

# MINERALE OLIE

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/R.1 van november 2006.

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van het minerale olie gehalte in bodem, sediment, slib, vast 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 florisil en die gaschromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan (op een apolaire kolom).

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 natriumsulfaat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) als droogmiddel en nadien aan een PLE-extractie ('pressurized liquid extraction') of soxhletextractie met een n-hexaan/aceton mengsel onderworpen. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt een soxhletextractie uitgevoerd.

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

De gezuiverde extracten worden indien nodig ingedampt en met behulp van een niet-discriminerend injectiesysteem geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom en een vlamionisatiedetector. De totale oppervlakte van het chromatogram gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan wordt geïntegreerd en vergeleken met de oppervlakte bekomen voor een kalibratiestandaard van diesel en motorolie. Er wordt gebruik gemaakt van de interne standaard methode, waarbij een gekende hoeveelheid n-tetracontaan na de extractie toegevoegd wordt.

## 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 PLE-extractie: PLE-toestel dat geschikt is voor een staalinname van ongeveer 10 g en dat toelaat te werken bij een minimale druk van 40 bar bij een temperatuur van 100°C
- 3.5 in geval van soxhletextractie: soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- 3.6 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether
- 3.7 gekalibreerde puntbuisjes
- 3.8 erlenmeyers van 100 en 250 ml
- 3.9 scheidrechters van 1000 tot 2000 ml
- 3.10 voor de filtratie van peilputwaters: borosilicaatglasvezelfilters conform de specificaties opgelegd in EN 872, dat wil zeggen vrij van bindmiddel, met een gewicht van 50 tot 100 g/m<sup>2</sup> en getest met 200 ml van een referentiesuspensie van 50 mg/l microkristallijn cellulose (TLC grade of equivalent), waarbij de weerhouden hoeveelheid gesuspendeerde deeltjes tussen 90 en 110% moet gelegen zijn
- 3.11 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet of een Rotavapor

- 3.12 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column of koude PTV injector), een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkings-programmatuur; de gaschromatograaf is eventueel uitgerust met een on-column groot-volume injector
- 3.13 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  
opmerking: voor de karakterisatie van de olieverontreiniging met GC/MS (zie 6.3.5) dient gebruik gemaakt te worden van een kolom met voldoende scheidend vermogen. Het gaschromatografisch scheidingspercentage (hoogte vallei/hoogte laagste piek) van phytaan en n-octadecaan dient in dat geval kleiner te zijn dan 30%.
- 3.14 injectiespuit van 10 µl

#### 4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 n-hexaan, aceton: residu-analyse kwaliteit  
opmerking: in plaats van n-hexaan kan ook n-heptaan, isohexaan of petroleumether (40°-60°C) gebruikt worden
- 4.2 natriumsulfaat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 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 (MgSO<sub>4</sub>)
- 4.7 kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar bij het Nederlands Meetinstituut, Afdeling Massa&Chemie, Postbus 654, 2600 AR Delft
- 4.8 kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40
- 4.9 n-decaan (C10)
- 4.10 n-tetracontaan (C40)
- 4.11 4-cholesten-3-on
- 4.12 tetraline
- 4.13 florisil, korrelgrootte 0,15 mm tot 0,25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 uur verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator

Kalibratie- en testoplossingen (in geval van groot-volume injectie dienen de concentraties van de onderstaande oplossingen aangepast te worden in functie van het injectievolume)

- 4.14 kalibratie-werkoplossingen: deze bevatten RIVM-olie in hexaan in concentraties van 50 tot 10000 µg/ml, elke oplossing bevat 100 µg/ml n-C40 als interne standaard
- 4.15 controle-werkoplossing voor de controle van de kalibratierechte: deze bevat 5000 µg/ml RIVM-olie in hexaan en 100 µg/ml n-C40 als interne standaard
- 4.16 werkoplossing van even n-alkanen in hexaan, elk in een concentratie van 10 µg/ml, voor het vastleggen van de retentietijden
- 4.17 interne standaardoplossing van 1000 µg/ml n-decaan en 1000 µg/ml n-tetracontaan in hexaan, de oplossing wordt bereid uit de zuivere producten, de oplossing wordt aan de stalen toegevoegd na de extractie en dient ter controle van het goede verloop van de analyse en voor de markering van het begin- en eindpunt van de integratie, de oplossing wordt bewaard bij kamertemperatuur en wordt vóór gebruik gesoniceerd om eventueel uitgekristalliseerd C40 terug op te lossen
- 4.18 doperingsoplossing van 40000 µg/ml RIVM-olie in aceton, voor de bepaling van de terugvinding (bij hogere concentraties bestaat kans tot ontmenging in de koelkast)
- 4.19 testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende 50 µg/ml tetraline, 50 µg/ml decaan en 200 µg/ml 4-cholesten-3-on in hexaan

## 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 (zie CMA/1/A.2). Monsterfles, noch glasvezelfilter worden nagespoeld met extractiesolvent.

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 4 mm voorafgaandelijk door zeven verwijderd. Dit geldt niet voor afvalresten zoals bijvoorbeeld asfaltdeeltjes.

Bodem en vaste afvalstoffen zijn **maximaal 7 dagen** houdbaar. Mits droging door vermenging met diatomeeënaarde of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 onderworpen worden aan meervoudige soxhletextractie. Alternatief kunnen de stalen 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). Omdat het uitschudden met water in dit geval niet enkel tot doel heeft de aceton te verwijderen, maar ook dient om de minerale olie uit de bovenstaande waterfase te extraheren, moet langer geschud worden (30 minuten). Shreddermaterialen die plastic componenten bevatten kunnen problemen geven bij warme extractie met aceton/hexaan; shreddermaterialen met plastic worden daarom steeds koud geëxtraheerd met hexaan alleen.

## 6 ANALYSEPROCEDURE

### 6.1 Extractie

#### 6.1.1 Bodem, slib en vast afval

Werkwijze voor PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bijvoorbeeld 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 de 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 PLE-extractie uit met onderstaande basisinstellingen:

DRUK	70 bar
TEMPERATUUR	100 °C
SOLVENT	aceton 50%
	n-hexaan 50%

Opmerking: naargelang het gebruikte PLE-toestel kunnen bijkomende parameters ingesteld worden zoals extractieduur enzovoort. Deze dienen geoptimaliseerd te worden voor maximaal extractierendement van de minerale olie. In de onderstaande tabel zijn de specifieke instellingen gegeven voor de Dionex ASE-200:

EXTRACTIECYCLES	1
HEAT	5 min
STATIC	5 min
FLUSH%	60 vol
PURGE	150 sec
CYCLES	1

- breng het extract over naar een scheidrechter en spoel de opvangvial na met 10 ml hexaan; voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO<sub>4</sub> bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume (bijvoorbeeld 50 ml) of bepaal het exacte gewicht

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van aceton/hexaan (50/50) 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 uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ongeveer 10 g) van het homogene monster tot op 0,01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat of diatomeeënaarde 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 droogmiddel vermengde) monster af tot op 0,01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhletopstelling; dicht af met een voorgereinigde glaswolprop;
- extraheer met n-hexaan/aceton mengsel (50/50) gedurende ongeveer 16 uur, in geval van slib- en sedimentstalen met laag droge stof gehalte is het wenselijk de extractie eerst enkele uren met alleen aceton uit te voeren, met het oog op de verwijdering van mogelijk nog ongebonden water, en daarna over te gaan op het aceton/hexaan mengsel
- breng het extract over naar een scheidrechter en spoel 3 maal na met 5 ml hexaan, voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO<sub>4</sub> bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

Werkwijze voor shreddermaterialen:

- weeg 10-25 g van het monster af en voeg 50 ml n-hexaan toe
- extraheer door gedurende 15 min. te schudden gevolgd door 15 min. ultrasoonextractie
- filtreer het hexaanextract af en voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

### 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  $MgSO_4$  toe per 1000 ml water en breng, voor zover dit nog niet gebeurd is, op pH 2 met zoutzuur
- spoel de monsterfles na met minstens 20 ml hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheidrechter
- schud het geheel krachtig gedurende ongeveer 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  $Na_2SO_4$  en vang op in een erlenmeyer
- herneem de spoel- en extractiestap nog minstens 1 maal met 20 ml hexaan
- spoel de scheidrechter en filter na met 5 ml hexaan en voeg toe aan het extract, voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, de verzamelde hexaanfracties aan tot gekend volume (bijvoorbeeld 50 ml) of bepaal het exacte gewicht van het extract
- 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 florisilkwaliteit

Van elke nieuwe partij florisil wordt het zuiveringsrendement gecontroleerd.

Aan 5 ml van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-on 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 %

$A_b$  = de piekoppervlakte van de component voor de behandelde oplossing

$A_{nb}$  = 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-on	< 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 eventueel filtreren, overgebracht naar een GC-injectieflesje. Wordt een indampstap voorzien dan wordt de florisil afgescheiden door centrifugatie of filtratie; het gezuiverde geheel wordt ingedampt tot een gekend volume, bijvoorbeeld 1 ml

Opmerking:

- er wordt één florisilzuiveringsstap uitgevoerd, ongeacht de verontreinigingsgraad van het extract en ongeacht het eventueel 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 eventuele 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 ten opzichte 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, 10 m x 0,25 mm x 0,25 µm, apolaire voorkolom, 1,5 m x 0,53 mm
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 ingedampt 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.

Bijkomend wordt n-tetracontaan afzonderlijk geïntegreerd. In geval een verontreiniging in de staaextracten aanwezig is die verder doorloopt na C40 gebeurt de integratie tot aan de voet van de chromatogrampiek (en dus niet tot aan de doorgetrokken basislijn).

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 bijvoorbeeld 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 de kalibratiereeks of van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden.

### 6.3.3 Kalibratie

#### Initiële kalibratie

Injecteer de kalibratie-werkoplossingen in oplopende concentratie. Deze oplossingen bevatten een variable concentratie RIVM-olie (van 50 tot 10000 µg/ml of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied) en een constante concentratie (ongeveer 100 mg/l) aan interne standaard C40. In geval van groot-volume injectie worden de concentraties aangepast in functie van het geïnjecteerde volume.

Integreer de chromatogrammen na correctie voor de "kolombleeding". De oppervlakteverhouding (fractie C10-C40 ten opzichte van de interne standaard n-C40) wordt uitgezet in functie van de concentratieverhouding van de RIVM-olie en n-C40. Wordt voldaan aan het criterium voor lineariteit (zie hieronder) dan wordt de gemiddelde relatieve responsfactor (RRF) berekend. Alternatief kan de kalibratie uitgevoerd worden aan de hand van de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

#### Dagelijkse kalibratie

Ga om de 10 stalen de geldigheid van de initiële kalibratie na door de controle-werkoplossing van RIVM-olie te injecteren. Bereken op basis van de waargenomen oppervlakten van de fractie C10-C40 en van de interne standaard C40 het gehalte van de werkoplossing, gebruik makend van de gemiddelde RRF of van de helling van de kalibratierechte die bepaald werden bij de initiële kalibratie. Vergelijk het berekende gehalte met het ingenomen gehalte. Indien de afwijking kleiner is dan 10% dan wordt de initiële kalibratie als geldig beschouwd en kunnen de berekeningen gebeuren aan de hand van de initieel bepaalde RRF of kalibratierechte. In het andere geval dient de kalibratierechte opnieuw opgesteld 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 kunnen voor de afzonderlijke fracties de absolute gehalten berekend worden (zie 7.2).

Op het verslag worden vermeld:

- het totale gehalte in µg/l of mg/kg ds
- de gehalten van de afzonderlijke fracties in µg/l of mg/kg ds:
  - >C10-C12
  - >C12-C20
  - >C20-C30
  - >C30-<C40
- in het kader van hergebruik als bodemverbeterend middel/meststof (zie 6.3.5), de gehalten van de onderstaande fracties in mg/kg ds:
  - >C10-C20
  - >C20-<C40

- Opmerking: optioneel kunnen ook de procentuele bijdragen van de verschillende fracties vermeld worden.

Geef, indien mogelijk, een interpretatie van het waargenomen patroon, waarbij voor petrogene verontreinigingen volgende koolstofgetallen als leidraad kunnen gehanteerd worden (zie bijlage 1 voor een voorbeeld van een benzine- en dieserverontreiniging):

C6-C14: benzine

C10-C16: kerosen, mineral spirits

C10-C28: diesel en huisbrandolie

C10-C36: zware stookolie

C20-C36: motorolie.

Opmerking: 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 anaërobe degradatie van biologische producten (bijvoorbeeld in slibbezinkingsbekkens); de aspecifieke bult situeert zich hierbij tussen C25 en C40.

In geval van petrogene verontreiniging zal de aspecifieke bult een symmetrisch (gaussiaans) patroon vertonen, gewoonlijk gelegen tussen C15 en C30 (diesel/huisbrandolieresidu), waarbij mogelijk nog restanten van n-alkanen in een regelmatige verdeling te onderscheiden zijn.

In geval van biogene verontreiniging is de verdeling niet symmetrisch, gewoonlijk pas startend na C25. Er worden geen n-alkanen waargenomen, tenzij afzonderlijk, geen deel uitmakend van een regelmatige reeks. Aromatische koolwaterstoffen ontbreken (na te gaan op basis van een GC-MS of EPK analyse).

Een speciaal geval zijn de verontreinigingen waarbij een regelmatige distributie van n-alkanen wordt waargenomen, gewoonlijk in de C22-C34 reeks, maar met een duidelijke predominantie van oneven alkanen; het betreft biogene koolwaterstoffen waarbij hier met biogeen wordt bedoeld "ontstaan door biologische processen of in het vroege stadium van diagenese (= steenwording) in recente mariene sedimenten; biologische bronnen zijn plantaardig materiaal, phytoplankton, dierlijke organismen, bacteriën en algen" (Z. Wang et al, J. Chromatogr.A, 843, 1999, 369).

### 6.3.5 Aanpak bij meetresultaten behandeld biologisch waterzuiveringsslib

De meetwaarde voor de parameter minerale olie is de som van koolwaterstoffen (C10 tot C40) en maakt geen onderscheid tussen koolwaterstoffen van biogene of petrogene aard. In biologische zuiveringsslibs worden soms verhoogde waarden gemeten zonder duidelijke aanwijzingen dat de zuiveringsslibs verontreinigd zijn met koolwaterstoffen van petrogene aard.

Uit een rapport van de Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group blijkt dat de koolwaterstoffen naargelang hun aard (alifaten versus aromaten) en koolstofgetal een sterk verschillende toxiciteit bezitten. In voormeld rapport wordt aan de fractie C9-C18 een 10x hogere toxiciteit toegekend dan aan de fractie C19-C35.

In de praktijk kunnen meetresultaten op behandeld biologisch waterzuiveringsslib de norm voor 'minerale olie' (560 mg/kg ds zie VLAREA, bijlage 4.2.1.A) overschrijden zonder dat daarom steeds de aanwezigheid van petrogene koolwaterstoffen effectief kan aangetoond worden.

Omwille van voormelde vaststellingen wordt daarom de volgende procedure gevolgd. Indien de fractie C10-C20 > 560 mg/kg ds of de fractie C20-C40 > 5.600 mg/kg ds kan alsnog een heranalyse gebeuren met GC-MS volgens CMA/3/R.2. De aanwezigheid van petrogene koolwaterstoffen wordt opgespoord en in voorkomend geval in het analyseverslag gerapporteerd samen met het chromatogram.

Petrogene koolwaterstoffen kunnen in het GC-MS chromatogram vastgesteld worden via volgende kenmerken:

- normale verdeling van n-alkanen; genereer hiertoe de ionchromatogrammen behorend bij de m/z 43, 57, 71 en 85
- detectie isoprenoïden norpristaan, pristaan en phytaan;
- een nauwe aspecifieke bult;



- aromatische koolwaterstoffen aanwezig (> 3 maal de ruis) :  
genereer hiertoe de ionchromatogrammen behorend bij de ionen uit onderstaande tabel  
opmerkingen:
  - monocyclische aromatische koolwaterstoffen die afzonderlijk genormeerd zijn (bijvoorbeeld benzeen, toluen, xylene) mogen buiten beschouwing gelaten worden
  - om de interpretatie van de waargenomen patronen te vergemakkelijken kan een (verdunde) diesel als referentie gebruikt worden (zie enkele typische ionenchromatogrammen in bijlage 2)

Verbinding	CODE	AANTAL RINGEN	Ionen
<i>Alifatische koolwaterstoffen</i>			43, 57, 71, 85
<i>Monocyclische aromatische koolwaterstoffen</i>			91, 105, 120, 134
<i>Naftalenen</i>			
C <sub>0</sub> -naftaleen	C <sub>0</sub> N	2	128
C <sub>1</sub> -naftalenen	C <sub>1</sub> N	2	142
C <sub>2</sub> -naftalenen	C <sub>2</sub> N	2	156
C <sub>3</sub> -naftalenen	C <sub>3</sub> N	2	170
C <sub>4</sub> -naftalenen	C <sub>4</sub> N	2	184
<i>Fenantrenen</i>			
C <sub>0</sub> -fenantreen	C <sub>0</sub> P	3	178
C <sub>1</sub> -fenantrenen	C <sub>1</sub> P	3	192
C <sub>2</sub> -fenantrenen	C <sub>2</sub> P	3	206
C <sub>3</sub> -fenantrenen	C <sub>3</sub> P	3	220
C <sub>4</sub> -fenantrenen	C <sub>4</sub> P	3	234
<i>Dibenzothiofenen</i>			
C <sub>0</sub> -dibenzothiofeen	C <sub>0</sub> D	3	184
C <sub>1</sub> -dibenzothiofenen	C <sub>1</sub> D	3	198
C <sub>2</sub> -dibenzothiofenen	C <sub>2</sub> D	3	212
C <sub>3</sub> -dibenzothiofenen	C <sub>3</sub> D	3	226
<i>Fluorenen</i>			
C <sub>0</sub> -fluoreen	C <sub>0</sub> F	3	166
C <sub>1</sub> -fluorenen	C <sub>1</sub> F	3	180
C <sub>2</sub> -fluorenen	C <sub>2</sub> F	3	194
C <sub>3</sub> -fluorenen	C <sub>3</sub> F	3	208
<i>Chrysenen</i>			
C <sub>0</sub> -chryseen	C <sub>0</sub> C	4	228
C <sub>1</sub> -chrysenen	C <sub>1</sub> C	4	242
C <sub>2</sub> -chrysenen	C <sub>2</sub> C	4	256
C <sub>3</sub> -chrysenen	C <sub>3</sub> C	4	270
<i>Andere prioritaire PAK-verontreinigingen</i>			
Bifenyl	Bph	2	154
Acenaftyleen	Acl	3	152
Acenafteen	Ace	3	153
Anthraceen	An	3	178
Fluorantheen	Fl	4	202
Pyreen	Py	4	202
Benz[a]anthraceen	BaA	4	228
Benzo[b]fluorantheen	BbF	5	252
Benzo[k]fluorantheen	BkF	5	252
Benzo[e]pyreen	BeF	5	252
Benzo[a]pyreen	BaF	5	252
Peryleen	Pe	5	252
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	IP	6	276
Dibenz[a,h]anthraceen	DA	5	278
Benzo[ghi]peryleen	BP	6	276

## 7 BEREKENINGEN

### 7.1 Relatieve responsfactor

De interne standaardmethode is gebaseerd op de bepaling van een relatieve responsfactor (RRF). Zoals hierboven vermeld wordt in de praktijk gebruik gemaakt van een kalibratiereeks. Voor elke kalibratie-werkoplossing wordt de RRF berekend:

$$RRF = \frac{A_{rivm} \cdot C_{is}}{C_{rivm} \cdot A_{is}}$$

met

RRF = relatieve responsfactor

$A_{rivm}$  = piekoppervlakte van de C10-C40 fractie in de kalibratiestandaard

$C_{rivm}$  = concentratie RIVM-olie in de kalibratie-werkoplossing ( $\mu\text{g/ml}$ )

$A_{is}$  = piekoppervlakte van de interne standaard n-C40

$C_{is}$  = concentratie van de interne standaard in de kalibratie-werkoplossing ( $\mu\text{g/ml}$ )

Binnen het lineair gebied (zie 8.1) wordt de gemiddelde RRF berekend:

$$\langle RRF \rangle = \frac{RRF_i}{n}$$

met

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

$RRF_i$  = de relatieve responsfactor bekomen voor kalibratie-werkoplossing i

n = het aantal kalibratie-werkoplossingen

Opmerking: alternatief kan de gemiddelde RRF gelijkgesteld worden aan de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

### 7.2 Gehalte aan minerale olie in de stalen

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

Voor water:

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot \langle RRF \rangle \cdot V}$$

met

C = het gehalte aan minerale olie in  $\mu\text{g/l}$

A = de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal

$A_{is}$  = de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal

$G_{is}$  = de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal ( $\mu\text{g}$ )

V = volume geëxtraheerd monster (l)

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

Voor bodem en sediment:

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot \langle RRF \rangle \cdot G}$$

met

C	=	het gehalte aan minerale olie in mg/kg ds
A	=	de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal
A <sub>is</sub>	=	de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal
G <sub>is</sub>	=	de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg)
G	=	gewicht geëxtraheerd monster, verrekend naar drooggewicht (g ds)
<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor

Opmerking: voor de berekening van de gehalten van de fracties >C10-C12, >C12-C20, >C20-C30 en C30-<C40 wordt het oppervlaktepercentage van elke fractie vermenigvuldigd met het totaalgehalte aan minerale olie. Het gehalte van fracties die niet waargenomen worden in het chromatogram wordt gelijkgesteld aan 0.

## 8 KWALITEITSCONTROLE

### 8.1 Lineariteit

Uitgaande van minimaal 5 standaardoplossingen met verschillende concentraties aan RIVM-olie en een constante concentratie van n-C40 wordt de lineariteit van de detectorrespons gecontroleerd. De RRF van elke standaardoplossing (zie 7.1) wordt uitgezet als functie van de concentratie aan RIVM-olie. Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van elke RRF ten opzichte van de gemiddelde RRF maximaal 15% bedraagt.

Alternatief kan door middel van lineaire regressie een rechte opgesteld worden; daartoe wordt de oppervlakteverhouding van de fractie C10-C40 ten opzichte van n-C40 uitgezet in functie van de concentratieverhouding van de RIVM-olie en n-C40. De lineariteit wordt in dat geval gecontroleerd conform de procedure CMA/3/B. De oorsprong moet binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen liggen. De eigenlijke kalibratierechte wordt vervolgens bekomen door de regressierechte door de oorsprong te forceren.

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

Wanneer de piekoppervlakte voor een bepaalde component in een geïnjecteerd monster-preparaat 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 rapporteergrenzen 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 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.

Opmerking: bij de validatie wordt in functie van 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 PRESTATIEKENMERKEN**

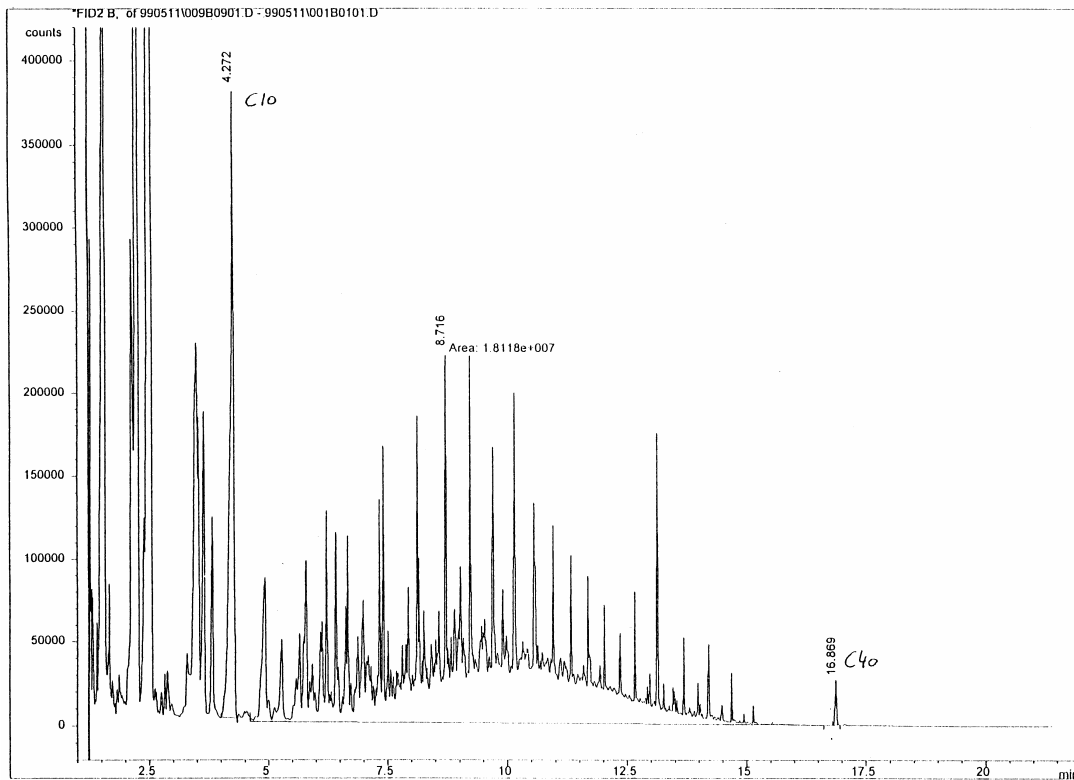
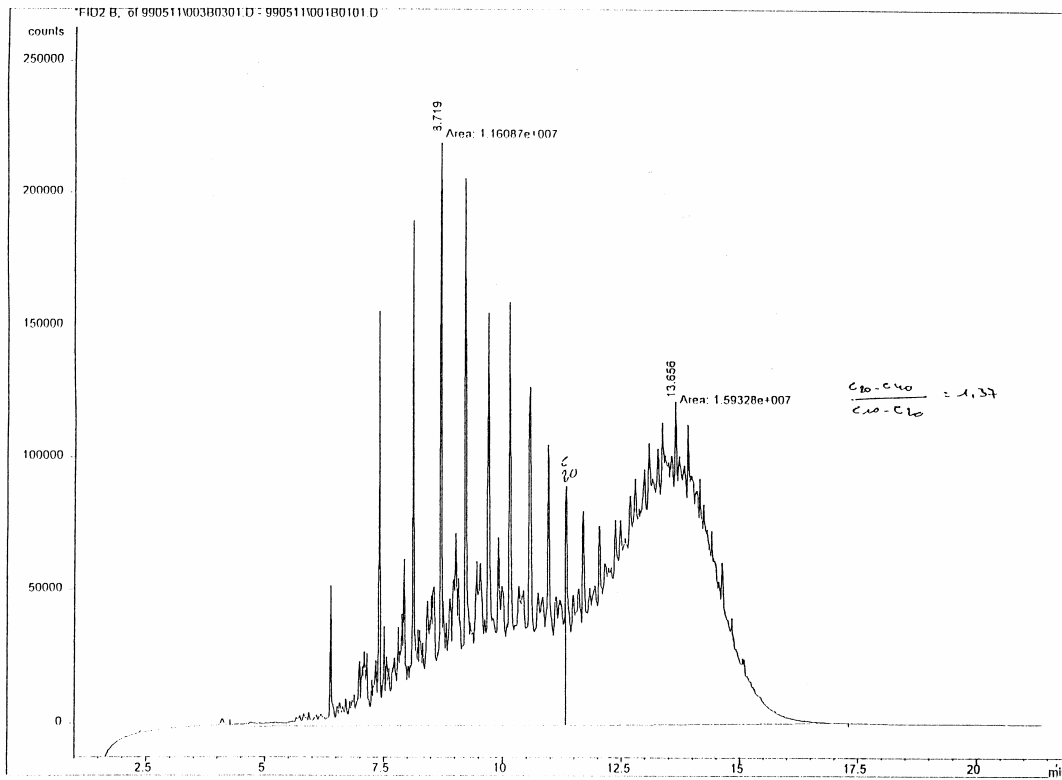
Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

### **10 REFERENTIES**

- NEN 5733, Bodem, Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond en waterbodem met gaschromatografie, 1997.
- NVN 6678, Water, Bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie, 1997.
- EN ISO 9377-4: Water Quality: Determination of hydrocarbon oil index – part 4: Method using solvent extraction and gas chromatography, 1999.
- prEN 14039: Characterization of waste - Determination of hydrocarbon content in the range C10 – C40 by gas chromatography, 2003.

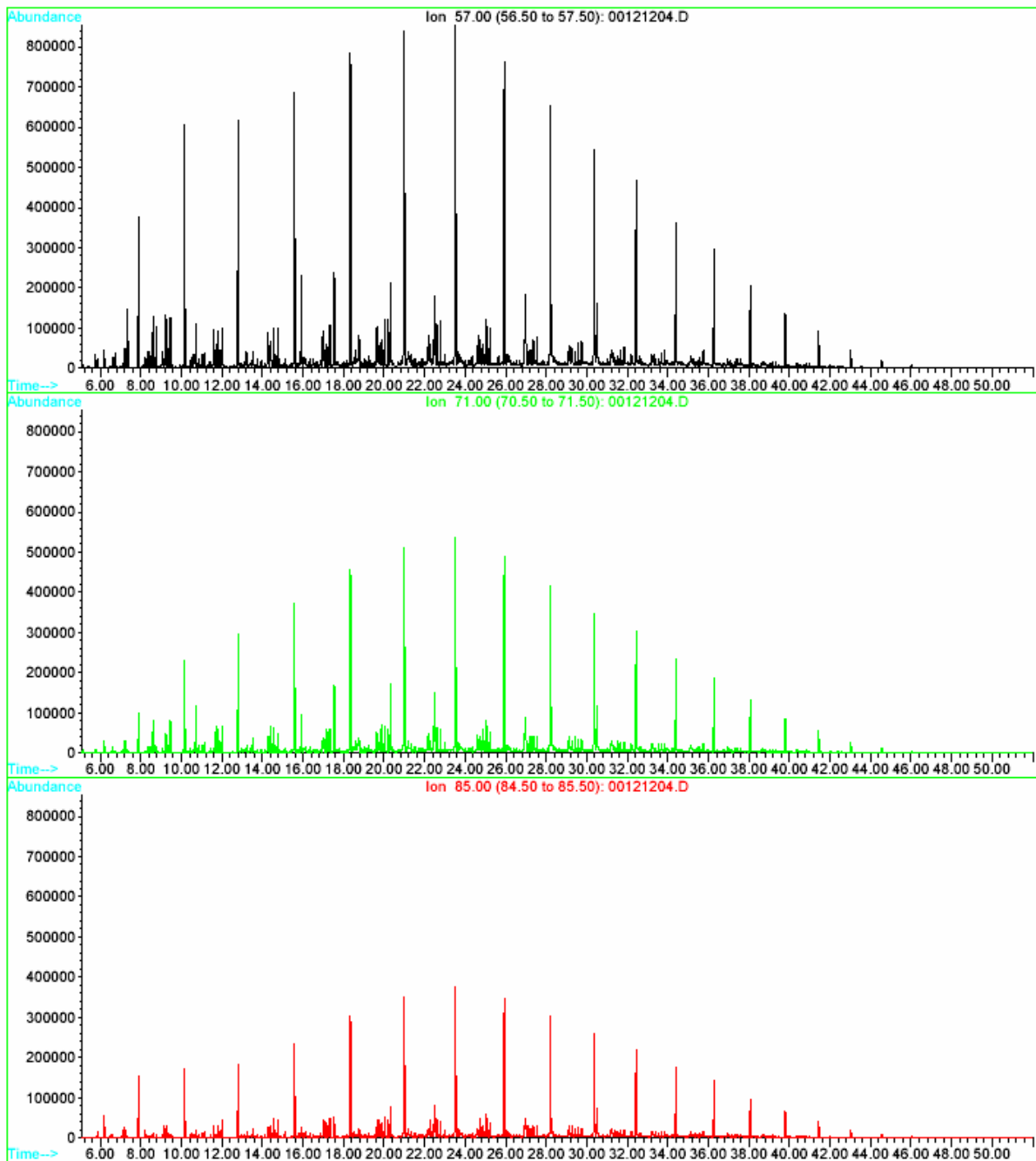
Bijlage 1

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

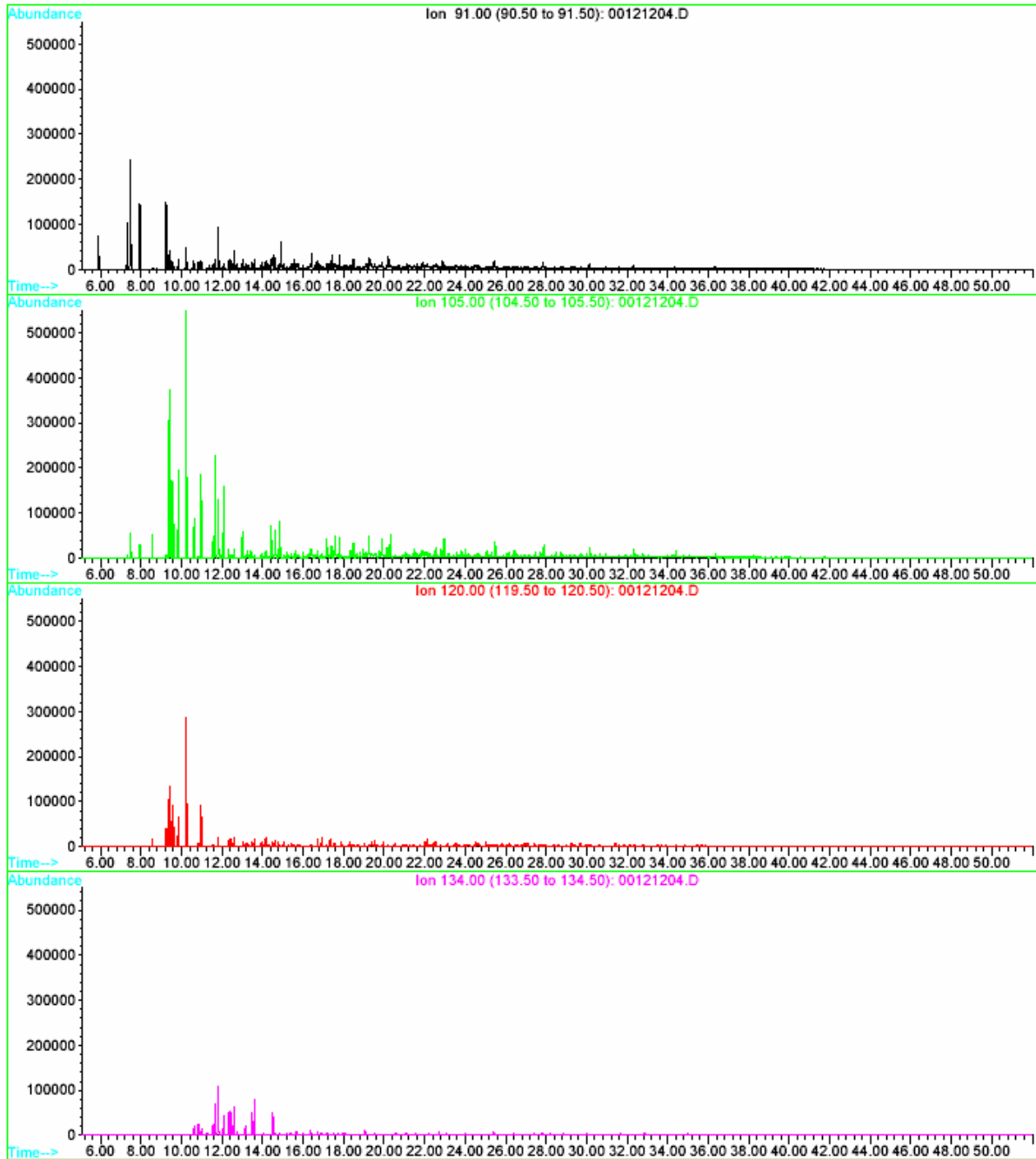


## Bijlage 2

Ionenchromatogrammen van een dieselstaal: alifatische koolwaterstoffen (m/z = 57, 71, 85)

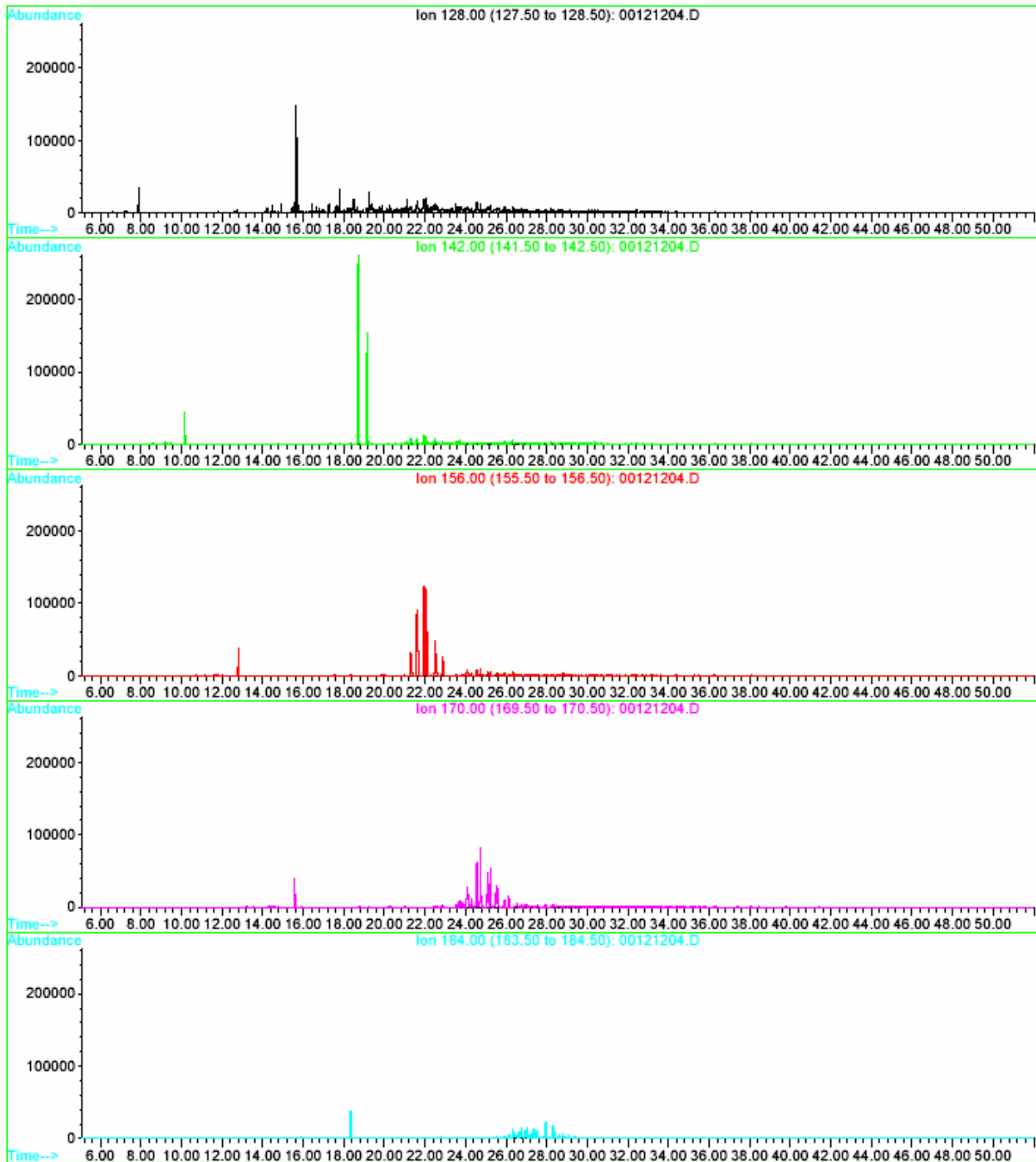


## Bijlage 2 (vervolg)

Ionenchromatogrammen van een dieselstaal: monocyclische aromaten ( $m/z = 91, 105, 120, 134$ )

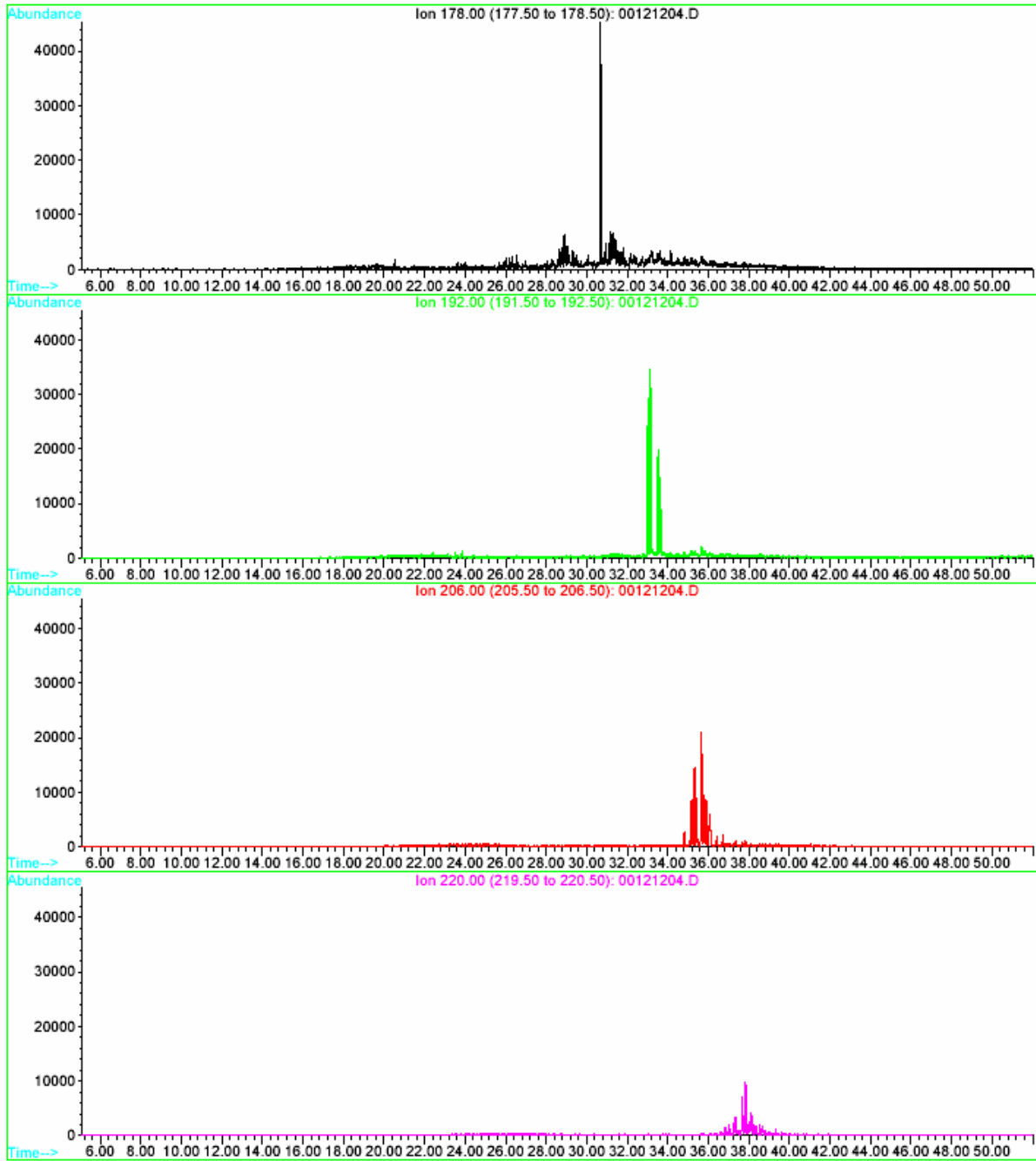
## Bijlage 2 (vervolg)

Ionenchromatogrammen van een dieselstaal: naftalenen (m/z = 128, 142, 156, 170, 184)





## Bijlage 2 (vervolg)

Ionenchromatogrammen van een dieselstaal: fenantrenen ( $m/z = 178, 192, 206, 220$ )

## Bijlage 2 (vervolg)

Ionenchromatogrammen van een dieselstaal: fluorenen ( $m/z = 166, 180, 194, 208$ )