



*Bepaling van minerale olie in water
met gaschromatografie*



INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	OPMERKINGEN	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4.1	APPARATUUR.....	3
4.2	MATERIAAL.....	4
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5.1	REAGENTIA.....	4
5.2	OPLOSSINGEN	5
6	PROCEDURE	5
6.1	EXTRACTIE	5
6.2	ZUIVERING MET FLORISIL	6
6.3	GC-FID ANALYSE.....	7
7	BEREKENING	9
7.1	RESPONSFACOR	9
7.2	GEHALTE AAN MINERALE OLIE	10
8	KWALITEITSCONTROLE	10
8.1	LINEARITEIT	10
8.2	GASCHROMATOGRAFISCHE KARAKTERISTIEKEN	10
8.3	MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)	10
8.4	PROCEDUREBLANCO	10
8.5	CONTROLEMONSTER.....	11
8.6	ANALYSEGANG.....	11
9	REFERENTIES	12

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van het minerale olie gehalte in oppervlaktewater, grondwater, drinkwater en afvalwater met behulp van gaschromatografie. Onder minerale olie wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die met hexaan extraheerbaar zijn uit water, die niet adsorberen aan florisil en die gaschromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan (op een apolaire kolom).

Opmerking:

Olieverontreinigingen waar een vluchtige fractie aanwezig is worden met de onderstaande methode in onvoldoende mate teruggevonden. Zo ook worden aromatische en zwak polaire verbindingen, al dan niet bestanddeel van olieproducten, niet kwantitatief teruggevonden.

2 PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met hexaan. De extracten worden gezuiverd met florisil om de polaire verbindingen te verwijderen. De gezuiverde extracten worden indien nodig ingedampt en m.b.v. een niet-discriminerend injectiesysteem geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom en een vlamionisatiedetector. De totale oppervlakte van het chromatogram gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan wordt geïntegreerd en vergeleken met de oppervlakte bekomen voor een kalibratiestandaard van diesel en motorolie. Er wordt gebruik gemaakt van de interne standaard methode, waarbij een gekende hoeveelheid n-tetracontaan na de extractie toegevoegd wordt.

3 OPMERKINGEN

- Voor bewaringscondities en –termijnen van de watermonsters wordt verwezen naar de algemene procedure WAC/I/A/010. De watermonsters worden aangezuurd tot pH 2 met zoutzuur en binnen de 7 dagen geëxtraheerd. De extracten zijn gedurende minstens 30 dagen houdbaar in de koelkast.
- Van watermonsters met een zichtbare drijflaag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijflaag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijflaag gemeld samen met de identiteit.
- Grondwatermonsters (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden onmiddellijk na aankomst gefiltreerd over een geschikte glasvezelfilter met specificaties vermeld in 4.2.5. Monsterfles noch glasvezelfilter worden nagespoeld met extractiesolvent. Alle andere types watermonsters worden niet vooraf gefiltreerd.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

- 4.1.1. Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- 4.1.2. Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- 4.1.3. Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet

- 4.1.4. Gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (bijvoorbeeld on-column injector of koude PTV-injector), een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkings-programmatuur. De GC is eventueel uitgerust met een on-column groot-volume injector

4.2 Materiaal

- 4.2.1. Gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether
- 4.2.2. Gekalibreerde puntbuisjes
- 4.2.3. Erlemeyers van 100 en 250 ml
- 4.2.4. Scheitrechters van 1000 tot 2000 ml
- 4.2.5. 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
- 4.2.6. Capillaire kolom met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 5 tot 25 m lengte, met een diameter van 0.10 tot 0.32 mm en een filmdikte van 0.1 tot 0.25 µm
- 4.2.7. Injectiespuit van 10 µl

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 Reagentia

- 5.1.1. n-Hexaan: residu-analyse kwaliteit.

Opmerking:

I.p.v. n-hexaan kan ook petroleumether (40°-60°C), isohexaan of n-heptaan gebruikt worden.

- 5.1.2. Aceton: residu-analyse kwaliteit.
- 5.1.3. Natriumsulfaat, Na₂SO₄: granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven.
- 5.1.4. Zoutzuur, HCl: geconcentreerd.
- 5.1.5. Magnesiumsulfaat heptahydraat, MgSO₄.7H₂O.
- 5.1.6. RIVM-olie: kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar bij het Nederlands Meetinstituut, Afdeling Massa&Chemie, Postbus 654, 2600 AR Delft.
- 5.1.7. Kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40.
- 5.1.8. n-C10: n-decaan, C₁₀H₂₂: tenminste 98% zuiver.
- 5.1.9. n-C40: n-tetracontaan, C₄₀H₈₂: tenminste 98% zuiver.

- 5.1.10. 4-Cholesten-3-one (3-oxo-cholesteen), $C_{27}H_{44}O$: tenminste 98% zuiver.
- 5.1.11. Tetraline (1,2,3,4-tetrahydronaftaleen), $C_{10}H_{12}$: tenminste 98% zuiver.
- 5.1.12. Florisil (magnesium silicaat): korrelgrootte 0.15 mm tot 0.25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 u verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator.

5.2 Oplossingen

- 5.2.1. Kalibratie-werkoplossingen: deze bevatten RIVM-olie (5.1.6) in hexaan in concentraties van bijvoorbeeld 50 tot 10000 µg/ml; elke oplossing bevat 100 µg/ml n-C40 (5.1.9) als interne standaard.
- 5.2.2. Werkoplossing voor de controle van de kalibratierechte: deze bevat bijvoorbeeld 5000 µg/ml RIVM-olie (5.1.6) in hexaan en 100 µg/ml n-C40 (5.1.9) als interne standaard.
- 5.2.3. Werkoplossing van even n-alkanen (5.1.7), elk in een concentratie van ongeveer 10 µg/ml, voor het vastleggen van de retentietijden.
- 5.1.4. Interne standaardoplossing van 1000 µg/ml n-decaan en 1000 µg/ml n-tetracontaan in hexaan; de oplossing wordt bereid uit de zuivere producten; de oplossing wordt aan de extracten toegevoegd na de extractie en dient ter controle van het goede verloop van de analyse en voor de markering van het begin- en eindpunt van de integratie; de oplossing wordt bewaard bij kamertemperatuur en wordt vóór gebruik verwarmd om eventueel uitgekristalliseerd n-C40 terug op te lossen.
- 5.1.5. Doperingsoplossing van 40000 µg/ml RIVM olie in aceton, voor de bepaling van de terugvinding (opm.: bij hogere concentraties bestaat kans tot ontmenging in de koelkast).
- 5.1.6. Testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende 50 µg/ml tetraline, 50 µg/ml decaan en 200 µg/ml 4-cholesten-3-one in hexaan.

Opmerking:

In geval van groot-volume injectie dienen de concentraties van de bovenstaande oplossingen aangepast te worden i.f.v. het injectievolume.

6 PROCEDURE

6.1 Extractie

- Weeg de monsterfles tot op 0.1 g nauwkeurig.
- Breng de volledige inhoud van de monsterfles (typisch 500-1000 ml) over in een geschikte scheidtrechter (4.2.4.).
- Voeg 80 g magnesiumsulfaat heptahydraat (5.1.5.) toe tot per 1000 ml water en breng, voor zover dit nog niet gebeurd is, op pH 2 met zoutzuur (5.1.4.).
- Spoel de monsterfles na met ongeveer 20 ml hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheidtrechter.
- Schud het geheel krachtig gedurende ongeveer 30 min.
- Laat de fasen scheiden; in geval van emulsievorming kan de scheiding bevorderd worden door centrifugatie, invriezen, uitzouten of ultrasoonbehandeling.

- Laat de organische fase af over een glasvezelfilter met Na₂SO₄ (5.1.3.) en vang op in een erlenmeyer (4.2.3.).
- Herneem de spoel- en extractiestap nog minstens 1 maal met 20 ml hexaan.
- Spoel de scheidrecter en filter na 5 ml hexaan en voeg toe aan het extract; voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing (5.1.4.) toe zodat de concentratie van n-C₄₀ in het eindextract ongeveer 100 µg/ml zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden i.f.v. het injectievolume).
- Leng de verzamelde hexaanfracties aan of damp in (onder stikstofstroom of met Rotavapor) tot een volume van 10-50 ml; behandel verder volgens 6.2.2.
- Weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

6.2 Zuivering met florisil

6.2.1 Testen van de florisilkwiteit

Van elke nieuwe partij florisil wordt het zuiveringsrendement gecontroleerd.

Aan 5 ml van de testoplossing (5.1.6.) van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-one wordt 1.5 g florisil (5.1.12.) toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min. geschud en de oplossing wordt gaschromatografisch onderzocht.

De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de chromatogrampieken bekomen voor de behandelde en niet behandelde testoplossing:

$$T = (A_b/A_{nb}) \cdot 100$$

met:

- T de terugvinding in %
 A_b de piekoppervlakte van de component voor de behandelde oplossing
 A_{nb} de piekoppervlakte van de component voor de niet-behandelde oplossing

De terugvinding van de verbindingen moet aan de volgende criteria voldoen:

tetraline	> 30%
4-cholesten-3-one	< 3%
decaan	> 90%

6.2.2 Zuivering van extracten en concentrering

- Voeg aan het extract 2 g florisil per inname van 500 ml water toe.

Opmerking:

Eventueel kan de zuivering op een gekend (bvb. gravimetrisch bepaald) deel van het extract uitgevoerd worden; in dat geval wordt de hoeveelheid florisil berekend a.h.v. het met het deextract overeenkomend staalvolume.

- Schud het geheel gedurende 10 min.
- Indien geen indampstap wordt voorzien, wordt een deel van het gezuiverde extract, na bezinken van de florisil en eventueel filtreren, overgebracht naar een GC-injectieflesje.

- Wordt een indampstap voorzien dan wordt de florisil afgescheiden door centrifugatie of filtratie en het gezuiverde extract wordt ingedampt (onder stikstofstroom of met Rotavapor) tot een gekend volume.

Opmerkingen:

- Er wordt één florisilzuiveringsstap uitgevoerd, ongeacht de verontreinigingsgraad van het extract.
- Indampen van het extract kan noodzakelijk zijn om de gewenste aantoonbaarheidsgrens te behalen; deze indampstap leidt tot verliezen van de eventueel aanwezige vluchtige fractie; indampen kan eventueel vermeden worden door toepassing van groot-volume injectie met een geschikt type injector.

6.3 GC-FID analyse

6.3.1 Instellingen van de gaschromatograaf

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat:

- voor de werkoplossing van n-alkanen (5.2.3.) alle alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn;
- voor een kalibratiestandaard van RIVM olie (5.2.2.) de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 t.o.v. van deze van C10 tot C20 gelegen is tussen 1.25 en 1.40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens).

Typische GC-instellingen zijn hieronder weergegeven:

kolomspecificaties	DB-5ms, 10m x 0.25mm x 0.25 µm met apolaire voorkolom, 1.5m x 0.53mm
draaggas en flow	helium, 1.0 ml/min
injectiemodus	on-column of ander indien aan bovenvermelde criteria voldaan wordt
injectievolume	1 µl
GC-progr. (hexaan)	60°C, 5 min, 25°C/min naar 320°C, 6 min (totale duur 22 min)
FID temperatuur	325°C

6.3.2 Meting

- Registreer een chromatogram van de “kolombleeding” door injectie van extractiesolvent (5.1.1.), al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de monsters.
- Ga de herhaalbaarheid van de injectie na door de standaardoplossing voor de controle van de kalibratierechte (5.2.2.) driemaal te injecteren. Corrigeer deze chromatogrammen voor de “kolombleeding” en bereken de herhaalbaarheid van de gecorrigeerde piekoppervlakten. De relatieve standaardafwijking mag niet meer dan 5 % bedragen.
- Injecteer een procedureblanco (een blanco watermonster dat de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), de kalibratiestandaard(en) en de monsters. Registreer de chromatogrammen en trek hiervan de “kolombleeding” af.
- Bij de integratie van de chromatogrammen wordt het totale piekoppervlak vanaf n-decaan tot n-tetracontaan geïntegreerd waarbij de genoemde alkanen niet worden meegenomen. De integratie wordt gestart onmiddellijk na de piek van n-decaan (of bij

de retentietijd hiermee overeenkomend) op het signaalniveau voor of direct na de oplosmiddelenpiek. De integratie wordt beëindigd onmiddellijk voor de piek van n-tetracontaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op hetzelfde signaalniveau. Chromatogrammen voor de RIVM olie en een reëel monster zijn opgenomen in bijlage.

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

Opmerkingen:

- Chromatogrampieken tussen het oplosmiddel en n-decaan geven aan dat het om een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen gaat; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag, zodat de aanvrager eventueel kan overwegen om bijkomende analyses te laten uitvoeren met bvb. headspace of purge and trap preconcentrering.
- Een verhoogde basislijn bij tetracontaan wijst op een verontreiniging met zware olie; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag.
- Wordt een signaal waargenomen groter dan de hoogste concentratie van de kalibratiereeks of van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden.

6.3.3 Kalibratie

Initiële kalibratie

- Injecteer de kalibratie-werkoplossingen (5.2.1.) in oplopende concentratie. Deze oplossingen bevatten een variable concentratie RIVM-olie (van 50 tot 10000 µg/ml of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied) en een constante concentratie (bvb. 100 µg/ml) aan interne standaard n-C40. In geval van groot-volume injectie worden de concentraties aangepast i.f.v. het geïnjecteerde volume.
- Integreer de chromatogrammen na correctie voor de “kolombleeding”. De oppervlakteverhouding (fractie C10-C40 t.o.v. de interne standaard n-C40) wordt uitgezet i.f.v. de concentratieverhouding van de RIVM-olie en n-C40. Voor concentraties binnen het lineair gebied (zie 8.1) wordt de gemiddelde relatieve responsfactor (RRF) berekend (zie 7.1). Alternatief kan de kalibratie uitgevoerd worden aan de hand van de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

Dagelijkse kalibratie

- Ga om de 10 injecties de geldigheid van de kalibratierechte na door een controle-werkoplossing van RIVM-olie (5.2.2.) te injecteren. Bereken op basis van de waargenomen oppervlakten van de fractie C10-C40 en van de interne standaard n-C40 het gehalte van de werkoplossing, gebruik makend van de gemiddelde RRF of van de helling van de kalibratierechte die bepaald werden bij de initiële kalibratie.
- Indien de afwijking tussen de berekende waarde en de werkelijke waarde kleiner is dan 10% dan wordt de kalibratierechte als geldig beschouwd, in het andere geval dient de kalibratierechte opnieuw bepaald te worden zoals hierboven beschreven.

6.3.4 Kwalitatieve beschrijving van de verontreiniging

Op vraag van de klant kan een kwalitatieve beschrijving van de verontreiniging toegevoegd worden aan het verslag. De beschrijving is gebaseerd op de koolstofverdeling die uit het chromatogram afgeleid kan worden. Het bekomen chromatogram wordt opgesplitst in fracties: men integreert van C10 tot C12, van C12 tot C20, van C20 tot C30 en van C30 tot C40, waarbij steeds geïntegreerd wordt van onmiddellijk na de piek tot onmiddellijk na de piek, met uitzondering van C40 waar de integratie stopt onmiddellijk voor de piek.

Op basis van de bekomen oppervlakten en de totale oppervlakte kunnen aan de verschillende fracties de procentuele bijdragen tot het totale gehalte berekend worden. Voor de interpretatie van de waargenomen profielen kan men de onderstaande tabel als leidraad hanteren.

C6-C14	benzine
C10-C16	kerosen, mineral spirits
C10-C28	diesel en stookolie
C10-C36	zwarte stookolie
C20-C36	motorolie

7 BEREKENING

7.1 Responsfactor

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

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

met

RRF = relatieve responsfactor

Arivm = piekoppervlakte van de C10-C40 fractie in de kalibratiestandaard

Crivm = concentratie RIVM-olie in de kalibratiewerkoplossing (µg/ml)

Ais = piekoppervlakte van de interne standaard n-C40

Cis = concentratie van de interne standaard in de kalibratiewerkoplossing (µg/ml)

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

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

met

<RRF> = de gemiddelde relatieve responsfactor

RRFi = de relatieve responsfactor bekomen voor kalibratiewerkoplossing i

n = het aantal kalibratiewerkoplossingen

Opmerking:

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

7.2 Gehalte aan minerale olie

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

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

met

C	=	het gehalte aan minerale olie in µg/l
A	=	de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal
A _{is}	=	de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal
G _{is}	=	de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg)
V	=	volume geëxtraheerd monster (l)
<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor

8 KWALITEITSCONTROLE**8.1 Lineariteit**

Uitgaande van minimaal 5 standaardoplossingen met verschillende concentraties aan RIVM- olie en een constante concentratie van n-C40 wordt de lineariteit van de detectorrespons gecontroleerd.

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

8.2 Gaschromatografische karakteristieken

Zoals vermeld onder 6.3.1 dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren.

8.3 Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)

De minimum detecteerbare hoeveelheid is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van het laagst waarneembaar signaal voor een kalibratiestandaard van minerale olie kan de gevoeligheid van het toestel geverifieerd te worden. Deze moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

8.4 Procedureblanco

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. Het geregistreerde chromatogram dient vrij te zijn van interfererende pieken die groter zijn dan 10% van de pieken geregistreerd voor het de monsters in de analysereeks. Voor meetwaarden die kleiner zijn dan 5 maal de gevraagde rapporteergrens mogen de interfererende pieken niet groter zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens.

9 REFERENTIES

- EN 872 (1996); Water Quality - Bestimmung suspendierter Feststoffe - Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter
- ISO/DIS 9377-2 (2000): Water Quality: Determination of hydrocarbon oil index – part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography
- 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; 1st Ed.
- NEN 5733 (1997); Bodem: Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond en waterbodem met gaschromatografie
- NVN 6678 (1997); Water: Bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie

BIJLAGE

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

