

## Bepaling van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen in water

## INHOUD

<b>1</b>	<b>TOEPASSINGSGBIED</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>PRINCIPE</b>	<b>5</b>
2.1	<i>Extractie</i>	5
2.2	<i>Zuivering</i>	5
2.3	<i>Analyse</i>	5
<b>3</b>	<b>OPMERKINGEN</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>APPARATUUR EN MATERIAAL</b>	<b>6</b>
4.1	<i>Apparatuur</i>	6
4.2	<i>Materiaal</i>	6
<b>5</b>	<b>REAGENTIA en OPLOSSINGEN</b>	<b>7</b>
5.1	<i>Reagentia</i>	7
5.2	<i>Oplossingen</i>	8
<b>6</b>	<b>PROCEDURE</b>	<b>9</b>
6.1	<i>Extractieprocedure</i>	9
6.2	<i>Zuivering van het extract</i>	9
6.2.1	<i>Zuivering op alumina</i>	10
6.2.2	<i>Zuivering op EnviCarb</i>	10
6.2.3	<i>Zuivering op een zuur/base silicakolom</i>	10
6.2.4	<i>Verwijdering van zwavel met koper</i>	10
6.2.5	<i>Verwijdering van minerale koolwaterstoffen dmv DMSO-partitie</i>	11
6.3	<i>Indampen van het extract</i>	11
6.4	<i>GC/MS-analyse</i>	11
6.4.1	<i>Analysetechniek</i>	11
6.4.2	<i>Kalibratie</i>	12
6.4.3	<i>Identificatie</i>	14
6.5	<i>GC/ECD-analyse</i>	17
6.5.1	<i>Analysetechniek</i>	17
6.5.2	<i>Kalibratie</i>	17
6.5.3	<i>Identificatie</i>	19
<b>7</b>	<b>BEREKENINGEN</b>	<b>19</b>
7.1	<i>GC/MS meting</i>	19
7.2	<i>GC/ECD meting</i>	20
7.3	<i>Aantoonbaarheidsgrenzen voor niet-gedetectedeerde componenten in het monster</i>	20
<b>8</b>	<b>KWALITEITSPARAMETERS</b>	<b>21</b>
8.1	<i>Responslineariteit</i>	21

---

8.2	<i>Gaschromatografische scheiding</i>	21
8.3	<i>Blanco</i>	21
8.4	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)</i>	22
8.5	<i>Terugvinding van de interne standaarden (GC/MS)</i>	22
8.6	<i>Terugvinding van de surrogaat (GC/ECD)</i>	22
8.7	<i>Controle op de kalibratie</i>	22
8.8	<i>Controlemonster</i>	22
8.9	<i>Absolute terugvinding en juistheid</i>	23
<b>9</b>	<b>REFERENTIES</b>	<b>23</b>
	<b>BIJLAGE A</b>	<b>24</b>
A.1	<i>: Typische GC/MS-werkvoorwaarden voor de bepaling van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen</i>	24
A.2	<i>: Typische GC/MS ionenchromatogrammen van een kalibratiestandaard van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen</i>	25
A.3	<i>: Typische GC/ECD-werkvoorwaarden</i>	27

## 1 TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt [procedure WAC/IV/A/015 van november 2014](#) en beschrijft een methode voor de extractie, zuivering en analyse van een aantal matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen, zoals polychloorbifenyilverbindingen (PCB's), organochloorpesticiden (OCP's) en chloorbenzenen in water. De methode is toepasbaar op grondwater, oppervlaktewater, drinkwater en afvalwater. Onderstaande tabel toont de van toepassing zijnde verbindingen. Verbindingen gemerkt met een \* zijn van toepassing voor grondwater geanalyseerd in het kader van Vlarebo.

Tabel 1: lijst van matig vluchtige verbindingen

<i>Polychloorbifenylen:</i>	
2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)	2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)	2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)
2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)	
<i>Organochloorpesticiden:</i>	
2,3,5,6-tetrachloornitrobenzeen	dieldrin*
pentachloornitrobenzeen	endrin
alfa-hexachloorcyclohexaan (alfa-HCH)*	alfa-endosulfan*
beta-hexachloorcyclohexaan (beta-HCH)*	beta-endosulfan*
gamma-hexachloorcyclohexaan (gamma-HCH) (lindaan)*	endosulfansulfaat*
delta-hexachloorcyclohexaan (delta-HCH)	trans-chloordaan*
heptachloor	o,p'-DDD*
aldrin*	p,p'-DDD*
telodrin	o,p'-DDE*
isodrin	p,p'-DDE*
alfa-heptachloorepoxide (trans-; endo-; isomer A; CAS 280474-83-9)	o,p'-DDT*
beta-heptachloorepoxide (cis-; exo-; isomer B; CAS 1024-57-3)	p,p'-DDT*
p,p'-methoxychlor	cis-chloordaan*
<i>Chloorbenzenen:</i>	
1,2,3-trichloorbenzeen	1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen	1,2,3,5-tetrachloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen	pentachloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	hexachloorbenzeen
<i>Andere:</i>	
hexachloorethaan	1-chloornaftaleen
hexachloorbutadieen	2-chloornaftaleen

**Opmerkingen:**

- De meer vluchtige chloorbenzenen (monochloorbenzeen en de dichloor-benzeenisomeren) worden bepaald met de procedure WAC/IV/A/016, die een purge&trap of headspace preconcentreringsstap inhoudt. Ook trichloorbenzenen kunnen met deze laatste methode bepaald worden.
- De meting gebeurt met GC/MS of GC/ECD waarbij deze laatste techniek enkel voor de analyse van relatief zuivere extracten (drinkwater, grondwater, oppervlaktewater) mag aangewend worden; GC-ECD wordt afgeraden voor de analyse van afvalwater.
- De in de bovenstaande lijst opgenomen PCB's omvatten de zogenaamde "merker" PCB congenen.
- De bovenstaande verbindingen behoren bijna allemaal tot de lijst van stoffen opgenomen in het publicatieblad van de EG van 04.07.82 (zwarte lijst stoffen).

## 2 PRINCIPE

### 2.1 EXTRACTIE

De watermonsters worden na dopering met interne standaard (GC/MS) of surrogaat (GC/ECD) vloeistof/vloeistof geëxtraheerd met hexaan (of een ander alkaan) of met dichloormethaan. De extractie kan ook gebeuren dmv vaste fase extractie (SPE).

### 2.2 ZUIVERING

In de meeste gevallen kan de zuiveringsstap achterwege gelaten worden. Is er toch een zuivering nodig dan kan dit door de extracten te zuiveren door kolomchromatografie. Indien enkel de PCB's en/of chloorbenzenen geanalyseerd dienen te worden dan kan de zuivering gebeuren op een gecombineerde zuur-base silicakolom. Dienen chloorpesticiden bepaald te worden dan kan de zuivering gebeuren op een kolom gevuld met gedesactiveerde alumina. Afhankelijk van de aard van de interferenties kunnen alternatieve zuiveringen zoals gel permeatie chromatografie (GPC) toegepast worden. Wordt een storende invloed van zwavel waargenomen, dan wordt een bijkomende zuiveringsstap voor de verwijdering van zwavel uitgevoerd.

### 2.3 ANALYSE

Aan de ingedampde extracten wordt een recovery standaard toegevoegd. De extracten worden geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC-MS) of met een electroneninvangdetector (GC/ECD).

- In geval van GC/MS gebeurt de detectie in SIM of full scan modus. De identificatie gebeurt aan de hand van de retentietijden in de ionenchromatogrammen en door vergelijking van de relatieve intensiteiten van de m/z signalen van chloorisotoopclusters. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakken behorend bij de chromatogrammen van de meest intense ionen. De kwantificering volgens de interne standaard-methode laat toe automatisch en accuraat de verliezen in rekening te brengen die in de extractie-, zuiverings-, indamp- en injectiestap van de analyse kunnen optreden. Door toevoegen van een zgn. recovery-standaard juist voor de instrumentele meting kan men de terugvindingsrendementen van de afzonderlijke interne standaarden bepalen.
- In geval van GC/ECD gebeurt de analyse op 2 kolommen van verschillende polariteit. Componenten die op basis van retentietijd geïdentificeerd zijn op de eerste kolom, dienen

bevestigd te worden door analyse op de 2de kolom. Alternatief kan ter bevestiging een GC/MS analyse uitgevoerd worden. De interne standaard (mirex) wordt toegevoegd vlak voor de injectie en corrigeert niet voor eventuele verliezen tijdens de staalopwerking. Daarom dient i.f.v. de van toepassing zijnde matrix gecorrigeerd te worden voor de terugvinding op basis van validatiegegevens. Controle van het goede verloop van de analyse gebeurt aan de hand van de terugvinding van een surrogaatverbinding.

### 3 OPMERKINGEN

- Voor de monster conservering en –bewaring wordt verwezen naar WAC/I/A/010.
- Grondwaterstalen (bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden bij aankomst in het labo opgeschud en men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen.

### 4 APPARATUUR EN MATERIAAL

#### 4.1 APPARATUUR

4.1.1. Analytische balans met afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg

4.1.2. Bovenweger met afleesnauwkeurigheid van 0,01 g

4.1.3. Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet

4.1.4. GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf met split/splitless of on-column injector, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogramma.

De GC is eventueel uitgerust met een groot-volume injector.

#### 4.2 MATERIAAL

4.2.1. Scheitrechter (500-1000 ml), voor vloeistof-vloeistofextractie

4.2.2. Injectiespuiten van 50-250 µl, voor het doperen met resp. interne standaard en recovery standaard

4.2.3. Glazen chromatografische kolommen, i.d. 10-15 mm, met gefritteerde basis en teflonkraan; de kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden

4.2.4. Erlenmeyers (100 en 250 ml)

4.2.5. Maatcilinder (100 ml)

4.2.6. In geval van MS-meting : een GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogramma. GC-kolom: een fused silica GC-kolom met geschikte stationaire fase, bv. HT-5, HT-8, DB-XLB, CPSIL-13. De GC is eventueel uitgerust met een groot-volume injector.

4.2.7 In geval van ECD-meting: een GC/ECD bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een electroneninvangdetector en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur. Kolommen: fused silica GC-kolommen met resp. een apolaire en een (medium) polaire fase. Voorbeelden van geschikte kolomcombinaties zijn RTX5/DB-XLB, HT-8/DB-XLB, CP-Sil8/CP-Sil13 en CP-Sil8/CP-Sil19.

4.2.8. Fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (fenylmethylsilicone of overeenkomstige carboraancopolymer), bvb. HT-5 25 m x 0,22 mm x 0,10  $\mu\text{m}$  of HT-8 50 m x 0,22 mm x 0,25  $\mu\text{m}$

4.2.8. Injectiespuit van 10  $\mu\text{l}$

4.2.9. Glazen amberkleurige monsterflesjes (penicillineflesjes) van 5 ml

4.2.10. Pasteurpipetten

## 5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

### 5.1 REAGENTIA

5.1.1. Dichloormethaan (DCM), n-hexaan : voor residuanalyse.

5.1.2. Aceton, nonaan, ethylacetaat : voor residuanalyse

5.1.3. Dimethylsulfoxide: voor synthese of gelijkwaardig

5.1.4. Alumina, gedeactiveerd: activeer basische of neutrale aluminiumoxide W200 met activiteit Super I gedurende 16 u bij 150°C; laat vervolgens afkoelen in een exsiccator en voeg per 89g aluminiumoxide 11 g water toe; schud tot alle klonters verdwenen zijn en laat voor gebruik gedurende tenminste 16 u conditioneren in een afgesloten recipiënt.

5.1.5. Silica: een laag van ongeveer 25 mm silicagel 100 mesh wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130 °C. Voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen.

5.1.6. Silica/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 44%: giet 28 g geactiveerde silica en 22 g geconcentreerd zwavelzuur in een erlenmeyer en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn. Bewaar in een afgesloten recipiënt.

5.1.7. Silica/NaOH 1 N 33 %: aan 33,5 g geactiveerde silica wordt 16,5 g 1 N NaOH oplossing toegevoegd. Het geheel wordt geschud tot alle agglomeraten verdwenen zijn. Bewaar in een afgesloten recipiënt.

5.1.8. Tetrabutylammoniumwaterstofsulfietreagens (TBA-reagens): verzadig een mengsel van gelijke volumes van water en een 0,1M oplossing van tetrabutylammoniumwaterstofsulfaat in isopropanol met natriumsulfiet (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) (ca 25 g voor 100 ml mengsel).

5.1.9. Natriumsulfaat watervrij, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

5.1.10. Koperplaatjes

5.1.11. EnviCarb SPE-patronen (1 g adsorbens, 12 ml volume)

5.1.12. PCB congenen, OCP's en chloorbenzenen: als afzonderlijke standaard (puur product of in oplossing) in de handel te verkrijgen; ook als mengoplossingen te verkrijgen

5.1.13. <sup>13</sup>C-gemerkte PCB congenen, OCP's en chloorbenzenen (interne standaarden en recoverystandaard GC/MS): als oplossingen in bv. nonaan in de handel verkrijgbaar. De te gebruiken interne standaarden zijn vermeld in tabel 2.

5.1.14. PCB-143, PCB-155, PCB-112 (surrogaten GC/ECD): als afzonderlijke standaard (puur product of in oplossing) in de handel te verkrijgen

5.1.15. Mirex (interne standaard GC/ECD): als afzonderlijke standaard (puur product of in oplossing) in de handel te verkrijgen

## 5.2 OPLOSSINGEN

### *Opmerkingen:*

- Alternatief aan de onderstaande werkwijze waar standaardoplossingen worden bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal kunnen reeds bereide standaardoplossingen in de handel aangekocht worden. Als oplosmiddel wordt nonaan voorgeschreven, maar ook andere minder vluchtige solventen zijn geschikt (bv. isooctaan, toluen). Oplossingen voor dopering aan waterstalen dienen in een wateroplosbaar solvent (bv. methanol, aceton, isopropanol) aangemaakt te worden.
- Als recoverystandaard (GC/MS) wordt <sup>13</sup>C-PCB-178 vermeld, maar andere verbindingen die in het retentietijdgebied van de OCP's/PCB's vallen en die niet aanwezig zijn in de stalen kunnen ook worden gebruikt.

### *Hoofdstandaardoplossingen*

5.2.1 Natieve componenten: van elke te analyseren component wordt uitgaande van zuiver vast product een stockoplossing bereid van bv. 100 µg/g in n-nonaan

5.2.2 Interne standaarden GC/MS: van elke interne standaard wordt uitgaande van zuiver vast product een stockoplossing bereid van bv. 100 µg/g in n-nonaan

5.2.3 Recoverystandaard GC/MS: uitgaande van zuiver vast product wordt een oplossing van <sup>13</sup>C-PCB-178 bereid in n-nonaan met een concentratie van bv. 100 µg/g

5.2.4 Interne standaard GC/ECD: uitgaande van zuiver vast product wordt een oplossing bereid van Mirex in n-nonaan met een concentratie van bv. 100 µg/g

5.2.5 Surrogaten GC/ECD: uitgaande van zuiver vast product wordt een oplossing bereid van elke surrogaat in n-nonaan met een concentratie van bv. 100 µg/g. Als surrogaat kunnen PCB-112, PCB-143 of PCB-155 gebruikt worden

### *Werkoplossingen GC/MS*

5.2.6 Interne standaard-werkoplossing: door menging van de individuele hoofdstandaardoplossingen van de <sup>13</sup>C-gemerkte PCB congenen, OCP's en chloorbenzenen wordt een interne standaard-werkoplossing bereid met een concentratie van bv. 10 µg/g van elke interne standaard in n-nonaan

5.2.7 Recoverystandaard-werkoplossing: uitgaande van de hoofdstandaardoplossing wordt een recoverystandaard-werkoplossing bereid van <sup>13</sup>C-PCB-178 in n-nonaan met een concentratie van bv. 10 µg/g

5.2.8 Standaard-werkoplossingen: uitgaande van de hoofdstandaardoplossingen van natieve en isotoopgemerkte componenten worden standaardwerekoplossingen bereid in n-nonaan die de te analyseren componenten bevatten in oplopende concentraties van bv. 0.02 tot 2 µg/g en de interne standaarden en de recoverystandaard in een constante concentratie van bv. 1 µg/g



*Werkoplossingen GC/ECD*

5.2.9 Interne standaard-werkoplossing: uitgaande van de hoofdstandaardoplossing wordt een interne standaard-werkoplossing bereid van mirex in n-nonaan met een concentratie van bv. 10 µg/g

5.2.10 Surrogaat-werkoplossing: uitgaande van de hoofdstandaardoplossing wordt een surrogaat standaard-werkoplossing bereid in n-nonaan met een concentratie van bv. 10 µg/g per surrogaat

5.2.11 Standaard-werkoplossingen: uitgaande van de hoofdstandaardoplossingen van natieve componenten, surrogaten en interne standaard worden standaardwerkoplossingen bereid in n-nonaan die de te analyseren componenten en de surrogaten bevatten in oplopende concentraties van bv. 0.005 tot 0.5 µg/g en de interne standaard in een constante concentratie van bv. 0.1 µg/g

## 6 PROCEDURE

### 6.1 EXTRACTIEPROCEDURE

- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles (typisch 500-1000 ml) over in een geschikte scheidrecther. In geval van grondwater (decantatie, cfr supra) wordt maximum de helft van de bovenstaande fase overgebracht in de scheidrecther.
- in geval van GC/MS: dopeer het monster met interne standaard-werkoplossing zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract bv. 1 µg/g zal bedragen
- in geval van GC/ECD: dopeer het monster met surrogaat-werkoplossing zodanig dat de concentratie in het eindextract bv. 1 µg/g zal bedragen

*Opmerking:*

additie-oplossingen in een apolair solvent worden nooit rechtstreeks aan water toegevoegd; in dat geval gebeurt de additie aan een kleine hoeveelheid wateroplosbaar solvent dat vervolgens aan het waterstaal toegevoegd wordt

- spoel de monsterfles na met 25-50 ml extractievloeistof en breng de spoelvloeistof over naar de scheidrecther.
- schud het geheel krachtig gedurende ca 3 min
- laat de organische fase af over een filter gevuld met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- herneem de spoel- en extractiestap minstens éénmaal
- damp de verzamelde extracten in (onder een stikstofstroom of onder vacuum) tot een eindvolume van ca 2-3 ml (niet in geval van LV-GC)
- het extract wordt verder opgewerkt volgens 6.2 (indien kolomzuivering toegepast dient te worden) of 6.3 (indien geen zuivering toegepast dient te worden);
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

### 6.2 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

Indien nodig gebeurt de zuivering van het extract aan de hand van de hieronder beschreven zuiveringstechnieken. Sommige OCPs worden echter niet altijd kwantitatief teruggevonden.

- sommige chloorpesticiden (endrin, aldrin, isodrin, dieldrin, alfa-endosulfan, beta-endosulfan, endosulfansulfaat, p,p'-methoxychloor en heptachloorepoxides) zijn niet zuurbestendig en

kunnen dus niet aan de zuiveringsprocedure met de gecombineerde zuur-base kolom onderworpen worden

- bij zuivering met gedesactiveerde alumina worden beta-endosulfan, endosulfansulfaat en delta-HCH niet of niet kwantitatief teruggevonden
- met de Envicarb kolommetjes kunnen interferenties van biologische oorsprong verwijderd worden; hexachloorbenzeen en pentachloornitrobenzeen gaan echter verloren bij toepassing van deze zuivering
- bij stalen die in sterke mate verontreinigd zijn met minerale koolwaterstoffen kan een verstoring van de chromatografie optreden. In dat geval kan het extract verder gezuiverd worden door DMSO(dimethylsulfoxide)/hexaan partitie
- alternatieve zuiveringen gebaseerd op LC-fractionering (op een GPC of RP-C18 kolom) kunnen eveneens toegepast worden
- onafhankelijk van de gekozen zuiveringsprocedure dient aan de hand van een controlestandaard op regelmatige basis (bv. bij ingebruikname van een nieuw lot adsorbens) de terugvinding van de verbindingen gecontroleerd te worden

#### 6.2.1 ZUIVERING OP ALUMINA

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom (4.2.3) achtereenvolgens 2 g gedeactiveerde alumina en 1 cm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te brengen. Breng het ingedampte extract (in hexaan) op de kolom en laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel het oppervlak van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel de extractiekolf enkele malen met enkele ml n-hexaan na en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met ca 12 ml n-hexaan en vang de volledige hexaanfractie op. Damp het extract in zoals beschreven onder 6.3.

#### 6.2.2 ZUIVERING OP ENVICARB

EnviCarb-kolommetjes (1 g adsorbens, 12 ml volume) zijn verkrijgbaar in de handel. Spoel een EnviCarb SPE cartridge met 5 ml n-hexaan/ethylacetaat (80/20); stel het vacuüm van het vacuümstation zo in dat de elutiesnelheid ongeveer 1 tot 2 druppels per seconde bedraagt. Breng het extract (in hexaan) met een pipet over op de adsorptiekolom en laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel de bovenkant van de kolomvulling heeft bereikt. Elueer de OCP's met 5 ml n-hexaan/ethylacetaat (80/20). Behandel het extract verder zoals beschreven onder 6.3.

#### 6.2.3 ZUIVERING OP EEN ZUUR/BASE SILICAKOLOM

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom (4.2.3) achtereenvolgens 1 g base gemodificeerde silica (5.1.7), 5 g zuur gemodificeerde silica (5.1.6) en 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te brengen. Breng het extract met een pipet over op de adsorptiekolom. Laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel de bovenkant van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel de extractiekolf enkele malen na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met 60 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op. Damp het extract in zoals beschreven onder 6.3.

#### 6.2.4 VERWIJDERING VAN ZWAVEL MET KOPER

Het koperpoeder of de koperfolie wordt voor gebruik geactiveerd door een behandeling met verdund salpeterzuur, gevolgd door overvloedig wassen met water en nadien aceton. De aceton wordt verwijderd door droogblazen met stikstof. Aan het extract wordt een hoeveelheid koperpoeder toegevoegd en het geheel wordt gedurende 1 minuut geschud. Onmiddellijk hierna

wordt met behulp van een wegwerppipet het extract van het koperpoeder gescheiden. Koper kan immers bij langdurig contact de degradatie van gechloreerde koolwaterstoffen bevorderen. Damp het extract in zoals beschreven onder 6.3.

#### **Verwijdering van zwavel met TBA reagens**

Voeg aan het extract achtereenvolgens 1 ml isopropanol, 1 ml TBA reagens (5.1.10) en een spatelpunt natriumsulfiet toe; sluit af en schud gedurende 1 min; voeg 5 ml water toe en schud gedurende 2 min; scheid de organische fase af en was de waterfase tweemaal na met 1 ml hexaan; voeg de hexaanfasen samen en droog met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Damp het extract in zoals beschreven onder 6.3.

### **6.2.5 VERWIJDERING VAN MINERALE KOOLWATERSTOFFEN DMV DMSO-PARTITIE**

Leng het ingedampde extract van de kolomzuivering aan tot 10 ml met hexaan en breng over in een scheidrechters van 100 ml. Extraheer met drie keer 25 ml DMSO. Verzamel de DMSO extracten in een scheidrecter van 500 ml en voeg vervolgens 100 ml blanco water toe. Extraheer de waterfase met twee keer 50 ml hexaan en damp de verzamelde hexaanextracten in zoals beschreven onder 6.3.

### **6.3 INDAMPEN VAN HET EXTRACT**

Het extract wordt door voorzichtig afblazen met stikstof geconcentreerd tot 1 ml, waarna 1 ml nonaan (of een ander minder vluchtig solvent) als keeper wordt toegevoegd. Het geheel wordt opnieuw ingedampt tot 1 ml. Aan het eindextract wordt een gekende hoeveelheid recoverystandaard-werkoplossing (GC/MS) of interne standaard-werkoplossing (GC/ECD) toegevoegd.

#### *Opmerking:*

in geval van groot-volume injectie wordt het extract niet ingedampt en wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid van de recovery standaard toegevoegd (doorgaans wordt ongeveer 1 ng geïnjecteerd).

### **6.4 GC/MS-ANALYSE**

#### **6.4.1 ANALYSETECHNIEK**

Van de preparaten en van de standaard-werkoplossing voor GC-MS kalibratie wordt standaard 1  $\mu\text{l}$  splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. On-column injectie verdient de voorkeur, aangezien endrin en p,p'-DDT ontbinden in een vervuilde liner van een split/splitless injector. Alternatief kan groot-volume injectie met bv. 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. De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 131, 219, 264 en 414 m.b.v. het referentiegas PFTBA. De opname van het chromatogram gebeurt, afhankelijk van de gewenste gevoeligheid, in SIM of in SCAN modus. De typische GC-MS werkvoorwaarden voor de analyse zijn weergegeven in bijlage 1.

Uit het totale geregistreerde signaal worden specifieke ionenchromatogrammen van de te analyseren chloorkoolwaterstoffen, de isotoopgemerkte interne standaarden en de recovery standaard ( $^{13}\text{C}$  PCB 178) geëxtraheerd. Voor elke verbinding worden 2 ionen gekozen behorende bij

de isotoop cluster van het moleculaire ion of een meer intens fragmention. Typische ionenchromatogrammen (voor de kalibratie-oplossing) zijn weergegeven in bijlage 2.

~~Worden voor de monsterpreparaten signalen waargenomen groter dan die overeenkomend met de hoogste concentratie van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden.~~

#### 6.4.2 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende chloorkoolwaterstoffen gebeurt volgens de zgn. interne standaard methode. Hierbij wordt elke natieve verbinding gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoopgemerkte verbinding die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd. Voor de keuze van de interne standaarden zie Tabel 2.

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 kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. ~~Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten (max. 10) een kalibratie-oplossing geïnjecteerd. De concentraties van de natieve componenten in deze kalibratie-oplossing liggen ongeveer in het midden van het lineair gebied of zijn representatief voor de verwachte monsterconcentraties.~~ De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

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

met

RRF <sub>i</sub>	=	relatieve responsfactor van natieve component i
A <sub>i</sub>	=	piekoppervlakte van natieve component i bij injectie van de kalibratieoplossing
C <sub>i</sub>	=	concentratie (in ng/μl) van de natieve component i in de kalibratie oplossing
C <sub>IS</sub>	=	concentratie (in ng/μl) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing
A <sub>IS</sub>	=	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. ~~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. 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 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 overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De correlatiecoëfficiënt dient groter te zijn dan 0.995 en de afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 15% bedragen. Om een welbepaald aantal preparaten (max. 10) wordt een kalibratie-oplossing geïnjecteerd om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren; deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.~~
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 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 component 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 kalibratie-oplossing 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 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/ $\mu$ l) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
$C_{RS}$	=	concentratie (in ng/ $\mu$ l) van de recoverystandaard in de kalibratieoplossing
$A_{RS}$	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

### 6.4.3 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van natieve PCB's, OCP's en chloorbenzenen in de monsters wordt bevestigd op basis van de onderstaande gegevens en criteria:

- de registratie van een piek bij de karakteristieke m/z, met piekhoogte groter dan 3 keer de ruishoogte (helft van de 'peak-to-peak' ruis);
- de retentietijd in monster (RT') t.o.v. kalibratie-oplossing (RT), waarbij een maximale afwijking van 5 sec, vermeerderd met de waargenomen verschuiving voor de overeenkomstige interne standaard, wordt gehanteerd:

$$[RT + \Delta RT(IS) - 5 \text{ sec} \leq RT' \leq RT + \Delta RT(IS) + 5 \text{ sec}].$$

- m/z-verhoudingen: belangrijk voor de identificatie van de chloorkoolwaterstoffen is de verhouding van de intensiteiten van de gemeten specifieke m/z-waarden bij eenzelfde retentietijd; tabel 2 geeft een overzicht van hoe deze verhoudingen theoretisch veranderen in functie van het aantal aanwezige chlooratomen. De relatieve intensiteiten van de gedetecteerde ionen, uitgedrukt als percentage van het ion met de hoogste intensiteit, moeten overeenkomen met de intensiteiten van de kalibratieoplossing, binnen onderstaande marges :

Relatieve intensiteit (% vd hoofdpijk)	Max. toelaatbare marge (relatief)
> 50%	+/-10%
>20% tot 50%	+/-15%
>10% tot 20%	+/-20%
<10%	+/-50%

Voor pieken lager dan 5 keer de bepalingsgrens bedraagt de maximaal toelaatbare marge 50%, ongeacht de relatieve intensiteit t.o.v. de hoofdpijk.

- indien de ionenverhoudingen meer afwijken dan hierboven beschreven, wordt voor de betreffende component "geïnterfereerd" vermeld op het rapport; eventueel wordt een indicatieve concentratie gerapporteerd (berekend aan de hand van het kwantificeringsion)

De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op de bovenstaande criteria. In Tabel 2 zijn de karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte chloorkoolwaterstoffen weergegeven, en staat voor elke natieve verbinding de overeenkomstige interne standaard vermeld. Van de geïdentificeerde pieken wordt de oppervlakte of alternatief de piekhoogte bepaald.

~~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.~~

*Opmerkingen:*

- 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen coëlueren op een apolaire kolom en kunnen ook massaspectrometrisch niet onderscheiden worden. Zij worden dan ook niet individueel maar als som van beide isomeren gerapporteerd.
- de m/z-waarden die normaal voor kwantificering gebruikt worden zijn in tabel 2 vetgedrukt weergegeven. Indien dit ion geïnterfereerd is, kan het tweede ion voor kwantificering gebruikt worden.
- op de kwantificeringsionen van sommige <sup>13</sup>C-interne standaarden is er een bijdrage van de isotoopcluster van de natieve verbinding. De bijhorende correctiefactoren zijn weergegeven in de laatste kolom van de tabel.

- Voor  $^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen worden massa's gekozen die niet overeenstemmen met de meest intense massa's van de isotoopcluster. Om de bijdrage van ionen behorende bij de chloorisotoopcluster van de overeenkomstige natieve chloorbenzeen bij de ionen van de  $^{13}\text{C}$ -gemarkeerde verbinding te voorkomen, worden voor de gemerkte verbinding de massa's behorende bij het M+4 en M+6 ion genomen
- bij de bepaling van PCB's worden de beste resultaten bekomen indien met isotoop dilutie gewerkt wordt (elke natieve PCB congener wordt gekwantificeerd t.o.v. de overeenkomstige isotoop gemerkte verbinding). De kwantificatie kan echter ook gebeuren t.o.v. een geringer aantal  $^{13}\text{C}$ -PCB congenen.
- Bij de bepaling van de OCP's mogen isotoopgemarkeerde PCB gebruikt worden als interne standaard in plaats van isotoopgemarkeerde OCP's. Voor de toewijzing van de interne standaarden wordt in dat geval verwezen naar CMA/3/I.
- Indien de meting in SCAN gebeurt kan het bovenstaand criterium voor de m/z-verhoudingen vervangen worden door een criterium voor de matchfactor. De matchfactor geeft de overeenkomst weer tussen het opgenomen spectrum en het bibliotheekspectrum. Voor een positieve identificatie dient de matchfactor minimum 700 te bedragen.

Tabel 2: Specifieke ionen voor de chloorkoolwaterstoffen en isotoopverhouding

Verbinding	m/z (1)	m/z (2)	rel.intens. (1)/(2)	overeenkomstige IS
hexachloorethaan	199	<b>201</b>	62/100	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbutadien	223	<b>225</b>	62/100	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3-trichloorbenzeen	<b>180</b>	182	100/98	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen	<b>180</b>	182	100/98	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen	<b>180</b>	182	100/98	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	214	<b>216</b>	77/100	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	214	<b>216</b>	77/100	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	214	<b>216</b>	77/100	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
pentachloorbenzeen	<b>250</b>	252	100/65	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbenzeen	<b>284</b>	286	100/81	$^{13}\text{C}$ -hexachloorbenzeen
1-chloornaftaleen	<b>162</b>	164	100/33	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
2-chloornaftaleen	<b>162</b>	164	100/33	$^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
2,3,5,6-tetrachloornitrobenzeen	<b>203</b>	201	100/77	$^{13}\text{C}$ -pentachloornitrobenzeen
pentachloornitrobenzeen	<b>237</b>	239	100/65	$^{13}\text{C}$ -pentachloornitrobenzeen
alfa-HCH	<b>181</b>	183	100/98	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDE
gamma-HCH (lindaan)	<b>181</b>	183	100/98	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDE
beta-HCH	<b>181</b>	183	100/98	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDE
delta-HCH	<b>181</b>	183	100/98	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDE
heptachloor	<b>272</b>	274	100/81	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDT
aldrin	<b>263</b>	265	100/65	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDE
telodrin	<b>311</b>	313	100/65	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDT
isodrin	<b>193</b>	195	100/98	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDE
alfa-heptachloorepoxide	<b>353</b>	355	100/81	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDE
beta-heptachloorepoxide	<b>353</b>	355	100/81	$^{13}\text{C}$ -p,p'-DDT

Verbinding	m/z (1)	m/z (2)	rel.intens. (1)/(2)	overeenkomstige IS
dieldrin	<b>263</b>	265	100/98	13C-p,p'-DDT
endrin	<b>263</b>	265	100/65	13C-p,p'-DDT
alfa-endosulfan	<b>195</b>	193	100/77	13C-p,p'-DDE
beta-endosulfan	<b>195</b>	193	100/77	13C-p,p'-DDT
endosulfansulfaat	<b>272</b>	274	100/81	13C-p,p'-DDT
transchloordaan	<b>373</b>	375	100/98	13C-p,p'-DDE
o,p'-DDD	235	<b>237</b>	100/65	13C-p,p'-DDE
p,p'-DDD	235	<b>237</b>	100/65	13C-p,p'-DDT
o,p'-DDE	246	<b>248</b>	100/65	13C-p,p'-DDE
p,p'-DDE	246	<b>248</b>	100/65	13C-p,p'-DDE
o,p'-DDT	235	<b>237</b>	100/65	13C-p,p'-DDT
p,p'-DDT	235	<b>237</b>	100/65	13C-p,p'-DDT
p,p'-methoxychlor	<b>274</b>	276	100/33	13C-methoxychlor
PCB 28	<b>256</b>	258	100/98	13C-PCB 28
PCB 52	290	<b>292</b>	77/100	13C-PCB 52
PCB 101	<b>326</b>	328	100/65	13C-PCB 101
PCB 118	<b>326</b>	328	100/65	13C-PCB 118
PCB 153	<b>360</b>	362	100/81	13C-PCB 153
PCB 138	<b>360</b>	362	100/81	13C-PCB 138
PCB 180	<b>394</b>	396	100/98	13C-PCB 180
<i>interne standaarden</i>				<i>Correctie (bijdrage natieve)</i>
13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	<b>224</b>	226	100/22	
13C-hexachloorbenzeen	290	<b>292</b>	100/81	- 1.1% van ion 284
13C-pentachloornitrobenzeen	240	<b>242</b>	65/100	- 1.2% van ion 237
13C-p,p'-DDE	258	<b>260</b>	100/65	
13C-p,p'-DDT	247	<b>249</b>	100/65	- 3.2% van ion 237
13C-methoxychlor	<b>286</b>	288	100/33	
13C-PCB 28	<b>268</b>	270	100/98	
13C-PCB 52	302	<b>304</b>	77/100	
13C-PCB 101	<b>338</b>	340	100/65	
13C-PCB 118	<b>338</b>	340	100/65	
13C-PCB 153	<b>372</b>	374	100/81	
13C-PCB 138	<b>372</b>	374	100/81	
13C-PCB 180	<b>406</b>	408	100/98	
<i>recovery standaard</i>				
13C-PCB 178	<b>406</b>	408	100/98	



#### 6.4.4 KWANTIFICERING

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

### 6.5 GC/ECD-ANALYSE

#### 6.5.1 ANALYSETECHNIEK

Van de preparaten en van de standaard-werkoplossing voor GC-ECD kalibratie wordt standaard 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. On column injectie verdient de voorkeur, aangezien endrin en p,p'-DDT ontbinden in een vervuilde liner van een split/splitless injector.

De chromatografische scheiding van de componenten wordt normaal uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase. Componenten die positief geïdentificeerd zijn dienen bevestigd te worden op een 2de kolom met een andere fase. Het laagste resultaat van de 2 bepalingen wordt weerhouden. Alternatief kan ter bevestiging een GC/MS analyse uitgevoerd worden (zie 6.4).

De typische GC-ECD werkvoorwaarden voor de analyse zijn weergegeven in bijlage 3.

Worden voor de monsterpreparaten signalen waargenomen groter dan die overeenkomend met de hoogste concentratie van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden.

#### 6.5.2 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende chloorkoolwaterstoffen gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. De interne standaard (mirex) wordt echter niet aan het begin van de analyse aan het staal toegevoegd, maar wel aan het staalextract vlak voor de injectie. De interne standaard corrigeert dus niet voor eventuele verliezen tijdens de staalopwerking, maar wel voor eventuele variaties bij de meting. De resultaten dienen gecorrigeerd te worden voor terugvinding aan de hand van gegevens bekomen bij de validatie.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren, analoog aan de GC/MS werkwijze (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 kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. **Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van**

elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten (max. 10) een kalibratieoplossing geïnjecteerd. De concentraties van de natieve componenten 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 interne standaard :

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

met

RRF <sub>i</sub>	=	relatieve responsfactor van natieve component i
A <sub>i</sub>	=	piekoppervlakte van natieve component i bij injectie van de kalibratieoplossing
C <sub>i</sub>	=	concentratie (in ng/μl) van de natieve component i in de kalibratieoplossing
C <sub>IS</sub>	=	concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
A <sub>IS</sub>	=	piekoppervlakte van de 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 kalibratie-oplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd. ~~De RRFen van de 2 kalibratie-oplossingen 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. 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 3 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De correlatiecoëfficiënt dient groter te zijn dan 0.995 en de afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 15% bedragen. Om een welbepaald aantal preparaten (max. 10) wordt een kalibratie-oplossing geïnjecteerd om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren; deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.~~
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over

het meetgebied. ~~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 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 kalibratie-oplossing geïnjecteerd om de geldigheid van de kalibratiecurve te controleren; deze standaard mag maximaal 10% afwijken van de curve.~~

### 6.5.3 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van PCB's, OCP's en chloorbenzenen in de monsters gebeurt op basis van de retentietijd:

- de retentietijd in monster (RT') t.o.v. kalibratie-oplossing (RT), waarbij een maximale afwijking van 5 sec, vermeerderd met de waargenomen verschuiving voor de overeenkomstige interne standaard, wordt gehanteerd:

$$[RT + \Delta RT(IS) - 5 \text{ sec} \leq RT' \leq RT + \Delta RT(IS) + 5 \text{ sec}]$$

- componenten die op basis van retentietijd geïdentificeerd zijn op de eerste kolom, dienen bevestigd te worden door analyse op een 2de kolom met verschillende polariteit. Alternatief kan ter bevestiging een GC/MS analyse uitgevoerd worden.

~~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.~~

### 6.5.4 KWANTIFICERING

~~Voor de monsterextracten worden de chromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Van de geïdentificeerde componenten worden de piekoppervlakten geïntegreerd. 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 BEREKENINGEN

### 7.1 ~~GC/MS-METING~~

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

$$C_x = \frac{1}{RRF_x} \times \frac{A_x}{A_{IS}} \times \frac{g_{IS}}{V}$$

met

$C_x$  = concentratie van de component in het waterstaal in  $\mu\text{g/l}$

$A_x$  = piekoppervlakte van de component in het monster

$A_{IS}$  = piekoppervlakte van de inwendige standaard in het monster

$g_{IS}$  = toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard in  $\mu\text{g}$

$V$  = volume monster in liter, waaraan de inwendige standaard toegevoegd werd (gravimetrisch bepaald met aanname van een dichtheid = 1000 g/l)

## 7.2 GC/ECD-METING

Door middel van de kalibratie (met RRF of kalibratierechte) en rekening houdend met de ingenomen staahthoeveelheid en met het volume van het eindextract kan het gehalte van elke verbinding in het monster berekend worden. Aangezien de interne standaard (mirex) niet corrigeert voor terugvinding bij de staahtopwerking, dient in de berekeningen een factor toegevoegd te worden (bekomen uit validatiegegevens) waarmee de correctie uitgevoerd wordt. Bij wijze van voorbeeld worden hieronder de formules gegeven die gebruikt worden in geval van RF-kalibratie:

$$C_x = \frac{1}{RRF_x} \times \frac{A_x}{A_{IS}} \times \frac{g_{IS}}{V} \times \frac{1}{Q_i}$$

met

$C_x$  = concentratie van de component in het waterstaal in  $\mu\text{g/l}$

$A_x$  = piekoppervlakte van de component in het monster

$A_{IS}$  = piekoppervlakte van de inwendige standaard in het monster

$g_{IS}$  = toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard in  $\mu\text{g}$

$V$  = volume monster in liter, waaraan de inwendige standaard toegevoegd werd (gravimetrisch bepaald met aanname van een dichtheid = 1000 g/l)

$Q_i$  = de gemiddelde terugvinding voor de verbinding  $i$  zoals waargenomen bij de validatie voor de van toepassing zijnde matrix en berekend als de verhouding van de gemeten waarde en de referentiewaarde

## 7.3 AANTOONBAARHEIDSGRENZEN VOOR NIET GEDETECTEERDE COMPONENTEN IN HET MONSTER

De laagst aantoonbare concentratie die voor de verbindingen in een monster kan gemeten worden is afhankelijk van de gevoeligheid van de detector, de aard van de matrix, de hoeveelheid monster die in behandeling genomen werd, het extractierendement, de efficiëntie van de monsterzuivering, de kwaliteit van de gebruikte reagentia, enz. Voor de niet gedetecteerde verbindingen worden "←" waarden gerapporteerd overeenkomend met of groter dan 2 keer de aantoonbaarheidsgrenzen. De bepalingsgrenzen dienen kleiner te zijn dan de gevraagde rapporteergrenzen.

## 8 KWALITEITSPARAMETERS

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

### 8.1 RESPONSLINEARITEIT

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 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.

~~Het lineaire bereik van de detectorrespons wordt geverifieerd door injectie van een reeks kalibratiestandaarden met wisselende hoeveelheden natieve chloorkoolwaterstoffen en een constante hoeveelheid interne standaard.~~

~~Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd na elke reiniging van de detector of bij een andere ernstige instrumentele ingreep.~~

### 8.2 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van een kritisch paar waaraan een minimum scheidingspercentage kan toegekend worden; de keuze van kritisch paar is afhankelijk van de gebruikte kolomfase. ~~Voor~~ Bv. voor een HT-5 fase zal voor het kritisch paar PCB28 en PCB31 een minimum scheidingspercentage (hoogte vallei / hoogte laagste piek) van 50% gehanteerd worden. Mogelijke kritische paren voor andere fasen zijn PCB118 en PCB149, PCB153 en PCB105; PCB138 en PCB163.

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 BLANCO

~~Elke analysereeks is vergezeld van minstens één procedureblanco (bv. mineraalwater of kraantjeswater). De gemeten concentratie van een component in de procedureblanco moet kleiner zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens voor die component. Indien de component in elk staal van de meetreeks aanwezig is in concentraties hoger dan 5 keer de rapporteergrens, dan moet de gemeten concentratie in de procedureblanco kleiner zijn dan 10% van de laagste concentratie in de meetreeks.~~

**8.4 ~~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 chloorkoolwaterstoffen in het chromatogram van de kalibratiestandaardoplossing kan de gevoeligheid van het toestel geverifieerd worden. Deze moet van die aard zijn dat de gevraagde rapporteergrens zonder problemen kan gehaald worden.~~

**8.5 ~~TERUGVINDING VAN DE INTERNE STANDAARDEN (GC/MS)~~**

~~Voor elk monster wordt de terugvinding van de interne standaarden 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~~

<del>R</del>	<del>recuperatierendement van de inwendige standaard, in %</del>
<del>A<sub>IS</sub></del>	<del>oppervlakte van de inwendige standaard in het staal</del>
<del>A<sub>RS</sub></del>	<del>oppervlakte van de recovery standaard in het staal</del>
<del>g<sub>RS</sub></del>	<del>toegevoegde hoeveelheid recovery standaard aan het eindextract</del>
<del>g<sub>IS</sub></del>	<del>toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard aan het monster voor de monsterzuivering</del>
<del>RRF<sub>IS</sub></del>	<del>relatieve responsfactor van de inwendige standaard t.o.v. de recovery standaard, bepaald aan de hand van het kalibratiemengsel</del>

~~Verantwoorde kwantificering wordt bekomen indien de terugvinding van de overeenkomstige interne standaard minimaal 50 % en maximaal 130% bedraagt (maximaal 150% voor isotoopgemerkte OCP).~~

~~Opm.: in geval van online SPE is geen additie van recoverystandaard mogelijk; terugvindingsrendementen voor de inwendige standaarden worden dan berekend als verhouding van de gemeten oppervlakten voor het monster en voor de kalibratiestandaard.~~

**8.6 ~~TERUGVINDING VAN DE SURROGAAT (GC/ECD)~~**

~~Bij GC/ECD bepalingen wordt het goede verloop van de analyse geverifieerd aan de hand van het teruggevonden gehalte van de surrogaat. Deze moet voor elk preparaat gelegen zijn tussen 80% en 120%.~~

**8.7 ~~CONTROLE OP DE KALIBRATIE~~**

~~Voor de controle op de kalibratie wordt verwezen naar 6.4.2 (GC/MS) en 6.5.2 (GC/ECD).~~

**8.8 ~~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 75% en 125%. Van minstens 3 chloorkoolwaterstoffen verspreid over het ganse retentietijdsgebied worden de gehalten opgetekend in controlekaarten. De opgetekende waarden moeten voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.~~

### 8.9 **ABSOLUTE TERUGVINDING EN JUISTHEID**

~~Wordt gebruik gemaakt van GC/ECD dan dient uit de methodevalidatie op basis van een matrixspike aangetoond te worden dat het recuperatierendement van de componenten gelegen is tussen 50% en 130%.~~

~~De juistheden voor een gedopeerd waterstaal in een concentratie van hoogstens 1 µg/l zijn, na correctie met de recuperatierendementen bekomen bij de validatie of na correctie door het gebruik van inwendige standaarden, gelegen tussen 75 en 125%.~~

## 9 **RAPPORTERING**

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

## 10 **REFERENTIES**

EPA 3620B: 1996; Florisil Column Cleanup; SW-846 Ch 4.2.2.

ISO 6468: 1996; Water Quality – Determination of Certain Organochlorine Insecticides, polychlorinated Biphenyls and Chlorobenzenes – Gas Chromatographic Method after Liquid-Liquid Extraction

M&T-BCR Meeting on chlorobenzenes and chlorophenols in industrial soil on 22/23.05.95

NEN 5734: 1999; Bodem – Gaschromatografische bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen

Vito: 1998; Interlaboratoriumvergelijking voor bodem- en grondwateranalyse, VITO rapport 1998/DIA/R/40-1

**BIJLAGE A****A.1 : Typische GC/MS-werkvoorwaarden voor de bepaling van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen**

Kolomspecificaties : HT-8, 50 m x 0.22 mm x 0.1 µm

Draaggas : Helium, 1 ml/min kolomdebiet

Injectie :

Modus : splitless

Injectortemperatuur: 250 °C

Injectievolume : 1 µl, nonaan eindextract

GC-oven programma:

60 °C : 1 min

60 °C -> 185°C : 25 °C/min (0 min)

185°C -> 315°C : 5 °C/min (0 min)

MS-instellingen :

Interfacetemperatuur : 280 °C

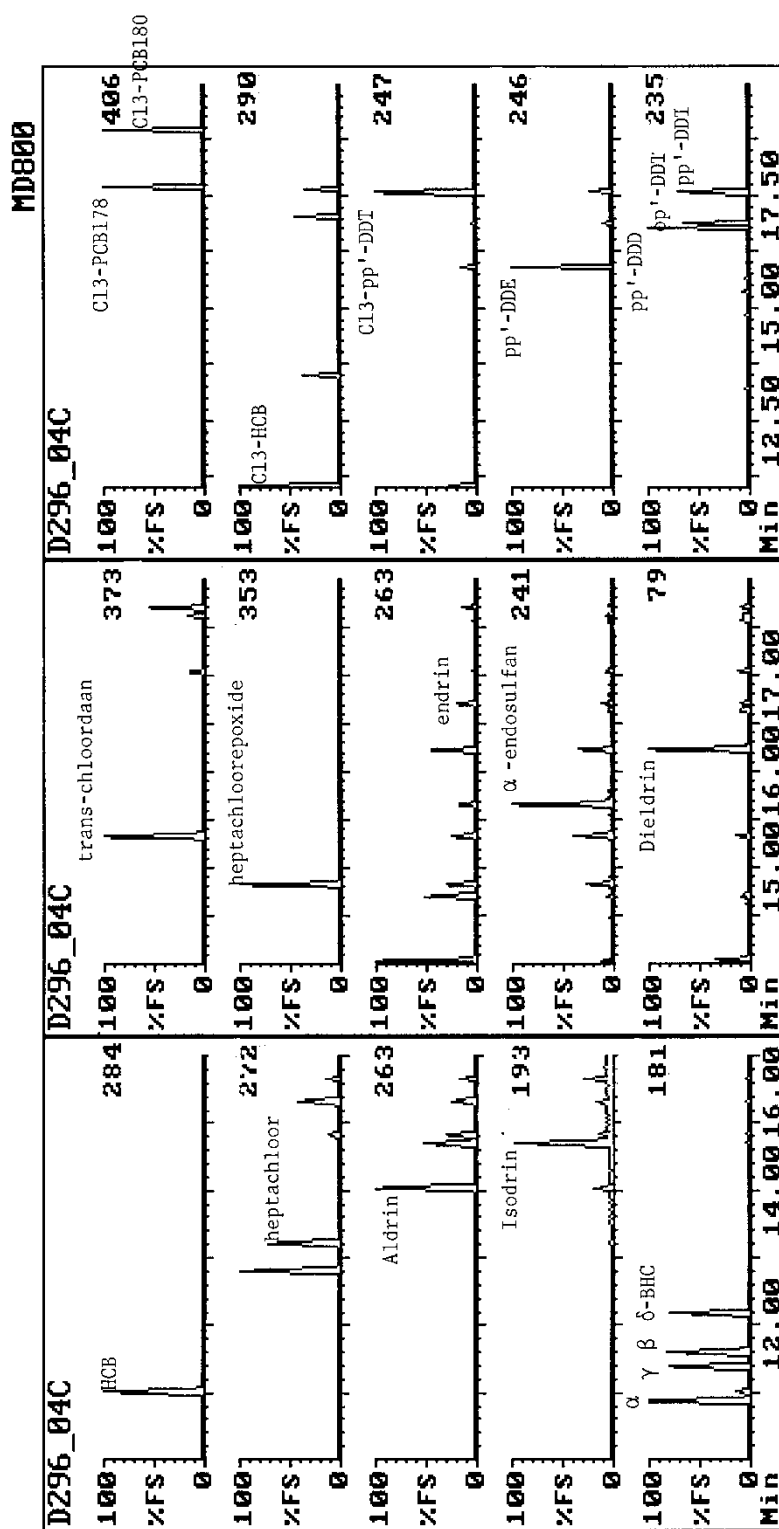
Brontemperatuur : 230 °C

Ionen : zie tekst





## A.2 : Vervolg



**A.3 : Typische GC/ECD-werkvoorwaarden**

Kolomspecificaties :                    kolom 1 : HT-8 (25 m x 0.22 mm x 0.25 µm)  
    kolom 2 : DB-XLB (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm)

(andere geschikte combinaties zijn bv. CP-Sil8 / CP-Sil16 of CP-Sil8 / CPSil-19)

Draaggas en druk :                    Helium, 180 kPa

Injectie :

Modus :                                    cold on column

Injectievolume :                        1 µl, nonaan eindextrakt

GC-oven programmatie :

100°C :	2 min
100°C -> 285°C :	5°C/min
285°C :	5 min

ECD-instellingen :

ECD-temperatuur :                    320°C