

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen en minerale olie in bodemverbeterend middel en meststof

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	4
2	PRINCIPE	4
3	APPARATUUR EN MATERIALEN	5
4	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	6
5	MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING	7
6	ANALYSEPROCEDURE	7
6.1	<i>Verzeping (behalve voor stalen met <2%DS)</i>	7
6.2	<i>Verzeping van stalen met <2%DS</i>	8
6.3	<i>Procedure PAK-bepaling</i>	8
6.3.1	Zuivering van het extract	8
6.3.2	Meting	8
6.3.3	Kalibratie	9
6.3.4	Identificatie	10
6.3.5	Berekeningen-Kwantificering	11
6.3.6	Kwaliteitscontrole	11
6.4	<i>Procedure bepaling minerale olie</i>	13
6.4.1	Zuivering van het extract	13
6.4.2	Meting	13
6.4.3	Kalibratie	14
6.4.4	Berekeningen	15
6.4.5	Kwalitatieve beschrijving van de verontreiniging	16
6.4.6	Aanpak bij meetresultaten	17
6.4.7	Rapportering	19
6.4.8	Kwaliteitscontrole	19
6.4.9	Prestatiekenmerken	21
BIJLAGE 1	Typische GC-MS werkvoorwaarden voor PAK-analyse	22
BIJLAGE 2	Typisch totaal ionchromatogram van de kalibratieoplossing (deel 1)	23
BIJLAGE 2	Typisch totaal ionchromatogram van de kalibratieoplossing (deel 2)	24
BIJLAGE 2	Typisch totaal ionchromatogram van de kalibratieoplossing (deel 3)	25
BIJLAGE 3	Karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte PAK's, typische overeenkomstige interne standaarden	26
BIJLAGE 4	Typische GC/FID werkvoorwaarden	27
BIJLAGE 5	Chromatogram van RIVM-olie	28
BIJLAGE 6	Typische m/z-waarden voor alifatische en aromatische koolwaterstoffen	29

BIJLAGE 7	Ionenchromatogrammen van een dieselstaal: alifatische koolwaterstoffen (m/z = 57, 71, 85)	31
------------------	--	-----------

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/W van november 2014.

Deze methode wordt gebruikt voor het bepalen van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) en minerale olie in afvalstoffen die in of als bodemverbeterend middel of meststof worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van organisch biologisch afval, zuiveringslib.

De methode is gericht op de bepaling van volgende PAK's (ook bekend als de 16 EPA-PAK's) : naftaleen, acenaftyleen, acenafteen, fluoreen, fenantreen, anthraceen, fluorantheen, pyreen, benz(a)anthraceen, chryseen, benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3,c,d)pyreen, dibenzo(a,h)anthraceen en benzo(g,h,i)peryleen.

Onder minerale olie wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die niet verzeepbaar zijn, die niet adsorberen aan florasil en die gaschromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan op een apolaire kolom.

Deze methode kan gecombineerd worden met de methode voor de bepaling van PCB en chloorbenzenen (CBz) in bodemverbeterende middelen en meststoffen (CMA/3/X). In dat geval wordt één verzeeping uitgevoerd en het hexaanextract wordt gesplitst in deelextracten voor de respectievelijke parameters. Elk deelextract moet voldoende staalinname vertegenwoordigen zodat de vereiste bepalingsgrenzen gehaald worden.

2 PRINCIPE

De stalen worden na verkleining en homogenisatie onderworpen aan verzeeping met ethanolische kaliumhydroxide. Voor de verzeeping worden gedeutereerde PAK en n-C40 toegevoegd als interne standaard voor de bepaling van respectievelijk PAK en minerale olie. Indien het extract gebruikt wordt voor de bepaling van PCB en CBz worden ook isotoopgemerkte PCB en CBz toegevoegd voor de verzeeping. De niet verzeefte organische componenten worden gerecupereerd door middel van partitie met hexaan. Het hexaanextract wordt opgedeeld : 1/5 wordt gebruikt voor de PAK-bepaling, de rest wordt gebruikt voor de bepaling van minerale olie. Stalen met een gehalte droge stof tussen 2% en 10% worden vooraf ingedikt tot een droge stof gehalte bekomen wordt van minstens 10% en hoogstens 70%, door middel van drogen aan de lucht bij 40°C. Stalen met minder dan 2% droge stof worden rechtstreeks verzeeft.

Opmerking :

- Voor kalkhoudend steenslijpsel is de verzepingsmethode niet geschikt. Dergelijke stalen dienen geëxtraheerd te worden dmv PLE-extractie met toluen.

Het PAK-deelextract wordt gezuiverd over een silica/alumina-kolommetje. De PAK worden gemeten met een gaschromatograaf (GC), uitgerust met een massaspectrometrische detector (MS).

De kwantificering verloopt volgens de interne standaard methode. Daarbij worden minstens 5 isotoop-gemerkte PAK vóór de verzeeping aan het staal toegevoegd. Voorbeelden zijn : D8-naftaleen, D10-anthraceen, D10-fluorantheen, D10-pyreen, D12-benzo(b)fluorantheen, D12-benzo(k)fluorantheen, D12-benzo(a)pyreen, D12-indeno(1,2,3,c,d)-pyreen en D12-benzo(g,h,i)peryleen. D8-naftaleen is in de gekozen reeks interne standaarden steeds aanwezig. Merk op dat D10-fluoreen niet gebruikt kan worden omdat deze component afbreekt bij de

verzeping. De PAK-gehalten worden berekend gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakken van de meest karakteristieke ionen voor de PAK's en de interne standaarden. Het extract voor minerale olie wordt gewassen met water. Vervolgens wordt het extract gezuiverd met florisol om de residuele polaire verbindingen te verwijderen. Het gehalte minerale olie wordt gemeten met een gaschromatograaf met vlamionisatiedetector(GC/FID). Het GC/FID-toestel is uitgerust met een niet-discriminerend injectiesysteem. De totale oppervlakte van het chromatogram gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan wordt geïntegreerd en vergeleken met de oppervlakte bekomen voor een kalibratiestandaard van diesel en motorolie.

3 APPARATUUR EN MATERIALEN

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 refluxopstelling : verwarmingsmantels en waterkoelers
- 3.4 refluxkolven van 250 ml met lange hals (1000 ml voor stalen met <2% DS)
- 3.5 gebruikelijk laboratoriumglaswerk
- 3.6 gekalibreerde puntbuisjes
- 3.7 scheidrechters van 1000 ml
- 3.8 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet of een Rotavapor
- 3.9 injectiespuiten voor de additie van interne standaard
- 3.10 glazen chromatografische kolommen, lengte 30 cm, interne diameter 15 mm, voorzien van een gefritteerde basis en teflonkraan

Voor de bepaling van minerale olie :

- 3.11 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column of koude PTV injector), een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkings-programmatuur; de gaschromatograaf is eventueel uitgerust met een on-column groot-volume injector
- 3.12 capillaire kolommen met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylosiloxaan), van 10 tot 25 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25 μm . Het gaschromatografisch scheidingspercentage (hoogte vallei/hoogte laagste piek) van phytaan en n-octadecaan dient kleiner te zijn dan 30%.

Voor de bepaling van PAK's :

- 3.13 GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en de nodige software. De GC is eventueel uitgerust met een PTV of on-column groot-volume injector.
- 3.14 Fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (5%fenylmethylpolysiloxaan, DB5-MS of gelijkwaardig), bv. 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm .

Opmerking :

op een apolaire kolomfase kunnen benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen en benzo(j)fluorantheen niet van elkaar gescheiden worden. **Indien deze componenten op de gebruikte kolom niet gescheiden kunnen worden, moeten ze berekend worden als een vast percentage van hun som (resp. 50%, 25%, 25%). Ze worden echter meestal in een vaste verhouding waargenomen, zodat de individuele concentraties berekend mogen worden als een vast percentage van hun som (resp. 50%, 25%, 25%).**

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 ethanol, hexaan, aceton, dichloromethaan : residu-analyse kwaliteit
- 4.2 natriumsulfaat (Na₂SO₄): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 kaliumhydroxide : pro analyse kwaliteit
- 4.4 ethanolische kaliumhydroxide (2M) : los 112 g KOH op in 100 ml water en leng aan tot 1 liter met ethanol 96%

Voor de bepaling van minerale olie :

- 4.5 magnesiumsulfaat (MgSO₄)
- 4.6 kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar bij het Nederlands Meetinstituut, Afdeling Massa&Chemie, Postbus 654, 2600 AR Delft
- 4.7 kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40
- 4.8 n-decaan (C10)
- 4.9 n-tetracontaan (C40)
- 4.10 4-cholesten-3-on
- 4.11 tetraline
- 4.12 florisil, korrelgrootte 0,15 mm tot 0,25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 uur verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator
- 4.13 kalibratie-werkoplossingen: deze bevatten RIVM-olie in hexaan in concentraties van bv 50 µg/ml tot 10000 µg/ml, elke oplossing bevat bv 100 µg/ml n-C40 als interne standaard
- 4.14 controle-werkoplossing voor de controle van de kalibratierechte: deze bevat bv 5000 µg/ml RIVM-olie in hexaan en 100 µg/ml n-C40 als interne standaard
- 4.15 werkoplossing van even n-alkanen in hexaan, elk in een concentratie van bv 10 µg/ml, voor het vastleggen van de retentietijden
- 4.16 interne standaardoplossing van bv 1000 µg/ml n-decaan en 1000 µg/ml n-tetracontaan in hexaan. De oplossing wordt bereid uit de zuivere producten. Deze oplossing wordt aan de stalen toegevoegd na de verzeping en dient ter controle van het goede verloop van de analyse en voor de markering van het begin- en eindpunt van de integratie. De oplossing wordt bewaard bij kamertemperatuur en wordt vóór gebruik gesoniceerd om eventueel uitgekristalliseerd C40 terug op te lossen
- 4.17 doeringsoplossing van bv 40000 µg/ml RIVM-olie in aceton, voor de bepaling van de terugvinding (bij hogere concentraties bestaat kans tot ontmenging in de koelkast)
- 4.18 testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende 50 µg/ml tetraline, 50 µg/ml decaan en 200 µg/ml 4-cholesten-3-on in hexaan

Voor de bepaling van PAK's :

- 4.19 silica, geactiveerd: een laag van ongeveer 25 mm silica (70-230 mesh, bv Merck Kieselgel 100) wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130°C en vervolgens bewaard bij 130°C in de droogoven; voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 4.20 gedeactiveerde silica (3 % H₂O): voeg aan 97 g geactiveerde silica (4.19) in een erlenmeyer 3 g water toe, sluit de erlenmeyer af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; de aldus bereide silica kan een week bewaard worden
- 4.21 alumina, geactiveerd : aluminiumoxide (basisch, 70-230 mesh) wordt geactiveerd door verhitten gedurende minstens 15 u bij 450°C en wordt nadien bewaard bij 130°C in een droogoven; voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen

- 4.22 gedeactiveerde alumina (5% H₂O) : voeg aan 95 g geactiveerde alumina (4.21) in een erlenmeyer 5 g water toe, sluit de erlenmeyer af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; de aldus bereide alumina kan een week bewaard worden
- 4.23 interne standaardoplossing : bevat minstens 5 isotoop-gemerkte PAK's , gekozen over het volledige retentietijdsgebied, in een concentratie van bv 10 µg/g per component. D8-naftaleen is in de gekozen reeks interne standaarden steeds aanwezig.
- 4.24 kalibratie-werkoplossingen: uitgaande van oplossingen van de natieve en de isotoop-gemerkte PAK's worden werkoplossingen bereid die de te analyseren PAK's bevatten in oplopende concentraties van bv. 0.02 tot 5 µg/g en de interne standaarden in een constante concentratie van bv. 1 µg/g
- 4.25 recoverystandaard: ter controle van de terugvinding van de interne standaarden. Als recoverystandaard kan bv D10-1-methylnaftaleen of D12-peryleen gebruikt 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.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 VERZEPING (BEHALVE VOOR STALEN MET <2%DS)

- Spoel een refluxopstelling (0.5 uur refluxen met ethanol en 0.5 uur met hexaan)
- Weeg in de refluxkolf een hoeveelheid staal overeenkomend met 5 gram (+0.5 g) droge stof
- Voeg de PAK interne standaarden toe (typisch wordt ongeveer 1 µg per interne standaard toegevoegd)
- Voeg de interne standaard voor minerale olie toe (n-C40)
- Voeg 50 ml ethanolische kaliumhydroxide (2M) toe en reflux gedurende 2 uur
- Voeg door de koeler 100 ml hexaan toe en laat nog 10 min koken
- Zet de kookplaat af en voeg door de koeler 200 ml water toe, sluit de kolf af met een glazen stop en laat het verzepingsmengsel afkoelen
- Breng de inhoud van de refluxkolf over in een scheitrechter **of een erlenmeyer**
- Schud het verzepingsmengsel gedurende 3 min manueel of 30 min op de schudbank
- Neem zoveel mogelijk van de bovenstaande hexaanfase af
- Weeg de hexaanfase en splits in 2 delen :
 - neem ongeveer 1/5 (afgewogen) van het extract af en werk verder op volgens de onderstaande PAK-procedure (6.2)
 - de rest van het extract (4/5) wordt verder opgewerkt volgens de onderstaande procedure voor minerale olie (6.3)

6.2 VERZEPING VAN STALEN MET <2%DS

- Spoel een refluxopstelling (0.5 uur refluxen met ethanol en 0.5 uur met hexaan)
- Weeg in de refluxkolf 100 g staal in
- Voeg de de interne standaarden voor de PAK en voor minerale olie (n-C40) toe
- Voeg 150 ml ethanolische kaliumhydroxide (2M) toe en reflux gedurende 2 uur
- Voeg door de koeler 300 ml hexaan toe en laat nog 30 min koken
- Zet de kookplaat af en voeg door de koeler ongeveer 500 ml water toe, sluit de kolf af met een glazen stop en laat het verzepingsmengsel afkoelen
- Breng de inhoud van de refluxkolf over in een scheitrechter ~~van 2000 ml of een erlenmeyer~~
- Schud het verzepingsmengsel gedurende 3 min manueel of 30 min op de schudbank
- De hexaanfase wordt afgescheiden (eventueel na centrifugatie) en in 2 delen gesplitst :
 - neem ongeveer 1/5 (afgewogen) van het extract af en werk verder op volgens de onderstaande PAK-procedure (6.2)
 - de rest van het extract (4/5) wordt verder opgewerkt volgens de onderstaande procedure voor minerale olie (6.3)

6.3 PROCEDURE PAK-BEPALING

6.3.1 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

- Damp het deextract van de PAK in tot 2 ml
- Vul een glazen chromatografische kolom met achtereenvolgens 7 g gedeactiveerde alumina (5% H₂O), 7 g gedeactiveerde silica (5% H₂O) en 1 g natriumsulfaat
- Spoel de kolom met 15 ml n-hexaan (laat niet droog komen)
- Breng het ingedampt PAK-extract op de kolom en elueer met 30 ml hexaan; deze prefractie bevat geen PAK
- Elueer de PAK van de kolom met 50 ml n- hexaan/dichloromethaan (90/10 v/v)
- Damp het PAK-eluaat in tot 1 ml onder stikstofstroom en voeg aan het eindextract de recoverystandaard toe
- Analyseer de PAK met GC/MS

6.3.2 METING

Van de preparaten en van de kalibratie-werkoplossing voor GC-MS kalibratie wordt standaard 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden. De chromatografische scheiding van de componenten wordt normaal uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase. De detectie van de componenten gebeurt met een lage resolutie massaspectrometer in de SIM-mode, met selectie en registratie van het moleculair ion van de te analyseren PAK's, de deuterium-gemerkte interne standaarden en de 'recovery'-standaard. Alternatief kan gebruik gemaakt worden van de full scan modus, met extractie van de voor de PAK's specifieke ionchromatogrammen.

De typische GC-MS werkvoorwaarden voor PAK-analyse zijn weergegeven in bijlage 1. Een typisch totaal ionchromatogram van de kalibratieoplossing is weergegeven in bijlage 2.

~~Wordt een signaal waargenomen groter dan de hoogste concentratie van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden.~~

6.3.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende PAK's gebeurt volgens de zgn. interne standaardmethode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoop-gemerkte PAK die voor de verzeeping aan het monster werd toegevoegd.

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

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met **minstens één** kalibratieoplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten (~~max. 10~~) **minstens één** kalibratieoplossing geïnjecteerd. ~~De concentraties van de PAK in deze kalibratieoplossing 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 :

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

met

- RRF = relatieve responsfactor van de PAK-component i
- A = piekoppervlakte van PAK-component in de kalibratieoplossing
- C = concentratie van de PAK-component in de kalibratieoplossing (µg/ml)
- C_{IS} = concentratie van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing (µg/ml)
- A_{IS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing

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

- aan de hand van '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.
- 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 dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 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 PAK 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 (25% voor het laagste punt indien de concentratie in de buurt van de bepalingsgrens ligt). Om een welbepaald aantal preparaten (max. 10) wordt een kalibratieoplossing geïnjecteerd om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren; deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.~~

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

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard berekend wordt t.o.v. de overeenkomstige recoverystandaard met onderstaande formule:

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

met

- RRF_{is} = relatieve responsfactor van de interne standaard
- A_{is} = piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing
- C_{is} = concentratie van de interne standaard in de kalibratieoplossing (µg/ml)
- C_{RS} = concentratie van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratieoplossing (µg/ml)
- A_{RS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratieoplossing

6.3.4 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van natieve PAK's in de stalen 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;
- de retentietijd in het staalchromatogram (RT') t.o.v. kalibratieoplossing (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 bijlage 3 zijn de karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte PAK's weergegeven, en staat voor elke natieve PAK een typische overeenkomstige interne standaard vermeld.

~~6.3.5 — BEREKENINGEN-KWANTIFICERING~~

Voor de monsterextracten worden de ionenchromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Van de geïdentificeerde PAK worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

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

$$C = \frac{A \cdot g_{IS}}{A_{IS} \cdot RRF} > G$$

met

~~C =~~ het gehalte van de PAK-component in het staal in µg/kg ds (of µg/kg product voor stalen met <2% droge stof)

~~A =~~ piekoppervlakte van de PAK-component bij injectie van het staalpreparaat

~~A_{IS} =~~ piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van het staalpreparaat

~~g_{IS} =~~ hoeveelheid van de overeenkomstige interne standaard toegevoegd aan het staal (ng)

~~<RRF> =~~ de gemiddelde relatieve responsfactor voor de PAK-component uitgaande van Twee injecties van de kalibratieoplossing, respectievelijk voorafgaand aan en volgend op het monsterpreparaat

~~G =~~ hoeveelheid staal ingenomen bij de verzeping (g droge stof) (of g voor stalen met <2% droge stof)

~~Indien de bovenste lineaire grens van de detector overschreden is, dan wordt het extract verdund en opnieuw gemeten; indien de verdunning tot gevolg zou hebben dat de interne standaarden niet goed meer kunnen gemeten worden dan wordt aan het verdund extract een extra hoeveelheid interne standaard toegevoegd.~~

6.3.6 KWALITEITSCONTROLE

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 bij elke ernstige instrumentele ingreep. Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de interne standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

~~Indien niet aan lineariteit is voldaan mag overgeschakeld worden op een andere (bv. kwadratische) functie.~~

Chromatografische scheiding

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van ~~het een~~ kritische paar, bv. benzo(b)fluorantheen en benzo(k)fluorantheen in het chromatogram van de kalibratieoplossing. ~~Het gaschromatografisch scheidingspercentage (hoogte vallei / hoogte laagste piek) dient, bij gebruik van een 30 m apolaire kolom, kleiner te zijn dan 60 % (beide componenten dienen in ongeveer gelijke concentraties aanwezig te zijn in het kalibratiemengsel).~~

Alternatief kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{R_i} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)

~~De minimum detecteerbare hoeveelheid is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van de signaal ruisverhouding geregistreerd voor de PAK verbindingen in het chromatogram van de kalibratiestandaardoplossing kan de gevoeligheid van het toestel geverifieerd te worden. Deze moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.~~

Controle op de kalibratie

~~Voor de controle op de kalibratie wordt verwezen naar 6.2.3.~~

Procedureblanco

~~Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco geanalyseerd. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. Het geregistreerde chromatogram dient vrij te zijn van interfererende pieken groter dan 10% van de pieken geregistreerd voor het monster met uitzondering van monsterwaarden kleiner dan 5 maal de gevraagde rapporteergrens, waarvoor de interfererende pieken niet groter mogen zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens.~~

Controlemonster

~~Om de terugvinding en de reproduceerbaarheid te controleren wordt op regelmatige basis een controlemonster geanalyseerd. Dit is bij voorkeur een gecertificeerd materiaal, maar er mag ook~~

~~gebruik gemaakt worden van een gedopeerd monster. De terugvindingen moeten gelegen zijn tussen 70% en 130%. Van ten minste 3 PAK's verspreid over het ganse retentietijdsgebied worden de gehalten opgetekend in controlekaarten, samen met de som van het gehalte van alle PAK's. De opgetekende waarden moeten voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.~~

Recuperatierendement van de interne standaarden

~~De terugvinding van elke interne standaard kan bepaald worden aan de hand van het signaal geregistreerd voor de interne standaard en de recoverystandaard:~~

$$R = \frac{A_{IS} \cdot g_{RS} \cdot 500}{A_{RS} \cdot g_{IS} \cdot RRF_{IS}}$$

met

~~R = terugvinding van de interne standaard (in %)~~

~~A_{IS} = piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van het staalpreparaat~~

~~A_{RS} = piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van het staalpreparaat~~

~~g_{RS} = hoeveelheid van de recoverystandaard toegevoegd aan het staalpreparaat (ng)~~

~~g_{IS} = hoeveelheid van de interne standaard toegevoegd aan het staal (ng)~~

~~RRF_{IS} = relatieve responsfactor van de interne standaard tov de recoverystandaard (zie 6.2.3)~~

~~Verantwoorde kwantificering wordt bekomen indien het recuperatierendement van de interne standaarden minimaal 30% en maximaal 130% bedraagt. Voor d8-naftaleen dient de terugvinding 40%-130% te bedragen. Hogere terugvindingen kunnen te wijten zijn aan interferenties op het specifiek ion van de interne standaard; in dat geval wordt een andere interne standaard gebruikt voor de kwantificering (bij voorkeur een interne standaard die qua retentietijd dichtst bij de betreffende PAK ligt). De hoge terugvinding kan echter ook te wijten zijn aan onderdrukking van de overeenkomstige recoverystandaard; in dat geval wordt de terugvinding van de interne standaard berekend tov een andere recoverystandaard.~~

6.4 PROCEDURE BEPALING MINERALE OLIE

6.4.1 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

- Breng het deextract voor minerale olie over in een scheidrecter van 500 ml
- Was de organische fase met 250 ml water (waarin 40 g/l magnesiumsulfaat werd opgelost)
- Droog het extract over natriumsulfaat en damp in onder stikstofstroom tot ca 10 gram
- Voeg aan het ingedampt extract 6 gram florisil toe en schud gedurende 3 minuten
- Filtreer op pipetteer de bovenstaande fase af en breng over in een meetvial
- Analyseer de minerale olie met GC/FID

6.4.2 METING

Van de preparaten wordt typisch 1 µl on-column in de GC/FID geïnjecteerd. Andere injectoren zijn toegelaten mits aangetoond wordt dat de injectie niet discriminerend is : voor een

kalibratiestandaard van RIVM-olie dient de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 ten opzichte van deze van C10 tot C20 gelegen te zijn tussen 1,25 en 1,40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens). In bijlage 4 zijn typische GC/FID werkvoorwaarden weergegeven. Een typisch chromatogram van RIVM-olie is weergegeven in bijlage 5.

Een meetreeks bevat steeds een solventblanco en een procedureblanco. Aan het begin van de meetreeks wordt ook de herhaalbaarheid van de injectie geverifieerd :

- Registreer een chromatogram van de 'kolombleeding' door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de stalen
- Ga de herhaalbaarheid van de injectie na door de standaardoplossing voor de controle van de kalibratierechte driemaal te injecteren. Corrigeer deze chromatogrammen voor de 'kolombleeding' en bereken de herhaalbaarheid van de gecorrigeerde piekoppervlakten. De relatieve standaardafwijking mag niet meer dan 5% bedragen
- Injecteer een procedureblanco (= volledige opwerkprocedure zonder staalinname). Registreer de chromatogrammen en trek hiervan de "kolombleeding" af.

Bij de integratie van de chromatogrammen wordt het totale piekoppervlak vanaf n-decaan tot n-tetracontaan geïntegreerd waarbij de genoemde alkanen niet worden meegenomen. De integratie wordt gestart onmiddellijk na de piek van n-decaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op het signaalniveau voor of direct na de oplosmiddelenpiek. De integratie wordt beëindigd onmiddellijk voor de piek van n-tetracontaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op hetzelfde signaalniveau.

Bijkomend worden de fracties geïntegreerd. Het bekomen chromatogram wordt opgesplitst en geïntegreerd van C10 tot C20 en van C20 tot C40, waarbij steeds geïntegreerd wordt van onmiddellijk na de piek tot onmiddellijk na de piek, met uitzondering van C40 waar de integratie stopt onmiddellijk voor de piek.

De interne standaard (n-C40) wordt afzonderlijk geïntegreerd. In geval een verontreiniging in de staaextracten aanwezig is die verder doorloopt na C40 gebeurt de integratie tot aan de voet van de chromatogrampiek (en dus niet tot aan de doorgetrokken basislijn).

Op basis van de bekomen oppervlakten voor de fracties en voor de interne standaard kunnen de concentraties van de fracties in het staal berekend worden (zie 6.3.4).

Opmerkingen:

- chromatogrampieken tussen het oplosmiddel en n-decaan geven aan dat het om een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen gaat; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag, zodat de aanvrager eventueel kan overwegen om bijkomende analyses te laten uitvoeren met bijvoorbeeld headspace of purge and trap preconcentrering
- een verhoogde basislijn bij tetracontaan wijst op een verontreiniging met zware olie; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag
- wordt een signaal waargenomen groter dan de hoogste concentratie van de kalibratiereeks of van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden

6.4.3 KALIBRATIE

Initiële kalibratie

De initiële kalibratie wordt minstens 1 maal per maand uitgevoerd. Injecteer de kalibratiewerkoplossingen in oplopende concentratie. Deze oplossingen bevatten een variable concentratie RIVM-olie (van 50 tot 10000 µg/ml of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied) en een constante concentratie (ongeveer 100 mg/l) aan interne standaard (n-

C40). In geval van groot-volume injectie worden de concentraties aangepast in functie van het geïnjecteerde volume.

Integreer de chromatogrammen na correctie voor de 'kolombleeding'. De oppervlakteverhouding (fractie C10-C40 ten opzichte van de interne standaard n-C40) wordt uitgezet in functie van de concentratieverhouding van de RIVM-olie en n-C40. Wordt voldaan aan het criterium voor lineariteit (zie CMA Deel 6) dan wordt de gemiddelde relatieve responsfactor (RRF) berekend. Alternatief kan de kalibratie uitgevoerd worden aan de hand van de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

De RRF wordt berekend als volgt :

$$RRF = \frac{A_{rivm} \cdot C_{is}}{C_{rivm} \cdot A_{is}}$$

met

RRF	=	relatieve responsfactor van minerale olie
A_{rivm}	=	piekoppervlakte van de C10-C40 fractie in de kalibratiestandaard
C_{rivm}	=	concentratie RIVM-olie in de kalibratie-werkoplossing ($\mu\text{g/ml}$)
A_{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard n-C40
C_{is}	=	concentratie van de interne standaard in de kalibratie-werkoplossing ($\mu\text{g/ml}$)

Dagelijkse kalibratie

Ga om de ~~10~~ 15 stalen de geldigheid van de initiële kalibratie na door de controle-werkoplossing van RIVM-olie te injecteren. Bereken op basis van de waargenomen oppervlakten van de fractie C10-C40 en van de interne standaard C40 het gehalte van de werkoplossing, gebruik makend van de gemiddelde RRF of van de helling van de kalibratierechte die bepaald werden bij de initiële kalibratie.

Vergelijk het berekende gehalte met het ingenomen gehalte. Indien de afwijking kleiner is dan 10% dan wordt de initiële kalibratie als geldig beschouwd en kunnen de berekeningen gebeuren aan de hand van de initieel bepaalde RRF of kalibratierechte. In het andere geval dient de kalibratierechte opnieuw opgesteld te worden zoals hierboven beschreven.

6.4.4 BEREKENINGEN

Het gehalte aan minerale olie wordt gegeven door de onderstaande formule:

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot RRF} > G$$

met

C	=	het gehalte aan minerale olie in mg/kg ds
A	=	de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal
A_{is}	=	de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal
G_{is}	=	de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (μg)
G	=	hoeveelheid staal ingenomen bij de verzeping
<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor

Voor stalen met minder dan 2% droge stof wordt het gehalte aan minerale olie gegeven door de volgende formule :

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot <RRF> \cdot G}$$

met

C	=	het gehalte aan minerale olie in mg/kg product
A	=	de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal
A _{is}	=	de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal
G _{is}	=	de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg)
G	=	hoeveelheid staal ingenomen bij de verzeeping
<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor

Opmerkingen:

- voor de berekening van de gehalten van de fracties >C10-C20, >C20-<C40 wordt het oppervlaktepercentage van elke fractie vermenigvuldigd met het totaalgehalte aan minerale olie. Het gehalte van fracties die niet waargenomen worden in het chromatogram wordt gelijkgesteld aan
- indien in het chromatogram een fractie >C40 aanwezig is dient daarvan melding gemaakt te worden op het verslag
- indien in het chromatogram pieken aanwezig zijn vóór n-C10 die wijzen op een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen dient dit vermeld te worden op het verslag

6.4.5 KWALITATIEVE BESCHRIJVING VAN DE VERONTREINIGING

Geef, indien mogelijk, een interpretatie van het waargenomen patroon, waarbij voor petrogene verontreinigingen volgende koolstofgetallen als leidraad kunnen gehanteerd worden (zie bijlage 5 voor een voorbeeld van een benzine- en diesilverontreiniging):

C6-C14: benzine
C10-C16: kerosen, mineral spirits
C10-C28: diesel en huisbrandolie
C10-C36: zware stookolie
C20-C36: motorolie.

Opmerking: aspecifieke bulten resulteren uit:

- ofwel de degradatie van olieproducten, waarbij n-alkanen sneller degraderen en het waargenomen patroon overeenkomt met dat van de meer persistente vertakte alkanen;
- ofwel de microbiële anaërobe degradatie van biologische producten (bijvoorbeeld in slibbezinkingsbekkens); de aspecifieke bult situeert zich hierbij tussen C25 en C40.

In geval van petrogene verontreiniging zal de aspecifieke bult een symmetrisch (gaussiaans) patroon vertonen, gewoonlijk gelegen tussen C15 en C30 (diesel/huisbrandolieresidu), waarbij mogelijk nog restanten van n-alkanen in een regelmatige verdeling te onderscheiden zijn.

In geval van biogene verontreiniging is de verdeling van de aspecifieke bult niet symmetrisch, gewoonlijk pas startend na C25. Er worden geen n-alkanen waargenomen, tenzij afzonderlijk, geen deel uitmakend van een regelmatige reeks. Aromatische koolwaterstoffen ontbreken (na te gaan op basis van een GC-MS of EPK analyse).

Een speciaal geval zijn de verontreinigingen waarbij een regelmatige distributie van n-alkanen wordt waargenomen, gewoonlijk in de C22-C34 reeks, maar met een duidelijke predominantie van oneven alkanen; het betreft biogene koolwaterstoffen waarbij hier met biogeen wordt bedoeld "ontstaan door biologische processen of in het vroege stadium van diagenese (= steenwording) in recente mariene sedimenten; biologische bronnen zijn plantaardig materiaal, fytoplankton, dierlijke organismen, bacteriën en algen" (Z. Wang et al, J. Chromatogr.A, 843, 1999, 369).

6.4.6 AANPAK BIJ MEETRESULTATEN

De meetwaarde voor de parameter minerale olie is de som van koolwaterstoffen (C10 tot C40) en maakt geen onderscheid tussen koolwaterstoffen van biogene of petrogene aard. In bodemverbeterende middelen worden soms verhoogde waarden gemeten zonder duidelijke aanwijzingen dat de zuiveringssliben verontreinigd zijn met koolwaterstoffen van petrogene aard.

Uit een rapport van de Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group blijkt dat de koolwaterstoffen naargelang hun aard (alifaten versus aromaten) en koolstofgetal een sterk verschillende toxiciteit bezitten. In voormeld rapport wordt aan de fractie C9-C18 een 10x hogere toxiciteit toegekend dan aan de fractie C19-C35.

In de praktijk kunnen meetresultaten op bodemverbeterende middelen de norm voor 'minerale olie' (560 mg/kg ds zie VLAREA, bijlage 4.2.1.A) overschrijden zonder dat daarom steeds de aanwezigheid van petrogene koolwaterstoffen effectief kan aangetoond worden.

Omwillen van voormelde vaststellingen wordt daarom de volgende *procedure* gevolgd:

- Ga na of de fractie C10-C20 > 560 mg/kg ds of de fractie C20-C40 > 5.600 mg/kg ds
- Indien er geen overschrijding is: de waarden voor beide fracties worden als dusdanig gerapporteerd
- Indien er overschrijding wordt vastgesteld:
 - Evalueer het GC-FID chromatogram op het voorkomen van petrogene en biogene koolwaterstoffen (zie beoordelingscriteria hieronder). Voer indien nodig een heranalyse uit van het extract met GC-MS volgens CMA/3/R.4.
 - Identificeer met GC-MS de pieken die niet tot het normale GC-patroon van een olieverontreiniging (petrogeen of biogeen) behoren
 - Bepaal de aard en mogelijke herkomst van de verontreiniging; indien biogene koolwaterstoffen aanwezig zijn maak een inschatting van de relatieve bijdrage van de biogene fractie (beperkt of overwegend)
 - Indien het labo zich niet bevoegd verklaart om een uitspraak te doen (wegens onvoldoende duidelijke chromatogrammen) worden meetgegevens en chromatogrammen naar VITO gestuurd voor verdere evaluatie; op specifieke vraag van VITO zal ook het monster aan VITO bezorgd worden voor verdere analyse

Petrogene koolwaterstoffen kunnen in het GC-MS chromatogram, maar ook reeds in het GC-FID chromatogram vastgesteld worden via volgende typische kenmerken:

- een normale verdeling van n-alkanen;
genereer hiertoe de ionchromatogrammen behorend bij m/z 57
- detectie van de isoprenoïden norpristaan, pristaan en phytaan;
- aanwezigheid van een normaal verdeelde aspecifieke bult (UCM, unresolved complex mixture);

- aanwezigheid van gealkyleerde (polycyclische) aromatische koolwaterstoffen (> 3 maal de ruis):
genereer hiertoe de chromatogrammen behorend bij de ionen uit de tabel in bijlage 6

Opmerkingen:

- om de interpretatie van de waargenomen patronen te vergemakkelijken zijn enkele typische (ionen)chromatogrammen in bijlage 7 opgenomen; als referentie kan een verdunde diesel gebruikt worden voor het genereren van deze chromatogrammen
- monocyclische aromatische koolwaterstoffen die afzonderlijk genormeerd zijn (bijvoorbeeld benzeen, toluen, xylenen) mogen buiten beschouwing gelaten worden
- afwezigheid van normale n-alkanendistributie, isoprenoïden, aromatische koolwaterstoffen en UCM betekent niet noodzakelijk dat de verontreiniging niet petrogeen is; een typische verontreiniging dat niet aan de bovenvermelde kenmerken beantwoordt en toch petrogeen is zijn paraffines gebruikt in flocculantia van waterzuivering; zij elueren meestal als een cluster van pieken in het C12-C16 gebied van het chromatogram

Biogene koolwaterstoffen kunnen aangeduid worden op basis van volgende kenmerken:

- Een n-alkanen distributie (C22-C34) kan aanwezig zijn maar wordt gekenmerkt door een sterke predominantie van oneven alkanen (met meestal C29 als meest intense piek)
- Een aspecifieke bult kan aanwezig zijn maar is verstoord; tegelijk zijn mogelijk ook individuele alkanen aanwezig (d.w.z. niet behorend tot een normale verdeling van n-alkanen)
- Het chromatogram bevat pieken die met GC-MS als typische planten-koolwaterstoffen worden geïdentificeerd (plantensterolen, plantenwaxen, terpenen zoals limoneen, calareen, kaurenen, ...)

Indien het niet mogelijk is om op basis van de bovenstaande evaluatie een betrouwbare uitspraak te doen over de oorsprong van de verontreiniging dient het laboratorium een beoordeling te doen aan de hand van de indicatorparameters opgenomen in CMA/3/R.4 (Bepaling van de biogene/petrogene oorsprong van minerale olie in waterbodem). Deze parameters zijn:

- De oneven/even ratio (O/E) voor de n-alkanen
- Het dominante n-alkaan (DA)
- De Carbon Preference Index (CPI) ($CPI = \frac{2(C27+C29)}{(C26 + 2(C28) + C30)}$)
- De pristaan/phytaan verhouding (Pri/Phy)
- De verhouding van afzonderlijke n-alkanen tot de UCM (Res/UCM)
- De hopanen verhouding T_s / T_s+T_m
- De hopanen verhouding T_e / T_s+T_m
- De hopanen verhouding $22S / 22S+22R$

De bekomen waarden worden in de beslissingtabel van CMA/3/R.4 gebracht en afgetoetst aan de hierin opgenomen criteria. Een uitspraak over de oorsprong van de verontreiniging wordt gedaan

op basis van de som van de voor elke parameter bekomen quotering: *overwegend petrogeen, gemengd biogeen/petrogeen, overwegend biogeen.*

6.4.7 RAPPORTERING

Op het verslag worden vermeld:

- Het totale gehalte in mg/kg ds (of in mg/kg product indien het staal minder dan 2% droge stof bevat)
- De gehalten van de onderstaande fracties in mg/kg ds (of in mg/kg product indien het staal minder dan 2% droge stof bevat) :
 - >C10-C20
 - >C20-<C40

Opmerking: optioneel kunnen ook de procentuele bijdragen van de verschillende fracties vermeld worden

- Bij overschrijding van de normwaarden voor bovenstaande fracties, een kwalitatieve evaluatie van het chromatogram, met toevoeging van het chromatogram. Doe hierbij een uitspraak m.b.t.:
 - Het voorkomen van petrogene koolwaterstoffen; geef de aard van de olieverontreiniging en vermeld het koolstofgetalbereik; geef indien nodig de argumenten voor petrogene toewijzing (normale n-alkaanverdeling, voorkomen isoprenoïden, polycyclische aromatische koolwaterstoffen, UCM of globale kwotering cfr CMA/3/R.4)
 - Het voorkomen van biogene koolwaterstoffen ; vermeld het koolstofgetalbereik en geef de argumenten voor biogene toewijzing (oneven n-alkanen, aspecifiek chromatogram, typische plantenkw of globale kwotering cfr CMA/3/R.4)
 - Voor pieken afwijkend van het normale GC-patroon: geef de identiteit van de verbindingen , voor zover met voldoende zekerheid geïdentificeerd a.h.v. een GC-MS analyse, en vermeld de retentietijd
 - In geval van onvoldoende duidelijkheid m.b.t. de aard van verontreiniging: vermeld dat geen betrouwbare uitspraak kan gedaan worden (verslag en chromatogrammen en ev. monster worden in dat geval aan VITO bezorgd)

6.4.8 KWALITEITSCONTROLE

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

Gaschromatografische karakteristieken

Regelmatig wordt een controle uitgevoerd op het scheidend vermogen van de kolom en op het niet-discriminerend gedrag van de injector :

- voor de werkoplossing van n-alkanen moeten alle pieken tot op de basislijn gescheiden zijn

- voor een kalibratiestandaard van RIVM-olie moet de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 ten opzichte van deze van C10 tot C20 gelegen zijn tussen 1,25 en 1,40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens).

Florisilkwaliteit

Van elke nieuwe partij florisil wordt het zuiveringsrendement gecontroleerd. Aan 5 ml van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-on wordt 1,5 g florisil toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min geschud en de oplossing wordt gaschromatografisch geanalyseerd. De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de chromatogrampieken bekomen voor de behandelde en niet-behandelde testoplossing:

$$R = \frac{A_{BEH}}{A_{NBH}} \times 100$$

met

T	=	de terugvinding van de verbinding (in %)
A_{BEH}	=	de piekoppervlakte van de verbinding in de behandelde oplossing
A_{NBH}	=	de piekoppervlakte van de verbinding in de niet-behandelde oplossing

De terugvindingen van de verbindingen moet aan de volgende criteria voldoen:

- tetraline > 30%
- 4-cholesten-3-on < 3%
- decaan > 90%

Responslineariteit

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6.

Wanneer de piekoppervlakte voor een bepaalde component in een geïnjecteerd monsterpreparaat hoger is dan de hoogste oppervlakte die bij de recentste lineariteitstest of bij de opstelling van de kalibratierechte werd bekomen dient een hermeting te gebeuren op het oorspronkelijke preparaat na verdunning.

~~Uitgaande van minimaal 5 standaardoplossingen met verschillende concentraties aan RIVM-olie en een constante concentratie van n-C40 wordt de lineariteit van de detectorrespons gecontroleerd. De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6.~~

Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)

~~De minimum detecteerbare hoeveelheid is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van het laagst waarneembaar signaal voor een kalibratiestandaard van minerale olie kan de gevoeligheid van het toestel geverifieerd te worden. Deze moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.~~

Procedureblanco

~~Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco geanalyseerd. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. Het geregistreerde chromatogram dient vrij te zijn van interfererende pieken die groter zijn dan 10% van de pieken geregistreerd voor de monsters in de analysereeks. Voor meetwaarden die kleiner zijn dan 5 maal de gevraagde rapporteergrens mogen de interfererende pieken niet groter zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens.~~

Controlemonster

~~Op regelmatige basis wordt een controlemonster meegenomen. Dopeer met dit doel een reëel staal met een aceton oplossing van RIVM of een andere olie. De gemeten gehalten worden opgetekend in een controlekaart. De opgetekende waarden moeten voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.~~

6.4.9 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

BIJLAGE 1 TYPISCHE GC-MS WERKVOORWAARDEN VOOR PAK-ANALYSE

Kolomspecificaties : DB-5MS of equivalent, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm

GC-instellingen

Draaggas en druk : Helium, 75 kPa
Injectiemodus : Splitless (purge on na 1 min)
Split vent : 30 ml / min
Septum purge : 1 ml / min
Injectievolume : 1 µl
Injectietemperatuur : 300°C
Interfacetemperatuur : 275°C

MS-instellingen

Brontemperatuur : 250°C
Electronenenergie : 70 eV
SIM-ionen : zie bijlage 3

Temperatuursprogrammatie GC-oven

125°C, isotherm gedurende 1 min
125°C → 205°C aan 20°C / min (hold 0 min)
205°C → 305°C aan 10°C / min (hold 0 min)
305°C, isotherm gedurende 15 min

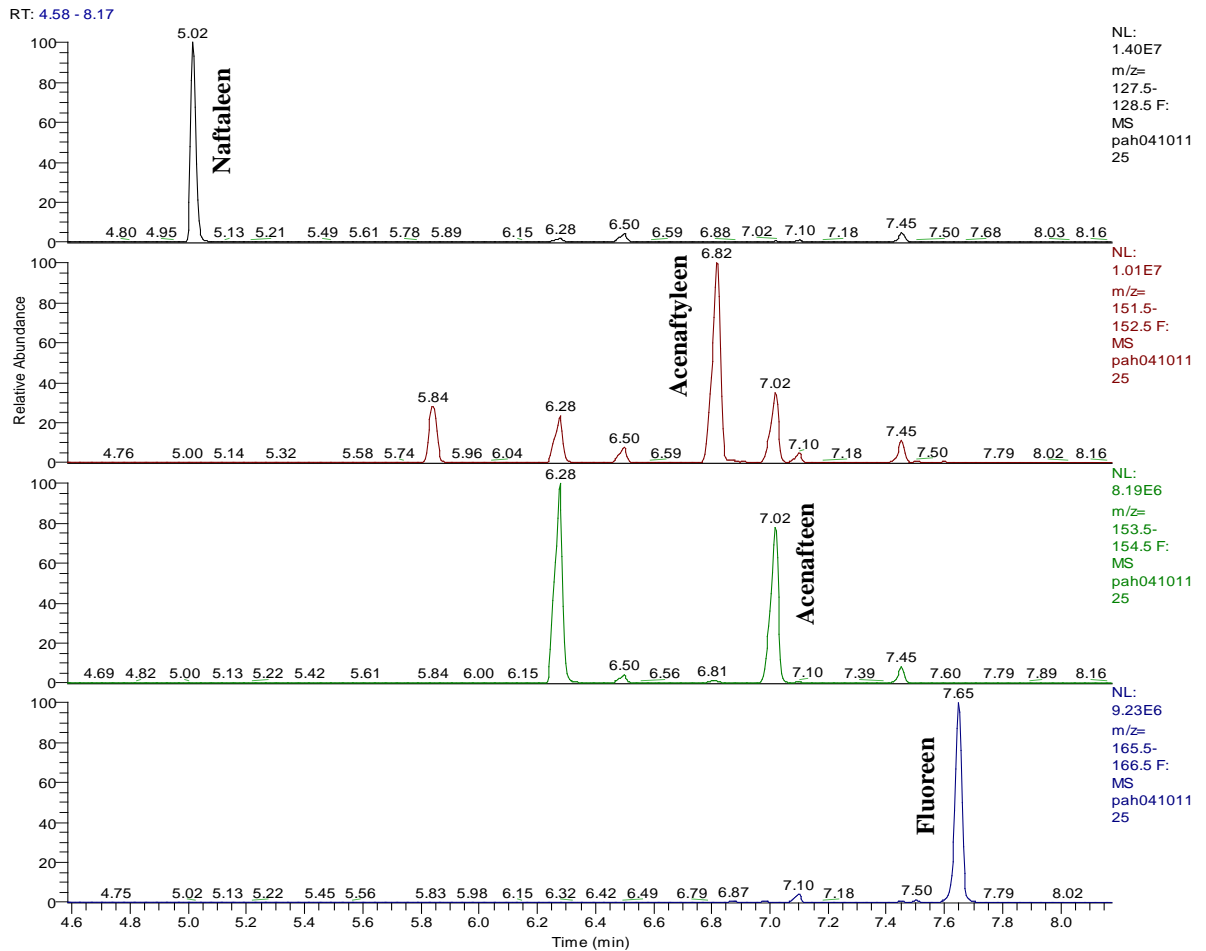
BIJLAGE 2

TYPISCH TOTAAL IONCHROMATOGRAM VAN DE KALIBRATIEOPLOSSING (DEEL 1)

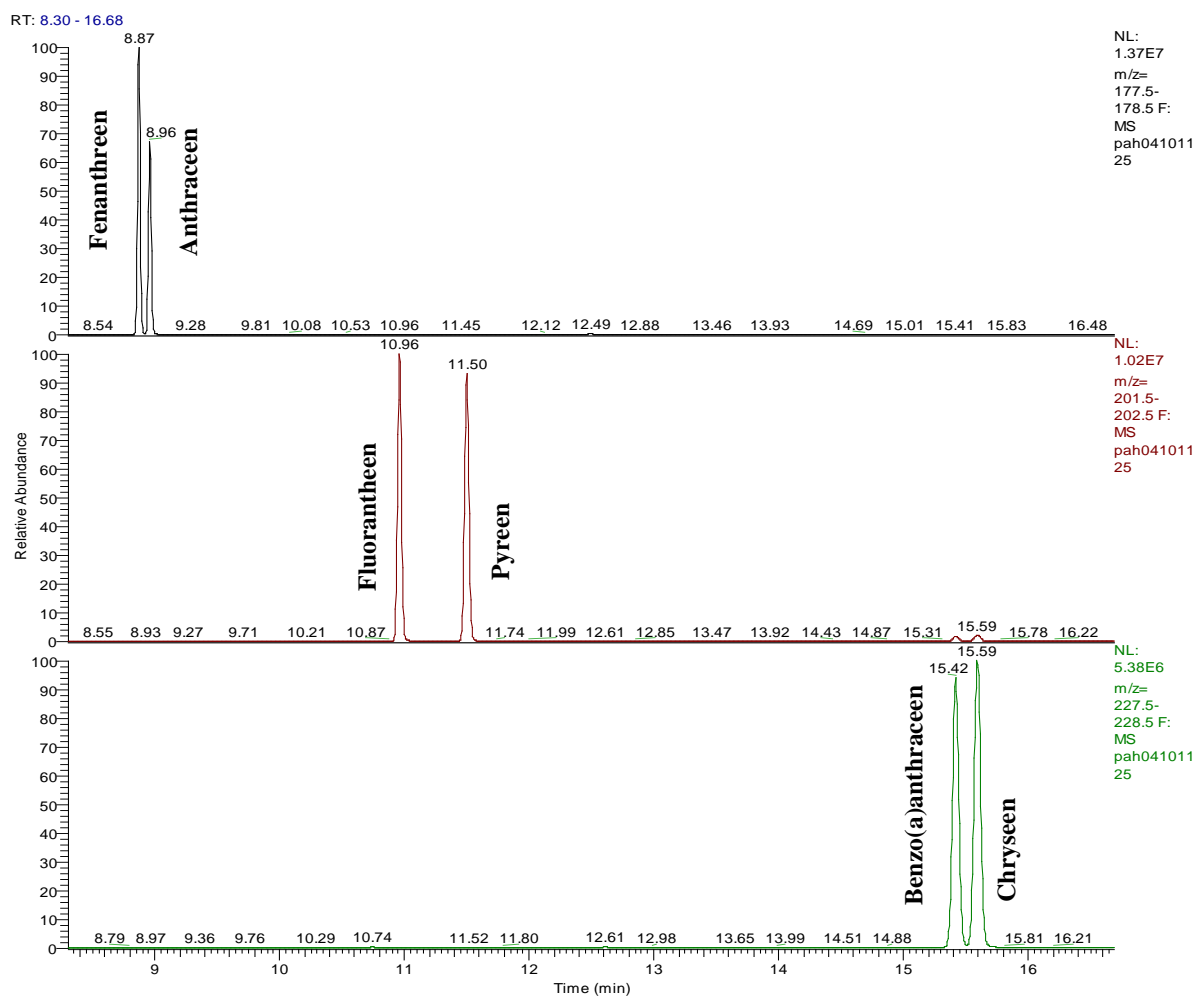
D:\IOR120-2004\...\PAH041011\pah04101125

12/10/2004 08:07:34

std 5 F



BIJLAGE 2
TYPISCH TOTAAL IONCHROMATOGRAM VAN DE KALIBRATIEOPLOSSING (DEEL 2)



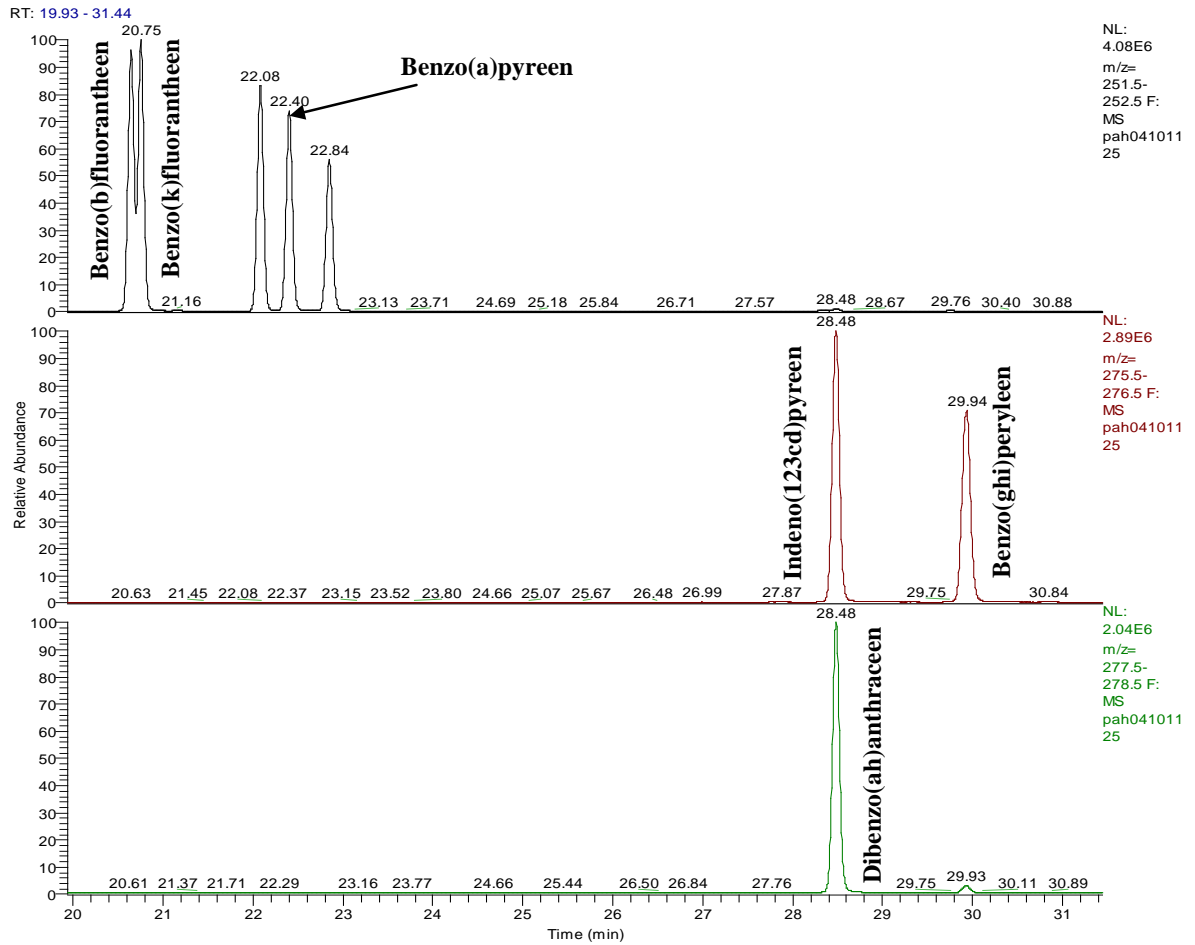
BIJLAGE 2

TYPISCH TOTAAL IONCHROMATOGRAM VAN DE KALIBRATIEOPLOSSING (DEEL 3)

D:\IOR120-2004\...PAH041011\pah04101125

12/10/2004 08:07:34

std 5 F



BIJLAGE 3**KARAKTERISTIEKE M/Z VAN DE NATIEVE EN GEMERKTE PAK'S, TYPISCHE
OVEREENKOMSTIGE INTERNE STANDAARDEN**

PAK-component	m/z	Kwantificering t.o.v.
Naftaleen	128	D8-naftaleen
Acenaftyleen	152	"
Acenaftteen	153	"
Fluoreen	166	D10-anthraceen
Fenantreen	178	"
Anthraceen	178	"
Fluorantheen	202	D10-fluorantheen
Pyreen	202	D10-pyreen
Benz(a)anthraceen	228	"
Chryseen	228	"
Benzo(b)fluorantheen	252	D12-benzo(b)fluorantheen
Benzo(k)fluorantheen	252	D12-benzo(k)fluorantheen
Benzo(a)pyreen	252	D12-benzo(a)pyreen
Indeno(1,2,3,c,d)pyreen	276	D12-indeno(1,2,3,c,d)pyreen
Dibenzo(a,h)anthraceen	278	D12-benzo(g,h,i)peryleen
Benzo(g,h,i)peryleen	276	"
Interne standaarden		
D8-naftaleen	136	
D10-anthraceen	188	
D10-fluorantheen	212	
D10-pyreen	212	
D12-benzo(b)fluorantheen	264	
D12-benzo(k)fluorantheen	264	
D12-benzo(a)pyreen	264	
D12-indeno(1,2,3,c,d)pyreen	288	
D12-benzo(g,h,i)peryleen	288	
D12-chryseen	240	

BIJLAGE 4 TYPISCHE GC/FID WERKVOORWAARDEN

Kolomspecificaties : DB-5ms, 10 m x 0,25 mm x 0,25 µm,
apolaire voorkolom, 1,5 m x 0,53 mm

GC-instellingen

draaggas en flow : helium, 1 ml/min

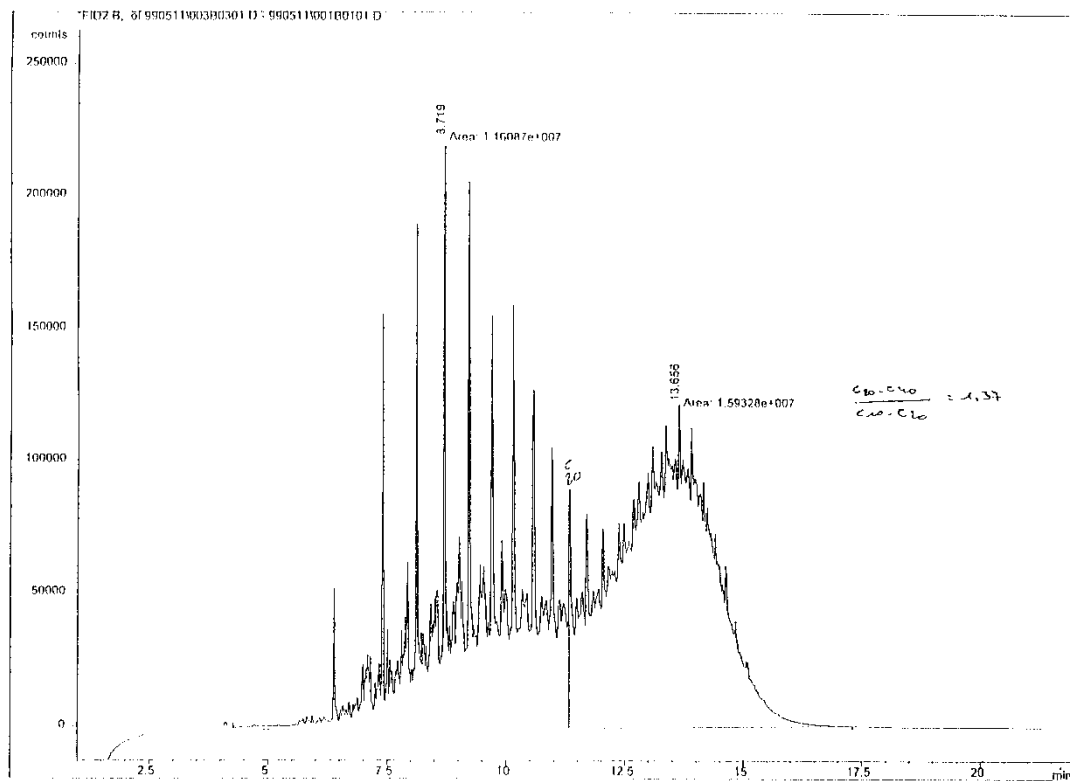
injectiemodus : on-column of ander indien aan bovenvermelde criteria voldaan wordt

injectievolume : 1 µl

GC-programma : 60°C, 5 min, 25°C/min naar 320°C, 6 min (totale duur 22 min)

FID temperatuur : 325°C

BIJLAGE 5 CHROMATOGRAM VAN RIVM-OLIE



BIJLAGE 6

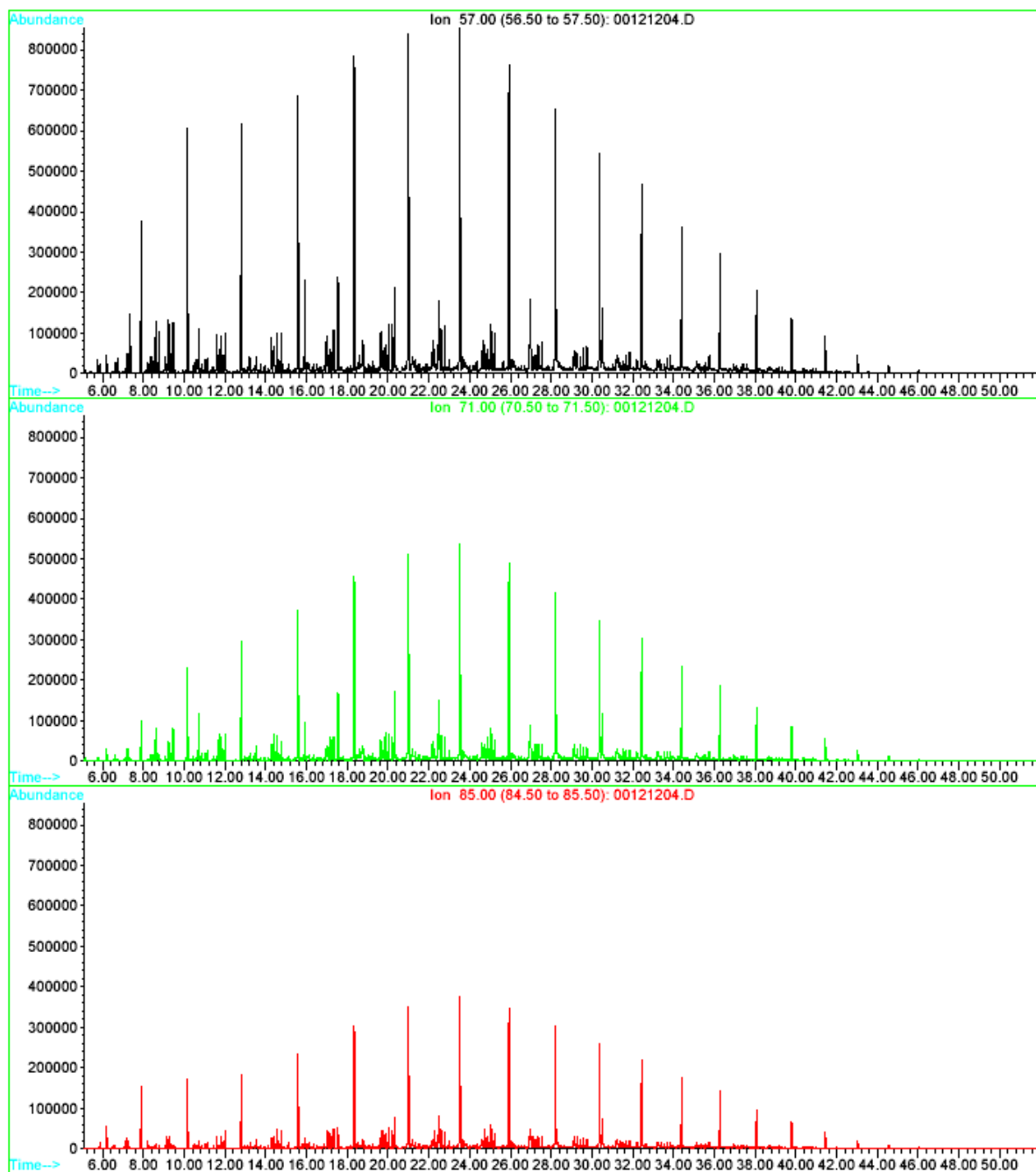
TYPISCHE M/Z-WAARDEN VOOR ALIFATISCHE EN AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN

Verbinding	Code	Aantal ringen	lonen
<i>Alifatische koolwaterstoffen</i>			43, 57, 71, 85
<i>Monocyclische aromatische koolwaterstoffen</i>			91, 105, 120, 134
<i>Naftalenen</i>			
C ₀ -naftaleen	C ₀ N	2	128
C ₁ -naftalenen	C ₁ N	2	142
C ₂ -naftalenen	C ₂ N	2	156
C ₃ -naftalenen	C ₃ N	2	170
C ₄ -naftalenen	C ₄ N	2	184
<i>Fenantrenen</i>			
C ₀ -fenantreen	C ₀ P	3	178
C ₁ -fenantrenen	C ₁ P	3	192
C ₂ -fenantrenen	C ₂ P	3	206
C ₃ -fenantrenen	C ₃ P	3	220
C ₄ -fenantrenen	C ₄ P	3	234
<i>Dibenzothiofenen</i>			
C ₀ -dibenzothiofeen	C ₀ D	3	184
C ₁ -dibenzothiofenen	C ₁ D	3	198
C ₂ -dibenzothiofenen	C ₂ D	3	212
C ₃ -dibenzothiofenen	C ₃ D	3	226
<i>Fluorenen</i>			
C ₀ -fluoreen	C ₀ F	3	166
C ₁ -fluorenen	C ₁ F	3	180
C ₂ -fluorenen	C ₂ F	3	194
C ₃ -fluorenen	C ₃ F	3	208
<i>Chrysenen</i>			
C ₀ -chryseen	C ₀ C	4	228
C ₁ -chrysenen	C ₁ C	4	242
C ₂ -chrysenen	C ₂ C	4	256
C ₃ -chrysenen	C ₃ C	4	270
<i>Andere prioritaire PAK-verontreinigingen</i>			
Bifenyl	Bph	2	154
Acenaftyleen	Acl	3	152
Acenafteen	Ace	3	153

Anthraceen	An	3	178
Fluorantheen	Fl	4	202
Pyreen	Py	4	202
Benz[<i>a</i>]anthraceen	BaA	4	228
Benzo[<i>b</i>]fluorantheen	BbF	5	252
Benzo[<i>k</i>]fluorantheen	BkF	5	252
Benzo[<i>e</i>]pyreen	BeF	5	252
Benzo[<i>a</i>]pyreen	BaF	5	252
Peryleen	Pe	5	252
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyreen	IP	6	276
Dibenz[<i>a,h</i>]anthraceen	DA	5	278
Benzo[<i>ghi</i>]peryleen	BP	6	276

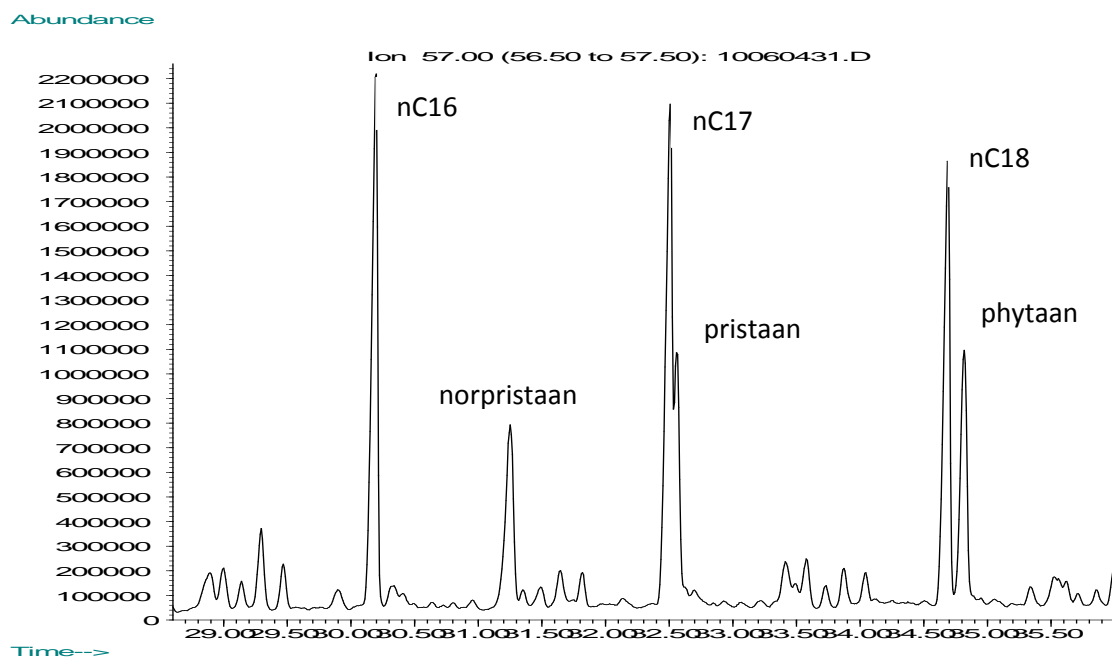
BIJLAGE 7

IONENCHROMATOGRAMMEN VAN EEN DIESELSTAAL: ALIFATISCHE KOOLWATERSTOFFEN (M/Z = 57, 71, 85)

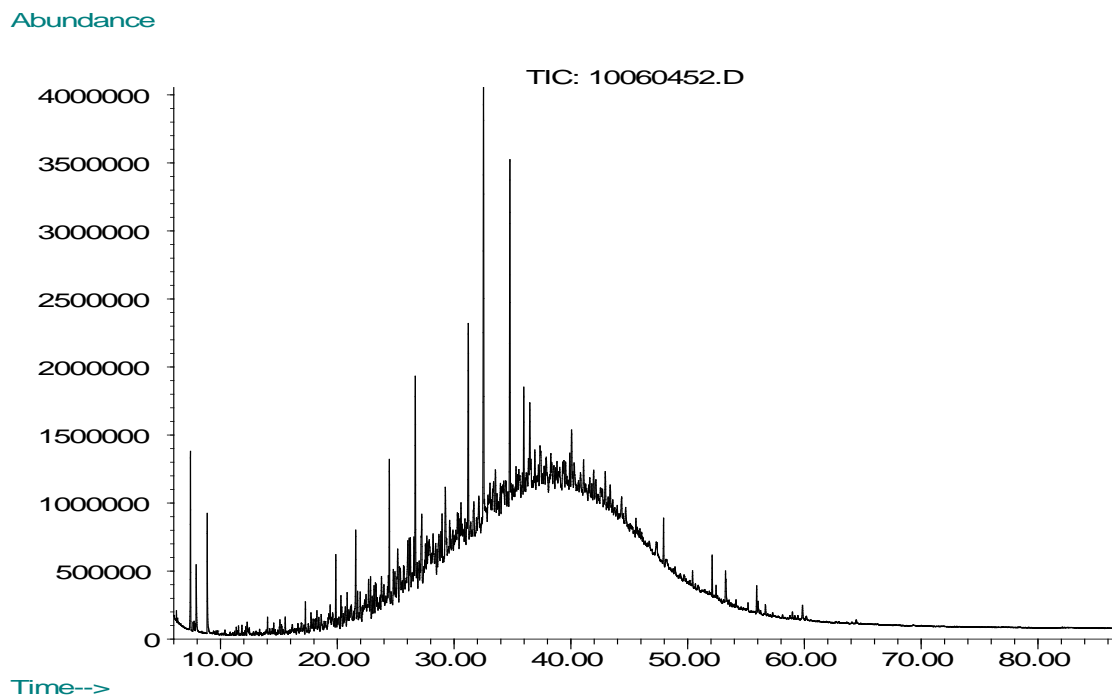


BIJLAGE 7 (VERVOLG)

IONCHROMATOGRAM VAN EEN DIESELSTAAL (M/Z 57): ISOPRENOÏDEN

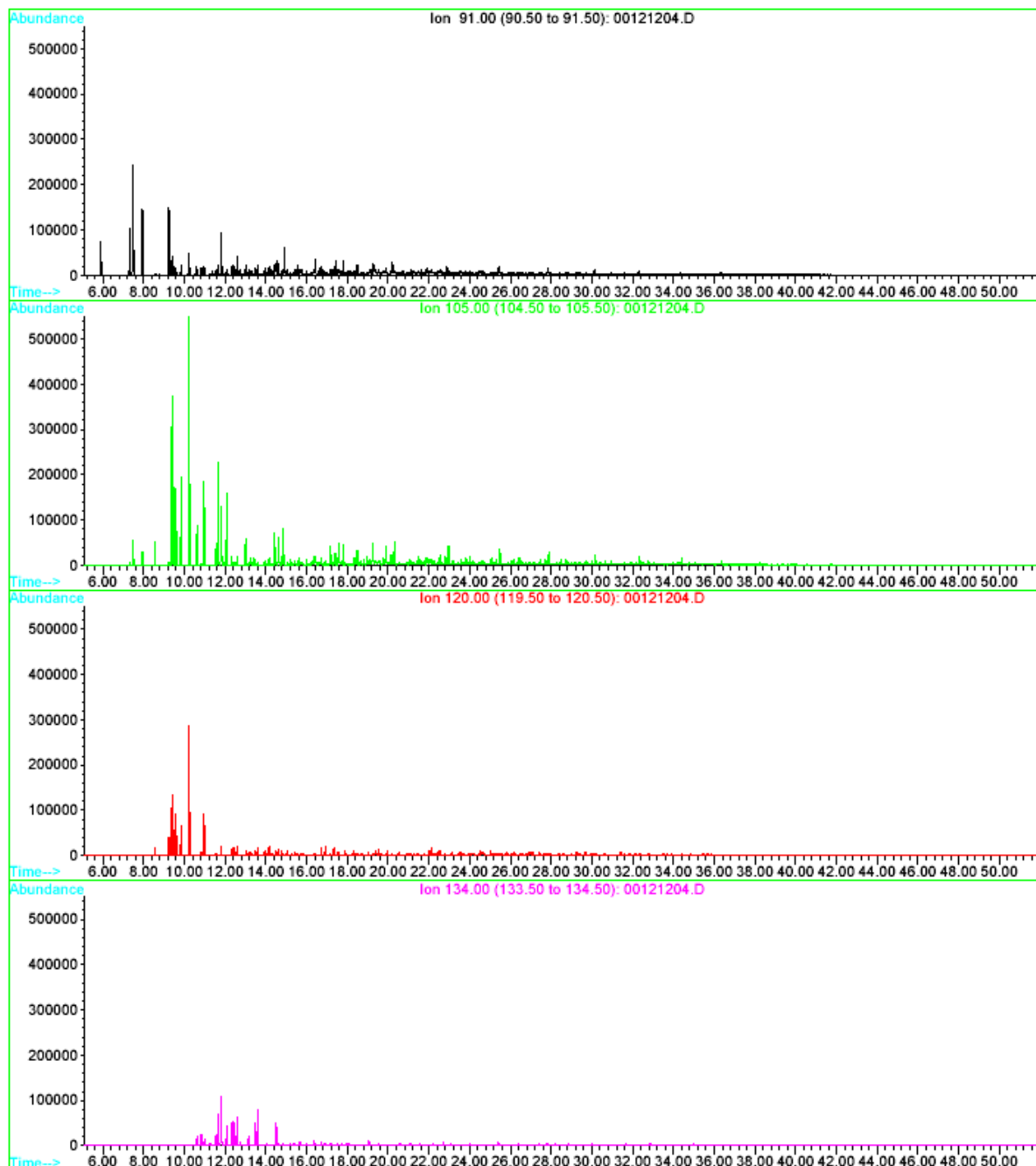


TIC CHROMATOGRAM VAN EEN VERWEERDE DIESEL

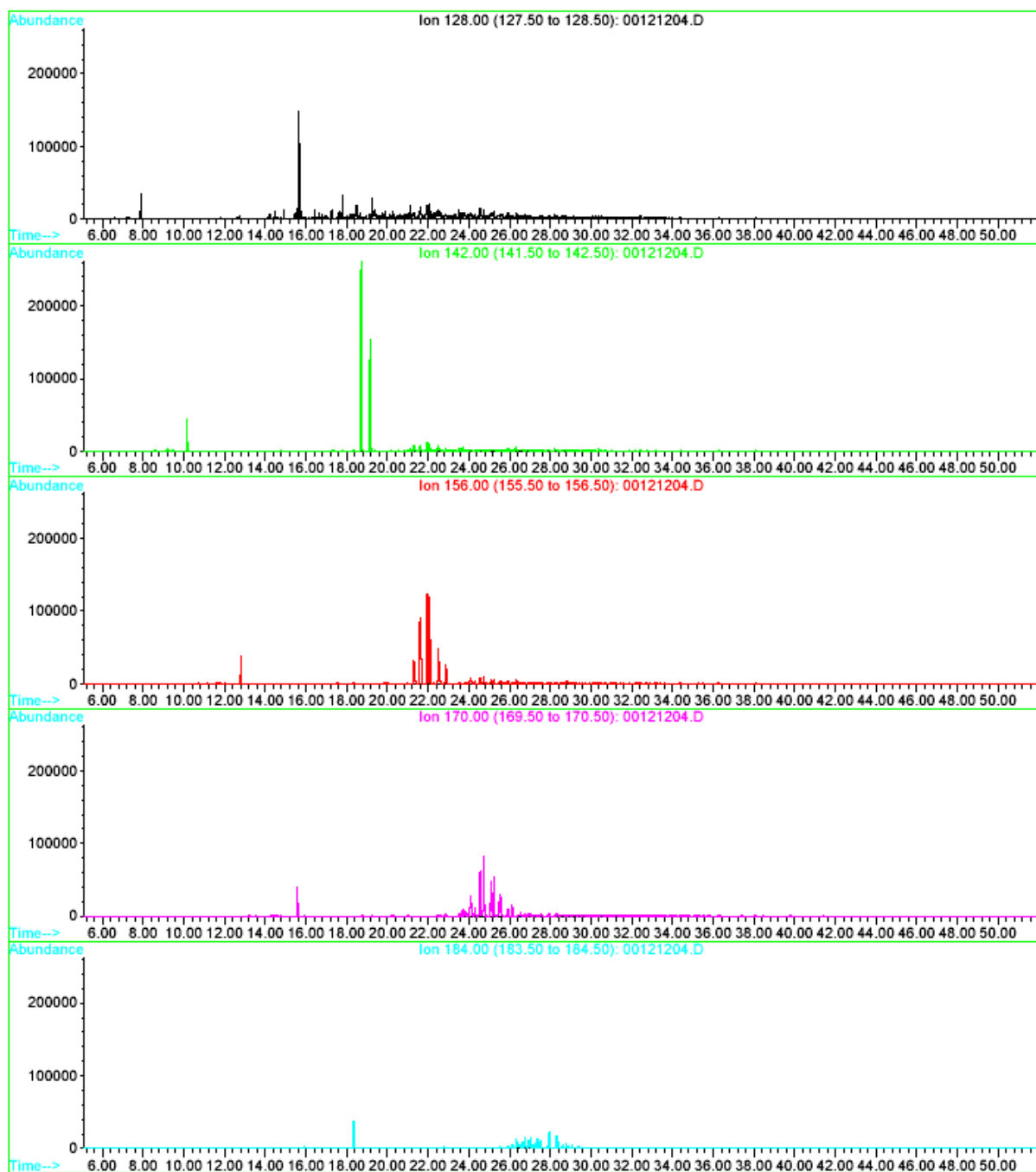


BIJLAGE 7 (VERVOLG)

IONENCHROMATOGRAMMEN VAN EEN DIESELSTAAL: MONOCYCLISCHE AROMATEN (m/z = 91, 105, 120, 134)

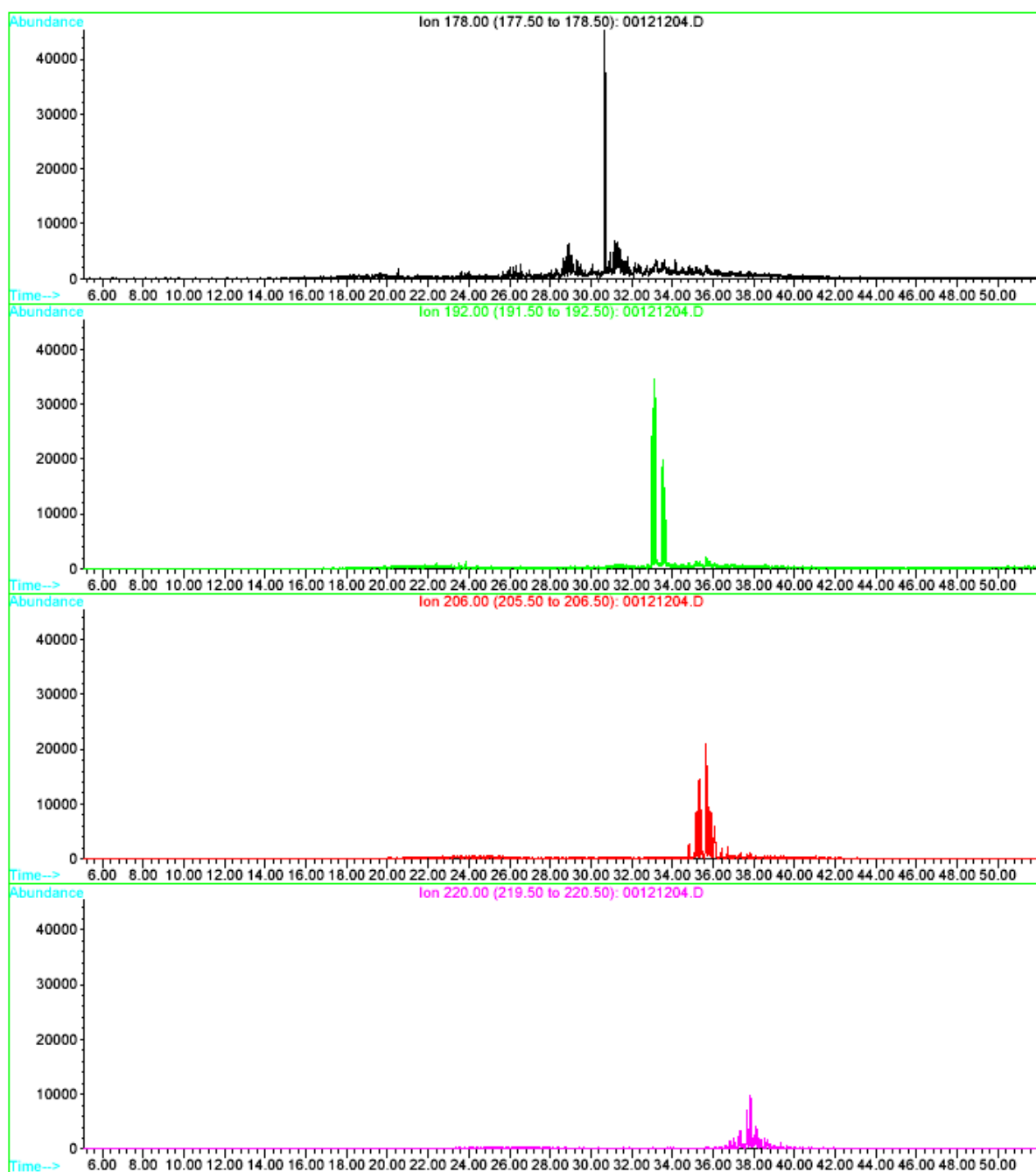


BIJLAGE 7 (VERVOLG)

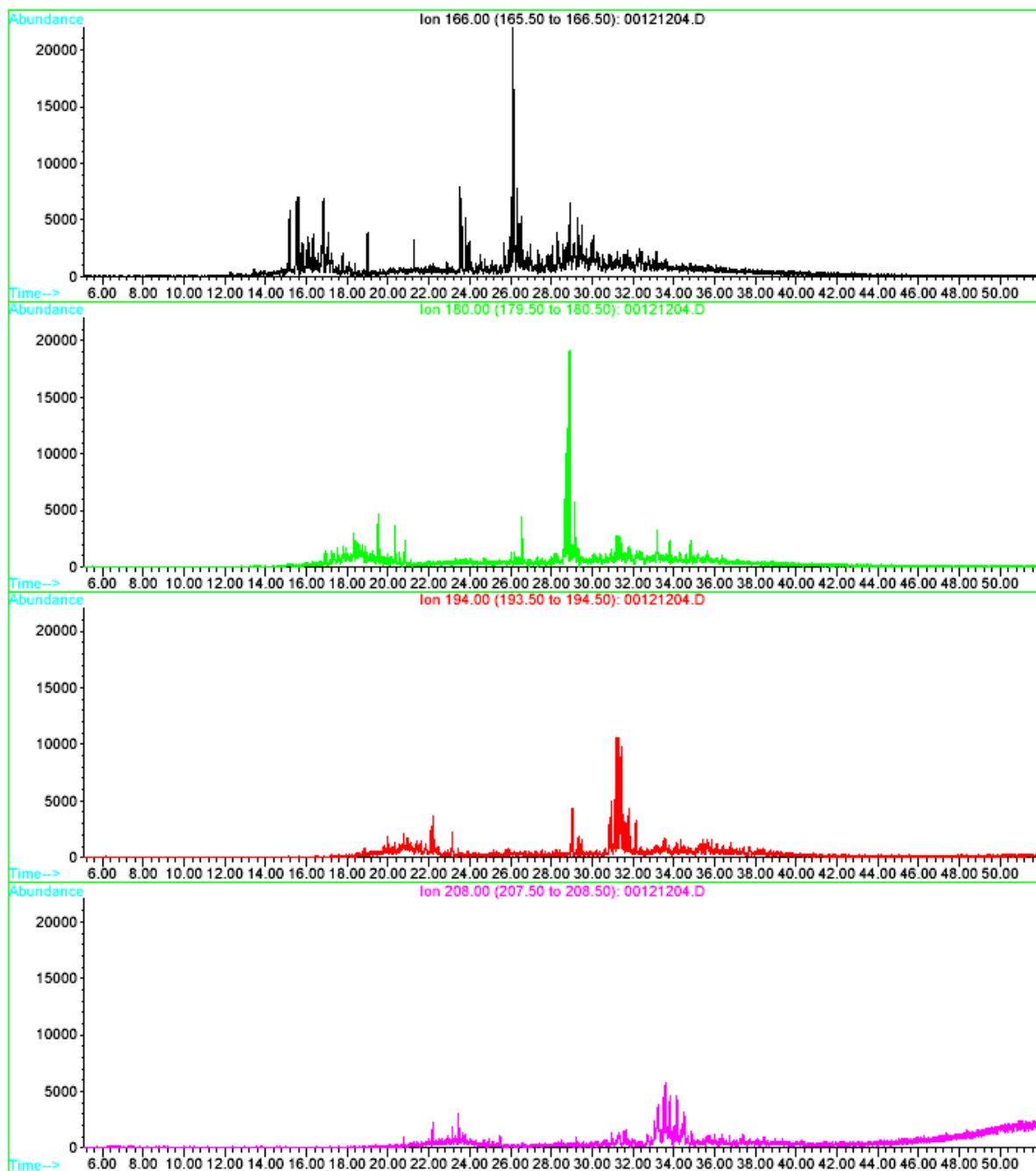
IONENCHROMATOGRAMMEN VAN EEN DIESELSTAAL: NAFTALENEN ($m/z = 128, 142, 156, 170, 184$)

BIJLAGE 7 (VERVOLG)

IONENCHROMATOGRAMMEN VAN EEN DIESELSTAAL: FENANTRENE (m/z = 178, 192, 206, 220)



BIJLAGE 7 (VERVOLG)

IONENCHROMATOGRAMMEN VAN EEN DIESELSTAAI: FLUORENEN ($m/z = 166, 180, 194, 208$)

BIJLAGE 7 (VERVOLG)

GC-FID CHROMATOGRAM VAN EEN BIOGENE VERONTREINIGING

