

Bepaling van organofosforpesticiden en triazinetype herbiciden in water

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	4
2	PRINCIPE	4
3	OPMERKINGEN	5
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	5
4.1	<i>Apparatuur</i>	5
4.2	<i>Materiaal</i>	5
5	REAGENTIA en OPLOSSINGEN	5
5.1	<i>Reagentia</i>	5
5.2	<i>Oplossingen</i>	6
6	PROCEDURE	7
6.1	<i>Extractie</i>	7
6.2	<i>GC-MS analyse</i>	7
6.2.1	<i>Instellingen van de GC-MS</i>	7
6.2.2	<i>Meting en kalibratie</i>	9
6.2.3	<i>Identificatie</i>	11
6.2.4	<i>Kwantificering</i>	11
7	BEREKENING	11
7.1	<i>Relatieve responsfactoren (kalibratie)</i>	11
7.2	<i>Gehalte van de pesticide componenten in het monster</i>	12
8	KWALITEITSCONTROLE	12
8.1	<i>Lineariteit</i>	12
8.2	<i>Chromatografische scheiding</i>	13
8.3	<i>RRF-waarden</i>	13
8.4	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheden</i>	13
8.5	<i>Procedureblanco</i>	13
8.6	<i>Controlemonster</i>	14
8.7	<i>Recuperatierendement van de interne standaard</i>	14
9	Rapportering	14
10	REFERENTIES	14
	BIJLAGE A : TIC van organofosforpesticiden	15
	BIJLAGE B : TIC van triazinetype herbiciden	16

1 TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van organofosforpesticiden (OPP) en triazinetype herbiciden in water met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie. Deze meer stabiele pesticiden zijn gaschromatografeerbaar in tegenstelling tot de meeste andere polaire pesticiden die thermolabiel zijn.

De organofosfor- en triazinepesticiden zijn weergegeven in tabel 1 en tabel 2. De samenstelling van de lijst is gebeurd op basis van de pesticiden die voorkomen in normmethoden en in prioriteitslijsten van de EU en LNE.

Tabel 1: Lijst organofosforpesticiden.

Azinfos-ethyl	Azinfos-methyl*
Bromophos	Bromophos-ethyl
Chlorfenvinphos	Chlorpyrifos
Chlorpyrifos-methyl	Diazinon
Dichloorvos	Dimethoat
	Ethoprofos
Fenitrothion	Fenthion
Fonofos	Malathion
Methidathion	Mevinfos*
Parathion-ethyl	Parathion-methyl
Pirimiphos-methyl	Terbufos*

Tabel 2: lijst triazine herbiciden

Atrazine	Cyanazine
Desethylatrazine	
Hexazinone	Prometryn
Propazine	Sebutylazine
Simazine	Terbutryn
Terbutylazine	

Opmerkingen:

- Voor de componenten gemerkt met een * is de bepaling minder reproduceerbaar, de bekomen gehalten dienen als indicatief beschouwd te worden.
- Voor de bepaling van triazinetype herbiciden kan ook gebruik gemaakt worden van vloeistofchromatografie (LC) na aanrijking d.m.v. vaste fase extractie (SPE). ~~op voorwaarde dat de door het laboratorium bekomen prestatiekenmerken en gehanteerde kwaliteitscriteria voldoen.~~ Voor de praktische werkwijze wordt verwezen naar WAC/IV/A/027.
- Chlorfenvinphos : de som van de 2 isomeren.

2 PRINCIPE

Watermonsters worden vloeistof/vloeistof geëxtraheerd met dichloormethaan; extractie d.m.v. vaste fase extractie (SPE) is ook mogelijk. Het extract wordt geconcentreerd en geanalyseerd met GC/MS. Interferenties in sterk verontreinigde waterstalen kunnen een verhoogde

aantoonbaarheidsgrens tot gevolg hebben. ~~Alternatief kan de meting met GC/NPD (stikstof fosfor detector) uitgevoerd worden, zie ISO 10695:2000.~~

Voor de kwantificering wordt gebruik gemaakt worden van de interne standaardmethode. Het gebruik van de MS detector laat toe isotoopgemerkte interne standaarden aan te wenden, waardoor gecorrigeerd kan worden voor mogelijke verliezen tijdens de opwerking.

3 OPMERKINGEN

- Voor monster conservering en -bewaring wordt verwezen naar WAC/I/A/010.
- Sommige fosforpesticides zijn zeer toxisch, ook bij huidcontact en inademing. Neem bij het aanmaken van stockoplossingen de nodige voorzorgen.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 APPARATUUR

- 4.1.1. bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g;
- 4.1.2. analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg;
- 4.1.3. vacuum-extractie eenheid (+ randmateriaal);
- 4.1.4. schudapparaat ~~met horizontale beweging, 150 tot 300 slagen per minuut;~~
- 4.1.5. eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet;
- 4.1.6. gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een PTV of on-column injector, een MS-detector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur.

4.2 MATERIAAL

- 4.2.1. scheitrechter 500-1000 ml voor de vloeistof-vloeistofextractie;
- 4.2.2. gebruikelijk laboratoriumglaswerk, gereinigd en gespoeld met aceton;
- 4.2.3. injectiespuiten van 50 tot 250 µl voor het doperen met interne standaard en recoverystandaard;
- 4.2.4. penicillineflesjes;
- 4.2.5. pasteurpipetten;
- 4.2.6. papierfilters;
- 4.2.7. capillaire kolom met apolaire of medium-polaire fase van 30 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25 µm

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 REAGENTIA

- 5.1.1. aceton: residu-analyse kwaliteit
- 5.1.2. dichloormethaan : residu-analyse kwaliteit
- 5.1.3. natriumsulfaat, Na₂SO₄: granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 5.1.4. toluen: residu-analyse kwaliteit
- 5.1.5. natieve fosforpesticiden en triazines (tabel 1 en 2): pro analyse (p.a.)
- 5.1.6. ¹³C –hexachloorbenzeen (interne standaard voor de fosforpesticiden): p.a.
- 5.1.7. ¹³C –atrazine (interne standaard voor de triazines): p.a.

5.1.8. PCB-112 (recoverystandaard): p.a.

5.2 OPLOSSINGEN

Opmerking:

Standaardoplossingen worden bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal; alternatief kunnen reeds bereide standaardoplossingen in de handel aangekocht worden. Naast ¹³C-atrazine en ¹³C-hexachloorbenzeen kunnen bijkomende isotoopgemerkte pesticides als interne standaard gebruikt worden.

- 5.2.1. Stockoplossingen van fosforpesticiden en triazines:
van elke bovenstaande fosforpesticide- en triazinecomponent (~~tabel 1 en 2~~) wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van ~~ongeveer~~ bv. 500 µg/ml in aceton (~~5.1.1~~) of toluen (~~5.1.4~~) gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard materiaal (~~5.1.5~~).
- 5.2.2. Stockoplossing van ¹³C-hexachloorbenzeen (interne standaard):
deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal (~~5.1.6~~) en bevat ~~ongeveer~~ bv. 100 µg/ml ¹³C-hexachloorbenzeen in toluen (~~5.1.4~~).
- 5.2.3. Stockoplossing van ¹³C-atrazine (interne standaard):
deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal (~~5.1.7~~) en bevat ~~ongeveer~~ bv. 100 µg/ml ¹³C-atrazine in toluen (~~5.1.4~~).
- 5.2.4. Stockoplossing van PCB-112 (recoverystandaard):
deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal (~~5.1.8~~) en bevat ~~ongeveer~~ bv. 100 µg/ml PCB-112 in toluen (~~5.1.4~~).
- 5.2.5. Standaard werkoplossingen voor lineariteitscontrole:
deze worden uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen (~~5.1.1 tot 5.1.4~~) gemaakt in toluen (~~5.1.4~~). De oplossingen bevatten:
- native componenten variërend in concentratie van bijvoorbeeld 0,2 tot 20 µg/ml;
 - ¹³C-hexachloorbenzeen met een constante concentratie van bijvoorbeeld 1 µg/ml;
 - ¹³C-atrazine met een constante concentratie van bijvoorbeeld 1 µg/ml;
 - PCB-112 met een constante concentratie van bijvoorbeeld 1 µg/ml.
- 5.2.6. Doperingsoplossing van native fosfor- en triazinepesticiden:
deze wordt bereid in aceton uitgaande van zuiver standaardmateriaal (~~5.1.5~~); de eindconcentratie bedraagt ~~ongeveer~~ bv. 25 µg/ml per pesticide.
- 5.2.7. Doperingsoplossing van ¹³C-hexachloorbenzeen en ¹³C-atrazine:
uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen van ¹³C-hexachloorbenzeen (~~5.2.2~~) en ¹³C-atrazine (~~5.2.3~~) wordt een verdunning gemaakt in aceton (~~5.1.1~~) die ~~ongeveer~~ bv. 25 µg/ml bevat van elke interne standaard.
- 5.2.8. Kalibratie-werkoplossing:
deze worden uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen (~~5.1.1 tot 5.1.4~~) gemaakt in toluen (~~5.1.4~~). De oplossing bevat:
- native componenten in een concentratie van bijvoorbeeld 1 µg/ml;
 - ¹³C-hexachloorbenzeen in een concentratie van bijvoorbeeld 1 µg/ml;
 - ¹³C-atrazine in een concentratie van bijvoorbeeld 1 µg/ml;
 - PCB-112 in een concentratie van bijvoorbeeld 1 µg/ml.

6 PROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

- Weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig.
- Breng de volledige inhoud van de monsterfles over in een geschikte scheitrechter (~~4.2.1.~~).
- Breng ongeveer 1 ml aceton (~~5.1.1.~~) in een penicillineflesje (~~4.2.4.~~).
- Voeg m.b.v. een injectiespuit (~~4.2.2.~~) een gekende hoeveelheid van de interne standaarden (~~5.2.7.~~) toe aan de aceton, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte verbinding in het eindextract bijvoorbeeld 1 µg/ml zal bedragen.
- Breng m.b.v. een pasteurpipet (~~4.2.5.~~) de bovenstaande acetoplossing met interne standaarden over naar de scheitrechter (~~4.2.1.~~).
- Spoel het penicillineflesje enkele malen na met dichloormethaan (~~5.1.2.~~) en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter.
- Spoel de monsterfles na met 25-50 ml dichloormethaan (~~5.1.2.~~) en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter.
- Schud het geheel krachtig gedurende ongeveer 3 min.
- Laat de organische fase af over een filter (~~4.2.6.~~) gevuld met Na₂SO₄ (~~5.1.3.~~).
- Herneem de spoel- en extractiestap nog **minstens 1 keer**.
- Damp de verzamelde extracten in onder een stikstofstroom tot een eindvolume van ongeveer 1 ml en voer een solventwissel uit naar 500 µl toluen (~~5.1.4.~~).
- Dopeer het extract met een gekende hoeveelheid recoverystandaardoplossing (~~5.2.4.~~) zodanig dat de concentratie van de recoverystandaard in het eindextract bijvoorbeeld 1 µg/ml zal bedragen.
- Meet het extract met GC/MS (zie 6.2).

Opmerking

Als alternatief voor de vloeistof-vloeistof extractie kan ook vaste fase extractie (offline of online met de meetapparatuur) aangewend worden (bv. gebruikmakend van een generische fase zoals Oasis HLB en ethylacetaat als elutiesolvent). Voeg (voor zover dit bij de monsternamen nog niet gebeurd is) aan het watermonster 0.5% tot 5% methanol of isopropanol toe voorafgaand aan de deelmonsterneming om verlies door adsorptie aan glaswand en gesuspendeerde deeltjes te voorkomen.

6.2 GC-MS ANALYSE

Typische instellingen voor de GC-MS bepaling van organofosforpesticiden en triazines zijn hieronder weergegeven.

6.2.1 INSTELLINGEN VAN DE GC-MS

- Kolomtype: DB5-XLB 30m X 0,25mm X 0,25 µm; apolaire voorkolom 1,5 m X 0,53 mm
- Draaggas: helium
- Injectievolume: 1 µl (on-column)
- Oventemperatuursprogramma: begintemperatuur: 115 °C; dan 10 °C/min naar 315 °C

Opmerking:

voor triazines kan eventueel een snellere temperatuursprogrammering toegepast worden.

- Interfacetemperatuur: 275°C
- MS-brontemperatuur: 250°C
- MS-ionisatie: electron impact (70 eV)
- MS-SIM ionen: zie onderstaande tabellen

De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 131, 219, 264 en 414 m.b.v. het referentiegas (PFTBA).

In de onderstaande tabellen zijn de massa's van de karakteristieke ionen weergegeven; het kwantificeringsion is vetgedrukt. De nummering van de componenten verwijst naar de chromatogrammen in bijlage 1 en 2.

Tabel 3: Ionen (m/z) voor de fosforpesticiden

Nummer	Component	Massa 1	Massa 2
1	Dichloorvos	79	109
2	Mevinfos	109	127
3	Ethoprofos	97	158
4	¹³ C-HCB (Interne standaard)	290	292
5	Dimethoaat	87	93
6	¹³ C-Atrazine (Interne Standaard)	203	218
7	Terbufos	231	233
8	Diazinon	137	179
9	Fonofos	109	137
10	Disulfoton	88	97
11	Chlorpyrifos-methyl	286	288
12	Parathion-methyl	125	263
13	Pirimifos-methyl	276	290
14	Malathion	125	173
15	Fenitrothion	125	277
16	Chlorpyrifos-ethyl	314	316
17	Fenthion	125	278
18	Parathion-ethyl	291	292
19	Bromofos-methyl	329	331
20	Chlorfenvinfos	267	269
21	Bromofos-ethyl	357	359
22	Methidiathion	85	145
23	PCB-112	326	328
25	Azinfos-methyl	77	160
26	Azinfos-ethyl	77	160

Tabel 4: Ionën (m/z) voor de triazines

Nummer	Component	Massa 1	Massa 2
1	Desisopropylatrazine	68	172
1	Desethylatrazine	68	172
2	Simazine	172	200
2	Atrazine	172	200
2	¹³ C-atrazine (Interne Standaard)	203	218
3	Propazine	214	216
3	Terbutylazine	214	216
4	Sebutylazine	200	214
5	Prometryn	184	241
6	Terbutryn	185	226
7	Cyanazine	68	225
8	PCB-112 (Recoverystandaard)	326	328
9	Hexazinon	83	171

Opmerking:

De componenten worden berekend met ¹³C-atrazine als interne standaard **maar ook andere isotoopgemerkte pesticiden kunnen gebruikt worden als interne standaard. In geval van verstoring van het ¹³C-atrazine signaal kan evenwel gebruik gemaakt worden van ¹³C-hexachloorbenzeen.**

6.2.2 METING EN KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende pesticiden gebeurt volgens de interne standaard methode. Hierbij wordt elke pesticide verbinding gekwantificeerd ten opzichte van een isotoopgemerkte interne standaard die bij het begin van de opwerking aan het te analyseren monster werd toegevoegd.

~~Minstens bij het begin en het einde van elke analysereeks en verder om de 10 preparaten wordt de kalibratie-werkoplossing (5.2.8.) geïnjecteerd. Van elke pesticide worden de ionenchromatogrammen gegenereerd en wordt de piekoppervlakte van het kwantificatie ion gemeten.~~

~~Relatieve responsfactoren worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten van de kwantificatie ionen van de te bepalen pesticide componenten en de gebruikte interne standaarden (zie verder)~~

~~Voor de interne standaarden worden relatieve responsfactoren bepaald t.o.v. de recovery standaard.~~

~~Een meetreeks bestaat uit een procedureblanco (een blanco watermonster die de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor monsters), het controlemonster (zie punt 7), de monsters en de kalibratie-werkoplossing (5.2.8.).~~

Opmerking :

in geval van SPE kunnen de kalibratiestandaarden de volledige staalopwerking doorlopen.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar WAC/VI/A/003) :

- 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. 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 component i
 A_i = piekoppervlakte van component i bij injectie van de kalibratieoplossing
 C_i = concentratie (in ng/μl) van component i in de kalibratieoplossing
 C_{IS} = concentratie (in ng/μl) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing
 A_{IS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van 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.

- aan de hand van 'bracketing'. Daarbij wordt de kalibratiereeks 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. 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.
- 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. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van het natieve pesticide 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:

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

met		
RRF_{is}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A_{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing
C_{is}	=	concentratie (in ng/ μ l) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
C_{RS}	=	concentratie (in ng/ μ l) van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratieoplossing
A_{RS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

6.2.3 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van pesticide componenten in de monsters wordt bevestigd op basis van onderstaande gegevens en criteria:

- De registratie van een piek bij de karakteristieke massa's van de twee geselecteerde ionen
- De retentietijd. deze mag niet meer afwijken dan 5 seconden van de retentietijd geregistreerd voor de kalibratie-oplossing eventueel vermeerderd met de verschuiving van de interne standaard
- De signaal/ruis verhouding, waarbij voor de betrokken ionen een piekhoogte groter dan 3 keer de ruishoogte dient gemeten te zijn.

6.2.4 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden de ionenchromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Van de geïdentificeerde pesticiden 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.

7 BEREKENING

7.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN (KALIBRATIE)

Op basis van de geïntegreerde piekoppervlakten van de natieve pesticide component en van de interne standaard in de respectievelijke ionenchromatogrammen van de kalibratie-oplossing wordt voor elke pesticidecomponent de relatieve responsfactor (RRF) op de volgende wijze berekend:

met:

$$RRF_i = \frac{(A_i \times C_{IS})}{(A_{IS} \times C_i)}$$

RRF_i	relatieve responsfactor van pesticidecomponent i
A_i	piekoppervlakte van pesticidecomponent i bij injectie van de kalibratieoplossing
C_i	concentratie van pesticidecomponent i in de kalibratieoplossing, in μ g/ml
C_{IS}	concentratie van de interne standaard in de kalibratieoplossing, in μ g/ml

A_{IS} piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

~~Voor de bepaling van de pesticidegehalten in een monster wordt gebruik gemaakt van de gemiddelde RRF waarden bekomen uitgaande van twee injecties van de kalibratieoplossing, namelijk de laatste voorafgaand aan en de eerste volgende op het monsterpreparaat.~~

7.2 GEHALTE VAN DE PESTICIDE-COMPONENTEN IN HET MONSTER

~~Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakten van de pesticidecomponent en van de interne standaard in de respectievelijke ionenchromatogrammen van het monsterpreparaat en rekening houdend met de relatieve responsfactor van de beschouwde pesticidecomponent, kan de concentratie van de pesticidecomponent in het watermonster met behulp van onderstaande formule berekend worden :~~

$$C_i = \frac{1}{\langle RRF_i \rangle} \times \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{g_{IS}}{V}$$

met:

- C_i gehalte van de pesticidecomponent i in het monster, in $\mu\text{g/l}$
- A_i piekoppervlakte van de geïdentificeerde pesticidecomponent i in het monsterextract
- A_{IS} piekoppervlakte van de interne standaard in het monsterextract
- g_{IS} hoeveelheid van de overeenkomstige interne standaard toegevoegd aan het monster, in μg
- $\langle RRF_i \rangle$ de gemiddelde relatieve responsfactor voor pesticidecomponent i uitgaande van twee injecties van de kalibratieoplossing, nl. de laatste voorafgaand aan en de eerste volgende op het monsterpreparaat
- V volume monster in liter, waaraan de interne standaard toegevoegd werd (gravimetrisch bepaald met aanname van een dichtheid = 1000 g/l).

~~Bovenstaande formules gelden voor zover de procedureblanco verwaarloosbaar klein is t.o.v. het gehalte in het monsterpreparaat (zie verder punt 8). Voor rapportering worden de gehalten afgerond tot op twee beduidende cijfers.~~

8 KWALITEITSCONTROLE

~~Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar WAC/VI/A/003.~~

8.1 LINEARITEIT

~~Voor het uitvoeren van een lineariteitstest wordt een reeks van standaardoplossingen geïnjecteerd waarin de verschillende natieve verbindingen in oplopende concentraties en de interne standaarden in een constante concentratie aanwezig zijn (5.2.5.).~~

~~De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in WAC/VI/A/001. Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreeerde 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.~~

8.2 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een kritische paar in het chromatogram van de kalibratieoplossing.

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.

8.3 RRF-WAARDEN

~~Binnen een analysereeks mogen de RRF-waarden van twee opeenvolgende injecties van de kalibratiestandaard maximaal 15 % van elkaar afwijken (of 20% indien de kalibratiestandaarden de volledige procedure doorlopen).~~

8.4 MINIMUM-DETECTEERBARE-HOEVEELHEDEN

~~Minimum detecteerbare hoeveelheden (in pg) zijn een maat voor de gevoeligheid van de apparatuur en worden bepaald op basis van de signaal ruis verhoudingen bekomen voor een aantal verbindingen geregistreerd in het chromatogram van een kalibratiestandaard uit het midden~~

$$MDH = 3 \times \frac{RG \times C \times V \times 1000}{PH}$$

~~van het lineair gebied:~~

~~met:~~

MDH	minimum detecteerbare hoeveelheden, in pg
RG	de "peak to peak" ruishoogte aan de voet van de piek van het kwantificatie ion van de pesticidecomponent
PH	de piekhoogte van het kwantificatie ion van de pesticidecomponent
C	concentratie van de pesticidecomponent in de kalibratiestandaard (in µg/ml)
V	het geïnjecteerde volume (in µl)

8.5 PROCEDUREBLANCO

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

8.6 ~~CONTROLEMONSTER~~

~~Bij elke analysereeks wordt een controlemonster meegenomen. Dopeer met dit doel blancowater met de aceton-oplossing van pesticiden (5.1.5.).~~

~~De terugvindingen worden opgetekend in een controlekaart en moeten voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.~~

8.7 ~~RECUPERATIERENDEMENT VAN DE INTERNE STANDAARD~~

~~Voor elk monster wordt het recuperatierendement van de interne standaard bepaald, dit door vergelijking van de oppervlakten van de interne standaard en de recovery standaard:~~

$$R\% = \frac{A_{IS} \times g_{RS} \times 100}{A_{RS} \times g_{IS} \times RRF_{IS}}$$

~~met:~~

R	Recuperatierendement van interne standaard IS, in %
A_{IS}	oppervlakte van de interne standaard in het staal
A_{RS}	oppervlakte van de recoverystandaard in het staal
g_{RS}	toegevoegde hoeveelheid recoverystandaard aan het eindextract
g_{IS}	toegevoegde hoeveelheid interne standaard aan het monster voor de monsterzuivering
RRF_{IS}	relatieve responsfactor van de interne standaard t.o.v. de recovery standaard, bepaald aan de hand van het kalibratiemengsel

~~Verantwoorde kwantificering is slechts dan toegelaten indien het recuperatierendement van de interne standaard minimaal 40 % bedraagt voor ¹³C-atrazine en minimaal 50% voor ¹³C-hexachloorbenzeen.~~

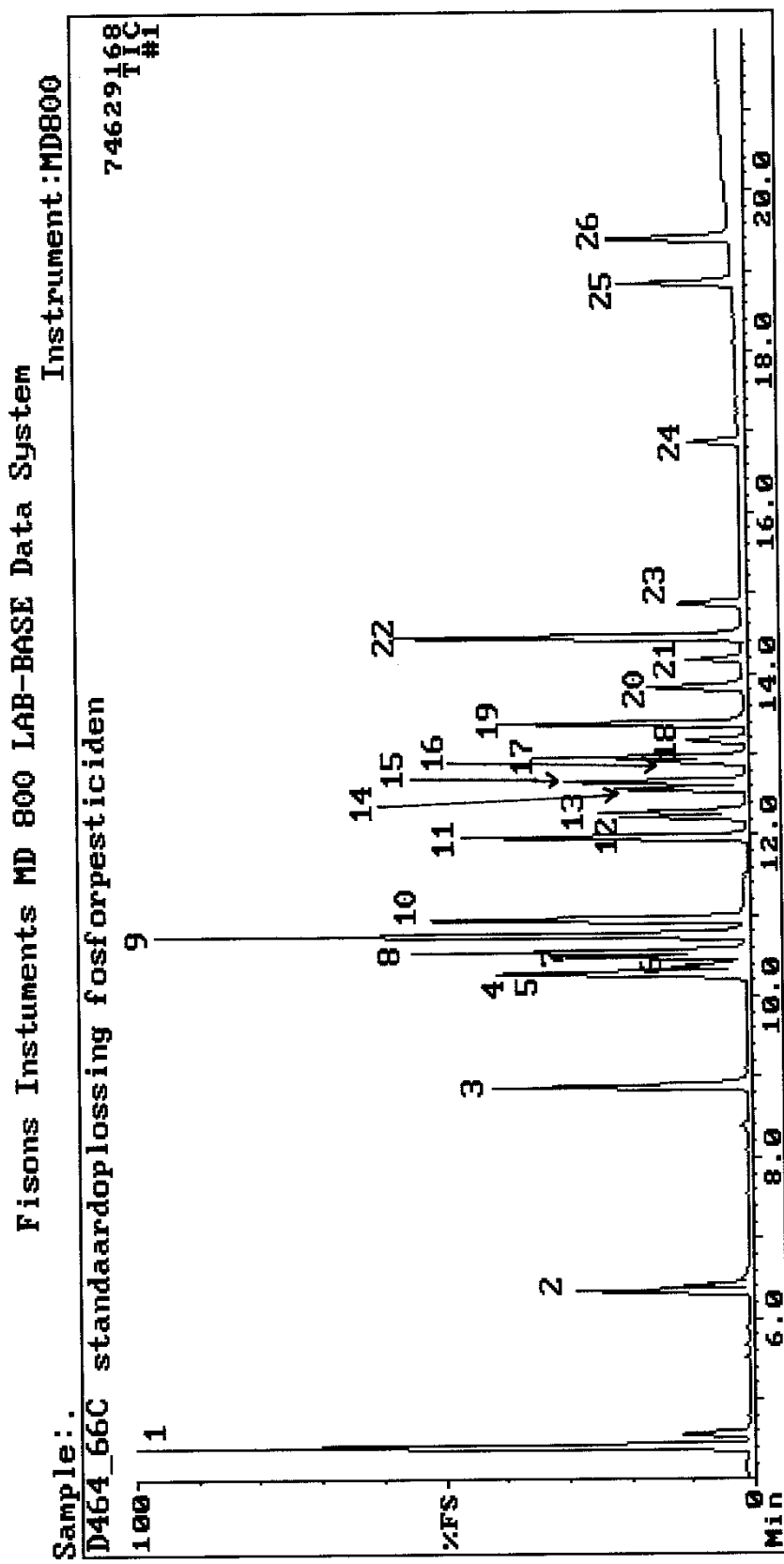
9 ~~RAPPORTERING~~

~~Vermeld in het analyseverslag het gehalte van elke component in µg/l.~~

10 ~~REFERENTIES~~

- ~~EPA 8141B: 1999; Organophosphorous Compounds by GC; SW 846~~
- ~~ISO 8466: 1990; Water Quality – Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics, Part 1: Statistical Evaluation of the Linear Calibration Function~~
- ~~ISO 10695: 2000; Water Quality – Determination of Selected Organic Nitrogen and Phosphorus Compounds – Gas Chromatographic Methods~~

BIJLAGE A: TIC VAN ORGANOFOSFORPESTICIDEN



BIJLAGE B: TIC VAN TRIAZINETYPE HERBICIDEN

