

OPLOSMIDDELEN ASPECIFIEK

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure AAC/3/Q van december 1994.

Deze procedure beschrijft de kwantitatieve bepaling van het totaalgehalte aan organische oplosmiddelen in oliestalen en vaste, niet-waterige stalen (watergehalte kleiner dan 30%) met behulp van gaschromatografie met vlamionisatie-detectie. Conform de Vlaamse milieuwetgeving is deze aspecifieke methode van toepassing op afvalolie (m.b.t. het gebruik ervan als brandstof, het toegelaten gehalte bedraagt 2 m/m%) en op vaste afvalstoffen (m.b.t. de keuze van het type stortplaats, het toegelaten gehalte bedraagt 1-3 m/m%); ze kan ook toegepast worden op bodemstalen.

Onder organische oplosmiddelen wordt gerekend elke verbinding die op een apolaire kolom een gaschromatografische retentietijd geeft kleiner dan of gelijk aan deze van dodecaan (kookpunt = 216°C).

De aantoonbaarheidsgrens voor iso-octaan, dat als referentie-oplosmiddel gebruikt wordt, bedraagt minder dan 0.001 m/m% in geval van bodem en vaste afvalstoffen, en minder dan 0.02 m/m% in geval van oliestalen.

2 PRINCIPE

Oliestalen worden met dichloormethaan verdund. Vaste stalen worden rechtstreeks, d.i. zonder voorafgaandelijke droging met Na₂SO₄, aan een sonicatie-extractie met aceton onderworpen. De verdunningen/extracten worden in een gaschromatograaf, uitgerust met een vlamionisatie detector (FID), geïnjecteerd. De geïntegreerde piekoppervlakten van alle pieken met een retentietijd kleiner dan of gelijk aan deze van dodecaan worden gesommeerd en aan de hand van externe kalibratie met iso-octaan omgerekend naar een totaalgehalte aan oplosmiddelen. Als referentiestof werd gekozen voor iso-octaan omwille van zijn gemiddelde detectorrespons en retentietijd. Bij stalen waarvoor de normwaarde niet werd overschreden dient een controle te gebeuren op het al dan niet aanwezig zijn van met aceton of dichloormethaan coëluerende verbindingen. Hiervoor wordt de extractie en meting met een ander solvent, nl. CS₂, hernomen.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Met toenemende oxidatiegraad van de koolstofatomen in de verbindingen neemt de respons in een vlamionisatiedetector af, zodat in geval van polaire oplosmiddelen zich een onderschatting van het werkelijke gehalte voordoet. Dit geldt in het bijzonder voor gehalogeneerde koolwaterstoffen, waar met toenemende substitutie van waterstofatomen door chlooratomen een zwakker detectorsignaal mag verwacht worden. Voor het controlestaal van organische solventen in olie (zie 5), dat een overmaat aan gechlloreerde en polaire oplosmiddelen bevat, bedraagt de terugvindingswaarde t.o.v. de werkelijke waarde slechts ca. 70 %.

Deze methode houdt geen identificatie van de aanwezige verbindingen in. Desgewenst dient overgegaan te worden op een specifieke bepaling van vluchtige organische verbindingen, zoals beschreven in CMA/3/E.

Analyse van natte slibmonsters volgens de hier beschreven werkwijze, zonder specifieke aanpassingen, houdt het risico in dat apolaire oplosmiddelen niet of onvolledig worden geëxtraheerd met het verkregen aceton/water mengsel, en wordt bijgevolg ontraden.

Indien analyses worden uitgevoerd op stalen met een watergehalte groter dan 30% dan worden de resultaten gerapporteerd met de vermelding "onder voorbehoud".

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 4.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 4.3 glazen monsternamesflesjes van 25 ml afsluitbaar met een perforerbaar septum
- 4.4 maatkolven van 10 ml met glazen of teflon stop
- 4.5 ultrasoonbad
- 4.6 centrifuge (min. 2000 toeren/min) en afsluitbare glazen of teflon centrifugebuizen van 25 ml
- 4.7 0,2 µm microfilter
- 4.8 GC-FID met splitinjector, injectieautomaat en datastation voor acquisitie en analyse
- 4.9 capillaire GC kolom met apolaire stationaire fase (5% fenyl-methylsilicoon), met een lengte van 25-60m, een diameter van 0.15 tot 0.32 mm en een filmdikte van 0.25 tot 3µm
- 4.10 injectiespuit van 10 µl

5 REAGENTIA EN OPLOSMIDDELEN

- 5.1 dichloormethaan, aceton: residu-analyse
- 5.2 iso-octaan: p.a.
- 5.3 dodecaan: 'pro synthese'.
- 5.4 kalibratie standaard-werkoplossingen in dichloormethaan (m.b.t. analyse van olie):
 - maak minstens 3 oplossingen van iso-octaan en dodecaan in dichloormethaan, met concentraties gaande van 5 tot 5000 µg/g; gravimetrisch wordt een oplossing van ongeveer 5000 µg/g bereid en hieruit, door successieve verdunning, de overige oplossingen
- 5.5 kalibratie standaard-werkoplossingen in aceton (m.b.t. analyse van vaste stoffen):
 - maak minstens 3 oplossingen van iso-octaan en dodecaan in aceton, met concentraties gaande van 5 tot 5000 µg/g; gravimetrisch wordt een oplossing van ongeveer 5000 µg/g bereid en hieruit, door successieve verdunning, de overige oplossingen
- 5.6 kalibratie standaard-werkoplossingen in CS₂ (ter detectie van DCM of aceton of andere met het extractiesolvent coeluërende verbindingen):
 - maak minstens 3 oplossingen van iso-octaan en dodecaan in CS₂, met concentraties gaande van 5 tot 5000 µg/g; gravimetrisch wordt een oplossing van ongeveer 5000 µg/g bereid en hieruit, door successieve verdunning, de overige oplossingen
- 5.6 controle standaard-werkoplossing in dichloormethaan:
 - hiervoor wordt een oplossing uit het middengebied van bovenstaande kalibratiereeks gebruikt (bv. 500 µg/g iso-octaan en 500 µg/g dodecaan)
- 5.7 controle standaard-werkoplossing in aceton:
 - hiervoor wordt een oplossing uit het middengebied van bovenstaande kalibratiereeks gebruikt (bv. 500 µg/g iso-octaan en 500 µg/g dodecaan)
- 5.7 controle standaard-werkoplossing in CS₂:
 - hiervoor wordt een oplossing uit het middengebied van bovenstaande kalibratiereeks gebruikt (bv. 500 µg/g iso-octaan en 500 µg/g dodecaan)

De houdbaarheid van de standaardoplossingen, bij bewaring in de koelkast, bedraagt 3 maanden.

- 5.8 controlestaal van organische solventen in olie:
 - in minerale olie (Castrol Castrolube 30 of gelijkwaardig) worden de volgende verbindingen opgelost, elk in een concentratie van 4 mg/g : 1,1-dichloorethaan, methylethylketon, n-hexaan, n-butanol, chloroform, tetrahydrofuraan, 1,1,1-trichloorethaan, 1,2-dichloorethaan, benzeen, tetrachloorkoolstof, cyclohexaan, iso-octaan, n-heptaan, trichloorethyleen, n-propylacetaat, methylcyclohexaan, methylisobutylketon, tolueen, isobutylacetaat, 1,1,2-trichloorethaan, n-octaan, n-butylacetaat. De houdbaarheid van het controlestaal, bij bewaring in de koelkast bedraagt 2 jaar

- 5.9 controlestaal van white spirit in olie:
- in minerale olie (Castrol Castrolube 30 of gelijkwaardig) wordt white spirit, waarvan geverifieerd werd dat die geen componenten bevat met retentietijden groter dan dodecaan, opgelost in een concentratie van 5 m/m%

Omwille van houdbaarheids- en homogenisatieproblemen is een controlestaal voor vaste matrices niet mogelijk; ter vervanging wordt op regelmatige tijdstippen een duplicaatanalyse van een reëel staal uitgevoerd ofwel wordt gebruik gemaakt van een bodem die voor elke analysereeks gedopeerd wordt met bovenstaand oliecontrolemonster.

6 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Bij de monstername wordt gebruik gemaakt van donkergekleurde glazen recipiënten, afgesloten met glazen stoppen of plastic stoppen met teflon inlage. De stalen worden gekoeld bewaard (max. 7°C). Vaste stalen worden binnen de 72 u geëxtraheerd. Oliestalen zijn, indien goed afgesloten en koel bewaard, meerdere weken houdbaar.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Monstervoorbereiding

Van oliemonsters wordt ongeveer 0,25 g (tot op 0,001 g nauwkeurig) afgewogen in een maatkolf van 10 ml. De olie wordt verdund met dichloormethaan tot aan de maatstreep; het totaalgewicht wordt genoteerd.

Van vaste afvalstoffen en bodem wordt ongeveer 10 g (tot op 0,01 g nauwkeurig) afgewogen in een glazen monsternameflesje. Hieraan wordt ongeveer 10 g aceton (tot op 0,01 g nauwkeurig) toegevoegd; het flesje wordt afgesloten m.b.v. een crimp-cap en gedurende 30 minuten in een ultrasoonbad geplaatst. Indien na bezinken de bovenstaande vloeistof voldoende helder is wordt rechtstreeks, m.b.v. een glazen wegwerppipet, de nodige hoeveelheid overgebracht in een GC autoinjectorvial. In geval gesuspenderde deeltjes aanwezig blijven wordt voor het overbrengen een aceton-resistente spuit uitgerust met een 0,2 µm microfilter gebruikt, of wordt desnoods het mengsel gecentrifugeerd.

De houdbaarheid van preparaten, bij bewaring in de koelkast, bedraagt 1 week.

Het langdurig in contact blijven van vaste stalen met aceton kan aanleiding geven tot vorming van artefactpieken (te wijten aan acetondimerisatie). Het overbrengen van het extract moet dan ook zo spoedig mogelijk te gebeuren. De dimerisatie is een gevolg van aldolcondensatie die gecatalyseerd wordt door zure en basische substanties. De gevormde verbindingen zijn diacetonalkohol (4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon) en mesityloxyde (4-methyl-3-penten-2-on).

7.2 GC-analyse

Het bodem- of vaste afvalextract of de olieverdunning worden rechtstreeks in de gaschromatograaf met vlamionisatiedetector geïnjecteerd. De typische instellingen van de gaschromatograaf, bij gebruik van een 60m x 0.25 mm x 1µm DB-5 kolom, worden hieronder samengevat:

draaggas en druk:	helium, 100 kPa
injectie:	split, split vent = 30 ml/min
	temperatuur = 275°C
	injectievolume = 2 µl
detectie:	FID
	temperatuur = 325°C
temperatuursprogramma GC-oven:	50°C, 3 min isoth.
	met 15°C/min naar 245°C

met 30°C/min naar 300°C, 2 min isotherm
met 10°C/min naar 325°C, 15.5 min isoth.

De laatste stap van het GC-temperatuursprogramma dient om eventuele weinig vluchtige bestanddelen uit de kolom te verwijderen, en wordt niet toegepast bij injectie van standaarden en solventblanco's)

Een voorbeeld van een chromatogram van een staal is weergegeven in figuur I in bijlage, samen met dat van de kalibratie-oplossing.

7.3 Kalibratie

Op regelmatige basis wordt een reeks kalibratie-oplossingen in oplopende concentratie, van 5 tot 5000 µg/g, geïnjecteerd. De piekoppervlakte van iso-octaan wordt in de chromatogrammen van de verschillende kalibratie-oplossingen gemeten. De oppervlakten worden uitgezet i.f.v. de concentratie. De lineariteit wordt gecontroleerd en indien nodig wordt het lineaire bereik verengd (zie hieronder). Uit de helling van de rechte wordt de responsfactor berekend op basis waarvan de gehalten in de monsters bepaald worden (zie hieronder).

De kalibratierechte dient niet bij elke analysereeks geconstrueerd te worden. Wel wordt aan de hand van een kalibratie-oplossing uit het middengebiet van de kalibratiereeks om een welbepaald aantal stalen, bv. 5 nagegaan of het bekomen signaal niet te sterk afwijkt van de te bekomen waarde. Een maximale afwijking van 10% t.o.v. de kalibratierechte is toegelaten. Is de afwijking groter dan dient de kalibratierechte opnieuw geconstrueerd te worden.

7.4 Verwerking van het chromatogram

De integratiewaarden van alle pieken met een retentietijd kleiner dan of gelijk aan deze van dodecaan en met een oppervlakte groter dan 1/1000 van de oppervlakte van de iso-octaanpiek bij de normwaarde (in te stellen drempelwaarde) worden gesommeerd.

De integratiewaarden van typische solventpieken, zichtbaar in de chromatogrammen van de solventblanco geïnjecteerd voor elk preparaat, worden van de totale integratiewaarde afgetrokken, evenals de integratiewaarden van eventuele artefactpieken. Met name bij de extractie van vaste stoffen met aceton kunnen dergelijke artefactpieken ontstaan, te wijten aan acetondimerisatie (zie hierboven); het betreft normaal 2 grote pieken, die eluëren in het retentietijdgebied van 9-11 min., ca. 0.9 min. van elkaar gescheiden (voor bovenvermelde GC-condities); bij twijfel dient de identiteit geconfirmeerd te worden m.b.v. GC-MS in scan modus.

7.5 Heranalyse van negatieve stalen

Wordt na berekening (zie hieronder) geen overschrijding van de normwaarde vastgesteld dan wordt de bovenstaande analyse hernomen na extractie of verdunning met CS₂ i.p.v. aceton resp. DCM. De pieken gelegen in het retentietijdsgebied van aceton resp. DCM worden geïntegreerd en de integratiewaarden worden gesommeerd bij de waarden bekomen onder 7.4.

8 BEREKENINGEN

8.1 Responsfactor (kalibratie)

De responsfactor RF_{10} wordt gegeven door de verhouding van het waargenomen FID signaal A voor een kalibratie-oplossing van iso-octaan en de concentratie C.

In de praktijk wordt gebruik gemaakt van een kalibratiereeks (zie hierboven). Voor oplopende concentraties aan iso-octaan worden de gemeten A_i -waarden uitgezet i.f.v. de C_i -waarden en na lineaire regressie wordt uit de helling van de rechte de $\langle RF_{10} \rangle$ -waarde bekomen. De rechte wordt door 0 geforceerd.

$$\langle RF_{10} \rangle = \frac{A_i}{C_i}$$

8.2 Totaalgehalte aan oplosmiddelen

Het totaalgehalte van oplosmiddelen in het staal wordt bepaald uitgaande van de responsfactor van iso-octaan en de gesommeerde piekoppervlakten van het chromatogram van het staal:

$$C_{tot} = \frac{\sum A_i \cdot m}{\langle RF_{10} \rangle \cdot G} \cdot \frac{1}{DS \cdot 100}$$

met:

C_{tot} = totaalgehalte aan oplosmiddelen in het staal (in m/m%)

$\sum A_i$ = gesommeerde piekoppervlakten in het chromatogram van het staal, cfr 7.4 en 7.5

$\langle RF_{10} \rangle$ = responsfactor (in g/ μ g)

m = gewicht (in g) van de verdunning (olie) of het extract (vaste stof)

G = hoeveelheid (in g) staal afgewogen voor analyse

DS = droge stof gehalte (in %) van het staal (100 indien niet van toepassing).

Voor rapportering worden de gehalten afgerond tot op 2 beduidende cijfers.

9 KWALITEITSCONTROLE

9.1 Responslineariteit

De lineariteit van de detectorrespons wordt gecontroleerd aan de hand van minstens 3 iso-octaan standaardoplossingen met concentraties variërend van 5 tot 5000 μ g/g (zie 5 en 7.3). De gemeten piekoppervlakte A_j wordt uitgedrukt i.f.v. van de concentratie C_j . De variatiecoëfficiënt V_{x0} (zie ISO 8466-1:1990) van de rechte mag niet groter zijn dan 10 %. Bij uitzetten van A_j/C_j i.f.v. C_j mag de maximale afwijking t.o.v. de gemiddelde A_j/C_j -waarde 10% bedragen.

Een controle van de lineariteit wordt op regelmatige basis en na elke ernstige instrumentele ingreep uitgevoerd.

9.2 Solventblanco

Om een welbepaald aantal stalen, bv. 10, wordt een solventblanco geïnjecteerd. Het chromatogram van het gebruikte verdunnings- of extractiesolvent mag geen pieken bevatten groter dan de ingestelde integratiedrempelwaarde, andere dan deze van het solvent zelf en van typische solventonzuiverheden. Voor deze laatste dient bij de sommatie van de piekoppervlakten in de chromatogrammen van de stalen gecorrigeerd te worden, cfr. 7.4.

Ook dient men de chromatogrammen steeds op mogelijke monsteroverdracht te controleren.

9.3 Controlestaal en duplicaatanalyse

Bij elke reeks oliestalen wordt een olie-controlestaal (white spirit of solventmengsel, zie 5) meegenomen. Het gehalte aan organische oplosmiddelen wordt bijgehouden in de daarvoor voorziene controlekaart

Bij elke reeks van tenminste 10 vaste stalen wordt een duplicaatanalyse uitgevoerd. Op voorwaarde dat het betreffende staal een gehalte aan oplosmiddelen bevat groter dan 0.05 m/m% dient de verhouding van de twee bekomen resultaten tussen 0.80 en 1.20 gelegen te zijn. Alternatief kan de

terugvinding bepaald worden van een bodemonmonster dat vlak voor de analyse wordt gedopeerd met het bovenstaande oliecontrolestaal.

10 VOORBEELD VAN ANALYSEGANG

Op regelmatige basis:

injecteer minstens 3 verschillende standaardoplossingen van iso-octaan in aceton of DCM

bepaal V_{xo} van de regressierechte: $V_{xo} \leq 10\%$?

bepaal lineair bereik

bepaal de responsfactor $\langle RF_{IO} \rangle$ uit de helling

Per analysereeks van 5 monsters:

injecteer de controle kalibratie-oplossing in aceton of DCM

bereken RF_{IO} : $\langle RF_{IO} \rangle - 10\% \leq RF_{IO} \leq \langle RF_{IO} \rangle + 10\%$?

Per analysereeks van 10 monsters:

analyseer het bodem- of oliecontrolestaal : statistische beheersing OK ?
of

voer een duplicaatanalyse uit: $0.8 \leq Ct_{tot}(1)/Ct_{tot}(2) \leq 1.2$?

injecteer de solventblanco blanco interferentievrij ?

Voor elk monster:

toets het bekomen gehalte aan de normwaarde:

gehalte > normwaarde → rapporteer gehalte

gehalte < normwaarde → herneem analysegang met CS₂ extract/verduunning

11 METHODEKARAKTERISTIEKEN

De juistheid van de methode is afhankelijk van de aard van de aanwezige solventen. Voor meer polaire solventen wordt een onderschatting van het werkelijke gehalte waargenomen. De terugvinding van het olie-controlemonster met white spirit bedraagt 90%. Voor het olie-controlemonster met diverse organische solventen bedraagt de terugvinding slechts 70%. De herhaalbaarheid bedraagt minder dan 10%.

De aantoonbaarheidsgrens voor iso-octaan, dat als referentie-oplosmiddel gebruikt wordt, bedraagt minder dan 0.001 m/m% in geval van bodem en vaste afvalstoffen, en minder dan 0.02 m/m% in geval van oliestalen.

12 VEILIGHEID

De te analyseren monsters bevatten potentieel giftige en kankerverwekkende stoffen. De behandeling van de stalen wordt dan ook bij voorkeur in een geventileerde kast uitgevoerd.

BIJLAGE

Figuur 1: GC-chromatogrammen voor kalibratie-oplossing (iso-octaan en dodecaan) en staal

