

## Bepaling van minerale olie in water met gaschromatografie

B.S. 14 jan 2016 & 4 juli 2016

M.B. 22 dec 2015 & 9 mei 2016

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

## INHOUD

<b>1</b>	<b>TOEPASSINGSGEBIED</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>PRINCIPE</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>OPMERKINGEN</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>APPARATUUR EN MATERIAAL</b>	<b>3</b>
4.1	<i>Apparatuur</i>	3
4.2	<i>Materiaal</i>	4
<b>5</b>	<b>REAGENTIA en OPLOSSINGEN</b>	<b>4</b>
5.1	<i>Reagentia</i>	4
5.2	<i>Oplossingen</i>	5
<b>6</b>	<b>PROCEDURE</b>	<b>5</b>
6.1	<i>Extractie</i>	5
6.2	<i>Zuivering met florisil</i>	6
6.2.1	Testen van de florisilkwaliteit	6
6.2.2	Zuivering van extracten en concentrering	6
6.3	<i>GC-FID analyse</i>	7
6.3.1	Instellingen van de gaschromatograaf	7
6.3.2	Meting	7
6.3.3	Kalibratie	8
6.3.4	Kwalitatieve beschrijving van de verontreiniging	8
<b>7</b>	<b>BEREKENING</b>	<b>9</b>
7.1	<i>Responsfactor</i>	9
7.2	<i>Gehalte aan minerale olie</i>	10
<b>8</b>	<b>KWALITEITSCONTROLE</b>	<b>10</b>
8.1	<i>Lineariteit</i>	10
8.2	<i>Gaschromatografische karakteristieken</i>	10
8.3	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)</i>	10
8.4	<i>Procedureblanco</i>	11
8.5	<i>Controlemonster</i>	11
<b>9</b>	<b>REFERENTIES</b>	<b>12</b>
A.1.1		13

## 1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van het minerale olie gehalte in oppervlaktewater, grondwater, drinkwater en afvalwater met behulp van gaschromatografie. Onder minerale olie wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die met hexaan extraheerbaar zijn uit water, die niet adsorberen aan florisil en die gaschromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan (op een apolaire kolom).

### *Opmerking :*

Olieverontreinigingen waar een vluchtige fractie aanwezig is worden met de onderstaande methode in onvoldoende mate teruggevonden. Zo ook worden aromatische en zwak polaire verbindingen, al dan niet bestanddeel van olieproducten, niet kwantitatief teruggevonden.

## 2 PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met hexaan. De extracten worden gezuiverd met florisil om de polaire verbindingen te verwijderen. De gezuiverde extracten worden indien nodig ingedampt en m.b.v. een niet-discriminerend injectiesysteem geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom en een vlamionisatiedetector. 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. Er wordt gebruik gemaakt van de interne standaard methode, waarbij een gekende hoeveelheid n-tetracontaan na de extractie toegevoegd wordt.

## 3 OPMERKINGEN

- Voor de monster conservering en-bewaring wordt verwezen naar WAC/I/A/010.
- Van watermonsters met een zichtbare drijfslag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijfslag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijfslag gemeld samen met de identiteit.
- Grondwatermonsters (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 een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- 4.1.2. Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g

- 4.1.3. Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 4.1.4. Gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (bijvoorbeeld on-column injector of koude PTV-injector), een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkings-programmatuur. De GC is eventueel uitgerust met een on-column groot-volume injector

## 4.2 MATERIAAL

- 4.2.1. Gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether
- 4.2.2. Gekalibreerde puntbuisjes
- 4.2.3. Erlemeyers van 100 en 250 ml
- 4.2.4. Scheitrechters van 1000 tot 2000 ml
- 4.2.5. Capillaire kolom met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenyilsiloxaan), van 5 tot 25 m lengte, met een diameter van 0.10 tot 0.32 mm en een filmdikte van 0.1 tot 0.25  $\mu\text{m}$
- 4.2.6. Injectiespuit van 10  $\mu\text{l}$

## 5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

### 5.1 REAGENTIA

- 5.1.1. n-Hexaan: residu-analyse kwaliteit.  
*Opmerking:*  
I.p.v. n-hexaan kan ook petroleumether (40°-60°C), isohexaan of n-heptaan gebruikt worden.
- 5.1.2. Aceton: residu-analyse kwaliteit.
- 5.1.3. Natriumsulfaat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven.
- 5.1.4. Zoutzuur, HCl: geconcentreerd.
- 5.1.5. Magnesiumsulfaat heptahydraat,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
- 5.1.6. RIVM-olie: 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.
- 5.1.7. Kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40.
- 5.1.8. n-C10: n-decaan,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ : tenminste 98% zuiver.
- 5.1.9. n-C40: n-tetracontaan,  $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ : tenminste 98% zuiver.
- 5.1.10. 4-Cholesten-3-one (3-oxo-cholesteen),  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$ : tenminste 98% zuiver.
- 5.1.11. Tetraline (1,2,3,4-tetrahydronaftaleen),  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ : tenminste 98% zuiver.

- 5.1.12. Florisil (magnesium silicaat): korrelgrootte 0.15 mm tot 0.25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 u verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator.

## 5.2 OPLOSSINGEN

- 5.2.1. Kalibratie-werkoplossingen: deze bevatten RIVM-olie (5.1.6) in hexaan in concentraties van bijvoorbeeld 50 tot 10000 µg/ml; elke oplossing bevat 100 µg/ml n-C40 (5.1.9) als interne standaard.
- 5.2.2. Werkoplossing voor de controle van de kalibratierechte: deze bevat bijvoorbeeld 5000 µg/ml RIVM-olie (5.1.6) in hexaan en 100 µg/ml n-C40 (5.1.9) als interne standaard.
- 5.2.3. Werkoplossing van even n-alkanen (5.1.7), elk in een concentratie van ongeveer 10 µg/ml, voor het vastleggen van de retentietijden.
- 5.1.4. Interne standaardoplossing van 1000 µg/ml n-decaan en 1000 µg/ml n-tetracontaan in hexaan; de oplossing wordt bereid uit de zuivere producten; de oplossing wordt aan de extracten toegevoegd na de extractie 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 verwarmd om eventueel uitgekristalliseerd n-C40 terug op te lossen.
- 5.1.5. Doperingsoplossing van 40000 µg/ml RIVM olie in aceton, voor de bepaling van de terugvinding (opm.: bij hogere concentraties bestaat kans tot ontmenging in de koelkast).
- 5.1.6. 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-one in hexaan.

### Opmerking:

In geval van groot-volume injectie dienen de concentraties van de bovenstaande oplossingen aangepast te worden i.f.v. het injectievolume.

## 6 PROCEDURE

### 6.1 EXTRACTIE

- Weeg de monsterfles tot op 0.1 g nauwkeurig.
- Breng de volledige inhoud van de monsterfles (typisch 500-1000 ml) over in een geschikte scheidrechter (4.2.4.). In geval van grondwater (decantatie, cfr supra) wordt maximum de helft van de bovenstaande fase overgebracht in de scheidrechter.
- Voeg 80 g magnesiumsulfaat heptahydraat (5.1.5.) toe tot per 1000 ml water en breng, voor zover dit nog niet gebeurd is, op pH 2 met zoutzuur (5.1.4.).
- Spoel de monsterfles na met ongeveer 20 ml hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheidrechter.
- Schud het geheel krachtig gedurende ongeveer 30 min.
- Laat de fasen scheiden; in geval van emulsievorming kan de scheiding bevorderd worden door centrifugatie, invriezen, uitzouten of ultrasoonbehandeling.
- Laat de organische fase af over een glasvezelfilter met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5.1.3.) en vang op in een erlenmeyer (4.2.3.).
- Herneem de spoel- en extractiestap nog minstens 1 maal met 20 ml hexaan.

- Spoel de scheitrechter en filter na 5 ml hexaan en voeg toe aan het extract; voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing (5.1.4.) toe zodat de concentratie van n-C40 in het eindextract ongeveer 100 µg/ml zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden i.f.v. het injectievolume).
- Leng de verzamelde hexaanfracties aan of damp in (onder stikstofstroom of met Rotavapor) tot een volume van 10-50 ml; behandel verder volgens 6.2.2.
- Weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

## 6.2 ZUIVERING MET FLORISIL

### 6.2.1 TESTEN VAN DE FLORISILKwaliteit

Van elke nieuwe partij florisil wordt het zuiveringsrendement gecontroleerd.

Aan 5 ml van de testoplossing (5.1.6.) van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-one wordt 1.5 g florisil (5.1.12.) toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min. geschud en de oplossing wordt gaschromatografisch onderzocht.

De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de chromatogrampieken bekomen voor de behandelde en niet behandelde testoplossing:

$$T = (A_b/A_{nb}) * 100$$

met:

T de terugvinding in %

A<sub>b</sub> de piekoppervlakte van de component voor de behandelde oplossing

A<sub>nb</sub> de piekoppervlakte van de component voor de niet-behandelde oplossing

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

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

### 6.2.2 ZUIVERING VAN EXTRACTEN EN CONCENTRERING

- Voeg aan het extract 2 g florisil per inname van 500 ml water toe.

*Opmerking:*

eventueel kan de zuivering op een gekend (bvb. gravimetrisch bepaald) deel van het extract uitgevoerd worden; in dat geval wordt de hoeveelheid florisil berekend a.h.v. het met het deextract overeenkomend staalvolume.

- Schud het geheel gedurende 10 min.
- Indien geen indampstap wordt voorzien, wordt een deel van het gezuiverde extract, na bezinken van de florisil en eventueel filtreren, overgebracht naar een GC-injectieflesje.
- Wordt een indampstap voorzien dan wordt de florisil afgescheiden door centrifugatie of filtratie en het gezuiverde extract wordt ingedampt (onder stikstofstroom of met Rotavapor) tot een gekend volume.

*Opmerkingen:*

- Er wordt één florisilzuiveringsstap uitgevoerd, ongeacht de verontreinigingsgraad van het extract.
- Indampen van het extract kan noodzakelijk zijn om de gewenste aantoonbaarheidsgrens te behalen; deze indampstap leidt tot verliezen van de eventueel aanwezige vluchtige fractie; indampen kan eventueel vermeden worden door toepassing van groot-volume injectie met een geschikt type injector.

**6.3 GC-FID ANALYSE****6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOOGRAAF**

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat:

- voor de werkoplossing van n-alkanen (5.2.3.) alle alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn;
- voor een kalibratiestandaard van RIVM olie (5.2.2.) de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 t.o.v. van deze van C10 tot C20 gelegen is tussen 1.25 en 1.40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens).

Typische GC-instellingen zijn hieronder weergegeven:

kolomspecificaties	DB-5ms, 10m x 0.25mm x 0.25 µm met apolaire voorkolom, 1.5m x 0.53mm
draaggas en flow	helium, 1.0 ml/min
injectiemodus	on-column of ander indien aan bovenvermelde criteria voldaan wordt
injectievolume	1 µl
GC-progr. (hexaan)	60°C, 5 min, 25°C/min naar 320°C, 6 min (totale duur 22 min)
FID temperatuur	325°C

**6.3.2 METING**

- Registreer een chromatogram van de “kolombleeding” door injectie van extractiesolvent (5.1.1.), al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de monsters.
- Ga de herhaalbaarheid van de injectie na door de standaardoplossing voor de controle van de kalibratierechte (5.2.2.) 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 (een blanco watermonster dat de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), de kalibratiestandaard(en) en de monsters. 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. Chromatogrammen voor de RIVM olie en een reëel monster zijn opgenomen in bijlage.
- Bijkomend wordt n-tetracontaan 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).

*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 bvb. headspace of purge and trap preconcentrerings.
- Een verhoogde basislijn bij tetracontaan wijst op een verontreiniging met zware olie; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag.
- Indien de piek van de interne standaard (n-C40) geïnterfereerd is, mag externe kwantificering toegepast worden; 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.

**6.3.3 KALIBRATIE***Initiële kalibratie (maandelijks uit te voeren)*

- Injecteer de kalibratie-werkoplossingen (5.2.1.) in oplopende concentratie. Deze oplossingen bevatten een variabele concentratie RIVM-olie (van 50 tot 10000 µg/ml of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied) en een constante concentratie (bvb. 100 µg/ml) aan interne standaard n-C40. In geval van groot-volume injectie worden de concentraties aangepast i.f.v. het geïnjecteerde volume.
- Integreer de chromatogrammen na correctie voor de "kolombleeding". De oppervlakteverhouding (fractie C10-C40 t.o.v. de interne standaard n-C40) wordt uitgezet i.f.v. de concentratieverhouding van de RIVM-olie en n-C40. Voor concentraties binnen het lineair gebied (zie 8.1) wordt de gemiddelde relatieve responsfactor (RRF) berekend (zie 7.1). 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.

*Dagelijkse kalibratie*

- Ga **minstens om de 15 om de 10** injecties de geldigheid van de kalibratierechte na door een controle-werkoplossing van RIVM-olie (5.2.2.) te injecteren. Bereken op basis van de waargenomen oppervlakten van de fractie C10-C40 en van de interne standaard n-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.
- Indien de afwijking tussen de berekende waarde en de werkelijke waarde kleiner is dan 10% dan wordt de kalibratierechte als geldig beschouwd, in het andere geval dient de kalibratierechte opnieuw bepaald te worden zoals hierboven beschreven.

**6.3.4 KWALITATIEVE BESCHRIJVING VAN DE VERONTREINIGING**

Op vraag van de klant kan een kwalitatieve beschrijving van de verontreiniging toegevoegd worden aan het verslag. De beschrijving is gebaseerd op de koolstofverdeling die uit het chromatogram afgeleid kan worden. Het bekomen chromatogram wordt opgesplitst in fracties: men integreert van C10 tot C12, van C12 tot C20, van C20 tot C30 en van C30 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.

Op basis van de bekomen oppervlakten en de totale oppervlakte kunnen aan de verschillende fracties de procentuele bijdragen tot het totale gehalte berekend worden. Voor de interpretatie van de waargenomen profielen kan men de onderstaande tabel als leidraad hanteren.



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

## 7 BEREKENING

### 7.1 RESPONSFACITOR

De interne standaardmethode is gebaseerd op de bepaling van een relatieve responsfactor (RRF). Zoals hierboven vermeld wordt in de praktijk gebruik gemaakt van een kalibratiereeks. Voor elke kalibratie-werkoplossing wordt de RRF berekend:

$$RRF = \frac{A_{rvm} \times C_{is}}{C_{rvm} \times A_{is}}$$

met

- RRF = relatieve responsfactor  
 Arvm = piekoppervlakte van de C10-C40 fractie in de kalibratiestandaard  
 Crvm = concentratie RVM-olie in de kalibratiewerkoplossing (µg/ml)  
 Ais = piekoppervlakte van de interne standaard n-C40  
 Cis = concentratie van de interne standaard in de kalibratiewerkoplossing (µg/ml)

Binnen het lineair gebied (zie 8.1) wordt de gemiddeld RRF berekend:

$$\langle RRF \rangle = \frac{RRF_i}{n}$$

met

- <RRF> = de gemiddelde relatieve responsfactor  
 RRF<sub>i</sub> = de relatieve responsfactor bekomen voor kalibratiewerkoplossing i  
 n = het aantal kalibratiewerkoplossingen

*Opmerking:*

Alternatief kan de gemiddelde RRF gelijkgesteld worden aan de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

## 7.2 GEHALTE AAN MINERALE OLIE

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

$$C = \frac{A \times G_{is}}{A_{is} \times \langle RRF \rangle \times V}$$

met

C	=	het gehalte aan minerale olie in µg/l
A	=	de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal
A <sub>is</sub>	=	de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal
G <sub>is</sub>	=	de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg)
V	=	volume geëxtraheerd monster (l)
<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor

## 8 KWALITEITSCONTROLE

### 8.1 LINEARITEIT

~~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.~~

~~Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep.~~

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.

### 8.2 GASCHROMATOGRAFISCHE KARAKTERISTIEKEN

Zoals vermeld onder 6.3.1 dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren.

### 8.3 ~~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.~~

### 8.4 CONTROLE OP DE GEVOELIGHEID

Minstens bij het begin en bij het einde van elke meetreeks dient de toestelgevoeligheid gecontroleerd te worden. Het toestel moet voldoende gevoelig zijn en blijven om de rapportagegrens te kunnen halen.

## 8.5 PROCEDUREBLANCO

~~Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco bepaald.~~

Bij elke reeks staalopwerkingen wordt een procedureblanco meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag opgewerkt worden dan volstaat 1 procedureblanco. De procedureblanco doorloopt de volledige staalopwerking.

Opmerkingen :

- een staalopwerkingsreeks duurt maximum 24 uur, waarmee bedoeld wordt dat met de staalopwerking van alle stalen een aanvang genomen wordt binnen de 24 uur. Onder staalopwerking wordt verstaan : extractie, verzeping etc. Voorbereidende stappen (bv. mengen met droogmiddel, conservering, deelmonsternamen etc.) worden hiervoor niet tot de staalopwerking gerekend.

~~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 het 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.

## 8.6 CONTROLEMONSTER

~~Op regelmatige basis wordt een controlemonster meegenomen. Dopeer met dit doel blancowater met een aceton oplossing van RIVM-olie (5.1.5) of een andere olie.~~

Bij elke reeks staalopwerkingen wordt 1 controlestaal meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag opgewerkt worden dan volstaat 1 controlestaal per dag.

Als controlestaal wordt een gedopeerd waterstaal gebruikt. De matrix die gedopeerd wordt kan een reëel staal zijn, of blancowater (bij analyse van grondwater en drinkwater). Ook mogen synthetische matrices gebruikt worden (cfr. ASTM D5905-98 voor de aanmaak van synthetisch afvalwater en NVN-6419 voor synthetisch grondwater en oppervlaktewater). Alle representatieve matrices dienen in de loop der tijd aan bod te komen.

De terugvinding van de minerale olie dient tussen 70% en 130% te liggen.

De gemeten gehalten worden opgetekend in een controlekaart. De opgetekende waarden moeten voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.

*Opmerking:*

~~Bij de validatie wordt i.f.v. de matrix gebruik gemaakt van een gecertificeerd referentiemateriaal (tenzij dit niet beschikbaar zou zijn). Voor de controle van de juistheid en reproduceerbaarheid van de dagdagelijkse analyses mag gebruik gemaakt worden van een gedopeerd monster.~~

## 8.7 TERUGVINDING VAN DE INTERNE STANDAARD

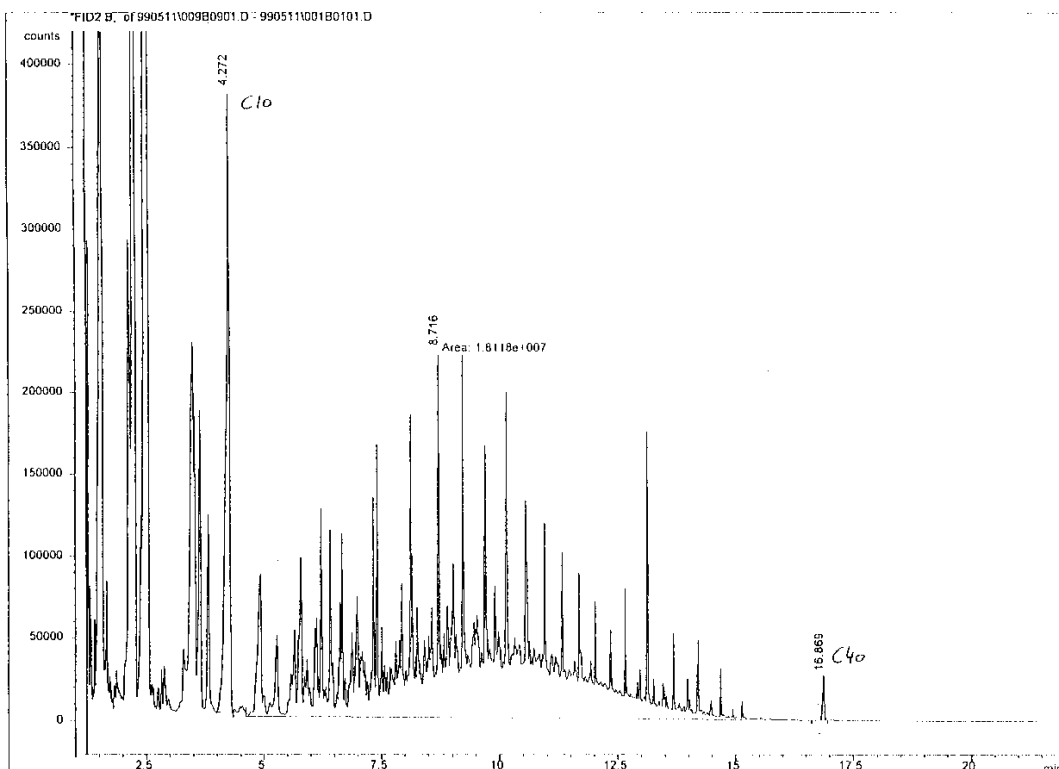
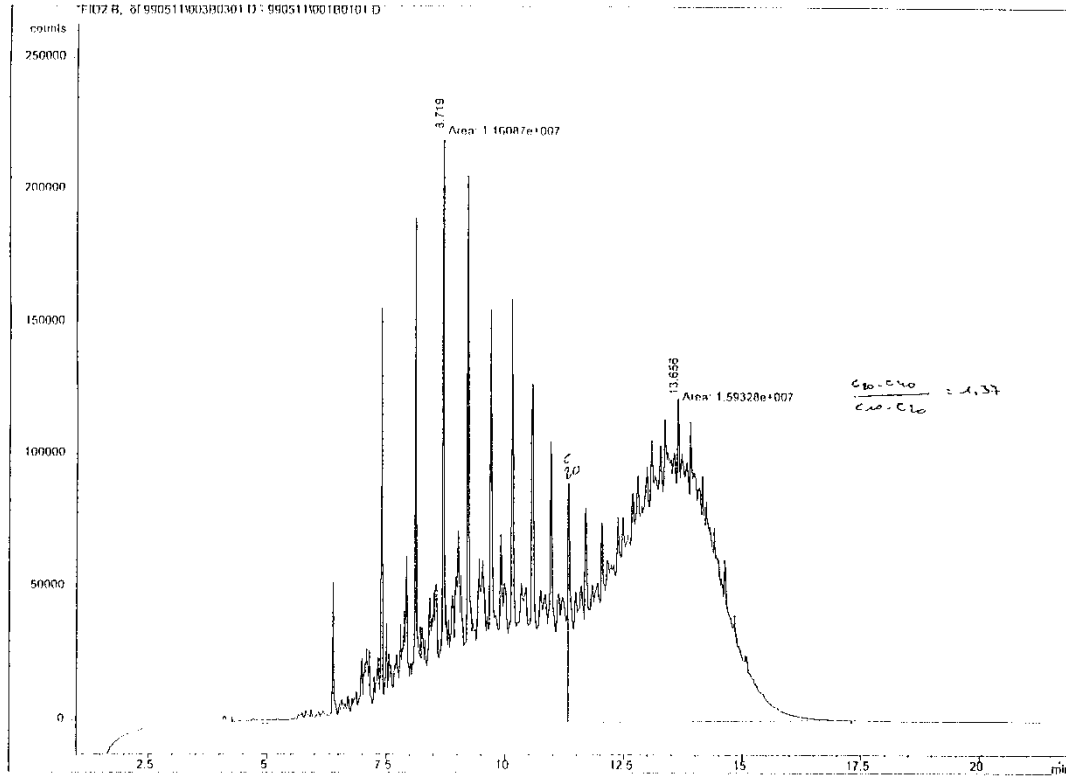
De terugvinding van de interne standaard, berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden, dient gelegen te zijn tussen 50% en 150%

## 9 REFERENTIES

- EN 872 (1996); Water Quality - Bestimmung suspendierter Feststoffe - Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter
- ISO/DIS 9377-2 (2000): Water Quality: Determination of hydrocarbon oil index – part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography
- ISO 8466-1 (1990); Water Quality – Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics, Part 1: Statistical Evaluation of the Linear Calibration Function; 1<sup>st</sup> Ed.
- NEN 5733 (1997); Bodem: Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond en waterbodem met gaschromatografie
- NVN 6678 (1997); Water: Bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie

BIJLAGE A

GC-FID chromatogrammen voor RIVM olie (A) en benzine- en diesilverontreiniging (B)



B.S. 14 jan 2016 & 4 juli 2016

M.B. 22 dec 2015 & 9 mei 2016

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

