



Matig Vluchtige Chloorkoolwaterstoffen in Water



INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	4
2.1	EXTRACTIE	4
2.2	ZUIVERING	4
2.3	ANALYSE	4
3	OPMERKINGEN	4
4	APPARATUUR EN MATERIAAL.....	4
4.1	APPARATUUR.....	4
4.2	MATERIAAL	5
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	5
5.1	REAGENTIA.....	5
5.2	OPLOSSINGEN	6
6	PROCEDURE	7
6.1	EXTRACTIEPROCEDURE	7
6.2	ZUIVERING VAN HET EXTRACT	7
6.3	INDAMPEN VAN HET EXTRACT.....	9
6.4	ANALYSE	9
7	KWALITEITSCONTROLE	13
7.1	RESPONSLINEARITEIT	13
7.2	RELATIEVE RESPONSFACTOREN	13
7.3	GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING	13
7.4	BLANCO	14
7.5	MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH).....	14
7.6	RECUPERATIERENDEMENT	14
7.7	CONTROLEMONSTER.....	15
7.8	VOORBEELD VAN ANALYSEGANG	15
8	BEREKENING	16
8.1	RELATIEVE RESPONSFACTOREN (KALIBRATIE)	16
8.2	GEHALTEN VAN DE CHLOORKOOLWATERSTOFFEN IN HET MONSTER	16
8.3	AANTOONBAARHEIDSGRENZEN VOOR DE NIET-GEDETECTEERDE CHLOORKOOLWATERSTOFFEN IN HET MONSTER.....	16
9	REFERENTIES	17
10	BIJLAGEN.....	17

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de extractie, zuivering en analyse van een aantal matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen, zoals polychloorbifenyilverbindingen (PCB's), organochloorpesticiden (OCP's) en chloorbenzenen in water. De methode is toepasbaar op grondwater, oppervlaktewater, drinkwater en afvalwater. Onderstaande tabel toont de van toepassing zijnde verbindingen.

Tabel 1: lijst van matig vluchtige verbindingen

<i>Polychloorbifenylen:</i>	
2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)	2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)	2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)
2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)	
<i>Organochloorpesticiden:</i>	
2,3,5,6-tetrachloronitrobenzeen	dieldrin
pentachloronitrobenzeen	endrin
alfa-HCH (hexachloorcyclohexaan)	alfa-endosulfan
beta-HCH	beta-endosulfan
gamma-HCH (lindaan)	endosulfansulfaat
delta-HCH	trans-chloordaan
heptachloor	o,p'-DDD
aldrin	p,p'-DDD
telodrin	o,p'-DDE
isodrin	p,p'-DDE
alfa-heptachloorepoxide	o,p'-DDT
beta-heptachloorepoxide	p,p'-DDT
methoxychlor	
<i>Chloorbenzenen:</i>	
1,2,3-trichloorbenzeen	1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen	1,2,3,5-tetrachloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen	pentachloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	hexachloorbenzeen
<i>Andere:</i>	
hexachloorethaan	1-chloornaftaleen
hexachloorbutadien	2-chloornaftaleen

Opmerkingen:

- De meer vluchtige chloorbenzenen (monochloorbenzeen en de dichloorbenzeenisomeren) worden bepaald met de procedure WAC/IV/A/016, die een purge&trap of headspace preconcentreringsstap inhoudt. Ook trichloorbenzenen kunnen met deze laatste methode bepaald worden.

- Voor de analyse van relatief zuivere extracten (drinkwater, grondwater, oppervlaktewater) mag ook GC-ECD aangewend worden; voor de juiste werkwijze van meting, kalibratie, kwantificering en kwaliteitscontrole wordt verwezen naar ISO 6468 (1996). GC-ECD wordt afgeraden voor de analyse van afvalwater.
- De in de bovenstaande lijst opgenomen PCB's omvatten de zogenaamde "merker" PCB congenere.
- De bovenstaande verbindingen behoren bijna allemaal tot de lijst van stoffen opgenomen in het publicatieblad van de EG van 04.07.82 (zwarte lijst stoffen).

2 PRINCIPE

2.1 Extractie

De watermonsters worden na dopering met interne standaarden geëxtraheerd met hexaan (of een ander alkaan) of met dichloormethaan.

2.2 Zuivering

In de meeste gevallen kan de zuiveringsstap achterwege gelaten worden. Is er toch een zuivering nodig dan kan dit door de extracten te zuiveren door kolomchromatografie. Indien enkel de PCB's en/of chloorbenzenen geanalyseerd dienen te worden dan kan de zuivering gebeuren op een gecombineerde zuur-base silicakolom. Voor de analyse van chloorpesticiden dient de zuivering te gebeuren op een kolom gevuld met gedeactiveerde alumina of koolstof (EnviCarb).

Wordt een storende invloed van zwavel waargenomen, dan wordt een bijkomende zuiveringsstap voor de verwijdering van zwavel uitgevoerd.

2.3 Analyse

Aan de ingedampde extracten wordt een recovery standaard toegevoegd. De extracten worden geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC-MS). De detectie gebeurt in SIM of full scan modus. De identificatie gebeurt aan de hand van de retentietijden in de ionenchromatogrammen en door vergelijking van de relatieve intensiteiten van de m/z signalen van de chloorisotoopclusters. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakten behorend bij de chromatogrammen van de meest intense ionen. Er wordt gebruik gemaakt van de interne standaard methode.

3 OPMERKINGEN

- Monstervoorbehandeling: voor bewaringscondities en -termijnen wordt verwezen naar de algemene procedure voor watermonsters (recipiënt, bewaringsmiddel, temperatuur, duur bewaring: WAC/I/A/010). Waterstalen worden in de regel niet vooraf gefiltreerd. Alleen in geval van grondwaterstalen worden de stalen onmiddellijk na aankomst gefiltreerd over een glasvezelfilter met specificaties zoals vermeld onder 4.2.6.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

4.1.1. Analytische balans met afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg

4.1.2. Bovenweger met afleesnauwkeurigheid van 0,01 g

4.1.3. Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet

4.1.4. GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf met split/splitless of on-column injector, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogramma.

De GC is eventueel uitgerust met een groot-volume injector.

4.2 Materiaal

4.2.1. Scheitrechter (500-1000 ml), voor vloeistof-vloeistofextractie

4.2.2. Injectiespuiten van 50-250 µl, voor het doperen met resp. interne standaard en recovery standaard

4.2.3. Glazen chromatografische kolommen, i.d. 10-15 mm, met gefritteerde basis en teflonkraan; de kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden

4.2.4. Erlenmeyers (100 en 250 ml)

4.2.5. Maatcilinder (100 ml)

4.2.6. 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.

4.2.7. Fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (fenylmethylsilicone of overeenkomstige carboraancopolymeer), bvb. HT-5 25 m x 0,22 mm x 0,10 µm of HT-8 50 m x 0,22 mm x 0,25 µm

4.2.8. Injectiespuit van 10 µl

4.2.9. Glazen amberkleurige monsterflesjes (penicillineflesjes) van 5 ml

4.2.10. Pasteurpipetten

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 Reagentia

5.1.1. Extractievloeistof: dichloormethaan (DCM) of n-hexaan of een ander vluchtig alkaan (bvb. isohexaan), voor residuanalyse.

5.1.2. Aceton, voor residuanalyse

5.1.3. Nonaan, voor residuanalyse: voor de aanmaak van standaardoplossingen. Alternatief kan een ander alkaan gebruikt worden (bvb. isooctaan).

5.1.4. Alumina, gedeactiveerd: activeer basische of neutrale aluminiumoxide W200 met activiteit Super I gedurende 16 u bij 150°C; laat vervolgens afkoelen in een exsiccator en voeg per 89g aluminiumoxide 11 g water toe; schud tot alle klonters verdwenen zijn en laat voor gebruik gedurende tenminste 16 u conditioneren in een afgesloten recipiënt.

5.1.5. Silica: een laag van ongeveer 25 mm silicagel 100 mesh wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130 °C. Voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen.

5.1.6. Silica/H₂SO₄ 44%: giet 28 g geactiveerde silica en 22 g geconcentreerd zwavelzuur in een erlenmeyer en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn. Bewaar in een afgesloten recipiënt.

5.1.7. Silica/NaOH 1 N 33 %: aan 33,5 g geactiveerde silica wordt 16,5 g 1 N NaOH oplossing toegevoegd. Het geheel wordt geschud tot alle agglomeraten verdwenen zijn. Bewaar in een afgesloten recipiënt.

5.1.8. PCB's, OCP's en chloorbenzenen: in de handel te verkrijgen als zuiver materiaal of bereide oplossingen; zowel individuele als mengstandaarden kunnen gebruikt worden.

5.1.9. ¹³C-gemerkte PCB congenen, OCP's en chloorbenzenen: in de handel te verkrijgen als zuiver materiaal of bereide oplossingen; zowel individuele als mengstandaarden kunnen gebruikt worden

5.1.10. Tetrabutylammoniumwaterstofsulfietreagens (TBA-reagens): verzadig een mengsel van gelijke volumes van water en een 0,1M oplossing van tetrabutylammoniumwaterstofsulfaat in isopropanol met natriumsulfiet (Na₂SO₃) (ca 25 g voor 100 ml mengsel).

5.1.11. Natriumsulfaat watervrij, Na₂SO₄

5.1.12 Ethylacetaat: pro analyse

5.2 Oplossingen

Standaardoplossingen worden bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal of van reeds bereide oplossingen die in de handel aangekocht worden. De onderstaande concentraties worden bij wijze van voorbeeld gegeven; er kan van afgeweken worden in functie van de gevoeligheid van de gebruikte GC/MS etc. Bij toepassing van groot-volume injectie dienen de concentraties verminderd te worden rekening houdend met het geïnjecteerde volume.

5.2.1. Doperingsstandaardoplossing van de 7 ¹³C-gemerkte PCB congenen.

Deze oplossing bevat de zeven ¹³C-gemerkte PCB congenen in nonaan in een concentratie van ongeveer 5 µg/ml per congeneer.

5.2.2. Doperingsstandaardoplossing van ¹³C-gemerkte OCP's.

Deze oplossing bevat ¹³C-hexachloorbenzeen, ¹³C-pentachloronitrobenzeen, ¹³C-p,p'-DDE, ¹³C-p,p'-DDT en ¹³C-methoxychlor in nonaan in een concentratie van ongeveer 5 µg/ml per component.

5.2.3. Doperingsstandaardoplossing van ¹³C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen:

Deze oplossing bevat ¹³C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen in een concentratie van ongeveer 10 µg/ml in nonaan.

5.2.4. Doperingsstandaardoplossing van de recovery standaard.

Deze oplossing bevat ¹³C-PCB-178 in een concentratie van ongeveer 10 µg/ml in nonaan.

5.2.5. Standaard werkoplossing voor kalibratie van PCB's, OCP's en chloorbenzenen:

Uitgaande van natieve en ¹³C-gemerkte verbindingen en van de recovery standaard wordt een verdunning in nonaan gemaakt die elke verbinding in een concentratie van ongeveer 500 µg/l bevat.

5.2.6. Standaard werkoplossingen voor lineariteitscontrole:

Een verdunningsreeks in nonaan gemaakt, waarbij de concentratie van elke natieve component varieert van ongeveer 30 µg/l tot 3000 µg/l en de concentratie van de inwendige standaard constant gehouden wordt op ongeveer 500 µg/l.

6 PROCEDURE

6.1 Extractieprocedure

- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles (typisch 500-1000 ml) over in een geschikte scheitrechter
- breng ca 1 ml aceton in een penicillineflesje voeg m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard doperingsoplossingen (5.2.1, 5.2.2, 5.2.3) toe aan de aceton, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 500 µg/l zal bedragen;
- breng m.b.v. een pasteurpipet de bovenstaande acetoplossing met interne standaarden over naar de scheitrechter;
- spoel het penicillineflesje enkele malen na met extractievloeistof (5.1.1.) en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter;
- spoel de monsterfles na met 25-50 ml extractievloeistof (5.1.1) en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter;
- schud het geheel krachtig gedurende ca 3 min;
- laat de organische fase af over een filter gevuld met watervrij Na₂SO₄;
- herneem de spoel- en extractiestap tweemaal;
- damp de verzamelde extracten in onder stikstofstroom tot een eindvolume van ongeveer 2 ml;
- het extract wordt verder opgewerkt volgens 6.2 (indien kolomzuivering toegepast dient te worden) of 6.3 (indien geen zuivering toegepast dient te worden);
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud.

6.2 Zuivering van het extract

Indien nodig gebeurt de zuivering van het extract door elutie van het ingedampde extract doorheen een kolom gevuld met gedeactiveerde alumina, conform NEN 5734 (1999). Ook is een zuivering over koolstofkolom (EnviCarb) mogelijk. Sommige OCPs worden echter niet kwantitatief teruggevonden (zie bijlage 3).

Indien alleen PCB's en chloorbenzenen geanalyseerd moeten worden, dan kan de zuivering gebeuren op een gecombineerde zuur-base silicakolom. Chloorpesticiden die epoxidegroepen bevatten (endrin, endosulfan, heptachloorepoxide) zijn niet zuurbestendig en kunnen dus niet aan deze zuiveringsprocedure onderworpen worden.

Alternatieve zuiveringsprocedures zijn beschreven: zie bvb. de zuivering door fractionering op florisil met hexaan-diethylether mengsels (EPA 3620: 1996) of door fractionering op silica-3%H₂O met hexaan-toluene-diethylether mengsels (ISO 6468: 1996).

Onafhankelijk van de gekozen zuiveringsprocedure dient aan de hand van een controlestandaard op regelmatige basis (bvb. bij ingebruikname van een nieuw lot adsorbens) de terugvinding van de verbindingen gecontroleerd te worden.

Indien in het eindextract een neerslag van zwavelkristallen of in het chromatogram een storende invloed van zwavel wordt waargenomen dan wordt zwavel verwijderd met behulp van koperpoeder of -folie ofwel met het TBA reagens (5.1.10).

6.2.1 Zuivering op alumina

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom (4.2.3) achtereenvolgens 2 g gedeactiveerde alumina en 1 cm Na₂SO₄ te brengen. Breng het ingedampde extract op de kolom en laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel het oppervlak van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel de extractiekolf enkele malen met enkele ml n-hexaan na en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met ca 12 ml n-hexaan en vang de volledige hexaanfractie op. Damp het extract in zoals beschreven onder 6.3.

6.2.2 Zuivering op EnviCarb

EnviCarb-kolommetjes (1 g adsorbens, 12 ml volume) zijn verkrijgbaar in de handel. Spoel een EnviCarb SPE cartridge met 5 ml n-hexaan/ethylacetaat (80/20); stel het vacuüm van het vacuümstation zo in dat de elutiesnelheid ongeveer 1 tot 2 druppels per seconde bedraagt. Breng het extract met een pipet over op de adsorptiekolom en laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel de bovenkant van de kolomvulling heeft bereikt. Elueer de OCP's met 5 ml n-hexaan/ethylacetaat (80/20). Damp het extract in tot 0.1 ml en leng aan met n-hexaan tot 1 ml. Behandel het extract verder zoals beschreven onder 6.3.

6.2.3 Zuivering op een zuur/base silicakolom (PCB's en chloorbenzenen)

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom (4.2.3) achtereenvolgens 1 g base gemodificeerde silica (5.1.7), 5 g zuur gemodificeerde silica (5.1.6) en 2 g Na₂SO₄ (5.1.11) te brengen.

Breng het extract met een pipet over op de adsorptiekolom. Laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel de bovenkant van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel de extractiekolf enkele malen na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met 60 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op. Damp het extract in zoals beschreven onder 6.3.

6.2.4 Verwijdering van zwavel met koper

Het koperpoeder of de koperfolie wordt voor gebruik geactiveerd door een behandeling met verdund salpeterzuur, gevolgd door overvloedig wassen met water en nadien aceton. De aceton wordt verwijderd door droogblazen met stikstof. Aan 1 ml extract (ontdaan van eventuele kristallijne zwavel) wordt 2 g koperpoeder toegevoegd en het geheel wordt gedurende 1 minuut geschud. Onmiddellijk hierna wordt met behulp van een wegwerppipet

het extract van het koperpoeder gescheiden. Koper kan immers bij langdurig contact de degradatie van gechlorideerde koolwaterstoffen bevorderen. Damp het extract in zoals beschreven onder 6.3.

6.2.5 Verwijdering van zwavel met TBA reagens

Voeg aan het extract achtereenvolgens 1 ml isopropanol, 1 ml TBA reagens (5.1.10) en een spatelpunt natriumsulfiet toe; sluit af en schud gedurende 1 min; voeg 5 ml water toe en schud gedurende 2 min; scheid de organische fase af en was de waterfase tweemaal na met 1 ml hexaan; voeg de hexaanfasen samen en droog met Na₂SO₄. Damp het extract in zoals beschreven onder 6.3.

6.3 Indampen van het extract

Het extract wordt voorzichtig afgeblazen met stikstof tot 1 ml, waarna 1 ml nonaan (5.1.3) als keeper wordt toegevoegd. Het geheel wordt verder afgeblazen tot 1 ml. Aan het eindextract wordt een aantal µl van de doeringsoplossing recovery standaard (¹³C-PCB178, (5.2.4) toegevoegd zodat een concentratie in het eindextract tussen 100 en 1000 µg/l bekomen wordt .

Opmerking

In geval van groot-volume injectie wordt het extract niet ingedampt en wordt de hoeveelheid van de recovery standaard (5.2.4) aangepast in functie van het injectievolume.

6.4 Analyse

6.4.1 Analysetechniek

Van de preparaten en van de standaard werkoplossing voor kalibratie (5.2.5) wordt standaard 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector toegepast worden. Hoge injectortemperaturen (> 280 °C) moeten vermeden worden omdat daarbij voor sommige pesticiden (bvb. endrin) afbraak optreedt.

De chromatografische scheiding van de componenten wordt normaal uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase.

De detectie van de componenten gebeurt met een lage resolutie massaspectrometer. De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 131, 219, 264 en 414 m.b.v. het referentiegas PFTBA. De opname van het chromatogram gebeurt, afhankelijk van de gewenste gevoeligheid, in SIM of in SCAN modus. De typische GC-MS werkvoorwaarden voor de analyse zijn weergegeven in bijlage 1.

Uit het totale geregistreerde signaal worden specifieke ionenchromatogrammen van de te analyseren chloorkoolwaterstoffen, de isotoopgemerkte interne standaarden en de recovery standaard (¹³C PCB 178) geëxtraheerd. Voor elke verbinding worden 2 ionen gekozen behorende bij de isotoop cluster van het moleculaire ion of een meer intens fragmention. Typische ionenchromatogrammen (voor de kalibratie-oplossing) zijn weergegeven in bijlage 2.

Opmerking:

Worden voor de monsterpreparaten signalen waargenomen groter dan die overeenkomend met de hoogste concentratie van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden.

6.4.2 Kalibratie

De kwantitatieve bepaling van de verschillende chloorkoolwaterstoffen gebeurt volgens de zgn. interne standaard methode. Hierbij wordt elke verbinding gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoopgemerkte verbinding die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd. Voor de keuze van de interne standaarden zie Tabel 2.

Minstens in het begin en aan het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten (bvb. 5), wordt de kalibratie-oplossing (5.2.5) geïnjecteerd. Van elke verbinding, natief of gemerkt, wordt de piekoppervlakte in het overeenkomstige meest intense ionenchromatogram gemeten.

Relatieve responsfactoren voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden (zie verder). Voor de interne standaarden worden relatieve responsfactoren bepaald t.o.v. de recovery standaard (¹³C PCB178).

6.4.3 Identificatie

De aanwezigheid van natieve PCB's, OCP's en chloorbenzenen in de monsters wordt bevestigd op basis van de onderstaande gegevens en criteria:

- de registratie van een piek bij de karakteristieke m/z, met piekhoogte groter dan 3 keer de ruishoogte (helft van de 'peak-to-peak' ruis);
- de retentietijd in monster (RT') t.o.v. kalibratie-oplossing (RT), waarbij een maximale afwijking van 5 sec, vermeerderd met de waargenomen verschuiving voor de overeenkomstige interne standaard, wordt gehanteerd:

$$[RT + \Delta RT(IS) - 5 \text{ sec} \leq RT' \leq RT + \Delta RT(IS) + 5 \text{ sec}].$$

- m/z-verhoudingen: belangrijk voor de identificatie van de chloorkoolwaterstoffen is de verhouding van de intensiteiten van de gemeten specifieke m/z-waarden bij eenzelfde retentietijd; tabel 2 geeft een overzicht van hoe deze verhoudingen theoretisch veranderen in functie van het aantal aanwezige chlooratomen. Bij de identificatie van de chloorkoolwaterstoffen zal de verhouding van de gemeten intensiteiten bij eenzelfde retentietijd niet meer dan 20 % afwijken van de theoretische verhoudingen, voor zover het signaal van de pieken groter is dan 10 maal de ruisgrootte. Voor signalen kleiner dan 10 maal de ruisgrootte zijn afwijkingen tot 50% toegestaan. De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op de bovenstaande criteria.

In Tabel 2 zijn de karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte chloorkoolwaterstoffen weergegeven, en staat voor elke natieve verbinding de overeenkomstige interne standaard vermeld. Van de geïdentificeerde pieken wordt de oppervlakte of alternatief de piekhoogte bepaald.

Tabel 2: Specifieke ionen voor de chloorkoolwaterstoffen en isotoopverhouding

Verbinding	m/z (1)	m/z (2)	rel.intens. (1)/(2)	overeenkomstige IS
hexachloorethaan	199	201	62/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbutadieen	223	225	62/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3-trichloorbenzeen	180	182	100/98	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen	180	182	100/98	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen	180	182	100/98	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	214	216	77/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	214	216	77/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	214	216	77/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
pentachloorbenzeen	250	252	100/65	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbenzeen	284	286	100/81	13C-hexachloorbenzeen
1-chloornaftaleen	162	164	100/33	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
2-chloornaftaleen	162	164	100/33	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
2,3,5,6-tetrachloronitrobenzeen	203	201	100/77	13C-pentachloronitrobenzeen
pentachloronitrobenzeen	237	239	100/65	13C-pentachloronitrobenzeen
alfa-HCH	181	183	100/98	13C-p,p'-DDE
gamma-HCH (lindaan)	181	183	100/98	13C-p,p'-DDE
beta-HCH	181	183	100/98	13C-p,p'-DDE
delta-HCH	181	183	100/98	13C-p,p'-DDE
heptachloor	272	274	100/81	13C-p,p'-DDT
aldrin	263	265	100/65	13C-p,p'-DDE
telodrin	311	313	100/65	13C-p,p'-DDT
isodrin	193	195	100/98	13C-p,p'-DDE
alfa-heptachloorepoxide	353	355	100/81	13C-p,p'-DDE
beta-heptachloorepoxide	353	355	100/81	13C-p,p'-DDT
dieldrin	263	265	100/98	13C-p,p'-DDT
endrin	263	265	100/65	13C-p,p'-DDT
alfa-endosulfan	195	193	100/77	13C-p,p'-DDE
beta-endosulfan	195	193	100/77	13C-p,p'-DDT
endosulfansulfaat	272	274	100/81	13C-p,p'-DDT
transchloordaan	373	375	100/98	13C-p,p'-DDE
o,p'-DDD	235	237	100/65	13C-p,p'-DDE
p,p'-DDD	235	237	100/65	13C-p,p'-DDT
o,p'-DDE	246	248	100/65	13C-p,p'-DDE
p,p'-DDE	246	248	100/65	13C-p,p'-DDE
o,p'-DDT	235	237	100/65	13C-p,p'-DDT
p,p'-DDT	235	237	100/65	13C-p,p'-DDT
methoxychlor	274	276	100/33	13C-methoxychlor

Verbinding	m/z (1)	m/z (2)	rel.intens. (1)/(2)	overeenkomstige IS
PCB 28	256	258	100/98	13C-PCB 28
PCB 52	290	292	77/100	13C-PCB 52
PCB 101	326	328	100/65	13C-PCB 101
PCB 118	326	328	100/65	13C-PCB 118
PCB 153	360	362	100/81	13C-PCB 153
PCB 138	360	362	100/81	13C-PCB 138
PCB 180	394	396	100/98	13C-PCB 180
<i>interne standaarden</i>				<i>Correctie (bijdrage natieve)</i>
13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	224	226	100/22	
13C-hexachloorbenzeen	290	292	100/81	- 1.1% van ion 284
13C-pentachloronitrobenzeen	240	242	65/100	- 1.2% van ion 237
13C-p,p'-DDE	258	260	100/65	
13C-p,p'-DDT	247	249	100/65	- 3.2% van ion 237
13C-methoxychlor	286	288	100/33	
13C-PCB 28	268	270	100/98	
13C-PCB 52	302	304	77/100	
13C-PCB 101	338	340	100/65	
13C-PCB 118	338	340	100/65	
13C-PCB 153	372	374	100/81	
13C-PCB 138	372	374	100/81	
13C-PCB 180	406	408	100/98	
<i>recovery standaard</i>				
13C-PCB 178	406	408	100/98	

Opmerkingen:

- 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen coëlueren op een apolaire kolom en kunnen ook massaspectrometrisch niet onderscheiden worden. Zij worden dan ook niet individueel maar als som van beide isomeren gerapporteerd.
- De m/z-waarden die normaal voor kwantificering gebruikt worden zijn in de bovenstaande tabel vetgedrukt weergegeven. Indien dit ion geïnterfereerd is, kan het tweede ion voor kwantificering gebruikt worden.
- Op de kwantificeringsionen van sommige 13C-interne standaarden is er een bijdrage van de isotoopcluster van de natieve verbinding. De bijhorende correctiefactoren zijn weergegeven in de laatste kolom van de tabel.

6.4.4 Kwantificering

Voor de monsterextracten worden op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen de ionenchromatogrammen geregistreerd. Van de geïdentificeerde chloorkoolwaterstoffen worden de piekoppervlakten berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend (zie 8.1).

Voor elk staal worden tegelijk de terugvindingen van de interne standaarden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de kwantificeringsionen van de interne standaarden en de recovery standaard (¹³C PCB 178).

7 KWALITEITSCONTROLE

7.1 Responslineariteit

Het lineaire bereik van de detectorrespons wordt geverifieerd door injectie van een reeks kalibratiestandaarden (5.2.6) met wisselende hoeveelheden natieve chloorkoolwaterstoffen en een constante hoeveelheid interne standaard.

De verhouding $(A_i \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot C_i)$ wordt uitgezet in functie van C_i ; aan de lineariteit is voldaan indien de afwijking t.o.v. de gemiddelde waarde maximaal +/-15 % bedraagt.

Bijkomend wordt (A_i / A_{IS}) uitgezet in functie van (C_i / C_{IS}) ; voor de regressierechte dient een correlatiecoëfficiënt (r) bekomen te worden met $r^2 > 0.995$.

Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd na elke reiniging van de MS-bron of bij een andere ernstige instrumentele ingreep.

Opmerking:

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreeerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een met nonaan verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de inwendige standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

7.2 Relatieve responsfactoren

De relatieve responsfactoren, bepaald aan de hand van de kalibratiestandaard, zijn gewoonlijk gelegen tussen 0,2 en 3. De waarden zijn afhankelijk van de MS tuning condities.

Binnen eenzelfde analysereeks mogen de relatieve responsfactoren bekomen voor 2 opeenvolgende injecties van de kalibratiestandaard (met tussentijdse analyse van monsterpreparaten) niet meer dan 20 % van mekaar afwijken.

7.3 Gaschromatografische scheiding

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van een kritisch paar waaraan een minimum scheidingspercentage kan toegekend worden. Bijvoorbeeld voor een HT-5 kolom kan voor het kritisch paar PCB 28 en PCB 31 een scheidingspercentage van 50% geëist

worden. Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingsspecifieke karakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

7.4 Blanco

In elke analysereeks wordt een procedureblanco meegenomen; hiervoor kan mineraalwater of kraantjeswater gebruikt worden. De gemeten concentratie van een component in de procedureblanco moet kleiner zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens voor die component. Indien de component in elk staal van de meetreeks aanwezig is in concentraties hoger dan 5 keer de rapporteergrens, dan moet de gemeten concentratie in de procedureblanco kleiner zijn dan 10% van de laagste concentratie in de meetreeks.

7.5 Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)

Aan de hand van het chromatogram van de kalibratiestandaard kan voor elke verbinding de minimum detecteerbare hoeveelheid, in pg, berekend worden:

$$MDH_x = 3 \cdot \frac{RG_x}{PH_x} \cdot g_x$$

met:

- MDH_x minimale detecteerbare hoeveelheid van component x
- RG_x de peak-to-peak ruisgrootte aan de voet van de chromatogrampiek van component x
- PH_x de hoogte van de piek van component x
- g_x de hoeveelheid geïnjecteerde component x, in pg

De minimum detecteerbare hoeveelheid moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

7.6 Recuperatierendement

Voor elk monster wordt het recuperatierendement van de inwendige standaard bepaald, dit door vergelijking van de oppervlakten van de inwendige standaard en de recovery standaard:

$$R\% = \frac{A_{IS} \cdot g_{RS} \cdot 100}{A_{RS} \cdot g_{IS} \cdot RRF_{IS}}$$

met

- R recuperatierendement van de inwendige standaard, in %
- A_{IS} oppervlakte van de inwendige standaard in het staal
- A_{RS} oppervlakte van de recovery standaard in het staal
- g_{RS} toegevoegde hoeveelheid recovery standaard aan het eindextract
- g_{IS} toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard aan het monster voor de monsterzuivering
- RRF_{IS} relatieve responsfactor van de inwendige standaard t.o.v. de recovery standaard, bepaald aan de hand van het kalibratiemengsel

Verantwoorde kwantificering is slechts dan toegelaten indien het recuperatierendement van de inwendige standaard minimaal 50 % bedraagt.

7.7 Controlemonster

Op regelmatige basis wordt een controlemonster (een gedopeerd blancowater) geanalyseerd. Van minstens 3 chloorkoolwaterstoffen verspreid over het ganse retentietijdsgebied worden de gehalten opgetekend in controlekaarten. De opgetekende waarden moeten voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.

7.8 Voorbeeld van analysegang

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

Injecteer standaard werkoplossingen van verschillende concentratie
Bepaal lineair bereik

Per analysereeks:

Injecteer kalibratie-oplossing: bepaal voor elke chloorkws RRF(i)

Verifieer de chromatografische scheiding

Injecteer procedureblanco

Injecteer monsterpreparaten (max. 10)

Injecteer kalibratie-oplossing en bepaal voor elke chloorkws RRF(i+1)
 $0.8 \leq \text{RRF}(i)/\text{RRF}(i+1) \leq 1.2$?

Bepaal de piekoppervlakten voor het monsterpreparaat
verifieer m.b.t. lineariteit
binnen lineair gebied ?
herinjecteer zonodig na verdunning

verifieer de isotoopverhouding $0.8 < (m_1/m_2)_{\text{exp}}/(m_1/m_2)_{\text{theor}} < 1.2$
verifieer de blancobijdrage $A_i(\text{blanco}) < 0.1 \cdot A_i(\text{monster})?$

verifieer de recuperatierendementen voor de IS $R\%(\text{IS}) > 50\%$?

Bereken de gehalten voor het monster

Op regelmatige basis:

Bepaal de MDH-waarden (kalibratie-oplossing)
Injecteer controlemonster
Bereken en verifieer de gehalten in het controlemonster

8 BEREKENING

8.1 Relatieve responsfactoren (kalibratie)

Op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van de chloorkoolwaterstof en de overeenkomstige interne standaard in de respectievelijke ionenchromatogrammen van de kalibratiestandaard wordt voor elke chloorkoolwaterstof de relatieve responsfactor (RRF) op de volgende wijze berekend:

$$RRF_x = \frac{A_x}{C_x} \cdot \frac{C_{IS}}{A_{IS}}$$

met

RRF _x	Relatieve responsfactor van component x
A _x	piekoppervlakte van de component x in de kalibratiestandaard
C _x	concentratie van de component x in de kalibratiestandaard
C _{IS}	concentratie van de inwendige standaard in de kalibratiestandaard
A _{IS}	piekoppervlakte van de inwendige standaard in de kalibratiestandaard

8.2 Gehalten van de chloorkoolwaterstoffen in het monster

Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakken van een component en de overeenkomstige interne standaard in de respectievelijke ionenchromatogrammen van het monster en rekening houdend met de relatieve responsfactor van de beschouwde component, kan de concentratie van de component in het watermonster als volgt berekend worden:

$$C_x = \frac{I}{RRF_x} \cdot \frac{A_x}{A_{IS}} \cdot \frac{g_{IS}}{V}$$

met

C _x	concentratie van component x in het monster, in µg/l
RRF _x	relatieve responsfactor van component x
V	volume monster in liter, waaraan de inwendige standaard toegevoegd werd (gravimetrisch bepaald met aanname van een dichtheid = 1000 g/l)
A _x	piekoppervlakte van de component in het monster
A _{IS}	piekoppervlakte van de inwendige standaard in het monster
g _{IS}	toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard, in µg

Geef voor de niet gedetecteerde verbindingen de waargenomen aantoonbaarheidsgrenzen op ofwel monstertype afhankelijke rapporteergrenzen.

8.3 Aantoonbaarheidsgrenzen voor de niet-gedetecteerde chloorkoolwaterstoffen in het monster

De laagst aantoonbare concentratie die voor de verbindingen in een monster kan gemeten worden is afhankelijk van de gevoeligheid van de detector, de aard van de matrix, de hoeveelheid monster die in behandeling genomen werd, het extractierendement, de efficiëntie van de monsterzuivering, de kwaliteit van de gebruikte reagentia, enz. Voor de niet-gedetecteerde verbindingen worden “<”-waarden gerapporteerd overeenkomend met of

groter dan de aantoonbaarheidsgrenzen. De aantoonbaarheidsgrenzen dienen kleiner te zijn dan de gevraagde rapporteergrenzen.

Een inschatting van de laagst detecteerbare concentratie voor de chloorkoolwaterstofverbindingen in het monster kan gebeuren aan de hand van de ruisgrootte en de piekhoogte van de inwendige standaard.

Voor watermonsters heeft men:

$$AG_x = 3 \cdot \frac{1}{RRF_x} \cdot \frac{RG_x}{PH_{IS}} \cdot \frac{g_{IS}}{V}$$

Hierbij zijn:

AG_x aantoonbaarheidsgrens van component x, in $\mu\text{g/l}$

RRF_x relatieve responsfactor van component x

g_{IS} toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard, in μg

V volume monster in liter, waaraan de inwendige standaard toegevoegd werd (gravimetrisch bepaald met aanname van een dichtheid = 1000 g/l)

RG_x de "peak-to-peak" ruisgrootte in het retentietijdsgebied van de component x

PH_{IS} de hoogte van de piek van de inwendige standaard

Opmerking:

Bij de berekening van de aantoonbaarheidsgrenzen wordt gebruik gemaakt van piekhoogten i.p.v. piekoppervlakten, ook al zijn de RRF_x gedefinieerd op basis van piekoppervlakten; aangezien aantoonbaarheidsgrenzen in wezen altijd maar schattingen zijn wordt deze benadering aanvaardbaar geacht.

9 REFERENTIES

EPA 3620B: 1996; Florisil Column Cleanup; SW-846 Ch 4.2.2.

ISO 6468: 1996; Water Quality – Determination of Certain Organochlorine Insecticides, polychlorinated Biphenyls and Chlorobenzenes – Gas Chromatographic Method after Liquid-Liquid Extraction

M&T-BCR Meeting on chlorobenzenes and chlorophenols in industrial soil on 22/23.05.95

NEN 5734: 1999; Bodem – Gaschromatografische bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen

Vito: 1998; Interlaboratoriumvergelijking voor bodem- en grondwateranalyse, VITO rapport 1998/DIA/R/40-1

10 BIJLAGEN

BIJLAGE 1 : Typische GC/MS-werkvoorwaarden voor de bepaling van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen

Kolomspecificaties : HT-8, 50 m x 0.22 mm x 0.1 µm

Draaggas : Helium, 1 ml/min kolomdebiet

Injectie :

Modus : splitless

Injectortemperatuur: 250 °C

Injectievolume : 1 µl, nonaan eindextract

GC-oven programma:

60 °C :	1 min
60 °C -> 185°C :	25 °C/min (0 min)
185°C -> 315°C :	5 °C/min (0 min)

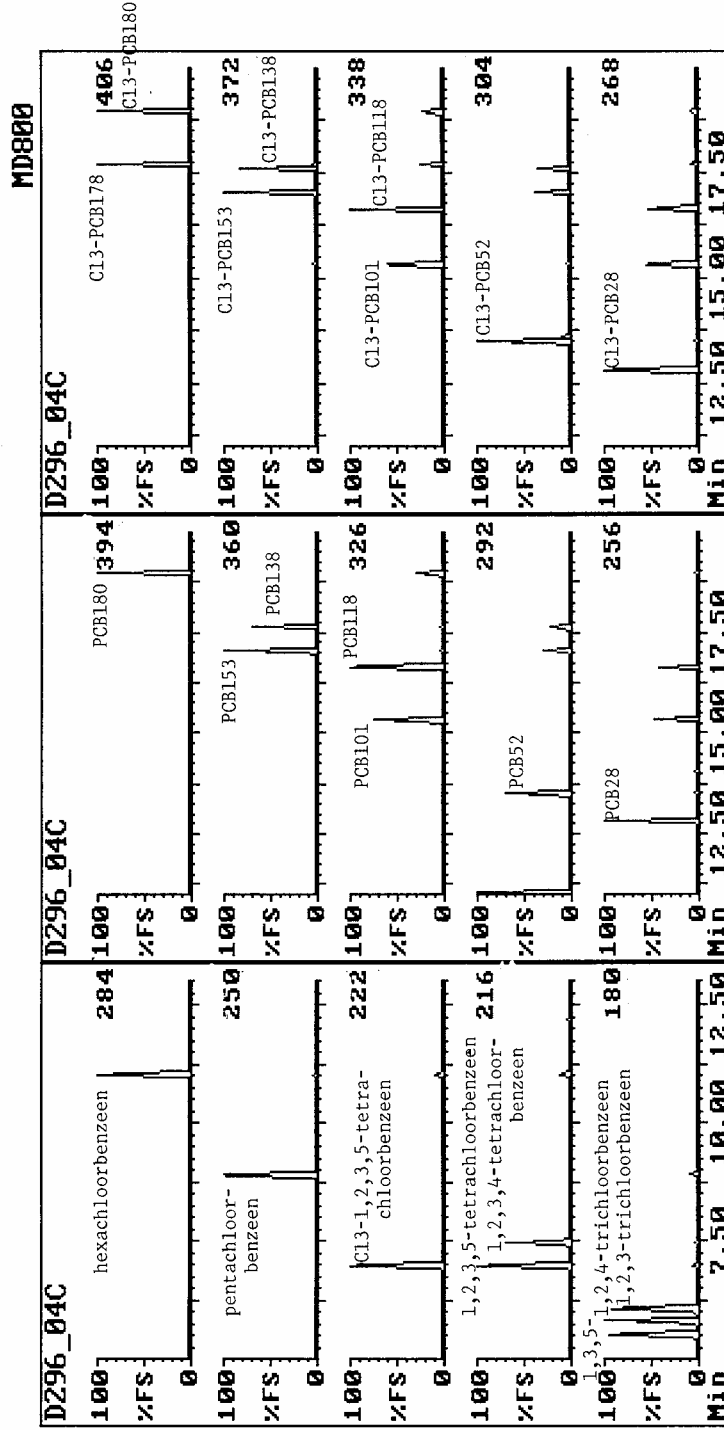
MS-instellingen :

Interfacetemperatuur : 280 °C

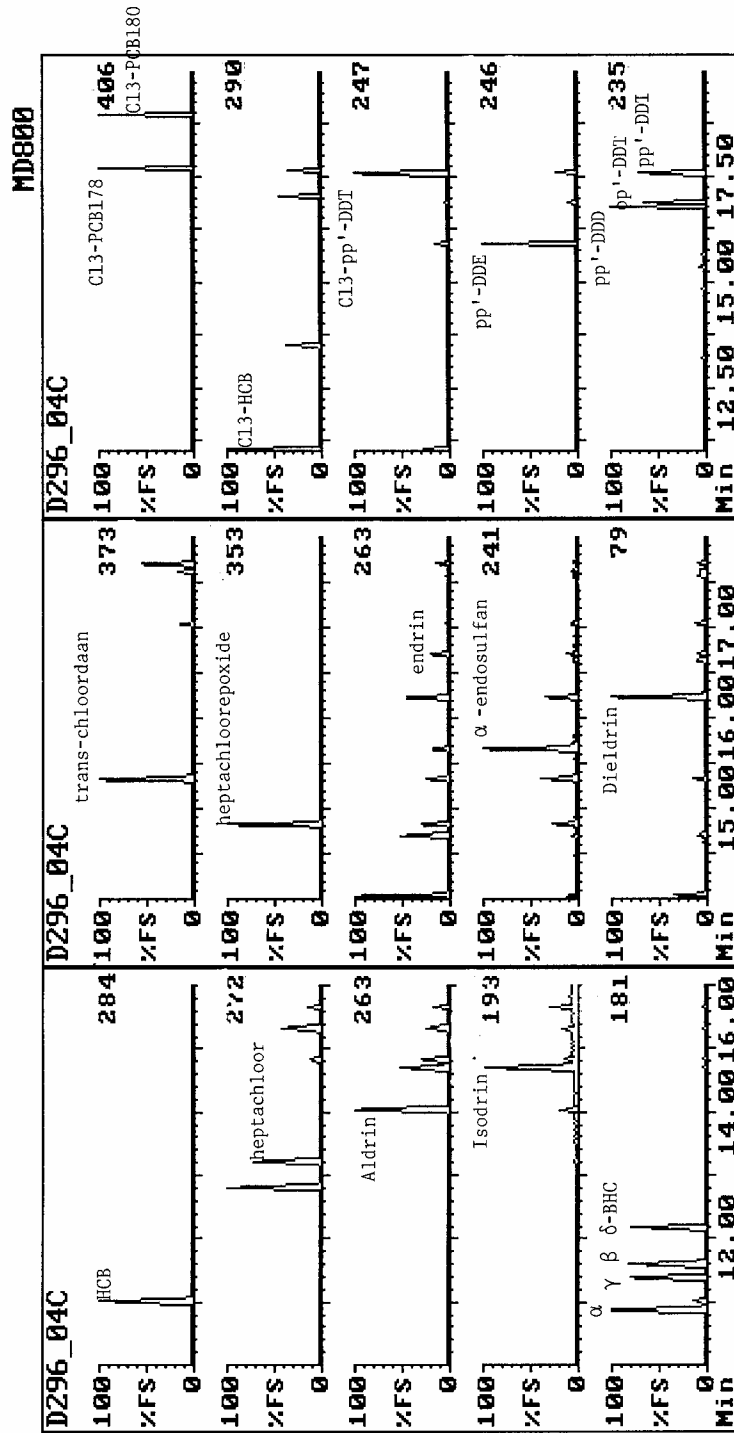
Brontemperatuur : 230 °C

Ionen : zie tekst

BIJLAGE 2 : Ionenchromatogrammen van een kalibratiestandaard van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen



BIJLAGE 2 : vervolg



BIJLAGE 3 : Terugvinding van de OCP's na kolomzuivering over alumina (zie 6.2.1) en EnviCarb (zie 6.2.2)

Pesticide	Alumina % terugvinding	EnviCarb % terugvinding
2,3,5,6-tetrachloornitrobenzeen	85	74
alfa-BHC	90	85
hexachloorbenzeen	88	0
gamma-BHC	92	86
beta-BHC	94	94
pentachloornitrobenzeen	91	39
delta-BHC	32	95
heptachloor	92	92
aldrin	91	89
telodrin	91	90
isodrin	92	88
beta-heptachloorepoxide	95	91
alfa-heptachloorepoxide	97	91
o,p'-DDE	98	96
trans-chloordaan	96	94
alfa-endosulfaan	94	91
p,p'-DDE	100	97
o,p'-DDD	99	96
dieldrin	93	91
o,p'-DDT	103	103
endrin	103	107
p,p'-DDD	97	98
beta-endosulfaan	2	98
p,p'-DDT	106	108
endosulfansulfaat	0	98
methoxychlor	108	108