

BEPALING VAN MINERALE OLIE

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van het minerale olie gehalte in bodem, sediment, slib, vaste afval en water met behulp van gaschromatografie. Onder minerale olie wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die met een mengsel hexaan/aceton extraheerbaar zijn uit vaste matrices of met hexaan uit water, die niet adsorberen aan florisol en die chromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan.

Opmerking:

Olieverontreinigingen waar een vluchtige fractie aanwezig is worden met de onderstaande methode in onvoldoende mate teruggevonden. Zo ook worden aromatische en zwak polaire verbindingen, al dan niet bestanddeel van olieproducten, niet kwantitatief teruggevonden..

2. PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met hexaan.

Vaste monsters en slibmonsters met voldoende hoog droge stof gehalte worden eerst vermengd met diatomeeënaarde of Na₂SO₄ als droogmiddel en nadien aan een ASE-extractie ('accelerated solvent extraction') of soxhletextractie met een n-hexaan/aceton mengsel onderworpen. Indien de ASE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt een soxhletextractie uitgevoerd.

De extracten worden gezuiverd met florisol om de polaire verbindingen te verwijderen.

De gezuiverde extracten worden indien nodig ingedampt en on-column geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom en een vlamionisatiedetector. De totale oppervlakte van het chromatogram gelegen tussen de retentietijden van decaan en tetracontaan wordt geïntegreerd en vergeleken met de oppervlakte bekomen voor een kalibratiestandaard van diesel en motorolie.

3. APPARATUUR EN MATERIAAL

- Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg.
- Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g.
- Mortier en stamper (porcelein).
- In geval van ASE extractie: *Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor* met extractiecellen van 11-33 ml en opvangvials van 40-60 ml.
- In geval van soxhletextractie : soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling.
- Gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether.
- Gekalibreerde puntbuisjes.
- Erlenmeyers van 100 en 250 ml.
- Scheitrechters van 1000 tot 2000 ml.
- Voor de filtratie van peilputwaters: borosilicaatglasvezelfilters conform de specificaties opgelegd in EN 872, d.w.z. vrij van bindmiddel, met een gewicht van 50 tot 100 g/m² en getest met 200 ml van een referentiesuspensie van 50mg/l microkristallijn cellulose (TLC

- grade of equivalent), waarbij de weerhouden hoeveelheid gesuspendeerde deeltjes tussen 90 en 110% moet gelegen zijn.
- Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet.
 - Gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column injector), een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkings-programmatuur. De GC is ev. uitgerust met een on-column groot-volume injector.
 - Capillaire kolommen met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenyilsiloxaan), van 10 tot 25 m lengte, met een diameter van 0.10 tot 0.32 mm en een filmdikte van 0.1 tot 0.25 μm .
 - Injectiespuit van 10 μl .

4. REAGENTIA EN STANDAARDEN

- n-Hexaan, aceton : residu-analyse kwaliteit;
opm.: i.p.v. n-hexaan kan ook petroleumether (40°-60°C), isohexaan of een ander alkaan gebruikt worden.
- Natriumsulfaat (Na_2SO_4) : granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven.
- Diatomeeënaarde (celite, kieselguhr, ..): korrelgrootte 0.01-0.04 mm.
- Zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid.
- Zoutzuur.
- Magnesiumsulfaat.
- Kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar bij het Laboratorium voor Organische Chemie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) te Bilthoven.
- Kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40.
- Decaan.
- Tetracontaan.
- 4-Cholesten-3-one.
- Tetraline.
- Florisil, korrelgrootte 0.15 mm tot 0.25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 u verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator.

Kalibratie- en testoplossingen

- Kalibratie-werkoplossingen van minerale oliën in hexaan in concentraties van 50 tot 25000 $\mu\text{g/ml}$.
- Werkoplossing voor de controle van de kalibratierechte, van ca 10000 $\mu\text{g/ml}$ in hexaan.
- Werkoplossing van even n-alkanen in hexaan, elk in een concentratie van 10 $\mu\text{g/ml}$, voor het vastleggen van de retentietijden.
- Doperingsoplossing van 40 mg/ml RIVM olie in aceton, voor de bepaling van de terugvinding (opm.: bij hogere concentraties bestaat kans tot ontmenging in de koelkast).
- Doperingsoplossing van 10 mg/ml n-decaan en 10 mg/ml n-tetracontaan in hexaan, ter controle van het injectievolume en voor de markering van het begin- en eindpunt van de integratie.
- Testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende 50 $\mu\text{g/ml}$ tetraline, 50 $\mu\text{g/ml}$ decaan en 200 $\mu\text{g/ml}$ 4-cholesten-3-one in hexaan.

Opm. : in geval van groot-volume injectie dienen de concentraties van de bovenstaande oplossingen aangepast te worden i.f.v. het injectievolume.

5. MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

Bij de monsternamen wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van glazen flessen, afgesloten met glazen stoppen of plastic stoppen met teflon inlage. Gebruik van plastic moet worden vermeden. Waterstalen mogen in geen geval in plastic recipiënten worden genomen. Stalen worden koel bewaard (max. 7°C).

Van waterstalen met een zichtbare drijflaag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijflaag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijflaag gemeld samen met de identiteit.

Grondwaterstalen (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden onmiddellijk na aankomst gefiltreerd over een geschikte glasvezelfilter met specificaties zoals vermeld onder 3 (cfr. CMA/1/A.2). Alle andere types waterstalen worden in de regel niet vooraf gefiltreerd!

De waterstalen worden aangezuurd tot pH 2 met zoutzuur. De waterstalen worden binnen de 7 dagen geëxtraheerd. De extracten zijn gedurende minstens 30 dagen houdbaar in de koelkast.

Van bodemstalen worden deeltjes (hout, keien, ...) met een diameter groter dan 5 mm voorafgaandelijk door zeven verwijderd. Dit geldt niet voor afvalresten zoals bv. asfaltdeeltjes.

Bodem en vaste afvalstoffen zijn maximaal 4 dagen houdbaar. Mits droging door vermenging met diatomeeënaarde of Na₂SO₄ zijn ze echter gedurende een maand houdbaar in de koelkast (zie NEN 5733).

Slibstalen dienen minstens 5 % droge stof te bevatten. Indien dit niet het geval is dient dit op het verslag vermeld te worden samen met de vermelding dat de resultaten onder voorbehoud zijn. De minimale droge stof inname bedraagt 1 g.

Bij onvoldoende aantoonbaarheid, afhankelijk van het droge stof gehalte, kunnen de slibstalen ingedikt worden door centrifugatie, waarna het bovenstaande water weer toegevoegd moet worden bij het uitschudden van het extract van de “vaste” laag met water, ter verwijdering van de aceton (zie hieronder).

Indien door centrifugatie onvoldoende water kan afgezonderd worden kan het slibstaal door indampen ingedikt worden tot het gewenste droge stof gehalte bekomen wordt (nooit tot volledig droog). Dit gebeurt door het staal uit te spreiden op een indampschaal in een laag van ca 1 cm dik, gevolgd door indampen in een droogoven bij 105°C. Eventueel wordt het bekomen extract ingedampt. Het indikken van de slibstalen of het opconcentreren van extracten leidt tot verlies van een ev. aanwezige vluchtige fractie. Indien één van deze stappen ondernomen werd dient dit in elk geval op het verslag vermeld te worden.

6. ANALYSEPROCEDURE

6.1 Extractie

6.1.1 Bodem, slib en vast afval

Werkwijze voor ASE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0.01 g nauwkeurig;

- weeg minstens een equivalente hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0.01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in een 33 ml extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0.01 g nauwkeurig; vul de extractiecel verder op met zeezand;
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer de extractie uit met onderstaande ASE instellingen.

HEAT	5 min	PRESSURE	140 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	aceton 50 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	n-hexaan 50 %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- breng het extract over naar een scheidrechter en spoel de ASE opvangvial na met 10 ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO₄ bevat;
- droog het extract met Na₂SO₄
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume (bv. 50 ml)

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van dichloormethaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof;
- voer, in geval van een slibmonster of soortgelijk vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ca. 10 g) van het homogene monster tot op 0.01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat tot op 0.01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g van het (desgevallend vooraf met natriumsulfaat vermengde) monster af tot op 0.01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhlet-opstelling, en dicht af met een voorgereinigde glaswolprop;
- extraheer met aceton gedurende ca. 3 uur;
- damp de acetonoplossing in tot ongeveer de helft van het oorspronkelijk volume;
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodempkolf tot het oorspronkelijk volumepeil, zodat een verhouding n-hexaan/aceton van 50/50 (v/v) bekomen wordt;
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur;
- breng het extract over naar een scheidrechter en spoel 3 maal na met 5 ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO₄ bevat;
- droog het extract met Na₂SO₄
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume

6.1.2 Water

- weeg de monsterfles tot op 0.1 g nauwkeurig;
- breng de volledige inhoud van de monsterfles (typisch 500-1000 ml) over in een geschikte scheidrechter;

- voeg 80 g MgSO₄ toe tot per 1000 ml water en breng, voor zover dit nog niet gebeurd is, op pH 2 met zoutzuur;
- spoel de monsterfles na met 20 ml hexaan en breng de spoelvoeistof over naar de scheidtrechter;
- schud het geheel krachtig gedurende ca 30 min;
- laat de fasen scheiden; in geval van emulsievorming kan de scheiding bevorderd worden door centrifugatie, invriezen, uitzouten of ultrasoonbehandeling;
- laat de organische fase af over een glasvezelfilter met Na₂SO₄ en vang op in een erlenmeyer;
- herneem de spoel- en extractiestap met 20 ml hexaan;
- spoel de scheidtrechter en filter na 5 ml hexaan en voeg toe aan het extract
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, de verzamelde hexaanfracties aan tot gekend volume (bv. 50 ml)
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud.

6.2 Zuivering met florisil

6.2.1 Testen van de florisilkwiteit

Van elke nieuwe partij florisil wordt het zuiveringsrendement gecontroleerd.

Aan 5 ml van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-one wordt 1.5 g florisil toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min. geschud en de oplossing wordt gaschromatografisch onderzocht. De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de chromatogrampieken bekomen voor de behandelde en niet behandelde testoplossing:

$$T = (A_b/A_{nb}) * 100$$

met

T = de terugvinding in %

Ab = de piekoppervlakte van de component voor de behandelde oplossing

Anb = de piekoppervlakte van de component voor de niet-behandelde oplossing

De terugvinding van de verbindingen moet aan de volgende criteria voldoen:

tetraline > 30%

4-cholesten-3-one < 3%

decaan > 90%

6.2.2 Zuivering van extracten en concentrering

- voeg aan het volledige extract of aan een deel van het extract een geschikte hoeveelheid florisil toe:
voor extracten van waterstalen gebruikt men 2 g florisil per inname van 500 ml water,
voor extracten van bodem- en vaste afvalstalen 3 g florisil per inname van 10 g staal;
- schud het geheel gedurende 10 min;
- indien geen indampstap wordt voorzien, wordt een deel van het gezuiverde extract, na bezinken van de florisil en ev. filteren, overgebracht naar een GC-injectieflesje; wordt een indampstap voorzien dan wordt de florisil afgescheiden door centrifugatie of filtratie; het gezuiverde geheel wordt ingedampd tot een gekend volume, bv. 1 ml.;
- voeg eventueel aan het eindextract een geschikte hoeveelheid van de oplossing van decaan en tetracontaan toe ter controle van het injectievolume; voorwaarde is hierbij wel dat met minstens één van beide alkanen geen coëlutie optreedt; de concentratie in het eindextract bedraagt ongeveer 10 µg/ml; in geval van groot-volume injectie dient de concentratie i.f.v. het injectievolume aangepast te worden

Opm.:

- indien na gaschromatografische analyse een abnormaal oliepatroon wordt waargenomen dan dient de florisilzuiveringsstap niet herhaald te worden; men dient op het verslag wel melding te maken van het voorkomen van een afwijkend oliepatroon;
- om voldoende aantoonbaarheid te bekomen kan het, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad, noodzakelijk zijn om extracten van waterstalen in te dampen; deze indampstap leidt tot verliezen van een ev. aanwezige vluchtige fractie; deze verliezen kunnen vermeden worden door groot-volume injectie met een geschikt type injector.

6.3 GC-FID analyse

6.3.1 Instellingen van de gaschromatograaf

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat :

- voor de werkoplossing van n-alkanen alle alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn;
- voor een kalibratiestandaard van RIVM olie de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 t.o.v. van deze van C10 tot C20 gelegen is tussen 1.25 en 1.40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens).

Typische GC-instellingen zijn hieronder weergegeven:

kolomspecificaties:	DB-5ms, 10m x 0.25mm x 0.25 µm, apolaire voorkolom, 1.5m x 0.53mm
draaggas en flow:	helium, 1.0 ml/min
injectiemodus:	on column of ander indien aan bovenvermelde criteria voldaan wordt
injectievolume: 1 µl	
GC-progr. (hexaan):	60°C, 5 min, 25°C/min naar 320°C, 6 min (totale duur 22 min)
FID temperatuur:	325°C

6.3.2 Meting

Registreer een chromatogram van de “kolombleeding” door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampd conform de gevolgde werkwijze voor de stalen.

Ga de herhaalbaarheid van de injectie na door de standaardoplossing voor de controle van de kalibratierechte driemaal te injecteren. Corrigeer deze chromatogrammen voor de “kolombleeding” en bereken de herhaalbaarheid van de gecorrigeerde piekoppervlakten. De relatieve standaardafwijking mag niet meer dan 5 % bedragen.

Injecteer een procedureblanco (een blanco waterstaal of een hoeveelheid diatomeeënaarde of Na₂SO₄ die de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), de kalibratiestandaard(en) en de stalen. Registreer de chromatogrammen en trek hiervan de “kolombleeding” af.

Bij de integratie van de chromatogrammen wordt het totale piekoppervlak vanaf n-decaan tot n-tetracontaan geïntegreerd waarbij de genoemde alkanen niet worden meegenomen. De integratie wordt gestart onmiddellijk na de piek van n-decaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op het signaalniveau voor of direct na de oplosmiddelenpiek. De integratie wordt beëindigd onmiddellijk voor de piek van n-tetracontaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op hetzelfde signaalniveau. Chromatogrammen voor de RIVM olie en een reëel staal zijn opgenomen in bijlage.

Opmerkingen:

- chromatogrampieken tussen het oplosmiddel en n-decaan geven aan dat het om een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen gaat; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag, zodat de aanvrager eventueel kan overwegen om bijkomende analyses te laten uitvoeren met bv. headspace of purge and trap preconcentrerings;

- een verhoogde basislijn bij tetracontaan wijst op een verontreiniging met zware olie; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag;
- wordt een signaal waargenomen groter dan de hoogste concentratie van de kalibratiereeks of van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden.

6.3.3 Kalibratie

Initiële kalibratie

Injecteer minstens 5 standaardoplossingen van RIVM olie, in oplopende concentraties van 50 tot 30000 µg/g of andere afhankelijk van het lineair bereik (zie hieronder) en het toepassingsgebied. In geval van groot-volume injectie worden de concentraties aangepast i.f.v. het geïnjecteerde volume.

Integreer de chromatogrammen na correctie voor "kolombleeding". De oppervlakten worden voor elke te bepalen component uitgezet i.f.v. de concentratie. Wordt voldaan aan het criterium voor lineariteit (zie hieronder) dan wordt uit de helling van de rechte de responsfactor berekend op basis waarvan de gehalten bepaald worden (zie hieronder).

Dagelijkse kalibratie

Ga om de 10 injecties de geldigheid van de kalibratierechte na door een controle-werkoplossing van RIVM olie te injecteren, gelegen in het midden van het lineaire bereik. Bereken op basis van de waargenomen oppervlakte en op basis van de kalibratievergelijking het gehalte van de werkoplossing. Vergelijk het berekende gehalte met het ingenomen gehalte.

Indien de afwijking kleiner is dan 10% dan wordt de kalibratierechte als geldig beschouwd, in het andere geval dient de kalibratierechte opnieuw bepaald te worden zoals hierboven beschreven.

6.3.4 Kwalitatieve beschrijving van de verontreiniging

Het bekomen chromatogram wordt opgesplitst in fracties: men integreert van C10 tot C12, van C12 tot C20, van C20 tot C30 en van C30 tot C40, waarbij steeds geïntegreerd wordt van onmiddellijk na de piek tot onmiddellijk na de piek, met uitzondering van C40 waar de integratie stopt onmiddellijk voor de piek. Op basis van de bekomen oppervlakten en de totale oppervlakte kunnen aan de verschillende fracties de procentuele bijdragen tot het totale gehalte berekend worden. Op het verslag wordt het totale gehalte vermeld met de relatieve bijdragen van de verschillende fracties.

Geef, indien mogelijk, een interpretatie van het waargenomen patroon, waarbij volgende koolstofgetallen als leidraad kunnen gehanteerd worden:

C6-C14: benzine

C10-C16: kerosen, mineral spirits

C10-C28: diesel en stookolie

C10-C36: zware stookolie

C20-C36: motorolie.

Opmerking:

de aspecifieke bulten resulteren uit:

- ofwel de degradatie van olieprodukten, waarbij n-alkanen sneller degraderen en het waargenomen patroon overeenkomt met dat van de meer persistente vertakte alkanen
- ofwel de microbiële anaerobe degradatie van biologische produkten (bv. in slibbezinkingsbekkens); de aspecifieke bult situeert zich hierbij tussen C25 en C40.

7. BEREKENINGEN

7.1 Responsfactor

De externe standaardmethode is gebaseerd op de bepaling van een responsfactor (RF). Zoals hierboven vermeld wordt in de praktijk gebruik gemaakt van een kalibratiereeks: voor verschillende concentraties aan minerale olie worden de gemeten oppervlakten A_i uitgezet i.f.v. de concentraties C_i en na lineaire regressie wordt uit de helling van de rechte de $\langle RF \rangle$ -waarde bekomen.

$$\langle RF \rangle = \frac{A_i}{C_i}$$

met

- $\langle RF \rangle$ = responsfactor, in ml/ μ g
 A_i = piekoppervlakte voor de kalibratiestandaard i
 C_i = concentratie van de kalibratiestandaard i , in μ g/ml

Opm.:

Uit de bovenstaande vergelijking kan afgeleid worden dat de rechte door het nulpunt geforceerd wordt (het nulpunt wordt evenwel niet meegenomen in de regressie-analyse). Dit is alleen toegestaan voor zover het afgesneden stuk niet significant verschillend is van nul.

7.2 Gehalte aan minerale olie in de stalen

Het gehalte aan minerale olie wordt gegeven door de onderstaande formule:

Voor water:

$$C = \frac{A \cdot v \cdot f \cdot 1000}{\langle RF \rangle \cdot V}$$

met

- C = de concentratie aan minerale olie in μ g/l
 A = de piekoppervlakte voor het monster
 $\langle RF \rangle$ = de responsfactor in ml/ μ g
 v = het volume van het eindextract in ml
 V = het volume van de in behandeling genomen hoeveelheid monster in ml
 f = de verdunningsfactor (indien van toepassing)

Voor bodem en sediment:

$$C = \frac{A \cdot v \cdot f}{\langle RF \rangle \cdot G}$$

met

- C = het gehalte aan minerale olie in mg/kg d.s.
 G = hoeveelheid in g d.s. geëxtraheerd monster, verrekend naar drooggewicht

8. KWALITEITSCONTROLE

8.1 Lineariteit

Uitgaande van minimaal 5 standaardoplossingen met verschillende concentraties aan minerale olie wordt de lineariteit van de detectorrespons gecontroleerd. De detectorrespons wordt uitgezet i.f.v. de concentratie.

Een rechte dient bekomen te worden waarvan de variatiecoëfficiënt V_{xo} (zie ISO-8466-1990:1) kleiner is dan of de correlatiecoëfficiënt groter is dan een vooropgestelde waarde (bv $V_{xo} < 15\%$, $r^2 > 0.995$).

Van het nulpunt wordt nagegaan of het binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt van de rechte. Indien dit het geval is dan is het afgesneden stuk niet significant verschillend van nul en mag de rechte door nul geforceerd worden. In het andere geval is er een indicatie voor interferentie.

Bijkomend zet men C_i/A_i uit i.f.v. C_i . Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van C_i/A_i t.o.v. de gemiddelde waarde maximaal 15% bedraagt.

Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep.

Wanneer de piekoppervlakte voor een bepaalde component in een geïnjecteerd monsterpreparaat hoger is dan de hoogste oppervlakte die bij de recentste lineariteitstest of bij de opstelling van de kalibratierechte werd bekomen dient een hermeting te gebeuren op het oorspronkelijke preparaat na verdunning.

8.2 Gaschromatografische karakteristieken

Zoals vermeld onder 6.3.1 dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren.

8.3 Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)

De minimum detecteerbare hoeveelheid is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van het laagst waarneembaar signaal voor een kalibratiestandaard van minerale olie kan de gevoeligheid van het toestel geverifieerd te worden. Deze moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

8.4 Procedureblanco

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. Het geregistreerde chromatogram dient vrij te zijn van interfererende pieken die groter zijn dan 10% van de pieken geregistreerd voor het de monsters in de analysereeks. Voor meetwaarden die kleiner zijn dan 5 maal de gevraagde rapporteergrens mogen de interfererende pieken niet groter zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens.

8.5 Controlemonster

Op regelmatige basis wordt een controlemonster meegenomen. Dopeer met dit doel blancowater of blancobodem met een aceton oplossing van RIVM of een andere olie.

De gemeten gehalten worden opgetekend in een controlekaart. De opgetekende waarden moeten voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.

Opm.: bij de validatie wordt i.f.v. de matrix gebruik gemaakt van een gecertificeerd referentiemateriaal (tenzij dit niet beschikbaar zou zijn). Voor de controle van de juistheid en reproduceerbaarheid van de dagdagelijkse analyses mag gebruik worden van een gedopeerd monster of in het slechtste geval een onafhankelijke controlestandaard.

9. ANALYSEGAN

De typische analysegang is schematisch weergegeven in figuur 1.

10. METHODEKARAKTERISTIEKEN

Aan te vullen met resultaten van interlaboratoriumvergelijking.

Voor waterstalen met een concentratieniveau van 2 mg/l bedraagt de terugvinding gemiddeld 80% met een herhaalbaarheid van 15%³.

De aantoonbaarheidsgrens voor waterstalen bedraagt ca 0.1 mg/l bij inname van 500 ml water en indampen van het extract tot 1 ml.

Voor bodem bedraagt de aantoonbaarheidsgrens bij inname van 10 g bodem 100 mg/kg.

11. REFERENTIES

¹ NEN 5733, Bodem, Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond en waterbodem met gaschromatografie, 1997.

² NVN 6678, Water, Bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie, 1997.

³ ISO/DIS 9377-4: Water Quality: Determination of hydrocarbon oil index – part 4: Method using solvent extraction and gas chromatography, 1999.

Deze procedure is het resultaat van besprekingen binnen de schoot van de werkgroep afvalstoffenanalyse waaraan de onderstaande laboratoria en instanties deelnamen: OVAM, LISEC, Laboratoria Van Vooren, PCM, PIH, ECCA, SGS, SERVACO, BECEWA en de Vito

Figuur 1

Bij elke ernstige instrumentele ingreep (bijv. reiniging van de detector) of op regelmatige basis:

Injecteer standaard-werkoplossingen van verschillende concentratie
 Bepaal V_{Xo} van de regressierechte
 $V_{Xo} \leq 15\%$?
 Bepaal lineair bereik
 Bereken $\langle RF \rangle$

Per analysereeks:

Injecteer solventblanco

Injecteer werkoplossing van n-alkanen: verifieer gaschromatografische
 scheiding
 bepaal de retentietijden

Injecteer werkoplossing voor controle kalibratierechte:
 verifieer ligging RF tov $\langle RF \rangle$:
 max 10% afw. ?

Injecteer procedureblanco bepaal A(blanco)

Injecteer monsterpreparaten (max. 10) bepaal A(monster)
 Verifieer m.b.t. lineariteit binnen lineair gebied ?
 herinjecteer zonodig na
 verdunning
 Verifieer de blancobijdrage $A(\text{blanco}) < 0.1 * A(\text{monster})?$

Bereken de gehalten voor het monster

Op regelmatige basis:

Injecteer controlemonster: bereken en verifieer de gehalten in het controlemonster

BIJLAGE

GC-FID chromatogrammen voor RIVM olie (A) en benzine- en diesilverontreiniging (B)

