

Organische screening met GC/MS

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4	REAGENTIA EN STANDAARDEN	4
5	MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING	5
6	ANALYSEPROCEDURE	5
6.1	<i>Extractie</i>	5
6.1.1	bodem, slib en vaste afval	5
6.1.2	vloeistoffen	5
6.2	<i>GC-MS analyse</i>	9
6.2.1	GC-MS instellingen	9
6.2.2	tuning van de massaspectrometer	11
6.2.3	data acquisitie	11
6.2.4	data analyse	11
6.2.5	interpretatie van de chromatogrammen en rapportering	11
7	KWALITEITSCONTROLE	12
7.1	<i>Solvent/procedureblanco</i>	12
7.2	<i>Testen van de kolomkwaliteit</i>	13
7.3	<i>Controle van de kwaliteit van het geregistreerde spectrum</i>	13
7.4	<i>Controle van de identificatieprocedure</i>	14
8	ANALYSEGANG	14
9	VEILIGHEID	14

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure **vervangt procedure CMA/3/U van juli 2005** en beschrijft de werkwijze die gevolgd wordt bij de identificatie en semi-kwantitatieve bepaling van de aanwezige organische verbindingen in water, bodem, sediment, slib, vaste afvalstoffen, olie en solventmengsels. Alleen die verbindingen die voldoende thermische stabiliteit bezitten en in een gaschromatograaf te vervluchten zijn bij een temperatuur kleiner dan 300°C zijn identificeerbaar. In de regel zijn het apolaire of semipolaire verbindingen met een beperkt moleculair gewicht (< 500). De gebruikte techniek laat de bepaling van de identiteit van de organische verbindingen toe vanaf een concentratieniveau van 0,1 tot 1 mg/kg voor bodemonsters, 0,01 tot 0,1 mg/l voor watermonsters en 10 tot 100 mg/kg voor oliemonsters.

2 PRINCIPE

Watermonsters worden aan een gepaste extractietechniek onderworpen; de organische verbindingen worden verzameld in een organisch solvent door vloeistof-vloeistofextractie. Vaste monsters worden geëxtraheerd met aceton in een ultrasoonbad. Organische vloeistoffen worden verdund met dichloormethaan. Bestaat het vermoeden van de aanwezigheid van vluchtige verbindingen, dan wordt voorafgaandelijk de dampfase (headspace) van het monster geanalyseerd.

Het bekomen extract en eventueel de opgetrokken dampfase wordt ingespoten in een gaschromatograaf, uitgerust met een massaspectrometrische detector. De opname gebeurt in full scan electron impact modus. De identificatie gebeurt met gebruikmaking van de op het datastation aanwezige bibliotheken van organische verbindingen.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 gaschromatograaf met split/splitless, on-column of PTV injector, uitgerust met een quadrupool massaspectrometrische detector en bij voorkeur een injectie-automaat
- 3.2 headspace automaat
- 3.3 - analytische kolom:
 - voor vluchtige verbindingen: capillaire kolom met apolaire of semipolaire, chemisch gebonden fase met een lengte van 30 tot 60 m, een interne diameter van 0,15 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,25 tot 3 µm
 - voor matig vluchtige verbindingen: capillaire kolom met apolaire stationaire fase en lage bleeding karakteristieken, met minimale lengte van 50 m en maximale diameter van 0,25 mm, bijvoorbeeld DB-5MS of gelijkwaardig, 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm; er wordt gebruik gemaakt van een lange kolom om voldoende scheidend vermogen te hebben
- 3.4 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.5 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.6 ultrasoonbad
- 3.7 droogoven
- 3.8 gasdichte injectiespuit van 10 µl
- 3.9 glazen monsternameflesje van 50 ml met crimp cap en rubberen septum met PTFE coating

- 3.10 glazen monsternameflesje van 10 ml met crimp cap en rubberen septum met PTFE coating (headspace vial)
- 3.11 maatkolf van 100 ml
- 3.12 glazen wegwerppipetten
- 3.13 scheidrechter van 1000 ml
- Optioneel:
- 3.14 SPE patronen met polystyreen-divinylbenzeenadsorbens, bijvoorbeeld 6 ml patronen met 500 mg adsorbens vacuümafzuigenheid voor SPE-extractie.

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 aceton: residu-analyse kwaliteit
- 4.2 dichloormethaan: residu-analyse kwaliteit
- 4.3 natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.4 methanol
- 4.5 waterstofchloride (HCl), geconcentreerd, p.a.
- 4.6 NaOH p.a.: maak een 6N oplossing door 24 g op te lossen in een weinig water en nadien aan te lengen met water in een maatkolf tot 100 ml
- 4.7 ultrapuur water: 18 Mohm.cm kwaliteit
- 4.8 4,4'-dibroombifenyl: interne standaard; maak oplossingen van 4,4'-dibroombifenyl in dichloormethaan in een concentratie van 50 mg/l en 0,75 mg/l, en in aceton in een concentratie van 50 mg/l

Opmerking: in de plaats van 4,4'-dibroombifenyl kan een andere apolaire, matig vluchtige en stabiele verbinding als inwendige standaard gekozen worden

- 4.9 4-bromofluorobenzeen (BFB), voor de controle van de massaspectrometer: maak vanuit een aangekochte moederoplossing een werkoplossing van 50 mg/l BFB in dichloormethaan
- 4.10 toluen-d8: interne standaard voor HS-GC-MS analyse: maak een oplossing van toluen-d8 in methanol in een concentratie van 50 mg/l
- 4.11 Grob testmengsel; dit mengsel bevat volgende verbindingen in concentraties van ongeveer 400 mg/l in dichloormethaan:
- methyldecanoat
 - methylundecanoat
 - methyldodecanoat
 - n-decaan
 - n-undecaan
 - 1-octanol
 - nonanal
 - 2,3-butaandiol
 - 2,6-dimethylaniline
 - 2,6-dimethylfenol
 - dicyclohexylamine
 - 2-ethylhexaanzuur

Belangrijke opmerking: aceton bevat als gevolg van aldolcondensatie 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon (diacetonalkohol); deze verbinding zal in het GC-MS chromatogram waargenomen worden.

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

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

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

~~De monsters worden bewaard bij een temperatuur < 7°C. Zij dienen binnen de week na ontvangst geëxtraheerd te worden, de extracten worden binnen de 40 dagen geanalyseerd (zie EPA 1625). Indien het vermoeden bestaat van verontreiniging met vluchtige organische verbindingen dan dient de headspace analyse binnen de 7 dagen te gebeuren.~~

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

6.1.1 BODEM, SLIB EN VASTE AFVAL

6.1.1.1 SONICATIE-EXTRACTIE

Vaste monsters worden door omroeren of schudden gehomogeniseerd. Slibmonsters worden vermengd met Na₂SO₄ tot een droge massa verkregen wordt (registreer de gewichtsverhouding slibmonster/Na₂SO₄). Nadien wordt een deelmonster van ongeveer 10 g genomen, overgebracht naar een glazen recipiënt en gewogen tot op 0,01 g nauwkeurig. Hieraan wordt 10 g aceton, die 4,4'-dibroombifenyyl in een concentratie van 50 mg/l als interne standaard bevat, toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 1 uur gesoniceerd met behulp van een ultrasoonbad. Daarna laat men de vaste fase bezinken en wordt met behulp van een glazen wegwerppipet de bovenstaande vloeistof overgebracht naar een vial voor GC-MS analyse. Hiervan wordt 1 µl geïnjecteerd in de gaschromatograaf.

Opmerking: in functie van de pH van het vaste materiaal kan voor verbindingen waarvan het extractierendement pH afhankelijk is (bijvoorbeeld fenolen, zuren, amines, ...) de terugvinding niet kwantitatief zijn.

6.1.1.2 DAMPFASEBEMONSTERING

Wordt op aanwijzen van de monsternemer of van diegene die de deelmonsters neemt de aanwezigheid van vluchtige verbindingen vermoed, dan wordt vooraf de dampfase van het monster geanalyseerd. Hiertoe wordt een hoeveelheid monster van ongeveer 10 g genomen waaraan een gelijke hoeveelheid methanol wordt toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min gesoniceerd. Men laat de vaste fase bezinken en brengt daarna 0,5 g methanolextract over naar een headspace monsternameflesje van 10 ml die 5 ml water bevat. Hieraan wordt 25 µl van de interne standaardoplossing van toluen-d8 toegevoegd (1,25 µg). Het flesje wordt afgesloten met een septum met PTFE coating en een crimp cap en in de headspace-monsterwisselaar geplaatst en gedurende 10 min opgewarmd bij 70°C. Daarna wordt de dampfase van het staal opgetrokken en in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

6.1.2 VLOEISTOFFEN

Onder vloeistoffen worden de volgende monsters verstaan:

- waterstalen (drink-, oppervlakte-, grond- en afvalwater);
- waterige emulsies zoals latex, olie-emulsies, ...;
- organische vloeistoffen zoals oplosmiddelen en oliën;

- meermfasige monsters.

Vooraleer tot de analyse over te gaan wordt steeds het waterig of organisch zijn van het staal of de staalfracties nagegaan. Dit gebeurt door voor kleine deelmonsters de mengbaarheid met water en dichloormethaan na te gaan:

- stalen die mengen met water maar niet met dichloormethaan zijn waterig;
- stalen die mengen met water en dichloormethaan bestaan uit polaire wateroplosbare oplosmiddelen zoals methanol, ethanol, glycol, glycoethers, aceton, methylethylketon, tetrahydrofuraan, acetonitrile, azijnzuur, ...;
- stalen die niet mengen met water maar wel met dichloormethaan bestaan uit apolaire verbindingen zoals koolwaterstoffen en gechlorideerde koolwaterstoffen.

Afhankelijk van de aard van het monster en de specifieke wensen van de analyse-aanvrager worden de stalen onderworpen aan dampfasebemonstering, extractie en/of verdunning. De te volgen werkwijze is hieronder schematisch weergegeven (HS=headspace, (L)LE=(vloeistof)vloeistofextractie).

Schema voor de behandeling van vloeistoffen

I Mengbaarheid nagaan met dichloormethaan en H₂O, en aard vloeibaar staal definiëren (water, emulsie, organische vloeistof, meermfasig)

II water → HS
→ LLE

Emulsie → HS
→ LLE

eventueel bij afzondering organische fractie: verdunnen of extraheren met dichloormethaan

organische vloeistof → HS
→ dichloormethaan verdunning (of eventueel aceton-verdunning)

meermfasige stalen : fasen scheiden
vaste fase → LE (niet bij vast/organisch tenzij expliciete vraag)
waterfase → HS (niet bij water/organisch tenzij expliciete vraag)
→ LLE (niet bij water/organisch tenzij expliciete vraag)
organische fase → HS
→ dichloormethaan verdunning

6.1.2.1 WATERSTALEN

De extractie van waterstalen gebeurt met vloeistof-vloeistofextractie, alternatief kan een vaste fase extractie op een styreendivynylbenzeen adsorbens uitgevoerd worden, met name wanneer verontreiniging met polaire organische verbindingen verwacht wordt (fenolen, vetzuren, ...). Om alle aanwezige organische verbindingen zo goed mogelijk te extraheren, wordt de extractie uitgevoerd bij zowel zure als basische pH. Bestaat het vermoeden van verontreiniging met vluchtige verbindingen (geur, aanwijzing klant, ...) dan wordt voorafgaandelijk een headspace analyse uitgevoerd.

6.1.2.1.1 dampfasebemonstering

5 ml van het waterstaal wordt in een glazen monsternameflesje van 10 ml (headspace vial) gebracht. Hieraan wordt 25 µl van de interne standaardoplossing van toluen-d8 toegevoegd (1,25 µg). Het flesje wordt afgesloten met een septum met PTFE coating en een crimp cap. Het geheel wordt in de headspace-monsterwisselaar geplaatst en gedurende 10 min opgewarmd bij 70°C. Daarna wordt de dampfase van het staal opgetrokken en in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

6.1.2.1.2 vloeistof-vloeistofextractie

De extractie wordt uitgevoerd met dichloormethaan die een gekende hoeveelheid 4,4'-dibroombifenylnyl (ongeveer 0,75 mg/l) als interne standaard bevat.

Voeg aan 500 ml waterstaal, of indien mogelijk aan de volledige inhoud van de monsterfles, 6 N NaOH toe tot de pH van het waterstaal groter is dan 11. Breng het waterstaal over naar een geschikte scheidtrechter en voeg hieraan 30 ml dichloormethaan toe (indien van toepassing, spoel hiermee voorafgaandelijk de monsterfles). Schud het geheel krachtig gedurende 5 min. Laat de fasen ontmengen en zonder vervolgens de dichloormethaanfase af. Indien als gevolg van emulsievorming onvoldoende scheiding optreedt, kan de scheiding bevorderd worden door toevoegen van zout, door centrifugeren of door invriezen.

Zuur de waterfase aan tot pH 2 door toevoegen van HCl. Voeg opnieuw 30 ml dichloormethaan toe en schud het geheel krachtig gedurende 5 min. Laat de fasen ontmengen en zonder vervolgens de dichloormethaanfase af.

Droog de gecombineerde dichloormethaanfractie door deze te laten percoleren doorheen ongeveer 3 g Na₂SO₄ in een trechter met een zwartband-papierfilter.

Damp het extract vervolgens onder een zachte stikstofstroom in tot een eindvolume van 1 ml. Tijdens deze indampstap gaan de meest vluchtige verbindingen verloren, wat voorafgaandelijke headspace analyse noodzakelijk maakt in geval dat verontreiniging met vluchtige verbindingen verwacht wordt. De concentratie van 4,4'-dibroombifenylnyl in het eindextract bedraagt ongeveer 45 mg/l.

Opmerking: in sommige gevallen kan geopteerd worden voor een alternatieve preconcentrerings met behulp van vaste fase extractie; vaste fase extractie kan bijvoorbeeld in geval van polaire contaminanten leiden tot betere extractierendementen.

6.1.2.1.3 vaste fase extractie

Voeg aan 500 ml waterstaal of indien mogelijk aan de volledige inhoud van de monsterfles 6 N NaOH toe tot de pH van het waterstaal groter is dan 11.

Gebruik voor de extractie 500 mg adsorbens. Was het adsorbens door 10 ml aceton toe te voegen en het gedurende minstens 3 min hiermee in contact te laten vooraleer vacuüm te zuigen. Droog het adsorbens door gedurende 1 min vacuüm te zuigen. Herhaal de bovenstaande procedure.

Breng 10 ml methanol op het adsorbens en laat 3 min intrekken. Zuig vacuüm tot het solventniveau 1 mm boven het adsorbens staat. Voeg 25 ml ultrapuur water toe en trek vacuüm. Onderbreek het vacuüm wanneer het waterniveau 1 mm boven het adsorbens staat (laat het adsorbens niet droogkomen). Breng het staal op het adsorbens en trek vacuüm; vang het filtraat op.

Droog nadat het volledige staal gefiltreerd werd het adsorbens door gedurende 10 min lucht doorheen het adsorbens te zuigen. Breng 10 ml desorptievloeistof (aceton of alternatief THF), die 1 mg/l 4,4'-dibroombifenylnyl bevat en waarmee indien van toepassing de leeggemaakte monsterfles gespoeld werd, op het adsorbens en laat gedurende 3 min inwerken. Zuig vacuüm en vang het eluaat op. Herhaal de desorptiestap met nog tweemaal 5 ml vloeistof.

Voeg aan het filtraat van het watermonster HCl toe tot de pH 2 bedraagt. Herhaal hiermee, zoals hierboven beschreven staat, de volledige vaste fase extractie met hergebruik van het adsorbens, en vanaf de conditioneringsstap met methanol.

Droog het gecombineerde extract door dit te laten percoleren doorheen ongeveer 3 g Na₂SO₄ en damp het vervolgens in tot een eindvolume van 1 ml. De concentratie van 4,4'-dibroombifenyyl in het eindextract bedraagt ongeveer 40 mg/l.

6.1.2.2 WATERIGE EMULSIES

Waterige emulsies worden, in eerste instantie zonder wijziging van de pH van het staal, onderworpen aan een vloeistof-vloeistofextractie met dichloormethaan en aan een dampfase-analyse. De dampfase-analyse wordt evenwel niet uitgevoerd indien de vraag van de klant zich richt op de niet-vluchtige fractie van het monster zoals bijvoorbeeld de identificatie van minerale olie.

6.1.2.2.1 dampfase-analyse

5 ml van het waterstaal wordt in een glazen monsternamesflesje van 10 ml (headspace vial) gebracht. Hieraan wordt 25 µl van de interne standaardoplossing van toluen-d8 toegevoegd (1,25 µg). Het flesje wordt afgesloten met een septum met PTFE coating en een crimp cap. Het geheel wordt in de headspace-monsterwisselaar geplaatst en gedurende 10 min opgewarmd bij 70°C. Daarna wordt de dampfase van het staal opgetrokken en in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

6.1.2.2.2 extractie

Breng 500 ml staal of indien mogelijk de volledige inhoud van de monsterfles over in een scheidtrechter en voeg hieraan 30 ml dichloormethaan toe die een gekende hoeveelheid (ongeveer 0,75 mg/l) 4,4'-dibroombifenyyl als interne standaard bevat (indien van toepassing, spoel hiermee voorafgaandelijk de monsterfles). Schud het geheel krachtig gedurende 5 min. Laat de fasen ontmengen en zonder vervolgens de dichloormethaanfase af. Indien als gevolg van de aanwezigheid van emulsifiërende agentia onvoldoende scheiding optreedt, dan kan de scheiding bevorderd worden door toevoegen van zout, door centrifugeren, door invriezen of door aanzuren. Opmerking: In sommige gevallen zal men eerst de emulsie proberen te breken (voeg hiertoe enkele druppels geconcentreerd HCl aan 500 ml staal toe), de organische en waterfase scheiden en de organische fase opnemen in of extraheren met 30 ml dichloormethaan die een gekende hoeveelheid 4,4'-dibroombifenyyl bevat (50 mg/l).

Droog de dichloormethaanfractie door deze te laten percoleren doorheen ongeveer 3 g Na₂SO₄ in een trechter met een zwartband papierfilter.

Injecteer in de gaschromatograaf (zie hieronder). Indien onvoldoende signaal wordt bekomen, damp het geheel in onder een zachte stikstofstroom tot een eindvolume van 1 ml. Tijdens deze indampstap gaan de meest vluchtige verbindingen verloren, wat de voorafgaandelijke headspace analyse noodzakelijk maakt.

6.1.2.3 ORGANISCHE VLOEISTOFFEN

In geval van organische vloeistoffen wordt de vluchtige fractie bepaald door dampfase-analyse van het staal en wordt de minder vluchtige fractie bepaald door analyse van een verdunning van het monster in dichloormethaan. Indien de vraag van de klant zich specifiek richt naar de bepaling van de minder vluchtige fractie (bijvoorbeeld identificatie olie, nagaan aanwezigheid weekmakers, ...) wordt geen dampfase-analyse uitgevoerd.

6.1.2.3.1 dampfase-analyse

Een druppel van het staal wordt in een glazen monsternamesflesje van 10 ml (headspace vial) gebracht. Hieraan wordt 25 µl van de interne standaardoplossing van toluen-d8 toegevoegd (1,25 µg). Het flesje wordt afgesloten met een septum met PTFE coating en een crimp cap. Het geheel wordt in de headspace-monsterwisselaar geplaatst en gedurende 10 min opgewarmd bij

50°C. Daarna wordt de dampfase van het staal opgetrokken en in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

Opmerking: alternatief aan de dampfase-analyse kan een rechtstreekse injectie in split modus van een minimale hoeveelheid van de onverdunde vloeistof overwogen worden.

6.1.2.3.2 verdunning

0,05 g van het staal wordt in een maatkolf verdund met 50 ml dichloormethaan, die 4,4'-dibroombifenylna als interne standaard bevat in een concentratie van 50 mg/l. Na schudden wordt 1 µl van de vloeistof in de gaschromatograaf geïnjecteerd (zie hieronder).

6.1.2.4 MEERFASIGE STALEN

Meerfasige stalen kunnen zowel een waterfase, als een organische fase als een vaste fase bevatten. De vaste fase wordt afgescheiden door decanteren of filtreren. De vloeibare fasen worden van mekaar gescheiden in een scheitrechter. In de regel zal het om een waterige en een organische fase gaan, waarbij door de mengbaarheid met water en dichloormethaan na te gaan uitgemakt dient te worden welke fase waterig en welke organisch is. In weinige gevallen betreft het 2 niet-mengbare organische fasen, zoals bijvoorbeeld methanol of ethanol en alifatische koolwaterstoffen.

6.1.2.4.1 vaste fractie

Bestaat het staal uit een vaste fractie en een waterige fractie dan wordt de vaste fractie na afzonderen en vermengen met Na₂SO₄ onderworpen aan een vloeistofextractie met aceton zoals hierboven beschreven voor vaste monsters (zie 6.1.1).

Bestaat het staal uit een vaste fractie en een organische vloeistof, dan wordt de vaste fase niet geanalyseerd tenzij hierom expliciet gevraagd werd.

6.1.2.4.2 waterige fractie

Bestaat het staal uit een vaste fractie en een waterige fractie dan wordt de waterige fractie aan een dampfase-analyse onderworpen met het oog op de bepaling van de verontreiniging met vluchtige verbindingen en wordt het waterstaal geëxtraheerd met dichloormethaan of met vaste fase zoals hierboven beschreven voor waterstalen (zie 6.1.2.1).

Bestaat het staal uit een waterige fase en een organische fase dan wordt de waterige fase niet geanalyseerd, tenzij hierom expliciet gevraagd werd.

6.1.2.4.3 organische fractie

Op de organische fractie wordt, zoals hierboven beschreven onder 6.1.2.3 voor organische vloeistoffen, een dampfase-analyse uitgevoerd met het oog op de bepaling van de vluchtige verbindingen en wordt een 0,05% verdunning in dichloormethaan geanalyseerd voor de bepaling van de minder vluchtige fractie.

6.2 GC-MS ANALYSE

6.2.1 GC-MS INSTELLINGEN

Hieronder zijn typische instellingen voor de gaschromatograaf en de massaspectrometer weergegeven.

Kolom: DB-5MS of equivalent, 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (1)

GC-instellingen

Draaggas en modus:	Helium, constant flow 0,7-1 ml/min
Interfacetemperatuur:	280°C
Split vent:	60 ml/min

MS-instellingen

Brontemperatuur:	230°C
Electronenenergie :	70 eV
Scan range :	35-500 m/z (2)
Scan snelheid :	1,63 scans/sec
Solvent delay :	6 min (vloeistofinjectie), 0 min (headspace)
Quadrupooltemperatuur:	150°C

Injectie*Vloeistofinjectie*

Modus :	Splitless (purge on na 1 min)
Injectietemperatuur :	300°C
Injectievolume:	1 µl vloeistof

Headspace (loopinjectie)

Oventemperatuur :	80°C (vast), 70°C (water), 50°C (organische vloeistoffen)
Looptemperatuur :	oventemp. + 10°C
Transfer line temp. :	oventemp. + 20°C
Vial pressurization :	100 kPa
Vial equilibr. time:	10 min
Pressurization time :	0,13 min
Loop fill time :	0,15 min
Loop equilibr. time :	0,02 min
Injection time:	1,0 min
Loop volume :	1 ml

Temperatuursprogrammatie

Opmerking: de temperatuursprogrammatie dient van die aard te zijn dat C40 nog gedetecteerd kan worden

solvent: aceton (of THF)

50°C:	isotherm gedurende 1 min
50°C → 300°C:	10°C / min
300°C:	isotherm gedurende 19 min
totale duur:	45 min

solvent: dichloormethaan

40°C:	isotherm gedurende 1 min
40°C → 300°C:	10°C / min
300°C :	isotherm gedurende 18 min
totale duur:	45 min

headspace:

35°C → 250°C :	10°C/min
totale duur:	21,5 min

Opmerkingen:

(1) voor de bepaling van de matig vluchtige verbindingen wordt gebruik gemaakt van een apolaire kolom van minstens 50 m: de scheiding dient te gebeuren op basis van kookpunt en de kolom dient voldoende lang te zijn,

met een maximale interne diameter van 0,25 μm , om piekoverlapping (en dus het bekomen van onzuivere spectra) te beperken; voor de bepaling van de vluchtige verontreiniging kan indien gewenst gebruik gemaakt worden van een andere kolom met semipolaire fase, dikkere film of grotere diameter

(2) er wordt gestart vanaf m/z 35 om een zo hoog mogelijke signaal-ruis verhouding te bekomen (onderdrukking van het signaal afkomstig van stikstofmoleculen). Dit maakt echter dat methanol, formaldehyde en andere vluchtige verbindingen mogelijk niet detecteerbaar zijn. Wordt de aanwezigheid hiervan vermoed dan wordt een headspace analyse startend vanaf m/z 29 uitgevoerd.

6.2.2 TUNING VAN DE MASSASPECTROMETER

Voorafgaandelijk aan de analyses wordt de massaspectrometer, door geschikte keuzen van spanningen voor de verschillende lenzen van het systeem, ingesteld naar de onderstaande relatieve respons voor enkele typische massa's van PFTBA (perfluorotributylamine) :

m/z :	69	relatieve intensiteit :	100 %
	219		± 45 %
	502		$\pm 2,5$ %

Stel de piekbreedte in op 0,5 amu.

De tuning kan manueel of automatisch verlopen. De tuning wordt dagelijks uitgevoerd.

6.2.3 DATA ACQUISITIE

Voor de werkwijze wordt verwezen naar de handleiding van het gebruikte apparaat.

6.2.4 DATA ANALYSE

Van elke geregistreerde piek in het chromatogram met signaal/ruis verhouding >20 wordt aan de top van de piek het massaspectrum opgevraagd. Hiervan kan, indien het wenselijk is om een zuiverder spectrum te bekomen, het massaspectrum genomen aan de voet van de piek afgetrokken worden. Gebruik makend van het in de software aanwezige algoritme wordt het bekomen massaspectrum vergeleken met de massaspectra aanwezig in de bibliotheken van het datastation (forward search) of omgekeerd wordt nagegaan in welke mate spectra aanwezig in de bibliotheken deel uitmaken van het geregistreerde spectrum (reversed research). Indien beide zoekmogelijkheden aanwezig zijn in de software van het toestel dan wordt aan reversed search de voorkeur gegeven. In volgorde van de mate van overeenkomst tussen geregistreerd spectrum en in de bibliotheek aangetroffen spectrum wordt door het datastation een opsomming gegeven van mogelijke kandidaat verbindingen samen met een waarde die de mate van overeenkomst weergeeft (match factor). Het hele proces van data-analyse kan manueel gebeuren (de operator gaat piek voor piek de identiteit van de verbinding na) of automatisch met behulp van een in de software aanwezige macro.

6.2.5 INTERPRETATIE VAN DE CHROMATOGRAMMEN EN RAPPORTERING

Een identificatie wordt als correct aanvaard indien de opgegeven *match* of *quality* factor groter is dan 80 %. Worden verschillende verbindingen voorgesteld met voldoende hoge en vergelijkbare match factoren dan wordt die verbinding gekozen die afhankelijk van de herkomst van het genomen monster als meest relevant wordt beschouwd of die overeenkomt met de verwachte verontreiniging. Dikwijls helpt de aanwezigheid van soortgelijke verbindingen in de opgegeven lijst van kandidaatverbindingen, alsook de identiteit van andere in het chromatogram voorkomende verbindingen, de keuze bepalen. Vergelijk in elk geval het geregistreerde spectrum met de beste keuzes uit de bibliotheek. Het kan gebeuren dat de eerste keuze niet de beste is, omdat een

specifieke m/z aanwezig voor het monster niet teruggevonden wordt in het spectrum van de eerste keuze maar wel in de daaropvolgende spectra. Zijn voor éénzelfde verbinding verschillende plaatsisomeren mogelijk dan wordt in het verslag het isomeer niet vermeld behalve indien de match factoren gevoelig verschillen ($> 10\%$) of indien op basis van de retentietijd hierover uitsluitel gegeven kan worden. Hetzelfde geldt voor verbindingen die tot een welbepaalde klasse behoren en weinig verschillende massaspectra geven zoals bijvoorbeeld alkanen, (gealkyleerde) polyaromaten, alkyltalaten, alkylbenzenen, enzovoort. In het verslag wordt bij identificatie van dergelijke verbindingen alleen de klassenaam vermeld tenzij op basis van het spectrum of op basis van de retentietijd uitsluitel over de ware identiteit kan gegeven worden. Vermeld eventueel het koolstofgetal. Benoem wel de 16 EPA polyaromaten.

Probeer zoveel mogelijk triviale namen te gebruiken (eventueel vergezeld van de IUPAC benaming) en vermeld het CAS nummer. Tracht ook de verbinding te duiden (bijvoorbeeld desethylatrazine, atrazine metaboliet).

Voor een match factor gelegen tussen 70 en 80 % dienen het geregistreerde spectrum en het spectrum van de voorgestelde verbinding nader bekeken te worden. De voorgestelde verbinding wordt aanvaard indien ze voor het genomen monster als relevant wordt beschouwd en indien voor alle meest karakteristieke ionen een overeenkomst bestaat.

Is de hoogste match factor bekomen voor een welbepaalde piek gelegen tussen 50 en 70 %, dan mag in het verslag de verbinding alleen weergegeven worden voorafgegaan van de vermelding *vermoedelijk aanwezig*, tenzij de verbinding deel uitmaakt van de verwachte verontreiniging.

Van identificaties met match factoren kleiner dan 50 %, wordt normaal geen melding gemaakt in het verslag.

Aan elk van de geïdentificeerde verbindingen kan een geschatte concentratie toegekend worden. De concentratie wordt bepaald uit de verhouding van de piekoppervlakte van de verbinding en deze van 4,4'-dibroombifenyyl (tolueen-d8 in geval van dampfase-analyse), voor zover geen andere verbindingen co-elueren met 4,4'-dibroombifenyyl (respectievelijk tolueen-d8). Is dit laatste wel het geval dan wordt de piekoppervlakte van 4,4'-dibroombifenyyl (respectievelijk tolueen-d8) genomen zoals deze geregistreerd werd voor de solventblanco (zie hieronder).

Vermeld in het verslag de berekende gehalten vergezeld van de clause : "Indicatief resultaat, niet geschikt voor toetsing aan normen".

Vermeld in het verslag het aantal niet-geïdentificeerde pieken alsook de relatieve bijdrage hiervan tot het totaal.

Indien de analysevraag vergezeld gaat van een specifieke probleemstelling (bijvoorbeeld patroonherkenning olie, ...) mag van bovenstaande vuistregels met betrekking tot rapportering worden afgeweken, en een probleemgericht antwoord geformuleerd worden.

7 KWALITEITSCONTROLE

7.1 SOLVENT/PROCEDUREBLANCO

Voor elke analysereeks wordt, in geval van vaste monsters en oliemonsters, 1 μl van het solvent rechtstreeks in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

Voor watermonsters wordt éénzelfde hoeveelheid solvent, zoals gebruikt wordt voor de extractie en dat 4,4'-dibroombifenyyl bevat, ingedampt tot een eindvolume van 1 ml en hiervan wordt 1 μl in

de gaschromatograaf geïnjecteerd. In geval van vaste fase extractie van watermonsters wordt het te gebruiken adsorbens met het solvent gespoeld volgens de gewone desorptieprocedure waarna het extract ingedampt en geanalyseerd wordt.

In geval van dampfase-analyse wordt blanco mineraal water geanalyseerd waaraan interne standaard en in geval van bodem/afvalstalen 0,5 ml methanol werd toegevoegd.

De chromatogrammen van de blanco's dienen vrij te zijn van pieken andere dan deze die behoren bij typische solventonzuiverheden (BHT voor THF, diacetonolcohol voor aceton, ...). Bij de interpretatie van chromatogrammen van monsters dient geverifieerd te worden of een gedetecteerde component niet kan verklaard worden door de bijhorende blanco; in dat geval wordt de component niet gerapporteerd.

7.2 TESTEN VAN DE KOLOMKWALITEIT

Op regelmatige basis wordt de kwaliteit van de kolom getest. Dit gebeurt aan de hand van het Grobmengsel. Het mengsel wordt split geïnjecteerd.

Voor elk van de in het mengsel aanwezige verbindingen dient een signaal bekomen te worden. Mogelijk wordt voor sommige verbindingen een onvoldoend groot signaal of piekdistortie waargenomen, wijzend op adsorptie-activiteit in de kolom voor die klasse van verbindingen (gebruik in geval van split/splitless injectoren vers gereinigde en gedesactiveerde liners; verwijder voorafgaandelijk de eerste halve meter van de kolom). Worden één of meerdere verbindingen uit het mengsel niet meer waargenomen in het chromatogram dan is de kolom aan vervanging toe.

Tegelijk kan het scheidingsgetal geregistreerd worden, dat een maat is voor het scheidend vermogen (resolutie) van de kolom. Men kan hiervoor bijvoorbeeld het gemiddelde nemen van het scheidingsgetal bepaald uitgaande van de paren methyldecanoat/methylundecanoat en methylundecanoat/methyldodecanoat. Het scheidingsgetal wordt gegeven door:

$$SG = \frac{tR(2) - tR(1)}{w_{1/2}(2) + w_{1/2}(1)} - 1$$

waarbij tR en $w_{1/2}$ de retentietijd en de piekbreedte op halve hoogte voorstellen.

7.3 CONTROLE VAN DE KWALITEIT VAN HET GEREGISTREERDE SPECTRUM

Injecteer bij elke analysereeks 1 μ l van de BFB oplossing, neem het chromatogram op en registreer het massaspectrum voor BFB. Het spectrum dient aan volgende criteria te voldoen:

m/z	50	intensiteit	15-40 % van m/z 95
	75		30-60 % van m/z 95
	95		100 %
	96		5-9 % van m/z 95
	173		< 2 % van m/z 174
	174		> 50 % van m/z 95
	175		5-9 % van m/z 174
	176		95-101 % van m/z 174
	177		5-9 % van m/z 176

Indien aan deze criteria niet voldaan kan worden (één enkele afwijking is toegestaan) dan dient de massaspectrometer opnieuw getuned te worden of dient in het ergste geval de ionenbron of zelfs de quadrupool gereinigd te worden.

7.4 CONTROLE VAN DE IDENTIFICATIEPROCEDURE

Analyseer het voor het Grobmengsel geïnjecteerde chromatogram van 7.2. Alle aanwezige verbindingen dienen juist geïdentificeerd te zijn. Voor een signaal-ruis verhouding van minimum 50 is de match factor groter dan 80 %.

8 ANALYSEGANG

Een typische analysegang is schematisch hieronder weergegeven.

Op regelmatige basis:

injecteer het <u>Grobmengsel</u> :	alle verbindingen aanwezig ?
controleer de kolomkwaliteit:	statistische beheersing OK ?
registreer het scheidingsgetal:	alle verbindingen juist geïdentificeerd ?
voer een identificatie-analyse uit:	match factor > 80 % voor S/R ≥ 50 ?

Elke analysereeks:

tune de massaspectrometer naar optimale respons voor m/z 69, 219 en 502 (6.2.2)

injecteer <u>solvent/procedureblanco</u> :	blanco interferentievrij ?
--	-----------------------------------

injecteer de <u>BFB oplossing</u> :	spectrum conform criteria 7.3?
-------------------------------------	---------------------------------------

injecteer de monsterextracten en interpreteer de chromatogrammen conform 6.2.5

9 VEILIGHEID

De toegeleverde monsters bevatten potentieel schadelijke en toxische verbindingen. De behandeling van de stalen gebeurt steeds met de nodige voorzichtigheid. Het dragen van handschoenen en het gebruik van een ventilatiekast bij de behandeling van de monsters is aangewezen.

De in de procedure vermelde extractiesolventen zijn schadelijk. Langdurige blootstelling aan het solvent dient vermeden te worden.