



Svenska Geotekniska Föreningen
Swedish Geotechnical Society

Rapport 3:2011

Hantering och analys av prover från förorenade områden

Osäkerheter och felkällor



Svenska Geotekniska Föreningen
Swedish Geotechnical Society

Rapport 3:2011

Hantering och analys av prover från förorenade områden

Osäkerheter och felkällor

Göteborg 2011

SGF Rapport	Svenska Geotekniska Föreningen C/O Arokad PLEJADGATAN 3 417 57 Göteborg E-post: info@sgf.net
Beställning	Statens geotekniska institut Biblioteket Tel: 013-20 18 04 Fax: 013-20 19 09 E-post: info@swedgeo.se
ISSN	1103-7237
ISRN	SGF-R-11/1-SE
Layout	7an Mediapartner
Upplaga	Digital utgåva
Tryckeri	sgf.net

Förord

Undersökningar av förorenade områden syftar till att ta fram ett underlag som kan utnyttjas för – mer eller mindre kvalificerad – bedömning av den risk som föroreningarna i området utgör för människors hälsa eller för miljön. Ett delunderlag i en sådan utredning är kartläggning av halten och mängden föroreningar på området genom provtagning och analys. Denna rapport lyfter fram hur proverna från ett förorenat område bör hanteras för att resultatet från undersökningen ska ge en så rättvisande bild som möjligt av förhållandet på platsen/ i punkten vid tidpunkten för provtagningen.

Flera olika författare har bidragit till grundmaterialet i rapporten;

Ola Wik och Sören Påledal-Nilsson (SGI), Martin Lyth (Stadspartner), Ebba Wadstein (Hifab), Kristian Hemström (IVL), Fredric Engelke (Structor Miljö), Hans Borg och Tomas Alsberg (ITM), Pär-Erik Back (Sweco) samt Helena Furst (Helena Furst miljökonsult). Värdefulla synpunkter på koncept har erhållits från Thomas Jansson, Anna-Lena Öberg-Högsta och Lena Torin (Golder Associates), Johan Nordbäck (DEC), Lotta Lewin Pihlblad (SGU), Björn Gustafsson (LTU), Anna Lena Carlsson (Naturvårdsverket, Miljöövervakningsenheten) och Arnulf Hedenvind (Hifab).

En omarbetning av textmaterialet och anpassning till SGFs rapportserie har gjorts av *Ingegerd Ask och Magnus Dalenstam (WSP Environmental)*.

Rapporten har finansierats genom anslag från Naturvårdsverket och baseras på uppkomna frågeställningar kring provhantering och analys som bedömts saknas i befintligt vägledningsmaterial för förorenade områden.

Svenska Geotekniska Föreningen
Göteborg mars 2012

Innehåll

1. Inledning	9
1.1 Bakgrund och syfte	9
1.2 Krav i miljölagstiftningen	9
1.3 Kvalitetssystem	10
1.3.1 Standardiserade metoder	10
1.3.2 Certifiering av provtagare	10
1.4 Provtagnings teori	11
1.5 Avgränsning	11
1.6 Målgrupp	12
2. Provhantering i fält	13
2.1 Planering av undersökningen	13
2.2 Provuttag jord	14
2.3 Provuttag sediment	15
2.4 Provberedning av jord- och sedimentprover	15
2.4.1 Flyktiga ämnen och ämnen känsliga för nedbrytning	16
2.4.2 Måttligt flyktiga organiska ämnen	16
2.4.3 Provberedningsmetoder	17
2.5 Provuttag grundvatten	20
2.6 Provuttag ytvatten	21
2.7 Provberedning av vattenprover	21
2.7.1 Flyktiga organiska ämnen	21
2.7.2 Måttligt flyktiga organiska ämnen	21
2.7.3 Oorganiska och organiska ämnen känsliga för nedbrytning eller omvandling	22
2.7.4 Förekomst av fri fas	22
2.7.5 Provberedningsmetoder	22
2.8 Porluft	24
2.9 Lagring och transport	25
3. Provhantering vid fältanalys	27
3.1 XRF	27
3.2 PID	29
3.3 Extraktionsmetoder	30
3.4 Kvalitetssäkring av fältanalysmetoder	30

4. Provhantering vid laboratorieanalys	33
4.1 Upparbetning	34
4.1.1 Jord- och sedimentprover	35
4.1.2 Vattenprover	37
4.1.3 Porluft	38
4.1.4 Metoder för att bestämma lakbarhet och biotillgänglighet	38
4.2 Slutbestämningsmetoder för kemiska analyser	39
4.3 Kvalitetssäkring av laboratorieanalyser	40
5. Kvalitetssäkring och dokumentation	42
5.1 Dokumentation	42
5.2 Grova Tillfälliga fel	44
5.3 systematiskt/slumpmässiga fel	45
Särskilt program för att kvantifiera systematiska och slumpmässiga fel	45
5.4 Upphandling av Laboratorieanalyser	47
Referenser.....	49

Bilaga 1: Ordförklaringar/definitioner

Bilaga 2: Provtagningssteori

Bilaga 3: Provhantering inom svensk miljöövervakning

Bilaga 4: Passiva provtagare

Bilaga 5: Slutbestämning av kemiska analyser

Bilaga 6: Kontrollprov för kvantifiering av osäkerheter

Kapitel 1

Inledning

1.1 BAKGRUND OCH SYFTE

Provtagning och kemisk analys av prover från förorenade områden är alltid förknippade med osäkerheter som beror på variationer i föroreningsgrad inom det förorenade området samt fel som kan uppstå vid provtagningen, provhanteringen och fält- eller laboratorieanalysen. De flesta föroreningar är ojämnt fördelade i provmatrisen. Ett jord- eller sedimentprov ska därför motsvara partikelsammansättningen i den punkt eller det djup där det togs och ett vatten- eller porluftprov ska vara representativt för den volym som man vill undersöka.

Olämplig provhantering kan bl.a. leda till att föroreningshalten i ett prov förändras (ökar eller minskar) i kontakt med ett provkärl. Minskade halter kan t.ex. orsakas av adsorption på kärlväggar eller förångning. En ökad halt kan t.ex. orsakas av kontaminering. Ett bra genomförande av en undersökning av förorenade områden förutsätter därför att arbetet sker med en helhetssyn och att samråd och kommunikation sker mellan utförare i olika steg i undersökningen. Den som provtar och utvärderar resultaten (t.ex. miljökonsulten) och den som analyserar det kemiska innehållet i proverna (analyslaboratoriet) tillhör i allmänhet olika organisationer. Ett väl fungerande samarbete och ett sammanhållet kvalitetsarbete mellan dessa organisationer är en viktig förutsättning för att erhålla en god datakvalitet.

Syftet med denna rapport är att beskriva osäkerheterna och ge råd och rekommendationer om hur osäkerheter och fel som uppkommer under provtagningen såväl som på analyslaboratoriet kan hållas på en låg nivå. De provmatriser som omfattas är jord och sediment, grund- och ytvatten samt i viss mån porluft.

1.2 KRAV I MILJÖLAGSTIFTNINGEN

När undersökningar genomförs i dialog med en tillsynsmyndighet är det vanligt att verksamhetsutövaren eller myndigheten preciserar hur utförandet skall ske genom att beskriva genomförandet i ett provtagningsprogram eller hänvisa till olika vägledande dokument, t.ex. Naturvårdsverkets rapporter. Har tillsynsmyndigheten preciserat utförandet i ett tillsynsbeslut kommer myndighetens krav att bli styrande för genomförandet och avvikelser måste godkännas genom ett nytt myndighetsbeslut.

I det fall utövaren (huvudmannen) bedömer att fältprovtagningen kan medföra mer än en ringa risk för ökad föroreningsspridning eller exponering föreligger det krav på anmälan av avhjälpandeåtgärd enligt 28 § *Förordningen om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd*. Detta kan exempelvis ske om spridning av fri fas eller kolloider i grundvattnet kan misstänkas vid borrhning eller provpumpning, om man penetrerar gamla cisterner eller tätande jordlager, eller om djupare liggande föroreningar friläggs vid provgroppgrävning. Om provtagningen bedöms som anmälningspliktig gäller *Förordningen om verksamhetsutövares egenkontroll* (SFS 1998:901). Detta ökar kraven på att man aktivt dokumenterar sina bedömningar och skyddsåtgärder för

att motverka risken för spridning och exponering. Dessutom måste man omedelbart underrätta tillsynsmyndigheten om det uppstår en (oförutsedd) händelse som riskerar att skapa olägenhet för hälsa eller miljö.

När provtagning ingår som del i avhjälpandeåtgärden som reglerats i en anmälan eller tillstånd enligt 9 kap 6 § MB, till exempel anmälningar enligt 28 § *Förordningen om miljöfarlig verksamhet och hälsoskydd* eller tillstånd i samband med efterbehandlingsåtgärder, gäller *Naturvårdsverkets föreskrifter om genomförande av mätningar och provtagningar i vissa verksamheter*; NFS 2000:15. Här föreligger reglerade och preciserade krav på val av metoder, laboratorier och provtagare (*Kungörelse med föreskrifter om kontroll av vatten vid ackrediterade laboratorier m.m.* SNFS 1990:11), dokumentation etc.

1.3 KVALITETSSYSTEM

1.3.1 Standardiserade metoder

En standardiserad metod för undersökning av jord, vatten eller sediment är ett tekniskt dokument som beskriver hur man skall genomföra provtagning, provberedning, uppberedning och/eller slutbestämning för att t.ex. mäta förekomsten av en ämnesgrupp i ett prov. Standarder utarbetas av expertgrupper som arbetar under internationella organisationer såsom ISO (International Organisation for Standardization), europeiska CEN (European Committee for Standardization) som tar fram europeiska standarder (ENs), eller nationella standardiseringsorganisationer såsom SIS (Swedish Standards Institute) som organiserar svenskt deltagande i det internationella standardiseringsarbetet. Svenska standarder baseras ofta på ISO eller CEN-standard och Sverige har en skyldighet att implementera CEN-standarder.

Standardiserade metoder lämpliga för undersökningar av förorenad områden är ofta s.k. empiriska metoder. Detta innebär att mätresultatet är beroende av det föreskrivna arbetssättet i metoden. Om en annan standardiserad metod hade valts, skulle ett mer eller mindre annorlunda resultat erhållits. Detaljeringsnivån för olika standarder varierar från detaljerade tekniska beskrivningar av tillvägagångssätt (vanligt i analysstandarder) till översiktliga beskrivningar av metodik och procedurer (vanligt i provtagningsstandarder). Standardiserade metoder finns för provtagning och beredning av jord-, vatten- och sedimentprover. Flertalet av dessa finns sammanställda i Nordtest 2008 [18]. I denna saknas dock en mer detaljerad beskrivning av provhantering i fält. För kemiska analyser finns standardiserade metoder för uppberedning och slutbestämning, se kapitel 4 och bilaga 5.

1.3.2 Certifiering av provtagare

Certifiering av miljöprovtagare är ett sätt att kvalitetssäkra personal som arbetar med provtagning av förorenade områden. Gemensamma nordiska certifieringskrav har antagits av Nordtest (Nordic Innovation Centre) [18] och certifikatet utfärdas av ett oberoende certifieringsorgan som följer en internationell standard för personcertifiering, ISO/IES 17024 [1]. I Sverige är SWED-CERT godkänt certifieringsorgan. Certifieringen är individuell och ställer i vissa fall ytterligare krav vid genomförande av provtagning och provhantering utöver vad som beskrivs i denna rapport.

1.4 PROVTAGNINGSTEORI

Som tidigare nämnts är provtagning och kemisk analys av prover från förorenade områden alltid förknippad med osäkerheter. En rad källor till osäkerheterna kan ge upphov till vissa fel i resultaten. Genom att utföra en undersökning av förorenade områden omsorgsfullt i alla led kan man hålla felen under god kontroll, men det går inte att eliminera dem helt. Det är därför viktigt att ha åtminstone en övergripande förståelse för de hanterings- och analysfel som kan uppkomma.

Alla fel som kan uppstå vid provtagningen, provhanteringen och fält- eller laboratorieanalysen kan generellt delas in i slumpmässiga, systematiska och grova fel. Slumpmässiga fel omfattar fel som varierar slumpmässigt och där medelvärdet av oändligt många slumpmässiga fel är noll. Dessa kan alltså undersökas genom upprepade provtagningar och analyser samt kvantifieras med konventionella statistiska metoder och utvärderas genom t.ex. standardavvikelse. Ju fler prover som analyseras desto noggrannare kan det slumpmässiga felet kvantifieras.

Fel som uppkommer på grund av att informationen man har tillgång till är felaktig på ett förutsägbart sätt kallas för systematiska fel. Detta är fel som vid upprepad hantering och analys av samma prov är lika stort och varje gång och går åt samma håll då samma förutsättningar gäller. Felet är alltså en konstant som inte kan göras mindre genom att provtagning eller analys upprepas ett stort antal gånger. Storleken på systematiska fel är som regel svåra att kontrollera eftersom det förutsätter att man vet vilket det rätta värdet är. Förekomsten av systematiska fel kan mätas genom att hantera och analysera prover med en känd föroreningshalt (blankprover, referensprover) eller genom att hantera och analysera samma prov på flera (olika) sätt.

Grova eller tillfälliga fel är fel som uppkommer på grund av misstag och missgrepp. Det kan t.ex. vara felaktig avläsning, felaktig märkning, tekniska fel i utrustning eller en felaktig hantering som orsakar betydande kontaminering eller förluster. Grova fel kan ofta kontrolleras genom en tydlig dokumentation av genomförandet och de kan ibland upptäckas genom t.ex. en inledande kontroll av om uppmätta värden är rimliga eller inte.

Provtagningsteorin för partikulära material utvecklades ursprungligen för mineralindustrin men den kan även tillämpas på jord [14]. Principerna i teorin kan också användas för provtagning av sediment och vatten. Provtagningsteorin är ett verktyg för att identifiera och förstå felkällor, vad man kan göra för att minska dessa och för att bedöma osäkerheten i data. I bilaga 2 till denna rapport finns en utförligare genomgång av ovan nämnda provtagningsteori och för att öka förståelsen för osäkerheter och felkällor rekommenderas det starkt att läsa denna.

1.5 AVGRÄNSNING

Denna rapport utgör en vägledning för frågor rörande hantering och analys av prover från förorenade områden och blir ett komplement till vägledningarna inom området som publicerats av Naturvårdsverket. Rapporten behandlar alltså inte alla aspekter som rör undersökning av förorenade områden. För övriga aspekter hänvisas till vägledningar och andra rapporter från Naturvårdsverket och SGF [1]-[11].

1.6 MÅLGRUPP

Målgruppen för denna rapport är i första hand alla som hanterar (och analyserar) prover från förorenade områden och alla som kan komma att utvärdera resultatet av provtagningar och analyser. Den vänder sig till dem som behöver ha en processförståelse för att kunna fatta beslut om vilken provhantering som bör väljas vid planeringen av en provtagning eller direkt i själva provtagnings- och hanteringsituationen. Rapporten kan företrädevis användas som komplement till övriga vägledningar när man tar fram en provtagningsplan eller granskar en provtagningsplan, dvs. i förberedande syfte inför en provtagning.

Kapitel 2

Provhantering i fält

Provhantering är den process som påbörjas i och med provuttaget och pågår hela vägen till ett prov som upparbetas och slutbestäms på analyslaboratoriet. Provhantering sker både i fält i samband med provtagningen, vid transport och eventuell lagring samt på laboratoriet som tar emot och analyserar proverna. Hanteringskraven kan behöva anpassas i de fall man bedömer att ett kemiskt ämne är särskilt känsligt för påverkan eller matrisen extremt heterogen. Avvikelser från de generella provhanteringsrutinerna som beskrivs här och som riskerar att öka osäkerheten i analysvärdet bör endast ske i det fall det finns fakta (kunskap eller data) som understöder en sådant förfarande. Inför en provtagning rekommenderas samråd med analyslaboratoriet avseende hantering av prover inför analys. Nedan beskrivs hanteringskedjan med rekommendationer avseende provhantering i planeringen av undersökningen, vid uttag och beredning av prover samt vid transport och lagring. Notera att uttag av prover endast berörs kortfattat, för beskrivning av provtagningsmetoder för olika matriser hänvisas till SGFs fälthandbok 1:2004 [1].

2.1 PLANERING AV UNDERSÖKNINGEN

Under framtagande av provtagningsplanen för en undersökning är det viktigt att tänka igenom speciella behov för den aktuella undersökningen. Följande bör beaktas:

- Välj provhanteringsmetoder och analyser så att proverna och analyserna blir jämförbara med tidigare eller framtida undersökningar på samma område eller undersökningar som genomförs på andra jämförbara förorenade områden.
- Bedöm om analysmetoden har en detektionsgräns/rapporteringsgräns lämplig i förhållande till de riktvärden som gäller för analysparametern och undersökningens syfte.
- Välj en standardiserad metod för provhantering och analys om en passande sådan finns. Om en icke standardiserad metod väljs skall dess prestanda och kvalitet vara känd (metoden validerad). Det är en fördel om analysresultaten är jämförbara med sådana som insamlas inom svensk miljöövervakning.
- Nyttja tydliga och väldokumenterade rutiner för hur prover märks och hanteras. Mer omfattande dokumentation av provpunktens och provets egenskaper bör föras i ett protokoll.
- Samråd med analyslaboratoriet om lämpliga provkärl och om särskilda åtgärder i provhantering och analys ifall misstanke finns om väldigt höga halter eller fri fas av organiska föreningar i provet [59].
- Samråd vid behov med analyslaboratoriet för analys av lämpliga blankprover eller replikat

för bedömning av kontaminering orsakade av hanteringsprocessen respektive matrisens eller provernas heterogenitet. Laboratoriet bör kunna tillhandahålla material för att bereda blankprover, till exempel avjoniserat vatten eller ren sand.

- För att undvika kontaminering bör utrustning vara av engångstyp eller av material som effektivt kan rengöras [1].
- Hantera om möjligt proverna i ordning från rena till mer förorenade områden. Skilj låg- och högkontaminerade prover åt vid hantering och transport.

Att tänka på

För jord kan det redan vid planering av provtagningen göras en bedömning av behovet att karakterisera grövre partiklar. Fältscanninginstrument (t.ex. XRF) kan eventuellt användas för att översiktligt bedöma föroreningsgraden hos de större partiklarna.

2.2 PROVUTTAG JORD

Som grundregel bör man utgå från att förorenade jordar är väldigt heterogena. Undantag från denna regel kan göras om det finns kunskap som visar på motsatsen. Analys av jordprover sker ofta på en provmängd som är mycket mindre än det uttagna fältprovet och för att minska storleken på ett heterogent prov krävs en god provberedning för att erhålla ett representativt analysprov. Följande bör beaktas vid uttag av jordprover:

- Laboratorieprovets storlek bör vara minst 0,5 kg om jordprovet är heterogent och/eller innehåller partiklar med partikelstorlek >2 mm. Ska laktester utföras på jordprovet kan laboratorieprovet behöva vara flera kg.
- Sortera bort grövre partiklar och sönderdela jordaggregat. Större partiklar, kornstorlek >50 mm, bör avlägsnas för hand och bedömas separat innan, eller i samband med, att proverna homogeniseras. Laboratorieanalys sker på partikelfraktion <2 mm.
- En separat karakterisering och analys ska göras på de grövre partiklarna om de bedöms innehålla föroreningar av betydelse (ett separat prov tas). Hur föroreningarna fördelar sig mellan olika partikelfraktioner är ofta en mycket viktig kunskap som kan användas vid riskbedömningar eller åtgärdsutredningar. Att analysera olika fraktioner kan ge värdefull kompletterande information om vilka partiklar som är de viktigaste föroreningsbärarna.

Att tänka på

Samråd med analyslaboratoriet om vilken provmängd som är lämplig att skicka in för laboratorieanalys. Tag gärna ut fler och större prov än absolut nödvändigt.

2.3 PROVUTTAG SEDIMENT

Sedimentprovtagning görs vanligen på ackumulationsbottnar där sedimentet inte resuspenderas och omlagras. Sediment på ackumulationsbottnar har i regel en partikelstorlek som understiger 63 µm och kan normalt betraktas som homogena om det inte förekommer en separat fast eller flytande fas av föroreningar. Sediment kan dock uppvisa mycket stor heterogenitet med sedimentdjupet. Hur ett sedimentprov delas upp med djupet är därför av stor betydelse ur provtagningsstrategiska perspektiv. Heterogeniteten kan även ha betydelse vid provhantering och analys eftersom en säker homogenisering och neddelning måste utföras om ett prov innehåller skikt av mycket olika föroreningsgrad. Följande bör beaktas vid uttag av sedimentprover:

- För finkorniga material räcker det normalt med en provstorlek på 50-100 g för att heterogeniteten i materialet inte skall vara en betydande felkälla.
- Om analys skall göras avseende flyktiga organiska ämnen eller ämne mycket känsliga för kemisk nedbrytning eller omvandling bör fraktionering undvikas i möjligaste mån, alternativt kvalitetssäkras i ett särskilt program.

Det rekommenderas även att om redoxpotentialen ska mätas bör detta göras direkt i fält och inte på analyslaboratoriet [33].

Ibland kan det även vara av stort intresse att undersöka föroreningar på erosions- och transportbottnar. Här varierar sedimentets struktur och kornstorleksfördelning från ett tillfälle till ett annat p.g.a. att bottenmaterialet resuspenderats och transporterats bort. För att få ett representativt prov måste provstorlek därför anpassas beroende på bottenmaterialets kornstorlek vid provtagningsstillfallet. För att analysresultat från denna typ av sediment skall bli direkt jämförbara med analysresultat från ackumulationsbottnar måste sedimentet våtsiktas genom en sikt med 63 µm maskvidd [35]. För förorenade områden kan även föroreningsförekomst i grövre sedimentfraktioner än 63 µm vara av intresse. Sediment rekommenderas då våtsiktas genom en sikt med 2 m.m maskvidd före analys, d.v.s. samma kornstorlek som för jord [3].

Att tänka på

Användning av reagenser för att konservera prover måste alltid kvalitetskontrolleras så att proverna inte kontamineras. Många av de reagenser som används för att konservera och förhindra nedbrytning av en typ av ämnen kan ge negativa effekter på andra substansgrupper.

2.4 PROVBEDNING AV JORD- OCH SEDIMENTPROVER

Provberedning omfattar moment som provdelning, krossning, malning, homogenisering m.m. [1] och utförs oftast på laboratoriet men kan och bör i vissa fall utföras i fält. All bearbetning av jord- och sedimentprover innebär en risk för oönskade förluster eller en ojämn fördelning av vissa partiklar i det bearbetade provet (segregeringsvariabilitet, avgränsningsfel eller uttagsfel, se bilaga 2).

Sedimentprover skall normalt provberedas på samma sätt som jordprover men har egenskaper som gör att de i vissa avseenden bör behandlas på annat sätt.

Olika ämnen är olika känsliga för fel som kan uppstå i samband med provhanteringen och hur denna ska genomföras är därför beroende av vilka ämnen som ska analyseras. Vissa prover är relativt okänsliga för beredningssteg i hanteringen (t.ex. totalhalt för de flesta metaller) medan sammansättningen i prover innehållande känsliga eller flyktiga ämnen eller måttligt flyktiga ämnen direkt påverkas av provberedning.

2.4.1 Flyktiga ämnen och ämnen känsliga för nedbrytning

Provberedning skall så långt som möjligt undvikas för prover som skall analyseras med avseende på flyktiga organiska ämnen eller andra ämnen som är mycket känsliga för nedbrytning eller förändring i geokemiska förhållanden. Vid provberedning är nämligen risken stor för förlust av ämnen. För att minska risken för att halten av ämnena ifråga förändras och för att minimera provberedningen innan analys är det idealt om provtagaren som används i fält även kan fungera som provkärl för transport till analyslaboratoriet och som analyskärl vid analys. Om sådana provtagare ej finns att tillgå är det önskvärt att i alla fall provkärlet är detsamma som analyskärlet, t.ex. head space kärlet.

Laboratorieprov bör beredas direkt i fält genom att ett antal enskilda prov tas direkt i provpunkten eller från fältprovet och samlas i lämpligt provkärl. Rörprovtagare kan med fördel användas för att få så likstora och ostörda delprover som möjligt. Om förutsättningarna är sådana att risken är stor för förluster i samband med provtagningen bör antalet delprover vara få, förslagsvis max 4. Idealt ska analys utföras på partikelfraktioner <2 mm men det kan vara svårt att uppnå eftersom provberedning ska undvikas i så stor utsträckning som möjligt. Grövre partiklar kan däremot undvikas eller snabbt plockas bort manuellt i fält. Homogenisering och neddelning bör i möjligaste mån undvikas. Ett blankprov bör alltid medfölja vid provtagning och analys av flyktiga organiska ämnen.

Metalliskt kvicksilver och andra flyktiga kvicksilverföreningar som förekommer på förorenade områden och kan avgå i gasfas om jordprovet lufttorkas. Prover som skall analyseras med avseende på kvicksilver bör därför hanteras separat från prover som ska analyseras med avseende på övriga metaller. Prover som skall analyseras med avseende på kvicksilver bör torkas genom frystorkning och inte i värmeskåp (jfr. måttligt flyktiga ämnen). Efter frystorkning kan provet beredas genom siktning och neddelning så som vid analys av övriga metaller.

2.4.2 Måttligt flyktiga organiska ämnen

Prover innehållande måttligt flyktiga organiska ämnen präglas ofta av en heterogen fördelning av föroreningarna i jordmatrisen och provberedning krävs för att representativa mätvärden ska erhållas. Lufttorkning eller torkning i ugn bör däremot undvikas och beredning bör istället genomföras genom frystorkning eller kemisk torkning, alternativt kryomalning [52][58]. Grövre partiklar kan sorteras bort direkt i fält och bedömas separat. Prover innehållande måttligt flyktiga organiska ämnen bör kylas så fort som möjligt och det bör undvikas att arbeta med uppvärmda prover.

2.4.3 Provberedningsmetoder

Homogenisering

Ofta är det svårt att homogenisera ett prov genom omrörning eftersom omrörningen kan leda till att föroreningsfördelningen i provet blir segregerad, till exempel genom att:

- lätta organiska partiklar hamnar på ytan av provet medan tyngre mineraliska partiklar hamnar i botten eller
- finpartiklar skakas ned till botten av provkärlet medan grövre partiklar hamnar på ytan.

Viktigt är att känna till analyslaboratoriets standardförfarande avseende provberedning för respektive analys vid utvärdering av analysresultaten [59].

För prover som inte ska beredas på annat sätt bör homogenisering på laboratoriet genomföras med hjälp av neddelningsmaskiner och att delproverna efter neddelning åter slås ihop till ett samlat prov. Neddelning och hopslagning bör genomföras 5 ggr [67]. Ytterligare bearbetning riskerar att medföra segregering av partiklar och förluster av finpartiklar, och därmed en försämrad homogenisering [73]. Provet skall efter homogenisering se homogent ut och inte innehålla stora klumpar av aggregerade partiklar. I fält kan homogenisering av samlingsprover genomföras genom en upprepad neddelning och sammanslagning av prover genom kon och kvaderingsmetoden varefter ett laboratorie- eller analysprov prov tas genom delprovtagning, se nedan.

Homogenisering genom kraftig mekanisk omrörning rekommenderas bara för naturfuktiga sediment från ackumulationsbottnar (partikelstorlek <63 µm).

Fri vattenfas som bildas ovan sedimentprover eller ovan mycket våta jordprover tagna under grundvattenytan, kan avskiljas genom att vattnet sugts bort med en pipett [33] [34]. För jordprover som ska beredas genom sällning kan fri vattenfasen avskiljas genom att provet dräneras på en silduk eller grovt filterpapper innan torkning. Förlust av partiklar skall minimeras och om sådan uppstår dokumenteras. Om det finns risk att det föreligger en fri flytande fas av organiska föreningar i den avskilda vattenfasen skall den analyseras separat.

Standardförfarandet för lakteter för avfall föreskriver att större partiklar skall krossas ner till en föreskriven maxstorlek. När laktestet skall utföras på förorenad jord bör grövre partiklar istället avskiljas med sällning om materialet består av naturliga jordpartiklar (sten och grus). Det kan vara lämpligt att med siktning avskilja partiklar större än 2 mm för att få ett material som är direkt jämförbart med prover som analyserats med avseende på totalhalt.

Om de grövre partiklarna består av fyllnadsmaterial som kan misstänkas bidra till föroreningen (slagg, aska, rivningsavfall etc.) kan man antingen:

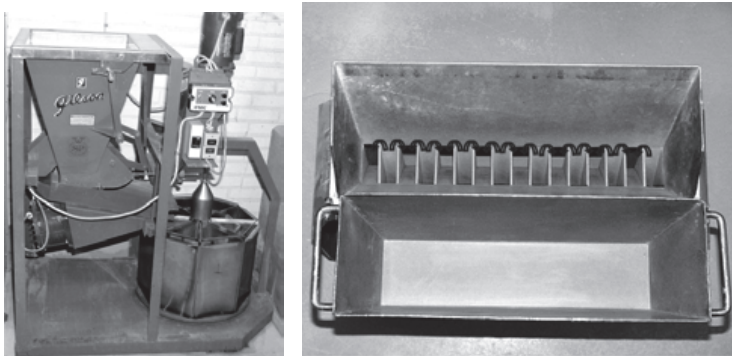
1. krossa de grövre partiklarna enligt testmetodens krav och låta dem ingå tillsammans med de mindre partiklarna i laktestet eller,
2. avskilja de grövre partiklarna och testa dem separat efter nedkrossning till lämplig partikelstorlek.

Okrossbara eller svårkrossade material som metallskrot eller plast bör alltid avskiljas och föroreningsrisken med förekomsten av dessa bedömas separat.

Neddelning

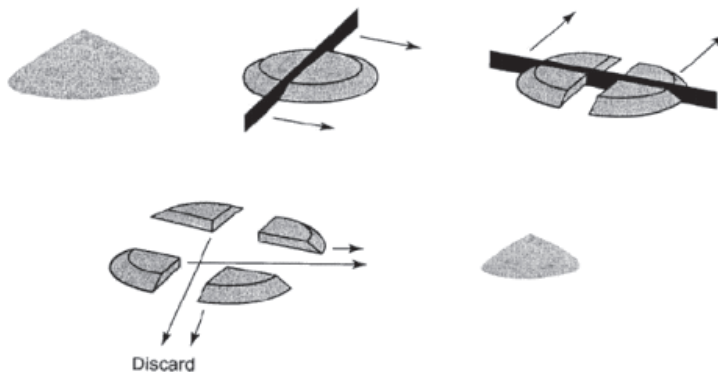
Vid uttag av ett analysprov genom neddelning från ett fält- eller laboratorieprov minskas ofta massan i provet med ca 100 ggr. Felen som uppstår i denna neddelningsprocess kan bli mycket stora, men kan begränsas genom att några generella neddelningsmetoder tillämpas. Vid neddelning på laboratorier bör neddelningsapparater användas, se figur 2.1. Neddelningsapparater bör om möjligt även användas i fält, men problem med att naturfuktiga prover klibbar fast i apparaten förhindrar ofta en sådan användning. I laboratoriet torkas provet och eventuella större klumpar av hoptorkade finpartiklar krossas varsamt så att de blir mindre än 2 mm, varefter provet sedan sållas innan neddelning. Denna behandling bidrar till att provet homogeniseras innan neddelning. Eventuell segregation av finare och grövre partiklar i sållningsproceduren bör brytas upp genom omblandning innan provet neddelas.

Neddelning innebär ofta en risk för förluster av finpartiklar och för korskontaminering. Storleken på partikelförluster bör vid behov kontrolleras genom att provet vägs före och efter neddelning (sammanlagda vikten av det neddelade provet) varefter skillnaden beräknas. Korskontaminering motverkas genom rengöring av utrustningen mellan varje prov. Med hjälp av blankprover, t.ex. neddelning och analys av rengjord sand, kan även kontamineringen kontrolleras.



Figur 2.1. Två olika typer av neddelningsutrustning. Roterande neddelare till vänster samt en neddelningsapparat (halvering) till höger [89]. Roterande (sektoriella) neddelningsapparater anses ge de minsta provtagningsfelen.

Kon och kvadreringsmetoden, se figur 2.2, rekommenderas ofta för neddelning av större prover i fält. Metoden har stora brister ur provtagningssteoretisk synpunkt men har fördelen att den lätt kan tillämpas under fältförhållanden och på naturfuktiga prover. Under förutsättning att provvolymen är stor i förhållande till de största partikelstorlekarna eller partikelaggregaten i jordprovet, är metoden acceptabel. Större partiklar som inte ska analyseras kan sorteras bort i samband med eller innan metoden används.



Figur 2.2. Kon- och kvadreringsmetoden (Cone and Quartering). Metoden medför att delproven blandas väl och att samlingsprovet blir av lämplig storlek [73].

Delprovtagning

När provet bör hanteras så lite som möjligt är ett slumpvis uttag av mindre delprover från ett tillplattat prov (2-dimensionellt) eller från ett utsträckt prov (1-dimensionellt) att föredra. Delproven tas på ett sådant sätt att deras sammanlagda massa motsvarar den slutliga mängd man vill att det neddelade provet ska ha. Delproven ska helst tas slumpmässigt och ju fler delprover som tas desto mindre blir provtagningsfelet. Om antalet delprov överstiger 30 erhålls en god representativitet [62]. Provtagningsinstrumentet ska i det 2-dimensionella fallet vara en cylinder (rörprovtagare) och i det 1-dimensionella fallet en rektangulär skopa så att delprovet motsvarar ett snitt genom hela provets geometri. Provtagningsinstrumenten skall ha en skarp egg som skär igenom eventuella mjuka klumpar och aggregat i jordprovet. Provtagningsinstrumentet skall ha en diameter och ett djup som är 3 ggr diametern av den största partikeln, dock minst 1x1 cm [62]. Vid provtagning från ett tillplattat prov måste det säkerställas att partiklar inte faller ur provtagarens botten. Även för homogeniserade prover är det lämpligt att analysprov tas ut genom hela provets djup med hjälp av t.ex. en rörprovtagare.

Beredning av samlingsprover

Ett samlingsprov är ett prov som består av flera, sammanslagna, enskilda prov från en i förväg definierad yta eller volym av matrisen, till exempel prover som tas inom ett visst markdjup i en provgröp. De ingående enskilda provens volym eller massa och antal måste vara samma för att samlingsprovet skall bli representativ, och volymen/massan av dessa skall dokumenteras.

Att använda sig av samlingsprover som en provtagningsstrategi kan vara motiverat utifrån flera aspekter, inte minst i de fall där provtagnings- och provhanteringskostnaden är betydligt lägre än analyskostnaden. Hur många och vilka prover som blandas till ett samlingsprov är en provtagningsstrategisk frågeställning och behandlas inte i denna rapport.

Oberoende av syftet med att bereda samlingsprover är det mycket viktigt att provet homogeniseras ordentligt. De olika ingående enskilda proverna kan förväntas ha olika egenskaper och måste därför blandas till ett prov som har så homogena egenskaper som möjligt. Beredning och neddelning av samlingsprover i fält bör undvikas för jordarter som inte kan blandas lätt med varandra (t.ex. leriga prov) eller prover som innehåller en separat fas av föroreningar. Om samlingsprovet genomgår en fullständig provberedning innan neddelning kan även leriga prover

blandas till samlingsprov. Vid beredning av samlingsprover är det mycket viktigt att det finns en kvalitetsplan som säkrar att proverna homogeniserats tillräckligt effektivt.

Att tänka på

Samlingsprover kan användas för två olika syften. Det vanligaste syftet är att få ett prov som är representativt för en större volym inom vilken man kan förvänta sig att det finns en betydande heterogenitet. Ett annat syfte kan vara att på ett kostnadseffektivt sätt avgöra om något eller flera av proven som ingår i samlingsprovet har en eftersökt egenskap, till exempel härstammar från en "hot spot" [63].

2.5 PROVUTTAG GRUNDVATTEN

Provtagning av grundvatten måste utföras på ett sådant sätt att det uttagna provet är representativt för de biologiska, geokemiska och geofysiska förhållandena som råder i den grundvattenvolym som ska undersökas. Ett sätt att avgöra om ett grundvattenprov är känsligt för förhållanden som kan påverka analysparametrarnas stabilitet, och för att veta när grundvattnets kemiska egenskaper har stabiliserats (vid t.ex. omsättning) kan turbiditet, pH, konduktivitet, redoxpotential, temperatur och löst syre mätas i samband med provtagningen. De flesta av dessa parametrar är mycket instabila och förändras fort med ändrade geokemiska förhållanden varför mätning direkt i fält är att föredra. Mätvärdena ger dessutom kunskap om grundvattnets kvalitet direkt i fält. Parametrarna bör mätas med direktvisande fältmätinstrument som placeras i en flödescell direktansluten "on-line" med provtagningsutrustningen. Följande bör beaktas vid uttag av grundvattenprover:

- Ta ut laboratorieprov direkt i fält i därför avsett provkärl.
- Laboratorieprovets storlek, behov av konservering och provkärl väljs i samråd med analyslaboratoriet.
- Undvik neddelning i fält.
- Prover för respektive analys tas ut i separata provkärl. Vid provtagning av lättflyktiga ämnen är det speciellt viktigt att använda en påfyllningsslang (av material som inte förorenar provet) och som hålls mot krälets botten, under vattenytan. Provkärlat bör fyllas mycket försiktigt till dess att vattnet flödar över något. Sätt på locket och säkerställ att det sluter tätt.
- Placera provkärlat mörkt och kyl provet så snabbt som möjligt till <4°C, transportera kärlet kylt. Det insända provet bör helst upparbetas på laboratoriet inom 24 timmar om inte särskilda konserveringsåtgärder vidtagits.

Att tänka på

Om provkärlat är preparerat med konserveringsmedel får inte överfyllningen riskera att påverka konserveringsmedlets effektivitet. Vissa flaskor skall av analysmetodskäl inte toppfyllas, något som då skall anges på flaskan av analyslaboratoriet. Om provet skall frysas, eller riskerar att frysas, skall risken med sprängning av flaskan beaktas.

2.6 PROVUTTAG YTVATTEN

Provtagning av ytvatten bör ske enligt samma principer som för grundvatten, se tidigare avsnitt. Ytvattenprover är däremot generellt sätt mer stabila än grundvattenprover eftersom provtagning av ytvatten oftast sker i ytliga, syresatta, vatten. Konservering och transport kan därför ofta ske med något mindre behov av försiktighetsåtgärder. Samråd bör dock alltid ske med laboratoriet vid val av provkärl och transport, eftersom analysparametrar och analysmetoder avgör behoven. Om provtagning sker av anaeroba bottenvatten bör alltid samma försiktighetsåtgärder som vid hantering av grundvatten tillämpas.

Att tänka på

I ytvatten kan partikulär transport vara en viktig transportväg för föroreningar och det kan därför vara av stort intresse att dela upp provet, genom filtrering, i en partikulär och en "löst" fas före analys. Tänk även på att partiklarna i vattenmassan inte är homogent fördelade och att ytvattenprov därför bör tas ut från hela vattenmassan på ett flödesproportionellt sätt om ett representativt prov skall erhållas.

2.7 PROVBEDNING AV VATTENPROVER

För att inte förändra provets egenskaper under hantering och transport är en god provhantering extra viktigt för grundvattenprover från förorenade områden.

Ämnen som inte är känsliga för nedbrytning eller omvandling är bl.a. totalhalt av metaller och anjoner som klorid, fluorid och bromid. För dessa ämnen är det ofta möjligt att göra mindre avsteg från de generella rekommendationerna utan risk för betydande fel. Sådana avsteg skall dock alltid ske i samråd med analyslaboratoriet.

2.7.1 Flyktiga organiska ämnen

Provberedning skall så långt som möjligt undvikas för prover som skall analyseras med avseende på flyktiga organiska ämnen och för att undvika förlust av ämnen orsakade av provberedningsprocessen. Provkärl för flyktiga organiska ämnen bör alltid toppfyllas om inte laboratoriet har gett andra instruktioner (för t.ex. vialer). För att minimera provhanteringen innan analys bör provet tas direkt i speciella head space kärl som även fungerar som analyskärl. Kontrollera förekomsten av luft i provkärlet genom att den vänds upp och ner. Om det finns mycket luft i provet skall det kasseras och ett nytt prov tas. Oavsett vilket provkärl som används skall det fyllas mycket försiktigt med ett lågt flöde, utan skvalp, eller om möjligt med påfyllningsslang vid provkärlets botten. Syrakonservering av proverna kan ge avdrivning av karbonater till koldioxid vilket riskerar provets kvalitet [59].

2.7.2 Måttligt flyktiga organiska ämnen

Opolära måttligt flyktiga organiska ämnen kan adsorbera starkt till provkärlets väggar. Provkärlet bör därför inte sköljas med provvatten innan provtagning eftersom föroreningar då kan ansamlas på kärlets ytor. På analyslaboratoriet bör provkärlet upparbetas (tvättas med extraktionsvätska) så att även föreningar som adsorberats till provkärlets innerväggar analyseras.

2.7.3 Oorganiska och organiska ämnen känsliga för nedbrytning eller omvandling

Oorganiska och organiska analysparametrar som är känsliga för nedbrytning eller omvandling är bl.a. anjoner som sulfid, sulfat, ammonium, nitrat, cyanid, organiska och oorganiska fosforföreningar, alkalinitet, Cr^{VI}, TOC, AOX, fenol och klorfenoler. Om provet kan kylas omedelbart, transporteras kylt och upparbetas på laboratorium inom 24 timmar bör inga särskilda konserveringsåtgärder vidtas. Åtgärder för att konservera proverna skall alltid vidtas i samråd med analyslaboratoriet enligt de speciella rekommendationer som ges i analysmetoderna för respektive ämne. Erfarenheter från konservering av t.ex. cyanidprover i fält har visat sig kunna ge upphov till stora felkällor.

Kvicksilver

Grundvattenprover innehållande kvicksilver är mycket känsliga för kontaminering eller för att kvicksilvret förflyktigas, eftersom mätning ofta görs på halter nära analysmetodens detektionsgräns. Detta ställer höga krav på att proverna hanteras med hög grad av försiktighet, på att de generella riktlinjerna för hantering av prover efterlevs samt att provbehållare av rätt material används. Kvalitetskontroll med blankprov är extra viktiga vid hantering av grundvattenprover som ska analyseras med avseende på kvicksilver.

2.7.4 Förekomst av fri fas

Om det förekommer fri fas av icke lösta organiska föreningar i grundvattnet, både avseende lägre eller högre densitet än vatten, kommer det analyserade värdet vara starkt beroende av i vilken omfattning den fria fasen finns med i provet. Analysresultaten kommer därför vara behäftade med betydande osäkerheter. Vid förekomst av fri fas bör det eftersträvas att den fria fasen provtas separat från vattenprovet. En oljefilm på vattenytan är synbar för ögat som en tunn silvrig film redan vid en tjocklek av ca 0,1 µm [87]. Förekomst av fri fas innebär också stora risker för kontaminering av provhanteringsutrustning. En reservutrustning alternativt tvättmöjligheter bör därför alltid finnas tillgänglig när misstanke om förekomst av fri fas finns.

2.7.5 Provberedningsmetoder

Filtrering

Uttagna grundvattenprover är ofta störda av att andra partiklar än vad som normalt transporteras i grundvattnet kan kontaminera provet. Detta kan ge en felaktig uppfattning om halter och transport av föreningar i grundvattnet eller kan skada analysutrustningen. Partikelkontaminering av grundvattenprover genereras ofta av konventionella provtagningstekniker som hämtare (bailers) och pumpning där hög pumphastighet och/eller kraftig omsättning tillämpas. En väl genomförd provtagning bör eftersträva att ge en grumlighet, mätt med turbidimeter, som är lägre än 5-10 NTU [59] [66]. Om provtagningen ger upphov till prover som kontamineras av partiklar bör följande åtgärder vidtas:

- Gör en bedömning om de analysparametrar som ska undersökas störs av förekomst av partiklar i provet. Om analysparametern inte störs så analyseras hela provet. Om analysparametern inte störs men det finns risk att partiklarna skadar analysutrustning så kan partiklarna avskiljas på enklaste sätt, t.ex. genom dekantering eller filtrering i fält eller på laboratoriet.

- Om analysparametrarna störs av förekomsten av partiklar, och det av datakvalitetsskäl är viktigt att eliminera den störning som partiklarna innebär, så bör i första hand provtagningstekniken ändras för att försöka minska störningen.
- Om ingen provtagningsteknik finns att tillgå som inte ger partikelkontaminering av provet, eller om datakvalitetsbehoven inte motiverar ett ostört prov bör partiklarna avskiljas direkt i fält med lämpligt filter.

Filtreringen bör helst ske on-line med pumputrustningen så att provets geokemiska förhållanden inte riskerar att förändras innan filtrering [82]. För att motverka risken för förluster av lösta ämnen som adsorberas till filtret bör filtret sköljas med de första millilitrarna vatten som passerar genom filtret innan filtrerat prov samlas upp i ett provkärl [24] [66] [59]. Det är idag mycket vanligt att prover för metallanalys filtreras genom membranfilter med 0,45 µm porstorlek för att erhålla ett mått på den ”lösta och biotillgängliga” fraktionen. Det förekommer dock att man använder andra typer av porstorlekar beroende på vilka partikelstorlekar och ämnen man vill undersöka. Om bakgrundsvärden ska bestämmas bör membranfilter för filtrering av metaller vara tvättade med syra innan användning för att minska kontamineringsrisken.

Det är idag mycket ovanligt att vattenprover som skall analyseras med avseende på organiska ämnen filtreras. Eftersom många organiska ämnen binder starkt till partiklar innebär en filtrering en betydande risk för överskattning av den ”fria eller biotillgängliga” andelen av den organiska föreningen. Filtrering av provet innebär i sin tur en betydande risk för adsorption till filtret och därmed att för låga halter av ämnet mäts. Det finns i dagsläget inga generella rekommendationer hur en filtrering innan analys av organiska ämnen skall genomföras varför en sådan åtgärd måste utvecklas från fall till fall. För filtrering av organiska ämnen används membranfilter av PTFE och Nylon [84] eller glasfiberfilter. Filter som normalt används vid metallanalys, till exempel membranfilter av acetat eller cellulosanitrat, ska däremot undvikas. Glasfiberfilter har fördelen att de genom uppvärmning i ugn kan dekontamineras innan användning men nackdelen att de inte har en lika väldefinierad porstorlek som membranfilter.

Om den partikulära fraktionen inte kan avskiljas i fält bör hela provet skickas in till analyslaboratoriet och filtreras där före analys. Konservering av provet i fält måste då undvikas eftersom konserveringsmetoderna ofta påverka fördelningen av föreningar mellan partikulär och vätskefas. Risken kan vara stor att provets egenskaper förändras och snabb och kyld transport får därför särskild betydelse.

Ett alternativ för att avskilja partiklar i vattenprover som hanteras på laboratoriet kan vara centrifugering av provet. Centrifugering ger dock inte en lika väldefinierad avskiljning av partiklar som filtrering genom membranfilter. Det vanligaste förfarandet på laboratoriet om ett prov innehåller partiklar som vill undvikas vid organisk analys, är att provet dekanteras inför upparbetningen.

Alla åtgärder som vidtagits för att avskilja partiklarna i grundvattenprovet skall dokumenteras. Om vattenprover filtreras bör även analys för den aktuella parametern göras på ofiltrerade prov eller på den avfiltrerade partikelfasen för att kunna uppskatta hur stor den partikelbundna mängden är och vilken störning förekomsten av partiklar kan innebära när det gäller att uppskatta den lösta halten av föreningar.

Neddelning och beredning av samlingsprover

Vattenprover bör inte delas ned, utan prover för respektive analys tas direkt i separata provkärl redan i fält. Om provet innehåller partiklar som ska undersökas kan neddelning göras med högkvalitativa neddelningstekniker och sektoriella eller roterande neddelare användas för att undvika att fel uppstår vid neddelningen orsakat av att partiklarna fördelar sig ojämnt i de olika delproverna.

Vid provtagning av ytvatten tas ibland samlingsprover över längre tidsperioder för att få kunskap om massflöden av föroreningarna. Halterna i ytvattnet kan variera kraftigt beroende på t.ex. årstid, flödesvariationer eller grumlande saneringsarbeten och med samlingsprover erhålls ett medelvärde för den aktuella mätperioden. Integrerade samlingsprov över en längre tidsperiod bereds däremot sällan vid grundvattenprovtagning eftersom föroreninghalten i grundvatten vanligen är mer stabil än i ytvatten. Samlingsprover av grundvattenprover från olika grundvattenrör skall aldrig beredas eftersom prover från olika provpunkter ofta har olika geokemiska egenskaper och blandning kan orsaka att provegenskaperna förändras och att t.ex. fällningar bildas.

Vid insamlande av samlingsprov över en längre tidsperiod finns en betydande risk för att provets kvalitet ändras under insamlingstiden genom adsorption, nedbrytning, avdunstning, utfällning och sedimentation av partiklar. Användning av samlingsprover och neddelning av vattenprover skall alltid åtföljas av ett kvalitetsprogram som säkerställer att analyserade parametrar tål den aktuella hanteringen utan oacceptabla fel.

Att tänka på

Passiva provtagare (bilaga 4) kan vara en metod för att bestämma biotillgängligheten i vattenprover som kontaminerats med oönskade partiklar.

2.8 PORLUFT

Provtagning av porluft kan ske antingen med passiva eller med aktiva metoder, dvs. om föroreningarna samlas in med en absorbent eller som ett egentligt luftprov [1]. Tiden för en passiv provtagning bör anpassas efter om maximala halter eller medelhalter är av intresse. Vidare bör beaktas att en aktiv pumpning av porluften förändrar tryckförhållandet i marken. Den volym som pumpas bör därför vara så liten som möjligt och pumpflödet och hastigheten bör vara så lågt som möjligt.

Om prover uttas under en längre tid kommer proverna att representera en större volym jord än vid t.ex. jordprovtagning. Detta gäller speciellt om en aktiv pumpning sker. Vanligen tas dock prover ut under en begränsad tid och proverna representerar därför en förhållandevis begränsad jordvolym, i storleksordningen några enstaka kubikmeter. Föroreninghalten i porluft är inte enbart en funktion av jord- och föroreningsegenskaper, utan beror även av andra parametrar som t.ex. vatteninnehåll och olika meteorologiska faktorer som t.ex. temperatur, lufttryck, vind, avdunstning och tryckskillnader. Detta är parametrar som kan variera snabbt över tid och dessa får därför betydelse för hur provtagningen bör utformas. Följande bör beaktas vid uttag av porluftsprover:

- Välj rätt adsorbent med avseende på de ämnen som förväntas förekomma i porluften. Vid komplexa föroreningssituationer kan olika typer av adsorbenter behövas.

- Innan provtagning genomförs bör provplats väljas för att reducera antalet felkällor (t.ex. förvaring av drivmedelsprodukter i närheten av provplatsen).
- Kalibrera eventuella pumpar och instrument. Flödet får inte vara för högt vid provtagning av flyktiga och halvflyktiga ämnen.
- Exponeringstid för diffusionsprovtagare, liksom gångtid vid pumpad provtagning, måste bedömas från fall till fall mot bakgrund av de föroreningshalter som kan förväntas.
- Samråd med laboratoriet om lämplig provtagare och vilka uppgifter de måste ha för att kunna beräkna en föroreningskoncentration, t.ex. uppgifter om pumpetid/gångtid och pumpflöde för aktiv provtagning och exponeringstid för passiv provtagning.
- En inledande VOC-mätning med fotojonisationsdetektor kan vara ett sätt att inför en adsorbentprovtagning bilda sig en uppfattning om lämplig exponeringstid/gångtid.
- Be laboratoriet ange halten i porluften (inte en totalhalt) och kontrollera att pumpad volym är angiven på analysprotokollet.

Begränsande för adsorptionsförmåga är hög luftfuktighet. Luftfuktigheten i markens porsystem är oftast 100 procent. Adsorbenter (aktivt kol m.m.) har begränsad förmåga att ta upp kolväteföreningar vid luftfuktigheter överstigande 90 procent, vilket innebär att metoden har begränsad användning.

Om mätningar önskas från flera olika nivåer i marken är det mest lämpligt att installera flera mätstationer i närheten av varandra, istället för att utnyttja flera nivåer i ett rör eller borrhål. Det är avsevärt svårare att förhindra spridning mellan olika provtagningsnivåer för porluft än för exempelvis grundvatten [60].

Porluft provtas ofta för att kunna göra en miljö- och hälsoriskbedömning av föroreningar som finns i mark och grundvatten, under byggnader etc. Vid misstanke om hälsorisk bör även provtagning av inomhusluft ske i aktuella byggnader samt referensprov tas från utomhusluften beaktas. Metodiken för detta berörs inte i denna rapport.

Att tänka på

Föroreningshalten i porluft kan förändras snabbt. Provtagning av porluft får därför, utöver den rumsliga dimensionen, även en tidsmässig dimension.

2.9 LAGRING OCH TRANSPORT

Detaljerade rekommendationer rörande val av provkärl, bevarandetekniker och maximal lagringstid för vattenprover finns i SS-EN ISO 5667-3:2004 och ISO 5667-15 för sediment (och jordprover). Lämpliga material och konserveringsåtgärder för provkärl och provtagningsutrustning för vattenprover finns även väl beskrivet i handböckerna [1], [59] och standardbeskrivning [54]. Följande rekommenderas vid förvaring och transport av prover från förorenade områden:

- Förvara proverna mörkt och kyl provet så snart som möjligt (<4°) och håll provet kylt under lagring och transport.

- Transportera provet så snart som möjligt till laboratoriet för beredning och uppberedning; helst inom 2 dygn.
- Analyslaboratorierna kan i allmänhet tillhandahålla och lämna rekommendationer kring val av transportkärl i lämpligt material.
- När det förekommer en fri fas av flytande organiska ämnen i jord eller sedimentprov blir val av materialet i provkärlet kritiskt eftersom denna fas lätt fastnar på kärlets ytor. Materialytan måste då vara tät och tåla effektiv extraktion vid uppberedning på analyslaboratoriet.
- För jord- och sedimentprover där föroreningarna är bundna till partiklarna och där kontakten med provutrustning eller kärl i huvudsak endast berör provets periferi är materialvalet mindre kritiskt. I sådana fall kan diffusionstäta plastpåsar ofta vara ett bra val som provkärl. Påsarna måste dock vara av sådan kvalitet, och förpackas på sådant sätt, att de tål transport och hantering.

Standardiserade metoder för provtagning och analys innehåller ofta en instruktion för konserveringsmetoder som anger förutsättningarna för kortare eller längre tids förvaring. Metoderna kan vara olämpliga för de ibland extrema förhållanden som gäller för prover från förorenade områden. *Samråd bör därför alltid ske med analyslaboratoriet.* Användning av reagenser för att konservera prover måste alltid kvalitetskontrolleras så att proverna inte kontamineras. Många av de reagenser som används för att konservera och förhindra nedbrytning av en typ av ämnen kan ge negativa effekter på andra substansgrupper. Hantering av vissa reagenser eller tillsatts av extraktionsmedel i form av lösningsmedel kan också kräva särskilda skyddsåtgärder ur arbetsmiljösynpunkt och innebära att provet måste transporteras som farligt gods vilket försvårar en snabb transport.

Lagring över längre tid

Ibland genomförs analyserna av prover stegvis där en inledande analys får styra vilka prover som analyseras i ett senare skede. Vid denna strategi är det värdefullt att utnyttja fältmätning-metoder för att direkt kunna välja prover för senare laboratorieanalys. I de fall sådana metoder inte kan utnyttjas måste hänsyn tas till att provernas kvalitet kan påverkas under lagring. Lagringsstrategier skall därför alltid utarbetas i samråd med analyslaboratoriet och med hänsyn till de undersökta ämnenas känslighet. Proverna skall alltid kylförvaras i lämpliga provkärl. Undantag från kylförvaring skall endast göras om parametrarna som ska analyseras i provet är mycket stabila (t.ex. flertalet tungmetaller). Långtidsarkivering av prover bör i första hand ske efter att de genomgått lämplig provberedning, t.ex. torkning för prover innehållande metaller.

Att tänka på

För att avbryta både kemiska och biologiska omvandlingsprocesser kan även nedfrysning av provet tillämpas. Frysning är ofta opraktiskt under fältförhållanden och kan påverka egenskaperna hos fasta matriser som jord och sediment, eller skada provkärlet. Trots detta kan metoden vara tillämplig för prover som måste sparas under längre tid och där inga andra konserveringsmetoder är lämpliga.

Kapitel 3

Provhantering vid fältanalys

Det finns ett antal olika tillgängliga tekniker för att direkt i fält kunna mäta förekomsten av föroreningar i jord- och sedimentprover, luft och vatten [2], [61].

Dessa kan grovt delas in i tre kvalitetsklasser;

- Kvantitativa metoder
- Relativa metoder
- ”Range”- metoder

De kvantitativa metoderna ger ett mätvärde som kan jämföras med laboratorieanalysresultat, de relativa metoderna kan användas för att jämföra halter mellan prover tagna under samma förutsättningar och ”range”- metoderna används för att visa att halterna ligger inom ett visst intervall, över eller under ett riktvärde [92].

Fältanalyser kan genomföras med hjälp av direktvisande instrument eller analysmetoder som kräver någon form av upparbetning. PID (fotojonisationsdetektor), som är en relativ metod, och XRF (röntgenfluorescensdetektor), som kan användas som en kvantitativ metod om man förbehandlar sina prover, är de vanligaste direktvisande instrumenten som används vid undersökning av förorenade områden. Dessa ges därför särskild uppmärksamhet i denna rapport. Andra fältanalyser bygger på att man först extraherar proverna med ett lösningsmedel innan detektion kan ske, till exempel Immunoassay och ROTAS. Det finns även mobila varianter av gaskromatografer (GC) som kan användas för fältmässiga laboratorieanalyser. Dessa behandlas inte i detta kapitel eftersom de bygger på samma teknik som används på analyslaboratorierna, vilka beskrivs i kapitel 4 och bilaga 2.

De flesta fältmetoder som används idag vid undersökning av förorenade områden är anpassade för fältanalys av jordprover. För fältanalys av vattenprover finns ett antal metoder där de enklaste består av att man tillsätter en reagens till sitt prov och därefter läser av ett resultat med hjälp av en detektor. För fältanalys av luft finns ett flertal olika direktvisande instrument för detektion av till exempel VOC, syre, kolmonoxid m.m.

3.1 XRF

XRF (X-ray fluorescens, röntgenfluorescensdetektor) används för att mäta metallhalter (grundämnen från Al till U i det periodiska systemet) i jordprover. Instrumentet kan däremot bara kalibreras för ett visst antal grundämnen. En fördel med tekniken är att en enskild mätning relativt snabbt kan ge kvantitativa analysresultat för flera olika metaller. Instrumentets mätteknik bygger på att en atom som träffas av röntgenstrålning från ett röntgenrör eller radioaktiv källa åter-

sänder ett strålningsspektra specifikt för ämnet. Analysresultat redovisas direkt i instrumentets display och koncentrationen anges som ppm (mg/kg) inklusive ett mått på osäkerheten i varje enskild mätning. Det är också möjligt att få en presentation av emissionsspektra för varje enskilt prov för en bedömning av eventuella störande interferenser. Detektionsgränsen för XRF varierar med mättid, provmatrisen, strålningskälla och instrumenttyp. Mätosäkerheten för instrumentet anges normalt av tillverkaren vilket är en viktig faktor att ta hänsyn till vid utvärdering av resultaten. För handhavande av XRF-instrumentet och mer detaljerad beskrivning av tekniken bakom hänvisas till SGF fälthandbok [1].

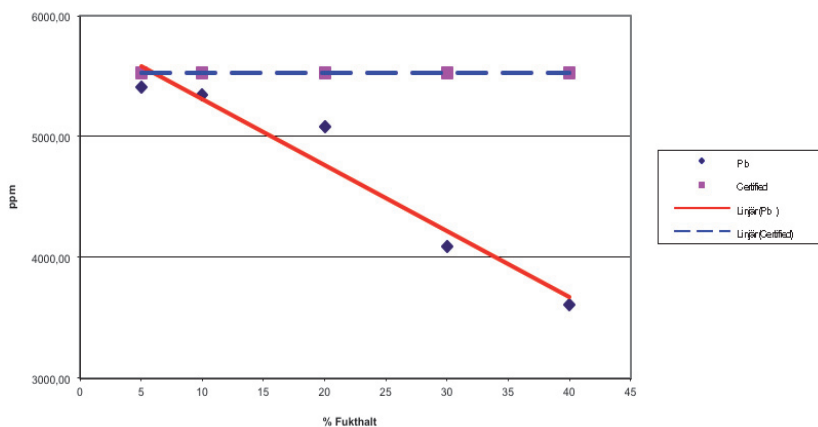
Att tänka på

Vid XRF-mätningar bestäms totalhalten av ämnena i provet, d.v.s. även metallförekomst i kornens mineral registreras. Detta kan ge stora skillnader mot laboratorieanalyser av metaller i prov från förorenade områden som generellt görs på den del av metallhalten som kan lakas ut ur provet.

Mätnoggrannheten på mätresultaten påverkas av ett flertal faktorer vilka är viktiga att känna till vid mätning med XRF.

Fukthalten i proverna är en betydande faktor. En grov tumregel är att om provet innehåller X % fukt så erhålls 100-X % av den verkliga koncentrationen av ämnena i provet [85]. Dämpningen av signalen med ökad fukthalt är dock matrisberoende och därmed inte alltid linjär. Att använda en linjär modell för att korrigera för fukthalt i förorenade jordprover har dock visat sig förbättra metodens noggrannhet [45]. I figuren nedan visas exempel på inverkan av fukthalt på uppmätta halter av bly i en specifik matris. Fuktiga prover kan inte siktas och inverkan av mätosäkerheter orsakade av skillnader i partikelstorlek kan därför vara stor vid mätning på fuktiga prover. För att minska inverkan av fukthalten är det bäst att proverna om möjligt får ligga och torka i åtminstone 2-3 timmar innan mätning och att större partiklar tas bort. Om möjligt kan mätning vid fuktigt väderlek undvikas för att ytterligare minska osäkerheten på grund av fukthalten.

Pb i NIST 2710



Inverkan av fukthalt på uppmätt koncentration av bly, XRF-instrument [85].

En mätning med XRF når normalt bara några mm ner i materialet och motsvarar därmed en provmängd <0,5 g. Mätningarna är därför mycket känsliga för heterogenitet i proverna. Vid mätning på prover i plastpåsar som inte har provberetts är det därför viktigt att upprepade mätningar görs på flera ställen av provet för att minska effekten av bl. a. segregering, t.ex. att de mindre och tyngre partiklarna ansamlats i påsens botten, vilket ger upphov till ett systematiskt mätfel. Om det är för långt mellan instrumentets mätyta och provet kan även detta dämpa signalerna, vilket kan ge en för låg halt. I moderna instrument finns kalibreringsfunktioner för jordmatriser som i viss mån kan kompensera för variationer i provmatrisen sammansättning.

Utöver osäkerheter orsakade av provmatrisen och beredningen av denna, kan mätfel orsakas av att olika ämnen interfererar med varandra. Vid väldigt höga halter av ett ämne kan dess signal överskugga signalen från andra ämnen [46]. I moderna instrument har dock denna interferens kunnat minskas vilket gör att det utgör en mindre betydelsefull felkälla.

Om man preparerar sina prover genom att t.ex. torka, sikta och homogenisera proverna kan nära laboratorieanalytisk grad av noggrannhet vid mätningen uppnås. Samtidigt förloras även mycket av de fördelar, som möjligheten till en snabb analys, som metoden innebär [15]. Om kvicksilver ska mätas med XRF bör ingen torkning av provet ske eftersom man då riskerar en viss avgång av kvicksilvret. Trots ovan nämnda osäkerheter kan fältmätningar med XRF vara användbara då ett stort antal mätningar kan göras snabbt och till en låg kostnad.

3.2 PID

PID (Photo Ionisation Detector eller fotojonisationsdetektor) är idag ett av de vanligaste handburna fältinstrumenten vid miljögeotekniska markundersökningar. PID-instrumentet används för att detektera förekomst av organiska föroreningar och registrerar joniserbara gaser med lägre joniseringsenergi än instrumentets inbyggda UV-lampa. PID-instrumentet kan mäta gaser med joniseringspotential understigande eller lika med lampans joniseringsenergi, generellt anges att PIDen kan användas för att detektera föreningar med kokpunkter under 350°C.

Mätning sker på gasfasen av upptaget jordprov som lagts i diffusionstät påsar. En fördel med att ta lite större prover för PID-mätningar (0,5-1 kg jord) är att mätningarna blir relativt okänsliga för heterogeniteten i provet. Man kan även mäta direkt på porluft, t.ex. i rör nerlagda i marken. Utförandet vid mätning beskrivs i SGF fälthandbok [1].

Ett PID-instrument är inte selektivt utan täcker ett brett spektrum av gaser och mäter den totala halten av joniserade gasmolekyler. En PID är olika känslig för olika ämnen vilket oftast redovisas i form av responsfaktorer från tillverkaren av instrumenten. Det innebär att om man har en blandning av flera ämnen så går det uppmätta värdet inte direkt att översätta till en halt. Korrektionsfaktorer för olika gaser kan ofta hittas i instrumentets manual och kan användas när man är säker på att endast en gas ska mätas, som vid t.ex. läckagesökning kring kemikalietankar.

Faktorer som påverkar PID-mätningen är mängden jord och luft i påsen, föroreningarnas sammansättning, jordens fukthalt, temperaturen vid mätning, kornstorleksfördelningen på jorden och hur provet bearbetas före mätning. Eftersom PIDen främst detekterar flyktiga ämnen är det viktigt att mäta på ett prov i tät påse. Det är viktigt att ha så lika förutsättningar som möjligt om mätningarna ska kunna vara jämförbara, t.ex. att instrumentet och jordprovet har samma temperatur. Det är alltså olämpligt att jämföra mätresultat från områden och prover som på ett

avgörande sätt skiljer sig åt i dessa avseenden. Det är heller inte lämpligt att förbehandla prover som ska analyseras med PID eftersom man då riskerar en avgång av flyktiga ämnen. Samma resonemang ger även att prover bör analyseras med PID så nära inpå provtagningen som möjligt.

Då PID-instrumentet är känsligt för fukt kan även prover uttagna vid grundvattenytan ge ett relativt högt utslag. Detta är viktigt att tänka på vid utvärdering av sina resultat då det högsta uppmätta resultatet inte behöver påvisa en hög halt av förorening utan istället kan vara ett tecken på att provet uttagits vid grundvattennivån. Detta kan vara extra viktigt att ta hänsyn till om man mäter direkt i markrör. Man bör tänka på att ett högt PID-värde inte automatiskt innebär att jorden innehåller höga halter föroreningar vid laboratorieanalys [1], eller tvärtom att låga PID-halter inte automatiskt innebär att provet är rent. Utslag på PID-instrumentet kan även betyda att föroreningen endast finns i gasfasen och behöver inte finnas i jordprovet. Det är också viktigt att tänka på att det linjära området vid mätningar med PID är relativt litet vilket innebär att det inte går att generellt relatera PID-halter till halter analyserade med laboriemetoder. Vid utvärdering av PID-analyser bör man tänka på vilka faktorer som kan ha påverkat resultatet och göra en bedömning av om resultaten verkar rimliga. Exempel på tecken att den PID man använder inte fungerar som den ska är om mätvärdet börjar driva under mätning (i de flesta fall uppåt) eller om instrumentet inte går att nollställa vid kalibrering.

3.3 EXTRAKTIONSMETODER

Andra typer av relativt vanlig förekommande fältmetoder för jord- och sedimentprover, är metoder där man med hjälp av ett lösningsmedel extraherar ut föroreningen till en vätskefas. Därefter kan man detektera ett resultat med ett portabelt direktvisande instrument. Några exempel på dessa typer av metoder är immunoassay, petroflag och ROTAS [1]. Petroflag och immunoassay används för fältanalys av organiska föreningar medan ROTAS kan användas för detektion av både organiska och oorganiska föroreningar och även för vattenprover.

Extraktionsmetoder har en fördel i att man kan analysera flera prover samtidigt och att de detekterar ett brett spektrum av föroreningar. Nackdelen med extraktionsmetoder är att de tar längre tid att använda än ett direktvisande instrument och att hanteringssteget kan ge upphov till stora osäkerheter.

3.4 KVALITETSSÄKRING AV FÄLTANALYSMETODER

Viktigt att tänka på vid användandet av fältinstrument är att de oftast ger en sämre noggrannhet än analyser som utförs på laboratorium, precision och repeterbarhet kan dock fortfarande vara väldigt god. Ett flertal av de vanligaste fältmetoderna är relativa metoder vilket innebär att de i första hand bör användas som scanningmetoder för att göra en uppskattning av föroreningshalter i prover. Det är även viktigt att bedöma rimligheten av resultaten när man utvärderar mätningarna och att ta hänsyn till de osäkerheter och fel som fältmetoderna är behäftade med.

När man använder sig av fältanalysmetoder är det viktigt att de använda metoderna uppfyller syftet med fältmätningarna och att de uppfyller de kvalitetskrav som ställs. Därför bör man innan man beslutar sig för att använda en fältanalys ta ställning till vilka metoder som kan vara lämpliga för ett specifikt projekt och vad man vill använda mätresultaten till.

Vid beslut om användning av en fältanalysmetod är det viktigt att överväga mätningens syfte i relation till:

- vilka ämnen och provmatriser som kan mätas med instrumenten,
- under vilka förhållanden mätningar kan/ska ske och
- instrumentets begränsningar, t.ex. vad gäller mätnoggrannhet, detektionsgränser och osäkerheter.

Det är även viktigt att den metod och de instrument man väljer att använda sig av är i god kondition och att instrumenten är kalibrerade.

Fältmetoden bör före beslut om användning valideras. Validering är en process som normalt utförs av instrumenttillverkaren. De PID- och XRF-instrument som finns på den svenska marknaden är normalt validerade vid leverans från tillverkaren. Innan användning bör detta kontrolleras, speciellt om ett nytt instrument avses användas eller nya substansgrupper skall undersökas.

När en godkänd validering finns bör en kvalitetsssäkring av fältmetoderna innan användande genomföras enligt följande:

- Test av instrument och kalibrering före användning
- Kvalitetskontroll on site
- Verifikation av resultaten

De olika momenten beskrivs kortfattat nedan. Mer utförlig beskrivning återfinns t.ex. i rapporten Quality Control Manual for Field Measurements, Nordtest 2005 [92].

Test av metod och instrument

Innan en fältmetod eller ett instrument används för fältmätningar bör det testas. Test av instrumenten sker lämpligen genom mätning på blankprov och på prov med känd halt. En del instrument, t.ex. PID, skall även kalibreras enligt tillverkarens anvisningar, vilket görs innan första mätningen för dagen. Kalibreringarna bör dokumenteras för att få en bra uppföljning av instrumentets kondition. För kvantitativa fältinstrument, som XRF-instrumentet, kan även en platsspecifik kalibrering utföras mot laboratorieanalyser, med avseende på de föroreningar, jordtyper och haltkriterier som finns inom undersökningsområdet. Anvisningar för kalibrering återfinns i t.ex. Nordtest-rapporten [92].

Kvalitetskontroll on site

För att säkerställa att instrumentets funktion och repeterbarhet under mätningen bör följande kontroller genomföras:

- För minst var tionde prov som mäts bör ett dubbelprov tas ut och mätresultaten jämföras.
- Mätning på blankprov och/eller prov med känd halt bör ske regelbundet under mätserien. Minst var 10:e mätning bör ske på blankprov/prov med känd halt. Skillnader kan indikera att kalibrering behöver utföras eller att instrumentet behöver åtgärdas (t.ex. byta batterier).
- Mätning bör även ske på ett antal referensprover från undersökningsområdet (bakgrundshalter).

Verifikation av resultaten

Vid användning av kvantitativa fältmätningar för jämförelse med olika haltkriterier, t.ex. åtgärds mål, bör minst 10 % av proverna (och minst 10 prover) tas ut som duplikatprover där det ena analyseras på ett laboratorium. Provberedning för fältmätningen skall dessutom så långt som möjligt vara samma som för laboratorieanalyserna (exempelvis bör XRF-mätningar utföras på material som siktats till 2 mm kornstorlek). Statistiska metoder ska användas för att utvärdera resultaten och verifiera att metoden uppfyller valda kvalitetskriterier och utvärderingen skall dokumenteras [92].

Relativa mätmetoder, som PID-mätning, bör inte användas för jämförelse med haltkriterier i jord såvida man inte har kunnat visa att metoden är tillämplig för det aktuella ämnet och provmatriken med sådana statistiska metoder som anges av Nordtest [92].

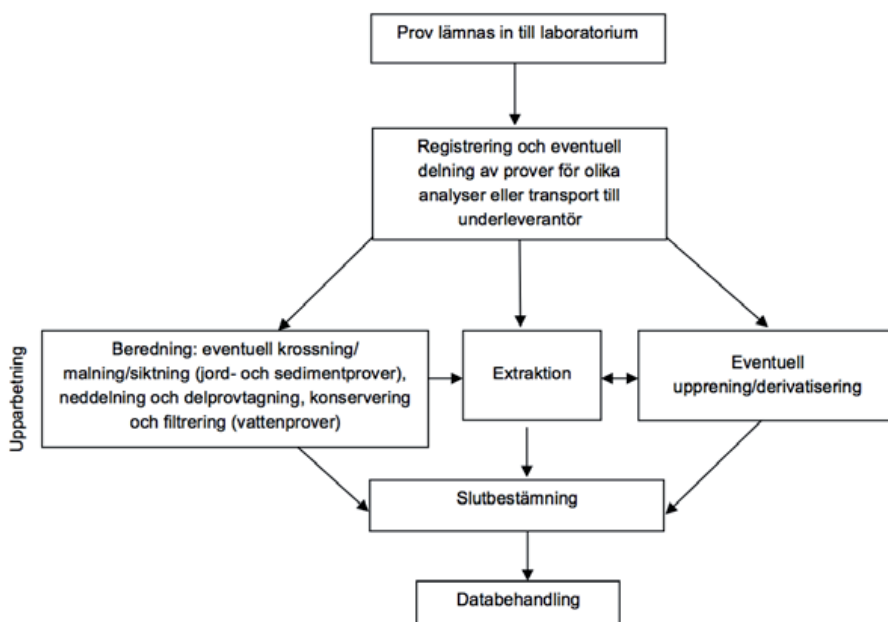
För projekt som sträcker sig över en lång tidsperiod eller vid efterbehandlingsåtgärder kan fältanalyser vara ett effektivt sätt att minska kostnader och tidsåtgång. Viktigt att tänka på är att metoderna i ett inledande sked bör samköras mot laboratorieanalyser för att få tillräckligt underlag för att korrelera fältmetoderna mot laboratorieanalyser.

Kapitel 4

Provhantering vid laboratorieanalys

Val av analysmetod är en viktig del i att erhålla ett så korrekt resultat som möjligt vid undersökning av förorenade områden. Vissa analysmetoder kan lämpa sig bättre eller sämre för analys av en viss ämnesgrupp och ge olika känslighet och osäkerheter. I värsta fall kan ämnet missas helt om man väljer att använda fel analysmetod. En viss förståelse för hur proverna behandlas och hur slutbestämning sker samt vilka faktorer som kan påverka analysmetodernas osäkerheter kan bidra till att minska de fel som kan uppstå eller ge möjlighet att tolka resultaten utifrån den osäkerhet som proverna analyserats med.

Laboratorieanalys av ett prov för identifiering och bestämning av halten av ett ämne är ofta en flerstegsprocess som består av upparbetningssteg och därefter en slutbestämning, se figur 4.1.



Figur 4.1. Förenklat flödesschema över provhantering på laboratorier.

4.1 UPPARBETNING

Oavsett vilket ämne som ska analyseras på laboratoriet genomgår provet någon form av upparbetning. Kraven och behoven på analysprocessen beror såväl av vilket ämne som skall analyseras som matrisen. Jord- och sedimentprover kräver generellt sett en mer omfattande upparbetning än vattenprover. Analys av totalhalten av ett grundämne eller olika former av summaparametrar kan i regel ske efter en enklare beredning än om specifika kemiska föreningar och former av ett grundämne eller organiska ämnen skall bestämmas.

I upparbetningen måste man ta hänsyn till om det finns fri fas av några ämnen i provet och stämma av hur dessa ska hanteras vid analys. Är man t.ex. endast intresserad av den lösta fraktionen i ett oljeprov (vatten) med oljefilm överst måste detta kommuniceras till laboratoriet innan analys. Det ger även värdefull information till laboratoriet om man i samband med inskickandet av provet kan ge information om man misstänker väldigt höga halter i ett prov, detta för att minska risken för kontaminering av andra prover och för att provet ska kunna hanteras på bästa möjliga sätt avseende upparbetning och slutbestämning. Upparbetning består vanligen av ett eller flera av följande delsteg:

Beredning → Extraktion → Upprening → Derivatisering

Beredning syftar till att få ut en representativ del av provet som kan bearbetas vidare för analys. Som tidigare beskrivits kan provberedning även ske redan i fält i samband med provtagningen. Osäkerheter i detta steg är främst provets homogenitet och struktur som är viktiga att beakta så att ett så representativt prov som möjligt tas ut t.ex. vid en delprovtagning. Även osäkerhet i invägning ger upphov till osäkerheter i detta steg. Det finns även risk för korskontaminering eftersom man normalt bereder flera prover samtidigt, det är därför viktigt att använda rena redskap och torka bort eventuellt spill.

Att tänka på

Om man inte anger någon särskild provberedning på provets följesedel följer laboratoriet sina normala rutiner för den typ av analys som önskas. Det är därför väldigt viktigt att kommunicera med laboratoriet om vilken typ av provberedning som normalt sker på laboratoriet.

Extraktion innebär att de ämnen som ska analyseras skiljs från matrisen. Ofta innefattar extraktionen även en koncentrerings och en upprening men dessa moment kan även utföras enskilt. Det finns en mängd olika extraktionsmetoder att välja på och valet av metod har stor betydelse för vilket analysresultat som erhålls. Osäkerheter i detta steg är bland annat tillsatsen av mängden extraktionsmedel som ofta görs manuellt med någon form av doseringspump eller spruta. Doseringsutrustning som används kalibreras med specifika intervall och kontrolleras med jämna mellanrum för att minska fel och osäkerheter som uppkommer på grund av att man tillsätter olika mycket extraktionsmedel. Vid spädning eller koncentrerings av extrakt kan räknfel uppstå och det är viktigt att noga dokumentera vad som görs. Vid extraktion av framförallt vattenprover görs extraktionen i fördel i samma kärl som provet är taget i för att få med ämnen som eventuellt har fäst på provkärlens väggar vilket minskar risken för att underskatta halter i analysresultatet.

Upprening av extraktet görs för att ta bort ämnen som stör analysen. Ju fler uppreningssteg som inkluderas i en analysmetod desto mer specifik blir metoden. I alla uppreningssteg riskerar man dock att det eftersökta ämnet förändras eller avgår från prover, detta gäller främst en del föreningar som anses vara halvflyktiga. Den tillsatta interna standarden korrigerar till viss del detta..

Derivatisering innebär att man förändrar ett ämnes egenskaper genom att förändra dess polaritet eller flyktighet och därmed öka selektiviteten eller känsligheten vid detektion. Man kan till exempel göra ett ämne mer eller mindre lösligt i ett visst lösningsmedel för att kunna extrahera ut det ur provmatrisen.

4.1.1 Jord- och sedimentprover

Metaller och metalloider

Den vanligaste metoden för upparbetning av metaller är upplösning av provet med salpetersyra i slutna behållare i autoklav eller mikrovågsugn. Vid syralakning går löst bundna metaller i lösning medan endast en mycket liten del av det fasta minerogena materialet löses upp. Detta innebär att analysen inte är total. Återstoden efter syralakningen avskiljs sedan från provlösningen genom centrifugering eller filtrering. För analys av vissa metaller rekommenderar Naturvårdsverket uppslutning med kungsvatten (en blandning av salpetersyra:saltsyra 1:3) pga att de är hårt bundna till partiklar [86]. Vid användning av saltsyra riskeras dock att få interferenser av kloridjonerna vilket innebär att halterna i provet korrigeras i slutbestämningssteget genom att kompensera för kloridhalten.

Ibland kan total uppslutning av ett prov vara önskvärt. Total upplösning av ett prov kan uppnås genom att kombinera salpetersyran med fluorvätesyra, vilken även löser upp silikatmineraler, eller att lösa upp provet i en alkalisk smälta (litiummetaboratsmälta). Vissa grundämnen (t.ex. Cd, Hg, Pb) går dock förlorade då denna smältmetod används. För jord- och sedimentprover ger detta en möjlighet att relatera tungmetallhalter till naturliga geokemiska processer och till huvudelementen.

Att tänka på

Vid utvärdering av analysresultat är det viktigt att veta vilken uppslutningsmetod som använts för att kunna tolka resultaten på ett korrekt sätt (totalhalt kontra löslig halt). En XRF mäter alltid totalhalten och för vissa ämnen (exempelvis krom) stämmer en laboratorieanalys av totalhalten bättre överens med värden som uppmäts med XRF än analys av den lösliga (lakbara) halten.

Övriga oorganiska ämnen

Beroende på vilken fraktion som ska analyseras är kraven på upparbetning av andra oorganiska ämnen ungefär desamma som för metallbestämningar. Katjoner såsom Ca^+ och Mg^{2+} kan bestämmas antingen genom syrauppslutningar eller efter mildare extraktioner med lösningsmedel. Ämnen som kol, svavel och kväve kan bestämmas genom direktförbränningsmetoder.

Flyktiga organiska ämnen

Upparbetning av prover för analys av flyktiga organiska ämnen (VOC = Volatile Organic Compounds) ska innehålla så få moment som möjligt och helst ska proverna tas i samma kärl som sedan används för slutbestämning för att undvika att de flyktiga ämnena avgår från provet. Det finns flera olika tekniker för bestämning av VOC. Den vanligaste är så kallad *statisk head-space* där en gastät behållare (vial) fylls till hälften med provet och vägs, intern standard tillsätts och behållaren värms upp för att förånga provet. En delmängd av gasen ovanför provytan injiceras därefter på en gaskromatograf. För att öka metodens känslighet kan man i vissa fall tillsätta vatten eller lösningsmedel. Tekniken innebär relativt hög känslighet och låg kontamineringsrisk för flyktiga ämnen. Man kan även upparbeta med *dynamisk head-space* vilket innebär att provet anrikas i en kylfälla varefter det injiceras i gaskromatografen genom hastig uppvärmning av kylfällan vilket medför en högre känslighet. Såväl statisk som dynamisk headspace utförs ofta i automatiserade analysystem, vilket bidrar till att minimera de osäkerheter som beror på den mänskliga faktorn.

Det förekommer även att flyktiga ämnen upparbetas med lösningsmedelsextraktion liknande de tekniker som används för måttligt flyktiga ämnen, se nedan. Ett sådant förfarande innebär risk för att flyktiga ämnena förloras under upparbetnings- och uppreningsprocessen, det gäller även att välja ett lösningsmedel som har en lägre kokpunkt än det eftersökta ämnet så att lösningsmedlet inte interfererar vid gaskromatografering.

Måttligt flyktiga organiska ämnen

För analys av måttligt flyktiga organiska ämnen (SVOC = Semi Volatile Organic Compounds) krävs förutom beredning även oftast någon form av extraktion. Val av extraktionsmetod styrs av egenskaper hos matris och analyt (eftersökt ämne) och val av lösningsmedel görs utifrån analyternas egenskaper, där grundprincipen är att lika löser lika, dvs. för polära analyter (t.ex. fenoler) används polära lösningsmedel (t.ex. alkoholer såsom metanol), för opolära analyter (t.ex. petroleumkolväten) opolära lösningsmedel (t.ex. normal-hexan). Den vanligaste extraktionsmetoden bygger på mekanisk skakning eller rotering med lösningsmedel vid rumstemperatur.

I vissa fall kan trycksättning och/eller värme användas för att öka utbytet och/eller selektiviteten av extraktionen. Ett exempel där man använder värme är så kallad Soxhlet extraktion där lösningsmedlet recirkuleras genom kokning i en speciell glasapparat som gör att provet extraheras med rent lösningsmedel ett flertal gånger. Gemensamt för metoder som utnyttjar förhöjt tryck är att de är betydligt snabbare än de konventionella metoderna, det går dock ofta åt stora mängder lösningsmedel.

Upprening kan göras genom vätske-vätskeutskakning, där man utnyttjar att det eftersökta ämnet och interfererande ämnen fördelar sig olika mellan icke-blandbara vätskor. Man kan även utnyttja reagens, som stark syra eller bas för att bryta ned icke önskade ämnen, under förutsättning att reagensen inte påverkar det ämne man är intresserad av att analysera. Denna teknik används bland annat vid analys av PCB. Olika typer av kromatografi kan också användas för upprening av prover.

4.1.2 Vattenprover

Metaller och metalloider

En del beredningsmoment såsom konservering med syra samt filtrering görs ibland i fält direkt vid provtagningsstillfället. Man måste dock komma ihåg att detta inte ger den reellt lösta fraktionen, eftersom finpartikulära former, kolloider, passerar genom filtret. Om dessa skall avskiljas måste fraktioneringen göras med andra metoder såsom ultrafiltrering, dialys eller någon annan typ av membran. Upparbetning av vattenprover för metallanalys görs oftast med syrauppslutning enligt samma förfarande som för jord- och sedimentprover.

Att tänka på

Om proverna inte konserverats efter provtagning finns risk för att vissa metaller fälls ut vilket kan ge en underskattning av halterna vid analys av löst fas. Eftersom även de partikelbundna metallerna analyseras vid syrauppslutning är det viktigt att veta om konservering och/eller filtrering har gjorts eller inte när analysresultaten utvärderas, eftersom det påverkar vilka fraktioner som har analyserats.

Övriga oorganiska ämnen

För vissa variabler såsom pH och alkalinitet, är det mycket viktigt att proverna analyseras inom ett dygn och att de förvaras kallt och mörkt under transporten till laboratoriet. Analys av dessa ämnen kan även göras med direktvisande instrument vid provtagningsstillfället. Osäkerheten i dessa analyser anges oftast av instrumenttillverkaren och är generellt relativt små.

Om närsalter skall analyseras bör proverna analyseras direkt vid ankomsten (om man t.ex. är intresserad av andelen fosfat-fosfor). Alternativt kan proverna konserveras med svavelsyra eller frysas innan analys, frysning lämpar sig dock inte om provkärlet är toppfyllt då det finns risk att kärlet sprängs.

Flyktiga organiska ämnen

Upparbetning av vattenprover för VOC-analys görs i princip på samma sätt som för jord och sediment, se tidigare avsnitt.

Måttligt flyktiga organiska ämnen

Många ämnen som ingår i begreppet SVOC är svårlösliga i vatten och tenderar att fastna på ytor som partiklar och provkärlets väggar. Vattenprover med höga partikelhalter bör därför filtreras eller dekanteras före analys, detta kan dock resultera i att flyktiga ämnen avgår. Beroende på frågeställning kan sedan filtren vid behov extraheras separat.

Upparbetning av vattenprover för analys av måttligt flyktiga ämnen görs i princip på samma sätt som för jord och sediment, se tidigare avsnitt. Extraktionen kan dock ske med mindre kraftfulla metoder. Förutom dekantering och filtrering görs oftast ingen ytterligare beredning av provet.

4.1.3 Porluft

Upparbetningsmetod för porluftsanalyser är beroende av vilken provtagningsmetodik som använts. Om proverna tagits med hjälp av adsorbent (t.ex. kolrör eller liknande) kan kolet värmas med hjälp av headspace teknik för att driva av analyterna från kolet eller så kan kolet extraheras med lösningsmedel. I övrigt analyseras sedan porluftsproverna på liknande sätt som jord- och sedimentprover. Om proverna samlas upp med gastät påse injiceras provet direkt på instrumentet för slutbestämning från påsen.

4.1.4 Metoder för att bestämma lakbarhet och biotillgänglighet

Lakteter används för att uppskatta utlakning av föroreningar från jord och sedimentprover. Ett laktest utförs under en begränsad tid, där enkla skaktest utförs under några timmar till några dagar och perkolationstest utförs under veckor till några månader. Vissa tester simulerar utlakning med nederbörd eller grundvatten, andra tester (t.ex. extraktionstester eller biotillgänglighetstester) simulerar biotillgänglighet eller potentiellt biotillgängligt vid vissa specifika betingelser.

Att tänka på

Är de betingelser under vilka laktesten utförs representativa och relevanta för det fall som ska bedömas?

Är kunskaperna om de grundläggande processer som styr utlakningen av olika komponenter tillräckliga för att medge extrapolering av resultaten till längre tider?

Lakteter på laboratoriet innebär en förenkling av både betingelser och processer som kan råda under naturliga förhållanden. Det har inom ramen för Naturvårdsverkets kunskapsprogram Hållbar sanering tagits fram rapporter som beskriver hur laktest kan användas vid riskbedömning av förorenade områden [17] [87].

Lakteter för oorganiska ämnen

Vid laktest på avfall undersöks vanligen lakbeteendet i en testmiljö som liknar naturliga förhållanden, där själva materialets egenskaper styr lakmiljön (t.ex. pH). I vissa fall används också pH-justerat vatten för att efterlikna sur nederbörd. Detta gäller oavsett om lakningen görs med skaktest eller i kolonn. Om man modifierar lakvätskan ytterligare för att starta eller påskynda en simulering av naturliga processer har man övergått till vad som brukligt kallas extraktionstest.

De laktest som är relativt vanligt använda för förorenad jord är perkolationstest och tvåstegs skaktest. Det är även dessa laktest som skall användas för karaktärisering av avfall som ska deponeras, enligt europeisk och svensk lagstiftning (NFS 2004:10) [84]. Lakmediet som används är avjoniserat vatten. Ett preliminärt förslag till Europastandard för lakning av förorenad jord har samma utformning men lakmediet utgörs av en utspädd CaCl_2 -lösning.

Resultaten från tvåstegs skaktest och perkolationstest är i huvudsak likartade. Perkolationstest ger dock en större utlakning av ämnen som är löslighetskontrollerade och skaktestet kan genom mekanisk nötning frisätta en större mängd (kolloidala) partiklar som ökar den uppmätta utlakade mängden även om provet filtreras. Resultatet från skaktest kan därför såväl underskrida som överskrida resultatet från perkolationstest. Skaktest är betydligt billigare och snabbare än perkolationstest men ger betydligt sämre kunskap om utlakningsförloppet.

Om överensstämmelse finns mellan skaktest och perkolationstest kan skaktest användas som överensstämmelseprovning för avfall enligt NFS 2004:10.

Lakterester för organiska ämnen

Det finns framtagna laktester för vissa SVOC (t.ex. PCB, dioxiner-furaner, 2,4-dinitrotoluen, PAH, alifatiska kolväten, fenoler). Andra laktester t.ex. tillgänglighetstester och pH-statiska tester har utarbetats för icke flyktiga organiska ämnen. Tillämpbarheten av dessa tester inom ramen för riskbedömning för förorenad mark är dock dåligt utredd [17].

Tester för bedömning av oral biotillgänglighet

Risken för upptag av föroreningar i människa eller djur efter intag av jord kan beskrivas med enkla biotillgänglighetstester som simulerar frigörelsen i mag-tarmkanal (oralt biotillgänglighetstest). Testerna beskriver främst utlakningen/upplösningen i mag-tarmkanalen.

De vanligaste testerna som används internationellt för riskbedömning av oralt upptag av förorenad jord har utvecklats i USA (SBRC-metoden), Tyskland (DIN-metoden) och Holland (RIVM-metoden).

4.2 SLUTBESTÄMNINGSMETODER FÖR KEMISKA ANALYSER

Efter upparbetningen tar slutbestämningen vid. Slutbestämning utgör sista steget i analyskedjan innan databehandlingen. Oftast, om det inte är direktvisande analyser, består slutbestämningen av ett separationssteg med efterföljande detektion.

I detta steg görs ofta automatberäkningar, då man t.ex. korrigerar för provmängd, torrsubstanshalt och spädningar, för att få fram halterna av de eftersökta ämnena. Automatberäkningarna kan ge upphov till fel och osäkerheter främst i form av avrundningsfel, avläsningsfel och räknefel. Dessa fel avhjälpas oftast på laboratoriet genom att man har automatberäkningar i något dataprogram där man hämtar resultat direkt från analysinstrumentet och sedan beräknas analysresultaten i programmet. Felen i beräkningarna finns i regel angiven i metoden och tas fram i samband med en validering eller ackreditering av metoden. Avvikande resultat från automatberäkningarna granskas oftast manuellt och samtliga analysresultat granskas innan de svaras ut av laboratoriet.

För att effektivisera analyserna görs ofta slutbestämning av flera ämnen samtidigt och många metoder som används består som regel av paket med ett större eller mindre antal förutbestämda parametrar (ämnena). Ett paket kan omfatta 100-tals ämnen fördelade på 10-talet ämnesklasser bestämda med flera olika analystekniker.

Att tänka på

När man väljer analyspaket ger screeningmetoder oftast något sämre noggrannhet och högre rapporteringsgräns än för ämnesspecifika analyser; detta på grund av att man tittar på hela spektrumet samtidigt, vilket kan ge interferenser och inte lika stor möjlighet att separera varje ämne för sig. I gengäld detekteras med en screeningmetod ämnen som man kanske hade missat med en ämnesspecifik analys.

För fördjupningar angående slutbestämning i kemiska analyser hänvisas till bilaga 5.

4.3 KVALITETSSÄKRING AV LABORATORIEANALYSER

För att erhålla en så god kvalitet som möjligt är det som nämnts tidigare i rapporten viktigt; att proverna tas i provkärl avsedda för just den typen av prover och analyser som planeras. En viktig del i överlämningen till laboratoriet är att lämna så exakt information som möjligt om provet och vilka analyser som önskas. För att rätt analys ska göras på rätt prov är det av yttersta vikt att man fyller i en följesedel enligt instruktioner, en felaktigt ifylld följesedel ger oftast ett felaktigt analysresultat.

För analys av välkända ämnen finns ofta standardiserade metoder framtagna som de flesta laboratorier oftast utgår från vid utveckling av egna analysmetoder [51]-[58]. Detaljer såsom val av lösningsmedel, använd provmängd, upprepningsmetod m.m. skiljer sig ofta mellan olika laboratorier. Det finns därför systematiska avvikelser mellan olika laboratorier vilket är en anledning till att man inte bör byta laboratorium under ett pågående projekt eftersom det ofta kan skilja något i analysresultaten mellan olika laboratorier.

En komplett analysmetod består av ett antal delsteg vilka alla omfattas av osäkerheter och kan ge upphov till fel i resultatet. För att beskriva en methods osäkerheter och prestanda användas bland annat följande kriterier:

Repetierbarhet - precision – Variationen eller avvikelsen i resultat mellan upprepade analyser av samma prov. Bestäms genom att analysera samma prov flera gånger.

Noggrannhet – Hur väl analysväret representerar det sanna värdet (hur små de slumpmässiga och tillfälliga felen är). Bestäms lämpligen genom analyser av representativa, certifierade referensprover. Ofta används ett eller flera kontrollprov som har en känd halt och som analyseras i samband med övriga prover.

Detektionsgräns – Den lägsta koncentration vid vilken en analyt på ett kvalitetsriktigt sätt kan påvisas med metoden. Ett generellt mått på detektionsgränsen är att värdet ska vara 3 gånger högre än bakgrundsbruset. Bakgrundsbruset bestäms enklast genom att analysera bakgrundsbruset i ett blankprov, bestående enbart av det lösningsmedel som används för extraktion.

Kvantifieringsgräns – Den lägsta koncentration som med tillräcklig analytisk kvalitet kan bestämmas med metoden. Kvantifieringsgränsen är högre än detektionsgränsen. Kvantifieringsgränsen brukar definieras som tre gånger detektionsgränsen.

Rapporteringsgräns – Den koncentration som laboratoriet rapporterar som lägsta halt. Denna kan variera beroende av matriseffekter och kan även förändras om ett ämne finns representerat i alltför hög halt och därmed interfererar med övriga analyter.

Utbyte – en uppskattning av de förluster av analyten som analysmetoden ger upphov till. För att bestämma utbytet tillsätts oftast en intern standard till proverna, det ideala är att använda sig av isotopmärkta analoger till de föreningar som mäts som internstandard. Vid slutbestämningen görs sedan en kvantifiering av hur stor del av den interna standarden som finns kvar, på så sätt kan extraktionsgraden kvantifieras och förlusten av analyterna i extraktionen bestämmas.

Analysrapporter innehåller idag standardmässigt ett mått på analysosäkerheter vid laboratoriet. Detta mått kan vara mycket viktigt som underlag för provtagningsstrategiska och provtagnings-tekniska överväganden. Man måste dock komma ihåg att måttet på osäkerheten av analysre-

sultat endast inkluderar osäkerheten i själva analysen, dvs. uppärbetning, slutbestämning och datahantering som sker på laboratoriet.

Att tänka på

När man får sina analysrapporter är det för de allra flesta parametrar angivet en mätosäkerhet. Detta avser laboratoriets osäkerhet för just denna parameter. Oftast tas mätosäkerheten fram i samband med att analysmetoden tas fram eller vid ackreditering, då metoden valideras genom att samma prov analyseras flera gånger.

Ackreditering av analyser

För att visa att metoderna har en hög kvalitetsnivå ackrediterar laboratorier ofta analysmetoder. En ackreditering innebär att krav ställs på att analysmetoderna skall dokumenteras och kvalitetskontrolleras och att det finns en spårbarhet av data. En ackreditering tar även hänsyn till om en metods precision och repeterbarhet är noggrant kontrollerad och dokumenterad. En ackreditering säger dock ingenting om en analysmetods noggrannhet det vill säga hur nära det ”sanna” värdet det analyserade värdet är.

En ackreditering görs ofta när en ny metod tas fram eller om en befintlig metod genomgår förändringar. Ackrediteringen kontrolleras i Sverige av SWEDAC som granskar laboratoriernas valideringar och metodbeskrivningar. I vilken mån provberedningen inför en analys granskas beror på hur laboratoriet utformat sin ackreditering. Vid val av analystjänst bör man därför efterfråga om även provberedningen följer en standard och är ackrediterad.

Kapitel 5

Kvalitetssäkring och dokumentation

I kvalitetskedjan vid undersökning av förorenade områden ingår ofta flera aktörer. Det är viktigt med en samordning mellan dessa och att ha en sammanhållen plan för att garantera rätt kvalitet genom hela kedjan. Då det i många fall saknas provningsjämförelser för förorenade områden innebär detta att ett ökat ansvar för kvalitetskontroll läggs på aktörer inom området. Nedanstående avsnitt sammanfattar hur osäkerheter och fel beskrivna tidigare i rapporten kan hållas på en låg nivå. Gemensamma nämnare är god dokumentation och ett system för kvalitetssäkring.

5.1 DOKUMENTATION

I alla utvärderingar där en halt jämförs med t.ex. riktvärden, effektkriterier eller åtgärds mål, är det nödvändigt med en noggrann dokumentation av provtagningsförfarande, provhantering, analysmetodik etc., för att säkra analysvarens representativitet och tillförlitlighet. En dokumentation är även avgörande för att kunna spåra och bedöma eventuella felkällor. Dokumentation rörande provhantering och analys bör finnas både i form av en fördefinierad provtagningsplan som beskriver hur proverna skall hanteras, beredas och analyseras samt ett provtagningsprotokoll som beskriver genomförandet samt eventuella avvikelser från provtagningsplanen. Allmänt hållna dokumentationskrav avseende provhantering och analys finns i SGF:s fälthandbok [1] medan mer detaljerade beskrivningar av utformandet av en provtagningsplan finns i bilaga 1 till Naturvårdsverkets rapport om mottagningskriterier för avfall till deponi; vägledning för utformning och tillämpning av provtagningsplan enligt standard SS-EN 14899:2005 [44]. Den senare referensen behandlar provtagningsplaner för avfall men huvudprinciperna som anges är tillämpliga även för prover från förorenade områden.

Det finns flera olika felkällor som måste redovisas för att kunna utvärdera uppmätta resultat. Ju större vikt som kommer att läggas på resultaten, desto större blir även kraven på dokumentationen. Exempelvis är halten 50 mg/kg TS för ett jordprov behäftat med olika precision beroende på analysprovets beredning, extraktion och slutbestämning. Men det finns flera andra moment och möjliga felkällor i provhanteringen (och provuttaget) som bör dokumenteras och redovisas, varav flera är beroende av vilka ämnen som skall undersökas. I många projekt genomförs flera provtagningsstapper och mätningar, ibland även av olika provtagare/konsulter och analyslaboratorier, och för att kunna jämföra erhållna halter från olika faser i projektet med varandra eller mot t.ex. ett riktvärde, är dokumentation nödvändig så att hänsyn tas till mätförhållandena vid en utvärdering av resultaten.

Dokumentationskraven blir mer omfattande ju större vikt som kommer att läggas på halten och det är därför lämpligt att provtagningsplanen för varje enskilt projekt preciserar vilken dokumentation som krävs. Man bör även vara medveten om att halter erhållna i ett tidigt skede med bristande dokumentation, måste betraktas som mindre värda och betydligt mer osäkra jämfört

med halter som redovisas tillsammans med lämplig dokumentation (även om provhanteringen varit exakt likadan i de båda fallen). Det är ofta svårt att i ett tidigt skede avgöra hur erhållna halter kommer att utvärderas i slutet av projektet, varför en uttömmande dokumentation rekommenderas även i enklare undersökningar. I värsta fall kan analysresultat utan dokumentation betraktas som utan värde för en senare utvärdering, då felkällor inte kan spåras och representativitet/osäkerhet således inte kan bedömas.

Principiellt bör alltid följande fakta rörande provuttag, provhantering och analys dokumenteras i en miljöteknisk undersökning för att erhållna halter skall kunna utvärderas.

Jord- och sedimentprover

- Provtagningsutrustning och metod (kort beskrivning).
- Datum, tid, plats, uppdrag, provpunkt, ansvarig provtagare, medprovtagare, provtagningsdjup.
- Eventuell beredning av provet i fält, om samlingsprov uttas redovisas de enskilda provernas volym och vilken volym eller yta samlingsprovet representerar.
- Bedömd kornstorleksfördelning innan samt efter beredning (okulär jordartsbestämning). Om större partiklar avlägsnats skall deras andel av provet mätas eller uppskattas.
- Åtgärder som vidtagits för att förhindra kontaminering (både diffus- och korskontaminering).
- Laborieprovets volym (cirka).
- Typ av provkärn samt eventuella avvikelser jämfört med laboratoriets rekommendationer.
- Beredning av analysprov på laboriet. Neddelling, krossning, malning etc. Vid hänvisning till nationell eller internationell standard skall en sammanfattande beskrivning av metodmoment kunna bifogas. Om större partiklar avlägsnats ska deras andel av provet redovisas och en skattning eller bedömning av föroreningsgraden ingå.
- Analysdelprovets storlek, dvs. det delprov som tas ut för slutbestämning vid kemisk analys.
- Analysmetod inklusive detektions- eller rapporteringsgräns. Vid hänvisning till nationell eller internationell standard skall en sammanfattande beskrivning av metodmoment kunna bifogas.

Vattenprover

- Provtagningsutrustning och metod (kort beskrivning).
- Datum, tid, plats, uppdrag, provpunkt, ansvarig provtagare, medprovtagare, provtagningsdjup och för grundvatten grundvattennivå, omsättningsmetod, omsättningsvolym före provtagning och eventuellt omsättningsflöde.
- Eventuell beredning av provet i fält (har filtrering eller konservering skett, i så fall hur etc.).
- Åtgärder som vidtagits för att förhindra korskontaminering (både diffus- och korskontaminering)
- Laborieprovets volym.

- Typ av provkärl samt eventuella avvikelser jämfört med laboratoriets rekommendationer.
- Tid från provtagning till analys/mätning.
- Kyld förvaring och transport. Provets temperatur vid ankomst till laboratoriet.
- Beredning av analysprov på laboratoriet. Vid hänvisning till nationell eller internationell standard skall en sammanfattande beskrivning av metodmoment kunna bifogas.
- Om partiklar avlägsnats genom filtrering bör en mätning eller skattning ske av partiklarnas mängd och föroreningsgrad om detta anses relevant för undersökningen.
- Analysmetod på laboratoriet inklusive detektions- eller rapporteringsgräns. Vid hänvisning till nationell eller internationell standard skall en sammanfattande beskrivning av metodmoment kunna bifogas.

Porluftsprover

- Provtagningsutrustning och metod (kort beskrivning).
- Mätförhållanden; flöde, djup, yttre parametrar etc.
- Uppgifter om gångtid/pumptid alternativt exponeringstid.
- Åtgärder som vidtagits för att förhindra kontaminering (både diffus- och korskontaminering).
- Laborieprovets volym (ev).
- Förvaring och transport.
- Analysmetod på laboratoriet inklusive detektions- eller rapporteringsgräns. Vid hänvisning till nationell eller internationell standard skall en sammanfattande beskrivning av metodmoment kunna bifogas.

5.2 GROVA/TILLFÄLLIGA FEL

För att upptäcka eventuella grova eller tillfälliga fel bör en inledande övergripande kvalitetsgranskning av data göras genom att granska rimligheten i redovisade data och noteringar från fältprotokoll. Följande rekommendationer för en översiktlig kvalitetsgranskning används till exempel i Naturvårdsverkets handbok för miljöövervakning av grundvattenkemi [22]:

Inledande kontroll av dataleverans från laboratoriet

- Kontrollera att analysomfattningen överensstämmer med provtagnings- och analysplanen samt eventuella förändringar av denna. Ange avvikelse och orsak till avvikelse.
- Kontrollera att analysomfattningen överensstämmer med beställningen till laboratoriet. Ange avvikelse.
- Kontrollera att datum är rätt angivna för provtagning, eventuella fältmätningar, ankomst till laboratoriet samt analys. Korrigera felaktigheter.
- Kontrollera analysresultaten genom rimlighetsbedömning baserad på provets kemiska egenskaper samt mot eventuella tidigare analyser.

Många grova eller tillfälliga fel som kan uppkomma vid provhantering och analys, såsom miss-tänkta förväxlingar och att analysresultaten inte motsvarar provets karaktär, kan upptäckas med hjälp av en tydlig dokumentation av provets utseende och karakteristik både vid provtagnings-tillfället och i samband med olika provberedningsprocedurer.

5.3 SYSTEMATISKT/SLUMPMÄSSIGA FEL

Genom att tillämpa de rekommendationer och rutiner som anges i denna rapport kan även effekten av slumpmässiga och systematiska fel begränsas. Det är dock omöjligt att helt undvika att fel som uppkommer i samband med provhanteringsprocessen. I varje enskilt projekt bör det beaktas om ett särskilt kvalitetskontrollprogram för att uppskatta felens och osäkerheternas storlek behöver upprättas (oftast i samband med mer omfattande undersökningar). I SGF:s fälthandbok [1] kommenderas sådana program för undersökningar av högre kvalitet (Kvalitetsklass A). I Nordtest 2008 [18] beskrivs kvalitetssäkring och dokumentation för olika matriser. En tumregel kan vara Nordtests generella kvalitetskrav, vilka omfattar ett duplikatprov per 10 prov och minst ett duplikat om provantalet är lägre än 10. Vidare ska fältblankprov och kontrollprov inkluderas om det finns risk för förluster, kontaminering eller annan förändring i provets kemiska sammansättning.

Analyslaboratorier redovisar rutinmässigt ett mått på den kemiska analysens mätsäkerhet som kan omfatta både slumpmässiga och systematiska felkällor vid upparbetning (beredning med eventuell delprovtagning, extraktion samt eventuell upprenning) och slutbestämning, se kapitel 4. Osäkerheten i momenten innan dess, såsom provtagning och provhantering i fält är oftast inte inräknade i analyslaboratoriernas redovisade osäkerhet. Vid de flesta undersökningar är osäkerheterna i provtagning och provhantering i fält betydligt större än i den kemiska analysen. Speciellt kan detta vara fallet vid provtagning av förorenade områden där det kan vara svårt att få ett statistiskt hållbart och representativt material och samtidigt hålla sig inom en rimlig kostnadsram för provtagningen [42]. I följande avsnitt beskrivs hur kvalitetskontrollprov kan kvantifiera systematiska eller slumpmässiga fel. En summering av olika typer av kontrollprov presenteras i bilaga 6.

Särskilt program för att kvantifiera systematiska och slumpmässiga fel

Systematiska fel som orsakas av kontaminering undersöks genom att analysera rena provmatriser, så kallade blankprover. I större undersökningar som löper över en längre tidsperiod bör flera blankprover analyseras för att få ett mått på hur kontamineringsgraden varierar. Blankprover ska hanteras precis som övriga prover, men bestå av rena provmatriser, t.ex. ren sand eller avjoniserat vatten. Exempel på blankprover är:

Rengöringsblank - Prover på material som använts för att rengöra utrusning t.ex. sköljvatten eller avtorkningstrasor, som analyseras för att kontrollera att inte föroreningar sprids från ett prov till ett annat. Provtagningen blir också en kvalitetskontroll av att rengöringsmaterialen håller tillräckligt god kvalitet.

Fältblank - Renade matrismaterial (vatten eller sand) som får genomgå en full provtagnings- och/eller hanteringsrutin för att kontrollera påverkan från hela provhanteringskedjan. Renade matrismaterial bör kunna tillhandahållas från det analyslaboratorium som anlitas. Rent vatten (destillerat eller avjoniserat) kan normalt framställas så att halterna av de undersökta ämnena understiger de aktuella detektionsgränserna. För organiska ämnen kan sandprover med icke detekterbara halter framställas. Däremot måste bakgrundshalter av metaller i renade sandmatriser vara kända för att en eventuell kontaminering skall kunna bestämmas.

Transportblank - Tillslutet provkärl med rent matrismaterial (t.ex. vatten eller ren sand) för att kontrollera om föroreningar sprids mellan provkärl under transport. Används bara vid hantering

av flyktiga ämnen. Ger även information om kontaminering förorsakad av allmän bakgrundsnivå på laboratoriet.

Andra systematiska och/eller slumpmässiga fel som kan uppkomma vid provhanteringen (i fält såväl som på laboratoriet) eller vid kemisk analys kan undersökas och uppskattas med hjälp av spikade prover, kontrollprover, kalibreringar och genom att analysera enskilda prover med olika metoder och/eller vid olika laboratorier. Det slumpmässiga felets storlek bör kontrolleras genom att ett flertal prover undersöks.

För att uppskatta allmänna förluster genom hela provhanterings/analysprocessen och specifikt även för att kontrollera förluster genom förångning av flyktiga ämnen, kemisk/biologisk nedbrytning av organiska föreningar eller omvandling av speciella metallspecier kan spikade prover användas. Spikade prover är fältprover som tillsätts en känd mängd av en/ flera målanalyter i syfte att bestämma analyseffektiviteten i provhanteringskedjan. Spikade prover tar dock inte hänsyn till åldring och man bör vara uppmärksam på att en färsk tillsatt analyt kan uppföra sig annorlunda än en åldrad. Exempel på spikade prover är:

Matrix spike – Bereds genom att en känd mängd av målanalyten tillsätts ett delprov av fältprovet. Delprovet är separat, (men teoretiskt jämligt med), delprovet som ska användas för att bestämma koncentrationen av målanalyten i fältprovet. Efter analys av delproverna kan återfinningsgraden av matrix spike beräknas och en uppskattning görs om analyseffektiviteten, både upparbetning och analys, för en specifik analyt i en platsspecifik matris.

Surrogate spike - Bereds genom att en känd mängd av en förening tillsätts proverna som ska analyseras. Föreningen ska likna målanalyten i kemisk sammansättning, extraktion och kromatografi, men normalt inte återfinnas i naturliga prover. Återfinningsgraden av den tillsatta föreningen ger en indikation om analyseffektiviteten, både upparbetning och analys, för målanalyten i en platsspecifik matris.

Med kontrollprover undersöks om laboratoriet/metoden kan identifiera och kvantifiera aktuella ämnen i kända koncentrationer i referensmatriser. Kontrollprover är prover med kända koncentrationer. Antingen kan certifierade kontrollprover köpas, eller kan kontrollprover beredas genom att en känd mängd tillsätts en referensmatris. Det är viktigt att kontrollprovet är stabila och homogena så att de tillhandahåller ”exakta värden” som kontrollmätningarna kan jämföras med.

Med kalibreringar definieras mätinstrumentets respons till kända koncentrationer samt kontrolleras instrumentresponsens noggrannhet och stabilitet. Systematiska fel som orsakas av val av metod och/eller laboratorium kan undersökas och uppskattas genom att analysera enskilda prover vid olika laboratorier och med olika metoder. För att uppskatta om föreningarna föreligger ojämnt fördelat i provmatrisen, vilket kan leda till systematiska fel, kan analys göras på olika partikelfraktioner för jord och sedimentprover och på både partikulär och vätskefas för vattenprover.

Precisionen, hur nära analysresultaten för upprepade mätningar ligger varandra, undersöks och uppskattas genom analys av duplikatprover. Duplikatprover är två delprover av ett homogeniserat prov taget i en punkt vid ett tillfälle. Duplikatprover kan tas både från fältprovet, laboratorieprovet och analysprovet och information fås då om precisionen i olika delar av

provhanterings/analysprocessen. Representativiteten av erhållna resultat i förhållande till den undersökta provpunkten undersöks genom analys av ett antal fältreplikater, s.k. närprover, tagna nära varandra i tid och rum.

Det slumpmässiga felets storlek kan undersökas genom att ta kontrollprover i form av homogeniserade fältreplikater. Osäkerheten (precisionen) kan sedan bestämmas genom att utvärdera skillnaderna mellan de olika replikaterna. Om flera fältreplikater analyseras vid olika tidpunkter efter provtagning kan dessutom en viss uppfattning erhållas rörande risken för förluster vid lagring.

5.4 UPPHANDLING AV LABORATORIEANALYSER

Vid upphandling av analystjänster hos laboratorier avseende miljöövervakning ska enligt Naturvårdsverkets Handbok för miljöövervakning [23] följande krav ha ställts, vilket även kan appliceras på förorenade områden:

- Ackrediteringsbevis för aktuella analyser/ämnen/områden (se till att ackrediteringen täcker rätt provmatriser och rätt mätområde).
- Metoddokumentation hos laboratoriet (återvinning av metoden och återvinning av internstandarder bör ingå).
- Mätområde.
- Detektionsgräns och rapporteringsgräns. (Viktigt)
- Mätosäkerhet. Laboratoriet ska redovisa hur deras mätosäkerhet beräknats (godkänn inte mätosäkerhet som endast hänvisar till metod).
- Resultat från interkalibreringar/provningsjämförelser, med rätt matriser och rätt mätområde för det aktuella uppdraget eller begär att detta ska göras. För att en provningsjämförelse ska ge ett meningsfullt resultat bör ett stort antal laboratorier delta, annars riskerar man att få osäkra resultat eftersom halten i provet inte är känd utan bestäms genom att ett medelvärde beräknas grundat på de deltagande laboratoriers resultat.
- Internkontroller. Internkontroll eller kontrollprov är ett prov som analyseras vid varje analysomgång för att kontrollera reproducerbarheten i analysen. Ett sådant prov kan vara ett delprov av ett stort homogent som producerats av laboratoriet och som delats upp i småprover som analyseras vid varje analys tillfälle.
- Begär in resultat från analyser av referensprover (certifierade prover) och blindprover. Referensprover är prover i vilka halter av de aktuella substanserna har bestämts av ett antal laboratorier. Referensprover kan användas för att kontrollera laboratoriets ”bias”. Tyvärr finns inte alltid referensprover att tillgå för den aktuella analysen.
- Spårbarhet av standarder. Det bör vara möjligt att spåra standardernas ursprung och helst bör certifierade standarderna användas om det inte finns sådana att tillgå bör möjlighet finnas att ”ställa standarder” mot certifierade standarder i t.ex. interkalibreringar.
- Laboratoriet bör kunna styrka identiteten på de substanser som analyseras. Om icke-specifika analysmetoder används bör resultaten verifieras och om möjligt styrkas med en mer specifik analysmetod.
- Vid förfrågan bör man kunna uppvisa primärdata t.ex. kromatogram för beställaren för att bedöma selektiviteten.

- Analys av dubbelprover, om det är nödvändigt ur kvalitetssäkringssynpunkt.
- Hur länge analyserat prov ska sparas och vart det eventuellt ska skickas för lagring.
- Kompetens hos ev. underleverantör.

Referenser

- [1] SGF, 2004; Fälthandbok – Miljötekniska markundersökningar. Svenska Geotekniska Föreningen, Rapport 1:2004, Linköping.
- [2] Naturvårdsverket, 1996; Fältnalyser av förorenad mark. Rapport 4566, Naturvårdsverkets förlag, Stockholm, 1996.
- [3] Naturvårdsverket, 1998; Metodik för inventering av förorenade områden – Bedömningsgrunder för miljökvalitet – vägledning för insamling av underlagsdata, Rapport 4918.
- [4] Naturvårdsverket, 1998; Metodik för inventering av förorenade områden - Analys och testmetoder, Rapport 4947.
- [5] Naturvårdsverket, 1994; Vägledning för miljötekniska markundersökningar - Del I: Strategi. Rapport 4310.
- [6] Naturvårdsverket, 1994; Vägledning för Miljötekniska Markundersökningar - Del II: Fältdarbete. Rapport 4311.
- [7] Naturvårdsverket, 1997; Rätt datakvalitet – vägledning i kvalitetssäkring vid miljötekniska undersökningar. Rapport 4667.
- [8] Naturvårdsverket, 1997; Åtgärdsbehov vid efterbehandling vägledning för säkerställande av att acceptabla resthalter och restmängder uppnås – metod och säkerhet. Rapport 4807.
- [9] Naturvårdsverket, 2008; Kvalitetsmanual för användning och hantering av bidrag till efterbehandling och sanering, Utgåva 4. Rapport 1234.
- [10] Naturvårdsverket, 2009; Riktvärden för förorenad mark med beräkningsprogram version 1.00. Rapport 5976.
- [11] Naturvårdsverket, 2009; Riskbedömning av förorenade områden. Rapport 5977.
- [12] Back, P.E., 2003; On Uncertainty and Data Worth in Decision Analysis for Contaminated Land. Department of Geology, Chalmers University of Technology, Göteborg.
- [13] Myers, J.C., 1997; Geostatistical Error Management. Quantifying Uncertainty for Environmental Sampling and Mapping. Van Nostrand Reinhold, New York, 571 pp.
- [14] Pitard, F.F., 1993; Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice. CRC Press, Boca Raton, 488 pp.
- [15] Gustafsson B, 2007; Heterogeneities in Samples of Contaminated Soil, doktorsavhandling LTU ISSN:1402-1544.
- [16] Mason, B.J., 1992; Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies. EPA/600/R-92/128, U.S. EPA, Center for Environmental Research Information, Cincinnati, OH.

- [17] Kemakta Konsult AB, Statens Geotekniska Institut, DHI Water & Environment. 2005; Lakteter för riskbedömning av förorenade områden, Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering, Naturvårdsverket, Stockholm.
- [18] Nordtest, 2008; Nordtest sampler certification Scheme Handbook. Version 2-0. NT ENVIR 008. Approved 2008-03.
- [19] Berggren Kleja D., Elert M., Gustafsson J.P., Jarvis n, Norrström A-C., 2006; Metaller's mobilitet i mark, Rapport 5536, Naturvårdsverket, Stockholm.
- [20] EN-ISO 11885:1997; Vattenundersökningar - bestämning av 33 grundelement genom atomemissionsspektroskopi med induktivt kopplad plasma, SIS 1998.
- [21] Naturvårdsverket, 2000; Environmental quality criteria – Groundwater, Report 5051.
- [22] Naturvårdsverket, 2002; Handbok för miljöövervakning: Sötvatten –Handledning, Grundvattenkemi, strategier för övervakning. <http://www.naturvardsverket.se/dokument/mo/hbmo/del3/sotvatten/strat.pdf>
- [23] Naturvårdsverket, 2006; Handbok för miljöövervakning, Checklista - kvalitetsssäkringsaspekter vid upphandling etc av miljöövervakningsuppdrag.
- [24] Pihlblad L.L., Aastrup M., Risberg G, 2004; KVALITETSSYSTEM Grundvattennätet, SGU, Uppsala.
- [25] Naturvårdsverket, 2006; Undersökningstyper för miljöövervakning, <http://www.naturvardsverket.se/>
- [26] Naturvårdsverket, 2006; Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, <http://www.naturvardsverket.se/>
- [27] Naturvårdsverket, 2006; Data från miljöövervakningen, Stockholm access september 2006. <http://www.naturvardsverket.se/index.php3?main=/dokument/mo/overvak.htm>
- [28] Lotta Lewin Pihlblad, 2006; Muntlig kommunikation, SGU
- [29] Naturvårdsverket, 2002; Handbok för miljöövervakning: Jordbruksmark - Pesticider, typområden. http://www.naturvardsverket.se/dokument/mo/hbmo/del3/jordbruk/pest_typ.pdf
- [30] Naturvårdsverket, 2002; Handbok för miljöövervakning: Jordbruksmark -Dräneringsvatten på observationsfält. http://www.naturvardsverket.se/dokument/mo/hbmo/del3/ovriga_metoder/nationella_metoder/jordbruk/dran2.pdf
- [31] Naturvårdsverket, 2002; Handbok för miljöövervakning: Jordbruksmark -Markkaraktisering, Typområden. <http://www.naturvardsverket.se/dokument/mo/hbmo/del3/jordbruk/markkar.pdf>
- [32] Markinfo Hemsida, access september 2006; Totalhalter i mineraljorden, SLU (Beskrivning saknas i Naturvårdsverkets Handbok för miljöövervakning) <http://www-markinfo.slu.se/sve/kem/totkem.html>
- [33] Naturvårdsverket, 2002; Handbok för miljöövervakning: Kust och Hav – Sediment, basundersökning. http://www.naturvardsverket.se/dokument/mo/hbmo/del3/kusthav/sediment_bas.pdf

- [34] Naturvårdsverket, 2002; Handbok för miljöövervakning: Sötvatten – Metaller i sediment. http://www.naturvardsverket.se/dokument/mo/hbmo/del3/sotvatten/met_sedm.pdf.
- [35] Naturvårdsverket, 1986: Metodbeskrivningar – Recipientkontroll vatten, Del 1 Undersökningsmetoder för basprogram. Rapport 3108.
- [36] Naturvårdsverket, 2002; Handbok för miljöövervakning: Sötvatten – Metaller i vattenmossa. http://www.naturvardsverket.se/dokument/mo/hbmo/del3/sotvatten/met_vamo.pdf
- [37] Naturvårdsverket, 2002; Handbok för miljöövervakning – Jordbruksmark. Markkaraktärisering, Typområden <http://www.naturvardsverket.se/dokument/mo/hbmo/del3/jordbruk/markkar.pdf>
- [38] Madelen Andersson, 2002; Metaller i morän och sediment Västra Mälardalen med Västerås tätort, Sveriges Geologiska Undersökning.
- [39] Kaj Lax 2005; Markgeokemiska kartan i Västerbotten, Sveriges Geologiska Undersökning.
- [40] Aastrup M., Thunholm B. Johnson J., Bertills U., Berntell A. 1995; Grundvattnets kemi i Sverige, Rapport 1995, Naturvårdsverket, Stockholm.
- [41] Frech W., Tesfalidet S., Larsson T., Lambertsson L., Chtchoukarev A. 2004; Delunderlag för kvicksilversanering vid industriområde i Sundsvall, emissionspotential och specieringsbestämning, MCN-rapport Umeå Universitet
- [42] Örnemark, U. 2001; Utvärdering av mätosäkerhet i kemisk analys. SP rapport:24. Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut 2001. Översättning av EURACHEM/CITAC QUAM:2000.1.
- [43] SPI Rekommendation, 2010; Efterbehandling av förorenade bensinstationer och dieselanläggningar. Publikation SPI och SPI Miljösaneringsfond AB.
- [44] Naturvårdsverket, 2006; Mottagningskriterier för avfall till deponi - Bilaga 1 Vägledning för utformning och tillämpning av provtagningsplan enligt standard SS-EN 14899:2005.
- [45] Kjellin J. 2004; XRF-analys av förorenad mark – undersökning av felkällor och lämplig provbearbetning. Examensarbete, Institutionen för geovetenskaper Uppsala Universitet.
- [46] af Sandeberg S. 2004; XRF – ett fältinstrument inom efterbehandling av förorenad mark – en studie av funktion och tillförlitlighet examensarbete, Institutionen för fysik och mätteknik, biologi och kemi, Tekniska högskolan vid Linköpings universitet
- [47] Vattenportalen, 2007; Nya bedömningsgrunder för ytvatten Remissversion Särskilda förorenande ämnen http://www.vattenportalen.se/docs/Bedomningsgrunder_Sarskilda_foroerande_amenen.pdf
- [48] ISO/IES 17024:2003 (E); Conformity assessment – General requirements for bodies operating certification of persons.
- [49] SIS 2003; SS-ISO 10301-2:2002 Vägledning avseende provtagningstekniker.
- [50] SIS 2006; SS-ISO 10381-8:2006 Markundersökningar - Vägledning vid provtagning av jordupplag.

- [51] SIS 1996; SS-ISO 11464 Markundersökningar – Förbehandling av jordprov för fysikalisk och kemisk analys.
- [52] ISO 2003; ISO 14507:2003. Soil quality Pretreatment of samples for determination of organic contaminants.
- [53] ISO 2004; ISO 16387:2004. Föroreningars effekt på Enchytraeidae (Enchytraeus sp.) - Bestämning av effekter på reproduktion och överlevnad.
- [54] ISO 2004; SS-EN ISO 5667-3:2004. Vattenundersökning – Provtagning – Del 3: Riktlinjer för konservering och hantering av vattenprover.
- [55] ISO 1999; ISO 5667-15:2. Water quality – Sampling – Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples.
- [56] SIS 2005; SS-ISO 16703:2005. Markundersökningar – Bestämning av kolväten inom intervallet C10-C40 med gaskromatografi.
- [57] SIS 2003; SS-ISO 15009. Markundersökningar - Gaskromatografisk bestämning av halten flyktiga aromatiska kolväten, naftalen och flyktiga halogenerade kolväten - "Purge-and-trap"-metod med termisk desorption.
- [58] SIS 2005; SS-ISO 16720:2005. Markundersökningar – förbehandling av prover genom frystorkning för efterföljande analyser.
- [59] Amternes Videncentre for Jordforurening (AVJ), 2003; Håndbog i prøvetagning af jord og grundvand.
- [60] Naturvårdsverket, 2009; Inventering av provtagningsstrategier för jord, grundvatten och porgas. Hållbar sanering, Naturvårdsverket Rapport 5894.
- [61] AVJ, 2001; Håndbog om feltmetoder til analyse af forurennet jord, Teknik och administration N 3 2001, Amternes Videncentre for Jordforurening, Köpenhamn.
- [62] Gerlach R.W., Nocerino J.M, 2003 ; Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples. EPA/600/R-03/027, November 2003.
http://www.clu-in.org/download/char/epa_subsampling_guidance.pdf
- [63] USEPA, 2002; Guidance on choosing a sampling design for Environmental data Collection for Use in Developing a Quality assurance Project Plan. EPA QA/G-5S. Office of environmental Information, Washington DC.
- [64] Indiana Department of Environmental Management, 2005; Sampling and Analysis of Ground Water for Metals at Remediation Sites. Elektronisk publikation access augusti 2006: http://www.in.gov/idem/rules/policies/sw/w0057_npd.html#ref
- [65] Ontario Ministry of Environment, 1996; Guidance on Sampling and Analytical Methods for use at contaminated sites in, Ontario Canada
- [66] Yeskis D., Zavala B. 2002; Ground-Water Sampling Guidelines for Superfund and RCRA Project Managers, OSWER USEPA, 542-S-02-001 May 2002 (Access 2006-08-28, <http://www.epa.gov/tio/tsp/issue.htm#EF>)
- [67] EPA 1995; Superfund Program - Representative Sampling Guidance Volume 1: Soil EPA 540/R-95/14, November
Access http://www.clu-in.org/download/char/SF_Rep_Samp_Guid_soil.pdf
- [68] Parker L.V., Clark C.H., 2002; Study of Five Discrete Interval-Type Groundwater Sampling Devices, US Army Corps of Engineers, Hanover, august 2002.

- [69] Shurig D.G., Hittle J.E. 1971; Field Identification of Soils and Aggregates for County Roads, Purdue University, Lafayette, Indiana, USA December
- [70] USEPA, 2003; Superfund Lead-Contaminated Residential Sites Handbook, USEPA, OSWER 9285.7-50, August 2003. Access 2006-11-15
<http://www.epa.gov/superfund/lead/products/handbook.pdf>
- [71] USEPA, 2006; Summary of Quality Control Samples and the Information They Provide, Hemsida Dynamic Field Activities (Access 2006-11-15
<http://www.epa.gov/superfund/programs/dfa/download/qctable.pdf>)
- [72] EPA, 1997; Expedited Site Assessment Tools for Underground Storage Tanks Sites: A Guide for Regulator, EPA 510-B-97-001, released by the Office of Underground Storage Tanks.
- [73] Schumacher, B.A., Shines, K.C., Burton, J.V., Papp, M.L. 1990; A Comparison of Soil Sample Homogenization Techniques, EPA//X-90/043, February 1990
- [74] Johansson, L., Fällman, A.-M., 1993; Sampling and characterization of residual products. Part I – Sampling of residual products. Nordtest Techn. Report 213. Nordtest, Espoo, Finland.
- [75] Zemo, D.A., 2006; Sampling in the Smear Zone: Evaluation of non dissolved bias and associated BTEX, MTBE, and TPH concentrations in ground water samples, Ground Water Monitoring & Remediation 26 no. 3.
- [76] Haag W. R., Wrenn C. 2002; Theory and Applications of Direct-Reading Photoionization Detectors (PIDs), Rae Systems Inc, Sunnyvale, Ca USA.
- [77] Hilal S.H., Carreira L.A. and Karickhoff S.W., 2003; Prediction of the Vapor Pressure, Boiling Point, Heat of Vaporization and Diffusion Coefficient of Organic Compounds; Quant. Struct. Act. Relat.556 22. SPARC on-line calculator.
<http://ibmlc2.chem.uga.edu/sparc/>
- [78] Ljung, K., 2006; Metals in Urban Playground Soils-Distribution and Bioaccessibility, doktorsavhandling, SLU, Uppsala, ISBN 91-576-7130-3.
- [79] Harnby, N., Edwards, M. F. and Nienow, A. W., 1985; Mixing in the Process Industries. In Butterworths series in chemical engineering. Ed: pp:375, Butterworths, London.
- [80] USEPA, 2002; Guidance on choosing a sampling design for Environmental data Collection for Use in Developing a Quality assurance Project Plan. EPA QA/G-55. Office of environmental Information, Washington DC.
- [81] Soutter, E McBean, 2007; Potential for Sample Bias Due to NAPL Partitioning, Groundwater Monitoring Remediation 27, no.3/Summer 2007.
- [82] Naturvårdsverket, 2000; Environmental quality criteria – Groundwater, Report 5051. Naturvårdsverket.
- [83] Klingberg, A., 2001; Variationer hos materialparametrar inom ballasttillverkningen. Licentiatavhandling.
- [84] SIS, 2005; Karakterisering av avfall – Preparering av avfallsprover för ekotoxikologisk testning. SS-EN 14735:2005.
- [85] Niton, 2004; Frequently Asked Question (FAQ's) on Moisture in Soil.

- [86] www.naturvardsverket.se, 2008; Vägledning om analysmetoder. Tabell publicerad på Naturvårdsverkets hemsida 2008-10-24.
- [87] Elert, M, et. al, 2006; Föroreningsspridning – tillämpning och utvärdering av metoder. Rapport inom kunskapsprogrammet Hållbar Sanering.
- [88] Stuer-Lauridsen F., 2005; Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment, *Environmental Pollution*, 136, 503-524.
- [89] Kot-Wasik et al., 2007.
- [90] Namieśnik J, Zabiegata B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A., 2005; Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review, *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 279-301.
- [91] USEPA, 2003; Using Dynamic Field Activities for on site decision making. A guide for project managers, Summary of Quality Control Samples and the Information They Provide, (<http://www.epa.gov/superfund/programs/dfa/download/qctable.pdf>).
- [92] Nordtest, 2005; Quality Control Manual For Field Measurements. TR581.

Bilaga 1

Ordförklaringar/definitioner

Analysdelprov	Delprov som tas från analysprovet för mätning av halter i provet, efter t.ex. uppslutning eller extraktion.
Analysprov	Prov som fås efter beredning av laboratorieprovet, t.ex. genom torkning, neddelning, omblandning och malning. Från analysprovet tas analysdelprov för analys eller andra tester.
Analyt	Det ämne eller den summaparameter vars halt man vill analysera.
Aggregat	Klumpar som består av mindre sammangyttrande partiklar. Aggregat kan vara mjuka (t.ex. våta lerklumpar) eller hårda (t.ex. torra lerklumpar) och sönderdelas till mindre partiklar med handkraft.
Bakgrundshalt	Naturlig halt plus antropogent diffust tillskott.
Bias	Systematiskt fel.
BTEX	Samlingsbeteckning för Bensen, Toluen, Etylbensen, Xylen.
Chain of Custody (CoC)	En särskild rutin som med full spårbarhet visar provets väg från utskick av provtagningsmaterial till det att provet anländer till laboratoriet. Den omfattar skriftlig dokumentation rörande vilka personer som haft hand om ett prov under hela leveranskedjan från provtagning till analys för att säkerställa att provmaterial och prover är intakta hela vägen. Syftet är främst att förhindra att någon obehörigen manipulerar provet, men även att förebygga förväxling och säkra lämplig provhantering. CoC kan ibland krävas för att analysresultat skall ges juridisk giltighet, t.ex. i samband med fastighetsöverlåtelser.
Delprov	Prov som tas i en neddelningsprocess (homogenisering och neddelning) och som var för sig är representativa för det större prov från vilka de tagits.
Detektionsgräns	Lägsta koncentration vid vilken en analyt kan påvisas med metoden.

Dubbelprov	Två (eller flera) enskilda prover som representerar samma provtagningspunkt och hanteras och analyseras separat för att få ett mått på precisionen i undersökningen.
Effektkriterier	Ett kriterie (värde) som anger när man riskerar att få en oönskad effekt i miljön.
Enskilt prov	Provenhet som tagits med en provtagare, i ett provuttag, och som antingen kan analyseras separat eller används för att bereda ett delprov.
Fyllning	Av människan påförda lösa massor som kan bestå av byggavfall, schaktmassor, spån, slig etc.
Fältblankprover	Renade matrismaterial (vatten eller sand) som får genomgå en full provtagnings- och/eller hanteringsrutin för att kontrollera kontaminering.
Fältkontrollprover	Prov där en känd mängd av en referenssubstans sätts till det ena av två identiska fältreplikater. Genom att analysera båda proverna och jämföra resultaten kan systematiska fel orsakade av förluster i provhantering, beredning och analys undersökas.
Fältprov	Prov taget i fält som enskilt prov eller samlingsprov och som inte har delats ned.
Fältreplikater	Prov taget i fält som delas upp i två (eller flera) delprover och som hanteras som separata prover i den fortsatta provhanterings- och analysprocessen. Genom att analysera proverna och jämföra resultaten kan osäkerheten i analysdata kvantifieras.
Förorenat område	Ett område, deponi, mark, grundvatten eller sediment som är förorenat och vars halter påtagligt överskrider lokala/regionala bakgrundshalter [9]
Generellt riktvärde	Riktvärde som gäller för många, men inte alla objekt i landet. Anger en nivå under vilken risk för oönskade effekter på människor eller miljö inte föreligger [9]
”Hot spot”	Starkt förorenat och till yta/volym begränsat delområde i ett förorenat område.
Konkretioner	En hård rundad mineralklump bildad genom lokal utfällning.
Kryomalning	Malning vid låg temperatur. Provet torkas kemiskt vid låg temperatur, fryses med flytande kväve och för att därefter malas.
Kvalitativa metoder	Metoder som ger mätresultat som bara kan anta vissa förbestämda värden och där värdena uttrycker en typ eller en kategori av någonting.

Kvalitetssäkring	Alla planerade och systematiska åtgärder nödvändiga för att ge en tillräcklig tilltro till att en produkt eller tjänst kommer att uppfylla givna kvalitetskrav.
Kvantifieringsgräns	Den lägsta koncentration som kan bestämmas med metoden. Kvantifieringsgränsen är högre än detektionsgränsen.
Kvantitativa metoder	Ger för en specifik variabel ett numeriskt mått som kan anta i princip vilket värde som helst, t.ex. analys av halten arsenik i vatten med ICP-MS.
Laboratorieprov	Prov som skickas till laboratoriet för undersökning och testning. Laboratorieprovet är det första provet i laboratoriehanteringen. Om laboratorieprovet bereds vidare genom t.ex. neddelning, blandning eller malning fås ett analysprov. Om ingen beredning av laboratorieprovet är nödvändig innan analys är laboratorieprovet detsamma som analysprovet.
Lakning	Den frisättning av föroreningar från sediment eller jord som sker när vatten (eller annan vätska) finns närvarande. Ämnen som var bundna till det fasta materialet löses i vätskan.
Matris	Det medium som provet består av; jord, sediment, grundvatten, ytvatten eller porluft.
"Outlier"	Beteckning för ett eller några få enstaka mätvärden som är mycket större eller mindre än alla övriga mätvärden. Outliers kan t.ex. uppkomma som en följd av att grova fel uppstått under provtagning, provhantering och analys. Ett annat alternativ är att de representerar en "hot spot" inom ett förorenat område.
Precision	Variationen i resultat mellan upprepade analyser av samma prov.
Provberedning	Bearbetning av ett prov för att förändra dess fysikaliska egenskaper och/eller form för att möjliggöra efterföljande undersökningar och analyser, t.ex. avlägsnande av partiklar, filtrering, centrifugering, krossning, sammanslagning, och homogenisering.
Provhantering	All behandling av ett prov från det att provtagning sker till det att provet upparbetats på laboratoriet. Omfattar både provberedning i fält, provberedning på laboratoriet, transport, förvaring, lagring och dokumentation.
Provtagningsplan	Dokument som beskriver hur provtagning, provhantering och analys skall genomföras så att den önskade datakvaliteten erhålls.

Rapporteringsgräns	Den lägsta koncentration som rapporteras från laboratoriet. Rapporteringsgränsen är ofta normalt bestämd som kvantifieringsgräns.
Rengöringsblankprover	Prover från det material som används för att rengöra utrustning (t.ex. vatten eller lösningsmedel) för att kontrollera att inte föroreningar sprids från ett prov till ett annat.
Repeterbarhet	Se precision.
Riktvärde	Den halt av förorening över vilken risk för oönskade effekter på människor eller miljö kan föreligga.
Riskbedömning	Identifiering och bedömning av de risker, med avseende på människors hälsa eller miljön, som ett förorenat område kan ge upphov till. De nivåer som inte utgör risker för människa eller miljö identifieras [9].
Samlingsprov	Två eller fler enskilda prover som blandats samman i lämpliga proportioner till ett fält- eller laboratorieprov.
Scanninganalytmetod	Metod som kan användas i fält och som ger ett direkt svar på förekomst av föroreningar i ett prov, exempel är fältinstrumenten PID eller XRF.
Screeninganalyser	Screening är ett begrepp med flera olika betydelser och det bör definieras i varje enskilt fall då det används. Olika betydelser är t.ex.: <ol style="list-style-type: none"> 1. Metoder som används för att indikera förekomsten av ett brett spektrum av olika organiska ämnen i ett prov. Metoden kan antingen identifiera förekomsten av en uppsättning förutbestämda ämnen eller förutsättningslöst försöka identifiera toppar i en kromatograf. 2. Inom miljöövervakning används beteckningen screening för undersökningar där förekomsten av en enskild substans undersöks i en mängd olika matriser som vatten, sediment, avloppsslam och biota.
Spårbarhet	Metodik som säkerställer att den mätmetod man använder är validerad och att mätresultaten kan kopplas till en känd referens (t.ex. en standard eller ett referensmaterial) samt att all hantering dokumenteras så att felkällor och osäkerheter kan utvärderas i efterhand.

Standardiserad eller utvidgad mätosäkerhet - täckningsfaktor	Ett mått på analysosäkerheter som idag standardmässigt rapporteras i analysrapporter från laboratoriet. Motsvarar ungefär ett 95% konfidensintervall för det egentliga medelvärdet. Detta mått kan vara mycket viktigt som ett underlag för provtagningsstrategiska och provtagnings-tekniska överväganden. Man måste dock komma ihåg att måttet på osäkerheten av analysresultat i regel endast inkluderar osäkerheten i själva analysen och eventuell upparbetning och inte den osäkerhet som föreligger i provtagning och provhantering.
Summaparametrar	Analysmetoder som inte identifierar en specifik substans utan summan av flera olika typer av ämnen. T.ex. AOX för klorerade organiska ämnen eller fenolindex för fenoler.
Transportblankprover	Tillslutet provkäril med rent matrismaterial (t.ex. vatten eller sand) för att kontrollera om föroreningar sprids mellan provkäril under transport. Används bara vid hantering av flyktiga ämnen.
Upparbetning	Bearbetning av ett prov för att göra analyten tillgänglig för analys, t.ex. upp Slutning.
Utbyte	En uppskattning av de förluster av analyt som görs genom analysmetoden. Speciellt avser detta analys av organiska ämnen. Förluster i upparbetningen kan kompenseras genom lämpligt valda internstandarder, dvs. referenssubstanser som tillsätts provet före upparbetning.
Validering	Att genom provning visa och dokumentera att en analysmetod uppnår förutbestämda specifikationer och kvalitativa egenskaper.
Variabilitet	Ett mått på variationen av tid och rum. Kan vara viktigt att fastställa som komplement till lägesmått som medelvärdet för att få en bättre uppfattning om de undersökta förhållandena. Vanliga statistiska mått på variabiliteten är varians, standardavvikelse och variationskoefficient (CV).

Bilaga 2

Provtagningsteori

Följande text är en introduktion till provtagningsteorin för partikulära material och beskriver hur teorin kan tillämpas vid förorenade områden. Syftet med teorin är att beskriva och kvantifiera de olika typer av fel som kan uppkomma vid provtagning. Provtagningsteorin utvecklades för mineralindustrin, vilket gör att några viktiga aspekter vid förorenade områden inte täcks in, exempelvis föroreningar i fri vätskefas samt förångning av flyktiga ämnen. Därför har texten kompletterats med en del sådana aspekter, bl.a. i kapitlet om hanteringsfel.

Variation och avvikelse i den uppmätta halten av ett ämne beror på naturlig variabilitet (av fysikaliska och kemiska orsaker) samt slumpmässiga och systematiska fel vid provtagning, provhantering och analys. Den totala variationen och avvikelsen i data kan enligt provtagningsteorin delas in i fyra huvudgrupper:

- Naturlig variabilitet i det material/den matris som skall provtas
- Fysiska provtagningsfel
- Hanteringsfel
- Analysfel

Dessa huvudgrupper av fel/variabilitet kan i sin tur delas in i olika feltyper, vilka beskrivs nedan. Provtagning av förorenad jord består av en kedja av olika provtagningar, se figur 1.1. De olika feltyperna kan därför återkomma flera gånger och adderas till varandra så att det totala felet ökar i provtagningskedjan.

Utgångspunkten i provtagningsteorin är att man vill bestämma en medelhalt av ett ämne. Medelhalten är alltid kopplad till en viss volym (eller massa) och vilken denna volym är måste man själv definiera, baserat på sin problemställning. Volymen kan vara allt från *jordvolymen i ett litet prov* till *all jord i undersökningsområdet* och provtagningsteorin gäller oavsett vilken volym som väljs. Beroende på den volym man vill karaktärisera kommer olika feltyper att dominera. I provtagningsteorin används begreppet ”fel” även för variabilitet, vilket kan tyckas vara missvisande. Tankegången är att variabiliteten leder till att provtagningen ger ett ”fel” i förhållande till den verkliga medelhalten i volymen. Naturlig variabilitet kan på detta sätt ge upphov till ett fel i bestämningen av medelhalten.

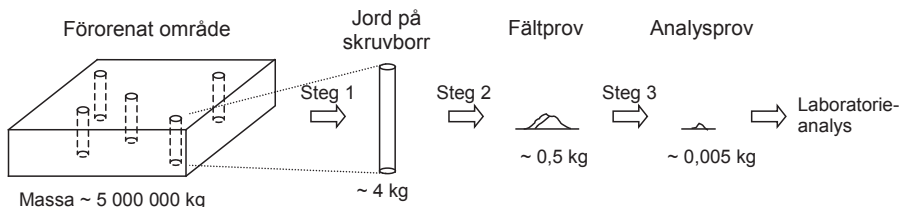
Den läsare som är intresserad av att ytterligare fördjupa sina kunskaper när det gäller variabilitet i förorenad jord hänvisas till en vägledning från EPA i USA som finns fritt tillgängligt som ett pdf-dokument [62].

1 Naturlig variabilitet

De flesta föroreningar förekommer heterogent i provmatrisen. Exempelvis binder organiska föroreningar till organiska partiklar och metaller förekommer partikulärt i jorden. Ett jordprov ska därför motsvara partikelsammansättningen på den plats och det djup där provet togs. Den naturliga variabiliteten hos förorenade matriser kan medföra betydande osäkerheter och resulterar ofta i slumpmässiga fel vid provtagningen. Denna variabilitet kan delas in i fyra typer:

- Partikelvariabilitet
- Segreeringsvariabilitet
- Storskalig heterogenitet
- Tidsmässig variabilitet

Summan av partikelvariabilitet och segreeringsvariabilitet utgör den småskaliga heterogeniteten och den är mycket viktig att beakta vid all provhantering och provberedning. Den storskaliga heterogeniteten är viktig när stora jordvolymerna ska karakteriseras. Därför blir den en faktor att ta hänsyn till då provtagningsplaner utformas och när samlingsprov bereds av enskilda prov från en större volym. Tidsmässig variabilitet avser haltförändringar över tiden i den volym som ska karakteriseras. Några typiska exempel är haltförändringar i jord p.g.a. mikrobiell nedbrytning eller haltförändringar i strömmande ytvatten. Notera att haltförändringar p.g.a. felaktig provhantering är ett hanteringsfel, se avsnitt 3 i denna bilaga.



Figur 1.1. Exempel på provtagningskedja vid provtagning av förorenad jord [12]. Tre olika provtagningar sker och felen i varje provtagning adderas.

1.1 Partikelvariabilitet

Partikelvariabiliteten förekommer för alla typer av föroreningar och orsakas av att olika partikelstorlekar har olika föroreningskoncentrationer. Det fel som partikelvariabiliteten leder till blir störst om föroreningen förekommer i form av partiklar samt för material som innehåller stora partiklar (>2 mm). Ett exempel där partikelvariabiliteten kan få stor betydelse är kulfragment i sand från kulfång. Ett annat exempel är när föroreningen binder starkt till en speciell typ av partiklar, till exempel partiklar av organiskt material.

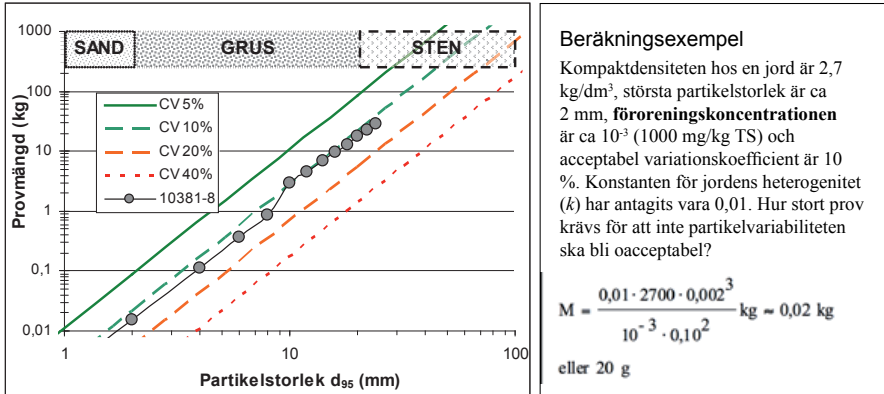
Partikelvariabiliteten medför en osäkerhet som aldrig kan elimineras helt och hållet. Däremot kan den minskas genom att man tar ett tillräckligt stort prov. I ett sådant prov representeras de största partiklarna på ett bra sätt, vilket är viktigt för att partikelvariabiliteten ska få så liten effekt som möjligt. Detta gäller oavsett om partiklarna innehåller den aktuella föroreningen eller inte. Orsaken är att stora partiklar har mer massa jämfört med små partiklar.

Partikelvariabiliteten kan skattas teoretiskt. Det finns ett stort antal publicerade ekvationer som beskriver hur osäkerheten beror av provmängden, se t.ex. [50],[15],[62]. En förenklad variant för att uppskatta nödvändig provmängd återges i Ekv 1-1 nedan, modifierad efter [62] tillsammans med ett beräkningsexempel i figur 1.2. Ekvationen förutsätter att de största partiklarna är förorenade och ger därmed ofta en försiktig skattning. Eftersom ekvationen är en generalisering bör den användas med försiktighet.

$$M = \frac{k \cdot \rho \cdot d_{95}^3}{a_i \cdot CV_p^2} \quad \text{Ekv 1.1}$$

där:

- M är provets massa [kg].
- k är en konstant som beror på provets heterogenitet med avseende på (1) partikelsammansättning, (2) partiklarnas form och densitet samt (3) förorenings fördelning på olika partiklar.
- ρ är kompaktdensiteten (utan porutrymmen) [kg/m³].
- d_{95} är ett mått på de största partiklarna i form av den siktstorlek som släpper igenom 95 % av materialet [m].
- a_i är koncentrationen av föroreningen (kg/kg).
- CV_p är den partikelvariabilitet man accepterar, uttryckt som en variationskoefficient (standardavvikelse dividerat med medelvärde).



Figur 1.2. Minsta nödvändiga provmängd som funktion av acceptabel variationskoefficient och partikeldiameter beräknad enligt Ekv 1-1. I figuren har också lagts in den provmängd som rekommenderas i SS-ISO 10381-8 [50].

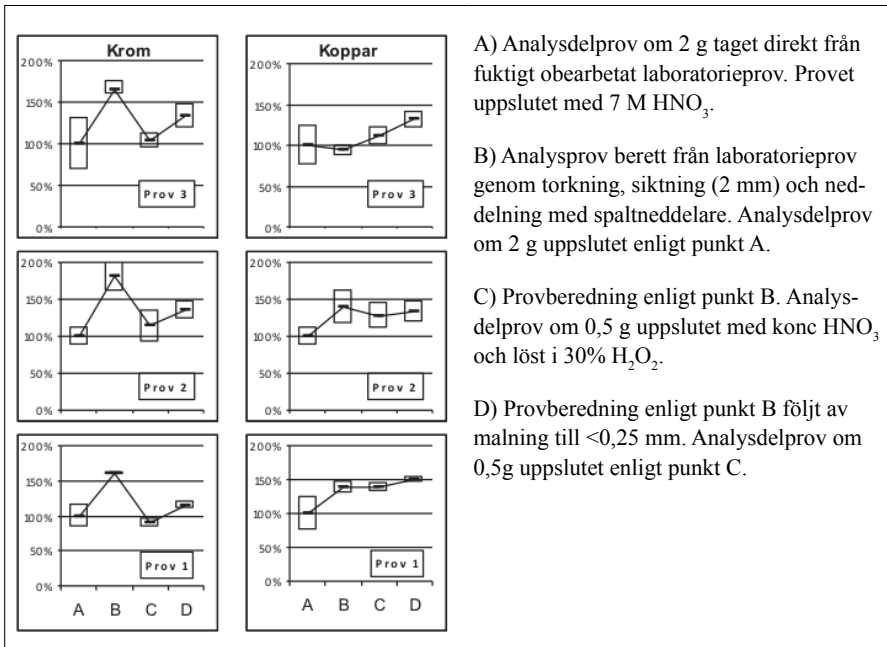
Lämpliga värden på parametrarna i Ekv 1-1 beror på förorenings och provtagningsmatrisens egenskaper. Det kan vara en komplicerad uppgift att identifiera den rätta parameteruppsättning. Det viktiga med i Ekv 1-1 och andra liknande ekvationer är dock att felets storlek (variansen) är proportionell mot de enskilda partiklarnas massa i kubik (d_{95}^3) och omvänt proportionell mot förekomsten av förorenade partiklar (a_i).

För att minska partikelvariabiliteten kan de större partiklarna tas bort genom siktning, vilket ibland rekommenderas vid beredning av jordprov före kemisk analys [51]. Ett annat sätt är att krossa och mala provet *innan* ett delprov tas ut för analys. Vilken metod som är att föredra beror på problemställningen och förutsättningarna. Bland annat finns det risk för hanteringsfel som kan ge stora systematiska avvikelser, se faktaruta 1.1. Vid siktningen bibehålls emellertid jordens ursprungliga utlakningsegenskaper bättre jämfört med vid krossning och malning. Stora partiklar kan dessutom många gånger siktas bort utan att det påverkar en riskbedömning på ett oönskat sätt, eftersom dessa har en liten relativ yta och därmed endast håller en liten del av den totala föroreningsmängden, se faktaruta 1.2.

Faktaruta 1.1. Fördelar och nackdelar med malning/krossning och siktning av prover före provtagning.

Fördelar	Nackdelar
+ partikelvariabiliteten minskar	- flyktiga ämnen avgår
+ segregeringsvariabiliteten minskar	- ämnen kan omvandlas
+ risken för fysiska provtagningsfel minskar	- finfraktioner kan avgå som damm
	- utlakningsegenskaperna kan förändras
	- ökad risk för korskontaminering och kontaminering från malningsutrustning
	- risk för tillfälliga fel vid hantering

Både bortsortering av stora partiklar och malning av provet ger för de flesta föroreningar en systematisk höjning av halten, jämfört med om ingen åtgärd görs. Hur stor höjningen blir beror på ämnets och jordens egenskaper, se figur 1.3. Vilken storleksfraktion av partiklar som provtas och hur de bearbetas kan alltså ha en avgörande betydelse för vilka halter som uppmäts. Detta är mycket viktigt att ta hänsyn till när man jämför sina analysresultat med referensvärden. Observera att prover som innehåller flyktiga eller lättnedbrytbara ämnen inte ska torkas, malas eller siktas, detta för att undvika systematiska fel.



Figur 1.3 Relativa förändringar i medelvärde och variationskoefficient för analyserad metallhalt vid val av olika provberednings- och uppslutningstekniker. Analysdata tillhandahållna från Analytica/ALS Laboratory Group (Analytica Rapport 020416 TR).

Faktaruta 1.2 Stora partiklars betydelse för miljö- och hälsorisker i ett förorenat markområde.

Vid en miljö- och hälsoriskbedömning bedöms de risker ett ämne utgör för olika skyddsobjekt, både för miljön och för människor. Riskerna bedöms utifrån hur ämnet sprids och hur skyddsobjekten exponeras [10]. Föroreningsutbyte mellan en jord och dess kontaktmedier sker främst vid partikelytorna. Eftersom små partiklar har en stor relativ yta (specifik yta) kommer egenskaperna för dessa vanligen helt dominera föroreningarnas beteende i jorden. Bortsortering av större naturliga jordpartiklar som grus och sten före kemisk analys kan därför ofta göras utan att relevansen hos uppmätta värden påverkas nämnvärt ur ett miljö- och hälsoriskperspektiv. Om det finns större ”föroreningsklumpar” eller trögflytande föroreningsfaser som klibbar fast på grus och sten, måste en separat bedömning göras för dessa. Den betydligt lägre specifika

Partikelnya för olika jordartiklar, modifierad efter [40]

Kornstorlek (mm)	Specifik yta (m ² /kg)
Grus	2-20 0,002
Finsand/grovsilt	0,2- 0,2
Ler	<0,002 2000

ytan hos stora föroreningspartiklar gör dock att föroreningsmängden relativt sett är liten i förhållande till partikelns volym. Större förorenade partiklar undersöks bäst som ett separat prov och provtas lämpligen med samma metoder som utvecklats för avfall. Om man vill beräkna den totala mängden av föroreningar i ett område är det viktigt att ta hänsyn till bortsorterade rena eller förorenade partikelfraktioner.

1.2 Partikelvariabilitet i vattenprover

Undersökning av vattenprover syftar normalt till att undersöka halten av föroreningar som är tillgängliga för människa och miljö eller transporteras med vattnet till en recipient. Ett ämnes tillgänglighet påverkas av hur det samspelar med andra ämnen och, framför allt, suspenderade partiklar i vattnet. Ofta används begreppet ”lösta föroreningar” som beteckning för den typ föroreningar som man vill undersöka, se faktaruta 1.3. I sjöar och vattendrag kan partikelburen transport vara av betydelse medan de ”lösta” formerna normalt dominerar för mark- och grundvatten [19]. I förorenade områden måste även hänsyn tas till att det kan förekomma en fri vätskefas av organiska ämnen som antingen flyter på grundvattentytan eller sjunker genom grundvattenzonen och ansamlas på/i tätare jordlager eller berg.

Faktaruta 1.3. Partikulära och lösta föroreningar i vattenprover.

Det finns ingen entydig kemisk eller fysikalisk definition mellan vad som är ”lösta” eller ”partikelbundna” former av en förorening. Exempelvis betraktas ämnen bundna till mycket små partiklar som inte sedimenterar - kolloidala partiklar - i allmänhet som lösta. I praktiken tillämpas en definition som innebär att former som kan avskiljas med hjälp av filtrering genom ett membranfilter med 0,45 µm maskstorlek betraktas som partikelbundna föroreningar medan sådana former som passerar filtret betraktas som lösta [20], [47]. Andra typer av filter med andra maskstorlekar förekommer. Filtrering med 0,1 µm membranfilter rekommenderas till exempel vid analys av löst järn [59].

För vattenprover där föroreningarna är lösta i vattenfasen är inte partikelvariabiliteten någon betydande felkälla. Om det däremot finns förorenade partiklar eller om föroreningen utgör en separat flytande fas i vattnet, till exempel som film eller droppar av olja [74], blir denna typ av provtagningsosäkerhet mycket betydelsefull. Provtagning av vatten måste utföras på ett sådant sätt att det uttagna provet är representativt för de biologiska, geokemiska och geofysiska förhållandena. Om det trots allt förekommer partiklar eller en separat fas av föroreningar i vattenprovet bör man redan vid själva provtagningen ta särskilda prov av dessa.

1.3 Segregeringsvariabilitet

Segregering, alternativt gruppering, av olika partikelstorlekar eller partiklar med olika densitet ger upphov till en variabilitet som kan ha betydelse vid provtagningen. Principen illustreras i figur 1.4. Ett nyöppnat paket müsli är ett exempel på ett kraftigt segregerat material, där de större partiklarna återfinns längst upp och de mindre längre ned i förpackningen. Det är vanligtvis gravitationen som ger upphov till segregering av partiklar, särskilt om materialet rörs om eller skakas. Omrörning kan därför vara en dålig metod för att minska variabiliteten, särskilt om materialet är torrt. Även annan hantering, som att hålla upp materialet i en hög, riskerar leda till att partikulära material segregerar.

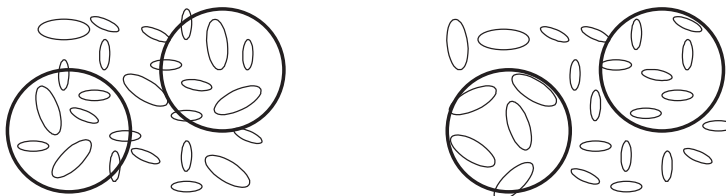
Segregeringsvariabiliteten kan begränsas genom att man använder särskilda tekniker och utrustningar för neddelning. Ett ännu bättre sätt är att ta ett stort antal (n) delprov från slumpmässigt valda positioner i materialet och slå samman dessa, så kallad upprepad delprovtagning. Om detta utförs korrekt kan segregeringsvariabiliteten uppskattas med hjälp av Ekv 1-2. Ekvationen är en generalisering som gäller under vissa förutsättningar och den ska därför användas med försiktighet.

$$CV_s = \frac{CV_p}{\sqrt{n}} \quad \text{Ekv 1-2}$$

där:

- CV_s är segregeringsvariabiliteten uttryckt som variationskoefficient.
- CV_p är partikelvariabiliteten uttryckt som variationskoefficient.
- n är antal prov.

Observera att segregeringsvariabiliteten (CV_s) kan förväntas bli mindre än partikelvariabiliteten vid korrekt utformad provtagning.



Figur 1.2 Principen för segregeringsvariabilitet. I den vänstra provtagningen blir variabiliteten låg medan den högra ger stor variabilitet (efter [13]).

Materialens partikelstorlek har en viss betydelse för risken för segregering vid homogenisering. Segregering sker ofta vid partikelstorlekar som överstiger 0,075 mm medan det vid partikelstorlekar på 0,010-0,075 mm finns segregeringstendenser. Under 0,01 uppstår inte någon avsevärd segregering [79].

1.4 Storskalig heterogenitet

Denna typ av naturlig variabilitet har mycket stor betydelse då medelhalten i en större jordvolym ska bestämmas, t.ex. en schaktruta, ett delområde eller en fastighet. Den storskaliga heterogeniteten får därför stor betydelse vid bl.a. riskbedömningar och saneringar, där medelhalten i ett område ofta är en viktig parameter. En provtagningsstrategi som ofta tillämpas för att minska effekten av den storskaliga heterogeniteten är att bereda ett samlingsprov av flera enskilda prov som tagits i området. Vid en sådan strategi representerar samlingsprovet även den storskaliga heterogeniteten. Där samlingsprov inte används måste den storskaliga heterogeniteten beskrivas på annat sätt, t.ex. genom interpolerade kartor, normalfördelningsplottar eller andra statistiska sammanställningar av data.

1.5 Tidsmässig variabilitet

Den tidsmässiga variabiliteten kan vara viktig att beakta vid provtagning av strömmande material som grundvatten och ytvatten, där halterna kan variera över tiden. Den tidsmässiga variabiliteten kan även ha en viss betydelse vid provtagning av jord, åtminstone för ämnen som påverkas av biologisk eller kemisk nedbrytning. Ett exempel är trikloreten samt dess nedbrytningsprodukter. Halten trikloreten i jorden kan avta över tiden medan halterna av nedbrytningsprodukterna kan uppvisa en mer komplicerad variabilitet, beroende på hur långt nedbrytningen fortgår. Vid provtagning av klorerade kolväten i grundvatten kan den tidsmässiga variabiliteten vara ännu mer komplicerad eftersom den bl.a. beror av både nedbrytning och grundvattenströmning.

Vid provtagning och analys av ämnen som kan brytas ned eller omvandlas biologisk/kemiskt eller avdunsta blir tidsmässiga aspekter viktiga även vid provhantering, se avsnitt 3.

2 Fysiska provtagningsfel

Två typer av fysiska provtagningsfel kan uppkomma vid själva provtagningen, avgränsningsfel respektive uttagsfel. Dessa fel är ofta systematiska och de måste därför undvikas så långt det är möjligt.

2.1 Avgränsningsfel

Den provvolym som ska tas ut måste avgränsas på ett korrekt sätt, annars uppkommer ett fel. Om materialet som provtas har sträckts ut till en långsträckt ”limpa” (1-dimensionell provtagning) är den korrekta formen på ett prov ett tvärsnitt genom hela ”limpan”. Vanligare är att volymen som provtas har en relativt plan överyta och förhållandevis liten tjocklek (2-dimensionell provtagning) och i detta fall är den korrekta formen på ett prov en cylinder som penetrerar hela volymens tjocklek. Om däremot materialet är upplagt i en hög eller liknande är en sfär den korrekta formen på ett prov (3-dimensionell provtagning). Vid provtagning bör denna 3-dimensionella provtagning undvikas. Detta kan göras genom att man jämnar ut materialhögar till antingen 1-dimensionell eller 2-dimensionell form.

Orsaken till avgränsningsfel är att man väljer en felaktig provvolym i förhållande till den form och volym som materialet har som ska karaktäriseras. Om man exempelvis vill karaktärisera ett jordlager med tjockleken 1,5 meter, men väljer en cylinderformad provvolym med ett djup på bara 1 meter, leder detta till ett avgränsningsfel. Felet uppkommer i detta fall på grund av att provet inte representerar hela jordlagret. Liknande fel kan uppkomma vid alla typer av provtagningar, även på laboratorium.

2.2 Uttagsfel

En korrekt avgränsning av provet enligt ovan är inte tillräcklig för att undvika fysiska provtagningsfel. Provet måste också tas ut med hjälp av korrekt utformad provtagningsutrustning. Brister i metodik och utrustning gör att den mängd material som faktiskt tas ut ofta avviker från avgränsningsvolymen (se ovan). Denna skillnad mellan avgränsad och uttagen volym ger upphov till ett fel som blir större ju grövre partiklar som finns i provet. Felet kan minskas genom att korrekt utformad provtagningsutrustning används, se t.ex. [62] [14]. Generellt gäller att provtagningsutrustning för partikulära material bör vara skarpkantad så att den kan skära genom aggregat och klumpar av finpartiklar.

3 Hanteringsfel

Gruppen hanteringsfel innefattar alla typer av felkällor som inte har att göra med själva provtagningen eller mätningen i det analytiska instrumentet. Hanteringsfel kan uppkomma både i fält, under transport och på laboratorium. De viktigaste hanteringsfelen är:

- Kontaminering (förorening av provet)
- Förlust av ämnen
- Förändrad sammansättning
- Tillfälliga fel och misstag
- Förfalskning eller sabotage

Hanteringsfelen kan begränsas genom att lämpliga kvalitetssäkringsrutiner följs och att personalen har god kunskap och utbildning.

3.1 Kontaminering

Med kontaminering menas att halten av ett ämne i ett prov förhöjts som en följd av tillförsel av ämnet från en annan källa. Man brukar skilja på korskontaminering och extern kontaminering. Korskontaminering orsakas av att föroreningar smittar mellan olika prover som hanteras med samma provtagningsutrustning. Detta undviks bäst genom användning av engångsutrustning eller utrustning som enkelt kan rengöras.

Extern kontaminering orsakas av föroreningar som tillförs från externa källor, exempelvis förorenade provkärl eller rengöringsvätskor. Denna undviks genom att välja provtagningsutrustning och provkärl som är fria från den typ av ämnen som skall undersökas och som är väl rengjorda. Damm eller flyktiga organiska ämnen och kvicksilver kan spridas i omgivningen och orsaka förhöjda bakgrundshalter, både i provtagningsmiljön och på analyslaboratoriet. Många flyktiga organiska ämnen är också vanliga i kemiska produkter (drivmedel och lösningsmedel), vilket bidrar till höjda bakgrundshalter.

Systematiska fel som orsakas av kontaminering kan undersökas genom att rena provmatriser, så kallad blankprover, får ingå i kvalitetskontrollen.

3.2 Förlust och förändrad sammansättning av ämnen

Förluster och förändrad sammansättning i samband med provhantering kan orsakas av i huvudsak fem olika processer: (1) förångning av flyktiga ämnen, (2) förlust av finpartiklar vid provberedning, (3) adsorption till provhanteringsutrustning och provkärl, (4) biologisk eller kemisk nedbrytning av organiska ämnen och (5) omvandling av ämnen som en följd av förändring av geokemiska parametrar. Olika typer av ämnen är olika känsliga för dessa effekter, vilket beskrivs översiktligt i tabell 3.1.

Tabell 3.1 Generell och förenklad indelning av föroreningar i grupper med hänsyn till risken för förluster vid provhantering

Process som kan orsaka förlust / Ämnesgrupp	Förångning	Biologisk nedbrytning eller omvandling	Kemisk nedbrytning eller omvandling	Adsorption
Flyktiga organiska ämnen (VOC)	XXX	XXX	XX	XX
Polära måttligt flyktiga organiska ämnen (SVOC)	XX	XXX	XX	XX
Opolära måttligt flyktiga organiska ämnen (SVOC)	XX	XX	XX	XXX
Totalhalt metaller utom kvicksilver	X	X	X	XX
Kvicksilver, cyanid	XX	XX	XX	XX
Specifika metallspecier t.ex. Cr(III)	XX	XXX	XXX	XX

X= Vanligtvis försumbar effekt

XX= Inte försumbar effekt

XXX = Betydande effekt

3.2.1 Förångning av flyktiga ämnen

Alla organiska ämnen har mer eller mindre flyktiga egenskaper och brukar delas in i grupperna flyktiga organiska ämnen (VOC, *Volatile Organic Compounds*) och måttligt flyktiga organiska ämnen (SVOC, *Semi Volatile Organic Compounds*). Som ett mått på ett ämnes flyktighet, eller avdunstningspotential, används ångtrycket för det rena ämnet eller Henrys konstant som anger avdunstningspotentialen om ämnet är utblandat i vatten. Ofta utnyttjas dock ett organiskt ämnes kokpunkt som ett mått på dess flyktighet vilken är ett sämre mått på flyktigheten än ångtrycket men används eftersom det inte finns kunskap om alla organiska ämnens ångtryck.

Det finns ingen entydig definition av flyktiga och måttligt flyktiga ämnen. Vanligen utgår man från de rena ämnens fysikalisk-kemiska egenskaper där man definierar flyktiga ämnen som ämnen med kokpunkt över 300 °C [52], med en Henrys konstant större än 1 eller ett ångtrycket över 0,013 kPa ($0,13 \cdot 10^{-3}$ atm) vid 25 °C [53].

Ett ämnes avdunstningspotential varierar med provets och omgivningens temperatur, generellt ökar den med stigande temperatur. Avdunstningspotentialen hos organiska ämnen kan dock skilja sig åt med flera tiopotenser, trots att alla faller under definitionen för flyktiga organiska ämnen. Polära och förhållandevis vattenlösliga ämnen (t.ex. MTBE), har i torra prover ofta ett högt ångtryck, men får en jämförelsevis låg avdunstningspotential (Henrys konstant) i våta prover. Förekomsten av partiklar och ytor till vilka VOC kan binda eller fri fas av SVOC i vilken de kan lösa sig, kan ge en lägre avdunstningspotential.

Förångningen från ett prov påverkas inte bara av ämnets avdunstningspotential utan även av den hastighet som det kan transporteras från provet till omgivande luft. Ett mått på transporthastigheten är ämnets diffusionshastighet. För flyktiga organiska ämnen är diffusionskoefficienten av storleksordning $0,00005 \text{ cm}^2/\text{min}$ i vatten och $5 \text{ cm}^2/\text{min}$ i luft. Hastigheten är alltså ungefär 10 000 ggr större i luft jämfört med vatten. Förlusten av flyktiga ämnen från fuktiga finkorniga jordar där porerna är vattenmättade går därmed betydligt långsammare än från ett torrt prov där porerna är fyllda av luft. Även provets storlek och yta mot atmosfären får betydelse eftersom föroreningar måste transporteras från provets centrum ut till dess yta för att avgå från provet. Stora prov som hanteras försiktigt utan omrörning får därför mindre förluster än små prover.

Oorganiska ämnen som cyanid och sulfid kan förångas och bilda giftiga gaser vid lågt pH. Kvikksilver är en metall som i vissa former är flyktig. En undersökning av kraftigt kvicksilverförorenade svenska jordar visade att elementärt kvicksilver, Hg⁰, utgör den helt dominerande kvicksilverformen som avgår från jorden. Med ökad temperatur ökade också avgången i proportion till ångtrycket [41]. Prover som ska analyseras med avseende på kvicksilver ska därför hanteras separat från övriga metallprover och på liknande sätt som prover som ska analyseras med avseende på flyktiga organiska ämnen.

Systematiska fel som orsakas av förluster genom förångning begränsas genom åtgärder som minimerar förlusterna. Det systematiska felets storlek kan kontrolleras genom att en känd mängd referenssubstans tillsätts ett fältreplikat (spikas). Metoden kräver tillgång till kvalificerad expertis och skall alltid utformas i samarbete analyslaboratoriet.

3.2.2 Adsorption

Förluster av ämnen kan ske genom adsorption till provhanteringsutrustning och provkärl. Sådana förluster är speciellt framträdande för vattenprover där halterna av ämnen ofta är låga

och kontakten med utrustningen omfattande. Förluster kan också ske genom att partiklar som finns i, eller bildas i, vattenprovet fastnar på provbehållarnas ytor. Adsorptionseffekter är viktiga för de flesta organiska och oorganiska ämnen men av särskilt stor betydelse för opolära måttligt flyktiga organiska ämnen. Adsorption är också av stor vikt när det förekommer en fri fas av flytande organiska ämnen i vattenproverna. För att motverka adsorption av metaller vid längre provförvaring är det vanligt att man konserverar proverna med en syratillsats [54].

3.2.3 Biologisk och kemisk nedbrytning

Många organiska föreningar kan brytas ned både biologisk och kemiskt, vilket självfallet bör undvikas i uttagna prov eftersom det minskar föroreningshalten. Intermediära nedbrytningsprodukter kan också bildas, vilka kan ge falska analysresultat. Dessutom kan nedbrytningsprodukter vara mer toxiska, vilket påverkar eventuella toxikologiska tester samt riskbedömning.

Ämnen som binder hårt till partiklar skyddas i viss mån från nedbrytningsprocesser, vilket gör att opolära och måttligt flyktiga organiska ämnen generellt sett är mindre känsliga för dessa processer jämfört med flyktiga organiska ämnen och polära måttligt flyktiga organiska ämnen.

Biologisk nedbrytning av organiska ämnen i ett prov kan kraftigt påverka provets pH, ändra redoxförhållanden genom att syre förbrukas, men också påverka förekomsten av ämnen som komplexbinder föreningar. Detta kan tydligt påverka i vilken form många metaller uppträder och påverka deras toxicitet och löslighet. På samma sätt leder syresättning av naturligt anaeroba (syrefattiga) prover till en påverkan av metallernas löslighet, toxicitet och vilken form de uppträder. För de flesta metaller är detta vanligen av försumbar betydelse vid bestämning av totalhalten eftersom upparbetningsmetoderna löser alla former av metaller. Om man vill undersöka vilka former av metaller som finns, eller undersöka metallernas lakbarhet, kan dock påverkan från biologisk aktivitet få stor betydelse.

För att minska den biologiska och kemiska processerna finns olika konserverings- eller stabiliseringsmetoder. Prover kan kylas ned (<4°C) vilket minskar hastigheten hos både de biologiska och kemiska nedbrytnings- och omvandlingsprocesserna. Nedkylning är därför mycket användbar som en generell skyddsåtgärd. Att torka proverna (till TS <5 %) minskar den biologiska nedbrytningen. Nedfrysning tillämpas ibland för att avbryta nedbrytningsprocesser vid toxicitetstester men bör undvikas vid kemiska analyser. Olika typer av konserveringsmedel (surgörning till pH 1-2 för vattenprover och metanol för jordprover) kan användas för att avbryta biologisk aktivitet och stabilisera proven. Alla åtgärder förutom nedkylning riskerar att påverka provets egenskaper och kan verka störande för senare analyser.

Kemisk nedbrytning eller omvandling sker i allmänhet snabbast när provet utsätts för extrema förhållanden som mycket högt eller lågt pH, starkt solljus, eller kraftigt oxiderande eller reducerande förhållanden. Många av de reagenser som används för att förhindra nedbrytning och för konservering av en substans får ofta negativa effekter på andra substansgrupper. Prover för olika typer av analyser bör därför generellt tas och hanteras i separata provkärl.

Lösta ämnen i vatten förekommer vanligen i relativt låga halter och växelverkar snabbt med omgivningen. Vattenprover är därför känsligare än jordprover för förändrade förhållanden som höjd, temperatur, solljus och redox-förhållanden samt interaktion med provbehållarmaterialet. Vattenprover kan därför lätt kontamineras. Hantering av vattenprover efter själva provtagnings-tillfället riskerar alltid att ändra föroreningarnas form och därmed föroreningarnas tillgänglighet ("löslighet") och skall därför alltid så undvikas långt som möjligt. För att minska vattenprovets

känslighet används ibland olika metoder för att konserver eller stabilisera proverna. Konserveringsåtgärder bör alltid utarbetas i samråd med det aktuella laboratoriet. I förekommande fall är det också en fördel om laboratoriet preparerar provflaskorna med lämpligt konserveringsmedel. Det garanterar att rätt typ och kvalitet av konserveringsmedel nyttjas.

3.3 Tillfälliga/grova fel

Tillfälliga eller grova fel uppkommer till följd av misstag som felaktig provmärkning, förväxling av prov, tappade prov, skadade provkärl eller felaktiga provkärl etc. Sådana fel är i huvudsak oberoende av ämne eller substansgrupper. Vattenprover och prover som innehåller obeständiga ämnen (t.ex. flyktiga eller lättnedbrytbara ämnen) kan däremot vara känsligare för felaktiga och skadade provkärl eller förlängd transporttid. Högre krav på förpacknings- och transportrutiner bör därför ställas för sådana prov och ämnen. Tillfälliga fel motverkas genom att:

- Det finns tydliga och väldokumenterade rutiner för hur prover skall dokumenteras, märkas och hanteras.
- Provtagningsutrustning och provkärl som används fungerar väl i fält och vid transport.
- Märkning av provet innehåller begränsad information, i första hand tidpunkt och entydig beteckning. Ibland kan det även finnas anledning att förse provet med information om konserveringsmedel eller annan provbehandling. Mer omfattande dokumentation av provpunktens och provets egenskaper bör istället föras i ett protokoll.
- Väl utarbetade protokoll används, där hanteringen dokumenteras. Dokumentationen bör göras fortlöpande direkt efter det att ett prov har tagits, behandlats och märkts och inte skjutas fram till ett senare tillfälle.
- Det finns rutiner för korrekt dokumentation, märkning och kontroll av provkärlets funktion när prover lämnas vidare i provhanteringskedjan.
- En tydlig dokumentation av provets utseende och karakteristik, både vid provtagnings-tillfället och i samband med olika provberedningsprocedurer, kan användas för att i efterhand kontrollera misstänkta förväxlingar och att analysresultaten inte motsäger provets karaktär. Manuella eller automatiska datakontrollrutiner bör användas för att granska om uppenbara orimligheter föreligger hos analysresultaten och identifiera denna typ av fel, till exempel balansberäkningar för grundvattenprover [21].

En tydlig dokumentation av provets utseende och karakteristik både vid provtagningsstillfället och i samband med olika provberedningsprocedurer kan användas för att i efterhand kontrollera misstänkta förväxlingar och att analysresultaten inte motsäger provets karaktär. Manuella eller automatiska datakontrollrutiner bör användas för att granska om uppenbara orimligheter föreligger hos analysresultaten och identifiera denna typ av fel till exempel balansberäkningar för grundvattenprover [24]. Det finns även statistiska metoder som kan användas för att avgöra om enskilda mätvärden utgör avvikare (outlier) som bör uteslutas för en korrekt statistisk analys.

4 Analysfel

Analysfelet är det fel som uppkommer vid mätning, antingen i fält eller på laboratorium. För att kunna bedöma analysfelets storlek är det viktigt att klargöra hur detta fel rapporteras, bland annat om några av ovanstående felkällor ingår i det rapporterade felet. Generellt är det slumpmässiga analysfelet på laboratorium betydligt mindre än summan av övriga slumpmässiga fel i provtagningskedjan.

Moderna slutbestämningsmetoder som ICP-MS för metaller eller GC-MS för organiska ämnen innebär ofta att analysparameterns identitet bestäms med stor säkerhet och att störande effekter som påverkar kvantifiering identifieras i utvärderingen. I många äldre våtkemiska eller spektrofotometriska analysmetoder, eller metoder där en summaparameter bestäms, är identifieringen inte entydig och mätresultatet kan påverkas kraftigt av förekomst av störande ämnen. Vanligen är risken för och effekten av störningar dokumenterad i metodens beskrivning (standard) men det krävs en aktiv åtgärd i form av en bedömning eller kontrollerande mätning för att upptäcka störningen. Det är av stor vikt att ansvaret för vilken organisation (provtagare/utvärderare eller analyslaboratoriet) som skall bedöma och identifiera förekomsten av störande effekter i analysgenomförandet anges tydligt.

5 Bestämning av osäkerheter och totala felet i data

Kedjan från provtagning i fält till analys vid laboratorium består av flera olika steg, se figur 1.1. Fel eller variabilitet i varje steg påverkar den totala osäkerheten i resultatet. Det kan vara mycket svårt att bestämma storleken på de olika felen men vissa fel är enklare att kvantifiera än andra, till exempel partikelvariabiliteten. De fysiska provtagningsfelen samt hanteringsfelen är betydligt svårare att uppskatta och bör därför minimeras genom kvalitetssäkringsrutiner. Systematiska fel bör undvikas så långt det är möjligt, medan vissa slumpmässiga variationer är oundvikliga. Det totala slumpmässiga felet är summan av alla olika slumpmässiga fel i samtliga steg i provtagningskedjan, enligt Ekv 5-1. Det är varianserna som ska summeras, dvs. kvadraterna på standardavvikelseerna, eller kvadraterna på variationskoefficienterna:

$$CV_{TOT} = \sqrt{CV_{Variabilitet}^2 + CV_{Uttag}^2 + CV_{Hantering}^2 + CV_{Analys}^2} \quad \text{Ekv 5-1}$$

De fyra variationskoefficienterna (CV) i högra ledet av Ekv 5-1 motsvarar summorna av de slumpmässiga fel som beskrivs i respektive kapitel (se kapitlen om naturlig variabilitet, fysiska provtagningsfel, hanteringsfel samt analysfel). Det är viktigt att påpeka att de största felen kommer att dominera det totala felet. Åtgärder för att minska det totala felet bör därför inriktas mot de största felen. Fel som är mindre än en fjärdedel av det största felet är av underordnad betydelse. Denna tumregel kan användas för att bedöma vilka av de slumpmässiga felen som har betydelse för resultatet. Vid en korrekt utformad provtagning av förorenad mark är det normalt den storskaliga heterogeniteten (ingår i $CV_{Variabilitet}$ i Ekv 5-1) som ger upphov till det största slumpmässiga felet när syftet är att bedöma miljö- och hälsorisker med förorenad jord.

Bilaga 3

Provhantering inom svensk miljöövervakning

Nedan beskrivs översiktligt utförandet av svenska miljöövervakningsmetoder. Resultaten från dessa kan utgöra lämpliga referensdata och bakgrundshalter vid utvärderingar av undersökningar av förorenade områden.

Jordprover

SLU genomför miljöövervakning av metaller i både skogsmark och jordbruksmark. I skogsmark tas prov från humuslagret och flera olika markhorizonten i mineraljorden ned till den opåverkade C-horisonten medan jordbruksmark provtas i matjordsskiktet (0-20 cm) och alv (nivån under matjordsskiktet). Proven lufttorkas och siktas till <2 mm. Proven homogeniseras genom omrörning innan uttag av analysprov. Prover från jordbruksmark uppsluts därefter med 7 M salpetersyra innan analys [31] medan prover från skogsmark bearbetas vidare genom malning och uppsluts i litiumboratsmälta som löses i salpetersyra innan analys [32].

SGU genomför nationellt och regionalt täckande undersökningar av metaller i svenska jordar. Proven tas huvudsakligen i C-horisonten men det förekommer även karteringar där man undersöker ytjordar för att få kunskap om bl.a. diffus tätortspåverkan. Moränprover vakuumtorkas och siktas <0,063 mm medan sedimentprover (huvudsakligen lera) siktas på nylonsikt med 2 mm maskvidd före analys [34]. Proverna uppsluts med 7 M salpetersyra. Moränprover som siktas till <0,063 mm ger vid analys metallhalter som är i genomsnitt 70% högre än om analysen genomförs på partiklar <2 mm [38].

Sedimentprover

Övervakning av metallhalter i sediment ingår i Naturvårdsverkets Handbok för miljöövervakning [33] [34] med följande generella rekommendationer.

Sedimentprovtagning görs på ackumulationsbottnar motsvarande 0-1 eller 0-2 cm av ytsediment. Provtagning av skiktet 0-2 cm är mindre känsligt för precisionen i uttag av provet och i förhållande till säsongsvariationer som följd av resuspension och sedimentation i ytsedimentet. Ackumulationsbottnar motsvarar per definition sådana bottnar där partiklar med en diameter <0,063 mm deponeras [35]. Analyser bör utföras på partikelfraktionerna <0,063 mm och proverna bör sällas om det förekommer större fraktioner. Om det förekommer aggregat (Mn och Fe-noduler) skall sådana plockas bort innan analys. Viktiga stödvariabler för att kunna tolka resultaten är

sedimentets halt av organiskt material (glödförlust, alternativt organiskt kol), redoxförhållanden, vattenhalt samt halt av järn och mangan. Provet bör helst frystorkas vid torkning eftersom det finns risk för förluster av kvicksilver vid torkning i värmeskåp. Provet uppsluts i salpetersyra.

Sedimentprovtagning för övervakning av bekämpningsmedel i mindre vattendrag genomförs av SLU en gång per år. Med sedimenthämtare tas några sedimentkärnor nära provtagningsstationen för att få ett representativt samlingsprov av tillräcklig mängd. Vid svårigheter att få upp prover med hjälp av hämtare (t.ex. vid otillräcklig fasthet eller djup på sedimenten) kan sedimentprov försiktigt hämtas upp med hjälp av en skopa [29].

Grundvattenprover

I Sverige sker miljöövervakning av grundvattenkvalitet främst i SGU:s regi [21] [24]. Övervakning sker i naturliga källor, allmänna vattentäkter och grundvattenrör. Längre tidserier för analysparametrar av intresse för förorenade områden finns i huvudsak för ett antal metaller. Provtagningstekniskt tas prover i grundvattenrör genom omsättning av vatten (1-2 rörvolymmer så att stagnant vatten omsätts) varefter prov pumpas upp med en peristaltisk sugpump i ett slutet system. Vattenkvaliteten vid provtagning övervakas med avseende på syrehalt och temperatur (genom flödescell). Prover tas i separata provkärl för de olika analyserna. För analys av ammonium och fosfat och TOC filtreras proverna genom ett 5 µm filter och för metaller genom ett 0,45 µm membranfilter. Proverna filtreras i fält med filterutrustning direkt kopplad till pumpen för att minska störande provtagnings effekter, speciellt när grundvattenrör är nyetablerade, och att skydda analysutrustning från att skada orsakat av partiklar. Filtrering innebär systematiska fel. SGU rekommenderar att de första årens mätningar tolkas med försiktighet eftersom rörsättning och rensning av rören påverkar grundvattnet i den närmaste omgivningen. SGU:s mätningar sker i långa tidsserier med upprepade provtagningar vilket minskar felens betydelse [24].

Proverna hålls nedkylda och transporteras så fort som möjligt i kylboxar till analyslaboratoriet. Konservering av metallprover genom surgörning med salpetersyra sker på laboratoriet.

Inledande provtagningar har också genomförts för organiska ämnen som är reglerade i Vattendirektivet. Analys görs då på ofiltrerade prover.

Övervakning av grundvattenkvalitet sker även av SLU inom jordbruksområden med huvudinriktning mot närsalter och bekämpningsmedel [29]. Provtagning och analys sker i princip i enlighet med den metodik som tillämpas för SGU:s provtagning, se ovan.

Ytvattenprover

Miljöövervakning av vattenkvalitet i ytvatten sker i Naturvårdsverkets regi och genomförs av SLU (IMA). Av de toxiska ämnena är det huvudsakligen metaller som analyseras. Vid provtagning av sjöar och vattendrag tas ytprov (på 0,5 m djup, eller grundare om vattendjupet är mindre). Rena flaskor i polyeten används, som sköljs två gånger med provvatten ute i fält. Proverna förvaras kylt och mörkt och skickas snarast möjligt till laboratorium. Metallanalys av vatten från vattendrag görs avseende totalhalt eller löst andel (filtrering 0,45 µm). Prover från sjöar filtreras inte.

Provtagning av bekämpningsmedel i ytvatten sker via tidsintegrerad provtagning av vatten under 1 vecka med automatiska provtagare [29]. Provtagningen sker under växtodlingssäsongen med uppehåll under sensommaren då det ofta är vattenföring i bäckarna.

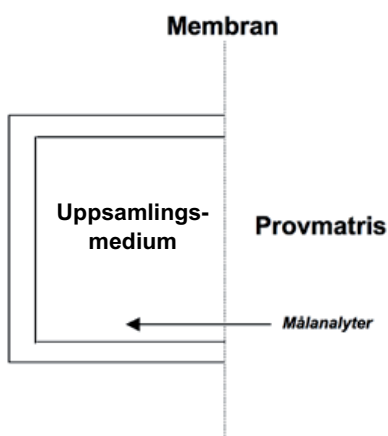
I sammanhanget kan även nämnas metoden för miljöövervakning av metallhalter i vattenmossa [36]. Metoden fungerar som en integrerande passiv provtagare. Referensdata finns tillgängliga i ska bedömningsgrunder för miljökvalitet men det finns dock stora luckor i kunskapen om vattenmossa som miljöindikator. Metoden används av SGU i deras biogeokemiska kartering där även andra vattenväxter utnyttjas på liknande sätt.

Bilaga 4

Passiva provtagare

Ett växande fält inom provtagning är användandet av passiva provtagare och teknikerna har stor potential att kunna användas vid utvärdering av förorenade områden. Flera kommersiella analyslaboratorier tillhandahåller passiva provtagare för provtagning av organiska och oorganiska föreningar i olika matriser, främst i vatten men även i jord och sediment.

Passiva provtagare bygger på att molekylerna som ska analyseras i provmatrisen adsorberas eller absorberas till ett uppsamlingsmedium i provtagaren (se figur 1 nedan). Uppsamlingsmediet är oftast selektivt för ämnena som ska analyseras och kan vara ett organiskt lösningsmedel, en resin, ett polymerskikt eller en diffusionsbarriär [88]. Vid analys extraheras analyterna som har ansamlats, och vanligen anrikats, i uppsamlingsmediet. Uppsamlingsmediet upparbetas sedan på laboratoriet eller används direkt för slutbestämning beroende av vilket uppsamlingsmedium som använts.



Figur 1. Schematisk bild över principen för passiva provtagare.

Passiva provtagare syftar till att mäta den fritt lösta koncentrationen av ämnena i provmatrisen, och inte de som är bundna till partiklar, organiskt material eller otillgängliga på annat sätt. Endast fria, obundna ämnen diffunderar genom membranet i provtagaren. Passiva provtagare är normalt på plats under lång tid (ofta dagar eller veckor) vilket är en fördel inom miljöövervakning. Till skillnad mot konventionell provtagning där man får en ögonblicksbild vid provtagningstillfället ackumuleras analyterna vid passiv provtagning istället ofta under lång tid

och koncentrationen mäts som ett tidsbaserat medelvärde (Time weighted average, TWA) över hela provtagningstiden. Information som erhålls på detta sätt är lämplig för att få en långsiktig överblick över föroreningsnivåerna i ett given medium, och är okänslig mot tillfälliga, extrema variationer i koncentrationer av föroreningar [90]. Fördelar och nackdelar med passiv provtagning sammanfattas i tabell 1 nedan.

Tabell 1. För- och nackdelar med passiva provtagare.

Fördelar med passiva provtagare	Nackdelar med passiva provtagare
Mäter endast fria, obundna ämnen	Mäter endast fria obunda ämnen, vilket gör att inga totalhalter kan analyseras
Mindre känsliga för partikelkontaminering	Ger ingen differentiering över tid vilket gör att kortvariga punktutsläpp kan leda till feltolkningar av föroreningssituationen
Kan användas för att uppskatta ämnens biotillgänglighet och toxiska effekter	Upptaget kan påverkas av yttre faktorer såsom temperatur, strömningsförhållanden mm
Relativt små och lätthanterliga	Standardiserade metoder saknas vilket gör utvärdering omständigt
Minimalt underhåll under provtagningsperiod	Svårigheter att kvalitativt bestämma halter eftersom det finns osäkerheter i upptagshastighet
Används under längre tidsperioder vilket kan ge en bra överblicksbild av föroreningssituationen i ett område.	
Enkelt och kostnadseffektivt för att lokalisera utsläppskällor	

I dagsläget saknas standardiserade metoder för passiva provtagare och resultaten kan därför inte användas utan att en särskild kvalitetsstudie gjorts. Användning av passiva provtagare kräver därför särskild expertis så att kalibrering och hantering sker på ett korrekt sätt.

Det finns ett flertal olika typer av passiva provtagare, några av de vanligare är sammanställda i tabell 2 nedan.

Tabell 2. Sammanställning av vanligt förekommande tekniker för passiv provtagning.

Namn	Matris	Lämpliga analyter
Semipermeable Membrane Devices (SPMD)	Vatten Luft (Sediment)	Hydrofoba organiska föreningar (t.ex. PAH, PCB och dioxiner)
Diffusive Gradient in Thin Films (DGT)	Vatten (Sediment) (Jord)	Metallkationer (t.ex. Cu, Cd, Cd, Ni, Pb och Zn)

Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)	Avlopps-, söt eller saltvatten	Polära organiska föreningar (t.ex. pesticider och läkemedelsrester)
Solid Phase MicroExtraction (SPME)		Opolära ämnen
Polyoxymetylen	Jord	

Bilaga 5

Slutbestämning av kemiska analyser

Vid utvärdering av analysresultat är det viktigt att känna till hur proverna har behandlats på laboratoriet för att få en förståelse för vilka parametrar som kan ha inverkan på resultaten och hur man kan resonera vid val av analysmetoder och tekniker. I kapitel 4 beskrivs hur kemiska analyser av prover från förorenade utförs på analyslaboratorier. I denna bilaga beskrivs mer ingående hur slutbestämning sker för organiska och oorganiska ämnen för jord- och sediment-prover, vatten och luft.

1 Slutbestämning

Slutbestämning av ämnen görs oftast på samma sätt oberoende av matris, nedan beskrivs de vanligaste slutbestämningsteknikerna för olika ämnesgrupper.

1.1 *Metaller och metalloider*

Tillgängliga tekniker för bestämning av spårmetaller har genomgått en dynamisk utveckling under de senaste decennierna. I faktaruta 1 nedan beskrivs några av de vanligaste analysmetoderna. Samtliga beskrivna analysmetoder är relativa, dvs. de är liksom andra spektrometriska metoder beroende av kalibrering mot lösningar med känt innehåll av de sökta analyterna.

Faktaruta 1. Vanliga detektionsmetoder för metaller och metalloider.

Atomabsorptionsspektrometri (AAS):

Introduktionen av atomabsorptionsspektrometrien (AAS) under 60- och 70-talen utgjorde ett stort framsteg vad gäller precision och känslighet, speciellt när grafitugnen introducerades som atomiseringsmetod som alternativ till acetylenflamma. Olika varianter på AAS har använts i mycket stor omfattning alltsedan 70-talet på laboratorier inom olika områden. Känsligheten speciellt hos AAS med grafitugn tillåter bestämning av låga koncentrationer av många element, t.ex. i naturliga vatten. Metodens begränsning är bl.a. att särskilda ljuskällor krävs för varje enskilt element, vilka producerar ett linjespektra med specifika våglängder för varje grundämne som skall analyseras. Metoden kan alltså bara bestämma ett element i taget. Andra begränsningar är liksom för alla analystekniker interferenser av olika slag under atomiseringsfasen, såsom partiklar, molekyler och eventuellt andra enskilda atomer (SS 02 81 50, 02 81 52, SS-EN-ISO 15586).

Optisk emissionspektrometri med plasma (ICP-OES):

I slutet av 70-talet introducerades en ny variant av optisk emissionspektrometri, med en argonplasma som excitationsskälla (ICP-OES). Denna har sedermera fått mycket stor användning för bestämning av huvudelement och spårelement bl.a. vid miljölaboratorier.

Principen är här liksom oftast för AAS att provet tillförs i löst form men i detta fall till en argonplasma, dvs. en joniserad gaslåga. På grund av den höga temperaturen exciteras atomerna och den senare avgivna ljusenergin spektra kan detekteras och kvantifieras. Metoden bygger alltså på att mäta emissionen av ljus från ett ämne i motsats till AAS där man mäter absorptionen av ljus av definierade våglängder från en speciell ljuskälla. En viktig skillnad är att i ICP-OES kan flera grundämnen bestämmas samtidigt genom att emissionen från ämnena i provet fångas upp i detektorerna. Analysmetoden blir därigenom snabbare än AAS. Känsligheten varierar för olika ämnen men kan i stort sett jämföras med den för AAS med acetylenflamma. Känsligheten kan ökas genom att använda alternativa system för introduktion av provlösningen såsom ultraljudsnebuliser. Spektralinterferenser av olika ämnen förekommer i mer eller mindre hög grad i olika delar av emissionspektret samt beroende på provmatrikens sammansättning (SS-EN-ISO 11885).

Masspektrometri med plasma (ICP-MS):

På 1980-talet lanserades en ny variant av plasmabaserad metodik för bestämning av grundämnen, där en horisontellt placerad argonplasma används som jonkälla till en masspektrometer oftast av typ quadrupol (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS). Här introduceras provlösningen på samma sätt i plasman men grundämnena separeras alltså efter sin massa och transporteras i vakuum till detektorn i stället för att den emitterade ljusenergin från ämnena i provet används, som vid ICP-OES.

Det första kommersiellt tillgängliga instrumentet kom 1984 och sedan dess har skett en snabb utveckling med nya generationer av instrument med förbättrad känslighet och upplösning, samt förbättrade möjligheter till kontroll av interferenser. Liksom ICP-OES är ICP-MS en multielementteknik, dvs. med möjlighet till bestämning av många element i snabb följd. Känsligheten är dock betydligt högre än för ICP-OES och många spårmetaller är möjliga att bestämma direkt även vid mycket låga haltnivåer (ng/l - µg/l), såsom i naturliga sötvatten.

Som alla analysmetoder är även denna känslig för olika typer av störningar, exempelvis från oxider i provlösningen, föreningar med argon bildade i plasman, samt överlappningar mellan olika isotoper i masspektret. Höga saltkoncentrationer i provet kan också ge problem vid insprutning av provlösningen. Av det skälet är det mindre lämpligt att använda kungsvatten för uppslutning vid användning av ICP-MS eftersom klorid från saltsyran kan orsaka problem (ISO/DIS 17294-1, SS-EN-ISO 17294-2).

Kvicksilver (Hg):

Kvicksilver kan i princip bestämmas med ovan nämnda metoder men för att öka känslighet och noggrannhet utnyttjas oftast kvicksilvrets speciella egenskaper i analysmetodiken. En sådan är att kvicksilverjoner i t.ex. en syralösning kan reduceras och övergå i gasform som Hg^0 . Detta utnyttjas i AAS med kallförångning, där kvicksilver reduceras med hjälp av tenklorid eller natriumborhydrid och drivs av med hjälp av en bärargas, t.ex. argon till en kvartskyvet i ett AAS-instrument (SS-EN 1483, SS-ISO 16772). För att öka känsligheten kan Hg-ången samlas upp på en guldfälla, där man alltså utnyttjar kvicksilvrets egenskap att bilda amalgam med guld. Genom snabb upphettning av guldfällan kan sedan det adsorberade kvicksilvret drivas av till detektorn (SS-EN 12338). En ytterligare förbättrad känslighet uppnås om detektionen sker med hjälp av atomfluorescens i stället för atomabsorption. Instrument baserade på denna teknik har använts mycket på senare år för att bestämma låga halter av kvicksilver i t.ex. naturliga ytvatten, luft och nederbörd. Detektionsgränsen för metoden är oftast mindre än 1 ng/l (SS-EN-13506). Kvicksilvrets benägenhet att förångas har utnyttjats i en annan analysteknik där man i stället för att först lösa upp provet i syra förbränner det fasta eller flytande provet i en ugn. Kvicksilver drivs sedan av, fångas på guldfälla för att sedan drivas av och transporteras vidare för bestämning med AAS. På detta sätt slipper man ifrån den lite mer tidsödande syrauppslutningen. Metodens relativt höga känslighet gör att den lämpar sig för de flesta fasta provtyper men även för vissa avloppsvatten (EPA-7473).

1.2 Organiska ämnen

Val av metod för separation och slutbestämning styrs framförallt av substansernas fysiko-kemiska egenskaper. Gaskromatografi (GC) och högtrycksvätskekromatografi (HPLC) utgör de vanligaste separationsteknikerna. Teknikerna liknar varandra och bygger väldigt förenklat på de olika analyternas storlek eller förmåga att bilda bindningar till olika material. Analyternas olika egenskaper resulterar i att de tar olika lång tid på sig att ta sig igenom separationssteget. Den tid det tar för en analyt att ta sig igenom separationssteget kallas för retentionstid. Med gaskromatografi injiceras provet i en detektor där provet förgasas, med hjälp av en inert gas (oftast kvävgas) transporteras gasfasen sedan genom en kolonn där separation sker. Om HPLC används injiceras istället provet i vätskeform på en kolonn där separationen sker. De kolonner som används styr hur separationen sker och kolonner anpassade för GC skiljer sig från de som används vid analys med HPLC. De separerade ämnena når sedan detektorn där ett flertal olika tekniker kan väljas beroende på vilka ämnen som eftersöks och vilka egenskaper de har. En översikt av de vanligaste separations- och slutbestämningsteknikerna ges i faktaruta 2.

Faktaruta 2. Vanliga analystekniker för separation och slutbestämning av organiska ämnen.

GC/MS: gaskromatografi/masspektrometri – specifik detektion av organiska ämnen som går att gaskromatografera, dvs. de kan förångas och tål värme. Identifieringen bygger på retentionstid och en identifikation av ett ämnes spektra. En generell slutbestämningsmetod som kan appliceras på de flesta VOC och SVOC.

GC/FID: gaskromatografi/flamjonisationsdetektor – ospecifik detektion av organiska ämnen som innehåller kol och väteatomer. Bästa känslighet med FID erhålls för rena kolväten. Känsligheten sjunker med ökande andel syreatomer i molekylen (oxygen quenching). Identifieringen bygger endast på retentionstid och bestämningen blir således mindre specifik. Denna metod lämpar sig bra för summa analyser.

GC/ECD: gaskromatografi/elektroninfångningsdetektor - ospecifik detektion av organiska ämnen med egenskapen att fånga in elektroner, exempelvis halogenerade ämnen, vissa oxiderade eller aromatiska organiska ämnen. Identifieringen bygger endast på retentionstid och bestämningen blir således mindre specifik. GC/ECD är relativt känslig för vissa typer av ämnen och lämpar sig väl för att detektera halogenerade ämnen.

HPLC/MS: HPLC med masspektrometrisk detektion. En teknik som utvecklats för vattenlösliga, polära ämnen som (med fördel) kan föreligga som joner i vattenlösningar, dvs. ämnen som ej låter sig gaskromatograferas. Den vanligaste jonisationstekniken i HPLC/MS är elektropray, där analyterna joniseras genom protonering (detektion av positiva joner från basiska analyter) eller deprotonering

HPLC/UV: HPLC med UV-absorption vid förutbestämd(a) våglängd(er). Vissa instrument kan registrera hela spektra med s.k. stop-flow-teknik.

HPLC/UV-DAD: HPLC med UV-absorption med Diode Array Detector (DAD) (kallas även PDA, Photo Diode Array). Med DAD registreras kompletta UV-spektra vilket ger en säkrare identifiering och möjligheten att bedöma renheten av kromatografiska toppar.

HPLC/fluorescens: HPLC med fluorescensdetektion antingen vid fasta våglängder eller med möjlighet att registrera kompletta spektra (absorbansspektra och/eller fluorescensspektra). Denna teknik är betydligt känsligare än UV-detektion men inte lika generell. Alla ämnen med UV-absorption fluorescerar inte.

Med specifik detektion avses ovan att information registreras som styrker analytens identitet, t.ex. i form av ett spektrum, och att identiteten således inte enbart grundas på retentionstiden. Vid ospecifik detektion kan ofta den gaskromatografiska profilen användas för att styrka eller ifrågasätta identifieringen. En stor fördel med MS-detektion är att man kan följa enstaka jonspår och vilket väsentligt ökar selektiviteten och därmed känsligheten jämfört med t.ex. FID. Det kan dock finnas situationer när andra tekniker kan vara motiverade. Exempel på sådana situationer är då man vill kartlägga spridningen av en känd förorening, t.ex. petroleumkolväten i ett område, och föroreningen ifråga tydligt dominerar kromatogrammen. I sådana fall kan GC/FID användas. För ämnen med god respons med ECD blir känsligheten ibland bättre än med GC/MS.

Detektion med masspektrometer görs i stort sett i följande steg:

- Jonisation av ämnena, ämnena förses med en laddning för att sedan kunna detekteras.
- Separation av de joniserade ämnena.
- Detektion av ämnena, de laddade partiklarna ger upphov till elektriska signaler som sedan med hjälp av en dator behandlas och tolkas.

För att öka selektiviteten och noggrannheten i detektionen kan olika tekniker och typer av masspektrometer användas, se faktaruta 3.

Faktaruta 3. Masspektrometri.

Olika jonisationstekniker inom GC/MS:

Elektronjonisation (EI) - generell teknik som fungerar för de flesta organiska ämnen.

Kemisk jonisering (CI) - selektiv teknik med hög känslighet för vissa ämnen speciellt vid detektering av negativa joner, t.ex. bromerade flamskyddsmedel.

Olika jonisationstekniker inom HPLC/MS:

Elektrospray (ES) vanligaste tekniken, brett användningsområde

Kemisk jonisation (APCI) kan användas i vissa fall då ES ej fungerar.

Fotojonisation (APPI) – användbar för ämnen som absorberar UV-strålning, dock begränsad användning i dagsläget.

Olika masspektrometriska masseparationstekniker

Magnet – jonerna separeras i ett magnetfält. Hög upplösning och känslighet

Quadrupol – elektriskt massfilter. Låg upplösning, robust

Time-of-Flight (TOF) – masseparationen baseras på jonernas flyttid. TOF-instrument karaktäriseras av hög upplösning och brett masstalsområde.

Jonfälla (Ion Trap) – känslig i fullscan (se förklaring nedan), möjligt att fragmentera i flera steg, begränsad upplösning och masstalsområde.

Olika massdetektorer:

Elektronmultiplikator

Fotomultiplikator

Multi Channel Plates (används i TOF-instrument)

Kvantitativa masspektrometriska tekniker:

Selected Ion Recording (SIR) (kallas även SIM, Selected Ion Monitoring, eller MID, Multiple Ion Detection) – Masspektrometern ställs in för detektion av ett antal förutbestämda analyter, vilket ger hög känslighet för dessa ämnen, medan övriga provkomponenter ej registreras.

Full scan - Masspektrometern ställs in för detektion av alla masstal inom ett brett masstalsområde. Detta medger detektion av ett stort antal analyter men med låg känslighet.

Högupplösande Masspektrometri (HRMS) – utnyttjar exakt masstalsbestämning vilket ger hög selektivitet och därmed hög känslighet, kräver extra dyr instrumentering.

Tandem-masspektrometri (MSMS):

Primär jonisation och fragmentering sker i två steg med masseparation mellan steg 1 och 2. Tekniken kräver speciell instrumentering, t.ex. trippelquadrupol, QToF, eller jonfälla (ion trap).

Kvantitativa tekniker med tandem-masspektrometri (MSMS):

Multiple Reaction Monitoring (MRM, kallas även SRM för Selected React. Mon.), Masspektrometern isolerar först en moderjon (analyten) som sedan fragmenteras till mindre joner av vilka en registreras.

Denna teknik används framförallt vid HPLC/MSMS och ger ökad selektivitet och känslighet jämfört med SIR. Den ökade känsligheten är ett resultat av att det kemiska bruset reduceras. Tekniken är utvecklad framförallt för trippel-quadrupolinstrument.

Produktjonscan:

En moderjon isoleras varefter denna får fragmentera och hela spektrumet registreras. Används framförallt inom HPLC/MSMS med hög känslighet i instrument som använder QTOF eller jonfälla för masseparationen. I ett trippelquadrupol-instrument blir känsligheten betydligt lägre med produktjonscan än med MRM.

Kvantitativa masspektrometriska tekniker:

Selected Ion Recording (SIR) (kallas även SIM, Selected Ion Monitoring, eller MID, Multiple Ion Detection) – Masspektrometern ställs in för detektion av ett antal förutbestämda analyter, vilket ger hög känslighet för dessa ämnen, medan övriga provkomponenter ej registreras.

Full scan - Masspektrometern ställs in för detektion av alla masstal inom ett brett masstalsområde. Detta medger detektion av ett stort antal analyter men med låg känslighet.

Högupplösande Masspektrometri (HRMS) – utnyttjar exakt masstalsbestämning vilket ger hög selektivitet och därmed hög känslighet, kräver extra dyr instrumentering.

Tandem-masspektrometri (MSMS):

Primär jonisation och fragmentering sker i två steg med masseparation mellan steg 1 och 2. Tekniken kräver speciell instrumentering, t.ex. trippelquadropol, QTOF, eller jonfälla (ion trap).

Kvantitativa tekniker med tandem-masspektrometri (MSMS):

Multiple Reaction Monitoring (MRM, kallas även SRM för Selected React. Mon.), Masspektrometern isolerar först en moderjon (analyten) som sedan fragmenteras till mindre joner av vilka en registreras. Denna teknik används framförallt vid HPLC/MSMS och ger ökad selektivitet och känslighet jämfört med SIR. Den ökade känsligheten är ett resultat av att det kemiska bruset reduceras. Tekniken är utvecklad framförallt för trippel-quadropolinstrument.

Produktionscan: en moderjon isoleras varefter denna får fragmentera och hela spektrumet registreras. Används framförallt inom HPLC/MSMS med hög känslighet i instrument som använder QTOF eller jonfälla för masseparationen. I ett trippelquadropol-instrument blir känsligheten betydligt lägre med produktionscan än med MRM.

1.3 Övriga ämnen

Som ett mått på markens eller sedimentets komplexbindningsförmåga är det lämpligt att bestämma *totalt organiskt kol (TOC)*. Detta görs idag som regel med ett TOC-instrument där provet förbränns och den avgivna mängden koldioxiden bestäms. Halten organiskt material kan sedan uppskattas genom att multiplicera med 1,724 (van Bemmels faktor). Den framräknade organhalten är närmast jämförbar med *glödgningsförlusten*. *Glödgningsförlusten* är den andel av det torkade provet som förångas vid förbränning vid 525° C. För vattenprover kan istället mätning av DOC (dissolved organic carbon) vara lämpligt.

För att få en uppfattning om metallers mobilitet kan det vara lämpligt att bestämma pH-värdet i vatten, sediment och efter uppslamning och skakning i markprover. I samband med detta är det ofta värdefullt att få en uppfattning om markens buffringsförmåga och basmättnad genom att bestämma koncentrationen av baskatjoner såsom Ca, Mg, Na och K. Standardmetoder finns framtaget för bestämning av olika hårt bundna fraktioner av dessa i marken.

Total-kväve och *total-svavel* kan bestämmas genom förbränning i elementaranalysmetoder. Dessa variabler ger en uppfattning om näringsstatus (kol/kvävekvoten) respektive redoxförhållanden och geologisk bakgrund av t.ex. sediment och markprover.

Cyanid i mark och vatten kan bestämmas med titrimetriska eller fotometriska metoder som är standardiserade antingen som manuella procedurer för total cyanid, lättillgänglig cyanid, eller anpassade för automatiska analysystem.

Bilaga 6

Kontrollprov för kvantifiering av osäkerheter

I tabell 1a-c sammanfattas olika typer av undersökningar som kan användas för att bestämma fel och osäkerheter vid provtagning, provhantering och analys. Tabellerna är modifierade efter USEPA [91].

Tabell 1a: Kvalitetskontrollprover för att undersöka och uppskatta systematiska fel orsakade kontaminering, samt i vilken del av provhanterings/analysprocessen information fås av valda kvalitetskontrollprover.

Typ av kvalitetskontrollprov/metod	Syfte Att utvärdera och/eller bestämma källan till mätfel/osäkerheter som uppkommer av:	Källor till mätfel/osäkerheter									
		Provtagning				Upparbetning och analys					
		Povtagningsutrustning	Förhållanden vid provtagning	Konserveringsmetoder	Provmatis	Transport	Förvaring	Upparbetaresagens	Beregningsutrustning	Analysreagenser & standarder	Analysinstrument
Utrustnings- & rengöringsblankprov	Kontaminering orsakad av provtagningsutrustning	✓ ✓		✓		✓	✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
Fält- & omgivningsblankprov	Kontaminering från omgivningen vid provtagning och hantering		✓ ✓	✓		✓	✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
Transportblankprov	Kontaminering under transport. Aktuellt endast för VOC					✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
Lagringsblankprov	Kontaminering vid lagring. Aktuellt endast för VOC					✓ ✓				✓	✓
Reagensblankprov	Kontaminering från reagenser tillsatta för konservering av prover			✓ ✓				✓	✓	✓	✓
Upparbetaresblankprov	Kontaminering vid upparbetning från labutrustning/reagenser/instrument							✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
Instrumentblankprov	Kontaminering i analysinstrument										✓ ✓

✓✓ = Huvudsyfte med kvalitetskontrollprovet/metoden
 ✓ = Sekundärt syfte med kvalitetskontrollprovet/metoden

Tabell 1b. Kvalitetskontrollprover för att undersöka och uppskatta systematiska fel orsakade av provmatrisen, provhantering, analysmetoden eller operatören, samt i vilken del av provhanterings/analysprocessen information fås av valda kvalitetskontrollprover.

Typ av kvalitetskontrollprov/metod	Syfte Att utvärdera och/eller bestämma källan till mätfel/osäkerheter som uppkommer av, alternativt kontrollera:	Källor till mätfel/osäkerheter									
		Provtagning				Upparbetning och analys					
		Provtagningsutrustning	Förhållanden vid provtagning	Konserveringsmetoder	Provmatris	Transport	Förvaring	Upparbetsreagens	Beregningsutrustning	Analysreagenser & standarder	Analysinstrument
Matrix spike	Metodens/laboratoriets systematiska (och slumpmässiga) fel för en specifik analyt i aktuell (platspecifik) matris				✓✓			✓✓	✓	✓	✓
Surrogate spike	Metodens/laboratoriets systematiska (och slumpmässiga) fel för en aktuell (platspecifik) matris				✓✓			✓✓	✓	✓	✓
Laboratoriekontrollprov (certifierat referensprov eller spikat blankprov)	Metodens/laboratoriets förmåga att identifiera och kvantifiera målanalyter i kända koncentration i en referensmatris							✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
Laboratorieprovning-jämförelse, Syntetiska lösningar	Olika laboratoriers förmåga att identifiera och kvantifiera målanalyter							✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
Laboratorieprovning-jämförelse, Syntetiska duplicat i platspecifik matris	Olika laboratoriers förmåga att identifiera och kvantifiera målanalyter i en referensmatris				✓✓		✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
Detektionsgränsstudier	Bestämning av detektionsgräns i en specifik matris				✓✓			✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
Startkalibrering	Definierar mätinstrumentets respons till en känd koncentration									✓✓	✓✓
Löpande kalibrering	Kontroll av noggrannhet och stabilitet i instrumentrespons									✓✓	✓✓
Instrumentkontrollprov	Kontroll av mätinstrumentets förmåga att identifiera och kvantifiera analyter i specifika koncentrationnivåer									✓✓	✓✓
Fältdelprover (homogeniserade)	Systematiska skillnader mellan olika laboratorier och/ eller lab-/fältmetoder					(✓)		✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
Fältdelprover (upparbetade och extraherade)	Systematiska skillnader mellan olika laboratorier och/ eller lab-/fältmetoder då det är känt att matrisen är extremt heterogen							✓✓	✓✓	✓✓	✓✓

✓✓ = Huvudsyfte med kvalitetskontrollprovet/metoden

✓ = Sekundärt syfte med kvalitetskontrollprovet/metoden

Tabell 1c. Kvalitetskontrollprover för att undersöka och uppskatta precisionen i vald fält/analysmetod och representativiteten av tagna prover, samt i vilken del av provhanterings/analysprocessen information fås av valda kvalitetskontrollprover.

Typ av kvalitetskontrollprov/metod	Syfte Att utvärdera och/ eller bestämma källan till mätfel/osäkerheter som uppkommer av, alternativt kontrollera:	Källor till mätfel/osäkerheter									
		Provtagning				Upparbetning och analys					
		Provtagningsutrustning	Förhållanden vid provtagning	Konserverings metoder	Provmatrix	Transport	Förvaring	Upparbnings- reagens	Beredningsutrustning	Analysreagenser & standarder	Analysinstrument
Fältduplikat, delade fältprover	Kumulativ effekt av både fält- och labprecisionen för att mäta den totala precisionen av vald metod vid samma laboratorium	✓	✓	✓	✓ ✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Laboratorieprovduplikat	Laboratoriets upparbnings- och analysprecision				✓ ✓			✓	✓	✓	✓
Analysprovsreplik	Analysinstrumentets precision										✓ ✓
Intern standard	Analysinstrumentets stabilitet och precision										✓ ✓
Fältreplik (icke homogeniserade), närprover	Jämförbarhet av prover tagna nära varandra i tid och rum	✓	✓	✓	✓ ✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓



Svenska Geotekniska Föreningen
Swedish Geotechnical Society

www.sgf.net | info@sgf.net