

# ORGANOCHLOORPESTICIDEN, POLYCHLOORBIFENYLEN EN HOGERE CHLOORBENZENEN

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/I van december 2009.

In deze procedure wordt een methode beschreven voor de extractie, zuivering en analyse van een aantal matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen zoals polychloorbifenylylverbindingen (PCB's), organochloorpesticiden (OCP's) en chloorbenzenen in bodem, sediment, slib, afvalstoffen en water. Deze methode geldt niet voor de bepaling van PCB en chloorbenzenen in afvalstoffen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van biologisch afval, zuiveringsslib. Hiervoor geldt de methode CMA/3/X.

De lijst van verbindingen is hieronder weergegeven:

### Polychloorbifenylen

2,4,4'-trichloorbifenylyl (PCB 28)	2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenylyl (PCB 138)
2,2',5,5'-tetrachloorbifenylyl (PCB 52)	2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenylyl (PCB 153)
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenylyl (PCB 101)	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenylyl (PCB 180)
2,3',4,4',5-pentachloorbifenylyl (PCB 118)	

### Organochloorpesticiden

$\alpha$ -HCH (hexachloorcyclohexaan)	trans-chloordaan
$\beta$ -HCH	$\alpha$ -endosulfan
$\gamma$ -HCH (lindaan)	dieldrin
$\delta$ -HCH	endrin
heptachloor	p,p'-DDE
aldrin	p,p'-DDD
isodrin	o,p'-DDT
heptachloorepoxide	p,p'-DDT

### Chloorbenzenen

1,2,3-trichloorbenzeen  
 1,2,4-trichloorbenzeen  
 1,3,5-trichloorbenzeen  
 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen  
 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen  
 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen  
 pentachloorbenzeen  
 hexachloorbenzeen

### Andere

hexachloorethaan  
 hexachloorbutadieen  
 1-chloornaftaleen  
 2-chloornaftaleen

De meer vluchtige chloorbenzenen (monochloorbenzeen en de dichloorbenzeenisomeren) worden bepaald met de procedure CMA/3/E, die een purge&trap of headspace preconcentreringsstap inhoudt. Ook trichloorbenzenen kunnen met deze laatste methode bepaald worden.

De in de bovenstaande lijst opgenomen PCB's omvatten de zogenaamde "marker" of standaard PCB congenen.

Richtlijn 96/59/EG van de Raad van 16 september 1996 betreffende de verwijdering van polychloorfifynylen en polychoorterfifynylen (PCB's/PCT's) en bijhorend normenkader.

Het totaal PCB-gehalte wordt - zoals omschreven in CMA/3/A - gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenen). Een bodem, sediment, afvalstof of water is PCB-houdend indien het voornoemde totaal PCB-gehalte hoger is dan de grenswaarde van 50 ppm, zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving.

De bovenstaande verbindingen behoren bijna allen tot de lijst van stoffen opgenomen in het publicatieblad van de EG van 04.07.82 (zwarte lijst stoffen).

In het kader van het bodemsaneringsdecreet is de bepaling van chloorbenzenen belangrijk. Hiervoor zijn normen opgenomen gaande van 0,05 mg/kg ds tot 385 mg/kg ds afhankelijk van het type chloorbenzeen en van de bestemming van de bodem. Voor grondwater variëren de normen van 1 tot 20 µg/l. De vermelde achtergrondwaarden bedragen 0,02 mg/kg ds voor bodem en 0,1 µg/l voor grondwater.

## 2 PRINCIPE

### Extractie

Bodem-, slib- en vaste afvalmonsters worden vermengd met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en na dopering met inwendige standaard aan een soxhlet extractie met aceton en hexaan onderworpen. Alternatief kan men het monster vermengen met diatomeeënaarde (Celite) en na dopering met inwendige standaard onderwerpen aan een versnelde solvent extractie (ASE) met aceton/hexaan. Watermonsters worden geëxtraheerd met dichloormethaan of hexaan of een ander alkaan.

### Zuivering

De extracten worden gezuiverd door kolomchromatografie. Dienen alleen PCB's en chloorbenzenen geanalyseerd te worden dan kan de zuivering gebeuren op een gecombineerde zuur-base silicakolom. Dienen chloorpesticiden bepaald te worden dan gebeurt de zuivering op een kolom gevuld met gedesactiveerde alumina. In geval van watermonsters kan in de meeste gevallen de zuiveringsstap achterwege gelaten worden. Wordt een storende invloed van zwavel waargenomen, dan wordt een bijkomende zuiveringsstap voor de verwijdering van zwavel uitgevoerd.

### 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 chloorisotoopclusters. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakken behorend bij de chromatogrammen van de meest intense ionen. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaard methode.

Voor de analyse van de extracten mag ook GC-ECD aangewend worden; voor de juiste werkwijze van meting, kalibratie, kwantificatie en kwaliteitscontrole wordt verwezen naar NEN 5734 (bodem) en ISO 6468 (water).

### 3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 in geval van ASE extractie: Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor met extractiecellen van 11 tot 33 ml en opvangvials van 40 tot 60 ml
- 3.5 in geval van soxhlet extractie: soxhletapparaat van 100-250 ml, extractiehulsen, elektrische verwarmingsmantel met temperatuurs-regeling
- 3.6 in geval van vloeistof-vloeistofextractie: scheidtrechter (500-1000 ml)
- 3.7 injectiespuiten van 50-250 µl voor het doperen met resp. interne standaard en recovery' standaard
- 3.8 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.9 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
- 3.10 erlenmeyers (100 en 250 ml)
- 3.11 maatcilinder (100 ml)
- 3.12 GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur.  
De GC is eventueel uitgerust met een PTV (programmed temperature vaporiser) of on-column groot-volume injector.
- 3.13 fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (fenylmethylsilicone of overeenkomstige carboraanpolymeër), bv. HT-5, 25 m x 0,22 mm x 0,10 µm
- 3.14 injectiespuit van 10 µl
- 3.15 glazen amberkleurige monsterflesjes (penicillineflesjes) van 5 ml

### 4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 dichloormethaan, hexaan, aceton, nonaan: voor residu-analyse
- 4.2 nonaan: voor synthese
- 4.3 natriumsulfaat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): poeder, watervrij. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wordt in de droogoven bewaard bij 130°C
- 4.4 diatomeeënaarde: korrelgrootte 0,01-0,04 mm (Merck Celite 545)
- 4.5 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid (Merck p.a.)
- 4.6 alumina, gedesactiveerd:
  - 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 van de lucht afgesloten vat
- 4.7 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
- 4.8 silica/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 44%:
  - giet 28 g geactiveerde silica en 22 g gekoncentreerd zwavelzuur in een erlenmeyer en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn
- 4.9 silica/NaOH 1 N 33 %:
  - aan 33,5 g geactiveerde silica wordt 16,5 g 1 N NaOH oplossing toegevoegd en de erlenmeyer wordt luchtdicht afgesloten. Het geheel wordt geschud tot alle agglomeraten verdwenen zijn. Alternatief kunnen afzonderlijke standaarden van PCB congenen ofwel een mengstandaard in de handel aangekocht worden

## 4.10 tetrabutylammoniumwaterstofsulfietreagens (TBA-reagens):

- verzadig een mengsel van gelijke volumes van water en een 0,1M oplossing van tetrabutylammoniumwaterstofsulfaat in isopropanol met natriumsulfiet (ca 25 g voor 100 ml mengsel)

Alternatief aan de onderstaande werkwijze waar standaardoplossingen worden bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal kunnen reeds bereide standaardoplossingen in de handel aangekocht worden.

## 4.11 hoofdstandaardoplossingen van polychloorbifenylen:

- van elke bovenstaande PCB congener wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van 100 µg/g in nonaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal

## 4.12 hoofdstandaardoplossingen van organochloorpesticiden:

- van elke bovenstaande chloorpesticide wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van 100 µg/g in nonaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal

## 4.13 hoofdstandaardoplossingen van chloorbenzenen:

- van elke bovenstaande chloorbenzeen wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van 100 µg/g in nonaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal

4.14 hoofdstandaardoplossingen van <sup>13</sup>C-gemerkte PCB congenere:

- deze standaardoplossingen zijn in de handel verkrijgbaar als 40 µg/ml oplossingen in nonaan

4.15 hoofdstandaardoplossing van <sup>13</sup>C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen:

- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossing bevat 100 µg/g <sup>13</sup>C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen in nonaan of een ander alkaan

4.16 hoofdstandaardoplossing van <sup>13</sup>C-hexachloorbenzeen:

- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossing bevat 100 µg/g <sup>13</sup>C-hexachloorbenzeen in nonaan of een ander alkaan

4.17 hoofdstandaardoplossing van <sup>13</sup>C-p,p'-DDT:

- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossing bevat 100 µg/g <sup>13</sup>C-p,p'-DDT in nonaan of een ander alkaan

4.18 hoofdstandaardoplossing van <sup>13</sup>C-2,2',3,3',5,5',6-heptachloorbifenyl (PCB 178):

- een oplossing in nonaan van 40 µg/ml is in de handel verkrijgbaar

4.19 doperingsstandaardoplossing van <sup>13</sup>C-gemerkte PCB congenere:

- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van <sup>13</sup>C-gemerkte PCB congenere wordt een verdunning in nonaan gemaakt die elke congener in een concentratie van ongeveer 3 µg/g bevat

4.20 doperingsstandaardoplossing van <sup>13</sup>C-hexachloorbenzeen en <sup>13</sup>C-p,p'-DDT:

- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van <sup>13</sup>C-hexachloorbenzeen en <sup>13</sup>C-p,p'-DDT wordt een verdunning van ongeveer 20 µg/g in nonaan gemaakt

4.21 doperingsstandaardoplossing van <sup>13</sup>C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen:

- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaard van <sup>13</sup>C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen wordt een verdunning van ongeveer 20 µg/g in nonaan gemaakt

## 4.22 kalibratiestandaard werkoplossing van PCB's, OCP's en chloorbenzenen:

- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en <sup>13</sup>C-gemerkte verbindingen en van de recoverystandaard wordt een verdunning in nonaan gemaakt die elke verbinding in een concentratie van ongeveer 1 µg/g bevat

## 4.23 standaard werkoplossingen voor lineariteitscontrole:

- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en <sup>13</sup>C-gemerkte verbindingen worden verdunningen in nonaan gemaakt, waarbij de concentratie van elke natieve component varieert van 20 ng/g tot 20 µg/g en de concentratie van de inwendige standaard constant gehouden wordt op ongeveer 1 µg/g

## 5 MONSTERBEWARING

De waterstalen worden bewaard in glazen flessen met konische glazen stop bij een temperatuur van lager dan 7°C. Contact met polyethyleen- of polypropyleen of andere plasticmaterialen moet ten stelligste vermeden worden.

Waterstalen worden in de regel niet vooraf gefiltreerd! Alleen in geval van grondwaterstalen worden de stalen onmiddellijk na aankomst in het labo opgeschud. Men laat de stalen gedurende **minstens 4 uur** rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen.

De bodem- en vaste afvalstalen worden bij voorkeur bewaard in glazen flessen bij een temperatuur lager dan 7 °C.

**Bodem en afvalstoffen worden voorbehandeld zoals beschreven in CMA/5/B.**

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. Bij onvoldoende aantoonbaarheid, afhankelijk van het droge stof gehalte, dienen de slibstalen ingedikd te worden door centrifugatie. Het bovenstaande water wordt afgescheiden en de analyse wordt enkel uitgevoerd op de "vaste" fractie.

Gezien het persistente karakter van de bovenstaande gechloreerde verbindingen zijn geen specifieke bewaarmaatregelen te nemen. De analyse wordt bij voorkeur binnen de 30 dagen uitgevoerd.

## 6 ANALYSEPROCEDURE

### 6.1 Extractieprocedure

#### 6.1.1 bodem, slib en vast afval

Het monster wordt eerst gehomogeniseerd door omroeren, langdurig schudden of desnoods cryogeen vermalen (zie hiervoor NVN 5730). De extractie gebeurt met warme extractietechnieken.

Voor stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een ASE-extractie met hexaan/acetone toegepast. Indien de ASE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/acetone. Voor stalen met hoog watergehalte (30% water of meer) is ASE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de ASE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. Stelt men doorbraak van water vast dan wordt de ASE extractie hernomen met een grotere hoeveelheid diatomeeënaarde ofwel wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. Andere warme extractietechnieken zoals microgolfovenextractie zijn ook mogelijk, indien voldoende gevalideerd. Shreddermaterialen kunnen problemen geven bij warme extractie met acetone/hexaan; shreddermaterialen worden daarom steeds geëxtraheerd met hexaan alleen.

Werkwijze voor ASE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig
- weeg een hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt; in de plaats van chemische droging is ook droging door lyofilisatie mogelijk
- 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
- voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen (in geval van grootvolume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke gemerkte verbinding geïnjecteerd)
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap'
- voer de extractie uit met onderstaande ASE instellingen

HEAT	5 min	PRESSURE	140 bar
------	-------	----------	---------

STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	aceton 50 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	n-hexaan 50 %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- damp het extract (ca. 20-40 ml) in onder stikstofstroom tot 2 à 3 ml (niet in het geval van groot-volume injectie). Indien op het niet ingedampde extract andere bepalingen dienen uitgevoerd te worden (minerale olie, EOX, ...) dan wordt eerst hiervan een hoeveelheid afgenomen.

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van een mengsel aceton/hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- voer, in geval van een slibmonster of soortgelijk vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ca. 10 g) van het homogene monster tot op 0.01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat tot op 0.01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt. In de plaats van chemische droging is ook droging door lyofilisatie mogelijk
- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g van het (desgevallend vooraf met natriumsulfaat vermengde) monster af tot op 0,01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhlet-opstelling, en dicht af met een voorgereinigde glaswolprop
- voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke standaard geïnjecteerd)
- extraheer met aceton gedurende ca. 3 uur
- damp de acetonoplossing in tot ongeveer de helft van het oorspronkelijk volume
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodempol tot het oorspronkelijk volumepeil, zodat een verhouding n-hexaan/aceton van 50/50 (v/v) bekomen wordt
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur
- vervang de koeler van de soxhletopstelling door een destillatie-opstelling en damp het extract in tot ca. 20 ml; damp het extract daarna verder in onder stikstofstroom tot ca. 2-3 ml. Indien op het niet ingedampde extract andere bepalingen dienen uitgevoerd te worden (minerale olie, EOX, ...) dan wordt eerst hiervan een hoeveelheid afgenomen

Werkwijze voor PCB in shreddermaterialen (soxhletextractie met n-hexaan):

- droog het shreddermateriaal in een oven bij 40°C
- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen met hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- weeg ongeveer 10g van het gedroogd monster af in de soxhlehuls
- extraheer met n-hexaan gedurende 16 uur
- neem van het soxhletextract een deel af overeenkomend met ongeveer 1 g staal (of minder, afhankelijk van het verwachte PCB-gehalte) en voeg hieraan een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke standaard geïnjecteerd)
- damp het extract in tot 1 ml en zuiver over een zuur/base-kolom met hoge capaciteit (zie 6.2.3).

### 6.1.2 waterstalen

- 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



- breng ca 1 ml aceton in een penicillineflesje; voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard-werkoplossing toe aan de aceton, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen; breng met behulp van een pasteurpipet de bovenstaande acetonoplossing met interne standaarden over naar de scheitrechter; spoel het penicillineflesje enkele malen na met DCM of hexaan (of een ander alkaan) en breng de spoelvoelstof over naar de scheitrechter
- spoel de monsterfles na met 25-50 ml DCM of hexaan en breng de spoelvoelstof over naar de scheitrechter. Dient op het waterstaal ook een minerale olie bepaling te gebeuren dan wordt als extractievoelstof hexaan (of een ander alkaan) gebruikt
- schud het geheel krachtig gedurende ca 3 min
- laat de organische fase af over een filter gevuld met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- herneem de spoel- en extractiestap tweemaal
- damp de verzamelde extracten in onder een stikstofstroom tot een eindvolume van ca 2-3 ml (niet in geval van LV-GC)
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

## 6.2 Zuivering van het extract

De onderstaande zuivering is in de regel niet nodig voor extracten van watermonsters. Voor watermonsters kan vervolgd worden met het indampen van het extract zoals hieronder beschreven.

De zuivering van extracten van bodem-, sediment-, slib- en afvalstalen gebeurt standaard door elutie van het ingedampde extract doorheen een kolom gevuld met gedesactiveerde alumina, conform NEN 5734.

Dienen alleen PCB's en chloorbenzenen geanalyseerd te 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.

Bij zuivering met gedesactiveerde alumina is de terugvinding van endosulfan niet kwantitatief. Deze bedraagt slechts 50%.

Alternatieve zuiveringsprocedures zijn beschreven: zie bv. de zuivering door fractionatie op florisil met hexaan-diethylether mengsels (EPA 3620) of door fractionatie op silica-3%H<sub>2</sub>O met hexaan-tolueen-diethylether mengsels (zie ISO 6468).

Onafhankelijk van de gekozen zuiveringsprocedure dient aan de hand van een controlestandaard op regelmatige basis (bv. 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.

Bij stalen die in sterke mate verontreinigd zijn met minerale koolwaterstoffen kan een verstoring van de chromatografie optreden. In dat geval kan het extract verder gezuiverd worden door DMSO/hexaan partitie: zie hiervoor de procedure CMA/3/A.

### 6.2.1 zuivering op alumina

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom achtereenvolgens 2 g gedesactiveerde alumina en 1 cm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met ca 12 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op in een erlenmeyer.

Het extract wordt door voorzichtig afblazen met stikstof geconcentreerd tot enkele ml, waarna 1 ml nonaan als keeper wordt toegevoegd. Het geheel wordt verder ingedampd tot 1 ml. Aan het eindextract

wordt 25 µl van de recoverystandaard (13C-PCB178) toegevoegd om een eindconcentratie van ongeveer 1 µg/ml te bekomen.

Opmerking: in geval van groot-volume injectie wordt het extract niet ingedampt en wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid van de recovery standaard toegevoegd (doorgaans wordt ongeveer 1 ng geïnjecteerd).

### **6.2.2 zuivering op een zuur/base silicakolom (PCB's en chloorbenzenen)**

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom achtereenvolgens 1 g base gemodificeerde silica , 5 g zuur gemodificeerde silica en 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 in een erlenmeyer.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

### **6.2.3 zuivering op een zuur/base silicakolom met hoge capaciteit (PCB in shredder)**

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom achtereenvolgens 2 g base gemodificeerde silica , 10 g zuur gemodificeerde silica en 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te brengen.

Breng het shredderextract 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 na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met 60 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op in een erlenmeyer.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

### **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. 2 g koperpoeder wordt toegevoegd aan 1 ml eindextract (ontdaan van eventuele kristallijne zwavel) 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 gechloreerde koolwaterstoffen bevorderen.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.



### 6.2.5 verwijdering van zwavel met TBA reagens

Voeg aan het ingedampde extract achtereenvolgens 1 ml isopropanol, 1 ml TBA reagens 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

## 6.3 Analyse

### 6.3.1 analysetechniek

Van de preparaten en van de standaard-werkoplossing voor GC-MS kalibratie wordt standaard 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. On column injectie verdient de voorkeur, aangezien endrin en p,p'-DDT ontbinden in een vervuilde liner van een split/splitless injector. Voor deze laatste bedraagt de maximum temperatuur 210°C. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden.

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 met behulp van 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 tabel 1 in bijlage.

Uit het totale geregistreerde signaal worden specifieke ionenchromatogrammen van de te analyseren chloorkoolwaterstoffen, de isotoop-gemerkte interne standaarden en de 'recovery'-standaard geëxtraheerd. Voor elke verbinding worden 2 ionen gekozen behorende bij de isotoop cluster van het moleculaire ion of een meer intens fragmention. Typische ionenchromatogrammen zijn voor de kalibratie-oplossing weergegeven in figuur 1 in bijlage.

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.

### 6.3.2 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 isotoop-gemerkte verbinding die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd. Voor de keuze van de inwendige standaarden zie tabel 1.

Minstens in het begin en aan het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten (bv. 5), wordt de kalibratie-oplossing 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, 7.2). Voor de interne standaarden worden relatieve responsfactoren bepaald t.o.v. de 'recovery'-standaard.

### 6.3.3 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 (helpt 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 1

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 1 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 1 : Specifieke ionen voor de chloorkoolwaterstoffen en isotoopverhouding

Verbinding	m/z(1)	m/z(2)	rel.intens. m/z(1)/m/z(2)	overeenkomstige IS
hexachloorethaan	199	<b>201</b>	62/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbutadieen	223	<b>225</b>	62/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3-trichloorbenzeen	<b>180</b>	182	100/98	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen	<b>180</b>	182	100/98	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen	<b>180</b>	182	100/98	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	214	<b>216</b>	77/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	214	<b>216</b>	77/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	214	<b>216</b>	77/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
pentachloorbenzeen	<b>250</b>	252	100/65	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbenzeen	<b>284</b>	286	100/81	13C-hexachloorbenzeen
1-chloornaftaleen	<b>162</b>	164	100/33	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
2-chloornaftaleen	<b>162</b>	164	100/33	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
$\alpha$ -HCH	<b>181</b>	183	100/98	13C-PCB 28
$\gamma$ -HCH (lindaan)	<b>181</b>	183	100/98	13C-PCB 28
$\beta$ -HCH	<b>181</b>	183	100/98	13C-PCB 28
$\delta$ -HCH	<b>181</b>	183	100/98	13C-PCB 28
heptachloor	<b>272</b>	274	100/81	13C-PCB 28
aldrin	<b>263</b>	265	100/65	13C-PCB 52
isodrin	<b>193</b>	195	100/98	13C-PCB 52
heptachloorepoxide	<b>353</b>	355	100/81	13C-PCB 52
$\alpha$ -endosulfan	<b>239</b>	241	100/65	13C-PCB 52
transchloordaan	<b>373</b>	375	100/98	13C-PCB 52
dieldrin	<b>263</b>	265	100/98	13C-PCB 101
endrin	<b>263</b>	265	100/65	13C-PCB 52
p,p'-DDE	<b>246</b>	248	100/65	13C-PCB 52
p,p'-DDD	<b>235</b>	237	100/65	13C-PCB 101
o,p'-DDT	<b>235</b>	237	100/65	13C-PCB 101
p,p'-DDT	<b>235</b>	237	100/65	13C-p,p'-DDT
PCB 28	<b>256</b>	258	100/98	13C-PCB 28
PCB 52	<b>290</b>	<b>292</b>	77/100	13C-PCB 52
PCB 101	<b>326</b>	328	100/65	13C-PCB 101
PCB 118	<b>326</b>	328	100/65	13C-PCB 118

Verbinding	m/z(1)	m/z(2)	rel.intens. m/z(1)/m/z(2)	overeenkomstige IS
PCB 153	<b>360</b>	362	100/81	13C-PCB 153
PCB 138	<b>360</b>	362	100/81	13C-PCB 138
PCB 180	<b>394</b>	396	100/98	13C-PCB 180
inwendige standaarden				
13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	<b>224</b>	226	100/22	
13C-hexachloorbenzeen	<b>290</b>	292	100/81	
13C-p,p'DDT	<b>247</b>	249	100/65	
13C-PCB 28	<b>268</b>	270	100/98	
13C-PCB 52	302	<b>304</b>	77/100	
13C-PCB 101	<b>338</b>	340	100/65	
13C-PCB 118	<b>338</b>	340	100/65	
13C-PCB 153	<b>372</b>	374	100/81	
13C-PCB 138	<b>372</b>	374	100/81	
13C-PCB 180	<b>406</b>	408	100/98	
recovery standaard				
13C-PCB 178	<b>406</b>	408	100/98	

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.

Voor C13-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen worden massa's gekozen die niet overeenstemmen met de meest intense massa's van de isotoopcluster. Om de bijdrage van ionen behorende bij de chloorisotoopcluster van de overeenkomstige natieve chloorbenzeen bij de ionen van de C13-gemerkte verbinding te voorkomen, worden voor de gemerkte verbinding de massa's behorende bij het M+4 en M+6 ion genomen.

Bij de bepaling van PCB's worden de beste resultaten bekomen indien met isotoop dilutie gewerkt wordt (elke natieve PCB congener wordt gekwantificeerd t.o.v. de overeenkomstige isotoop gemerkte verbinding). De kwantificatie kan echter ook gebeuren t.o.v. een geringer aantal C13-PCB congenen.

De m/z-waarden gebruikt voor kwantificatie zijn in de bovenstaande tabel in vet weergegeven.

#### 6.3.4 kwantificatie

Voor de monsterextracten worden op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen de ionenchromatogrammen geregistreerd. Van de geïdentificeerde chloorkoolwaterstoffen worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion 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 hieronder).

Voor elk staal worden tegelijk de terugvindingen van de inwendige standaarden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de meest intense ionen behorend bij de inwendige standaarden en de recoverystandaard (zie 8).

## 7 BEREKENINGEN

Relatieve responsfactoren (kalibratie)

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

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

met

$A_x$  = 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

Gehalten van de chloorkoolwaterstoffen 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 het bodem-, slib of vaste afvalmonster, uitgedrukt in mg/kg ds, als volgt berekend worden :

$$C_x = \frac{1}{RRF_x} \cdot \frac{A_x}{A_{IS}} \cdot \frac{g_{IS}}{G} \cdot \frac{100}{ds}$$

met

$A_x$  = piekoppervlakte van de component in het monster

$A_{IS}$  = piekoppervlakte van de inwendige standaard in het monster

$g_{IS}$  = toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard in  $\mu\text{g}$

$G$  = afgewogen hoeveelheid monster in g, waaraan de inwendige standaard toegevoegd werd

$ds$  = droogrest in % (voor de bepaling zie CMA 2/II/A.1)

Voor watermonsters wordt de concentratie, in  $\mu\text{g/l}$ , als volgt berekend :

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

met

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

Aantoonbaarheidsgrenzen voor de niet-gedetectedeerde 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-gedetectedeerde 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 bodem-, slib- en vaste afvalmonsters geldt :

$$AG_x = 3 \cdot \frac{1}{RRF_x} \cdot \frac{RG_x}{PH_{IS}} \cdot \frac{g_{IS}}{G} \cdot \frac{100}{ds}$$

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, naast de hierboven reeds gespecificeerde parameters:

RG<sub>x</sub> = de "peak-to-peak" ruisgrootte in het retentietijdsgebied van de component x

PH<sub>IS</sub> = de hoogte van de piek van de inwendige standaard

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

## 8 KWALITEITSPARAMETERS

### Responslineariteit

Het lineaire bereik van de detectorrespons wordt geverifieerd door injectie van verschillende kalibratiestandaarden met wisselende hoeveelheden natieve chloorkoolwaterstoffen en een constante hoeveelheid inwendige standaard.

Bij uitzetten van de verhouding van de detectorresponsen van een component en de inwendige standaard in functie van de verhouding van de concentraties van de component en de interne standaard dient voor elke verbinding een rechte bekomen te worden waarvan de variatiecoëfficiënt V<sub>xo</sub> (zie ISO-8466-1990:1) kleiner is dan of de correlatiecoëfficiënt groter is dan een vooropgestelde waarde (bv V<sub>xo</sub> < 15 %, r<sub>2</sub> > 0.995).

Bijkomend zet men (A<sub>i</sub>\*C<sub>IS</sub>)/(A<sub>IS</sub>\*C<sub>i</sub>) uit in functie van C<sub>i</sub>. Aan de lineariteit is voldaan indien de afwijking t.o.v. de gemiddelde waarde maximaal 15 % bedraagt.

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

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 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.

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.

### Gaschromatografische scheiding

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N<sub>th</sub> wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left( \frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is  $t_{R_i}$  de waargenomen retentietijd voor de verbinding  $i$  en  $w_{1/2}$  de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Alternatief kan men, indien voorhanden, gebruik maken van een kritisch paar waaraan een minimum scheidingspercentage kan toegekend worden: bv. voor een HT-5 kolom met specificaties vermeld in bijlage 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 scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

### Blanco

Elke analysereeks is vergezeld van een procedureblanco. 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.

### 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

$RG_x$  = 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.

### 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

$A_{IS}$  = 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

$RRF_i$  = 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.



**Controlemonster**

Op regelmatige basis wordt een controlemonster meegenomen. 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.

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 VOORBEELD VAN ANALYSEGANG**

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

Injecteer standaard-werkoplossingen van verschillende concentratie  
Bepaal  $V_{xo}$  van de regressierechte  
 $V_{xo} \leq 15\%$  ?  
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)  
 $0.8 \leq RRF(i)/RRF(i+1) \leq 1.2$  ?

Bepaal de piekoppervlakten voor het monsterpreparaat

verifieer m.b.t. lineariteit binnen lineair  
gebied ? herinjecteer zonodig na verdunning

verifieer de isotoopverhouding  $0.8 <$   
 $(m_1/m_2)_{exp}/(m_1/m_2)_{theor} < 1.2$

verifieer de blancobijdrage  $A_i(\text{blanco}) < 0.1 \cdot A_i(\text{monster})?$

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

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

## 10 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van de gedetecteerde verbindingen in mg/kg ds voor bodem-, slib- en vaste afval monsters en in µg/l voor watermonsters. Geef voor de niet gedetecteerde verbindingen de waargenomen aantoonbaarheidsgrenzen op ofwel monstertype afhankelijke rapporteergrenzen.

## 11 METHODEVALIDATIE- EN KARAKTERISTIEKEN

De bovenstaande procedure werd ondermeer gevalideerd in een ringonderzoek voor bodemanalyse<sup>1</sup> en in een BCR certificeringsoefening<sup>2</sup>. Voor een bodemonster gedopeerd met chloorbenzenen in concentraties van ongeveer 1 mg/kg, waren de terugvindingen gelegen tussen 90 en 105%. In de BCR certificeringsoefening<sup>2</sup> werd voor een industrieel vervuilde bodem met een concentratieniveau van 10 tot 50 mg/kg een maximale afwijking van 25% t.o.v. het interlaboratoriumgemiddelde bekomen. De herhaalbaarheid bedroeg gemiddeld 8%. Voor een gedopeerd watermonster in een concentratieniveau van 1 µg/l bedroeg de herhaalbaarheid 5 tot 10% en de afwijking t.o.v. de werkelijke waarde maximaal 8 %.

De aantoonbaarheidsgrenzen bedragen afhankelijk van de ingestelde gevoeligheid van het apparaat, van matrixinterferentie en van het type chloorkoolwaterstof 5 tot 50 µg/kg voor bodemonsters en 10 tot 50 ng/l voor watermonsters. De zwakste respons wordt waargenomen voor endosulfan, aldrin, endrin en isodrin.

## 12 REFERENTIES

- Interlaboratoriumvergelijking voor bodem- en grondwateranalyse, VITO rapport 1998/DIA/R/40-1
- M&T-BCR Meeting on chlorobenzenes and chlorophenols in industrial soil on 22/23.05.95
- NEN 5734, Bodem – Gaschromatografische bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen, 1999.
- ISO 6488, Water Quality, Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorine biphenyls and chlorobenzenes.

TYPISCHE GCMS-WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN MATIG VLUCHTIGE  
CHLOORKOOLWATERSTOFFEN

Kolomspecificaties : HT-5, 25 m x 0.22 mm x 0.1 um

Draaggas en druk : Helium, 70 kPa

Injectie :

Modus : on column

Injectievolume : 1 µl, nonaan eindextrakt

GC-oven programmatie :

155°C :	1 min
155°C -> 260°C :	5°C/min
260°C -> 320°C :	20°C/min
320°C:	5 min
totale duur :	30 min

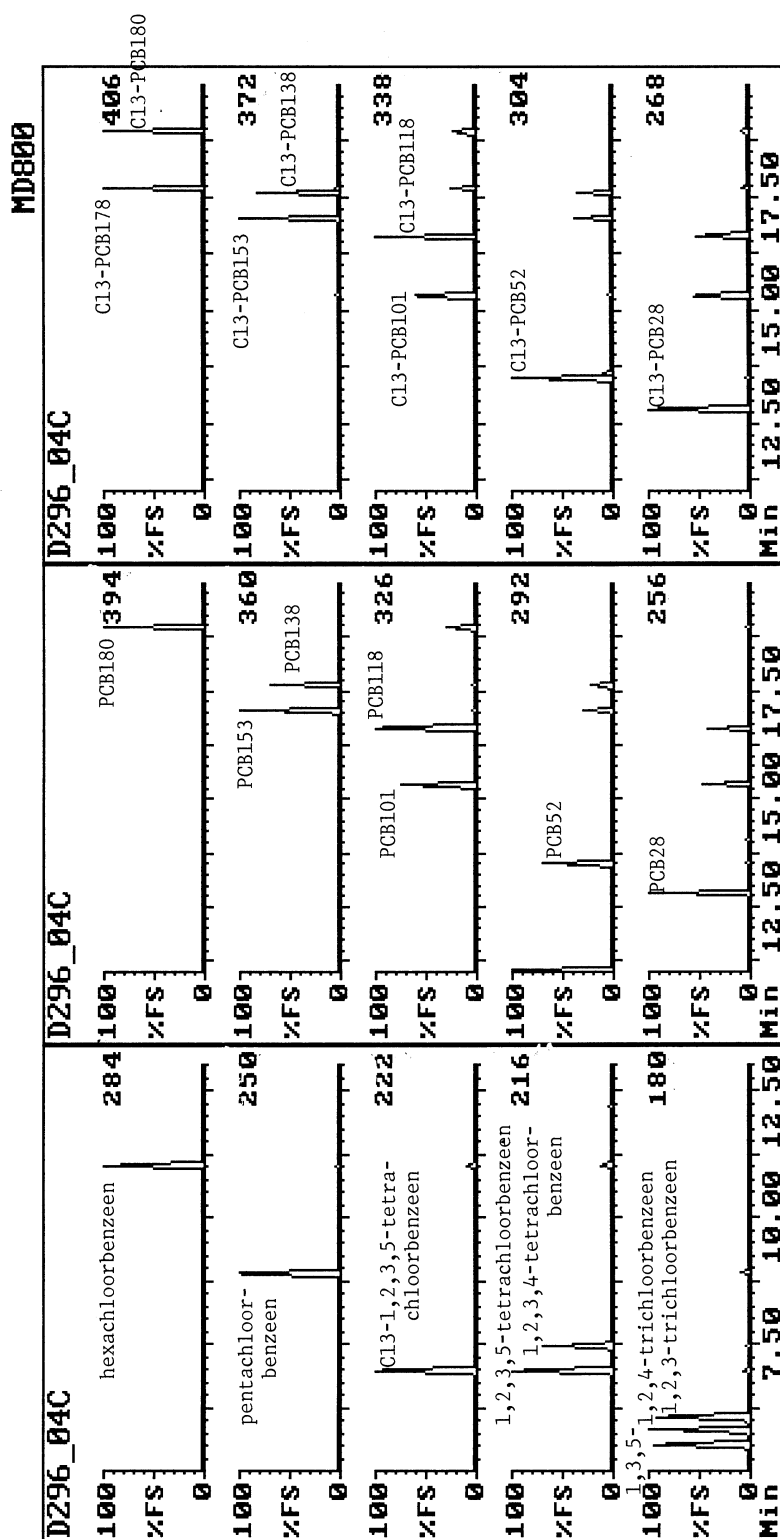
MS-instellingen :

Interfacetemperatuur : 275°C

Brontemperatuur : 250°C

Ionen : zie tekst

Figuur 1 : ionchromatogrammen voor een kalibratiestandaard van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen



Figuur 1 : ionchromatogrammen voor een kalibratiestandaard van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen (vervolg)

