

~~~~~  
***Bepaling van vluchtige organische  
verbindingen in water***  
~~~~~

INHOUD

1 TOEPASSINGSGEBIED..... 3

2 PRINCIPE..... 4

2.1 PRECONCENTRERING 4

2.2 PURGE AND TRAP 4

2.3 DAMPFASEBEMONSTERING 4

2.4 IDENTIFICATIE 4

2.5 KWANTIFICERING 4

3 OPMERKINGEN 5

4 APPARATUUR EN MATERIAAL 5

4.1 APPARATUUR..... 5

4.2 MATERIAAL..... 6

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN..... 6

5.1 REAGENTIA..... 6

5.2 OPLOSSINGEN 7

6 PROCEDURE..... 7

6.1 PRECONCENTRERING 7

6.2 GC-MS INSTELLINGEN 10

6.3 KALIBRATIE EN CONTROLE VAN DE LINEARITEIT 12

6.4 IDENTIFICATIE 13

6.5 KWANTIFICERING 13

7 KWALITEITSCONTROLE 13

7.1 RESPONSLINEARITEIT 13

7.2 RELATIEVE RESPONSFACTOREN 14

7.3 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING..... 14

7.4 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH) 14

7.5 PROCEDUREBLANCO 14

7.6 SURROGAATANALYSE..... 14

7.7 DUPLICAATANALYSE..... 15

7.8 VOORBEELD ANALYSE GANG..... 15

8 BEREKENING 15

8.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN (KALIBRATIE) 15

8.2 GEHALTE VAN DE COMPONENTEN IN HET MONSTER..... 16

8.3 AANTONBAARHEIDSGRENZEN VOOR DE NIET-GEDETECTEERDE COMPONENTEN IN HET MONSTER 17

9 REFERENTIES..... 17

BIJLAGE 1: VOORBEELD VAN OFF-LINE PURGE AND TRAP PRECONCENTRERING..... 18

BIJLAGE 2: VOORBEELD VAN HEADSPACE PRECONCENTRERING..... 19

BIJLAGE 3: TYPISCHE WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN VLUCHTIGE VERBINDINGEN IN WATER..... 20

BIJLAGE 4: GCMS TOTAL ION CHROMATOGRAM VOOR DE EPA 524.2 VOC STANDAARD.. 21

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van een reeks vluchtige aromatische en gehalogeneerde verbindingen (met kookpunten gaande van -30°C tot 218°C) in oppervlaktewater, grondwater, drinkwater en afvalwater. De lijst van verbindingen is overeenkomstig met deze van EPA 502, 524.2 en 624 en is hieronder weergegeven. De verbindingen gemarkeerd met een * zijn onder normale omstandigheden van druk en temperatuur gassen; deze verbindingen kunnen kwantitatief bepaald worden indien specifieke voorschriften in acht genomen worden met betrekking tot de bewaartermijn van de stalen en de aanmaak van standaarden.

Tabel 1: Lijst van vluchtige verbindingen bepaalbaar met deze analysemethode

benzene	1,1-dichloropropen
tolueen	koolstoftetrachloride
ethylbenzeen	1,2-dichloorethaan
m- + p-xyleen	trichloorethyleen
o-xyleen	1,2-dichloropropaan
styreen	dibromomethaan
isopropylbenzeen	bromodichloromethaan
n-propylbenzeen	1,3-dichloropropen,cis
1,3,5-trimethylbenzeen	1,3-dichloropropen,trans
tert-butylbenzeen	1,1,2-trichloroethaan
1,2,4-trimethylbenzeen	tetrachloroethyleen
sec-butylbenzeen	1,3-dichloropropaan
p-isopropyltolueen	dibromochloromethaan
n-butylbenzeen	1,2-dibromoethaan
naftaleen	chlorobenzeen
dichlorodifluoromethaan *	1,1,1,2-tetrachloroethaan
chloromethaan *	bromofom
vinylchloride *	1,1,2,2-tetrachloroethaan
bromomethaan*	bromobenzeen
chloroethaan *	1,2,3-trichloropropaan
trichlorofluoromethaan*	2-chlorotolueen
1,1-dichloroetheen	4-chlorotolueen
dichloromethaan	1,3-dichlorobenzeen
1,2-dichloroetheen,trans	1,4-dichlorobenzeen
1,1-dichloroethaan	1,2-dichlorobenzeen
2,2-dichloropropaan	1,2-dibromo-3-chloropropaan
1,2-dichloroetheen,cis	1,2,4-trichlorobenzeen
bromochloromethaan	hexachlorobutadien
chloroform	1,2,3-trichlorobenzeen
1,1,1-trichloroethaan	

De methode behelst een “purge and trap”-preconcentrering, gevolgd door thermische desorptie en GC/MS-analyse. Alternatief kan headspace- of dampfasepreconcentrering aangewend worden. De laatste methode is handiger in gebruik, maar is ongeveer een factor 10 minder gevoelig; toepasbaarheid van dampfasepreconcentrering is afhankelijk van de vereiste aantoonbaarheidsgrenzen (in functie van de normering).

De GC/MS-analyse laat ondubbelzinnige identificatie van de aanwezige verontreiniging toe. Verbindingen die gedetecteerd worden, maar niet aanwezig zijn in de hierboven staande nominatieve lijst, kunnen semikwantitatief bepaald worden.

Voor de beschreven methode liggen de aantoonbaarheidsgrenzen tussen 0.1 en 3 µg/l per vluchtige verbinding. De laagste waarden worden met “purge and trap”-preconcentrering gehaald.

2 PRINCIPE

2.1 Preconcentrering

Waterstalen worden afhankelijk van de aanwezige verontreiniging al dan niet verdund met water en gedopeerd met inwendige standaarden. De aldus bekomen verdunningen worden onderworpen aan een “purge and trap”-preconcentrering ofwel een dampfasebemonstering.

2.2 Purge and trap

Het waterstaal wordt in een purgeerkolf doorborreld met helium. Het heliumeffluent wordt over een adsorbens geleid waarop de pollutanten gevangen worden. Het purgeren grijpt plaats in neutraal midden.

De op het adsorbens gevangen vluchtige verbindingen worden thermisch gedesorbeerd en met behulp van een draaggas over een koude val geleid, waar de verbindingen opnieuw verzameld worden. Na een snelle verhitting van de koude val worden ze via een verwarmde transferlijn in een gaschromatograaf, uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC/MS), geïnjecteerd.

2.3 Dampfasebemonstering

Het waterstaal wordt op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en afgeleid naar de GC/MS. In geval van dampfasebemonstering kan aan het waterstaal een hoeveelheid zout toegevoegd worden om de instelling van het evenwicht te versnellen.

2.4 Identificatie

De analyse gebeurt met behulp van de GC/MS techniek. Identificatie van de vluchtige verbindingen wordt uitgevoerd op basis van de retentietijden van de pieken in het ionchromatogram dat geëxtraheerd wordt uit de lineaire scan opname (*extracted ion chromatogram*). Bijkomend kan de herkenning gebeuren door vergelijking van de geregistreerde full scan spectra met deze aanwezig in de spectrabibliotheek of aan de hand van de relatieve intensiteiten van specifieke ionen.

Opmerking:

In geval van headspace preconcentrering kan een meer gevoelige SIM (of SIR) analyse noodzakelijk zijn om bepaalde normwaarden te bereiken.

2.5 Kwantificering

Voor de kwantitatieve bepaling van de pollutanten wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaardmethode. Als inwendige standaarden worden isotoop gemerkte of gefluoreerde verbindingen gebruikt. De kwantificering gebeurt door vergelijking van de geïntegreerde piekoppervlakken van de meest karakteristieke ionen voor de verbindingen en de inwendige standaarden.

3 OPMERKINGEN

- Voor de bewaringscondities en –termijnen wordt verwezen naar de procedure WAC/I/A/010. Waterstalen waaraan 1 g/l Na₂S₂O₃ of 50 g/l ascorbinezuur toegevoegd werd zijn 2 weken houdbaar (bewaring bij 4°C in het donker). Indien gasvormige componenten (* in tabel 1) bepaald moeten worden, bedraagt de maximale houdbaarheidstermijn 1 week.
- Waterstalen worden nooit vooraf gefiltreerd.
- De scheikundige produkten die bij deze analysemethode gebruikt worden, zijn ondergebracht bij de potentieel giftige en kankerverwekkende stoffen. Dit maakt het noodzakelijk de nodige maatregelen in het laboratorium te voorzien en toe te passen om blootstelling aan of contact met deze produkten tot een minimum te herleiden. De behandeling van deze produkten en de voorbereiding van standaardoplossingen worden in een geventileerde kast uitgevoerd.
- Bij de behandeling van de stalen en tijdens de preconcentreringsstap is het van het allergrootste belang om in een solventvrije omgeving te werken. Een werkruimte gescheiden van de normale laboruimte dient voorzien te worden. De purge and trap eenheid moet opgesteld zijn in een laboratoriumomgeving vrij van contaminatiebronnen

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

- 4.1.1. Een *off-line purge and trap eenheid*, per purgeerstation uitgerust met een driehalskolf van 100 ml (4.1.1.1.) op een verwarmingsblok (4.1.1.2.), een gasinlaatbuisje (4.1.1.2.) voor het purgeegas, een Pt-100 thermokoppel (4.1.1.3.), een bolkoeler (4.1.1.4.), een debietregelaar (4.1.1.5.),
- ofwel een *on-line purge and trap eenheid*, bestaande uit een purgeervat (4.1.1.6.), een adsorptie-buis (4.1.1.7.), een thermische desorptie-eenheid (4.1.1.8.) en een koude val (4.1.1.9.) en bij voorkeur uitgerust met een automatische monsterwisselaar (4.1.1.10.)
- 4.1.2. *In geval van off-line purge and trap*: een thermisch desorptiesysteem (4.1.2.1.) bij voorkeur uitgerust met een automatische monsterwisselaar (4.1.2.2.). Een verwarmde transferleiding (4.1.2.3.) fungeert als koppeling tussen het desorptiesysteem (4.1.2.1.) en een gaschromatograaf. Herfocussing van gedesorbeerde verbindingen gebeurt m.b.v. een cryotrap (4.1.2.4.)
- 4.1.3. Ultrasoonbad
- 4.1.4. Analytische balans
- 4.1.5. Een dampfasebemonsteringsautomaat (*headspace*-automaat), uitgerust met een monsterwisselaar (4.1.5.1.), een eenheid voor de thermostatisatie (4.1.5.2.) van de waterstalen, een dampfase-injectiesysteem (4.1.5.3.) en een verwarmde transferleiding (4.1.5.4.)
- 4.1.6. Een gaschromatograaf uitgerust voor het gebruik van capillaire kolommen. De injectiepoort (4.1.6.1.) is eventueel voorzien van een regelbare effluentsplitter (4.1.6.2.)

4.1.7. Een lage resolutie massaspectrometer

4.2 Materiaal

4.2.1. Injectiespuiten van verschillende volumes tussen 10 en 250 µl

4.2.2. pH-indicator papier of pH-meter

4.2.3. *In geval van off-line purge and trap*: schroefdoppen met teflon dichtingen voor het afsluiten van adsorptiebuizen

4.2.4. *In geval van dampfase-analyse*: monsterflesjes van 10 of 20 ml, voorzien van crimp cap (4.2.4.1.) en rubberen septum met teflon afschermlaag (4.2.4.2.)

4.2.5. Analytische kolom: capillaire kolom met apolaire of semipolaire, chemisch gebonden fase met een lengte van 30 tot 60 m, een interne diameter van 0.15 tot 0.32 mm en een filmdikte van 0.25 tot 3 µm.

Opmerking: m- en p-xyleen coëlueren gewoonlijk op een apolaire kolom en kunnen ook niet massaspectrometrisch onderscheiden worden. Zij worden niet afzonderlijk bepaald, maar als som van beiden op het verslag weergegeven

4.2.6. *In geval van purge and trap preconcentrering*: adsorptiebuisjes achtereenvolgens gevuld met ongeveer 200 mg gegratifiseerde actieve kool (korrelgrootte 20-40 mesh) en 100 mg moleculaire zeef (poriëngrootte 15-40 Å). Een geschikt in de handel verkrijgbaar adsorptiebuisje is bijvoorbeeld Carbotrap 300, gevuld met Carbotrap B, Carbotrap C en Carbosieve S-III. De moleculaire zeef is noodzakelijk voor het vangen van de meest vluchtige verbindingen. Het adsorbens zit gevat tussen twee pluggen van gesilaniseerde glaswol. Bij elke eerste ingebruikname worden de patronen bij een debiet van 10 ml/min helium geconditioneerd door hen langzaam op te warmen tot 350 °C waarna een isotherm plateau van 1 uur gelegd wordt. Nog steeds onder helium worden de patronen afgekoeld tot kamertemperatuur.

Opmerking : de adsorptiepatronen zijn bestemd voor hergebruik. Blanco patronen worden verkregen door de patronen na analyse uit te bakken in de thermische desorptie-eenheid bij 250°C gedurende 10 min.

4.2.7. *In geval van on-line purge and trap*: monsterflesjes van 40 ml (4.2.7.1.), voorzien van schroefdop (4.2.7.2.) en septum met teflon inlage (4.2.7.3.)

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 Reagentia

5.1.1. Helium, He: zuiverheid minstens 99.9999 %

5.1.2. Blancowater: bvb. mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)

5.1.3. Natriumchloride, NaCl: p.a.

5.1.4. Methanol, MeOH: geschikt voor residu-analyse of van purge & trap kwaliteit

5.1.5. Inwendige standaarden: zuiverheid minstens 98 %. Voorbeelden zijn:

d8-tolueen	d5-chloorbenzeen
d8-styreen	d4-1,2-dichloorbenzeen
d10-ethylbenzeen	fluorbenzeen
d4-1,2-dichloorethaan	

Opmerking: Gebruik bij voorkeur minstens 2 inwendige standaarden gekozen over het volledige retentietijdgebied

5.1.6. Surrogaat: broomfluorbenzeen: 99% zuiver

5.2 Oplossingen

5.2.1. Primaire standaardoplossingen

Van de inwendige standaarden (5.1.5.) worden primaire standaardoplossingen van ongeveer 10000 µg/g in methanol (5.1.4.) gemaakt.

Oplossingen in methanol van verbindingen vermeld in tabel 1 zijn beschikbaar in de handel (bv. Ultra Scientific of Supelco, ca 2000 µg/g per verbinding). Deze oplossingen zijn verpakt in dichtgelaste glazen ampoules en zijn in principe onbeperkt houdbaar. Oplossingen van de 6 meest vluchtige verbindingen (* in tabel 1) worden afzonderlijk verkocht.

5.2.2. Werkstandaardoplossingen

Uitgaande van de primaire standaardoplossing (5.2.1.) wordt een reeks oplossingen gemaakt waarbij de concentraties van de verbindingen variëren en deze van de gemerkte verbindingen constant gehouden wordt. Het concentratieniveau is afhankelijk van de gevoeligheid van de gebruikte techniek (purge and trap of headspace). De werkstandaarden worden aangemaakt in methanol (5.1.4.). Werkstandaarden van de 6 meest vluchtige VOC's (* in tabel 1) zijn maximaal 1 week houdbaar.

5.2.3. Inwendige standaardoplossingen voor dopering

Deze oplossing wordt bereid in methanol (5.1.4.) uitgaande van de primaire interne standaardoplossing (5.2.1.). De concentratie bedraagt is afhankelijk van de gevoeligheid van de gebruikte techniek.

5.2.4. Surrogaatoplossing

Maak een oplossing van broomfluorbenzeen (5.1.6) in methanol; het concentratieniveau is afhankelijk van de gevoeligheid van de gebruikte techniek.

6 PROCEDURE

6.1 Preconcentrering

6.1.1 Purge and trap

Opmerking:

Het purgeren van de waterstalen kan gekoppeld aan de meetapparatuur gebeuren (*on-line P&T*) of los hiervan (*off-line P&T*). De parameterinstellingen zijn afhankelijk van het gebruikte toestel. De instellingen die in onderstaande werkwijze vermeld worden (temperatuur, druk etc.) zijn indicatief en gelijkwaardige resultaten kunnen bekomen worden met andere instellingen.

6.1.1.1 *Off-line purge and trap*

Van waterstalen wordt met behulp van een pipet ongeveer 50 ml in een purgeervat van 100 ml (4.1.1.1) gebracht. De juiste hoeveelheid overgebracht monster wordt gravimetrisch bepaald. Voor afvalwater wordt het staal doorgaans verdund met blancowater (5.1.2); ook andere waterstalen kunnen in functie van de verwachte concentratie op voorhand verdund worden.

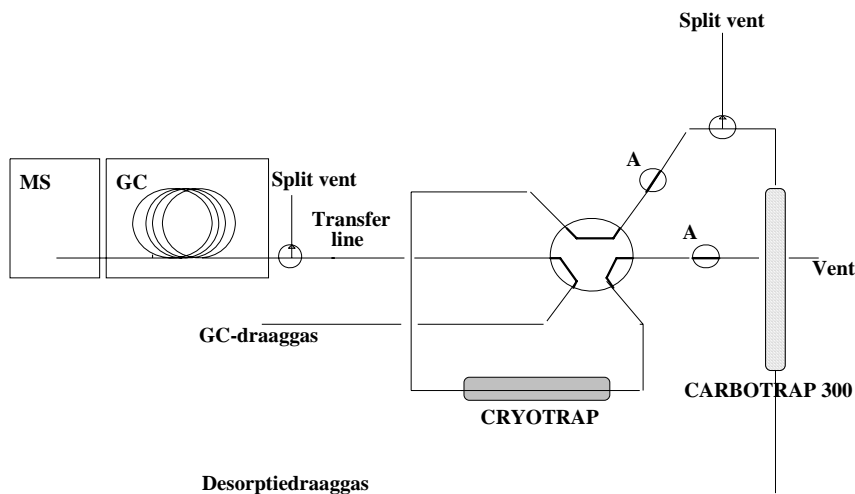
Om eventuele degradatie van het adsorbens door ontwijkende zuren te voorkomen worden monsters met een pH-waarde kleiner dan 7 geneutraliseerd door toevoegen van NaOH 6N. Het te purgeren monster wordt, voor zover dit nog niet gebeurd is, rechtstreeks in de purgeerkolf (4.1.1.1.) gedopeerd met inwendige standaard (5.2.3.) tot een geschikte eindconcentratie. De openingen van de purgeerkolf (4.1.1.1.) worden onmiddellijk afgesloten met respectievelijk een watergekoelde bolkoeler (4.1.1.4.) waarop bovenaan een adsorptiepatroon (4.2.6.) gemonteerd is, een Pt-100 voeler (4.1.1.3.) en een gasinlaatstuk (4.1.1.2.). De purgeerkolf (4.1.1.1.) wordt opgewarmd tot 30 °C en het monster wordt gedurende 15 min gepurgeerd met een heliumstroom (5.1.1.) van 40 ml/min. De polluenten en de interne standaard worden door de gasstroom meegesleurd en over het adsorbens geleid waar ze gevangen worden. Na het purgeerproces wordt het adsorptiepatroon gedemonteerd en lekvrij afgedicht met afsluitkapjes (4.2.3.). De beladen buis kan nu in het desorptie-apparaat (4.1.2.1.) gebracht worden voor analyse.

Een adsorptiepatroon wordt gemonteerd in een buisoven van de desorptie-automaat (4.1.2.1.) (zie Figuur 1) op die wijze dat het helium draaggas in omgekeerde zin van de beladingsrichting stroomt (backflush). De heliumvoordruk wordt ingesteld op 175 kPa. De buisoven wordt opgewarmd tot 330 °C. Op deze temperatuur wordt gedurende 10 min isotherm gedesorbeerd.

Met het heliumdraaggas worden de componenten via een regelbare effluentsplitter naar een interne trap (4.1.2.4.) getransporteerd. De splitverhouding dient eventueel verhoogd te worden in geval van zwaar beladen monsters. De interne trap wordt vooraf met vloeibare stikstof gekoeld. Na 10 min worden de kleppen A gesloten en is de draaggasstroom over de interne trap afgesloten. De interne trap (4.1.2.4.) wordt snel opgewarmd tot 240 °C. Hier wordt 4 min isotherm verbleven. De zeswegkraan zorgt tegelijkertijd voor de bevoorrading met draaggas van de systeemcomponenten ingebouwd na de interne trap. De injectie grijpt nu plaats door verdraaiing van de zeswegkraan. Vervolgens brengt het draaggas de componenten via een op 200 °C verwarmde fused silica transferlijn naar de injectiepoort (4.1.6.1.) van de gaschromatograaf (4.1.6.).

Bijlage 1 geeft een schema weer van de off-line P&T preconcentreringsysteem.

Figuur 1: Vereenvoudigde weergave van een thermisch desorptiesysteem



6.1.1.2 On-line purge and trap

De te analyseren stalen worden bemonsterd in 40 ml flesjes (4.2.7.) die afgesloten worden met schroefdop, voorzien van septum met teflon inlage (4.2.7.3.). De flesjes worden bij de staalname volledig gevuld zonder beluchting. Waterstalen met een lage pH-waarde worden geneutraliseerd door toevoeging van 6N NaOH. De monsterflesjes kunnen rechtstreeks in de autosampler (4.1.1.10) van het purge en trap apparaat (4.1.1.) worden geplaatst.

Met een spuiteenheid wordt door de automaat 10 ml van het te analyseren waterstaal uit het monsterflesje genomen en overgebracht naar de sparger van de purge en trap module. Tijdens deze transfer wordt de afgenomen hoeveelheid via een gecalibreerde loop gedopeerd met interne standaardoplossing (5.2.3.) tot een geschikte eindconcentratie.

De sparger wordt met een verwarmingsmantel opgewarmd tot 30°C en het waterstaal wordt gedurende 8 minuten gepurgeerd met een heliumdebiet (5.1.1.) van 40 ml/min. De pollutanten en interne standaarden worden door de gasstroom meegesleurd en over een adsorbenspatroon geleid waar ze gevangen worden.

Na het purgeren gebeurt er gedurende 3 minuten een dry purge van het adsorptiepatroon. Het adsorbens wordt vervolgens verwarmd tot 250°C en gedurende 10 minuten bij deze temperatuur gehouden. De gevangen componenten worden met een heliumdebiet van 15 ml/min gedesorbeerd en naar een koude val geleid. Deze koude val wordt gekoeld met vloeibare stikstof en focuseert alle gedesorbeerde componenten in een nauwe band. Nadat de desorptie is beëindigd wordt de koude val snel opgewarmd tot 180°C en worden de componenten door het draaggas overgebracht naar de capillaire kolom in de gaschromatograaf (4.1.6.).

6.1.2 Dampfasebemonstering

Opmerkingen:

- Hieronder is alleen het looptype injectiesysteem besproken. In de handel is ook de spuitinjector en het pressure balanced injectiesysteem verkrijgbaar. Met deze systemen kunnen even goede resultaten bekomen worden.
- Voor een goede kwantitatieve dampfase-analyse is het essentieel dat het proces van de dampfasebemonstering voor alle stalen en standaarden steeds op identieke wijze gebeurt: met dezelfde hoeveelheid monster in monsterflesjes van gelijk volume (dezelfde gas-vloeistof verhouding), met dezelfde zouthoeveelheid, met gelijke thermostatisatieduur en -temperatuur, en met dezelfde roercondities.
- De instellingen die in onderstaande werkwijze vermeld worden (temperatuur, druk etc.) zijn indicatief en gelijkwaardige resultaten kunnen bekomen worden met andere instellingen.

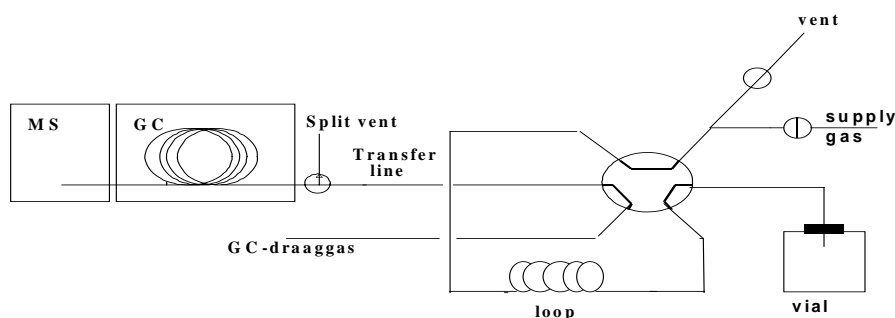
In een *headspace* monsterflesje (4.2.4.) wordt een hoeveelheid zout (5.1.3.) gebracht zodanig dat na toevoeging van een welbepaald volume waterstaal de zoutconcentratie in het waterstaal 360 g/l bedraagt. Het toegevoegd volume komt overeen met ongeveer de helft van het volume van het monsterflesje. Het monster is dan verzadigd met zout.

Het staal wordt, voor zover dit nog niet gebeurd is, onmiddellijk gedopeerd met inwendige standaarden (5.2.3.) tot een concentratie van ongeveer 125 µg/l en afgesloten met een septum (4.2.4.2) en een crimp cap (4.2.4.1.). Het monsterflesje wordt overgebracht naar de monsterwisselaar (4.1.5.1.) van de headspace automaat (4.1.5.).

Het monsterflesje wordt in de headspace oven (4.1.5.2.) gebracht (zie figuur 2) en het evenwicht tussen dampfase en vloeibare fase wordt gerealiseerd door thermostatiseren gedurende bv. 30 min onder licht schudden bij 50°C. Het staal wordt dan tijdelijk onder een heliumdruk gebracht. Daarna laat men de dampfase ontspannen in een loop van 1 ml. De inhoud van de loop wordt door het GC-draaggas naar de analytische kolom overgebracht. Bijlage 2 geeft een schema weer van de headspace preconcentrering.

Opmerking: het toevoegen van zout is geen noodzaak; wel kan afhankelijk van de polariteit van de verbinding de gevoeligheid met een factor 2 toenemen en stelt het distributie-evenwicht tussen gasfase en vloeibare fase zich sneller in.

Figuur 2: vereenvoudigde weergave van een looptype headspace-automaat (loop fill modus)



6.2 GC-MS instellingen

Het draaggas met de pollutanten wordt in de injector (4.1.6.1.) van de gaschromatograaf (4.1.6.) eventueel verder gesplit (4.1.6.2.). De capillaire kolom wordt opgewarmd van 35°C of 40 °C naar bvb. 190 °C. De chromatografisch gescheiden componenten worden gedetecteerd met een lage resolutie massaspectrometer (4.1.7.), waarbij gescand wordt van massa 40 tot bvb. massa 400. De massaspectrometer wordt zo ingesteld dat voor het referentiegas PTFBA een maximale respons voor de ionen 69, 131 en 264 bekomen wordt.

Typische GC-MS werkvoorwaarden zijn weergegeven in bijlage 3. Een GC-MS totaal ionenchromatogram is weergegeven in bijlage 4. Uit het total ion chromatogram worden voor de verbinding karakteristieke ionenchromatogrammen geëxtraheerd:

- het *target* ion geeft de grootste respons voor de verbinding en wordt gebruikt voor de kwantificatie;
- het *qualifier* ion komt overeen met een voor de verbinding karakteristiek fragment dat m.b.t. positieve identificatie in een welbepaalde verhouding t.o.v. het *target* ion dient teruggevonden te worden; deze verhouding wordt bepaald aan de hand van een kalibratiestaal van > 100 µg/l; een afwijking van 30% op de verhouding is toegestaan.

Opmerking:

In geval van headspace preconcentrering kan een meer gevoelige SIM- (of SIR-) analyse noodzakelijk zijn om bepaalde aantoonbaarheids grenzen te behalen.

In onderstaande tabel zijn de karakteristieke ionen zijn voor de verschillende verbindingen weergegeven. Tegelijk zijn de retentietijden opgenomen zoals deze geregistreerd werden op een DB-5 kolom met de GC-MS instellingen vermeld in bijlage 3.

Tabel 2: m/z-waarden voor target en qualifier ionen en retentietijden

	verbinding	target m/z	qualifier m/z	R _t min
IS	d6-benzeen	56	84	7.58
IS	d8-tolueen	98	100	10.59
IS	d8-styreen	112	110	15.15
IS	d10-ethylbenzeen	98	116	14.07
IS	d4-1,2-dichloorethaan	65*	67	7.38
IS	d4-1,4-dichloorbenzeen	152	150**	19.62
IS	d5-chloorbenzeen	117	82	13.57
SUR	broomfluorbenzeen	174	174	16.48
1	dichlorodifluoromethaan	85	87	4.47
2	chloromethaan	50	52	4.41
3	vinylchloride	62	64	4.48
4	bromomethaan	94	96	4.65
5	chloroethaan	64	66	4.70
6	trichlorofluoromethaan	101	103	4.92
7	1,1-dichloroetheen	96	61	5.21
8	dichloromethaan	84	49	5.39
9	1,2-dichloroetheen,trans	96	61	5.78
10	1,1-dichloroethaan	63	65	5.78
11	1,2-dichloroetheen,cis	96	61	6.42
12	2,2-dichloropropaan	77	79	6.56
13	bromochloromethaan	130	128	6.65
14	chloroform	83	85	6.74
15	1,1,1-trichloroethaan	97	99	7.20
16	1,2-dichloorethaan	62	64	7.38
17	1,1-dichloropropreen	110	75	7.42
18	koolstoftetrachloride	117	119	7.60
19	benzeen	78	77	7.58
20	trichloorethyleen	130	132	8.60
21	1,2-dichloropropaan	63	62	8.69
22	dibromomethaan	174	93	8.74
23	bromodichloromethaan	83	85	9.00
24	1,3-dichloropropreen,cis	75	110	9.82
25	tolueen	91	92	10.73
26	1,3-dichloropropreen,trans	75	110	10.73
27	1,1,2-trichloroethaan	97	99	11.10
28	1,3-dichloropropaan	76	78	11.40
29	dibromochloromethaan	129	127	11.98
30	tetrachloroetheen	166	164	12.08
31	1,2-dibromoethaan	107	109	12.31
32	chloorbenzeen	112	77	13.57

	verbinding	target m/z	qualifier m/z	R _t min
33	1,1,1,2-tetrachloroethaan	131	133	13.80
34	ethylbenzeen	106	91	14.07
35	m-xyleen	106	91	14.39
36	p-xyleen	106	91	14.45
37	o-xyleen	106	91	15.23
38	styreen	104	103	15.19
39	bromoform	173	175	15.28
40	1,1,2,2-tetrachloroethaan	83	85	16.20
41	isopropylbenzeen	105	120	16.34
42	1,2,3-trichloropropaan	110	75	16.44
43	bromobenzeen	156	158	16.68
44	2-chlorotolueen	126	91	17.36
45	propylbenzeen	120	91	17.41
46	4-chlorotolueen	126	91	17.61
47	1,3,5-trimethylbenzeen	105	120	17.95
48	tert.butylbenzeen	119	134	18.74
49	1,2,4-trimethylbenzeen	105	120	18.84
50	1,3-dichlorobenzeen	146	148	19.30
51	sec.butylbenzeen	105	134	19.37
52	1,4-dichlorobenzeen	146	148	19.62
53	p-isopropyltolueen	119	134	19.88
54	1,2-dichlorobenzeen	146	148	20.25
55	n.butylbenzeen	134	91	20.93
56	1,2-dibromo-3-chloropropaan	157	155	22.12
57	1,2,4-trichlorobenzeen	180	182	24.93
58	hexachlorobutadien	225	260	25.89
59	naftaleen	128	127	25.29
60	1,2,3-trichlorobenzeen	180	182	25.95
* te corrigeren voor bijdrage van natief 1,2-dichloorethaan (de bijdrage op ion m/z 65 bedraagt ongeveer 5% van het signaal geregistreerd bij m/z 62)				
** te corrigeren voor bijdrage van natief 1,4-dichloorbenzeen (de bijdrage op ion m/z 150 bedraagt ongeveer 10% van het signaal geregistreerd bij m/z 146)				

6.3 Kalibratie en controle van de lineariteit

De kalibratie behelst de bepaling van relatieve responsfactoren (zie verder).

De kalibratie wordt uitgevoerd door een welbepaalde hoeveelheid blankowater (5.1.2.) in de purgeerkolf of headspacevial te doperen met natieve en gemerkte standaarden (5.1.5. en 5.2.1.). De aldus bekomen procedurestandaard doorloopt de ganse procedure van purge and trap of headspace preconcentrering zoals hierboven beschreven. In geval van headspace-preconcentrering bedragen typische concentraties voor de natieve componenten in de procedurestandaard ongeveer 20 tot 200 µg/l; de inwendige standaard is aanwezig in een concentratie van ongeveer 50 tot 150 µg/l (headspace).

Om een lineariteitstest (zie verder) uit te voeren wordt een reeks watermonsters aangemaakt waarin de concentraties van de natieve verbindingen variëren terwijl de concentratie van de inwendige standaard constant blijft.

6.4 Identificatie

Identificatie gebeurt door extractie van de voor de verbinding karakteristieke ionchromatogrammen en vergelijking van de waargenomen retentietijd met deze bepaald voor de kalibratiestandaard. De retentietijd mag niet meer dan 5 sec. verschillen van de voor de verbinding waargenomen retentietijd in de kalibratiestandaard, rekening houdend met een eventuele verschuiving geregistreerd voor de inwendige standaard.

Bijkomende bevestiging van de identiteit wordt verkregen door het uitvoeren van een zoekopdracht in de spectrabibliotheek of door vergelijking van het fragmentatiepatroon waargenomen in het staal met deze in de kalibratiestandaard. Ook verbindingen niet aanwezig in de bovenstaande nominatieve lijst kunnen door spectravergelijking geïdentificeerd worden.

6.5 Kwantificering

Elke verbinding aanwezig in de nominatieve lijst (Tabel 1) kan worden gekwantificeerd door integratie van het overeenkomstig piekoppervlak in het ionchromatogram van het meest karakteristieke ion (target ion).

Opmerkingen:

- Verbindingen niet aanwezig in de nominatieve lijst kunnen op semi-kwantitatieve wijze gekwantificeerd worden door integratie van de piekoppervlakken van zowel verbindingen als inwendige standaard in het total ion chromatogram.
- Wordt een overschrijding van de bovenste lineaire grens waargenomen dan dient de analyse herhaald te worden uitgaande van een verdund waterstaal of uitgaande van een kleinere inname van methanolextract.

7 KWALITEITSCONTROLE

7.1 Responslineariteit

De responslineariteit wordt gecontroleerd volgens de hoger beschreven werkwijze. Indien bij purge and trap preconcentrering verschillende splitinstellingen toegepast worden (i.f.v. de belading van de stalen), dient voor elke splitinstelling het overeenkomstig lineair gebied bepaald te worden.

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 geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden. De watermonsters worden met blancowater verdund. Eventueel wordt gewerkt bij een hogere splitverhouding (purge and trap benadering).

7.2 Relatieve responsfactoren

De relatieve responsfactoren, bepaald aan de hand van de kalibratiestandaard (zie 6.3.), zijn gewoonlijk gelegen tussen 0.1 en 5. De waarden zijn afhankelijk van de MS tuning condities.

Binnen eenzelfde analysereeks mogen de relatieve responsfactoren bekomen voor 2 opeenvolgende analyses van de procedurestandaard (zie 6.3.) niet meer dan 20 % van mekaar afwijken.

7.3 Gaschromatografische scheiding

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een voor de kolom karakteristiek kritisch paar in het chromatogram van de procedurestandaard (zie 6.3.). Voor een apolaire kolom is dit bv. ethylbenzeen enerzijds en de gezamenlijke piek van m-xyleen en p-xyleen anderzijds. De scheiding moet hiervoor volledig zijn, d.w.z. tot op het niveau van de basislijn.

7.4 Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)

Aan de hand van het chromatogram van de procedurestandaard kan voor elke verbinding de minimum detecteerbare hoeveelheid berekend worden :

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

met

MDH _x	minimum detecteerbare hoeveelheid van component x, in pg
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

Om een continue controle te hebben op de gevoeligheid van het systeem is het zinvol de MDH-waarden van enkele over het volledige retentietijdsgebied gekozen verbindingen op te volgen.

7.5 Procedureblanco

Elke analysereeks is vergezeld van een procedureblanco; dit is blancowater (5.1.2.) dat behandeld wordt alsof het een monster is. 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.

7.6 Surrogaatanalyse

Een continue controle van het goede verloop van de analyse is mogelijk door de stalen te doperen met een surrogaat (bv. broomfluorbenzeen, 5.2.4.) en hiervan de terugvinding te bepalen. De terugvindingswaarde kan uitgezet worden in een controlekaart en er kan een terugvindingseis aan gekoppeld worden (bv. 80-120%).

7.7 Duplicaatanalyse

Wordt geen surrogaat aan de stalen toegevoegd dan zal op regelmatige basis een monster opnieuw geanalyseerd worden. Voor elke aanwezige component mogen de in tweevoud gemeten concentraties niet meer van mekaar afwijken dan 3 maal de herhaalbaarheid bekomen bij de validatie.

7.8 Voorbeeld analysegang

- Bij reiniging van de MS-bron of een andere ernstige instrumentele ingreep:

Analyseer procedurestandaarden van verschillende concentraties

Controleer de lineariteit : bepaal lineair bereik

- Bij elke analysereeks

In het voorbeeld waarbij de desorptie-automaat 16 adsorptiepatronen kan bevatten en de purge and trap batterij 6 monsters, zal in de regel een sequentiële GCMS analyse per 12 adsorptiepatronen uitgevoerd worden. De 6 stations van de purge eenheid worden bezet met minimaal 1 procedureblanco, minimaal 1 procedurestandaard en maximaal 4 monsters.

Analyseer procedureblanco	
Analyseer <u>procedurestandaard</u>	
Bepaal voor elke component de RRF	$0.8 < RRF(i+1)/RRF(i) < 1.2 ?$
Bepaal het GC-scheidingspercentage	$S\% = 100\% ?$
Bepaal de MDH's	
→ Analyseer <u>monster</u>	
Verifieer R_t	$\Delta R_t = \Delta R_t(IS) \pm 5 \text{ sec} ?$
Bepaal de piekoppervlakten	Overschrijding bovenste lineaire grens ?
	Indien ja, verdun en herneem de analyse
Ev. bepaal terugvinding surrogaat	Conform terugvindingseis?
Verifieer bijdrage procedureblanco	$A(\text{blanco}) < 0.1 * A(\text{monster}) ?$
← Bepaal gehalte monster	

Opmerking:

voer bij afwezigheid van een surrogaat elke 7 monsters een duplicaat analyse uit	$100 * \frac{ C_{(i+1)} - C_{(i)} }{C_{(i)}} < 3\text{rsd} ?$
--	---

8 BEREKENING

8.1 Relatieve responsfactoren (kalibratie)

Op basis van de geïntegreerde piekoppervlakten van de natieve component en de inwendige standaard in de respectievelijke ionchromatogrammen van de procedurestandaard wordt voor elke component 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 procedurestandaard
C_x	concentratie van de component x in de procedurestandaard
C_{IS}	concentratie van de inwendige standaard in de procedurestandaard
A_{IS}	piekoppervlakte van de inwendige standaard in de procedurestandaard

8.2 Gehalte van de componenten in het monster

Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakken van een component en de inwendige standaard in de respectievelijke ionchromatogrammen van het monster en rekening houdend met de relatieve responsfactor van de beschouwde component, kan de concentratie van de component, in $\mu\text{g/l}$, als volgt berekend worden:

$$C_x = \frac{1}{RRF_x} \cdot \frac{A_x}{A_{IS}} \cdot \frac{g_{IS}}{V} \cdot f$$

met

C_x	concentratie van component x in het monster, in $\mu\text{g/l}$
RRF_x	relatieve responsfactor van component x
A_x	piekoppervlakte van de component x in het monster
A_{IS}	piekoppervlakte van de inwendige standaard in de procedurestandaard
g_{IS}	hoeveelheid geïnjecteerde interne standaard, in μg
V	volume monster overgebracht in purgeerkolf, in l (gravimetrisch bepaald met aanname van een dichtheid = 1000 g/l)
f	eventuele verdunningsfactor

Opmerkingen:

- In geval van een semi-kwantitatieve bepaling van geïdentificeerde verbindingen die niet tot de nominatieve lijst behoren wordt RRF_x gelijk gesteld aan 1.
- Vermeld in het analyseverslag het gehalte van de gedetecteerde verbindingen in $\mu\text{g/l}$. Geef voor de niet gedetecteerde verbindingen de waargenomen aantoonbaarheidsgrenzen op ofwel monstertype afhankelijke rapporteergrenzen.
- In het geval dat semi-kwantitatieve bepalingen werden uitgevoerd van andere verbindingen dan deze aanwezig in de VOC lijst dient dit expliciet in het verslag vermeld te worden.

8.3 Aantoonbaarheidsgrenzen voor de niet-gedetectedeerde componenten in het monster

Voor de bepaling van de aantoonbaarheidsgrenzen wordt onderstaande formule gehanteerd :

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

waarbij

AG_x	aantoonbaarheidsgrens van component x, in $\mu\text{g/l}$
RRF_x	relatieve responsfactor van component x
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
g_{IS}	hoeveelheid geïnjecteerde interne standaard, in μg
V	volume monster overgebracht in purgeerkolf, in l (gravimetrisch bepaald met aanname van een dichtheid = 1000 g/l)
f	eventuele verdunningsfactor

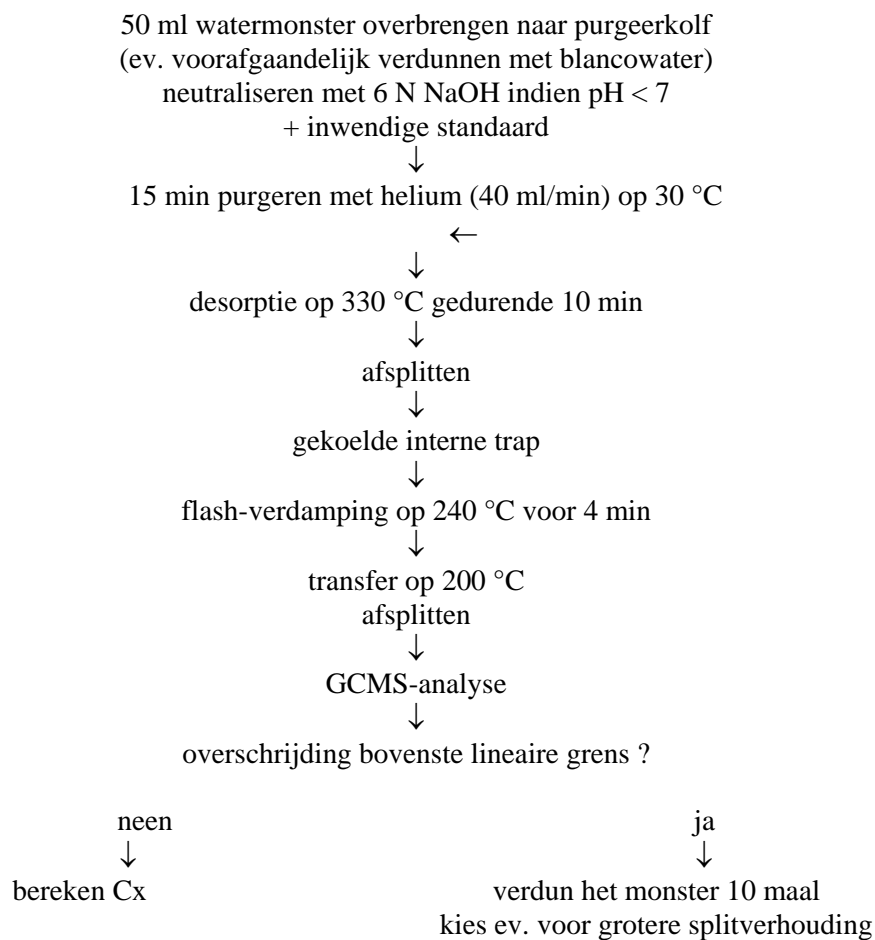
Opmerking:

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.

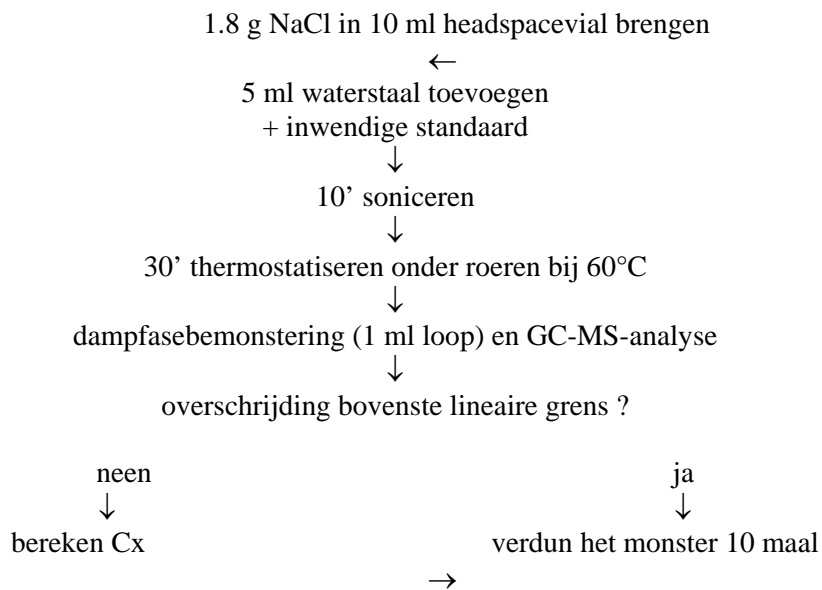
9 REFERENTIES

- EPA 524.2: 1992; Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gaschromatography / Mass Spectrometry
- EPA 8260B 1996; Volatile Organic Compounds by Gaschromatography / Mass Spectrometry; SW 846 Ch.4.3.2
- ISO 8466-1: 1990; Water Quality: Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics, Part 1: Statistical Evaluation of the Linear Calibration Function
- NVN 5732: 1993; Bodem: Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en naftaleen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de purge and trap methode en thermische desorptie

BIJLAGE 1: VOORBEELD VAN OFF-LINE PURGE AND TRAP PRECONCENTRERING
 (voor specifieke condities voor de on-line benadering, zie 6.1.1.2)



BIJLAGE 2: VOORBEELD VAN HEADSPACE PRECONCENTRERING



**BIJLAGE 3: TYPISCHE WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN
VLUCHTIGE VERBINDINGEN IN WATER**

<u>Purge and trap</u>	<u>off-line</u>	<u>on-line</u>	
<i>Purgeereenheid</i>			
Purgeervolume	50 ml	10 ml	
Heliumdebiet	40 ml/min	40 ml/min	
Totale purgeertijd	15 min	8 min	
Purgeertemperatuur	30 °C	30°C	
Trap	300mg Carbotrap 300		
<i>Desorptie-eenheid</i>			
Draaggas en druk	Helium, 175 kPa	Helium, 175 kPa	
Desorptietemperatuur	330°C	250°C	
Desorptieperiode	10 min	10 min	
Herconditionerigstemperatuur	250 °C	250°C	
Herconditioneringstijd	~30 min	~30 min	
Interne traptemperatuur	-75 °C	-100°C	
Flashverdampingstemperatuur	240 °C	180°C	
Flashverdampingstijd	4 min		
Splitverhouding	1/5 of 1/20	-	
Transferlijntemperatuur	200 °C		
<u>Headspace</u>			
Oventemperatuur	60°C		
Looptemperatuur	80°C		
Transferleidingtemp	90°C		
Thermostatisatieduur	30 min		
Pressurization druk	125 kPa		
Pressurization duur	0.2 min		
Loopvulling duur	0.4 min		
Injectieduur	2 min		
<u>Kolomspecificaties</u>	DB-5ms of equivalent, 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm		
<u>GC-instellingen</u>		<u>MS-instellingen</u>	
Draaggas en druk	Helium, constant flow	Brontemperatuur	230 °C
Interfacetemperatuur	200 °C	Elektronenenergie	70 eV
Split vent	~9.5 (P&T), ~ 30 (HS) ml/min	Scan range	40 tot 300 amu
Kolom flow	~1.0 ml/min		
Temperatuursprogrammatie			
	35°C	:	3 min
	35°C → 170 °C	:	5 °C / min
	totale duur	:	30 min

BIJLAGE 4: GCMS TOTAL ION CHROMATOGRAM VOOR DE EPA 524.2 VOC STANDAARD

Quantitation Report

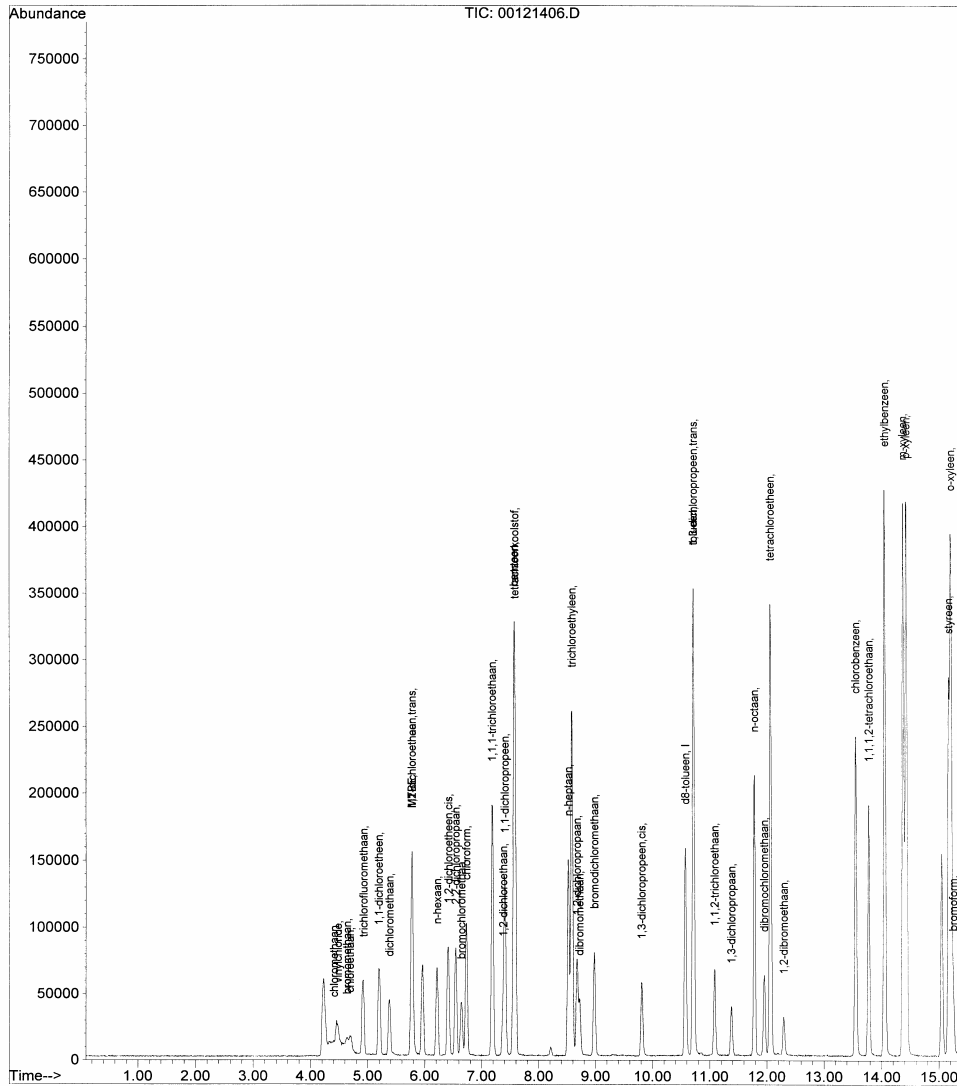
Data File : D:\00DEC14\00121406.D
Acq On : 14 Dec 2000 11:47
Sample : KALI/3
Misc :

Vial: 6
Operator: R.Swinen
Inst : GC/MS Inst
Multiplr: 1.00
Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: VOCHSW.P
Quant Time: Dec 15 11:31 19100

Quant Results File: VOCHSW1.

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\VOCHSW1.M (RTE Integrator)
Title : vochsw1
Last Update : Thu Dec 14 13:23:46 2000
Response via : Initial Calibration



BIJLAGE 4: GCMS TOTAL ION CHROMATOGRAM VOOR DE EPA 524.2 VOC STANDAARD (VERVOLG)

Quantitation Report

Data File : D:\00DEC14\00121406.D
 Acq On : 14 Dec 2000 11:47
 Sample : KALI/3
 Misc :

Vial: 6
 Operator: R.Swinen
 Inst : GC/MS Ins
 Multiplr: 1.00
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: VOCHSW.P
 Quant Time: Dec 15 11:31 19100

Quant Results File: VOCHSW1.

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\VOCHSW1.M (RTE Integrator)
 Title : vochsw1
 Last Update : Thu Dec 14 13:23:46 2000
 Response via : Initial Calibration

