

Organochloorpesticiden, polychloorbifenylen en hogere chloorbenzenen

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	4
3	Apparatuur en materiaal	5
4	Reagentia en oplossingen	5
5	Monsterbewaring	7
6	Analyseprocedure	7
6.1	<i>Extractieprocedure</i>	7
6.1.1	bodem, slib en vast afval	7
6.1.2	waterstalen	9
6.2	<i>Zuivering van het extract</i>	10
6.2.1	zuivering op alumina	10
6.2.2	zuivering op een zuur/base silicakolom (PCB's en chloorbenzenen)	11
6.2.3	zuivering op een zuur/base silicakolom met hoge capaciteit (PCB in shredder)	11
6.2.4	verwijdering van zwavel met koper	11
6.2.5	verwijdering van zwavel met TBA reagens	11
6.3	<i>Analyse</i>	12
6.3.1	analysetechniek	12
6.3.2	kalibratie	12
6.3.3	identificatie	14
6.3.4	kwantificatie	16
7	Berekeningen	16
8	Kwaliteitsparameters	17
9	Rapportering	19
10	Methodevalidatie- en karakteristieken	20
11	Referenties	20
	TYPISCHE GCMS-WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN MATIG VLUCHTIGE CHLOORKOOLWATERSTOFFEN	21

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/I van november 2013.

In deze procedure wordt een methode beschreven voor de extractie, zuivering en analyse van een aantal matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen zoals polychloorbifenyilverbindingen (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 methode geldt ook niet voor de bepaling van OCP in waterbodemp en bagger- en ruimingsspecie. Hiervoor wordt verwezen naar CMA/3/Y.

De lijst van verbindingen is hieronder weergegeven:

Polychloorbifenylen

2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)	2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)	2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)
2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)	

Organochloorpesticiden

α -HCH (hexachloorcyclohexaan)*	α -endosulfan*
β -HCH*	β -endosulfan*
γ -HCH (lindaan)*	endosulfansulfaat*
δ -HCH	dieldrin*
heptachloor	endrin
aldrin*	o,p'-DDE*
isodrin	p,p'-DDE*
alfa-heptachloorepoxide (trans-, endo-)	o,p'-DDD*
beta-heptachloorepoxide (cis, exo)	p,p'-DDD*
trans-chloordaan*	o,p'-DDT*
cis-chloordaan*	p,p'-DDT*

Opmerking : organochloorpesticiden gemerkt met een * zijn van toepassing voor grondwater geanalyseerd in het kader van Vlarebo.

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
hexachloorbutadien
1-chloornaftaleen
2-chloornaftaleen

De meer vluchtige chloorbenzenen (monochloorbenzenen en de dichloorbenzenisomeren) worden bepaald met de procedure CMA/3/E, die een purge&trap of headspace preconcentreringstap 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 polychloorfifylen en polychoorterfifylen (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.

Opmerking : voor andere milieuwetgeving dan de voormelde Richtlijn 96/59/EG wordt het totaal PCB-gehalte gedefinieerd als de som van de 7 PCB-congenen. Bijgevolg wordt de normwaarde voor totaal PCB gelijkgesteld aan de normwaarde voor de som van de 7 PCB-congenen.

2 PRINCIPE

Extractie

Bodem-, slib- en vaste afvalmonsters worden vermengd met Na_2SO_4 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 (PLE) met aceton/hexaan.

Watermonsters worden geëxtraheerd met dichloormethaan of hexaan of een ander alkaan. De extractie van watermonsters kan ook gebeuren dmv vaste fase extractie (SPE).

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 gedeseactiveerde 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 ingedampte 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 wordt verwezen naar WAC/IV/A/015.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 in geval van PLE-extractie: PLE-toestel, bv. 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: scheitrechter (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_2SO_4): poeder, watervrij. Na_2SO_4 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 tot het gewenste watergehalte (typisch tussen 10% en 20%); 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/H₂SO₄ 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 congeneer 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 13C-gemerkte PCB congenen:

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

4.15 hoofdstandaardoplossing van 13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen:

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

4.16 hoofdstandaardoplossing van 13C-hexachloorbenzeen:

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

4.17 hoofdstandaardoplossing van 13C-p,p'-DDT:

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

4.18 hoofdstandaardoplossing van 13C-2,2',3,3',5,5',6-heptachloorbifenyyl (PCB 178):

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

4.19 doeringsstandaardoplossing van 13C-gemerkte PCB congenen:

- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van ^{13}C -gemerkte PCB congenen wordt een verdunning in nonaan gemaakt die elke congener in een concentratie van ongeveer $3\text{ }\mu\text{g/g}$ bevat
- 4.20 doperingsstandaardoplossing van ^{13}C -hexachloorbenzeen en ^{13}C -p,p'-DDT:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van ^{13}C -hexachloorbenzeen en ^{13}C -p,p'-DDT wordt een verdunning van ongeveer $20\text{ }\mu\text{g/g}$ in nonaan gemaakt
- 4.21 doperingsstandaardoplossing van ^{13}C -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaard van ^{13}C -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen wordt een verdunning van ongeveer $20\text{ }\mu\text{g/g}$ in nonaan gemaakt
- 4.22 kalibratiestandaard werkoplossing van PCB's, OCP's en chloorbenzenen:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en ^{13}C -gemerkte verbindingen en van de recoverystandaard wordt een verdunning in nonaan gemaakt die elke verbinding in een concentratie van ongeveer $1\text{ }\mu\text{g/g}$ bevat
- 4.23 standaard werkoplossingen voor lineariteitscontrole:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en ^{13}C -gemerkte verbindingen worden verdunningen in nonaan gemaakt, waarbij de concentratie van elke natieve component varieert van 20 ng/g tot $20\text{ }\mu\text{g/g}$ en de concentratie van de inwendige standaard constant gehouden wordt op ongeveer $1\text{ }\mu\text{g/g}$

5 MONSTERBEWARING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

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.

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

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 PLE-extractie met hexaan/acetone toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone Soxhlet-extractie met hexaan/acetone.

Voor stalen met hoog watergehalte (30% water of meer) is PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. Stelt men doorbraak van water vast dan wordt de PLE-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.

Alternatief kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C alvorens de PLE-extractie uit te voeren. Ook bij onvoldoende aantoonbaarheid omwille van een te laag droge stof gehalte (bv. slibstalen met minder dan 5% droge stof), kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C. Alternatief wordt een meervoudige soxhletextractie uitgevoerd.

Voor waterbodem, en bagger- en ruimingsspecie is het eveneens toegestaan om de stalen in te dikken of te drogen door middel van vriesdrogen. Worden stalen ingedikt dan dient dit vermeld te worden op het analyseverslag.

Shreddermaterialen kunnen problemen geven bij warme extractie met aceton/hexaan; shreddermaterialen worden daarom steeds geëxtraheerd met hexaan alleen.

Werkwijze voor PLE-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;
- 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 PLE-instellingen

HEAT	5 min	PRESSURE	70-100 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; in dat geval wordt de aceton uit het extract gewegwassen met water). 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.
- 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 rondbodemkolf 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 (niet in het geval van groot-volume injectie; in dat geval wordt de aceton uit het extract gewassen met water). Indien op het niet ingedampte 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 soxhlethuls
- 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 scheitrechter
- 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 spoelvloeistof over naar de scheitrechter
- spoel de monsterfles na met 25-50 ml DCM of hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter. Dient op het waterstaal ook een minerale olie bepaling te gebeuren dan wordt als extractievloeistof hexaan (of een ander alkaan) gebruikt
- schud het geheel krachtig gedurende ca 3 min
- laat de organische fase af over een filter gevuld met Na₂SO₄

- herneem de spoel- en extractiestap minstens 1 keer
- 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 ingedampte 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. Sommige chloorpesticiden (endrin, aldrin, isodrin, dieldrin, alfa-endosulfan, beta-endosulfan, endosulfansulfaat, methoxychloor en heptachloorepoxides) zijn niet zuurbestendig en kunnen dus niet aan de zuiveringsprocedure met de gecombineerde zuur-base kolom onderworpen worden

~~Bij zuivering met gedesactiveerde alumina worden beta-endosulfan, endosulfansulfaat en delta-HCH niet of niet kwantitatief teruggevonden.~~ Bij de zuivering met gedesactiveerde alumina worden, afhankelijk van het watergehalte van de alumina, sommige OCP niet goed teruggevonden. Bij een watergehalte rond 10% is dit het geval voor beta-endosulfan, endosulfansulfaat en delta-HCH. De terugvinding van de OCP is beter bij hogere watergehaltes (15-20%), maar daarbij neemt mogelijk de zuiveringsefficiëntie af.

Alternatieve zuiveringsprocedures zijn beschreven: zie bv. de zuivering door fractionatie op florisil met hexaan-diethylether mengsels (EPA 3620) of door fractionatie op silica-3%H₂O 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 Na₂SO₄ te brengen. Breng het ingedampte 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 ingedampt 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 Na₂SO₄ 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 Na₂SO₄ 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 ingedampte 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 Na₂SO₄.

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.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren:

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten (max. 10) een kalibratie-oplossing geïnjecteerd. De concentraties van de natieve componenten in deze kalibratie-oplossing liggen ongeveer in het midden van het lineair gebied of zijn representatief voor de verwachte monsterconcentraties. De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF_i = \frac{A_i \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_i}$$

met

RRFi = relatieve responsfactor van natieve component i

A _i	=	piekoppervlakte van natieve component i bij injectie van de kalibratieoplossing
C _i	=	concentratie (in ng/μl) van de natieve component i in de kalibratieoplossing
C _{IS}	=	concentratie (in ng/μl) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing
A _{IS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd. De RRFen van de 2 kalibratieoplossingen mogen niet meer dan 10 % van dat gemiddelde afwijken.

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 3 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De correlatiecoëfficiënt dient groter te zijn dan 0.995 en de afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 15% bedragen. Om een welbepaald aantal preparaten (max. 10) wordt een kalibratie-oplossing geïnjecteerd om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren; deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.

- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend. De correlatiecoëfficiënt dient groter te zijn dan 0.995 en de afwijking van elk punt tot de curve mag niet meer dan 10% bedragen. Om een welbepaald aantal preparaten (max. 10) wordt een kalibratie-oplossing geïnjecteerd om de geldigheid van de kalibratiecurve te controleren; deze standaard mag maximaal 10% afwijken van de curve.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \times C_{RS}}{A_{RS} \times C_{is}}$$

met

RRF _{is}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A _{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing
C _{is}	=	concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de

CRS	=	kalibratieoplossing concentratie (in ng/μl) van de recoverystandaard in de kalibratieoplossing
ARS	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

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 (helft van de 'peak-to-peak' ruis)
- de retentietijd in monster (RT') t.o.v. kalibratie-oplossing (RT), waarbij een maximale afwijking van 5 sec, vermeerderd met de waargenomen verschuiving voor de overeenkomstige interne standaard, wordt gehanteerd $[RT + \Delta RT(IS) - 5 \text{ sec} \leq RT' \leq RT + \Delta RT(IS) + 5 \text{ sec}]$
- m/z-verhoudingen: belangrijk voor de identificatie van de chloorkoolwaterstoffen is de verhouding van de intensiteiten van de gemeten specifieke m/z-waarden bij eenzelfde retentietijd; tabel 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.

Verbinding	m/z(1)	m/z(2)	rel.intens. m/z(1)/m/z(2)	overeenkomstige IS
hexachloorethaan	199	201	62/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbutadien	223	225	62/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3-trichloorbenzeen	180	182	100/98	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen	180	182	100/98	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen	180	182	100/98	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	214	216	77/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	214	216	77/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	214	216	77/100	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
pentachloorbenzeen	250	252	100/65	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbenzeen	284	286	100/81	13C-hexachloorbenzeen
1-chloornaftaleen	162	164	100/33	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
2-chloornaftaleen	162	164	100/33	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
α-HCH	181	183	100/98	13C-PCB 28
γ-HCH (lindaan)	181	183	100/98	13C-PCB 28

Verbinding	m/z(1)	m/z(2)	rel.intens. m/z(1)/m/z(2)	overeenkomstige IS
β-HCH	181	183	100/98	13C-PCB 28
δ-HCH	181	183	100/98	13C-PCB 28
heptachloor	272	274	100/81	13C-PCB 28
aldrin	263	265	100/65	13C-PCB 52
isodrin	193	195	100/98	13C-PCB 52
heptachloorepoxide	353	355	100/81	13C-PCB 52
α-endosulfan	239	241	100/65	13C-PCB 52
transchloordaan	373	375	100/98	13C-PCB 52
dieldrin	263	265	100/98	13C-PCB 101
endrin	263	265	100/65	13C-PCB 52
DDE	246	248	100/65	13C-PCB 52
DDD	235	237	100/65	13C-PCB 101
o,p'-DDT	235	237	100/65	13C-PCB 101
p,p'-DDT	235	237	100/65	13C-p,p'-DDT
PCB 28	256	258	100/98	13C-PCB 28
PCB 52	290	292	77/100	13C-PCB 52
PCB 101	326	328	100/65	13C-PCB 101
PCB 118	326	328	100/65	13C-PCB 118
PCB 153	360	362	100/81	13C-PCB 153
PCB 138	360	362	100/81	13C-PCB 138
PCB 180	394	396	100/98	13C-PCB 180
inwendige standaarden				
13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	224	226	100/22	
13C-hexachloorbenzeen	290	292	100/81	
13C-p,p'-DDT	247	249	100/65	
13C-PCB 28	268	270	100/98	
13C-PCB 52	302	304	77/100	
13C-PCB 101	338	340	100/65	
13C-PCB 118	338	340	100/65	
13C-PCB 153	372	374	100/81	
13C-PCB 138	372	374	100/81	
13C-PCB 180	406	408	100/98	
recovery standaard				
13C-PCB 178	406	408	100/98	

Tabel 1 : Specifieke ionen voor de chloorkoolwaterstoffen en isotoopverhouding

1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen coëluëren 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.

Voor de bepaling van de OCP in grondwater mogen andere interne standaarden gebruikt worden dan de 13C-PCB's. De kwantificering van de OCP mag gebeuren tov isotoop gemerkt DDE en isotoop gemerkt DDT (zie WAC/IV/A/015).

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

Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakten 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 μg

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

PH_{IS} = 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_x gedefinieerd op basis van piekoppervlakten; aangezien aantoonbaarheidsgrenzen in wezen altijd maar schattingen zijn wordt deze benadering aanvaardbaar geacht.

8 KWALITEITSPARAMETERS

Responslineariteit

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6. Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd na elke reiniging van de MS-bron of bij een andere ernstige instrumentele ingreep. Indien niet aan lineariteit is voldaan mag overgeschakeld worden op een andere (bv. kwadratische) functie.

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 10 % van hun gemiddelde 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_{th} 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% geeist 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 en maximaal 130% (maximaal 150% voor isotoopgemerkte OCP). **Voor 13C-trichloorbenzeen dient het recuperatierendement tussen 40% en 130% te liggen.**

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 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.

10 METHODEVALIDATIE- EN KARAKTERISTIEKEN

De bovenstaande procedure werd ondermeer gevalideerd in een ringonderzoek voor bodemanalyse¹ en in een BCR certificeringsoefening². Voor een bodemonster gedopeerd met chloorbenzenen in concentraties van ongeveer 1 mg/kg, waren de terugvindingen gelegen tussen 90 en 105%. In de BCR certificeringsoefening² 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.

11 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 6468, Water Quality, Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated 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 µm

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

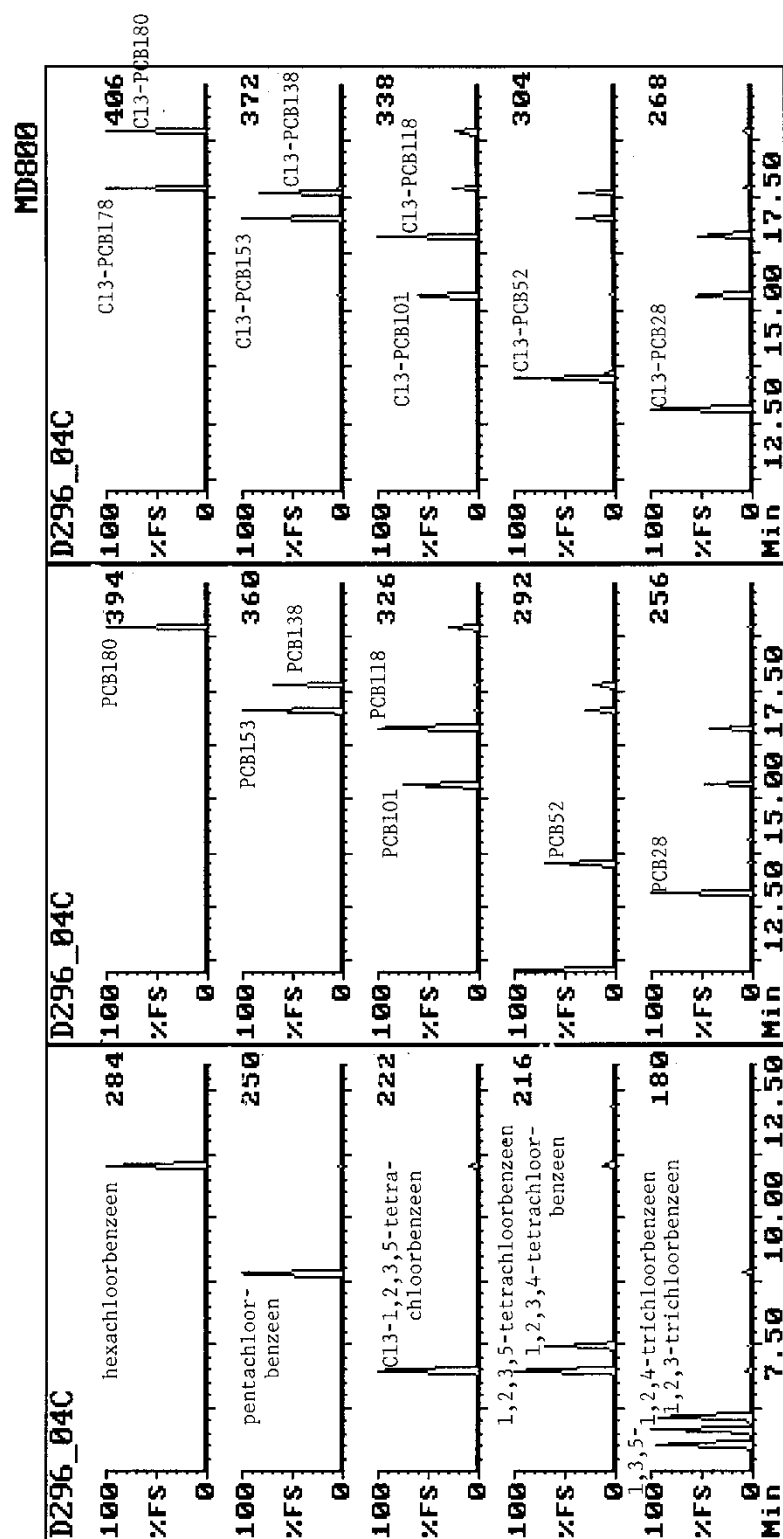
MS-instellingen :

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)

