

Bepaling van vluchtige organische verbindingen in water

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	4
2.1	<i>Preconcentrering</i>	4
2.1.1	<i>Purge and trap</i>	4
2.1.2	<i>Dampfasebemonstering</i>	4
2.2	<i>Identificatie</i>	4
2.3	<i>Kwantificering</i>	5
3	OPMERKINGEN	5
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	5
5	REAGENTIA en OPLOSSINGEN	5
5.1	<i>Reagentia</i>	5
5.2	<i>Oplossingen</i>	6
6	PROCEDURE	6
6.1	<i>Preconcentrering</i>	6
6.2	<i>GC-MS instellingen</i>	7
6.3	<i>Kalibratie</i>	9
6.4	<i>Identificatie</i>	10
6.5	<i>Kwantificering</i>	11
7	BEREKENINGEN	11
8	KWALITEITSCONTROLE	12
8.1	<i>Responslineariteit</i>	12
8.2	<i>Relatieve responsfactoren</i>	12
8.3	<i>Gaschromatografische scheiding</i>	12
8.4	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)</i>	12
8.5	<i>Procedureblanco</i>	13
8.6	<i>Controlestaal</i>	13
8.7	<i>Controle op matrixeffecten</i>	13
9	REFERENTIES	13
	BIJLAGE A : TYPISCHE WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN VLUCHTIGE VERBINDINGEN IN WATER	14
	BIJLAGE B : GCMS total ion chromatogram voor de EPA 524.2 VOC standaard	15

1 TOEPASSINGSGBIED

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van een reeks vluchtige aromatische en gehalogeneerde verbindingen (met kookpunten gaande van -30°C tot 218°C) in oppervlaktewater, grondwater, drinkwater en afvalwater. De lijst van verbindingen is overeenkomstig met deze van EPA 502, 524.2 en 624 en is hieronder weergegeven. De verbindingen gemarkeerd met * zijn onder normale omstandigheden van druk en temperatuur gassen; zij kunnen omwille van de geringe houdbaarheid van stalen en standaarden niet kwantitatief bepaald worden. Ook voor de bepaling van de alkanen geldt dat dit slechts op indicatieve wijze kan gebeuren.

Tabel 1: Lijst van vluchtige verbindingen bepaalbaar met deze analysemethode

benzeen	1,1-dichloropropaan
tolueen	koolstoftetrachloride
ethylbenzeen	1,2-dichloorethaan
m- + p-xyleen	trichloorethyleen
o-xyleen	1,2-dichloropropaan
styreen	dibromomethaan
isopropylbenzeen	bromodichloromethaan
n-propylbenzeen	1,3-dichloropropaan,cis
1,3,5-trimethylbenzeen	1,3-trichloropropaan,trans
tert-butylbenzeen	1,1,2-trichloroethaan
1,2,4-trimethylbenzeen	tetrachloroethyleen
sec-butylbenzeen	1,3-dichloropropaan
p-isopropyltolueen	dibromochloromethaan
n-butylbenzeen	1,2-dibromoethaan
naftaleen	chlorobenzeen
dichlorodifluoromethaan *	1,1,1,2-tetrachloroethaan
chloromethaan *	bromoform
vinylchloride *	1,1,1,2-tetrachloroethaan
bromomethaan *	bromobenzeen
chloroethaan *	1,2,3-trichloropropaan
trichlorofluoromethaan *	2-chlorotolueen
1,1-dichloroethaan	4-chlorotolueen
dichloromethaan	1,3-dichlorobenzeen
1,2-dichloroethaan,trans	1,4-dichlorobenzeen
1,1-dichloroethaan	1,2-dichlorobenzeen
2,2-dichloropropaan	1,2-dibromo-3-chloropropaan
1,2-dichloroethaan,cis	1,2,4-trichlorobenzeen
bromochloromethaan	hexachlorobutadien
chloroform	1,2,3-trichlorobenzeen
1,1,1-trichloroethaan	1,3,5-trichlorobenzeen
methyl-tert.butyl-ether (MTBE)	n-hexaan
n-heptaan	n-octaan
1,2,3-trimethylbenzeen	

De methode behelst een purge and trap preconcentrering of een dampfasebemonstering (headspace), gevolgd door GC-MS analyse. De GC-MS analyse laat identificatie van de aanwezige verontreiniging toe. Verbindingen die gedetecteerd worden maar niet aanwezig zijn in de

hierboven staande nominatieve lijst kunnen indicatief bepaald worden. De aantoonbaarheidsgrenzen van deze methode bedragen typisch 0.1 - 1 µg/l.

Opmerking :

- Naast de componenten in het toepassingsgebied kunnen ook andere vluchtige organische verbindingen bepaald worden met deze methode zoals bv. hexachloorethaan.
- De bepaling van hexaan, heptaan en octaan is enkel van toepassing in het kader van onderzoek naar bodem- en grondwaterverontreiniging.

2 PRINCIPE

2.1 PRECONCENTRERING

Waterstalen worden afhankelijk van de aanwezige verontreiniging al dan niet verdund met water en gedopeerd met interne standaarden. De aldus bekomen waterstalen worden geanalyseerd met dampfasebemonstering-GC/MS of purge and trap-GC/MS.

2.1.1 PURGE AND TRAP

Het waterstaal wordt in een purgeerkolf doorborreld met helium. Het heliumeffluent wordt over een adsorbens geleid waarop de pollutanten gevangen worden. Het purgeren grijpt plaats in neutraal midden.

De op het adsorbens gevangen vluchtige verbindingen worden thermisch gedesorbeerd en met behulp van een draaggas over een koude val geleid, waar de verbindingen opnieuw verzameld worden. Na een snelle verhitting van de koude val worden ze via een verwarmde transferlijn in een gaschromatograaf, uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC/MS), geïnjecteerd.

2.1.2 DAMPFASEBEMONSTERING

Het waterstaal wordt op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en afgeleid naar de GC/MS.

Opmerkingen:

- aan het waterstaal kan een hoeveelheid zout toegevoegd worden om de instelling van het evenwicht te versnellen en om de gevoeligheid te verhogen;
- de gevoeligheid kan ook verhoogd worden door de dampfase te preconcentreren op een adsorbens. Na desorptie worden de vrijgesteld componenten (al dan niet na focusering d.m.v. een koude val) geanalyseerd met GC/MS.

2.2 IDENTIFICATIE

De analyse gebeurt met behulp van de GC/MS techniek. Identificatie van de vluchtige verbindingen wordt uitgevoerd op basis van de retentietijden van de pieken in het ionchromatogram dat geëxtraheerd wordt uit de lineaire scan opname (*extracted ion chromatogram*). Bijkomend kan de herkenning gebeuren door vergelijking van de geregistreerde full scan spectra met deze aanwezig in de spectrabibliotheek of aan de hand van de relatieve intensiteiten van specifieke ionen.

Opmerking:

indien nodig kan een meer gevoelige SIM- (of SIR-) analyse toegepast worden om bepaalde normwaarden te bereiken.

2.3 KWANTIFICERING

Voor de kwantitatieve bepaling van de pollutanten wordt gebruik gemaakt van de interne standaardmethode. Als interne standaarden worden isotoop gemerkte of gefluoreerde verbindingen gebruikt. De kwantificering gebeurt door vergelijking van de geïntegreerde piekoppervlakken van de meest karakteristieke ionen voor de verbindingen en de interne standaarden.

3 OPMERKINGEN

Voor de bewaringcondities en –termijnen wordt verwezen naar de procedure WAC/A/010.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 injectiespuiten van verschillende volumes tussen 10 en 250 µl
- 4.2 pH-indicator papier of pH-meter
- 4.3 ultrasoonbad
- 4.4 in geval van purge and trap: een purge and trap eenheid, welke typisch bestaat uit een purgeervat, een adsorptie-buis, een thermische desorptie-eenheid en een koude val. Bij voorkeur is de eenheid uitgerust met een automatische monsterwisselaar. De purge and trap eenheid moet opgesteld zijn in een laboratoriumomgeving vrij van contaminatiebronnen
- 4.5 een dampfasebemonsteringsautomaat (headspace-automaat), uitgerust met een monsterwisselaar, een eenheid voor de thermostatisatie van de waterstalen en een dampfase-injectiesysteem. Het toestel is eventueel uitgerust met een adsorptietrap en/of met een koude val.
- 4.6 monsterflesjes , voorzien van crimp cap en rubberen septum met teflon afschermlaag, bestemd voor dampfase-analyse
- 4.7 een gaschromatograaf uitgerust voor het gebruik van capillaire kolommen. De injectiepoort is eventueel voorzien van een regelbare effluentsplitter
- 4.8 analytische kolom: capillaire kolom met apolaire of semipolaire chemisch gebonden fase. Opmerking : m- en p-xyleen coëlueren gewoonlijk op een apolaire kolom en kunnen ook niet massaspectrometrisch onderscheiden worden. Zij worden niet afzonderlijk bepaald, maar als som van beiden op het verslag weergegeven.
- 4.9 een lage resolutie massaspectrometer

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 REAGENTIA

- 5.1.1. Helium, He: zuiverheid minstens 99.9999 %
- 5.1.2. Blancowater: bvb. mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)
- 5.1.3. Natriumchloride of natriumsulfaat: p.a.
- 5.1.4. Methanol, MeOH: geschikt voor residu-analyse of van purge & trap kwaliteit
- 5.1.5. Interne standaarden: zuiverheid minstens 98 %. Voorbeelden zijn:

d8-tolueen
d8-styreen

d5-chloorbenzeen
d4-1,2-dichloorbenzeen

d10-ethylbenzeen	fluorbenzeen
d4-1,2-dichloorethaan	d10-xyleen
d6-benzeen	d4-1,4-dichlorobenzeen

Opmerking: Gebruik bij voorkeur minstens 2 interne standaarden gekozen over het volledige retentietijdgebied

5.2 OPLOSSINGEN

5.2.1. Primaire standaardoplossingen

Van de interne standaarden worden primaire standaardoplossingen van ongeveer 1000 µg/g in methanol gemaakt.

Oplossingen in methanol van verbindingen vermeld in tabel 1 zijn beschikbaar in de handel. Deze oplossingen zijn verpakt in dichtgelaste glazen ampoules en zijn in principe onbeperkt houdbaar. Oplossingen van de 6 meest vluchtige verbindingen (* in tabel 1) worden afzonderlijk verkocht.

5.2.2. Werkstandaardoplossingen

Uitgaande van de primaire standaardoplossing wordt een reeks oplossingen gemaakt waarbij de concentraties van de verbindingen variëren en deze van de gemerkte verbindingen constant gehouden wordt. Het concentratieniveau is afhankelijk van de gevoeligheid van de gebruikte techniek (purge and trap of headspace). De werkstandaarden worden aangemaakt in methanol.

5.2.3. Interne standaardoplossingen voor dopering

Deze oplossing wordt bereid in methanol uitgaande van de primaire interne standaardoplossing. De concentratie is afhankelijk van de gevoeligheid van de gebruikte techniek.

6 PROCEDURE

6.1 PRECONCENTRERING

6.1.1 Purge and trap

Van waterstalen wordt met behulp van een pipet (of via een automaat) een bekende hoeveelheid in het purgeervatgebracht. Het monster wordt eventueel met blancowater verdund, afhankelijk van het verwachte concentratieniveau. Om eventuele degradatie van het adsorbens door ontwijkende zuren te voorkomen worden monsters met een pH-waarde kleiner dan 7 geneutraliseerd door toevoegen van NaOH 6N.

Het te purgeren watermonster wordt rechtstreeks in de purgeerkolf gedopeerd met een gekende hoeveelheid interne standaard tot een eindconcentratie van bv. 20 tot 50 µg/l.

Het purgeervat wordt opgewarmd en doorborreld met Helium; de vluchtige componenten worden door de gasstroom meegesleurd en over het adsorbens geleid waar ze gevangen worden. Eventueel is het toestel uitgerust met een zgn. "moisture control system" dat ervoor zorgt dat er tijdens het purgeren slechts een minimale hoeveelheid water op het adsorptiepatroon terechtkomt. Na het purgeren gebeurt er een "dry purge" van het adsorptiepatroon om water te verwijderen. Het adsorbens wordt vervolgens opgewarmd om de gevangen componenten te desoberen; ze worden met een heliumstroom naar een koude val geleid en gefocuseerd tot een nauwe band. Nadat de desorptie is beëindigd wordt de koude val snel opgewarmd en worden de componenten door het draaggas overgebracht naar de capillaire kolom in de gaschromatograaf.

Typische werkvoorwaarden voor de purge and trap zijn weergegeven in bijlage 1.

6.1.2 Dampfasebemonstering

Hieronder is alleen het looptype injectiesysteem besproken. In de handel zijn ook andere systemen verkrijgbaar waarmee goede resultaten bekomen kunnen worden (bvb. spuitinjectie of het "pressure balanced" injectiesysteem).

Voor een goede kwantitatieve dampfase-analyse is het essentieel dat het proces van de dampfasebemonstering voor alle stalen en standaarden steeds op identieke wijze gebeurt : met dezelfde hoeveelheid monster in monsterflesjes van gelijk volume (dezelfde gas-vloeistof verhouding), met dezelfde zouthoeveelheid, met gelijke thermostatisatieduur en -temperatuur, en met dezelfde schudcondities.

Van waterstalen wordt een gekende hoeveelheid overgebracht in een headspace monsterflesje en na dopering met interne standaard wordt het flesje afgesloten met een crimp cap. Desgewenst wordt vooraf een hoeveelheid zout in het flesje gebracht (natriumchloride of natriumsulfaat); het toevoegen van zout is geen noodzaak maar kan de gevoeligheid doen toenemen; ook stelt de evenwichtsverdeling tussen gasfase en vloeibare fase zich sneller in. Het monsterflesje wordt gedurende 10 min. gesoniceerd en nadien overgebracht naar de monsterwisselaar van de headspace automaat.

Het monsterflesje wordt gedurende een bepaalde tijd opgewarmd in de oven van het headspace-toestel. De vluchtige organische componenten zullen migreren naar de dampfase en na verloop van tijd zal er zich een evenwicht instellen tussen de concentratie in de dampfase en in de vloeibare fase. Het monsterflesje wordt vervolgens onder druk gebracht met Helium. Daarna wordt de dampfase ontspannen in een loop. De inhoud van de loop wordt door het GC-draaggas naar de analytische kolom overgebracht. Eventueel worden de vluchtige verbindingen gefocuseerd d.m.v. een koude val; de val wordt daarna snel opgewarmd zodat de componenten door het draaggas overgebracht worden naar de capillaire kolom in de gaschromatograaf.

Typische werkvoorwaarden voor dampfasebemonstering zijn weergegeven in bijlage 1.

6.2 GC-MS INSTELLINGEN

Het draaggas met de vluchtige verbindingen wordt in de injector van de gaschromatograaf eventueel gesplit. De capillaire kolom wordt opgewarmd. en de verbindingen worden chromatografisch gescheiden. De detectie gebeurt met een lage resolutie massaspectrometer in de SCAN-mode.

Typische GC-MS werkvoorwaarden zijn weergegeven in bijlage 1. Een GC-MS totaal ionenchromatogram is weergegeven in bijlage 2. Uit het totaal ionenchromatogram worden voor elke verbinding de karakteristieke ionenchromatogrammen geëxtraheerd:

- het "target" ion geeft in principe de grootste respons en wordt gebruikt voor de kwantificering;
- het "qualifier" ion komt overeen met een karakteristiek fragment dat m.b.t. positieve identificatie in een welbepaalde verhouding t.o.v. het "target" ion dient teruggevonden te worden; deze verhouding wordt bepaald aan de hand van een kalibratie-oplossing.

De typische "target" en "qualifier" ionen van de vluchtige verbindingen zijn weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel 2: m/z-waarden voor target en qualifier ionen en retentietijden

	verbinding	target m/z	qualifier m/z
IS	d6-benzeen	56	84
IS	d8-tolueen	98	100
IS	d8-styreen	112	110
IS	d10-ethylbenzeen	98	116
IS	d4-1,2-dichloorethaan	65*	67
IS	d4-1,4-dichloorbenzeen	152	150**
IS	d5-chloorbenzeen	117	82
1	dichlorodifluoromethaan	85	87
2	chloromethaan	50	52
3	vinylchloride	62	64
4	bromomethaan	94	96
5	chloroethaan	64	66
6	trichlorofluoromethaan	101	103
7	1,1-dichloroetheen	96	61
8	dichloromethaan	84	49
9	1,2-dichloroetheen,trans	96	61
10	1,1-dichloroethaan	63	65
11	1,2-dichloroetheen,cis	96	61
12	2,2-dichloropropaan	77	79
13	bromochloromethaan	130	128
14	chloroform	83	85
15	1,1,1-trichloroethaan	97	99
16	1,2-dichloorethaan	62	64
17	1,1-dichloroproppeen	110	75
18	koolstoftetrachloride	117	119
19	benzeen	78	77
20	trichloorethyleen	130	132
21	1,2-dichloropropaan	63	62
22	dibromomethaan	174	93
23	bromodichloromethaan	83	85
24	1,3-dichloroproppeen,cis	75	110
25	tolueen	91	92
26	1,3-trichloroproppeen,trans	75	110
27	1,1,2-trichloroethaan	97	99
28	1,3-dichloropropaan	76	78
29	dibromochloromethaan	129	127
30	tetrachloroetheen	166	164
31	1,2-dibromoethaan	107	109
32	chloorbenzeen	112	77
33	1,1,1,2-tetrachloroethaan	131	133
34	ethylbenzeen	106	91
35	m-xyleen	106	91
36	p-xyleen	106	91
37	o-xyleen	106	91

	verbinding	target m/z	qualifier m/z
38	styreen	104	103
39	bromoform	173	175
40	1,1,2,2-tetrachloroethaan	83	85
41	isopropylbenzeen	105	120
42	1,2,3-trichloropropaan	110	75
43	bromobenzeen	156	158
44	2-chlorotolueen	126	91
45	propylbenzeen	120	91
46	4-chlorotolueen	126	91
47	1,3,5-trimethylbenzeen	105	120
48	tert.butylbenzeen	119	134
49	1,2,4-trimethylbenzeen	105	120
50	1,3-dichlorobenzeen	146	148
51	sec.butylbenzeen	105	134
52	1,4-dichlorobenzeen	146	148
53	p-isopropyltolueen	119	134
54	1,2-dichlorobenzeen	146	148
55	n.butylbenzeen	134	91
56	1,2-dibromo-3-chloropropaan	157	155
57	1,2,4-trichlorobenzeen	180	182
58	hexachlorobutadieen	225	260
59	naftaleen	128	127
60	1,2,3-trichlorobenzeen	180	182
61	1,2,3-trimethylbenzeen	105	120
62	MTBE	73	57
63	n-hexaan	57	86
64	n-heptaan	57	100
65	n-octaan	57	114

Opmerking :

indien d4-1,2-dichloorethaan als interne standaard gebruikt wordt dan moet hiervan de bijdrage van natief dichloorethaan bij m/z 65 afgetrokken worden. De bijdrage bedraagt ca 5% van het signaal geregistreerd bij m/z 62.

6.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende vluchtige verbindingen gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde interne standaard die bij het begin van de analyse aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratiestandaarden worden aangemaakt door een hoeveelheid blancowater in de purgeerkolf of de headspacevial te doperen met werkoplossingen van natieve en gemerkte componenten. De kalibratiestandaarden ondergaan de volledige procedure van purge and trap of headspace preconcentrering zoals hierboven beschreven.

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 stalen (max. 20) een kalibratie-oplossing geïnjecteerd. De concentraties van de vluchtige verbindingen 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

RRF_i	=	relatieve responsfactor van VOC-component i
A_i	=	piekoppervlakte van VOC-component i bij analyse van de kalibratie-oplossing
C_i	=	concentratie (in $\mu\text{g/l}$) van VOC-component i in de geanalyseerde kalibratie-oplossing
C_{IS}	=	concentratie (in $\mu\text{g/l}$) van de overeenkomstige interne standaard in de geanalyseerde kalibratie-oplossing
A_{IS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij analyse van de kalibratie-oplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratie-oplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd. De RRFen van de 2 kalibratie-oplossingen mogen niet meer dan 15 % van dat gemiddelde afwijken.

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 3 kalibratie-oplossingen 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 VOC 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 stalen (max. 20) 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 kalibratie-oplossingen 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 VOC 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 stalen (max. 20) wordt een kalibratie-oplossing geïnjecteerd om de geldigheid van de kalibratiecurve te controleren; deze standaard mag maximaal 10% afwijken van de curve.

6.4 IDENTIFICATIE

Identificatie gebeurt door extractie van de voor de verbinding karakteristieke ionchromatogrammen en vergelijking van de waargenomen retentietijd met deze bepaald voor de

kalibratiestandaard. De retentietijd mag niet meer dan 5 sec. verschillen van de voor de verbinding waargenomen retentietijd in de kalibratiestandaard, rekening houdend met een eventuele verschuiving geregistreerd voor de interne standaard.

Bijkomende bevestiging van de identiteit kan verkregen worden door het uitvoeren van een zoekopdracht in de spectrabibliotheek of door vergelijking van het fragmentatiepatroon waargenomen in het staal met deze in de kalibratiestandaard. Ook verbindingen niet aanwezig in de bovenstaande nominatieve lijst kunnen door spectravergelijking geïdentificeerd worden.

6.5 KWANTIFICERING

Elke verbinding aanwezig in de nominatieve lijst kan worden gekwantificeerd door integratie van de overeenkomstige piek in het ionchromatogram van het meest karakteristieke ion (target ion). Van de geïdentificeerde pieken wordt de oppervlakte of alternatief de piekhoogte bepaald.

De aanwezigheid van vluchtige verbindingen 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 $[RT + \Delta RT(IS) - 5 \text{ sec} \leq RT' \leq RT + \Delta RT(IS) + 5 \text{ sec}]$.

De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z en de signaal/ruis verhouding, en verder op de elutievolgorde zoals experimenteel vastgelegd.

In tabel 2 zijn de karakteristieke massa's van de vluchtige verbindingen en van de interne standaarden weergegeven.

Opmerkingen:

- indien de bovenste lineaire grens van de detector overschreden is, dan dient de analyse hernomen te worden uitgaande van een verdund waterstaal;
- verbindingen niet aanwezig in de nominatieve lijst kunnen indicatief gekwantificeerd worden door integratie van de piekoppervlakken van zowel verbindingen als interne standaard in het total ion chromatogram.

7 BEREKENINGEN

Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakten van de VOC-component en de overeenkomstige interne standaard in de resp. ionchromatogrammen van het staal, en rekening houdend met de staalinname kan de concentratie van elke VOC-component in het monster berekend worden. Onderstaande formule geeft de berekening weer in geval de kalibratie gebaseerd is op RRFen :

$$C_i = \frac{A_i \times g_{IS}}{A_{IS} \times \langle RRF_i \rangle \times V}$$

met

A_i , A_{IS} en $\langle RRF_i \rangle$ zoals hierboven en

C_i = het gehalte in $\mu\text{g/l}$ van de VOC-component i in het monster

g_{IS} = hoeveelheid in μg van de overeenkomstige interne standaard toegevoegd aan het waterstaal ingenomen voor analyse

V = het volume monster (l) ingenomen voor analyse

Aantoonbaarheidsgrenzen:

De laagst aantoonbare concentratie die voor de verbindingen in een monster kan gemeten worden is afhankelijk van de gevoeligheid van het meetinstrument, de aard van de matrix, de hoeveelheid monster die in behandeling genomen werd, de kwaliteit van de gebruikte reagentia, enz. Voor de niet-gedetectedeerde VOC verbindingen worden "<"-waarden gerapporteerd overeenkomend met of groter dan 2 keer de aantoonbaarheidsgrenzen. De aantoonbaarheidsgrenzen dienen kleiner te zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrenzen.

8 KWALITEITSCONTROLE

8.1 RESPONSLINEARITEIT

Indien bij purge and trap preconcentrering verschillende splitinstellingen toegepast worden (i.f.v. de belading van de stalen), dient voor elke splitinstelling het overeenkomstig lineair gebied bepaald te worden.

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

Opmerking:

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. De watermonsters worden met blancowater verdund. Eventueel wordt gewerkt bij een hogere splitverhouding (purge and trap benadering).

8.2 RELATIEVE RESPONSFACTOREN

De relatieve responsfactoren, bepaald aan de hand van de kalibratiestandaard (zie 6.3.), zijn gewoonlijk gelegen tussen 0.1 en 5. De waarden zijn afhankelijk van de MS tuning condities. Binnen eenzelfde analysereeks mogen de relatieve responsfactoren bekomen voor twee opeenvolgende analyses van de standaard niet meer dan 15 % van hun gemiddelde afwijken.

8.3 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een voor de kolom karakteristiek kritisch paar in het chromatogram van de standaard. Voor een apolaire kolom is dit bv. ethylbenzeen enerzijds en de gezamenlijke piek van m-xyleen en p-xyleen anderzijds.

8.4 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

Aan de hand van het chromatogram van de procedurestandaard kan voor elke verbinding de minimum detecteerbare hoeveelheid berekend worden :

$$MDH_x = 3 \times \frac{RG_x}{PH_x} \times g_x$$

met

MDH_x minimum detecteerbare hoeveelheid van component x, in pg

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

Om een continue controle te hebben op de gevoeligheid van het systeem is het zinvol de MDH-waarden van enkele over het volledige retentietijdsgebied gekozen verbindingen op te volgen.

8.5 PROCEDUREBLANCO

Elke analysereeks is vergezeld van een procedureblanco; dit is blancowater dat behandeld wordt alsof het een monster is. 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.

8.6 CONTROLESTAAL

Als controlestaal wordt een blancowater gedopeerd met een onafhankelijk VOC-mengsel dat minstens de volgende componenten bevat : benzeen, toluen, een isomeer van xyleen, een isomeer van trimethylbenzeen, 1,1-dichloorethaan, chloroform, trichloorethyleen, tetrachloorethyleen, monochloorbenzeen en een isomeer van dichloorbenzeen. De terugvinding van deze componenten in het controlestaal dient tussen 70% en 130% te liggen.

8.7 CONTROLE OP MATRIXEFFECTEN

Ter controle van matrixeffecten mag gekozen worden uit 2 benaderingen :

- ofwel wordt in elk staal een surrogaatverbinding (bv broomfluorbenzeen) toegevoegd; de terugvinding van de surrogaatverbinding dient tussen 70% en 130% te liggen.
- ofwel wordt in elke meetreeks minstens 1 matrixadditie uitgevoerd; daarbij wordt een staal gedopeerd met de onafhankelijke standaard die voor aanmaak van het controlestaal gebruikt wordt. De terugvinding van de gedopeerde componenten dient tussen 70% en 130% te liggen.

9 REFERENTIES

- EPA 524.2: 1992; Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gaschromatography / Mass Spectrometry
- EPA 8260B 1996; Volatile Organic Compounds by Gaschromatography / Mass Spectrometry; SW 846 Ch.4.3.2
- ISO 8466-1: 1990; Water Quality: Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics, Part 1: Statistical Evaluation of the Linear Calibration Function
- NVN 5732: 1993; Bodem: Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en naftaleen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de purge and trap methode en thermische desorptie

BIJLAGE A: TYPISCHE WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN VLUCHTIGE VERBINDINGEN IN WATER

<u>Purge and trap</u>	<u>off-line</u>	<u>on-line</u>	
<i>Purgeereenheid</i>			
Purgeervolume	50 ml	10 ml	
Heliumdebiet	40 ml/min	40 ml/min	
Totale purgeertijd	15 min	8 min	
Purgeertemperatuur	30 °C	30°C	
Trap	300mg Carbotrap 300		
<i>Desorptie-eenheid</i>			
Draaggas en druk	Helium, 175 kPa	Helium, 175 kPa	
Desorptietemperatuur	330°C	250°C	
Desorptieperiode	10 min	10 min	
Herconditioneringstemperatuur	250 °C	250°C	
Herconditioneringstijd	~30 min	~30 min	
Interne traptemperatuur	-75 °C	-100°C	
Flashverdampingstemperatuur	240 °C	180°C	
Flashverdampingstijd	4 min		
Splitverhouding	1/5 of 1/20	-	
Transferlijntemperatuur	200 °C		
 <u>Headspace</u>			
Oventemperatuur	60°C		
Looptemperatuur	80°C		
Transferleidingtemp	90°C		
Thermostatisatieduur	30 min		
Pressurization druk	125 kPa		
Pressurization duur	0.2 min		
Loopvulling duur	0.4 min		
Injectieduur	2 min		
 <u>Kolomspecificaties</u>			
DB-5ms of equivalent, 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm			
<u>GC-instellingen</u>		<u>MS-instellingen</u>	
Draaggas en druk	Helium, constant flow	Brontemperatuur	230 °C
Interfacetemperatuur	200 °C	Elektronenenergie	70 eV
Split vent	~9.5 (P&T), ~ 30 (HS) ml/min	Scan range	40 tot 300 amu
Kolom flow	~1.0 ml/min		
Temperatuursprogrammatie			
35°C	: 3 min		
35°C → 170 °C	: 5 °C / min		
totale duur	: 30 min		

BIJLAGE B: GCMS TOTAL ION CHROMATOGRAM VOOR DE EPA 524.2 VOC STANDAARD

Quantitation Report

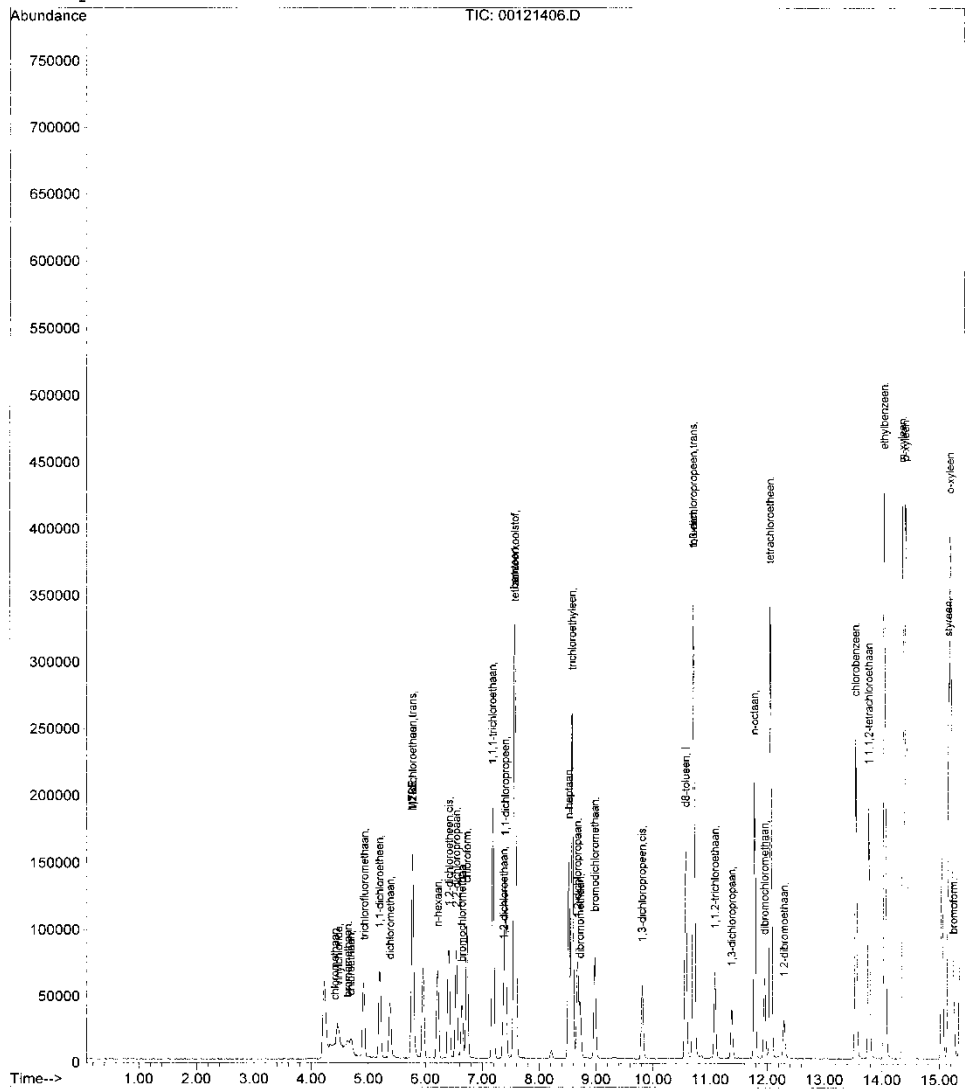
Data File : D:\00DEC14\00121406.D
 Acq On : 14 Dec 2000 11:47
 Sample : KALI/3
 Misc :

Vial: 6
 Operator: R.Swinnen
 Inst : GC/MS Ins
 Multiplr: 1.00
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: VOCHSW.P
 Quant Time: Dec 15 11:31 19100

Quant Results File: VOCHSW1.

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\VOCHSW1.M (RTE Integrator)
 Title : vochsw1
 Last Update : Thu Dec 14 13:23:46 2000
 Response via : Initial Calibration



00121406.D VOCHSW1.M Fri Dec 15 11:31:27 2000 Page 3

Ministerieel besluit van 16 dec 2014 --- Belgisch Staatsblad van 8 jan 2015

<http://www.emis.vito.be>

**BIJLAGE 2: GCMS TOTAL ION CHROMATOGRAM VOOR DE EPA 524.2 VOC
STANDAARD (VERVOLG)**

Quantitation Report

Data File : D:\00DEC14\00121406.D Vial: 6
 Acq On : 14 Dec 2000 11:47 Operator: R.Swinen
 Sample : KALI/3 Inst : GC/MS Ins
 Misc : Multiplr: 1.00
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: VOCHSW.P
 Quant Time: Dec 15 11:31 19100 Quant Results File: VOCHSW1.

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\VOCHSW1.M (RTE Integrator)
 Title : vochsw1
 Last Update : Thu Dec 14 13:23:46 2000
 Response via : Initial Calibration

