

Polychloorbifenylen in oliën

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	4
2	Principe	5
3	Monsterbewaring	5
4	Apparatuur en materiaal	5
5	Reagentia en oplossingen	6
6	Analyseprocede	9
6.1	<i>Monstervoorbehandeling</i>	9
6.1.1	monstervoorbereiding voor GC/MS-bepaling	9
6.1.2	monstervoorbereiding voor GC/ECD-bepaling	9
6.2	<i>Zuivering</i>	9
6.2.1	basis opzuivering in geval van MS-detectie	10
6.2.2	basis opzuivering in geval van ECD-detectie	10
6.2.3	alternatieve en aanvullende zuiveringsmethodes	10
6.3	<i>Analysetechniek</i>	11
6.3.1	injectors	11
6.3.2	oven temperatuur programma	12
6.3.3	MS-detector	12
6.3.4	ECD-detector	12
7	Kalibratie	13
7.1	<i>GC/MS-bepaling</i>	13
7.2	<i>GC/ECD-bepaling</i>	14
8	Identificatie	15
8.1	<i>GC/MS-bepaling</i>	15
8.2	<i>GC/ECD-bepaling</i>	15
9	Berekening van het PCB-gehalte	16
9.1	<i>GC/MS-bepaling</i>	16
9.2	<i>GC/ECD-bepaling</i>	16
10	Kwaliteitsparameters	16
10.1	<i>Responslineariteit</i>	16
10.2	<i>Gaschromatografisch scheidingspercentage</i>	17
10.3	<i>Responsfactoren en relatieve responsfactoren</i>	18
10.4	<i>Gevoeligheid van de ECD-detector</i>	18
11	Prestatiekenmerken	18

12	Rapportering	18
13	Referenties	18

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3A van september 2015.

PCB's werden op industriële schaal in de handel gebracht rond 1930. Hun thermische en chemische stabiliteit, alsook hun lage dampspanning en hoge elektrische weerstand, maakte hen uiterst geschikt om te gebruiken als niet ontlambare oliën in ondermeer elektrische transformatoren en condensatoren. PCB's werden destijds ook aangewend als weekmakers in rubber, inkten en lijmen. Juist door hun alom gebruik vinden deze stoffen gemakkelijk hun weg naar de omgeving en vervolgens naar de voedselketen, waarin zij omwille van hun grote persistentie, vergelijkbaar met organochloorpesticiden, en hun hoge vetoplosbaarheid geaccumuleerd worden.

PCB's zouden een lage acute toxiciteit vertonen. Langdurige blootstelling leidt echter tot leverschade, verstoring van de stofwisseling, het perifere zenuwstelsel en het immunologisch systeem. PCB's zijn vermoedelijk kankerverwekkend en teratogeen (misvorming-verwekkend). Ook worden aan PCB's oestrogene eigenschappen toegewezen, inwerkend op de mannelijke vruchtbaarheid.

Deze methode beschrijft de PCB-bepaling in oliën met electronenvangstdetectie (ECD) conform NBN-EN-12766-1. Voor laboratoria die massaspectrometrische detectie wensen te gebruiken is een variant opgenomen, afgeleid van DIN 38407-3 (2000).

De hieronder beschreven methode wordt gebruikt voor de bepaling van volgende verbindingen in olie:

- 2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)
- 2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)
- 2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)
- 2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)
- 2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
- 2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
- 2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)

Verplichte normmethoden in functie van de matrix en bijhorende definitie.

De bepaling van het PCB-gehalte in isolerende vloeistoffen gebeurt steeds met de normmethode EN-61619. Deze normmethode werd als Belgische norm geregistreerd door het BIN in 1997 en heeft de code NBN EN 61619. Het totaalgehalte wordt aangeduid als de som van alle identificeerbare en kwantificeerbare congenere (maximaal 109).

De bepaling van het PCB-gehalte in aardolieproducten en afgewerkte olie, uitgezonderd de isolerende vloeistoffen, geschiedt via de normmethoden EN 12766-1 en prEN 12766-2, deze methoden zijn opgenomen in de voorliggende procedure CMA/3/A.

De isolerende vloeistoffen zijn vloeistoffen toegepast in transformatoren, condensatoren en andere apparaten om de warmteoverdracht te beperken.

Aardolieproducten zijn alle producten gewonnen uit petroleum, een vloeibaar mengsel van verschillende vluchtige koolwaterstoffen dat in de aardkorst voorkomt, alsook de voormelde basisproducten met additieven.

Afgewerkte olie zijn alle soorten smeer- of industriële olie, op minerale of synthetische basis, in het bijzonder olie voor verbrandingsmotoren, transmissiesystemen alsmede olie voor machines,

turbines, warmteoverdracht en hydraulische systemen waarvan de houder zich ontdoet, voornemens is zich te ontdoen of zich moet ontdoen.

Richtlijn 96/59/EG van de Raad van 16 september 1996 betreffende de verwijdering van polychloorfifynylen en polychoorterfifynylen (PCB's/PCT's) en bijhorend normenkader

Een isolerende vloeistof is PCB-houdend indien het PCB-gehalte bekomen met de normmethode EN61619 hoger is dan de grenswaarde van 50 mg/kg, zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving.

Voor de bepaling van het PCB-gehalte in isolerende vloeistoffen in het kader van de verwijdering aan het einde van de gebruiksduur, zoals bepaald in art. 5.5.8.5 van Vlaera, wordt getoetst aan de norm van 500 mg/kg.

Het totaal PCB-gehalte in aardolieproducten en afgewerkte olie, uitgezonderd de isolerende vloeistoffen, wordt gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenen).

Aardolieproducten en afgewerkte olie zijn PCB-houdend indien het voornoemde totaal PCBgehalte hoger is dan de grenswaarde van 50 mg/kg, zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving.

2 PRINCIPE

De oliemonsters worden verdund in hexaan.

Een aantal zuiveringsprocedures kan toegepast worden om de invloed van de meeste interferenties op de kwantitatieve bepaling van de PCB congenen te verhinderen.

De detectie gebeurt met een gaschromatograaf, uitgerust met een elektronenvangst detector (ECD) of een massaspectrometrische detector (MS). De identificatie gebeurt aan de hand van retentietijden en, in geval van MS-detectie, op basis van de verhoudingen tussen de intensiteiten van de in de SIM methode (selected ion monitoring) gemeten specifieke ionen.

Voor de kwantificering wordt gebruik gemaakt van de interne standaardmethode. Het gebruik van de MS-detector laat toe ¹³C-gemerkte inwendige standaarden aan te wenden, waardoor gecorrigeerd kan worden voor mogelijke verliezen tijdens de opwerking.

3 MONSTERBEWARING

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

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

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 4.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 4.3 injectiespuiten van 250 µl en 50 µl
- 4.4 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 4.5 maatcilinder (100 ml)

- 4.6 kolfjes van 5 ml, 10 ml en 50 ml
- 4.7 transferpipetten voor het overbrengen van extracten en het afspoelen van de glaswand gedurende het indampen
- 4.8 in geval van zuivering door kolomchromatografie: gesilaniseerde kwartswol en chromatografische kolom met een diameter van 10 mm en een lengte van 15 tot 50 cm en met gefritteerde basis en teflonkraan. De kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden
- 4.9 GC bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een split/splitless, een on-column of een PTV-injectiepoort, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadropool-type (MS) of een elektronenvangstdetector (ECD) en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur.
Indien groot-volume injectie toegepast wordt, moeten de concentraties van alle staal- en standaardoplossingen in verhouding aangepast worden.
- 4.10 capillaire kolom met apolaire fase (5% fenylmethylsilicone of overeenkomstige carboraanpolymeër) met een lengte van 25 tot 60 m, een inwendige diameter van 0,22 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,33 μm .

Opmerkingen in verband met de resolutie van de chromatografische kolom:

De meest geschikte kolommen zijn DB5-ms en HT-5. Bij gebruik van DB5-ms is er coëlutie van PCB 28 en PCB 31. PCB 138 en PCB 163 zijn op beide kolommen niet volledig gescheiden. PCB 101 coëluëert op HT-5 met PCB 56 en PCB 60. Dit maakt de HT-5 kolom minder geschikt voor ECD-gebruikers. In geval van MS-detectie kan door selectie van specifieke ionen voor pentachloorbifenylen PCB 101 onderscheiden worden van PCB 56 en PCB 60 (tetrachloorbifenylen). Bijkomende reden voor het gebruik van HT-5 in geval van MS-detectie is dat de HT-5 kolom gelijkwaardige scheiding van de PCB congenereën toelaat bij kortere kolomlengten (25 m i.p.v. 60 m), waardoor kortere analysetijden mogelijk zijn. In elk geval moet de kolom voldoen aan de eisen i.v.m. resolutie gesteld in 10.2.

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Reagentia en materialen voor clean-up:

- 5.1 n-hexaan, n-heptaan, iso-octaan, cyclohexaan of nonaan van hoge zuiverheid, vrij van PCB verontreiniging en van verbindingen die op ECD interfereren
- 5.2 natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 5.3 zwavelzuur (H_2SO_4): 96% – 98% (m/m)
- 5.4 natriumhydroxide (NaOH): p.a
- 5.5 blanco-olie: niet gebruikte olie, vrij van PCB; geschikt is bvb. Castrol RL 110

Zuiveringsstap voor GC/MS:

- 5.6 silica: een laag van ongeveer 25 mm silica (70-230 mesh) wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130 °C en vervolgens bewaard bij 130 °C in de droogoven; voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 5.7 silica/ H_2SO_4 44%: giet 28 g geactiveerde silica en 22 g geconcentreerd zwavelzuur in een erlenmeyer en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn
- 5.8 silica/NaOH (1N) 33 %: voeg aan 33,5 g geactiveerde silica 16,5 g 1 N NaOH oplossing toe, sluit de erlenmeyer luchtdicht af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn

Zuiveringsstap voor ECD:

- 5.9 silica/ H_2SO_4 44%: (5.7)
- 5.10 Solid Phase Extraction: adaptor voor het in serie plaatsen van SPE patronen en een afzuigenheid (optioneel)
- 5.11 silica/benzeensulfonzuur SPE adsorbens: patroon van 3 ml, beladen met 500 mg adsorbens met korrelgrootte 40 mesh

- 5.12** silicagel SPE adsorbens : patroon van 3 ml, beladen met 500 mg adsorbens met korrelgrootte 40 mesh

Alternatieve opzuiveringen:

- 5.13** Florisil : 70 tot 140 mesh, wordt geactiveerd in een droogoven bij 140°C gedurende 16 u.; voor gebruik laat men in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 5.14** koperpoeder
- 5.15** dimethylsulfoxyde (DMSO) : p.a.
- 5.16** acetonitrile: p.a.
- 5.17** aceton: voor residu-analyse
- 5.18** isopropanol p.a.
- 5.19** natriumsulfiet, watervrij.
- 5.20** salpeterzuur p.a.
- 5.21** tetrabutylammoniumwaterstofsulfietreagens (TBA-reagens):
- voeg 5 natriumsulfiet toe aan een 0,1 M oplossing van tetrabutylammoniumwaterstofsulfiet in isopropanol.

Bij het aanmaken van de standaardoplossingen wordt bij voorkeur nonaan gebruikt om verdampingsverliezen te beperken. In plaats van nonaan mag ook ander alkaan gebruikt worden (5.1). Bij voorkeur wordt voor het eindconcentraat en de kalibratiestandaard hetzelfde solvent gebruikt.

Alle oplossingen kunnen zowel volumetrisch als gravimetrisch aangemaakt worden

Natieve PCB congenere

Van de onderstaande PCB-congenere worden, uitgaande van zuivere producten, moederoplossingen van ongeveer 100 µg/ml in nonaan gemaakt:

- 5.22** 2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)
- 5.23** 2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)
- 5.24** 2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)
- 5.25** 2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)
- 5.26** 2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
- 5.27** 2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
- 5.28** 2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)
- Dergelijke moederoplossingen zijn ook in de handel verkrijgbaar

Inwendige standaarden voor MS-detectie

Er wordt gebruik gemaakt van moederoplossingen van de onderstaande C13-gemerkte PCB congenere. Deze oplossingen zijn in de handel verkrijgbaar en bevatten ongeveer 50 µg/ml PCB congener in nonaan.

- 5.29** C13-2,4,4'-trichloorbifenyyl (C13-PCB 28)
- 5.30** C13-2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (C13-PCB 52)
- 5.31** C13-2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (C13-PCB 101)
- 5.32** C13-2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (C13-PCB 118)
- 5.33** C13-2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (C13-PCB 138)
- 5.34** C13-2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (C13-PCB 153)
- 5.35** C13-2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (C13-PCB 180)
- 5.36** recuperatiestandaard voor MS-detectie:
- als recuperatiestandaard kan gelijk welke 13C-gemerkte PCB congener gebruikt worden zolang deze niet interfereert met één van de bovenstaande C13-gemerkte inwendige standaarden. Oplossingen hiervan zijn in de handel verkrijgbaar in concentraties van

ongeveer 50 µg/ml in nonaan. Een voorbeeld is :
13C-2,2',3,3',5,5',6-heptachloorbifenyyl (C13-PCB 178)

5.37 inwendige standaarden voor ECD-detectie:

- voor ECD detectie wordt decachlorobifenyyl (PCB-209) gebruikt als interne standaard voor de berekening van het PCB-gehalte. 2,4,6-Trichlorobifenyyl (PCB-30) wordt toegevoegd om de experimentele relatieve retentietijden vast te stellen. PCB-30 wordt eveneens gebruikt als interne standaard bij de lineariteitstesten. Uitgaande van de zuivere producten of van aangekochte oplossingen worden van PCB-30 en PCB-209 moederoplossingen aangemaakt van ongeveer 100 µg/ml in nonaan.

Standaard-werkoplossingen voor MS-detectie:

5.38 doperingsoplossing interne standaard:

- door menging van de individuele hoofdstandaardoplossingen van de C13-gemerkte PCB's wordt een doperingsoplossing interne standaard aangemaakt in nonaan die elke interne standaard bevat in een concentratie van ongeveer 2 µg/ml.

5.39 kalibratie-oplossing

- voor de bepaling van de experimentele relatieve responsfactoren wordt gebruik gemaakt van een standaard-werkoplossing in n-nonaan die de te analyseren PCB's en de C13-gemerkte PCB's (interne standaarden en recuperatiestandaard) bevat in een concentratie van ongeveer 0.5 µg/ml.

5.40 werkoplossing van de recuperatiestandaard:

- uitgaande van de moederoplossing wordt een verdunning in n-nonaan gemaakt die de recuperatiestandaard bevat in een concentratie van ca 15 µg/ml.

5.41 Arochlor-mengsel:

- Arochlor 1242, Arochlor 1254 en Arochlor 1260 kunnen aangekocht worden als oplossingen in nonaan of een ander alkaan. Maak een Arochlor-mengsel aan met de volgende samenstelling : 1 µg/ml Arochlor 1242 en 5 µg/ml elk van Arochlor 1254 en Arochlor 1260.

5.42 werkoplossingen voor de controle van de lineariteit:

- uitgaande van de moederoplossingen worden door verdunning werkstandaarden in nonaan gemaakt die de natieve congenere bevatten in concentraties variërend van 10 ng/ml tot
- 5 µg/ml. Inwendige standaarden worden hieraan in een constante concentratie van 0.5 µg/ml toegevoegd.

Standaard-werkoplossingen voor ECD-detectie

Doperingsoplossingen interne standaard

5.43 doperingsoplossing PCB-30 : bevat 10 µg/ml in nonaan

5.44 doperingsoplossing PCB-209 : bevat 10 µg/ml in nonaan

5.45 doperingsoplossing interne standaard : bevat 2 µg/ml elk van PCB-30 en PCB209 in nonaan

5.46 kalibratie-doperingsoplossing:

- deze oplossing bevat 10 µg/ml elk van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-180 en PCB-209.

5.47 werkoplossingen voor de controle van de lineariteit:

- uitgaande van de kalibratie-doperingsoplossing worden door verdunning werkstandaarden in nonaan gemaakt die de congenere bevatten in concentraties variërend van 1 ng/ml tot
- 0.5 µg/ml. Voeg PCB-30 toe als inwendige standaard in een constante concentratie van bijvoorbeeld 10 ng/ml.

5.48 Arochlor-mengsel:

- Arochlor 1242, Arochlor 1254 en Arochlor 1260 kunnen aangekocht worden als oplossingen in nonaan of een ander alkaan. Maak een Arochlor-mengsel aan met de volgende samenstelling : 0.5 µg/ml Arochlor 1242, 0.25 µg/ml elk van Arochlor 1254 en Arochlor 1260, en 0.02 µg/ml elk van PCB-30 en PCB-209.

6 ANALYSEPROCEDURE**6.1 MONSTERVOORBEHANDELING**

Indien het oliemengsel een waterlaag bevat dan worden waterlaag en olielaag vooraf gescheiden door centrifugatie of met behulp van een scheidrecther. Vermeld in het analyseverslag de aanwezigheid van een waterlaag. De analyse wordt uitgevoerd op de olielaag. Druk het eindresultaat uit in mg/kg olielaag.

Geemulsifieerd water kan geadsorbeerd worden door schudden met Na₂SO₄.

Zichtbare vaste deeltjes worden verwijderd, bijvoorbeeld door centrifugatie.

Homogeniseer het staal door te schudden of te soniceren; indien nodig wordt het staal opgewarmd.

6.1.1 MONSTERVOORBEREIDING VOOR GC/MS-BEPALING

Weeg 0,1 g oliestaal af, voeg 1 ml hexaan toe en homogeniseer.

voeg m.b.v. een injectiespuit 250 µl van de doeringsoplossing interne standaard (5.2.2) toe aan de monsteroplossing. De concentratie van elke gemerkte PCB in het eindextract bedraagt dan ongeveer 0,5 µg/ml.

6.1.2 MONSTERVOORBEREIDING VOOR GC/ECD-BEPALING

Weeg 1 g oliestaal af in een kolfje van 10 ml, voeg enkele ml hexaan toe en homogeniseer

voeg 1 ml toe van de doeringsoplossing interne standaard (2 µg/ml PCB-30 en PCB-209)

leng aan tot de maatstreep met hexaan; de concentratie van de interne standaarden in het eindextract na opzuivering bedraagt dan 10 ng/ml elk.

6.2 ZUIVERING

Afgewerkte olie bestaat uit een complex mengsel van alifatische en aromatische koolwaterstoffen en geoxideerde vormen hiervan, uit zwavelverbindingen (van nature aanwezig in aardolie of als additieven toegevoegd), organische solventen en anorganische verbindingen. In geval van ECD detectie zullen vooral de polaire verbindingen een storende invloed hebben. Deze worden verwijderd door behandeling met zuur of adsorbens. In geval van MS-detectie kan een bijkomende extractiestap voor de verwijdering van de overmaat aan alifatische koolwaterstoffen noodzakelijk zijn.

Verscheidende zuiveringsprocedures kunnen worden toegepast. Voor het merendeel van de stalen kan steeds gebruik gemaakt worden van dezelfde zuiveringsmethode. In sommige gevallen echter zal het nodig zijn af te wijken van de gebruikelijke procedure. Experimenteel zal vastgesteld moeten worden of een andere procedure niet met meer slaagkans kan toegepast worden.

De meest aangewezen zuiveringsprocedure in geval van MS-detectie is deze op een gecombineerde silica/H₂SO₄-silica/NaOH kolom. Het bekomen extract wordt nadien eventueel ontdaan van de overmaat alifatische koolwaterstoffen door extractie van de PCB's met DMSO.

Voor ECD-bepaling wordt bij voorkeur een opzuivering over gecombineerde SPE-patronen

toegepast, conform NBN-EN-12766-1. Alternatief wordt een behandeling met zwavelzuur beschreven, en voor siliconenolie een kolomzuivering over Florisil.

6.2.1 BASIS OPZUIVERING IN GEVAL VAN MS-DETECTIE

Silica/H₂SO₄- silica/NaOH:

Vul een kolom van 50 cm lengte en met een diameter van 1 cm achtereenvolgens met 1 g silica/NaOH 33 %, 5 g silica/H₂SO₄ 44 % en 2 cm Na₂SO₄. Spoel de kolom met 20 ml hexaan. Breng vervolgens de monsteroplossing (6.1.1) boven op de kolom en elueer tot de meniscus het NaSO₄-oppervlak raakt. Spoel na met 2 keer 1 ml hexaan en elueer met 60 ml hexaan. Vang het volledige eluaat op en damp in onder stikstofstroom tot 1 ml. Voeg 50 µl van de werkoplossing recuperatiestandaard toe.

6.2.2 BASIS OPZUIVERING IN GEVAL VAN ECD-DETECTIE

Silica/zwavelzuur-silica/benzeensulfonzuur-silica:

Breng 0,5 g silicagel/H₂SO₄ (5.1) boven op het silicagel/benzeensulfonzuur adsorbens van een SPE patroon. Het geheel wordt met behulp van een adaptor bovenaan een silicagel SPE patroon geplaatst. De eerste kolom dient voor de verwijdering van polyaromaten, hetero-verbindingen en basen. De tweede kolom voor de verwijdering van polaire verbindingen en aromatische koolwaterstoffen.

Spoel de gecombineerde kolom met driemaal 2 ml hexaan en droog door vacuümanzuiging. Breng 250 µl monsteroplossing (6.1.2) bovenaan de kolom en spoel na met 0,5 ml hexaan. Laat de oplossing in de kolom zakken door toepassing van een lichte onderdruk. Laat gedurende 30 sec. inwerken en elueer daarna met tweemaal 1 ml solvent toe, met een tussentijd van ongeveer 30 sec. Verwijder het bovenste patroon en elueer de onderste silicakolom met twee keer 0,5 ml hexaan. Vang het eluaat op in een kolfje van 5 ml en leng aan tot de maatstreep met hexaan.

6.2.3 ALTERNATIEVE EN AANVULLENDE ZUIVERINGSMETHODES

Zuivering door schudden met zwavelzuur (GC/ECD):

De monsteroplossing (6.1.2) wordt 20 keer verdund in hexaan. Aan 10 ml van deze oplossing wordt 5 ml geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd en het geheel wordt gedurende 1 minuut krachtig geschud. De bovenstaande fase wordt afgescheiden en gewassen met 5 ml water. De hexaanfase wordt gedroogd met Na₂SO₄.

Zuivering door adsorptie met Florisil (voor siliconenolie):

0,5 g geactiveerde florisil wordt in een met glaswol afgesloten pasteurpipet gebracht. Bovenaan het florisil kolommetje wordt 5 mm watervrij Na₂SO₄ gebracht en het geheel wordt afgesloten met een weinig glaswol. Het kolommetje wordt gedroogd bij 130°C en voor gebruik afgekoeld in een exsiccator.

Het florisil kolommetje wordt eerst gespoeld met 2 ml hexaan, waarna de GC/MS-monsteroplossing (6.1.1) of 0,5 ml van de GC/ECD-monsteroplossing (6.1.2) bovenaan het kolommetje gebracht wordt. Men laat de olie penetreren en elueert nadien met 8 ml hexaan, waarbij het volledige eluaat opgevangen wordt. Voor MS-bepaling wordt het eluaat ingedampt tot 1 ml, voor ECD-bepaling wordt aangelengd tot 10 ml.

De ervaring leert dat het adsorptievermogen van florisil verschilt van lot tot lot. Het is dan ook aan te bevelen het PCB recuperatierendement te controleren voor elk nieuw lot.

Zuivering over alumina/KOH gevolgd door fractionering (GC/ECD):

Met deze methode worden over het algemeen zuiverder extracten bekomen dan met de basis clean-up (6.2.2), maar ze is tijdrovend. Er worden twee kolomzuiveringen na elkaar toegepast:

basisch aluminiumoxide gevolgd door fractionering op silica. Voor een gedetailleerde beschrijving van de methode wordt verwezen naar NBN-EN-12766-1(Annex B).

Verwijdering van storende minerale olie (GC/MS):

- verwijdering door extractie met DMSO:
Leng het ingedampde extract van de kolomzuivering (6.2.1) aan tot 10 ml met hexaan en breng over in een scheitrechter van 100 ml. Extraheer de PCB's met drie keer 25 ml DMSO. Verzamel de DMSO extracten in een scheitrichter van 500 ml en voeg vervolgens 100 ml blanco water toe. Extraheer de PCB's terug met twee keer 50 ml hexaan en damp de verzamelde hexaanextracten in tot 1 ml onder een stikstofstroom.
- verwijdering door extractie met acetonitrile :
Voeg aan het ingedampde eluaat van de kolomzuivering (6.2.1) ongeveer 1 ml hexaan-verzadigde acetonitrile toe. Laat 5 minuten krachtig schudden. De hexaanlaag wordt van de acetonitrilelaag gescheiden en met een nieuwe hoeveelheid acetonitrile geextraheerd. De extractie gebeurt driemaal, waarna de verzamelde acetonitrile-extracten ingedampt worden tot 1 ml.

De zuivering met DMSO geeft hogere rendementen dan deze met acetonitrile (80-100% vergeleken met 30-60%). De procedure is echter omslachtiger.

Verwijdering van storend zwavel:

In sommige gevallen kan het noodzakelijk zijn om het in de olie aanwezige zwavel te verwijderen. Zwavel verstoort door de vorming van een brede piek het PCB-chromatogram.

- verwijdering van zwavel met koper:
Koperpoeder 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. 2 g koperpoeder wordt toegevoegd aan 1 ml eindextract (ontdaan van eventuele kristallijne zwavel door filtratie) 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 PCBs en aanverwante verbindingen bevorderen.
- verwijderen van zwavel met TBA-reagens:
Voeg aan 1 ml extract achtereenvolgens 1 ml isopropanol, 1 ml TBA reagens en een spatelpunt natriumsulfiet toe. Sluit af en schud gedurende 1 minuut. Voeg 5 ml water toe en schud gedurende 2 minuten. Scheid de hexaanfase af en was de waterfase tweemaal na met 1 ml hexaan. Voeg de hexaanfasen samen, droog met Na₂SO₄ en damp in door droogblazen met stikstof tot een eindvolume van 1 ml.

6.3 ANALYSETECHNIEK

6.3.1 INJECTORS

split/splitless:

injectievolume : 0,5µl tot 2 µl

injectortemperatuur : 250 °C tot 280 °C

splitless time : tussen 0,5 en 1,5 min.

on-column en PTV:

injectievolume : 10 µl tot 100 µl

temperatuursprogramma : afhankelijk van merk en type

6.3.2 OVEN TEMPERATUUR PROGRAMMA

Voorbeeld van een typisch programma voor de bepaling van PCB :

begintemperatuur : 50 °C tot 150 °C

gradient 1 : 10 °C/min. tot 50 °C/min.

eindtemperatuur 1 : 130 °C tot 250 °C

gradient 2 : 2.5 °C/min. tot 5 °C/min.

eindtemperatuur 2 : 290 °C tot 325 °C

eindtijd isotherm : 5 min. tot 15 min.

De chromatografische scheiding van de PCB componenten wordt uitgevoerd op een capillaire kolom met apolaire fase (hoofdstuk 4). Als draaggas wordt helium of waterstof gebruikt.

6.3.3 MS-DETECTOR

In geval van MS-detectie wordt de massaspectrometer ingesteld naar maximale respons voor de ionen 218, 264, 414 en 502 (met als referentiegas heptacosa (PFTBA)). Het kwantificeren van de componenten wordt uitgevoerd in SIM(SIR)-modus, gebruik makend van de inwendige standaardmethode. In tabel 1 zijn de specifieke massa's van de moleculaire ionen in functie van de substitutiegraad weergegeven. Deze ionen (minimum 2-3 per congener) worden in SIM-groepen ondergebracht, naargelang de retentietijdgebieden van de verschillende PCB-groepen. De PCB congenere worden elk gekwantificeerd t.o.v. hun overeenkomstige 13C-verbinding.

De interface temperatuur bedraagt typisch 275 °C, en de brontemperatuur 250 °C.

In figuur 1 is een GC-MS ionenchromatogram weergegeven voor de hexachloorbifenylen-congenere in een Arochlormengsel. In figuur 2 zijn de overeenkomstige inwendige standaarden weergegeven.

6.3.4 ECD-DETECTOR

- ECD-temperatuur : tussen 300 °C en 350 °C
- make-up gas : stikstof of argon/methaan (95/5) met een debiet van 20 ml/min. tot 40 ml/min.

In figuur 3 is een typisch GC/ECD-chromatogram weergegeven dat bekomen wordt voor het Arochlormengsel (5.2.3) na injectie op een 5%fenyl-methylsilicone kolom..

PCB-congeneer	m/e natieve	m/e ¹³ C-gemerkte	relatieve intensiteit
trichloro PCB 28, 31	256	268	100
	258	270	98
	260	272	32
tetrachloro PCB 52	290	302	77
	292	304	100
	294	306	49
pentachloro PCB 101, 118	324	336	62
	326	338	100
	328	340	65
hexachloro PCB 138, 153, 163	358	370	51
	360	372	100
	362	374	81
heptachloro PCB 178, 180	394	406	100
	396	408	98
	398	410	53

Tabel 1 : m/e-waarden en relatieve intensiteiten voor de verschillende PCB-congeneren

7 KALIBRATIE

7.1 GC/MS-BEPALING

Analyseer de kalibratie-oplossing (5.2.2) en bereken de experimentele relatieve respons-factoren als volgt:

$$ERRF_i = \frac{A_i \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_i}$$

met

$ERRF_i$ = experimentele relatieve responsfactor van congeneer i.

A_i = piekoppervlak van de PCB-congeneer in de kalibratiestandaard

C_i = concentratie van de PCB-congeneer in de kalibratiestandaard ($\mu\text{g/ml}$)

C_{IS} = concentratie van de overeenkomstige C13-inwendige standaard in de kalibratiestandaard ($\mu\text{g/ml}$)

A_{IS} = piekoppervlak van de overeenkomstige C13-inwendige standaard in de kalibratiestandaard

7.2 GC/ECD-BEPALING

Om te corrigeren voor eventuele invloed van olie in het monsterextract op het ECD-sigitaal, moet de kalibratiestandaard aangemaakt worden in olie en onderworpen worden aan de zuiveringsprocedure die voor de monsters is gebruikt.

De kalibratiestandaard wordt aangemaakt als volgt : weeg in een kolfje van 50 ml, 5 g blanco olie af. Voeg 1.0 ml van de kalibratie-doperingsoplossing (5.2.3) toe en 1.0 ml van de doperingsoplossing PCB-30 (5.2.3). Onderwerp 250 µl van deze oplossing aan de basis zuiveringsprocedure (6.2) en/of aan eventueel bij de monsters toegepaste aanvullende of alternatieve zuiveringsprocedures. Analyseer het eindextract en identificeer de pieken met de gegevens uit tabel 2. Bereken de experimentele relatieve retentietijd (ERRT) voor elke piek als volgt:

$$ERRT_i = \frac{t_i - t_{30}}{t_{209} - t_{30}}$$

met

i = de beschouwde piek

t = de retentietijd

30 = PCB-30

209 = PCB-209

Bereken de experimentele relatieve responsfactoren van de PCB-congeneren als volgt:

$$ERRF_i = \frac{A_i \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_i}$$

met

ERRF_i = experimentele relatieve responsfactor van congener i.

A_i = piekoppervlak van het PCB-congener in de kalibratiestandaard

C_i = concentratie van het PCB-congener in de 50 ml kalibratiestandaard (µg/l)

C_{IS} = concentratie van de interne standaard (PCB-209) in de 50 ml kalibratiestandaard (µg/l)

A_{IS} = piekoppervlak van de interne standaard (PCB-209) in de kalibratiestandaard

Stel een tabel op met de ERRTs en de ERRFs van elk congener zoals tabel 2.

PCB-congeneer	ERRT (voorbeeld)	ERRF (voorbeeld)
30	0.0000	0.72
28	0.1165	0.74
52	0.1850	0.41
101	0.3557	0.58
118	0.4769	0.76
153	0.5210	0.68
138	0.5744	0.72
180	0.7034	1.13
209	1.0000	1.00

Tabel 2 : ERRTs en ERRFs van de congenen gebruikt voor calibratie

8 IDENTIFICATIE

8.1 GC/MS-BEPALING

~~Voor de congenen wordt een maximale afwijking van de retentietijd in het oliemonster-chromatogram t.o.v. de retentietijd in het chromatogram van de kalibratiestandaard van 0,2 minuten toegestaan. De retentietijd van de natieve PCB's mag niet meer dan 0.03 minuten afwijken van deze van de koolstof-13 gemerkte PCB's in het oliemonster-chromatogram. Zeer belangrijk voor de identificatie van PCB's in SIM-modus is de verhouding van de intensiteiten van de gemeten specifieke m/e-waarden voor een welbepaalde PCB-groep bij eenzelfde retentietijd. Tabel 1 (6.3.3) geeft een overzicht van hoe deze verhoudingen theoretisch veranderen in functie van het aantal aanwezige chlooratomen. Bij de identificatie van de PCB's in de SIM-mode zal de verhouding van de gemeten intensiteiten bij eenzelfde retentietijd niet meer dan 20 % afwijken van de theoretische verhoudingen, voor zover het signaal van de pieken groter is dan 10 maal de ruisgrootte. Voor signalen kleiner dan 10 maal de ruisgrootte zijn afwijkingen tot 50% toegestaan.~~

In geval van GC/MS-meting is de identificatie van de congenen gebaseerd op de retentietijden en de ionenratio's (relatieve intensiteiten). Deze moeten voldoen aan de criteria vermeld in CMA/6/D.

8.2 GC/ECD-BEPALING

~~Identificeer de pieken aan de hand van de experimentele relatieve retentietijden (ERRT) die vooraf bepaald werden met de kalibratie-oplossing. Voor de PCB-congenen wordt een maximale afwijking toegestaan t.o.v. de ERRTs in de kalibratie-oplossing van 0,0035.~~

In geval van GC/ECD-meting is de identificatie van de congenen gebaseerd op de retentietijden. Deze moeten voldoen aan de criteria vermeld in CMA/6/D.

Naast de retentietijd is, zeker in geval van ECD-detectie, de patroonherkenning een belangrijke parameter die tot identificatie van de aanwezige PCB's kan bijdragen. Wordt geen duidelijk PCB-patroon herkend, dan kan geen uitsluitel gegeven worden over de afwezigheid van interferenties en dient de GC-analyse herhaald te worden met een kolom van een andere polariteit of dient overgegaan te worden op MS-detectie.

9 BEREKENING VAN HET PCB-GEHALTE

9.1 GC/MS-BEPALING

Het gehalte van de congenen wordt gegeven door de onderstaande formule:

$$C_i = \frac{A_i \cdot g_{IS}}{A_{IS} \cdot ERRF_i \cdot G}$$

met

C_i = concentratie van het PCB-congeneer in mg/kg olie

A_i = de piekoppervlakte van PCB-congeneer i in het monster

A_{IS} = de piekoppervlakte van de overeenkomstige C13-inwendige standaard in het monster

$ERRF_i$ = experimentele relatieve responsfactor van PCB-congeneer i .

g_{IS} = de hoeveelheid inwendige standaard toegevoegd aan de monsteroplossing (6.1.1) in μg

G = de hoeveelheid oliemonster in de monsteroplossing (6.1.1) in gram

9.2 GC/ECD-BEPALING

Het gehalte van de congenen wordt gegeven door de onderstaande formule:

$$C_i = \frac{A_i \cdot C_{IS} \cdot 10}{A_{IS} \cdot ERRF_i \cdot G}$$

met

C_i = de congeneerconcentratie in mg/kg olie

C_{IS} = de concentratie van de interne standaard (PCB-209) in de 10 ml monsteroplossing (6.1.2) ($\mu\text{g/l}$)

A_i = de piekoppervlakte voor congeneer i in het monster

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

$ERRF_i$ = de experimentele relatieve responsfactor voor het PCB congeneer

G = hoeveelheid oliemonster in de monsteroplossing (6.1.2) (milligram)

10 KWALITEITSPARAMETERS

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

10.1 RESPONSLINEARITEIT

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

10.2 GASCHROMATOGRAFISCH SCHEIDINGSPERCENTAGE

Injecteer op regelmatige basis het Arochlormengsel (5.2.2 voor MS en 5.2.3 voor ECD). Identificeer de onderstaande kritische paren aan de hand van het voorbeeld in figuur 3. De volgende eisen worden gesteld aan de chromatografische kolom :

PCB-84 en PCB-101 moeten volledig gescheiden zijn

de resolutie van het congenerenpaar 28/31 is minstens 0,5 (50%)

In geval van ECD-detectie komt daar nog bij :

de resolutie van het congenerenpaar 141/179 is minstens 0,8 (80%)

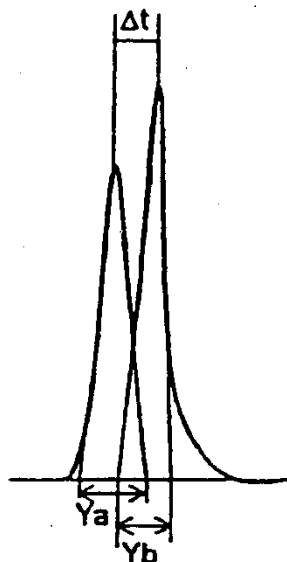
de resolutie van het congenerenpaar 118/149 is minstens 0,5 (50%)

De laatste twee congenerenparen zijn in geval van GC/MS-bepaling niet kritisch, vermits de congenere een verschillende substitutiegraad hebben en dus op massa te onderscheiden zijn.

De resolutie wordt gedefinieerd als de verhouding van de afstand tussen de maxima van twee pieken enerzijds en hun gemiddelde piekbreedte aan de basis anderzijds. De resolutie wordt berekend met de volgende formule:

$$\text{Resolutie} = \frac{2 \Delta t}{Y_A + Y_B}$$

met Δt , Y_A en Y_B als weergegeven in onderstaande figuur:



Opmerking:

In geval van MS-meting kan de scheiding van PCB-28 en PCB-31 ook op basis van de piekhoogte en de valleihogte geëvalueerd worden. De verhouding tussen de hoogte van de piek met de laagste respons enerzijds en de valleihogte anderzijds dient groter te zijn dan 0.3.

10.3 RESPONSFACTOREN EN RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Aan de hand van een kalibratiestandaardoplossing worden de responsfactoren of de relatieve responsfactoren bepaald die nadien zullen gebruikt worden voor de berekeningen van de concentraties. Binnen éénzelfde analysereeks mogen de responsfactoren en relatieve responsfactoren niet meer dan 10 % van het reeksgemiddelde afwijken. In geval van ECD-detectie mogen zij niet meer dan 20 % afwijken van de waarde bekomen in de laatste lineariteitscontrole.

10.4 GEVOELIGHEID VAN DE ECD-DETECTOR

De gevoeligheid van de ECD-detector wordt gemeten met een standaard van hexachloorbenzeen in nonaan. De concentratie van de oplossing wordt zodanig gekozen dat bij een injectie van het standaard injectievolume 1 pg hexachloorbenzeen op de kolom gebracht wordt. De signaal/ruis-verhouding van de gemeten piek moet minstens gelijk zijn aan 20.

11 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

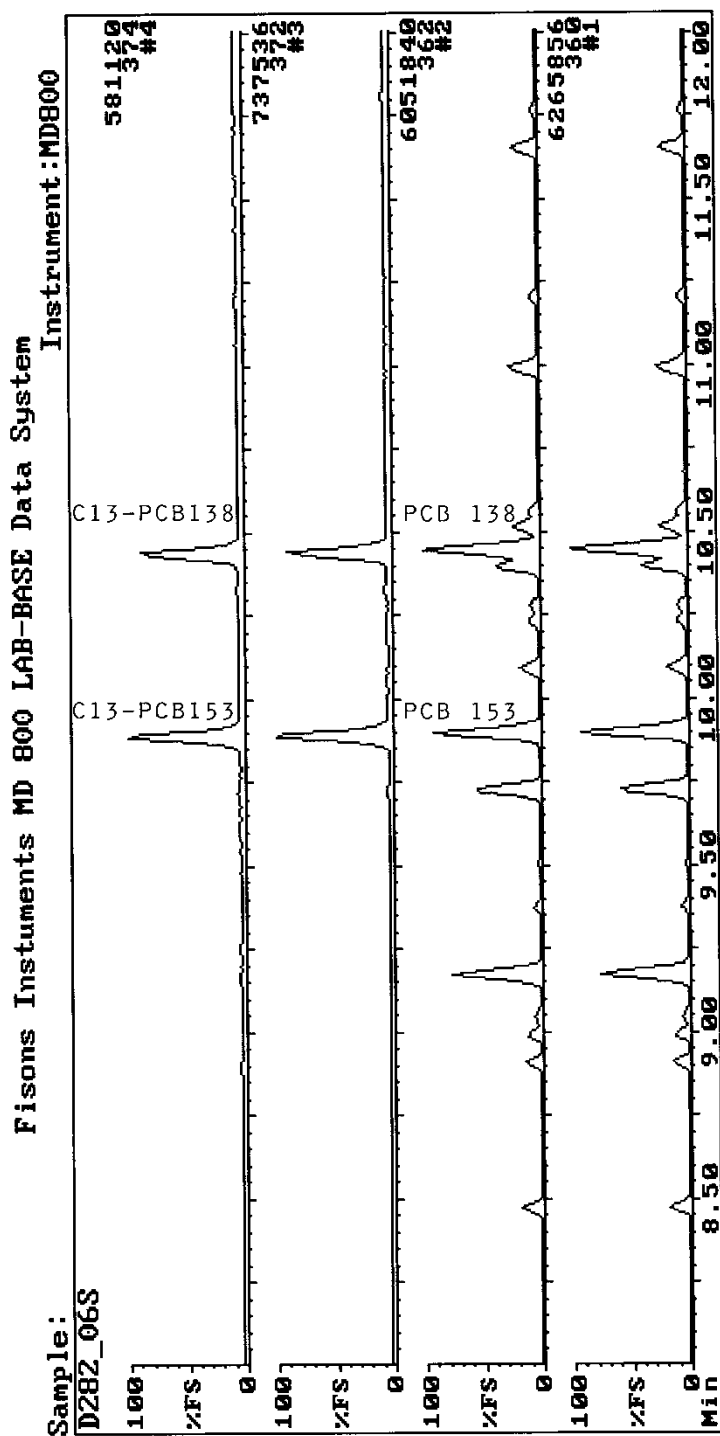
12 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van elk PCB-congeneer in mg/kg olie.

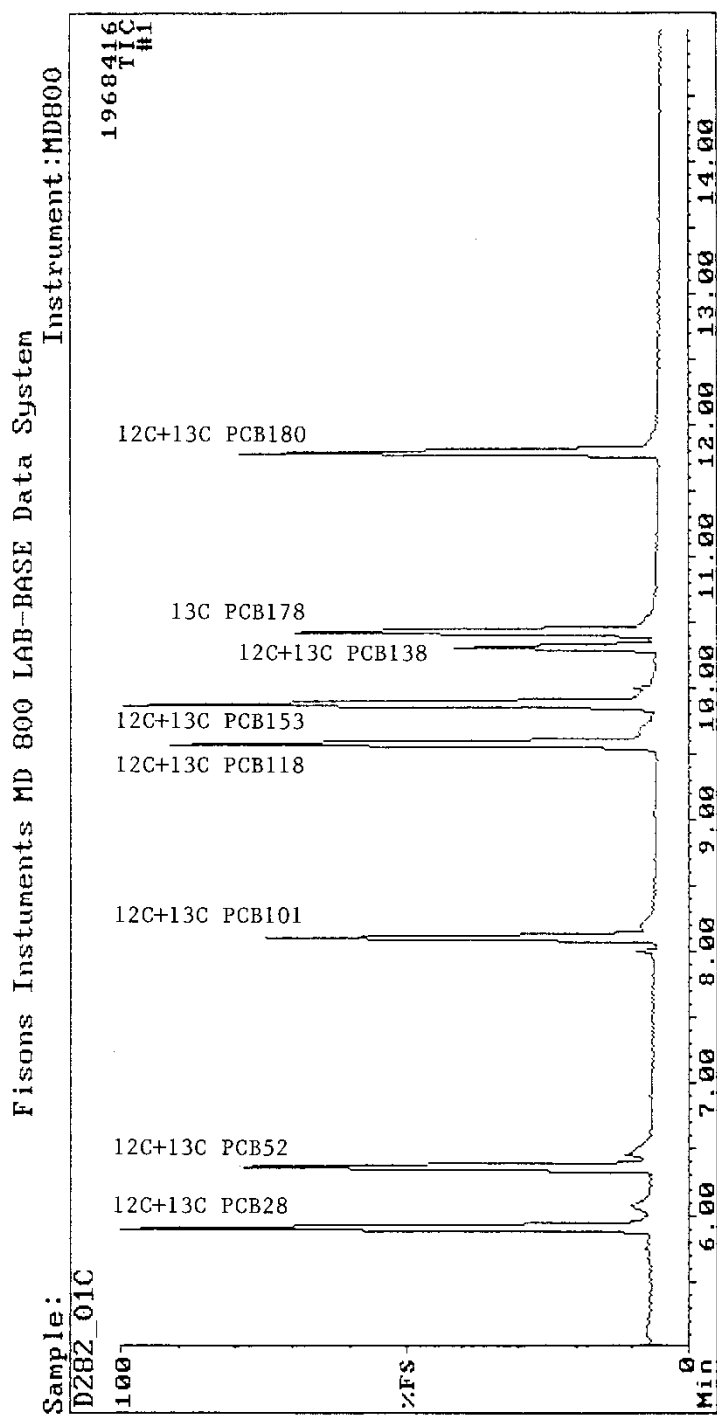
13 REFERENTIES

- The certification of the contents of PCB's N° 28,101,118,153 and 180 in waste mineral oil (low level), CRM 420, BCR/139, 1990
- The certification of the contents of PCB's N° 28,101,118,153 and 180 in waste mineral oil (high level), CRM 449, BCR/19, 1993
 - Deze procedure is het resultaat van ringonderzoeken en besprekingen binnen de werkgroep organische parameters
- Produits pétroliers et huiles usagées – Détermination des PCBs et produits connexes – Partie 1 : Séparation et dosage d'une sélection de congénères de PCB par chromatographie en phase gazeuse (CG) avec utilisation d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) (NBN-EN-12766-1, september 2000)
- Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (DIN 38407-3, 2000)

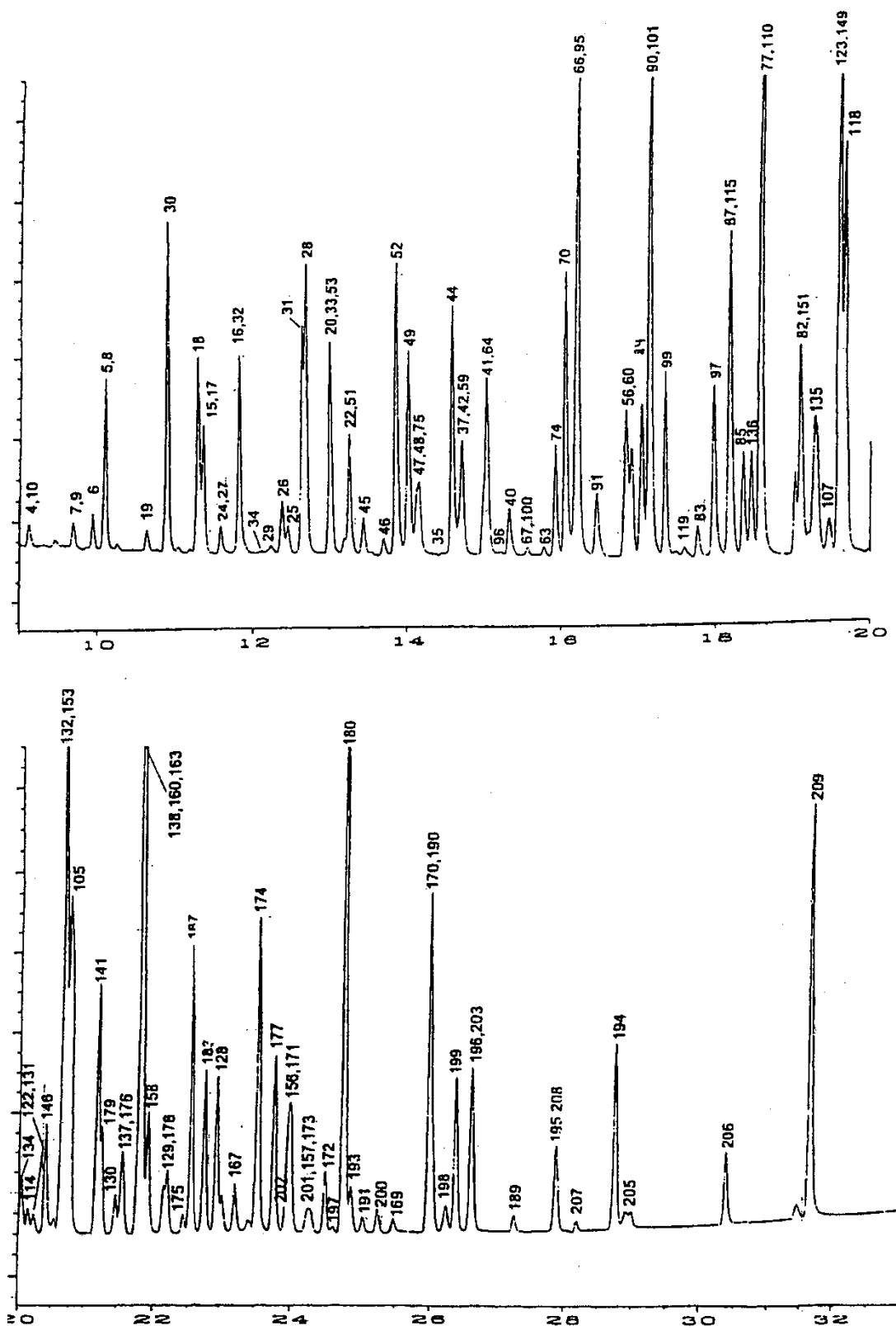
Figure 4. GC/MS chromatogram van de kwantificatie van PCB's



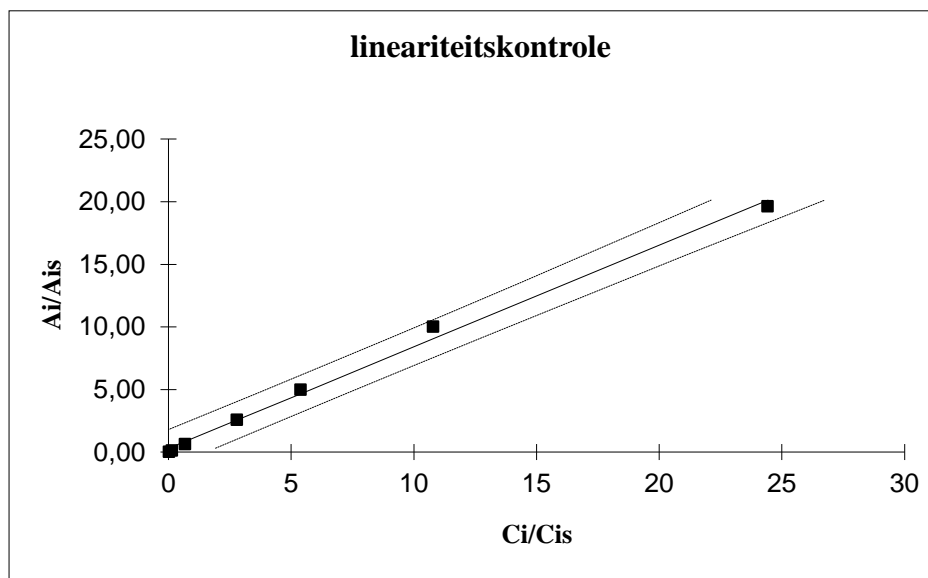
Figuur 2 : GC-MS total ion chromatogram voor een PCB-congenerenstandaard.



Figuur 3 : GC-ECD chromatogram voor het Arochlormengsel (5%fenyl-methylsilicone fase)



Figuur 4



Figuur 5

