

## Vluchtige minerale olie

---

**INHOUD**

<b>1</b>	<b>DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>PRINCIPE</b>	<b>3</b>
2.1	<i>Preconcentrerings</i>	3
2.2	<i>Identificatie en kwantificering</i>	3
<b>3</b>	<b>MONSTERBEWARING EN MONSTERVOORBEHANDELING</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>APPARATUUR EN MATERIALEN</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>REAGENTIA</b>	<b>4</b>
<b>6</b>	<b>ANALYSEPROCEDURE</b>	<b>5</b>
6.1	<i>Staalvoorbereiding water</i>	5
6.2	<i>Staalvoorbereiding bodem</i>	5
6.3	<i>Kalibratie en controlestaal</i>	5
6.4	<i>Dampfasebemonstering</i>	6
6.5	<i>GC/MS-analyse</i>	6
6.6	<i>Integratie van de chromatogrammen</i>	7
6.7	<i>Kalibratie</i>	7
6.8	<i>Kwantificering</i>	8
<b>7</b>	<b>BEREKENINGEN</b>	<b>9</b>
<b>8</b>	<b>KWALITEITSPARAMETERS</b>	<b>10</b>
<b>9</b>	<b>RAPPORTERING</b>	<b>10</b>
	<b>BIJLAGE A TYPISCH CHROMATOGRAM VAN EEN BENZINE/WHITESPIRIT MENGSEL</b>	<b>11</b>

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/R.5 van december 2011.

Deze methode ~~is nieuw en~~ beschrijft de kwantitatieve bepaling van vluchtige minerale olie in bodem en grondwater met behulp van gaschromatografie. De methode is niet toepasbaar op waterbodem. Onder vluchtige minerale olie wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die bij gaschromatografische analyse van de dampfase op een apolaire kolom elueren in het retentietijdsgebied van n-pentaaan tot n-decaan (beide inbegrepen).

De methode behelst een headspace- of dampfasepreconcentreringsprocedure gevolgd door analyse met een gaschromatograaf uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC/MS). De GC/MS-analyse laat ondubbelzinnige identificatie van de aanwezige verontreiniging toe.

Het meetbereik van de methode begint voor water bij ongeveer 150 µg/l en voor bodem bij ongeveer 100 mg/kg ds, afhankelijk van het type verontreiniging.

## 2 PRINCIPE

### 2.1 PRECONCENTRERING

Waterstalen worden overgebracht in een meetvial en gedopeerd met een interne standaard. Om de gevoeligheid te verbeteren en om de instelling van het evenwicht te bevorderen wordt zout (NaCl) toegevoegd.

Bodemstalen worden met methanol geëxtraheerd. Een deel van het extract wordt na verdunning in ethanol toegevoegd aan een meetvial met blancowater. Aan het blancowater wordt vooraf een interne standaard toegevoegd en zout (NaCl).

De aldus bekomen meetoplossingen worden onderworpen aan een dampfasebemonstering en meting met GC/MS. De meetoplossing wordt daarbij op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en via een verwarmde transferlijn in de GC/MS geïnjecteerd. Om de gevoeligheid te verhogen kan de eventueel gepreconcentreerde oplossing worden op een adsorbens; na desorptie worden de vrijgestelde componenten (al dan niet na focussering d.m.v. een koude val) geanalyseerd met GC/MS.

### 2.2 IDENTIFICATIE EN KWANTIFICERING

De analyse gebeurt met behulp van de GC/MS techniek in full scan. De oppervlakte van het totaal ionenchromatogram (TIC) wordt geïntegreerd vanaf n-pentaaan (C5) tot n-decaan (C10) waarbij beide n-alkanen inbegrepen zijn. De totale piekoppervlakte wordt vergeleken met de oppervlakte bekomen voor de kalibratiestandaard n-octaan. Er wordt gebruik gemaakt van de interne standaard methode, waarbij een gekende hoeveelheid van een isotoopgemerkte of gefluoreerde verbinding als interne standaard toegevoegd wordt.

### 3 MONSTERBEWARING EN MONSTERVOORBEHANDELING

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

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

Van waterstalen met een zichtbare drijfslag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijfslag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijfslag gemeld samen met de identiteit.

### 4 APPARATUUR EN MATERIALEN

- 4.1 penicillineflesjes van ongeveer 25 ml met crimp-cap voor de extractie van bodem- en vaste afvalmonsters
- 4.2 steekboor met een inwendige diameter van 1 cm
- 4.3 injectiespuiten van verschillende volumes tussen 10 en 250  $\mu$ l
- 4.4 ultrasoonbad
- 4.5 een dampfasebemonsteringsautomaat (headspace-automaat), uitgerust met een monsterwisselaar, een eenheid voor de thermostatisatie van de waterstalen, een dampfase-injectiesysteem en een verwarmde transferleiding
- 4.6 monsterflesjes van 10 of 20 ml, voorzien van crimp cap en rubberen septum met teflon afscherm laag, bestemd voor dampfase-analyse
- 4.7 een gaschromatograaf uitgerust voor het gebruik van capillaire kolommen. De injectiepoort is ev. voorzien van een regelbare effluentsplitter.
- 4.8 analytische kolom: capillaire kolom met apolaire, 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  $\mu$ m.
- 4.9 een lage resolutie massaspectrometer

### 5 REAGENTIA

- 5.1 helium met een zuiverheid van minstens 99.9999 %
- 5.2 blanco water: mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)
- 5.3 natriumchloride p.a.
- 5.4 ethanol en methanol : geschikt voor residu-analyse of van purge & trap kwaliteit
- 5.5 Interne standaard met een zuiverheid van minstens 98 %: D8-tolueen of een andere isotoopgemerkte of gefluoreerde verbinding, bv. D8-styreen, D10-ethylbenzeen of fluorbenzeen
- 5.6 Standaardoplossingen voor dopering :
  - Kalibratie : doperingsoplossing van n-octaan in ethanol die bv. 20 mg/l bevat
  - Interne standaard : doperingsoplossing van de interne standaard in methanol of ethanol die bv. 20 mg/l bevat
  - Controlestaal : doperingsoplossing van een mengsel van benzine en white spirit (50/50) in ethanol die bv. 25 mg/l bevat

## 6 ANALYSEPROCEDURE

Bij de behandeling van de stalen en tijdens de preconcentreringsstap is het van het allergrootste belang om in een solventvrije omgeving te werken. Een werkruimte gescheiden van de normale laboruimte dient voorzien te worden.

Opmerking : de kwantitatieve gegevens die in onderstaande staalvoorbereiding beschreven zijn (bv. staalinname, hoeveelheid interne standaard etc.) dienen als voorbeeld en kunnen aangepast worden in functie van de gevoeligheid/configuratie van het gebruikte headspace-GC/MS toestel.

### 6.1 STAALVOORBEREIDING WATER

In een headspacevial van 10 ml wordt achtereenvolgens afgewogen :

- 1.5 g zout (NaCl)
- 5.0 ml waterstaal
- 25 µl van de interne standaard doperingsoplossing

De meetvial wordt onmiddellijk afgesloten met een cap en gedurende 10 min. gesoniceerd. Daarna wordt de vial overgebracht naar de monsterwisselaar van de headspace-automaat.

### 6.2 STAALVOORBEREIDING BODEM

Van bodem wordt m.b.v. een steekboor een deelmonster van ongeveer 10 g uit de monsterfles genomen. Het deelmonster wordt overgebracht naar een penicillineflesje en er wordt ongeveer 10 g methanol toegevoegd (noteer het gewicht van het deelmonster en van het solvent). Het flesje wordt afgesloten met een cap en wordt gedurende 30 minuten gesoniceerd. Na bezinken van de vaste deeltjes wordt 1 g van de bovenstaande methanolfase afgenomen en gravimetrisch 1/25 verdund in ethanol. In een headspacevial van 10 ml wordt achtereenvolgens afgewogen :

- 1.5 g zout (NaCl)
- 5.0 ml blanco water
- 25 µl van de interne standaard doperingsoplossing
- 0.5 g van het verdund bodemextract in ethanol

De meetvial wordt onmiddellijk afgesloten met een cap en gedurende 10 min. gesoniceerd. Daarna wordt de vial overgebracht naar de monsterwisselaar van de headspace-automaat.

### 6.3 KALIBRATIE EN CONTROLESTAAL

De kalibratie gebeurt aan de hand van n-octaan. In een headspacevial van 10 ml wordt achtereenvolgens afgewogen :

- 1.5 g zout (NaCl)
- 5.0 ml blanco water
- 25 µl van de interne standaard doperingsoplossing
- 25 µl van de doperingsoplossing n-octaan in ethanol

Bij elke meetreeks wordt een controlestaal meegenomen. Het controlestaal bevat een mengsel van benzine en white spirit (50/50). In een headspacevial van 10 ml wordt achtereenvolgens afgewogen :

- 1.5 g zout (NaCl)
- 5.0 ml blanco water
- 25 µl van de interne standaard doperingsoplossing
- 25 µl van de doperingsoplossing controlestaal

#### 6.4 DAMPFASEBEMONSTERING

Hieronder is alleen het looptype injectiesysteem besproken. In de handel zijn ook andere systemen verkrijgbaar waarmee goede resultaten bekomen kunnen worden (bvb. spuitinjectie, purge&trap, "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.

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 gefocusseerd 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 headspace-instellingen zijn hieronder weergegeven.

Oventemperatuur :	70°C
Looptemperatuur :	80°C
Transferleidingtemp.:	90°C
Thermostatisatieduur :	30 min
Pressurization druk :	70 kPa
Pressurization duur :	0.25 min
Loopvulling duur :	0.5 min
Injectieduur :	2 min

#### 6.5 GC/MS-ANALYSE

##### Toestelinstellingen

Het draaggas met de vluchtige minerale olie wordt in de injector van de gaschromatograaf eventueel verder gesplit. De chromatografisch gescheiden componenten worden gedetecteerd met een lage resolutie massaspectrometer, waarbij gescand wordt van massa 30 tot massa 250.

Typische GC/MS-instellingen zijn hieronder weergegeven. In bijlage 1 is het TIC chromatogram afgebeeld van een mengsel van benzine en white spirit.

Kolomspecificaties:	DB-5ms of equivalent, 60 m x 0.25 mm x 0.5µm
Draaggas en druk:	helium, constant flow
Split vent:	25 ml/min
Kolom flow	1 ml/min
Injectortemp.:	250 °C
Ovenprogramma:	35°C (3 min), 35°C → 170°C @5 °C (0 min)
MS-Interfacetemp.:	280 °C
MS-Brontemperatuur:	230 °C
Elektronenenergie:	70 eV
Scan range:	30 tot 250

## 6.6 INTEGRATIE VAN DE CHROMATOGRAMMEN

De piek van de interne standaard wordt geïntegreerd bij het karakteristiek ion (bv. voor D8-tolueen is dit  $m/z=98$ ).

Voor de kalibratie wordt de piekoppervlakte van n-octaan geïntegreerd in het TIC-chromatogram.

Voor de bepaling de vluchtige minerale olie wordt het volledig TIC-chromatogram geïntegreerd, van n-pentaaan tot n-decaan (beide alkanen inbegrepen). De integratie wordt gestart onmiddellijk voor de piek van n-pentaaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) en de basislijn wordt horizontaal geforceerd tot vlak na de piek van n-decaan (of de retentietijd hiermee overeenkomend).

Opmerking : de TIC-piekoppervlakte van de vluchtige minerale olie dient gecorrigeerd te worden voor bijdrage van de toegevoegde interne standaard. Deze bijdrage kan berekend worden door de piekoppervlakte van de interne standaard bij het karakteristiek ion te vermenigvuldigen met een factor gelijk aan de verhouding tussen TIC en het karakteristiek ion (bepaald in de procedureblanco).

## 6.7 KALIBRATIE

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- (1) aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met één kalibratieoplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRF van n-octaan binnen bepaalde grenzen constant is over het meetgebied. ~~Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal stalen (max. 10) een kalibratieoplossing geanalyseerd.~~ De RRF van n-octaan wordt berekend uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van n-octaan en de interne standaard:

$$RRF = \frac{A \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C}$$

met

RRF	= relatieve responsfactor van n-octaan
A	= piekoppervlakte (TIC) van n-octaan in de kalibratiemeetoplossing
C	= concentratie van n-octaan in de kalibratiemeetoplossing ( $\mu\text{g/l}$ )
$C_{IS}$	= concentratie van de IS in de kalibratiemeetoplossing ( $\mu\text{g/l}$ )
$A_{IS}$	= piekoppervlakte van het karakteristiek ion van de IS

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 15 % van dat gemiddelde afwijken.~~

- (2) aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.

- (3) aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. 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.

~~In dat 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 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 kalibratieoplossing geanalyseerd om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren; deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.~~

- (4) 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. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. 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.

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:

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

met		
RRF <sub>is</sub>	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A <sub>is</sub>	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratie-oplossing
C <sub>is</sub>	=	concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratie-oplossing
C <sub>RS</sub>	=	concentratie (in ng/μl) van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratie-oplossing
A <sub>RS</sub>	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

## 6.8 KWANTIFICERING

Voor de monsters worden de TIC-chromatogrammen geregistreerd zoals aangegeven onder 6.6. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactor of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard wordt het gehalten van de vluchtige minerale olie in het monster berekend.

De terugvinding van de inwendige standaard wordt berekend aan de hand van zijn relatieve responsfactor.



## 7 BEREKENINGEN

~~Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakte van de vluchtige minerale olie en van de interne standaard in de respectievelijke chromatogrammen van het monster en rekening houdend met de relatieve responsfactor van n-octaan kan de concentratie van vluchtige minerale olie in het staal berekend worden.~~

~~Voor bodemstalen :~~

$$C_i = \frac{A \cdot g_{IS}}{A_{IS} \cdot \langle RRF \rangle G}$$

~~met~~

~~C<sub>i</sub> = concentratie aan vluchtige minerale olie in het bodemstaal (mg/kg ds)~~

~~A = piekoppervlakte (TIC) van vluchtige minerale olie in het staal (gecorrigeerd voor bijdrage van de interne standaarden)~~

~~A<sub>IS</sub> = piekoppervlakte van het karakteristiek ion van de IS in het staal~~

~~g<sub>IS</sub> = toegevoegde hoeveelheid IS in de meetvial (µg)~~

~~<RRF> = gemiddelde responsfactor van n-octaan (van de kalibratieoplossing voor en na het staal)~~

~~G = de hoeveelheid staal overeenkomend met het ethanolextract dat overgebracht werd naar~~

~~de meetvial (g droge stof)~~

~~Voor watermonsters wordt de concentratie als volgt berekend :~~

$$C_i = \frac{A \cdot g_{IS}}{A_{IS} \cdot RRF_i V}$$

~~met~~

~~C<sub>i</sub> = concentratie aan vluchtige minerale olie in het waterstaal (µg/l)~~

~~A = piekoppervlakte (TIC) van vluchtige minerale olie in het staal (gecorrigeerd voor bijdrage van de interne standaarden)~~

~~A<sub>IS</sub> = piekoppervlakte van het karakteristiek ion van de IS in het staal~~

~~g<sub>IS</sub> = toegevoegde hoeveelheid IS in de meetvial (ng)~~

~~<RRF> = gemiddelde responsfactor van n-octaan (van de kalibratieoplossing voor en na het staal)~~

~~V = de hoeveelheid waterstaal aanwezig in de meetvial (g)~~

## 8 KWALITEITSPARAMETERS

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

### 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.~~

Stelt men bij de analyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast (d.i. de hoogst geregistreeerde oppervlakte in het lineaire gebied), dan moet de analyse hernomen worden met een verdund staal. Watermonsters worden met blancowater verdund. Voor bodem wordt het ethanolextract verdund in ethanol.

### Relatieve responsfactoren

~~De relatieve responsfactor van n-octaan, bepaald aan de hand van de kalibratiemeetoplossing, mag voor 2 opeenvolgende analyses (binnen dezelfde meetreeks) niet meer dan 15 % van het gemiddelde afwijken.~~

### Procedureblanco

In elke analysereeks is een procedureblanco opgenomen. De gemeten concentraties van de vluchtige minerale olie in de procedureblanco moet kleiner zijn dan 75 µg/l.

### Duplo-analyse

~~Op regelmatige basis wordt een staal opnieuw geanalyseerd. De gemeten concentraties aan vluchtige minerale olie mogen niet meer van elkaar afwijken dan 3 maal de herhaalbaarheid bekomen bij de validatie.~~

### Controlestaal

~~Bij elke meetreeks wordt een controlestaal meegenomen. De terugvinding wordt uitgezet op controlekaart en dient tussen 70% en 130% te liggen.~~

## 9 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van de vluchtige minerale olie in µg/l (water) of in mg/kg ds (bodem). De rapporteergrens bedraagt 150 µg/l (water) of 100 mg/kg ds (bodem).

Opmerking :

Benzine, diesel en andere apolaire petrogene koolwaterstoffenmengsels bevatten voornamelijk alkanen, alkenen, cycloalkanen en monoaromatische verbindingen. In benzine kunnen ook geoxygeneerde verbindingen aanwezig zijn (ethers en alcoholen). Indien andere, niet typische verbindingen waargenomen worden (bv. gehalogeneerde koolwaterstoffen) dan dient daarvan melding gemaakt te worden in het analyseverslag.

## BIJLAGE A

### TYPISCH CHROMATOGRAM VAN EEN BENZINE/WHITESPIRIT MENGSEL

Boven : TIC-chromatogram van een mengsel van benzine en white spirit (C5 tot C10)

Onder : Ionenchromatogram op het karakteristiek ion van de interne standaard (in dit voorbeeld werden D8-tolueen en D10-ethylbenzeen toegevoegd, die een karakteristiek ion hebben bij  $m/z=98$ )

