



































































**3.2.6.1 PRECONCENTRERING**

## 3.2.6.1.1 kalibratiestandaarden

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld blancowater toe
- dopeer met VPK component oplossing en interne standaardoplossing VPK fracties
- zodat de concentraties in de headspace vial voor de natieve koolwaterstoffen ongeveer 75 µg/l per component bedragen en de concentraties van de gedeutereerde interne standaardcomponenten ongeveer 135 µg/l
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

## 3.2.6.1.2 waterstalen

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld waterstaal toe
- dopeer met interne standaardoplossing VPK fracties (ongeveer 675 ng per component toevoegen)
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

## 3.2.6.1.3 bodemstalen

- weeg 5 g (met behulp van een steekboor genomen deelmonster) af in een crimp cap vial van 25 ml
- dopeer met interne standaardoplossing VPK fracties (ongeveer 33000 ng per component toevoegen)
- voeg 10 g methanol toe
- sluit de vial zo snel mogelijk
- schud op gedurende 1 minuut en soniceer gedurende 30 minuten
- laat de bodem bezinken tot de methanolfase helder is
- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 4,8 of 4,5 g gekoeld blancowater toe
- breng 0,2 of 0,5 g methanolextract in het water
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

**3.2.6.2 DAMPFASEBEMONSTERING (HEADSPACE)**

zie punt 3.1.6.2.

**3.2.6.3 GC-MS INSTELLINGEN**

Zie 3.1.6.3.

**3.2.6.4 KALIBRATIE**

De dagelijkse kalibratie wordt uitgevoerd aan de hand van één of meerdere metingen van de VPK component kalibratiestandaard, afhankelijk van de grootte van de meetreeks. De berekende relatieve responsfactoren voor de alifatische en aromatische deelfracties (zie 3.2.7.1) mogen maximum 10 % afwijken van de gemiddelde RRF's.

**3.2.6.5 INTEGRATIE**

Aan de hand van de retentietijden geregistreerd voor de VPK component kalibratiestandaard worden er zowel voor de alifatische als de aromatische VPK fractie retentietijdvensters vastgelegd voor de integratie van de verschillende deelfracties.

*Retentietijdvensters:*

- Begin: 0,1 minuut na RT van beginmerker component
- Einde: 0,1 minuut na RT van eindmerker component
- De eerste deelfractie van zowel de alifatische als de aromatische VPK fractie bevat de beginmerker component en begint dus 0,1 minuut vóór de RT van deze component
- De eerste deelfractie van de aromatische VPK fractie bevat de eindmerker component (tolueen) niet, deze behoort tot de tweede deelfractie

De ionenchromatogrammen worden geïntegreerd met een geforceerde basislijn.

De geïntegreerde oppervlakten worden gesommeerd per deelfractie.

Voor de interne standaardcomponenten worden enkel de betreffende GC-pieken in de ionenchromatogrammen geïntegreerd.

*Ionenselectie voor de alifatische fractie:*

alifatische koolwaterstoffen: massa's 43, 57, 71 en 85

interne standaarden: massa 66

*Ionenselectie voor de aromatische fractie:*

deelfractie	VPK component	Massa	interne standaard	massa IS
<C8	MTBE Benzeen	73 + 78	D6 benzeen	84
C8-C10	Tolueen Ethylbenzeen m-xyleen p-xyleen o-xyleen 1,2,3- trimethylbenzeen	Som massa's 73,78,91,105,106,120, 134,128,142,156	D10 ethylbenzeen	98
>C10-C12	Naftaleen	Som massa's 73,78,91,105,106,120, 134,128,142,156	D8 naftaleen	136
>C12-C13	1- methylnaftaleen	Som massa's 73,78,91,105,106,120, 134,128,142,156	D10 methylnaftaleen	1- 152

**3.2.7 BEREKENINGEN****3.2.7.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN**

Er wordt voor elke deelfractie van zowel alifatische als aromatische VPK een relatieve responsfactor berekend uit het chromatogram van de VPK component kalibratiestandaard. Deze <sub>fractie</sub>RRF wordt gebruikt voor de berekening van de concentratie van de overeenkomstige deelfractie in de stalen.



$${}_{\text{fractie}}RRF = \frac{A_{\text{corr}_{\text{fractie}}} \cdot C_{IS_{\text{fractie}}}}{C_{\text{fractie}} \cdot AIS(\text{ion})_{\text{fractie}}}$$

met :

${}_{\text{fractie}}RRF$	=	relatieve responsfactor voor de betreffende deelfractie
$A_{\text{corr}_{\text{fractie}}}$	=	area (som ionen) voor de betreffende deelfractie in de kalibratiestandaard min area (som ionen) voor dezelfde deelfractie in de waterblanco
$AIS(\text{ion})_{\text{fractie}}$	=	area ionchromatogram van de IS component voor de deelfractie
$C_{\text{fractie}}$	=	concentratie van de deelfractie in de kalibratiestandaard in $\mu\text{g/g}$
$C_{IS_{\text{fractie}}}$	=	concentratie van de IS component voor de deelfractie in $\mu\text{g/g}$

### 3.2.7.2 VPK DEELFRACIE CONCENTRATIES

De concentraties van de deelfracties aan vluchtige alifatische en aromatische petroleum koolwaterstoffen in de stalen worden door middel van onderstaande formules berekend :

Voor water :

$$C_{\text{fractie}} = \frac{A_{\text{corr}_{\text{fractie}}} \cdot ng_{IS}}{{}_{\text{fractie}}RRF_{\text{gem}} \cdot V}$$

met :

${}_{\text{fractie}}RRF_{\text{gem}}$	=	de gemiddelde relatieve responsfactor voor de betreffende deelfractie
$C_{\text{fractie}}$	=	de VPK deelfractie concentratie in $\mu\text{g/l}$
$A_{\text{corr}_{\text{fractie}}}$	=	

$$\frac{A(\text{som ionen})_{\text{fractie} \text{ staal}}}{AIS(\text{ion})_{\text{staal}}} - \frac{A(\text{som ionen})_{\text{fractie} \text{ PB}}}{AIS(\text{ion})_{\text{PB}}}$$

$A(\text{som ionen})_{\text{fractie} \text{ staal}}$	=	som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in waterstaal
$A(\text{som ionen})_{\text{fractie} \text{ PB}}$	=	som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in procedureblanco water
$AIS(\text{ion})_{\text{staal}}$	=	area ionenchromatogram IS component deelfractie waterstaal
$AIS(\text{ion})_{\text{PB}}$	=	area ionenchromatogram IS component deelfractie-procedureblanco water
$ng_{IS}$ aan	=	de hoeveelheid interne standaardcomponent toegevoegd
$V$	=	het waterstaal (in ng) het in opwerking genomen volume waterstaal in ml

Voor bodem:

$$C_{\text{fractie}} = \frac{A_{\text{corr}_{\text{fractie}}} \cdot ng_{IS}}{{}_{\text{fractie}}RRF_{\text{gem}} \cdot G \cdot 1000}$$

met :

$RRF_{\text{gem. fractie}}$	=	de gemiddelde relatieve responsfactor voor de betreffende deelfractie
$C_{\text{fractie}}$	=	de VPK deelfractie concentratie in mg/kg droge stof
$ACorr_{\text{fractie}}$	=	
$\frac{A(\text{som ionen})_{\text{fractie staal}}}{AIS(\text{ion})_{\text{staal}}} - \frac{A(\text{som ionen})_{\text{fractie PB}}}{AIS(\text{ion})_{\text{PB}}}$		
$A(\text{som ionen})_{\text{fractie staal}}$	=	som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in bodemstaal
$A(\text{som ionen})_{\text{fractie PB}}$	=	som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in procedureblanco bodem
$AIS(\text{ion})_{\text{staal}}$	=	area ionenchromatogram IS component deelfractie bodemstaal
$AIS(\text{ion})_{\text{PB}}$	=	area ionenchromatogram IS component deelfractie procedureblanco bodem
$ng_{\text{IS aan}}$	=	de hoeveelheid interne standaardcomponent toegevoegd
$G$	=	het bodemstaal (in ng) de in opwerking genomen hoeveelheid bodemstaal in g d.s.

### 3.2.7.3 VPK TOTALE FRACTIE CONCENTRATIES

De totale VPK alifaten concentratie wordt gegeven door de som van de alifatische deelfracties. De totale VPK aromaten concentratie wordt gegeven door de som van de aromatische deelfracties. De som van de totale VPK alifaten concentratie en de totale VPK aromaten concentratie dient gelijk te zijn aan VPK totaal met een toegestane foutenmarge van 30 %.

### 3.2.7.4 RAPPORTERING

Voor elk staal worden volgende berekende waarden gerapporteerd :

- concentratie van de alifatische deelfracties :
  - EC5 tot en met EC6
  - >EC6 tot en met EC8
  - >EC8 tot en met EC10
  - >EC10 tot en met EC12
- concentratie VPK alifaten totaal (som deelfracties)
- concentratie van de aromatische deelfracties :
  - < EC8
  - >EC8 tot en met EC10
  - >EC10 tot en met EC12
  - >EC12 tot en met EC13
- concentratie VPK aromaten totaal (som deelfracties)

### 3.2.8 KWALITEITSPARAMETERS

#### 3.2.8.1 RELATIEVE RESPONSFACOR

Binnen eenzelfde analysereeks mogen de relatieve responsfactoren per deelfractie, bekomen voor de VPK component kalibratiestandaard, niet meer dan 10 % van het gemiddelde afwijken.

#### 3.2.8.2 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

Aan de hand van het chromatogram van de kalibratiestandaard kan voor individuele pieken de minimum detecteerbare hoeveelheid berekend worden.

Om een continue controle te hebben op de gevoeligheid van het systeem is het zinvol de MDH-waarde op te volgen.

#### 3.2.8.3 PROCEDUREBLANCO'S EN WATERBLANCO

In elke analysereeks wordt minstens één waterblanco meegenomen. Het gaat hier om een headspace vial waaraan enkel zout en blancowater wordt toegevoegd. De geïntegreerde oppervlakten van deze blanco worden gebruikt voor correctie bij de berekening van de  $\text{fractieRRF}$  zoals beschreven in 3.2.7.1.

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco per matrix bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster.

De geïntegreerde oppervlakten van de procedureblanco's worden gebruikt voor correctie bij de berekening van de concentratie van de deelfracties voor de stalen zoals beschreven in 3.2.7.2.

#### 3.2.8.4 DUPLICAATANALYSE

Het is aangewezen om op regelmatige basis een monster opnieuw te analyseren. Voor de concentraties van de VPK fracties moet gelden dat ze niet meer van mekaar afwijken dan 3 maal de herhaalbaarheid bekomen bij de validatie.

### 3.2.9 ANALYSEGAN

De typische analysegang is schematisch weergegeven in figuur 5.

Figuur 5: Typische analysegang voor de headspace GC-MS bepaling van VPK fracties

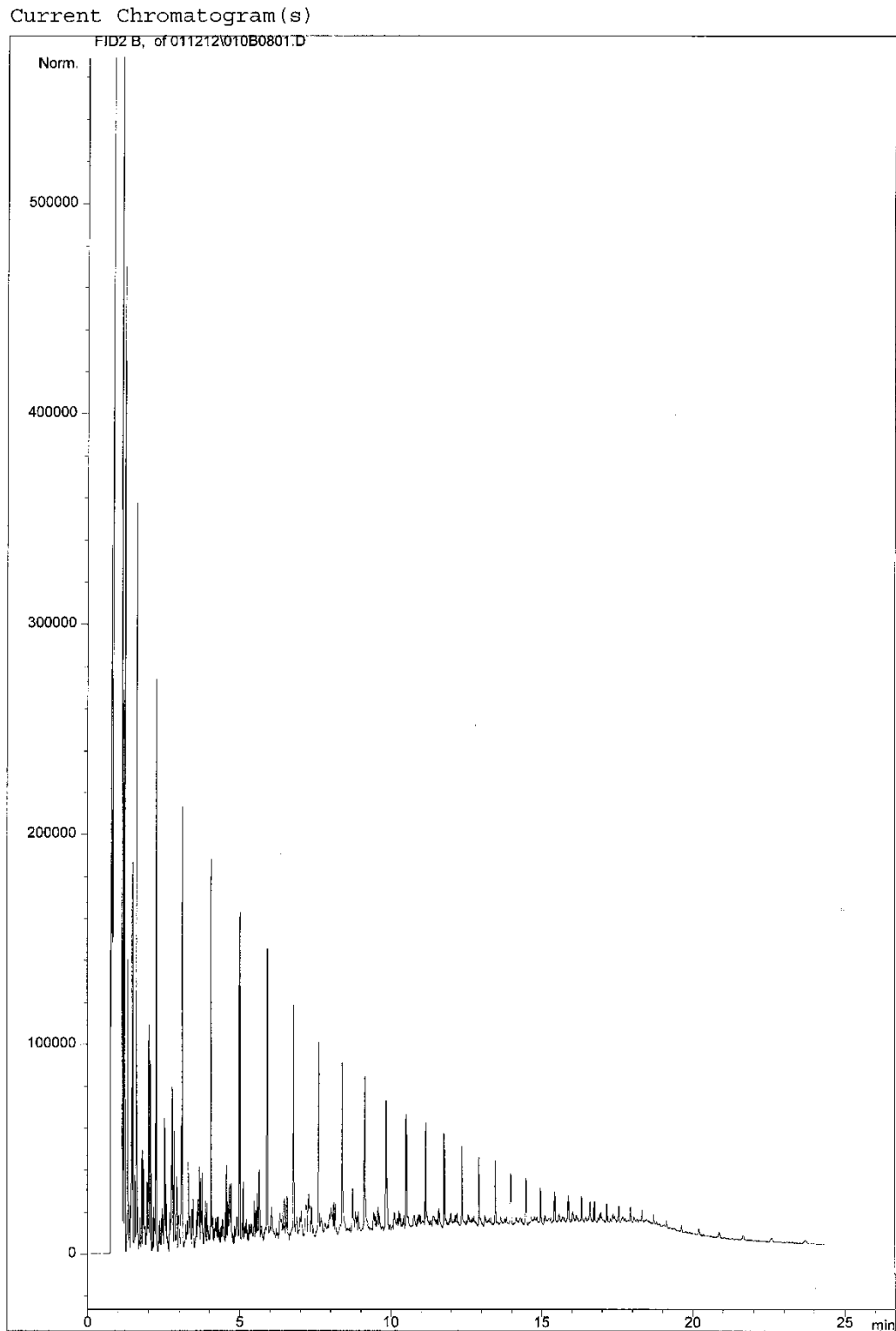
*Per analysereeks:*

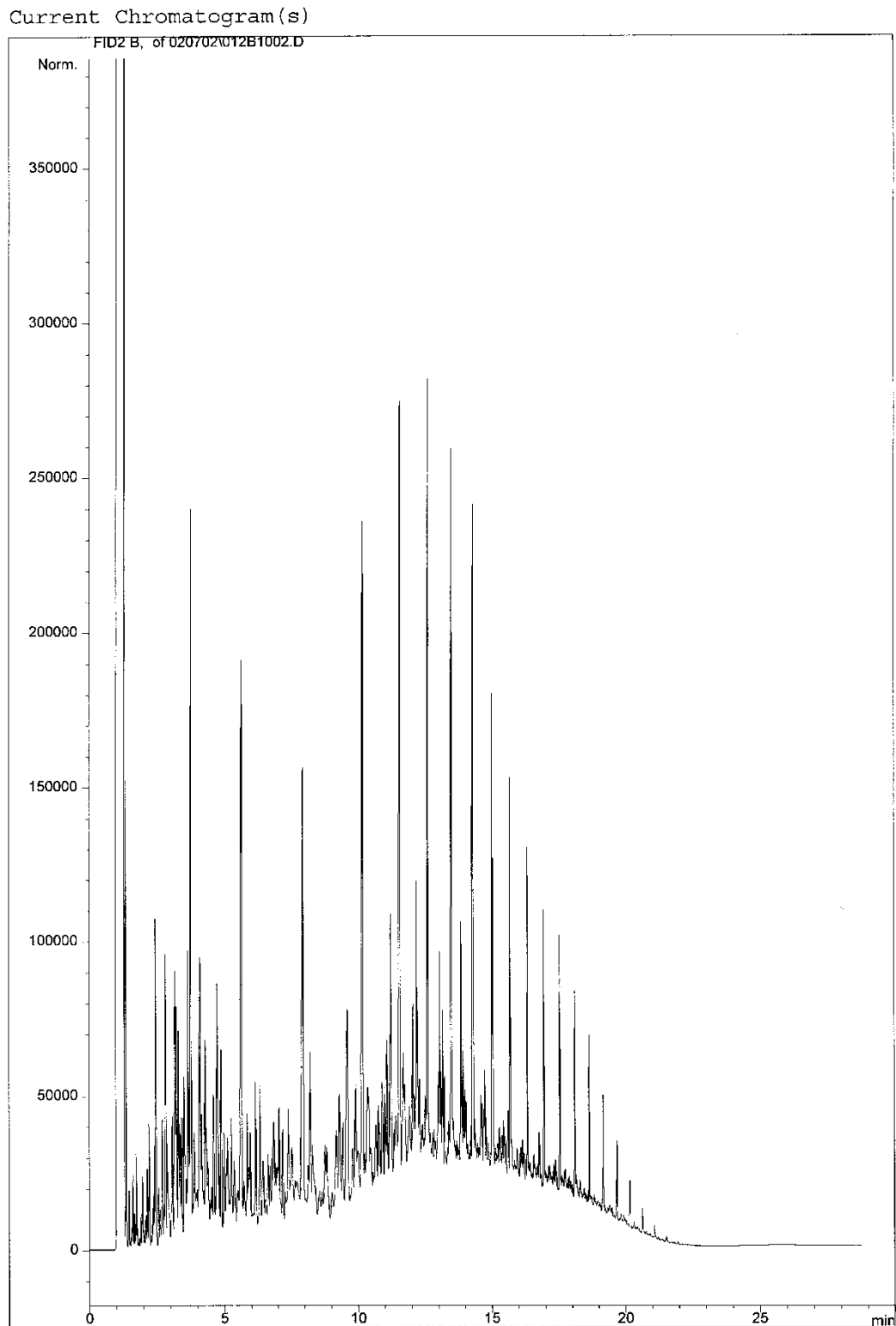
- injecteer waterblanco
- injecteer minstens één of meerdere VPK component kalibratieoplossingen en bepaal  $\text{fractieRRF}$  voor alle deelfracties (max 10 % afwijking ten opzichte van gemiddelde  $\text{fractieRRF}$  ?)
- injecteer procedureblanco's
- injecteer monsterpreparaten, integreer en verifieer met betrekking tot lineariteit
- bereken de gehalten voor de monsters
- voer duplo-analyse uit ( $\Delta\% < 3 \cdot \text{CVr}$  ?)

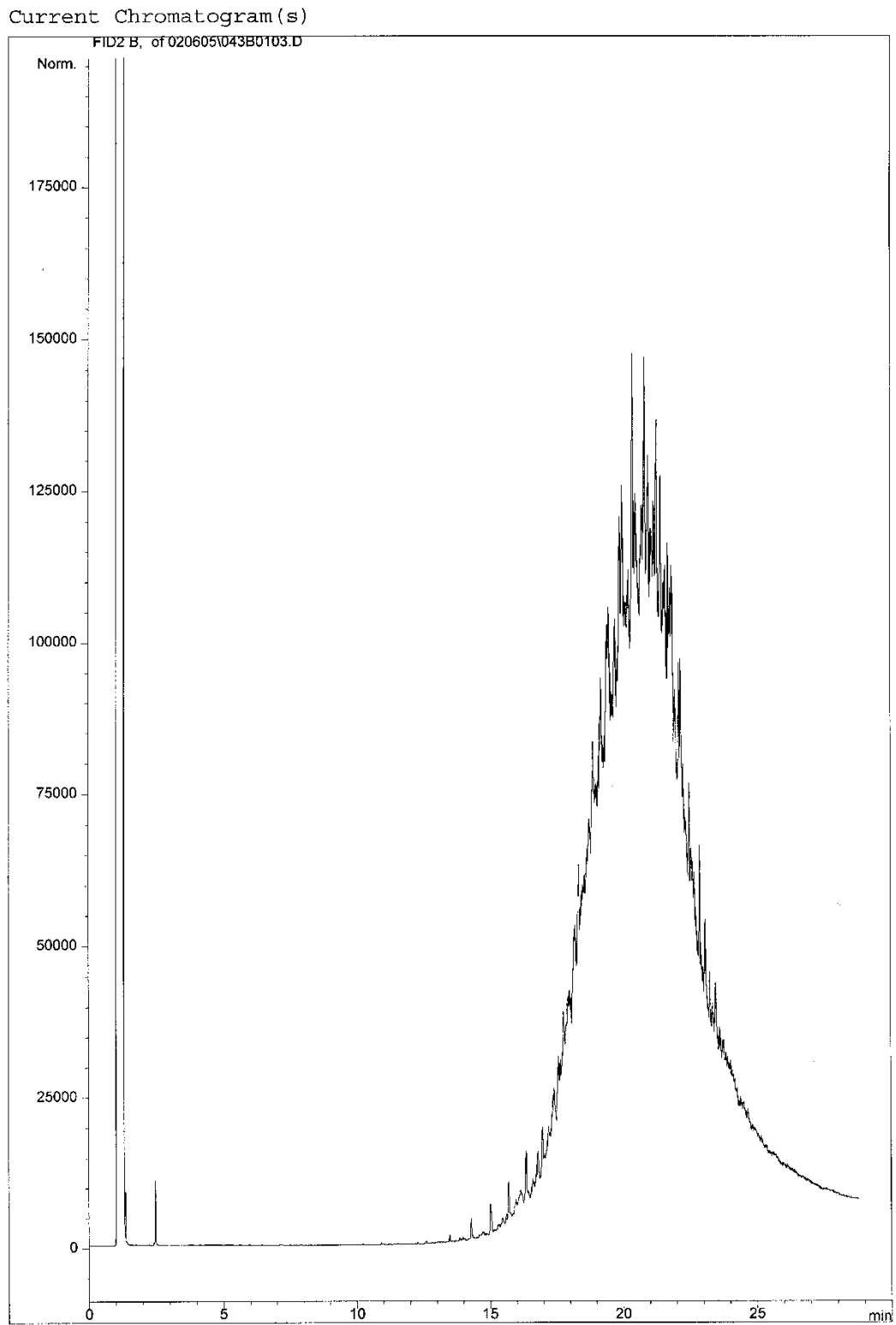
#### 3.2.10 OPMERKINGEN

Bijlagen 4A en 4C bevatten headspace GC-MS ionenchromatogrammen van respectievelijk alifatische en aromatische vluchtige petroleumkoolwaterstoffen (benzine).

Bijlagen 4B en 4D bevatten headspace GC-MS ionenchromatogrammen van de gedeutereerde interne standaardcomponenten die worden toegevoegd aan de stalen bij de bepaling van deelfracties aan alifatische en aromatische vluchtige koolwaterstoffen.

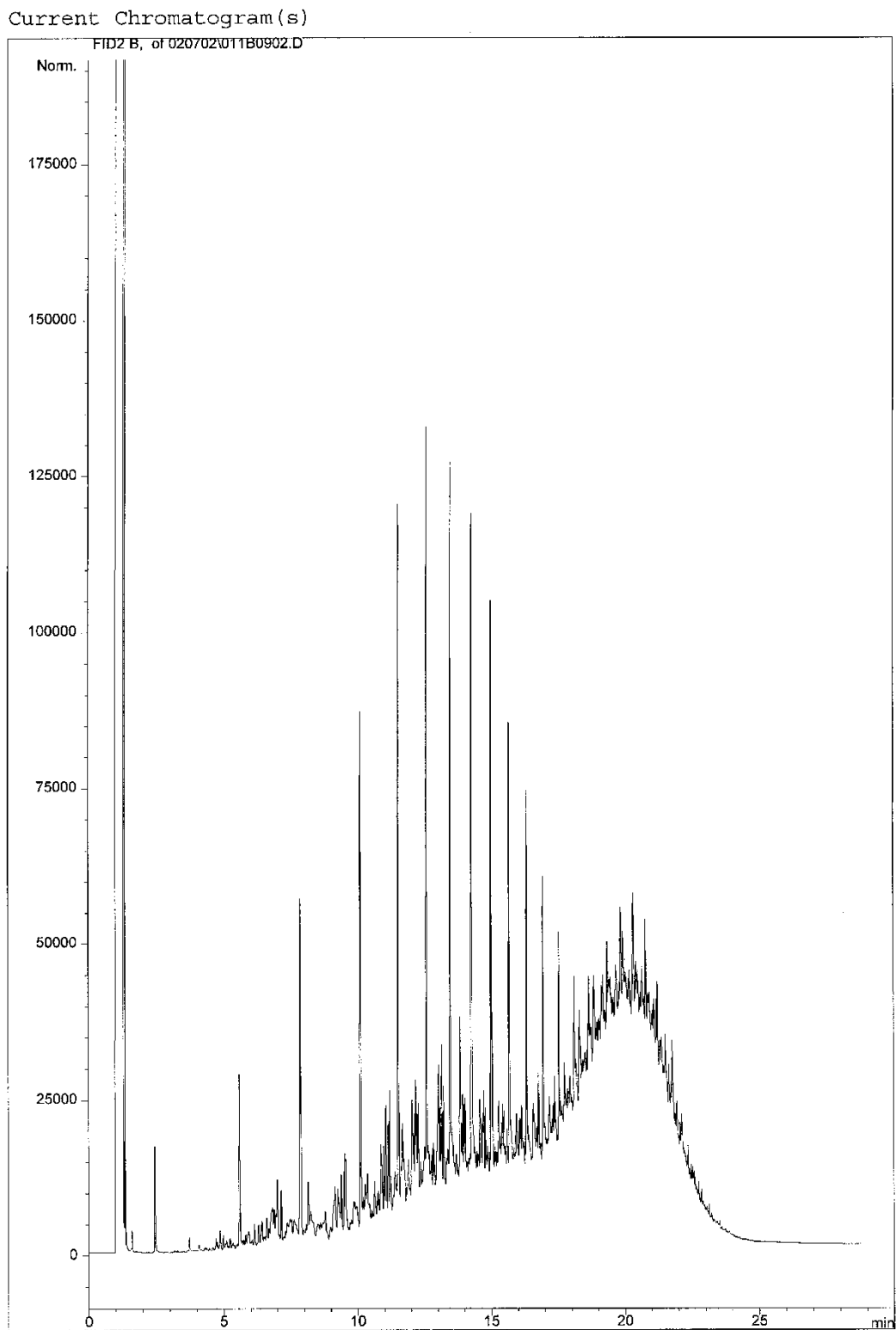
**BIJLAGE 1A:  
GC-FID CHROMATOGRAM VAN CRUDE OIL**

**BIJLAGE 1B:  
GC-FID CHROMATOGRAM VAN DIESEL**

**BIJLAGE 1C:  
GC-FID CHROMATOGRAM VAN MOTOROLIE**

**BIJLAGE 1D:  
GC-FID CHROMATOGRAM VAN DIESEL/MOTOROLIE (1/1)**

Opmerking: diesel bevat geen fractie &lt;C10

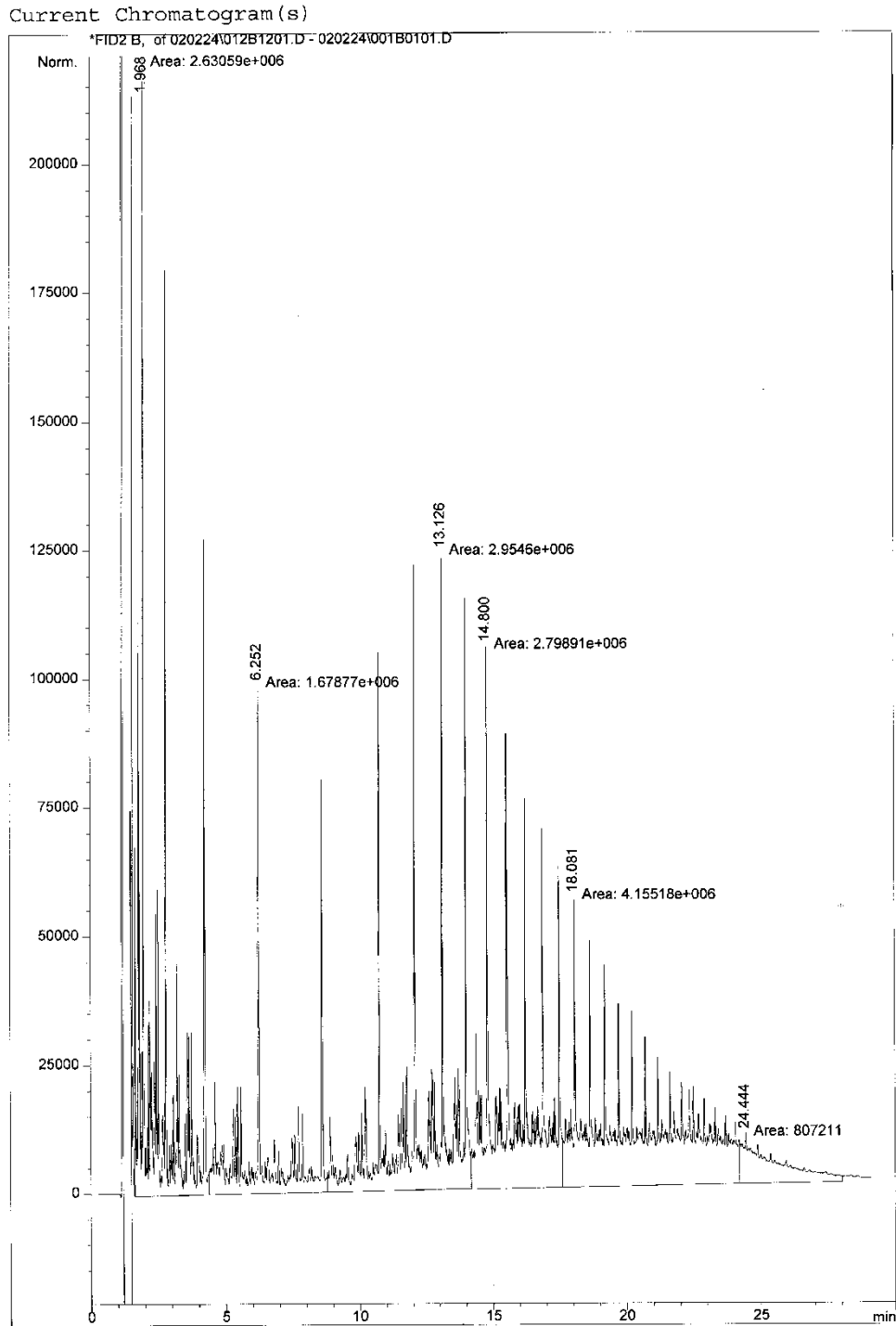




**BIJLAGE 2A:  
GC-FID CHROMATOGRAM VAN ALIFATISCHE EXTRAHEERBARE PETROLEUM  
KOLWATERSTOFFEN (CRUDE OIL)**

Print of window 38: Current Chromatogram(s)

Page 1 of 1

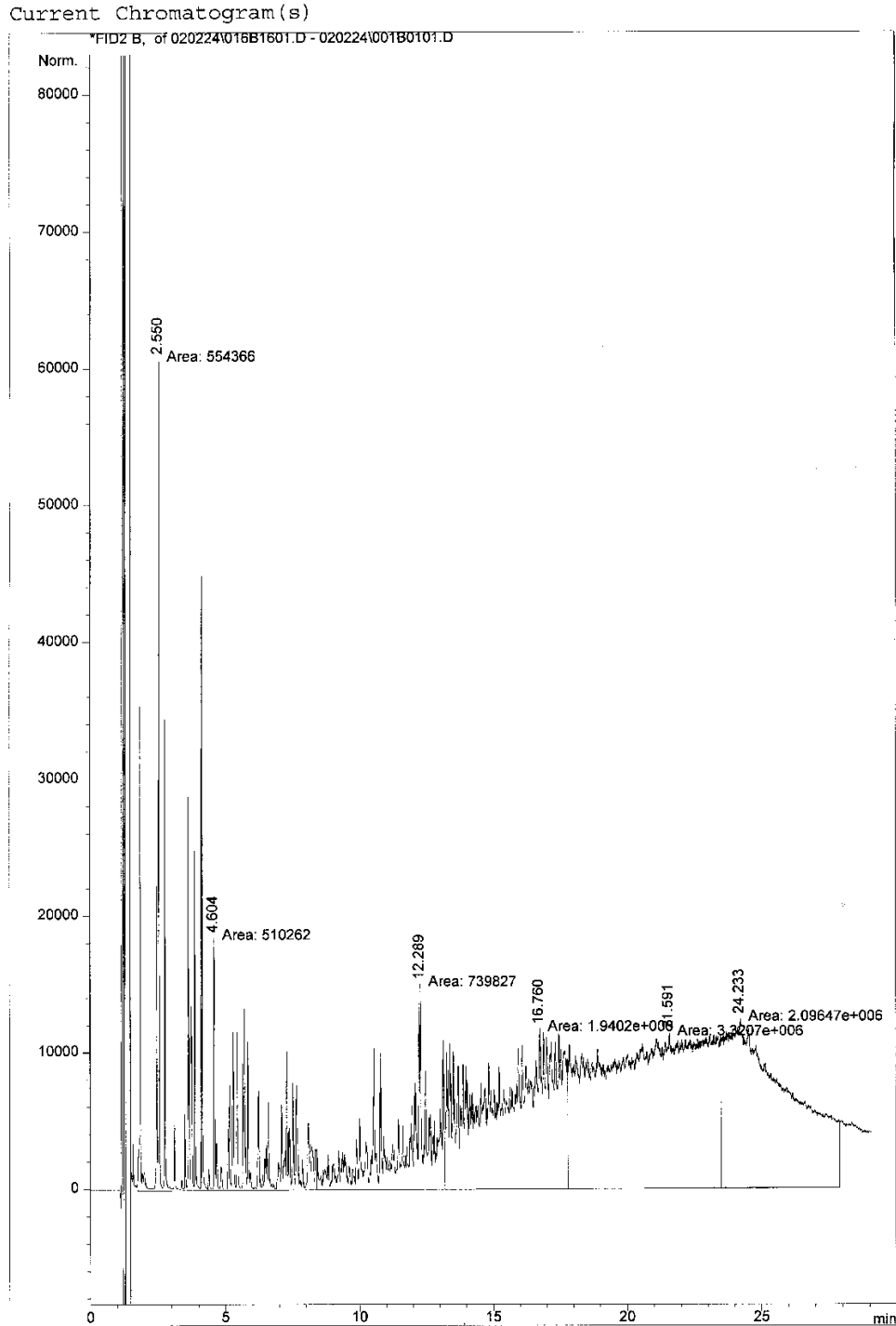


HP 5890 II+ 3/1/02 9:47:18 AM diane

**BIJLAGE 2B:  
GC-FID CHROMATOGRAM VAN AROMATISCHE EXTRAHEERBARE PETROLEUM  
KOOIWATERSTOFFEN (CRUDE OIL)**

Print of window 38: Current Chromatogram(s)

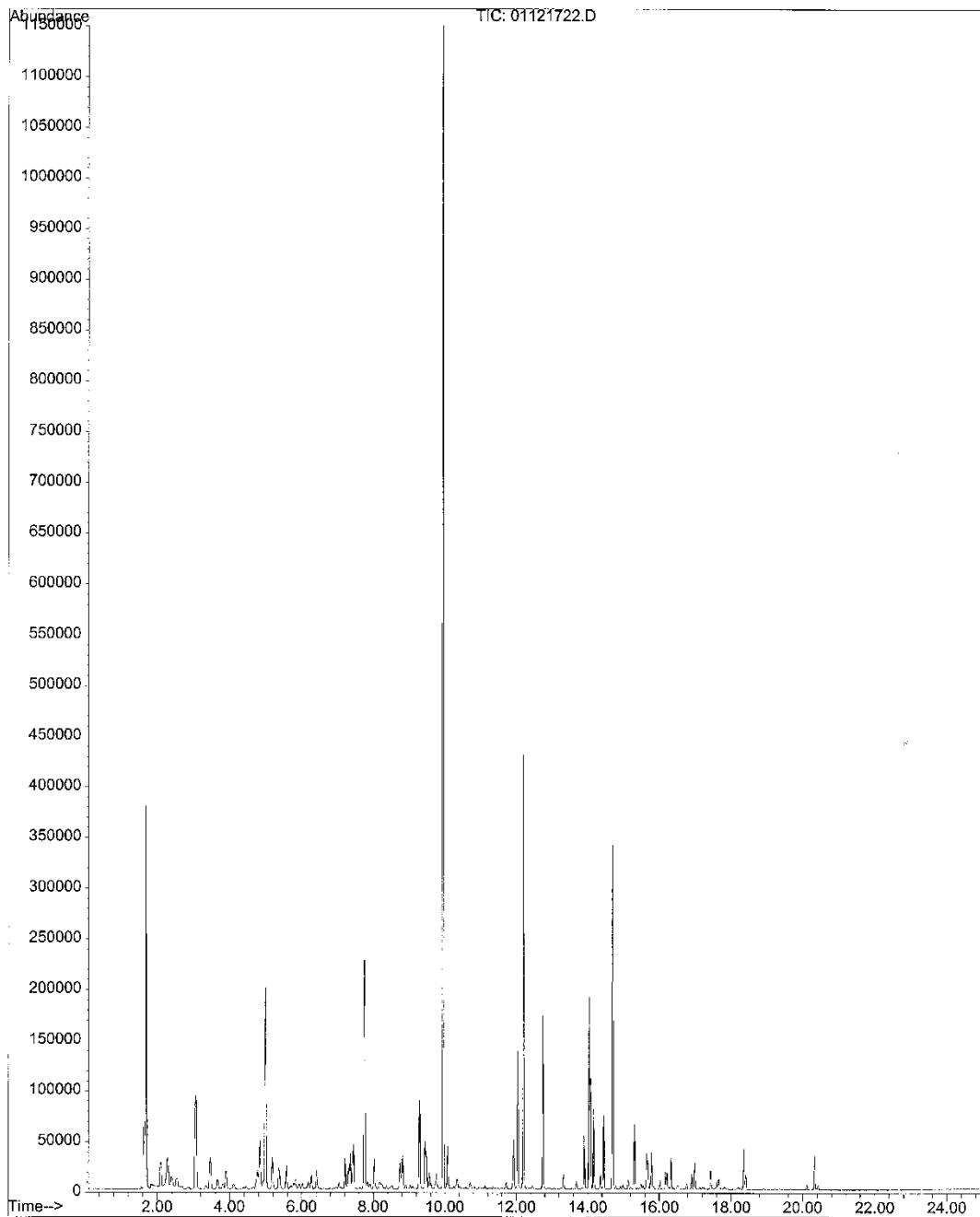
Page 1 of 1



HP 5890 II+ 3/1/02 9:55:56 AM diane

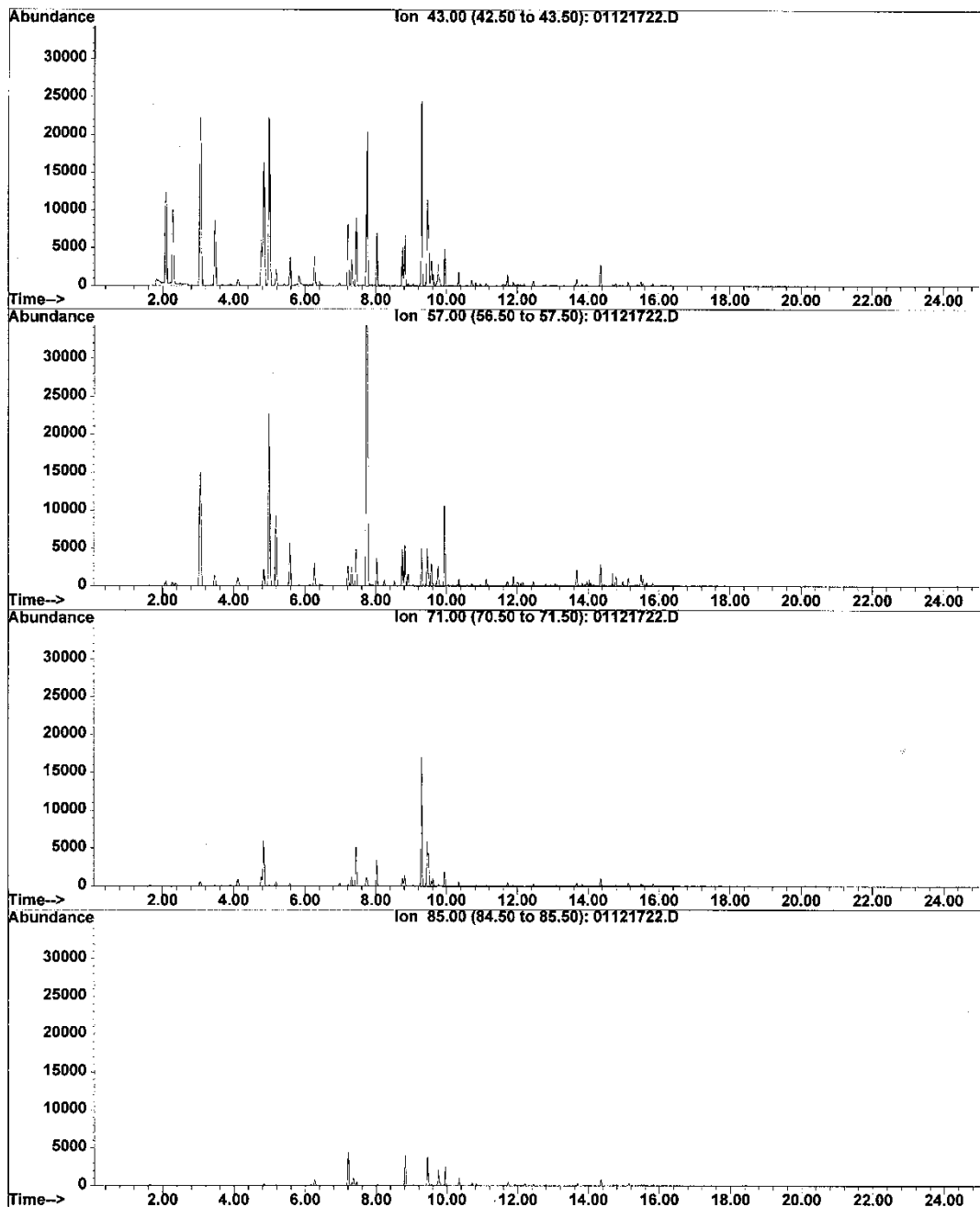
**BIJLAGE 3:  
HS-GC-MS CHROMATOGRAM (TIC) VAN TOTALE VLUCHTIGE PETROLEUM  
KOLWATERSTOFFEN (BENZINE)**

File : D:\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22



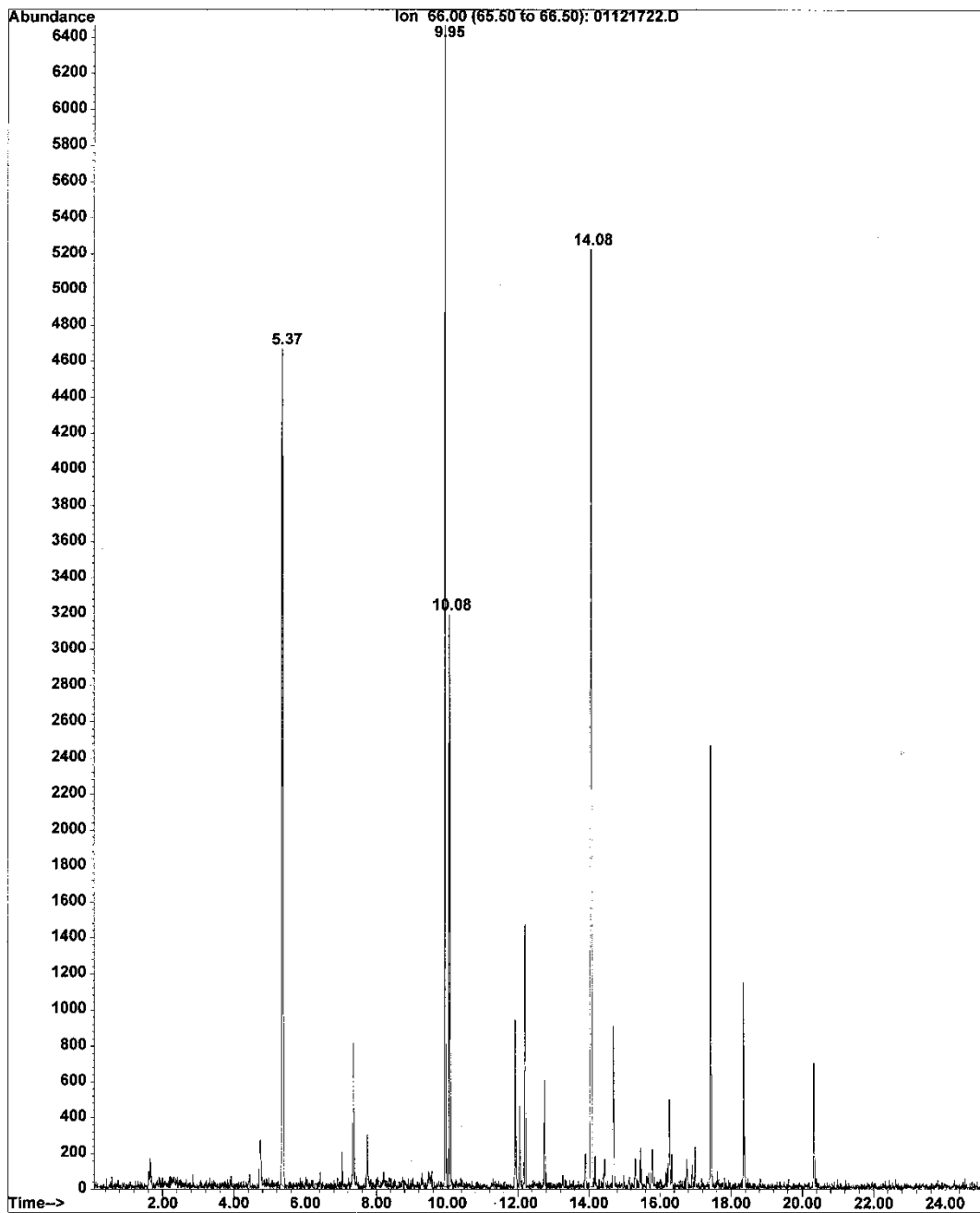
**BIJLAGE 4A:  
HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN ALIFATISCHE VLUCHTIGE  
PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN (BENZINE)**

File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22



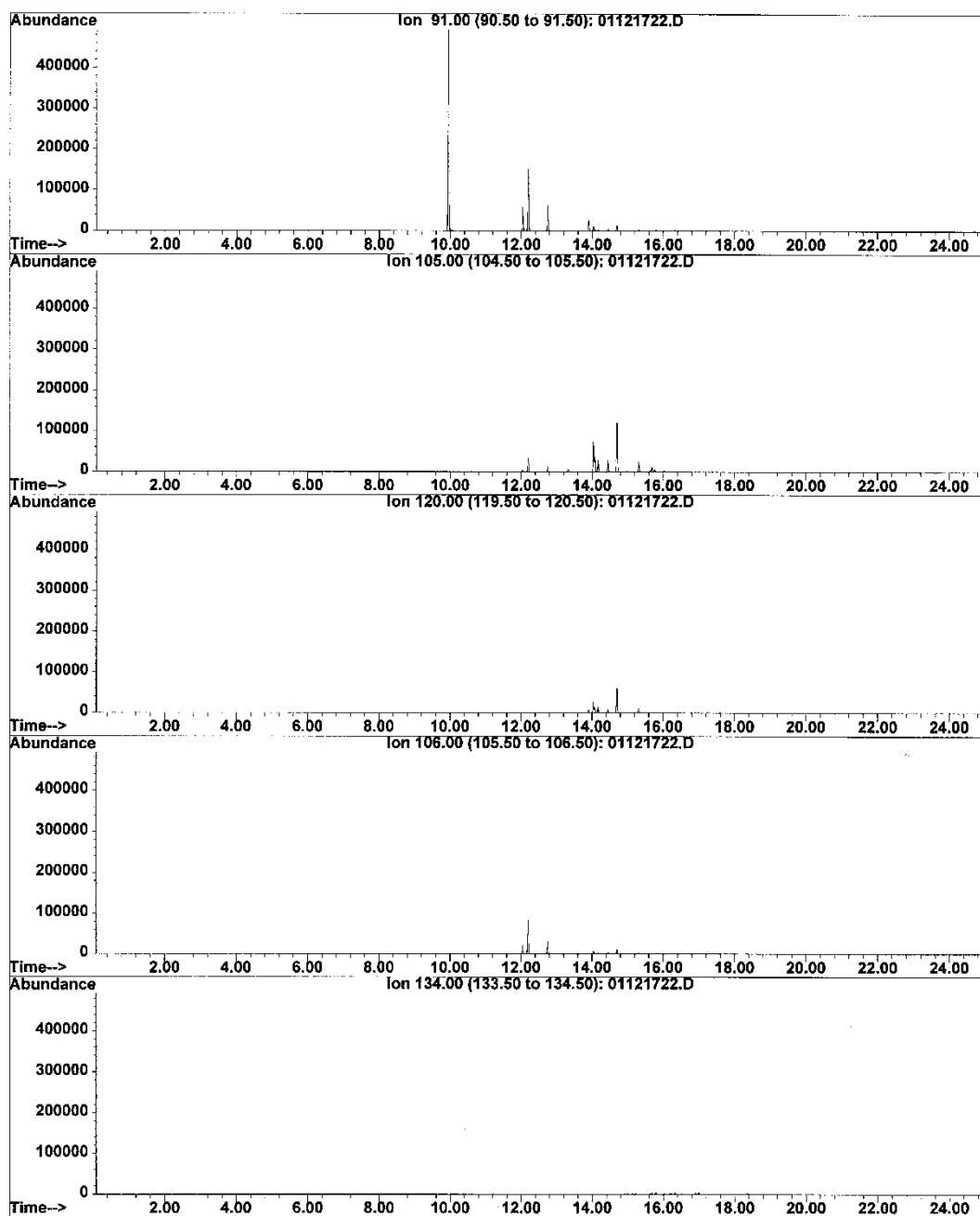
**BIJLAGE 4B:  
HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN GEDEUTEREERDE N-ALKANEN (IS  
COMPONENTEN TOEGEVOEGD AAN BENZINE)**

File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22



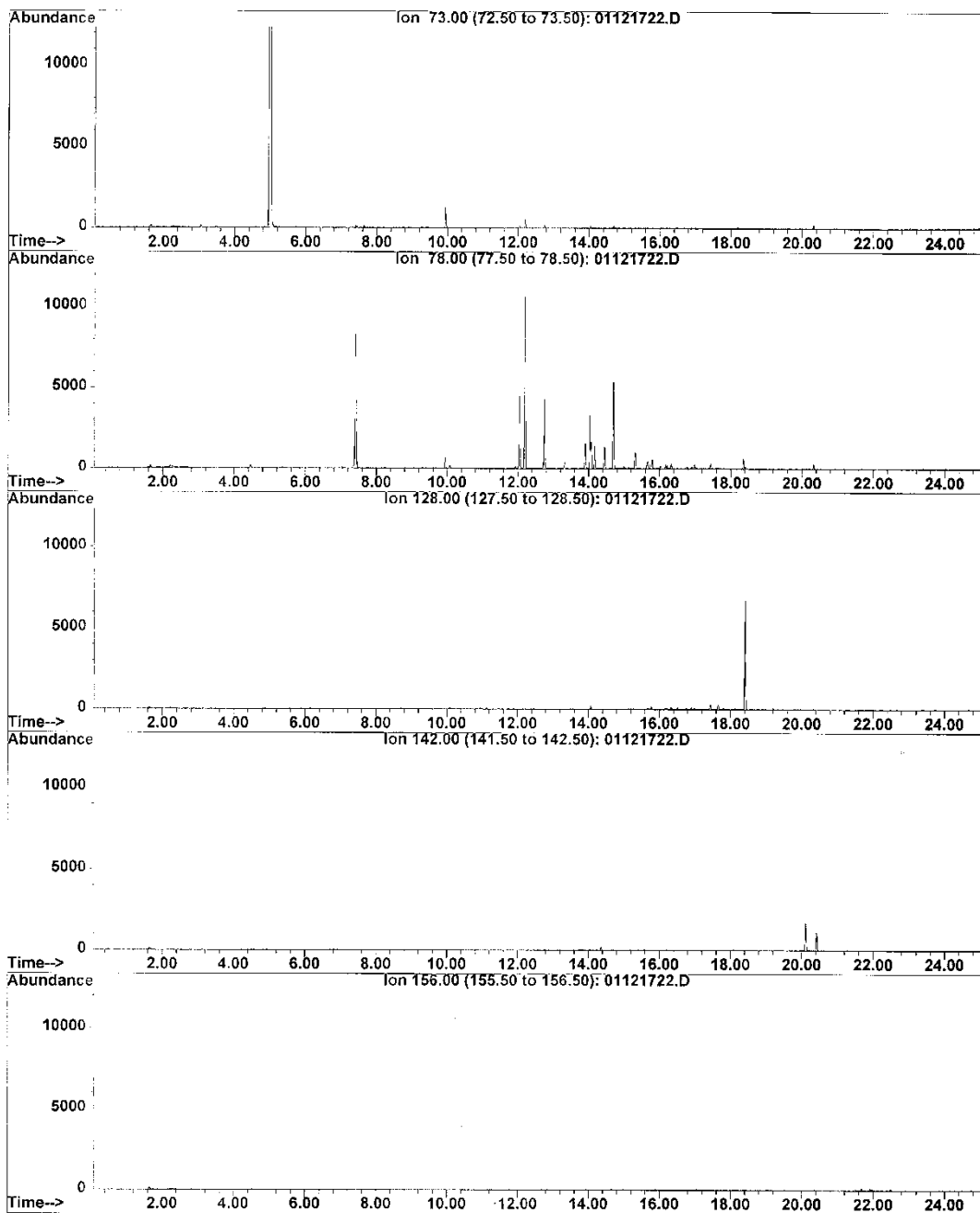
**BIJLAGE 4C:  
HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN AROMATISCHE VLUCHTIGE  
PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN (BENZINE)**

File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22



**BIJLAGE 4C:  
HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN AROMATISCHE VLUCHTIGE  
PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN - VERVOLG (BENZINE)**

File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22



**BIJLAGE 4D:  
HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN GEDEUTEREERDE AROMATISCHE  
VERBINDINGEN (ISCOMPONENTEN TOEGEVOEGD AAN BENZINE)**

File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22

