

MINERALE OLIE MET GC/MS ontwerp

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve en kwalitatieve bepaling van minerale olie in bodem, sediment, slib, vaste afval en water met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie. 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 florisil, die chromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan en die detecteerbaar zijn met een massaspectrometrische detector bij de m/z-waarden 43, 57, 71 en 85.

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 bepaald. Zij worden echter wel gedetecteerd.

2 PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met n-hexaan, na spiken met gedeutereerde n-alkanen als interne standaarden.

Vaste monsters en slibmonsters met voldoende hoog droge stof gehalte worden eerst vermengd met diatomeeënaarde of Na₂SO₄ als droogmiddel, vervolgens gespiked met gedeutereerde n-alkanen als interne standaarden en nadien onderworpen aan een ASE-extractie ('accelerated solvent extraction') of soxhletextractie met een n-hexaan/aceton mengsel. Indien de ASE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt een soxhletextractie uitgevoerd. Na uitwassen van aceton met water, worden de extracten gezuiverd met florisil 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. Detectie gebeurt met een quadrupool massaspectrometer in full scan mode. Na extractie van alkaanspecifieke ionen wordt voor elk ion de totale oppervlakte van het chromatogram gelegen tussen de retentietijden van decaan en tetracontaan geïntegreerd en worden deze oppervlaktes vervolgens gesommeerd. Voor de interne standaarden wordt de piek behorend bij een specifiek ion geïntegreerd. Aan de hand van het chromatogram voor een kalibratiestandaard van diesel en motorolie wordt op dezelfde wijze een responsfactor berekend. Deze wordt gebruikt voor de berekening van het gehalte minerale olie in het staal.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 in geval van ASE extractie: Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor met extractiecellen van 11-33 ml en opvangvials van 40-60 ml
- 3.5 in geval van soxhletextractie: soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- 3.6 schudapparaat met horizontale beweging, 150 tot 300 slagen per minuut
- 3.7 erlenmeyers van 100 en 250 ml

- 3.8 scheidrechters van 500 tot 2000 ml
- 3.9 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether
- 3.10 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
- 3.11 glasvezelfilters
- 3.12 injectiespuiten voor het doperen met interne standaard-oplossing
- 3.13 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.14 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column injector), een MS detector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur (de GC is ev. uitgerust met een groot volume injector)
- 3.15 injectiespuit voor autosampler van 10 µl of 50 µl
- 3.16 capillaire kolom met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 30 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0.25 µm

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 n-Hexaan, aceton,: residu-analyse kwaliteit
i.p.v. n-hexaan kan ook petroleumether (40°-60°C), isohexaan of een ander alkaan ebruikt worden
- 4.2 natriumsulfaat (Na₂SO₄):
 - granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 diatomeeënaarde (celite, kieselguhr, ..): korrelgrootte 0.01-0.04 mm
- 4.4 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 4.5 zoutzuur
- 4.6 magnesiumsulfaat
- 4.7 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.
- 4.8 kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40
- 4.9 decaan
- 4.10 tetracontaan
- 4.11 4-Cholesten-3-one
- 4.12 tetraline
- 4.13 D36n-dodecaan, D50 n-tetracosaan en D74 n-hexatriacontaan
- 4.14 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
- 4.15 kalibratie-oplossingen van RIVM olie in hexaan in concentraties van 100 tot 40000 µg/g met een constante concentratie aan D-alkanen van 25 µg/g elk
- 4.16 werkoplossing van RIVM olie in hexaan van ca 10000 µg/g met een concentratie aan D-alkanen van 25 µg/g elk
- 4.17 werkoplossing van even n-alkanen in hexaan, elk in een concentratie van 20 µg/g, voor het vastleggen van de retentietijden
- 4.18 Doperingsoplossing van RIVM olie in aceton van 40 mg/ml, voor de bepaling van de terugvinding
- 4.19 doperingsoplossing van D-alkanen in hexaan van 3600 µg/g elk
- 4.20 testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende ca 15 µg/g tetraline, 15 µg/g decaan en 60 µg/g 4-cholesten-3-one in hexaan

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 drijfslag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijfslag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijfslag 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 vooraf ingedikkt 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 ingedikkt 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

Standaard gebeurt de extractie met ASE. Afhankelijk van het droge stof gehalte kan het echter noodzakelijk zijn de extractie met soxhlet i.p.v. ASE uit te voeren om een minimale droge stof inname van 1 g te garanderen.

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;
- dopeer met een IS oplossing van D-alkanen (eindconc. in meetextract ca. 25 µg/g elk);
- 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 ASE extract over naar een scheidrechter van 500 ml en spoel 3 maal na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 250 ml water dat 20 g MgSO₄ bevat en met HCl werd aangezuurd tot pH2;
- droog het extract met Na₂SO₄;
- bepaal, indien geen indampstap voorzien wordt, het gewicht van het hexaanextract.

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;
- dopeer met een IS oplossing van D-alkanen (eindconc. in meetextract ca. 25 µg/g elk);
- 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 van 1000 ml en spoel de kolf 3 maal na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO₄ bevat en met HCl werd aangezuurd tot pH 2;
- droog het extract met Na₂SO₄;
- bepaal, indien geen indampstap voorzien wordt, het gewicht van het hexaanextract.

6.1.2 water

- weeg de monsterfles tot op 0.1 g nauwkeurig;
- dopeer met een IS oplossing van D-alkanen (eindconc. in meetextract ca. 25 µg/g elk);
- 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 spoelvoelstof over naar de scheidrechter;
- schud het geheel krachtig gedurende 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 scheidrechter en filter na enkele ml hexaan en voeg toe aan het extract;
- bepaal, indien geen indampstap voorzien wordt, het gewicht van het hexaanextract;

- 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 3.33 g van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-one wordt 0.33 g florisil toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min. geschud en de oplossing wordt met GC/MS onderzocht. De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de pieken in het totaal ionenchromatogram (zie verder) 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 in de behandelde oplossing

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

De terugvindingen van de verbindingen moeten 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.

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; een afwijkend oliepatroon wordt gegeven door een niet-gaussiaans verdeelde bult of door een chromatogram van individuele pieken (zie verder kwalitatieve evaluatie).

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-MS 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, 30m x 0.25mm x 0.25 μ m,
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 μ l
GC-progr. (hexaan): 50°C, 3 min, 25°C/min naar 315°C, 20 min (totale duur 34 min)

6.3.2 instellingen van de massaspectrometer

Interfacetemperatuur : 280°C

Brontemperatuur : 230°C

Ionisatie : electron energy 70 eV, electron current 150 μ A

SCN modus : m/z 35-300

De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 69, 219 en 512 m.b.v. het referentiegas heptacosane (PFTBA).

6.3.3 meting

Registreer een chromatogram van de "kolombleeding" door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de stalen.

Injecteer de werkoplossing van n-alkanen en controleer de GC-scheiding en registreer de retentietijd (RT) van elk alkaan.

Injecteer de werkoplossing RIVM olie (10 000 μ g/g) en bereken de relatieve responsfactor RRF1 voor de minerale olie component t.o.v. D50C24 als interne standaard (zie verder).

Injecteer een procedureblanco (een blanco waterstaal of een hoeveelheid diatomeeënaarde of Na₂SO₄ die de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), het referentiestaal en de stalen.

Injecteer opnieuw de werkoplossing van RIVM olie (10 000 μ g/g) en bereken RRF2 voor de minerale olie component tov. D50C24 als interne standaard.

De kwantitatieve bepaling van het minerale olie gehalte gebeurt volgens de interne standaard methode. Hierbij wordt het gehalte C10-C40 minerale olie gekwantificeerd ten opzichte van D50C24 die bij het begin van de opwerking aan het monster werd toegevoegd.

Voor de integratie van de chromatogrammen worden volgende ionen geëxtraheerd :

D26C12, D50C24 en D74C36: m/z 66

Alkanen: m/z 43, 57, 71 en 85

Voor de interne standaarden worden de afzonderlijke pieken geïntegreerd.

Voor de alkaanmassa's wordt voor elk ion het totale piekoppervlak vanaf n-decaan tot n-tetracontaan geïntegreerd waarbij de genoemde alkanen worden meegenomen. De integratie wordt gestart onmiddellijk voor de piek van n-decaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op het niveau van de x-as. De integratie wordt beëindigd onmiddellijk na de piek van n-tetracontaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op hetzelfde niveau.

Vervolgens worden de vier aldus bekomen oppervlaktes gesommeerd.

Chromatogrammen voor de RIVM olie zijn opgenomen in bijlage.

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 preconcentrering.

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 het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden

7 BEREKENINGEN

7.1 Relatieve responsfactor

De interne standaardmethode is gebaseerd op de bepaling van een relatieve responsfactor (RRF)

$$RRF = \frac{A * C_{is}}{A_{is} * C}$$

met

RRF = relatieve responsfactor voor de minerale olie fractie C10-C40

A = gesommeerde piekoppervlaktes van C10 tot C40 voor de kalibratiestandaard

C = concentratie van de kalibratiestandaard in µg/g

A_{is} = piekoppervlakte van de interne standaard (D50C24)

C_{is} = concentratie van de interne standaard in µg/g

Voor de bepaling van het minerale olie gehalte in het monster wordt gebruik gemaakt van de gemiddelde RRF-waarde (<RRF>) bekomen uitgaande van twee injecties van de kalibratiestandaard, nl. de laatste voorafgaand aan en de eerste volgend op het monsterpreparaat.

7.2 Gehalte aan minerale olie in de stalen

Voor bodem en vast afval:

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

$$C = \left(\frac{A}{A_{is}} - \frac{A(bl)}{A_{is}(bl)} \right) * \frac{g_{is}}{\langle RRF \rangle * G * 1000}$$

met

C = de concentratie aan minerale olie in mg/kg ds (droge stof)

A = gesommeerde piekoppervlaktes van C10 tot C40 voor het monster

A(bl) = gesommeerde piekoppervlaktes van C10 tot C40 voor de procedureblanco

A_{is} = de piekoppervlakte van de interne standaard voor het monster

A_{is}(bl) = de piekoppervlakte van de interne standaard voor de procedureblanco

<RRF> = de gemiddelde relatieve responsfactor

G = de hoeveelheid in behandeling genomen monster in g ds (droge stof) waaraan de IS werd toegevoegd

g_{IS} = de hoeveelheid inwendige standaard in ng toegevoegd aan het monster

Voor water:

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

$$C = \left(\frac{A}{A_{is}} - \frac{A(bl)}{A_{is}(bl)} \right) * \frac{g_{is}}{\langle RRF \rangle * V * 1000}$$

met

C = de concentratie aan minerale olie in mg/l

A = gesommeerde piekoppervlaktes van C10 tot C40 voor het monster

$A(bl)$ = gesommeerde piekoppervlaktes van C10 tot C40 voor de procedureblanco

A_{is} = de piekoppervlakte van de interne standaard voor het monster

$A_{is}(bl)$ = de piekoppervlakte van de interne standaard voor de procedureblanco

$\langle RRF \rangle$ = de gemiddelde relatieve responsfactor

V = de hoeveelheid in behandeling genomen monster in ml waaraan de IS werd toegevoegd

glS = de hoeveelheid inwendige standaard in ng toegevoegd aan het monster

8 KWALITEITSCONTROLE

8.1 Responslineariteit

Uitgaande van minimaal 5 standaardoplossingen met oplopende concentraties aan minerale olie (100 tot 40000 $\mu\text{g/g}$) en een constante concentratie aan D-alkanen (25 $\mu\text{g/g}$ elk) wordt de lineariteit van de detectorrespons gecontroleerd.

In geval van groot volume injectie worden de concentraties aangepast in functie van het geïnjecteerde volume.

Integreer de chromatogrammen zoals beschreven in 6.3.3 en corrigeer de aldus bekomen oppervlakte A_{stand} met de op gelijkaardige wijze bekomen oppervlakte A_{bl} voor de solventblanco.

De verhouding A/A_{is} wordt uitgezet t.o.v. C/C_{is} .

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 $V_{xo} < 15\%$, $r_2 > 0.995$).

Bijkomend kan men RRF uitzetten i.f.v. C . Zulke grafiek geeft een beter inzicht in het verloop van de relatieve responsfactor binnen het onderzochte concentratiegebied.

Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van de RRF 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 C10-C40 fractie in een geïnjecteerd monster-preparaat hoger is dan de hoogste oppervlakte die bij de recentste lineariteitstest werd bekomen dient een hermeting te gebeuren op het oorspronkelijke preparaat na verdunning, voor zover het signaal van de inwendige standaard integreerbaar blijft, ofwel dient de analyse hernomen te worden na inname van een kleinere hoeveelheid monster.

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 monsters van 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

Bij elke analysereeks wordt een controlemonster meegenomen. Dopeer met dit doel blancowater of blancobodem met een aceton oplossing van RIVM of een andere olie.

De gemeten gehalten dienen gelegen te zijn tussen 80 en 120% van de reële waarde. Eventueel worden de waarden opgetekend in een controlekaart en moeten zij voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.

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 gemaakt worden van een gedopeerd monster of in het slechtste geval een onafhankelijke controlestandaard.

9 ANALYSEGANG

De typische analysegang is schematisch weergegeven in figuur 1.

10 KWALITATIEVE EVALUATIE

Naast het gemeten gehalte wordt voor elk positief monster op het analyseverslag de volgende informatie weergegeven:

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. Vermeld tegelijk, indien van toepassing, het voorkomen van alkanen <C10 en/of >C40.

Geef het patroon aan waarin de alkanen voorkomen, met vermelding van de koolstofgetallen waartussen ze gelegen zijn:

- als een aspecifieke bult (hump);
- als een gaussiaanse verdeling van duidelijk onderscheiden pieken, ev. gesuperponeerd op een aspecifieke bult;
- als een gaussiaanse verdeling van duidelijk onderscheiden pieken, met predominantie van oneven alkanen;
- als een verdeling van enkele wel onderscheiden alkanen in niet-gaussiaans verband.

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

De aspecifieke bulten resulteren uit:

- ofwel de degradatie van olieproducten, 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 producten (bv. in slibbezinkingsbekkens); de aspecifieke bult situeert zich hierbij tussen C25 en C40;

Predominantie van oneven n-alkanen wijzen op een biogene oorsprong (koolwaterstoffen ontstaan uit de anaerobe degradatie van plankton, algen, ...).

11 METHODEKARAKTERISTIEKEN

Voor waterstalen met een concentratieniveau van 2 mg/l en bodemstalen met een concentratieniveau van 1000 mg/kg ds bedraagt de terugvinding, afhankelijk van de aard van de verontreiniging, 80%-120%, met een herhaalbaarheid < 15%.

De aantoonbaarheidsgrens voor waterstalen bedraagt < 0.05 mg/l bij inname van 500 ml water en indampen van het extract tot 1 ml of alternatief aanwending van groot-volume injectie.

Voor bodem bedraagt de aantoonbaarheidsgrens, bij inname van 10 g bodem, 50 mg/kg.

Figuur 1

Bij elke ernstige instrumentele ingreep (bijv. reiniging van de bron of installeren van een nieuwe kolom) of op regelmatige basis:

injecteer kalibratieoplossingen RIVM olie van verschillende concentratie
bepaal V_{xo} van de regressierechte
 $V_{xo} \leq 15\%$?
bepaal lineair bereik

Per analysereeks:

injecteer werkoplossing van n-alkanen: verifieer gaschromatografische scheiding
bepaal de retentietijden van C10 en C40

injecteer solventblanko

injecteer werkoplossing RIVM olie en bereken RRF1

injecteer procedureblanko

injecteer controlemonster; bereken en verifieer het gehalte

injecteer monsterpreparaten (max. 10)

injecteer werkoplossing RIVM olie, bereken RRF2 en <RRF>

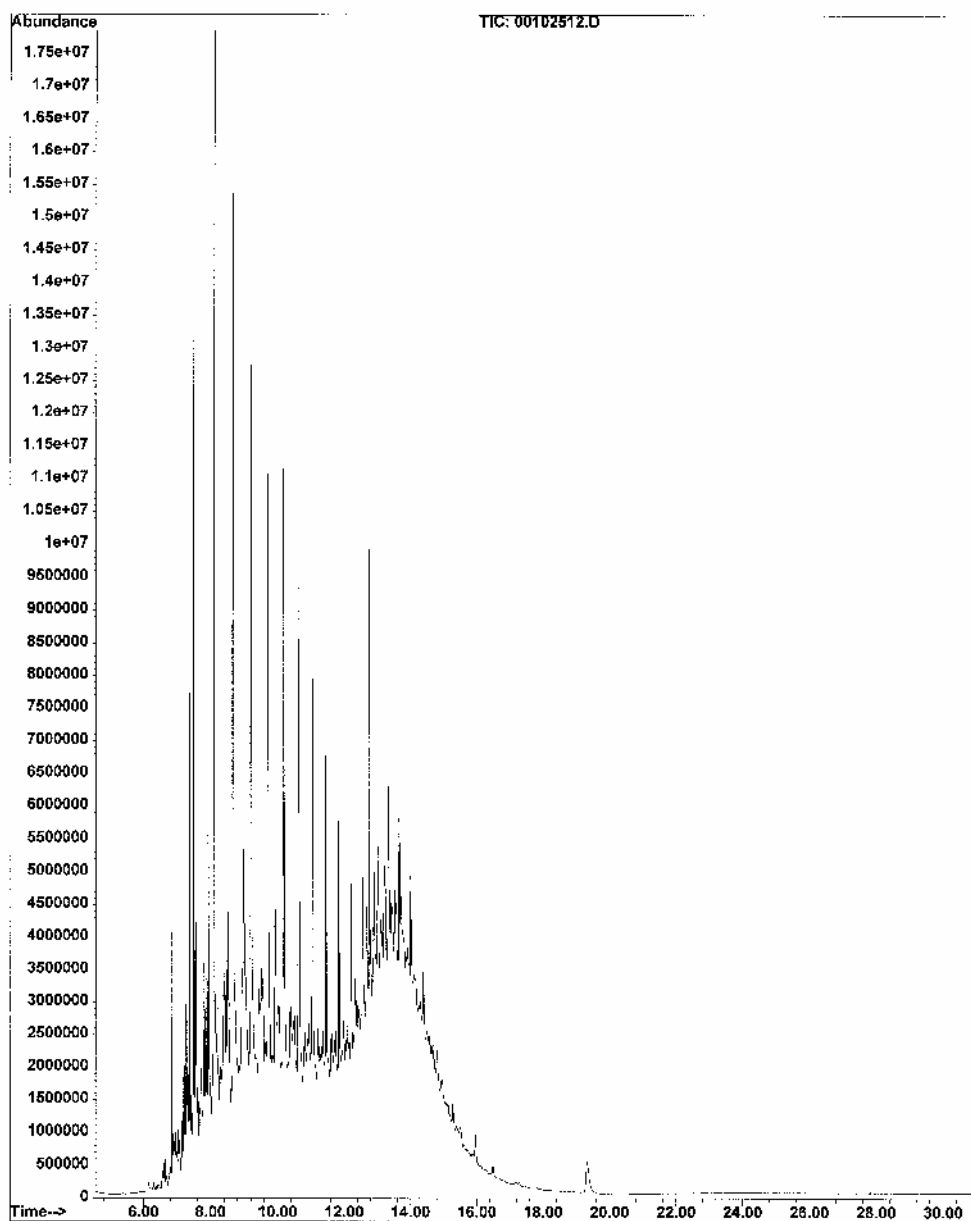
Verifieer de blancobijdrage $A_i(\text{blanko}) < 0.1 \cdot A_i(\text{monster})?$

Bereken de gehalten voor het monster

BIJLAGE

GC-MS totaal ionenchromatogram voor een standaardoplossing van RIVM olie in hexaan

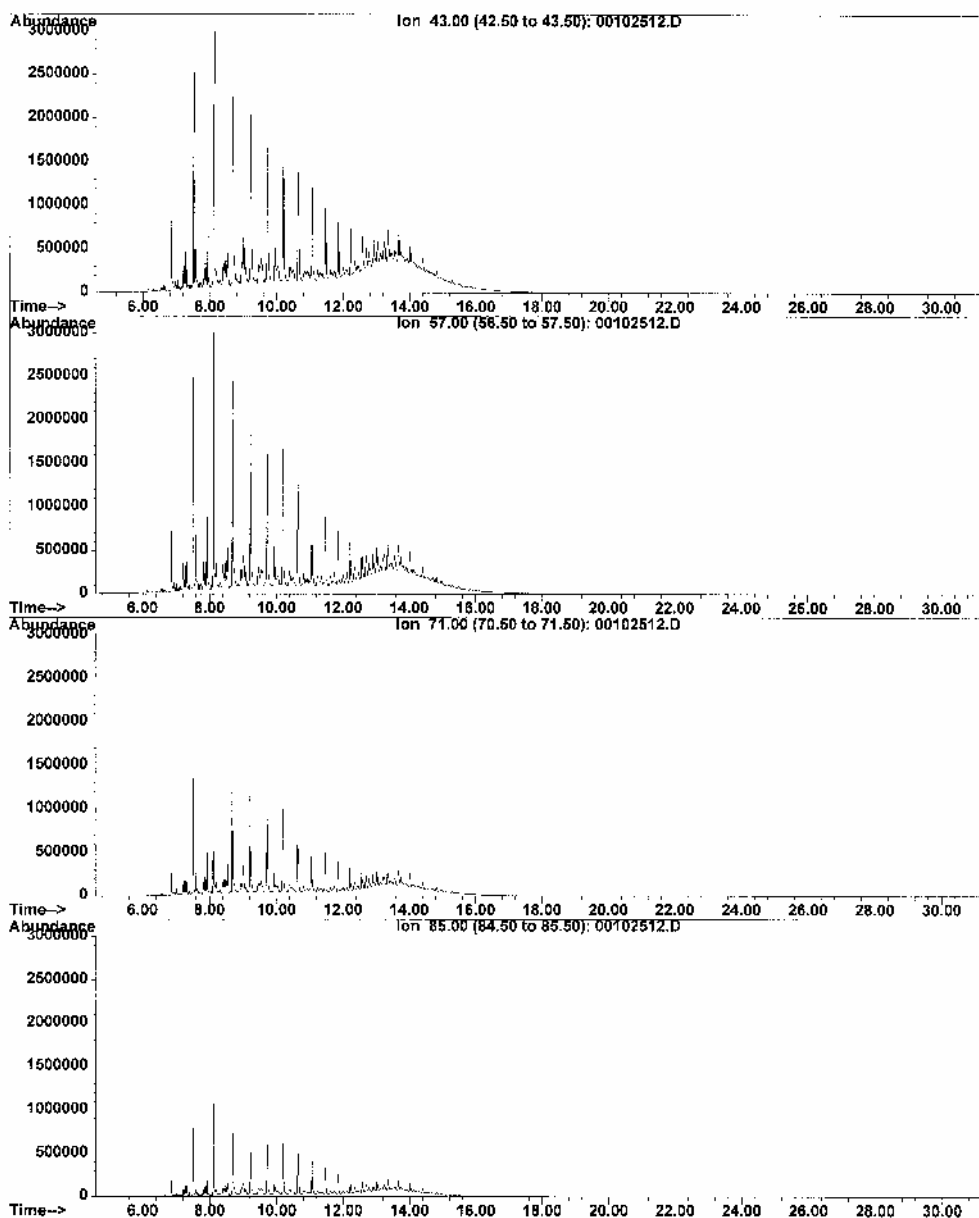
```
Operator   : D.Bertels
Acquired   : 25 Oct 2000 19:35      using AcqMethod OLIESCN1
Instrument  : GC/MS Ins
Sample Name: MIE-OR-OLIE-182
Misc Info  :
Vial Number: 10
```



BIJLAGE

GC-MS ionchromatogrammen (m/z 43,57,71,85) voor een standaardoplossing van RIVM olie in hexaan:

```
-----  
Operator   : D.Bertels  
Acquired   : 25 Oct 2000 19:35      using AcqMethod OLIESCN1  
Instrument  : GC/MS Ins  
Sample Name: MIE-OR-OLIE-182  
Misc Info  :  
Vial Number: 10
```



BIJLAGE

GC-MS ionchromatogram voor inwendige standaarden (m/z 66) in een standaardoplossing van RIVM olie in hexaan:

Operator : D.Bertels
Acquired : 25 Oct 2000 19:35 using AcqMethod OLIESCN1
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: MIE-OR-OLIE-182
Misc Info :
Vial Number: 10

