fv} är jämviktskonstanten för fiber/vätska, K^{gw} är jämviktskonstanten mellan gasfas och vattenfas, V_v är vätskefasens volym, V_f är volymen av fiberns polymerhölje och V_g är gasfasens volym (Ulrich 2000). Från (14) följer att mängden extraherad analyt är proportionell mot provvolymen V_v . Man vill därför ha denna så stor som möjligt. Men eftersom V_v även finns med i nämnaren kommer mängden extraherad analyt bli oberoende av provvolymen vid stora V_v . Gränsen går ungefär vid $V_v = 10K^{fv} V_f$ (Ulrich 2000). Detta faktum gör att SPME passar bra för fältanalyser. Det går då bra att doppa SPME-fibern t.ex. direkt i en sjö och uppnå lika bra extraktion som vid en mindre volym (Supelco 1998).

När stora provvolymmer används kan alltså ekvation (14) förenklas till ekvation (16).

$$n_f = K^{fv} V_f c_0 \quad (16)$$

En följd av ekvation (16) är att en större mängd av ett ämne extraheras om jämviktskonstanten är stor. Till exempel i ett prov med lika mängder bensen och xylen så absorberas mer xylen på grund av att ämnet har större jämviktskonstant än bensen.

Omrörning är en viktig del av provtagningen vid SPME. En bra omrörning kan minska tiden för att nå jämvikt väsentligt. Detta beror på att gränsskiktet närmast fibrerna aldrig blir utarmat på analyt som det blir då ingen omrörning används. Detta kan uttryckas med ekvation (17),

$$t_e = t_{95\%} = 3 \frac{\delta K^{fv} (r_0 - r_i)}{D_v} \quad (17)$$

där t_e är erforderlig tid för att nå jämvikt, $t_{95\%}$ tiden då 95 % av den teoretiskt maximala mängden har absorberats, δ radien på det hypotetiska gränsskiktet runt fibern där ingen omrörning antas ske, K^{fv} jämviktskonstanten för vätska/vätska, r_0-r_i fiberns tjocklek och D_v analytens diffusionskonstant i provet.

Det enda som går att påverka i ekvation (17) för en given analyt och en given tjocklek på polymerlagret, är gränsskiktsradien δ vilken beror av hur bra omrörningen i vätskan är på så sätt att bra omrörning ger ett litet gränsskikt. Vid perfekt omrörning ges tiden till jämvikt istället av ekvation (18). Denna gäller även för HS-SPME då både vätskefas och gasfas är perfekt omrörda.

$$t_e = t_{95\%} = \frac{(r_0 - r_i)^2}{2D_f} \quad (18)$$

där D_f är analytens diffusionskonstant i polymerlagret (Ulrich 2000).

Stavar och polymerlager för SPME

Stavarna består av optiska fibrer av samma typ som ofta används inom optisk kommunikation (Arthur *et al.* 1992). Material används eftersom det både är billigt och kemiskt inert (Louch *et al.* 1992). Diametern varierar mellan 0.05 och 1 mm (Arthur *et al.* 1992).

Polymerlagret som täcker staven kan bestå av en, två eller tre polymerer. Exempel på polymerer och polymerkombinationer är polydimetylsiloxane (PDMS), polyakrylat (PA), Carboxen-PDMS, PDMS-polydivinylbensen, Carbowax-DVB och DVB-Carboxen-PDMS. Många av polymererna som används har kemofysiska egenskaper som gör att man kan betrakta dem som vätskor. Men en del alternativ t.ex. Carbowax-DVB och PDMS-DVB består av porösa partiklar av DVB som hålls samman med Carbowax alternativt PDMS. Dessa är fasta material. Resultatet blir att mekanismerna för extraktionen följer olika mekanismer. Använder man polymerer som kan ses som vätskor är mekanismen lakning i det andra fallet är den sorption. Tjockleken på polymerlagret brukar ligga mellan cirka 10 μm och 100 μm (Ulrich 2000).

Bilaga 4, detektionsnivåer och standardavvikelser

Tabell 15: Typiska detektionsgränser (LOD) och relativa standardavvikelser (RSD) uppnådda vid analys av BTEX i dricksvatten vid statisk headspace med kapillär GC kopplad till FID och MS-ITD (Valor et al. 2000).

	FID		MS-ITD	
	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Bensen	3	0,15	6	0,15
Toluen	8	0,13	4	0,07
Etylbensen	6	0,08	4	0,03
m+p-Xylen	6	0,21	3	0,04
o-Xylen	1	0,41	9	0,12

Tabell 16: Typiska detektionsgränser (LOD) och relativa standardavvikelser (RSD) uppnådda vid analys av BTEX i dricksvatten med automatiserad on-line purge and trap med kapillär GC kopplad till PID, FID och MSD (Valor et al. 2000).

	FID		PID		MSD	
	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Bensen	3	0,02	1	0,01	6	0,04
Toluen	3	0,03	2	0,02	7	0,11
Etylbensen	6	0,03	1	0,03	7	0,05
m -Xylen	-	0,01	1	0,02	6	0,04
p -Xylen	5	0,03	1	0,02	7	0,10
o-Xylen	2	0,01	1	0,02	7	0,09

Tabell 17: Typiska detektionsgränser (LOD) och relativa standardavvikelser (RSD) uppnådda vid analys av BTEX i dricksvatten vid closed loop stripping med kapillär GC kopplad till FID och MS-ITD (Valor et al. 2000).

	FID		MS-ITD	
	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Bensen	7	2,4	5	1,3
Toluen	5	1,2	3	0,6
Etylbensen	8	1,5	6	0,8
m+p-Xylen	9	1,2	8	0,4
o-Xylen	6	1,2	7	0,6

Tabell 18: Typiska detektionsgränser (LOD) och relativa standardavvikelser (RSD) uppnådda vid analys av BTEX i dricksvatten vid direkt SPME med kapillär GC kopplad till FID och MS-ITD (Valor et al. 2000).

	FID		MS-ITD	
	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Bensen	4	0,22	6	0,11
Toluen	3	0,11	4	0,05
Etylbensen	9	0,04	7	0,03
m+p-Xylen	9	0,09	8	0,05
o-Xylen	9	0,03	7	0,03

Bilaga 5, adsorbentmaterial

Tenax TA

Detta porösa material är en polymer bestående av 2,6-difenyl-p-fenylenoxid monomerer. Det är speciellt framtaget för att adsorbera VOC och SVOC ifrån luft eller ifrån gasströmmar med analyter extraherade ifrån en flytande eller fast matris. Den specifika arean är $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ och materialet är termiskt stabilt upp till 350°C (Alltech 1997). Vattenaffiniteten är låg, vilket lämpar Tenax TA för purge and trap¹.

Tenax GR

Tenax GR består av en blandning av Tenax TA och 30 % grafit. Denna adsorbent har för många, dock inte alla, flyktiga organiska föreningar en större genombrottsvolym än Tenax TA samtidigt har den en låg vattenaffinitet. Den specifika arean är $24,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ och materialet är termiskt stabilt upp till 350°C . På grund av att densiteten är större än hos Tenax TA får mer av materialet plats på per volym².

Carbotrap och Carbotrap C

Carbotrap och Carbotrap C består av grafit (eng. graphitized carbon blacks). De används till luftburna föreningar ifrån lätta kolväten som butan till olika PCB. Materialet är termiskt stabilt upp till 400°C och har en specifik yta på $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Vattenaffiniteten är relativt låg^{3,4}.

Carbosieve S-III

Carbosieve S-III består av sfäriska kolpartiklar med en yta på $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Materialet klarar tack vare sin stora area bra av att fånga mycket flyktiga föreningar som till exempel klorometan^{5,5}.

Carboxen 569

Carboxen 569 används speciellt för att adsorbera klorerade och icke klorerade molekyler i storlekarna C_2 till C_5 . Affiniteten för vatten är låg och materialet används ibland i blandningar med Tenax TA. Materialet klarar temperaturer upp till 400°C ^{5,6}.

¹ <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>

² <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxgrm.htm>

³ <http://www.sisweb.com/index/referenc/resin2.htm>

⁴ <http://www.sisweb.com/index/referenc/carbotrm.htm>

⁵ <http://www.umt.edu/biology/bees/volatile.htm>

⁶ <http://www.sisweb.com/index/referenc/car569am.htm>

Bilaga 6, Genombrottsvolym

Tabell 19: Genombrottsvolym uttryckta som G_v och G_s (se 2.10) för Tenax-TA visat som liter gas per 0,3 g Tenax-TA¹.

	20°C		40°C		60°C	
	G_v (l)	G_s (l)	G_v (l)	G_s (l)	G_v (l)	G_s (l)
Bensen	21	10,5	5,4	2,7	2,43	1,215
Toluen	123	60	18,6	9,3	3,75	1,875
Etylbensen	420	210	60	30	9,9	4,95
p-Xylen	465	232,5	69	34,5	12,6	6,3
m-Xylen	465	232,5	69	34,5	12,6	6,3
o-Xylen	495	247,5	75	37,5	13,5	6,75

Tabell 20: Erforderlig gasvolym för att uppnå fullständig extraktion vid rumstemperatur samt G_s vid 20 °C. Den erforderliga volymen baseras på ett försök med en vattenvolym av 100 ml, och ett gasflöde av 100 ml min⁻¹ (se 4.6).

	20°C	
	Erforderlig volym (l)	G_s (l)
Bensen	4	10,5
Toluen	4	60
Etylbensen	4	210
p-Xylen	4	232,5
m-Xylen	4	232,5
o-Xylen	4	247,5

Tabell 21: Erforderlig gasvolym för att uppnå fullständig extraktion vid 40°C samt G_s vid 40°C. Den erforderliga volymen baseras på ett försök med en vattenvolym av 125 ml, och ett gasflöde av 300 ml min⁻¹ (se 4.7)

	40°C	
	Erforderlig volym (l)	G_s (l)
Bensen	3,6	2,7
Toluen	3,6	9,3
Etylbensen	3,6	30
p-Xylen	3,6	34,5
m-Xylen	3,6	34,5
o-Xylen	3,6	37,5

Tabell 22: Erforderlig gasvolym för att uppnå fullständig extraktion vid 60°C samt G_s vid 60°C. Den erforderliga volymen baseras på ett försök med en vattenvolym av 125 ml, och ett gasflöde av 300 ml min⁻¹ (se 4.8).

	60°C	
	Erforderlig volym (l)	G_s (l)
Bensen	2,4	1,215
Toluen	2,4	1,875
Etylbensen	2,4	4,95
p-Xylen	2,4	6,3
m-Xylen	2,4	6,3
o-Xylen	2,4	6,75

¹ <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm>

Bilaga 7, Instrumentparametrar

Tabell 23: Temperaturprogram för GC-ugn.

Temp (°C)	Temperaturökning (°C min ⁻¹)	Tid vid temperaturen (min)	Total tid (min)
35	0	1	1
110	10	0	8,5
170	5	0	20,5
260	20	4	29

Bilaga 8, recept på disklösning

60 g NaOH pastiller vägdes upp. 60 ml vatten mättades med NaOH och hälldes sedan i en 1-liters flaska. Resten av pastillerna hälldes i flaskan och därefter tillsattes 1 liter etanol.

Bilaga 9, medelblanker

Tabell 24: Medelvärde av BTEX-halter på avvärmda adsorbentrör. Värdena är baserade på 125-stycken rör.

	Bensen	Toluen	Etylbensen	m+p-Xylen	o-Xylen
Medelblank (ng rör ⁻¹)	0,21	0,15	0,022	0,093	0,077

Bilaga 10, Försök med uppställning 1

Denna uppställning användes vid de allra första försöken. Vid dessa försök användes en provvolym på 100 ml, ett vattenbad för att värma proverna till mellan 26 °C och 27 °C, ett gasflöde på 100 ml min⁻¹, en extraktionstid på 25 minuter samt en vattenfälla.

Standardkurva, försök 1

Initialt utfördes ett försök för att undersöka linjäriteten i området 112 ng l⁻¹–441 ng l⁻¹. Tre vattenprover på 100 ml spikades. Till de två första tillsattes standard 2 (4,47 ng µl⁻¹) i volymerna 2,5 µl respektive 5 µl till det tredje tillsattes 1 µl av standard 1 (44,1 ng µl⁻¹). Extraktionen pågick i 25 minuter vid 25 °C med ett gasflöde på 100 ml min⁻¹. Vattenfälla användes.

Standardkurva, försök 2

För att undersöka linjäriteten i området 22 ng l⁻¹ – 130 ng l⁻¹ spikades fem vattenvolymer på 100 ml med standard 2 (4,47 ng µl⁻¹). Standardvolymerna som injicerades var 0,5 µl, 1 µl, 1,5 µl, 2 µl, 3 µl. Extraktionen utfördes med ett gasflöde av 100 ml min⁻¹ vid 25 °C i 30 minuter. Alla försök gick inte att genomföra under en dag, därför injicerades 1 µl, 2 µl och 3 µl första dagen och 0,5 µl och 1,5 µl andra dagen. Vattenfälla användes.

Tidsberoende, 25 °C

Ett försök utfördes för att undersöka hur mycket som extraherades ur vattnet under de första 25 minuterna och sedan de 25 efterföljande. En vattenvolym på 100 ml spikades med 1 µl (44,1 ng µl⁻¹) standard 1. Provet extraherades i totalt 50 minuter med ett gasflöde på 100 ml min⁻¹ vid 25 °C. Adsorbentrör byttes efter halva tiden. Vattenfälla användes.

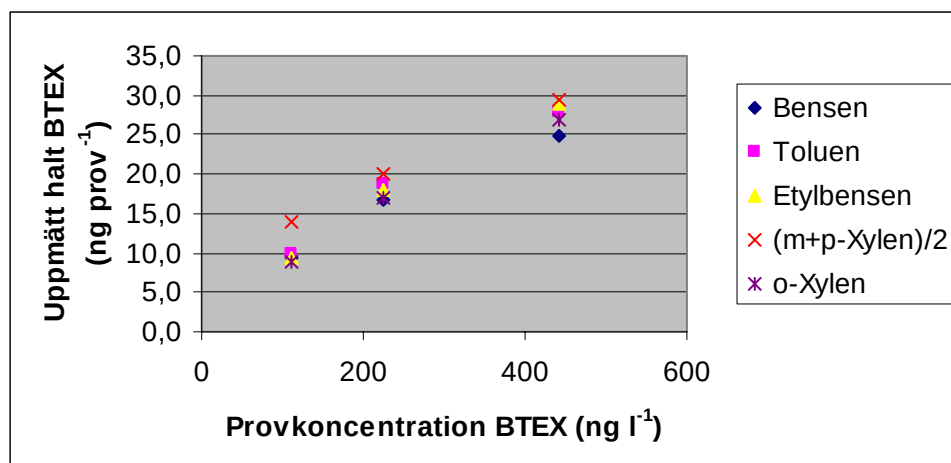
Resultat och diskussion

Standardkurva, försök 1

I försöket studerandes linjäriteten i området 112 ng l⁻¹ – 441 ng l⁻¹. Resultaten visas i Tabell 25 som utbyten vid de tre aktuella koncentrationerna. Som synes minskar utbytet för alla ämnen då koncentrationen ökar. Teoretiskt har koncentrationen ingen betydelse för utbytet. Så länge alla system kan antagas följa Henrys lag bör utbytet bli samma för alla tre proverna. Skillnaderna som uppstår i detta försök kan ha många orsaker, till exempel läckage, genombrott i adsorbentrören och dåligt uppmätta volymer. För att veta säkert krävs fler resultat. I Figur 35 visas en standardkurva där alla ämnen är inlagda. Man ser där precis som i tabellen att de uppmätta halterna vid 400 ng l⁻¹ är för låga för att uppvisa linjäritet med övriga koncentrationer. m+p-Xylen avviker ifrån resterande ämnen vid den lägsta koncentrationen. Provet har troligen kontaminerats.

Tabell 25: Utbyte vid purge and trap vid tre olika koncentrationer. Provvolum: 100 ml, gasflöde: 100 ml min⁻¹, temperatur: 25 °C, extraktionstid: 30 minuter.

	110 ng l ⁻¹	220 ng l ⁻¹	440 ng l ⁻¹
	Utbyte (%)	Utbyte (%)	Utbyte (%)
Bensen	85	75	56
Toluen	88	84	63
Etylbensen	85	80	60
m+p-Xylen	125	89	67
o-Xylen	80	76	61

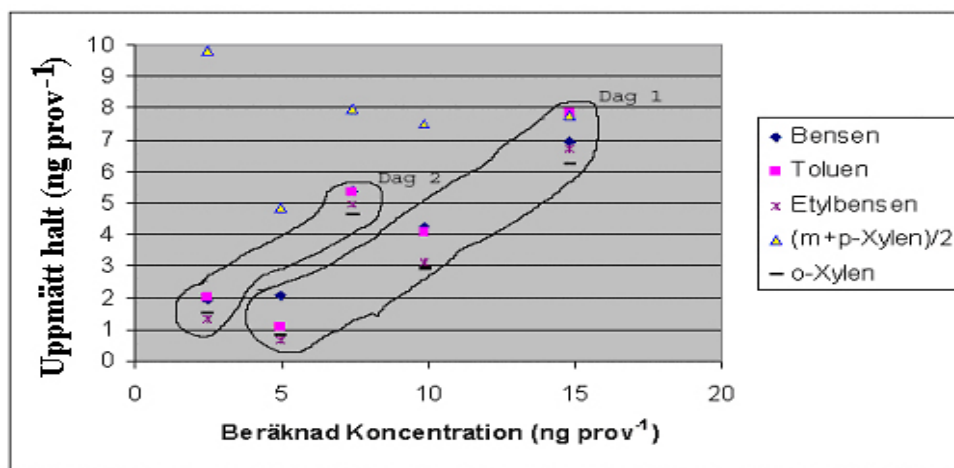


Figur 35: Standardkurva för BTEX i området 112 ng l⁻¹ – 441 ng l⁻¹. Provvolum: 100 ml, gasflöde: 100 ml min⁻¹, temperatur: 25 °C, extraktionstid: 30 minuter.

Standardkurva, försök 2

I detta försök undersöktes linjäriteten i området 22 ng l⁻¹ till 130 ng l⁻¹. I Figur 36 visas resultatet som beräknad koncentration plottat mot uppmätt koncentration. Halterna m+p-xylen är högre än väntat och uppvisar inte linjäritet. Detta har varit ett problem även vid tidigare försök. Vid den största koncentrationen överensstämmer den uppmätta halten m+p-xylen bra med de andra analyterna.

Utbytet för de tre prover som bubblades första dagen blev sämre än för andra dagen. Detta skulle kunna ha något att göra med vattenfällan. När MQ-vattnet bubblades för att få en vattenblank till första injiceringen var något fel. Ett större flöde än vanligt krävdes genom flaskan för att nå 100 ml min⁻¹ efter adsorbentröret. Detta märktes då det bubblade mer än vanligt och mycket vatten såg ut att dras med ur flaskan. Kanske var adsorbentröret för hårt packat. Efter injicering av standard och bubbling av provet vägdes vattenfällan. Den vägde 105 mg mer än innan de båda bubblingarna och hade alltså förmodligen adsorberat 105 mg vatten. Tidigare erfarenheter tyder på att runt 11 mg brukar adsorberas efter lika lång bubblingstid. Eventuellt skulle detta kunna ha medfört att en del av analyterna absorberades av vattnet i fällan. En annan, förklaring, kan vara att det har läckt någonstans under den första dagen.



Figur 36: Standardkurva i området $22 \text{ ng l}^{-1} - 130 \text{ ng l}^{-1}$. Försöken utfördes under två dagar. Provvolum: 100 ml , gasflöde: 100 ml min^{-1} , extraktionstid: 30 min .

Tidsberoende, 25°C

Resultaten ifrån studerandet av extraktionstidens betydelse vid 25°C presenteras i Tabell 26. Utbytet för samtliga ämnen blev bättre än vid förra försöket vid samma koncentration (se Tabell 25), då en lika stor volym av samma standard injicerades. Vilket visar på en osäkerhet i metoden. Vad denna osäkerhet beror på krävs det fler försök för att utröna. Halterna som fanns kvar efter 25 minuter var för alla ämnen utan m+p-xylen under detektionsgräns.

Totalt 11 ng av m+p-xylen mellan 25 och 50 minuter är betydligt högre än väntat. Några källor som ger höga bakgrundsnivåer av dessa ämnen borde inte finnas men kan ändå inte uteslutas. En annan förklaring kan vara att ett ämne med samma retentionstid interfererar i analysen.

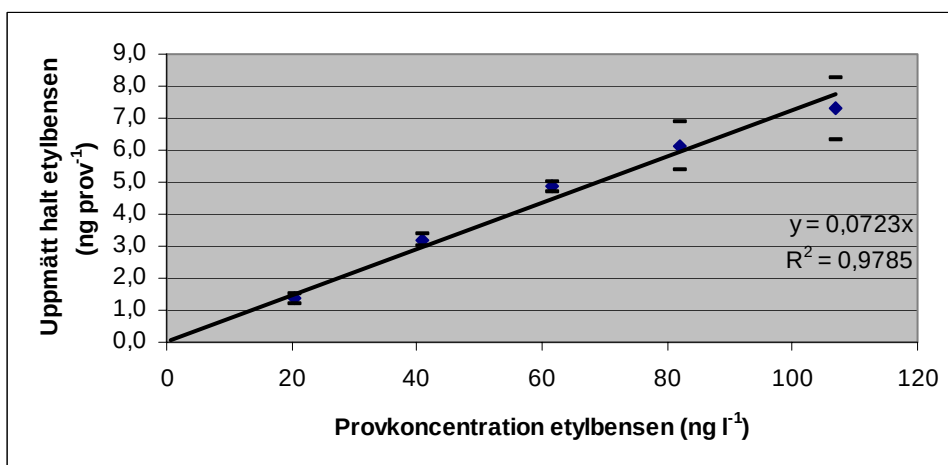
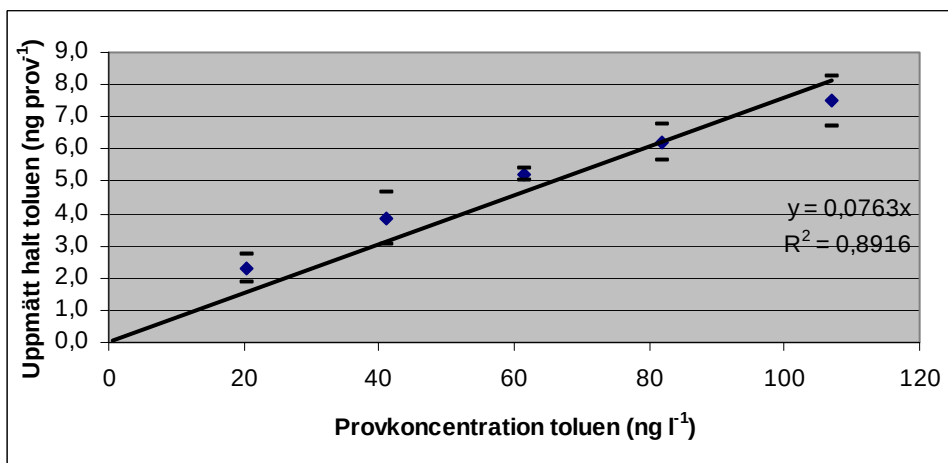
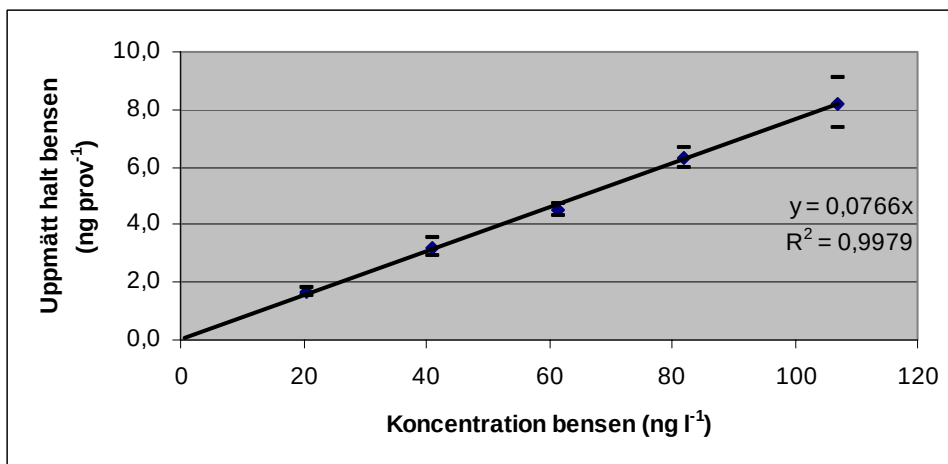
Tabell 26: Utbytet vid purge and trap efter 25 minuter och uppmätta halter mellan 25 och 50 minuter. Koncentration: 440 ng l^{-1} , provvolum: 100 ml , gasflöde: 100 ml min^{-1} , total extraktionstid: 50 min , temperatur: rumstemperatur.

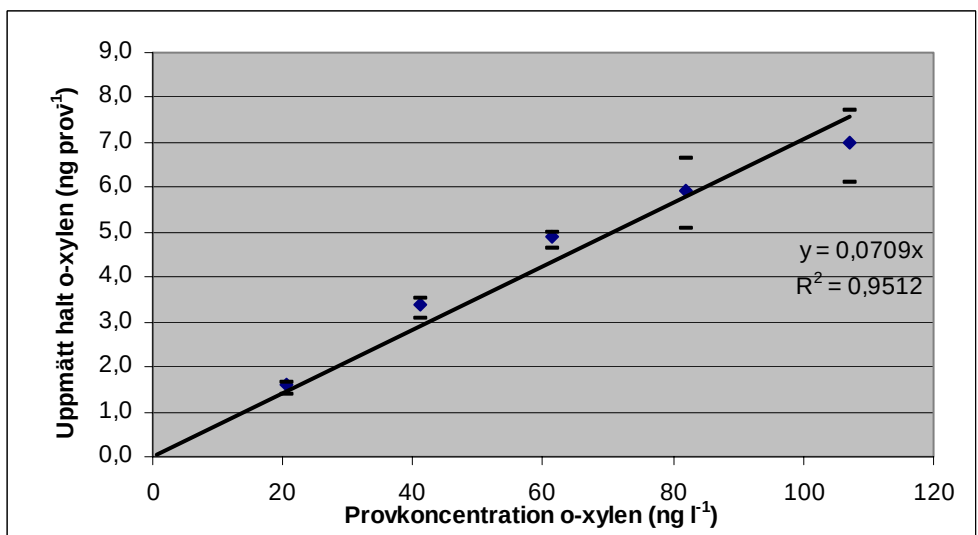
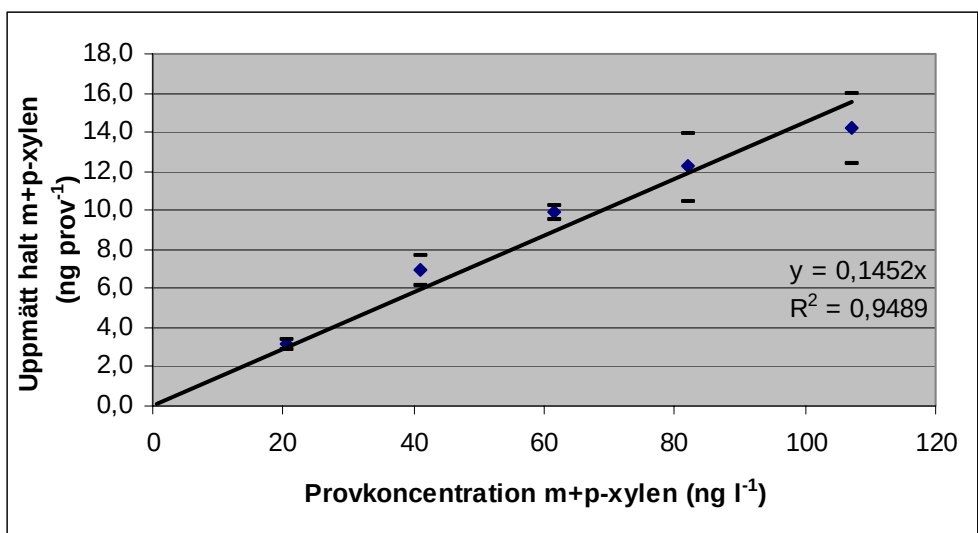
	Bensen	Toluen	Etylbensen	m+p-Xylen	o-Xylen
Uppmätt halt efter 25 min. (ng prov^{-1})	33	34	34	70	31
Utbyte efter 25 min. (%)	75	77	77	80	68
Uppmätt halt mellan 25 och 50 min. (ng prov^{-1})	0,68	0,48	0,23	11	0,80

Bilaga 11, standardkurvor 21 ng l⁻¹ - 103 ng l⁻¹ fem punkter

Punkterna representerar ett uppmätt medelvärde vid varje koncentration. De svarta ”-” tecknen visar standardavvikelsen. Standardkurvorna gäller vid extraktion vid

rumstemperatur och då $\frac{V_g}{V_l} = 30$.

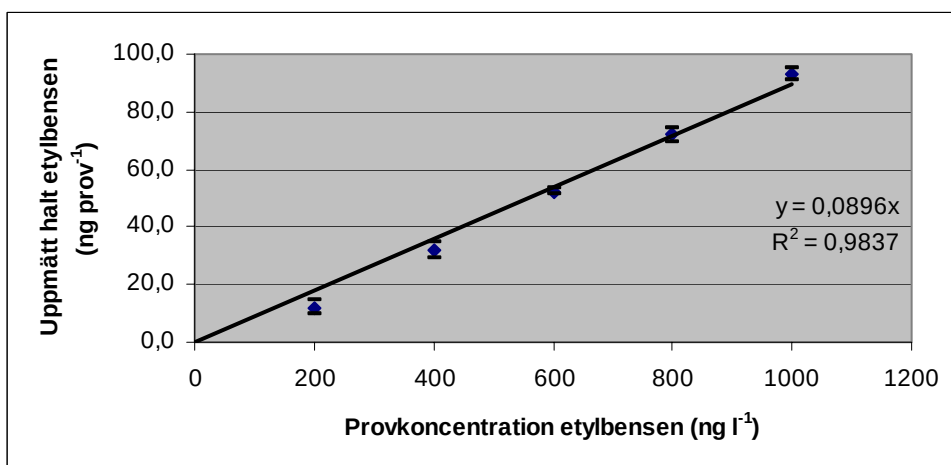
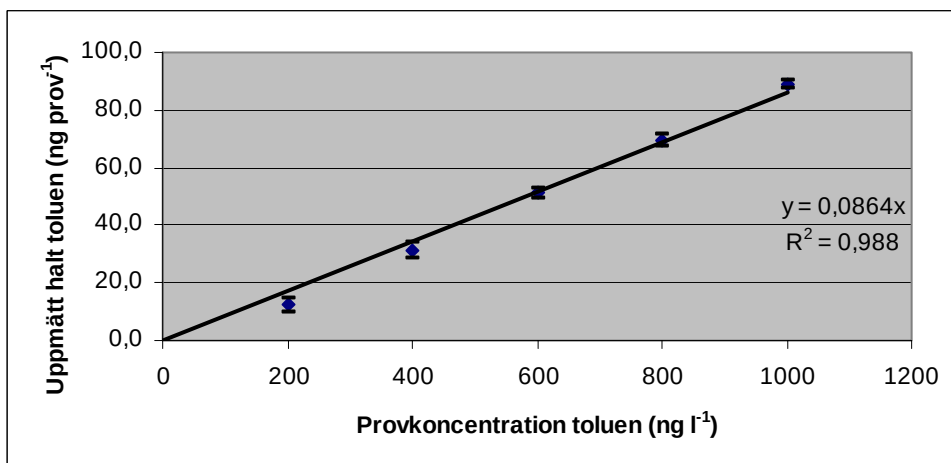
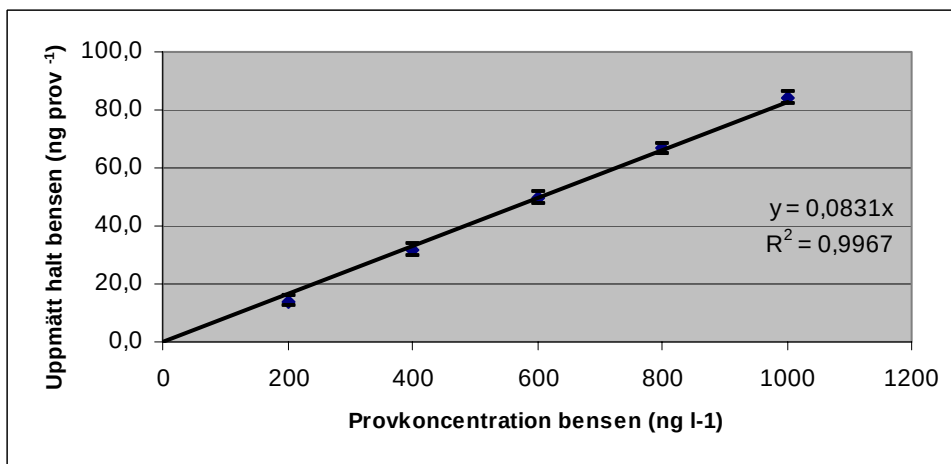


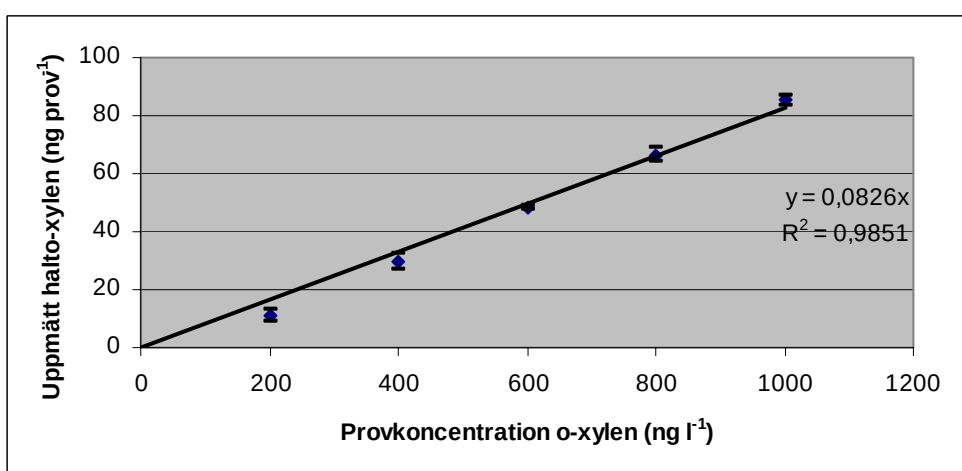
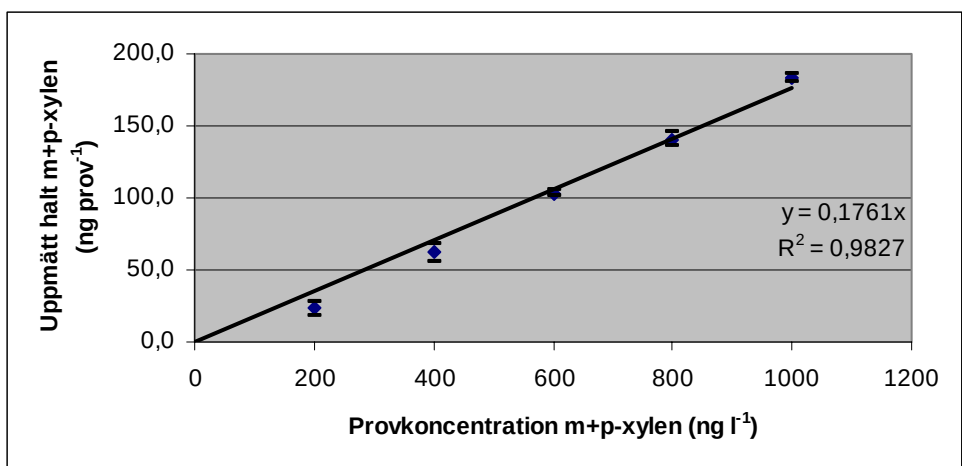


Bilaga 12, standardkurvor 200 ng l⁻¹ – 1000 ng l⁻¹

Punkterna representerar ett uppmätt medelvärde vid varje koncentration. De svarta ”-” tecknen visar standardavvikelsen. Standardkurvorna gäller vid extraktion vid

rumstemperatur och då $\frac{V_g}{V_l} = 30$.

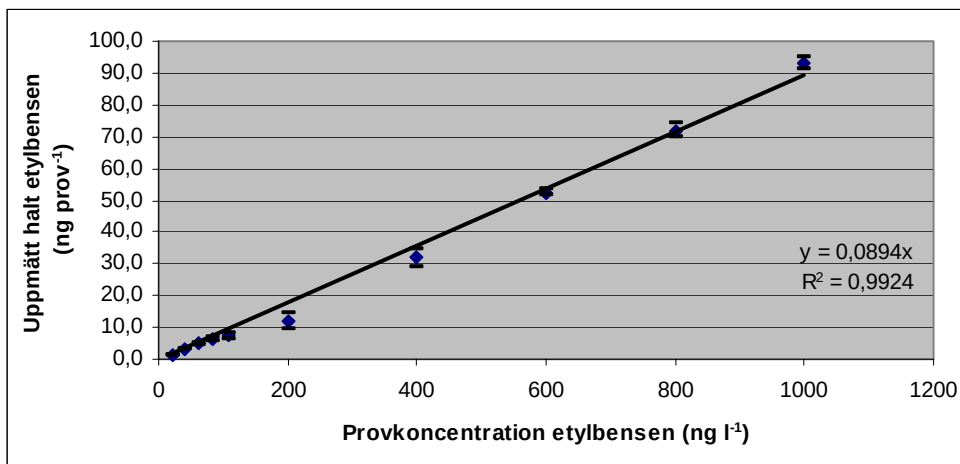
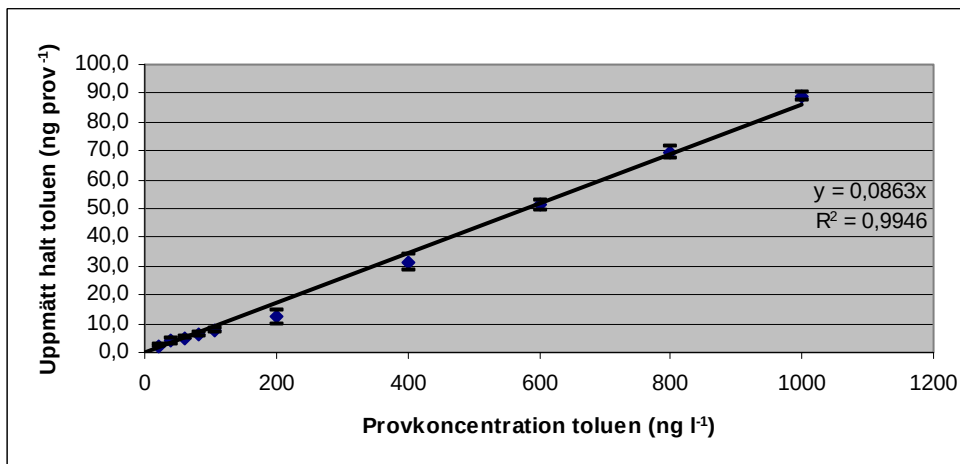
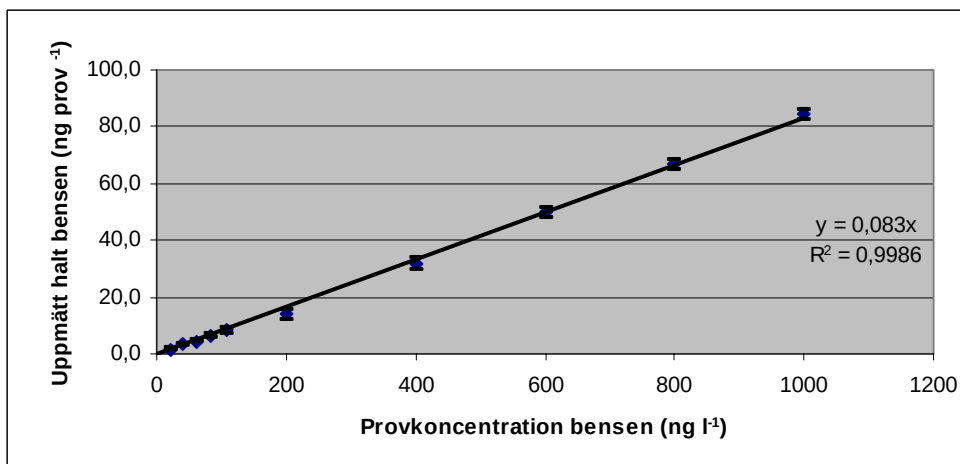


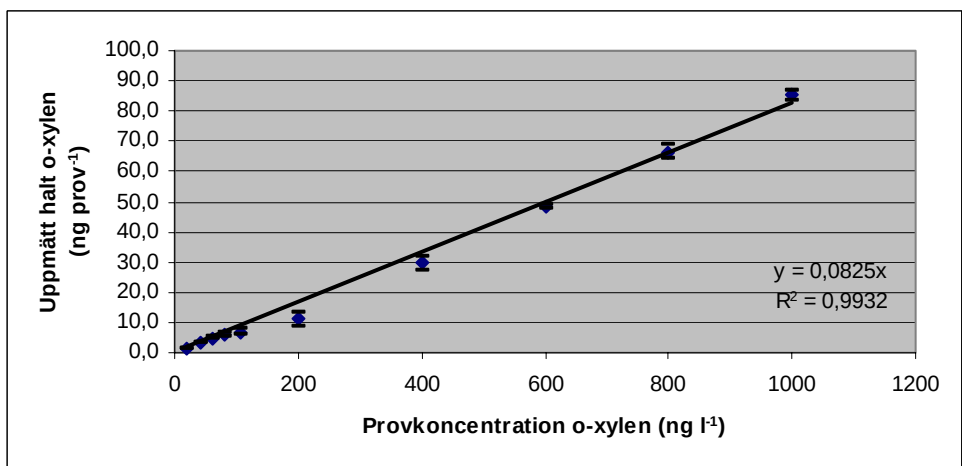
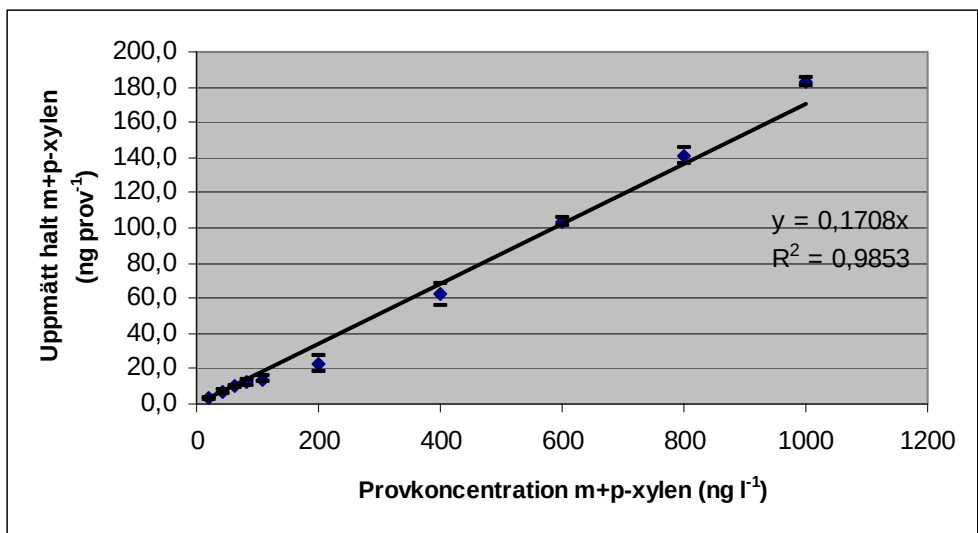


Bilaga 13, standardkurvor 21 ng l⁻¹ – 1000 ng l⁻¹ tio punkter

Punkterna representerar ett uppmätt medelvärde vid varje koncentration. De svarta ”-” tecknen visar standardavvikelsen. Standardkurvorna gäller vid extraktion vid

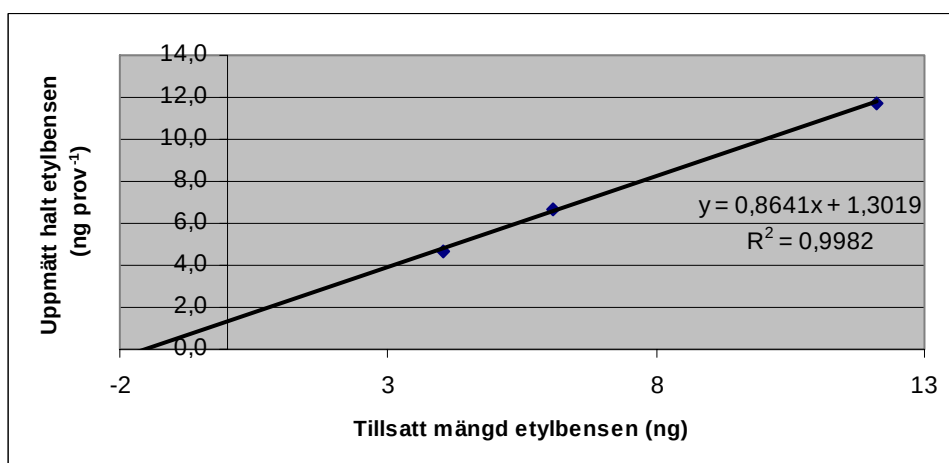
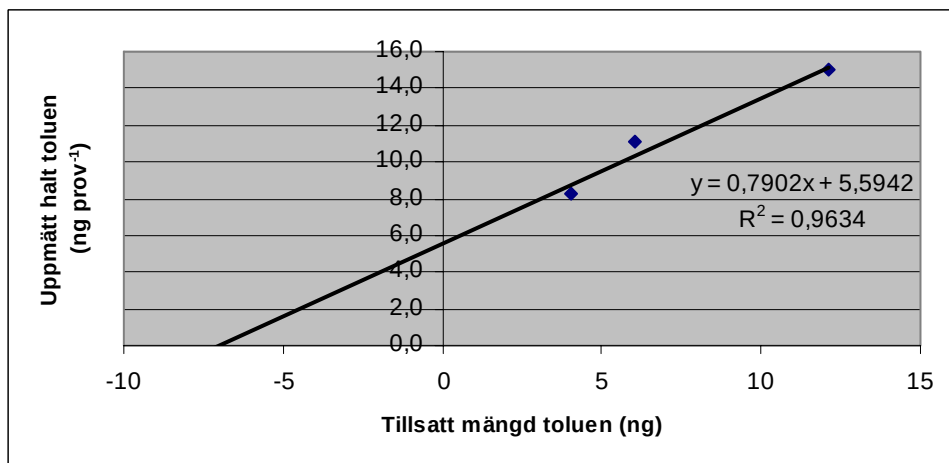
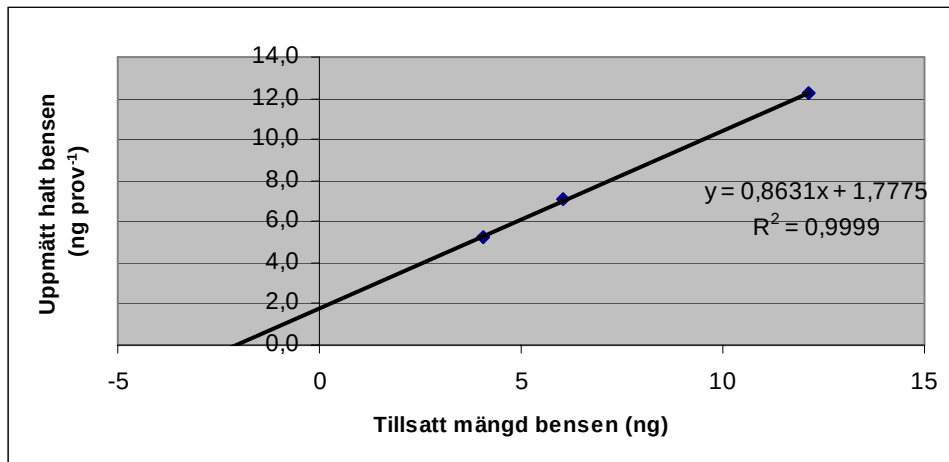
rumstemperatur och då $\frac{V_g}{V_l} = 30$.

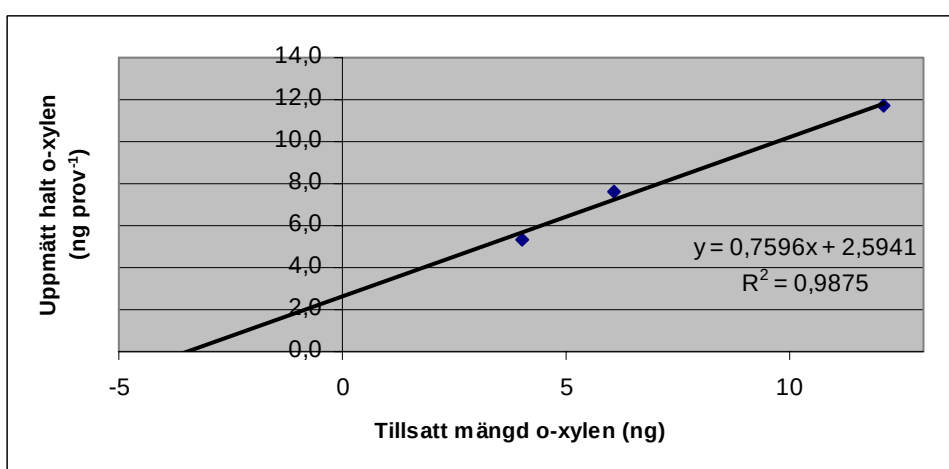
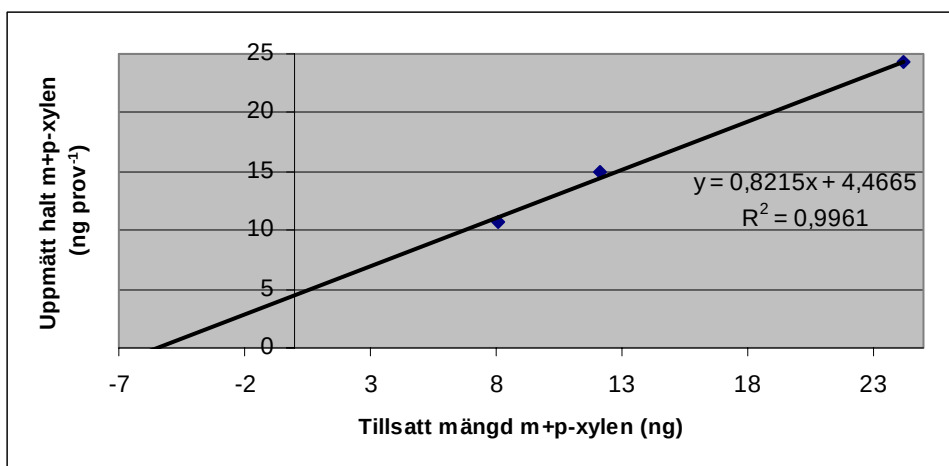




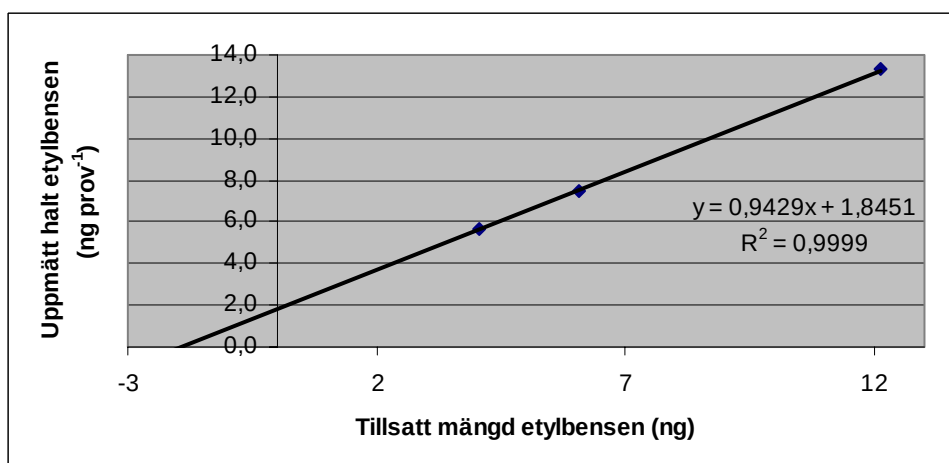
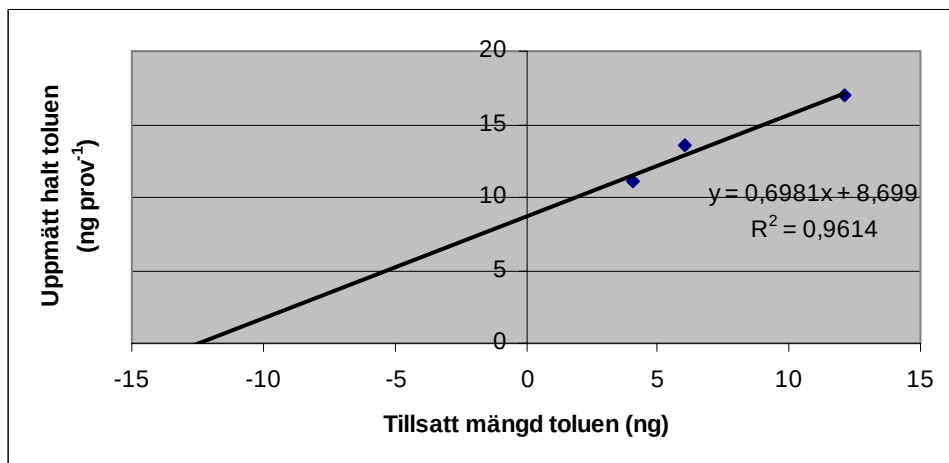
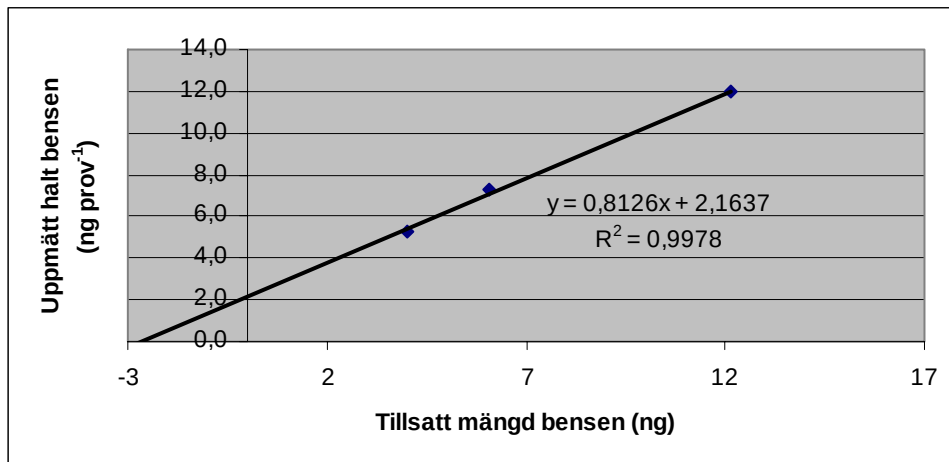
Bilaga 14, standardtillsatskurvor

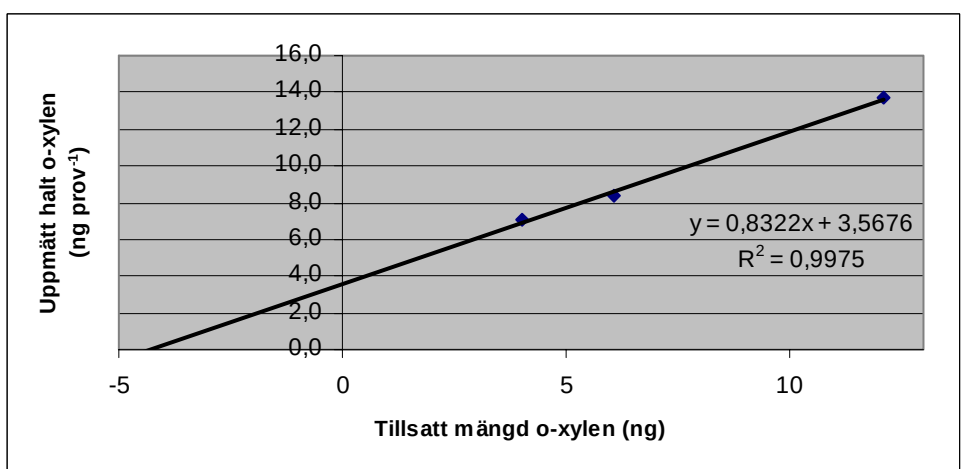
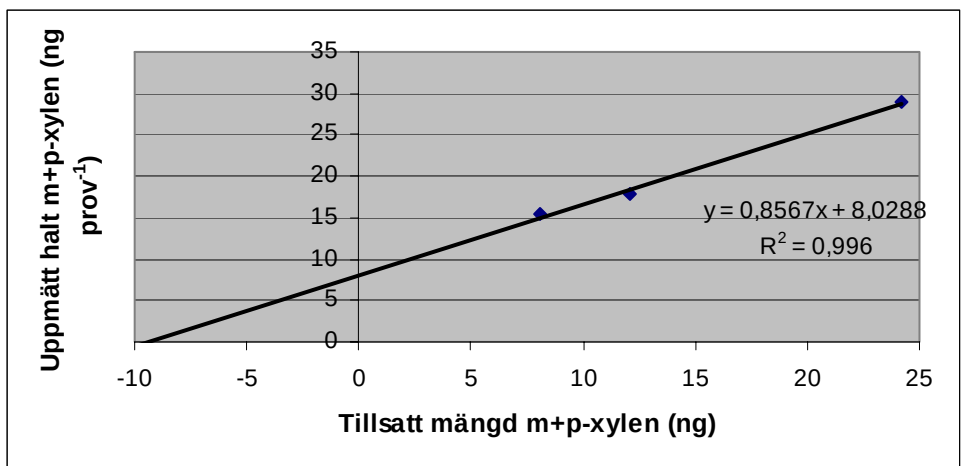
Lilla Järnbrottsdammen



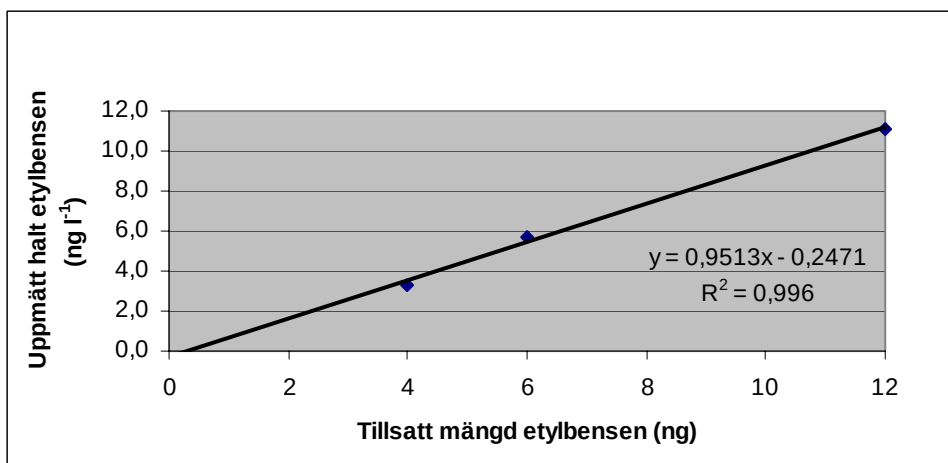
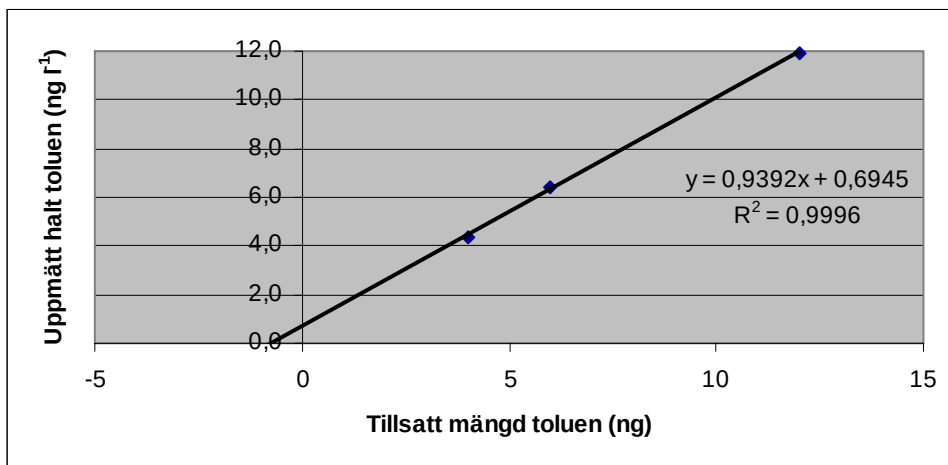
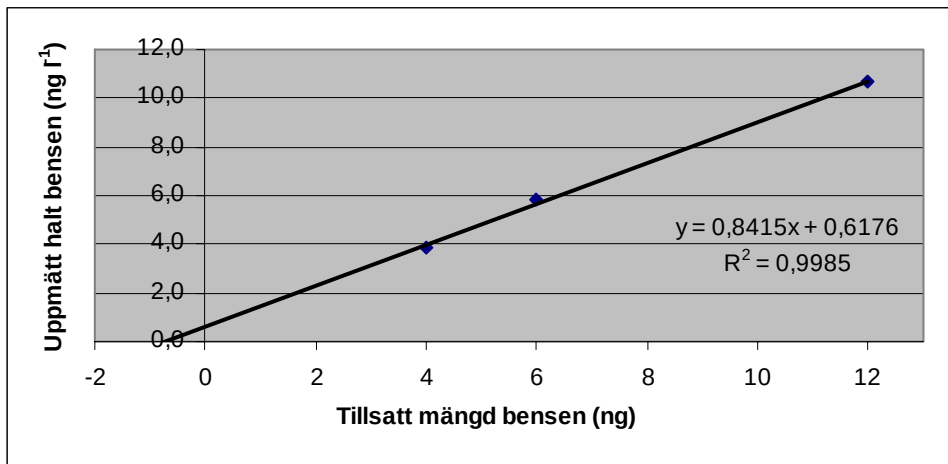


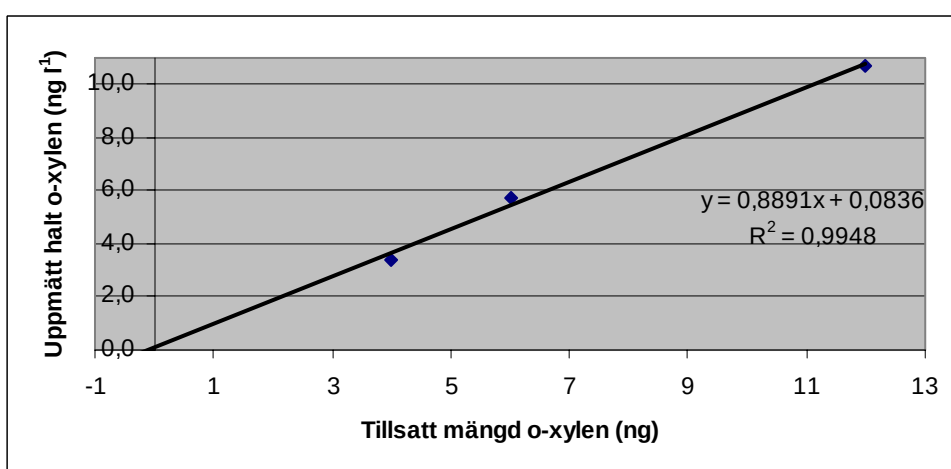
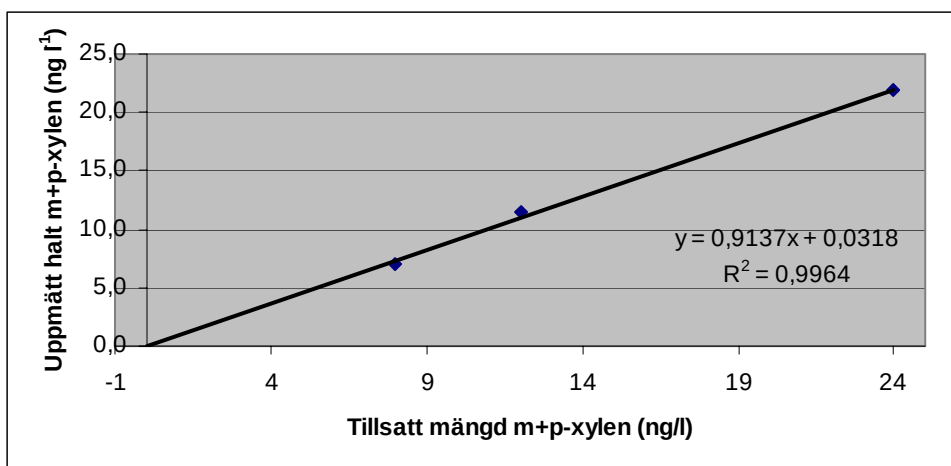
Stora Järnbrottsdammen





Röwarekulan





Gallaredkällan

