

Oplosmiddelen specifiek

INHOUD

Inhoud	2
1 Doel en toepassingsgebied	3
2 Principe	4
2.1 <i>Preconcentrering</i>	4
2.1.1 Purge and trap	4
2.1.2 Dampfasebemonstering	5
2.2 <i>Identificatie</i>	5
2.3 <i>Kwantificering</i>	5
3 Monsterbewaring	5
4 Apparatuur en materiaal	5
5 Reagentia	6
6 Analyseprocedure	7
6.1 <i>Extractie van bodem en vaste afval</i>	7
6.2 <i>Preconcentrering</i>	8
6.2.1 purge and trap	8
6.2.2 dampfasebemonstering	10
6.3 <i>GC-MS instellingen</i>	11
6.4 <i>Kalibratie</i>	14
6.5 <i>Identificatie</i>	15
6.6 <i>Kwantificering</i>	15
7 Kwaliteitsparameters	16
7.1.1 Responslineariteit	16
7.1.2 Gaschromatografische scheiding	16
8 Prestatiekenmerken	16
9 Rapportering	16
10 Referenties	17
VOORBEELD VAN OFF-LINE PURGE AND TRAP PRECONCENTRERING (voor specifieke condities voor de on-line benadering, zie 6.2.1.2)	18
VOORBEELD VAN HEADSPACE PRECONCENTRERING	19
TYPISCHE WERKVOORWAARDEN VOOR DE SPECIFIEKE BEPALING VAN OPLOSMIDDELEN	20

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

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

De hier beschreven methode beoogt de kwantitatieve bepaling van een reeks monocyclische aromatische en gehalogeneerde verbindingen met kookpunten gaande van -30°C tot 218°C. De lijst van verbindingen is overeenkomstig met deze van EPA 502, 524.2 en 624 en is hieronder weergegeven. De lijst werd uitgebreid met enkele vluchtige alkanen en met MTBE waarvoor normen in de milieureglementering opgenomen zijn. De verbindingen gemarkeerd met een * maken deel uit van de Vlarebo VOC lijst.

vinylchloride*	o-xyleen*
chloorethaan	styreen*
1,1-dichlooretheen	broomform
dichloormethaan*	isopropylbenzeen
1,2-dichlooretheen,trans*	1,1,2,2-tetrachloorethaan
1,1-dichloorethaan*	broombenzeen
2,2-dichloorpropaan	1,2,3-trichloorpropaan
1,2-dichlooretheen,cis*	propylbenzeen
broomchloormethaan	2-chloortolueen
chloroform*	1,3,5-trimethylbenzeen
1,1,1-trichloorethaan*	4-chloortolueen
1,1-dichloorpropeen	tert.butylbenzeen
koolstoftetrachloride*	1,2,4-trimethylbenzeen
benzeen*	sec.butylbenzeen
1,2-dichloorethaan*	1,3-dichloorbenzeen*
trichloorethyleen*	p-isopropyltolueen
1,2-dichloorpropaan	1,4-dichloorbenzeen*
dibroommethaan	n-butylbenzeen
broomdichloormethaan	1,2-dichloorbenzeen*
1,3-dichloorpropeen,cis	1,2-dibroom-3-chloorpropaan
tolueen*	1,2,4-trichloorbenzeen
1,3-trichloorpropeen,trans	hexachloorbutadien
1,1,2-trichloorethaan*	naftaleen
tetrachloorethyleen*	1,2,3-trichloorbenzeen
1,3-dichloorpropaan	1,3,5-trichloorbenzeen
dibroomchloormethaan	1,2,3-trimethylbenzeen
1,2-dibroommethaan	hexaan*
chloorbenzeen*	heptaan*
1,1,1,2-tetrachloorethaan	octaan*
ethylbenzeen*	MTBE (methyl-t-butylether)*
m+p-xyleen*	

De methode is toepasbaar voor het bepalen van de hoger vernoemde verbindingen in bodem, sediment, slib en in drink-, grond- en oppervlaktewater. De methode kan ook aangewend worden voor vaste afvalmonsters en afvalwaters. In het laatste geval kan een voorafgaandelijke verdunning van de monsters of de monsterextracten noodzakelijk zijn.

Opmerking : naast de componenten in het toepassingsgebied kunnen ook andere vluchtige organische verbindingen bepaald worden met deze methode zoals bv.hexachloorethaan.

Chloorethaan is onder normale omstandigheden van druk en temperatuur een gas en kan omwille van de geringe houdbaarheid van stalen en standaarden niet kwantitatief bepaald worden. Ook voor de bepaling van de alkanen in water geldt dat dit slechts op semi-kwantitatieve wijze kan gebeuren.

De methode behelst een purge and trap preconcentrering, gevolgd door thermische desorptie en GC-MS analyse. Alternatief kan headspace- of dampfasepreconcentrering aangewend worden. De laatste methode is ongeveer een factor 10 minder gevoelig, maar handiger in gebruik. De GC-MS analyse laat ondubbelzinnige identificatie van de aanwezige verontreiniging toe. Verbindingen die gedetecteerd worden maar niet aanwezig zijn in de hierboven staande nominatieve lijst kunnen semi-kwantitatief bepaald worden.

De bepaling van de bovenstaande polluenten is ook belangrijk waar de herkomstbepaling van een verontreiniging met oplosmiddelen gewenst is.

Voor de beschreven methode bedragen de aantoonbaarheidsgrenzen in bodem ongeveer 5 tot 50 µg/kg afh. van het type verbinding. In water zijn de aantoonbaarheidsgrenzen gelegen tussen 0.1 en 1 µg/l.

2 PRINCIPE

2.1 PRECONCENTRERING

Bodem, slib en vaste afval worden gedopeerd met isotoop gemerkte of gefluoreerde verbindingen en met methanol geëxtraheerd. Een deel van het methanolextract wordt verdund met blancowater.

Opmerking : bodem- en slibstalen met een gehalte droge stof lager dan 15% worden behandeld als waterstaal.

Waterstalen worden afhankelijk van de aanwezige verontreiniging al dan niet verdund met water en gedopeerd met inwendige standaarden.

De aldus bekomen waterstalen worden onderworpen aan een purge and trap preconcentrering ofwel een dampfasebemonstering.

2.1.1 PURGE AND TRAP

Het waterstaal wordt in een purgeerkolf doorborreld met helium. Het heliumeffluent wordt over een adsorbens geleid waarop de polluenten gevangen worden. Het purgeren grijpt plaats in neutraal midden.

De op het adsorbens gevangen vluchtige verbindingen worden thermisch gedesorbeerd en met behulp van een draaggas over een koude val geleid, waar de verbindingen opnieuw verzameld worden. Na een snelle verhitting van de koude val worden ze via een verwarmde transferlijn in een gaschromatograaf, uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC-MS), geïnjecteerd.

2.1.2 DAMPFASEBEMONSTERING

Het waterstaal wordt op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en afgeleid naar de GC-MS.

In geval van dampfasebemonstering kan aan het waterstaal een hoeveelheid zout toegevoegd worden om de instelling van het evenwicht te versnellen.

2.2 IDENTIFICATIE

De analyse gebeurt met behulp van de GC-MS techniek. Identificatie van de oplosmiddelen wordt uitgevoerd op basis van de retentietijden van de pieken in het ionchromatogram dat geëxtraheerd wordt uit de lineaire scan opname (extracted ion chromatogram). Bijkomend kan de herkenning gebeuren door vergelijking van de geregistreeerde full scan spectra met deze aanwezig in de spectrabibliotheek of aan de hand van de relatieve intensiteiten van specifieke ionen.

In geval van headspace preconcentrerings kan een meer gevoelige SIM(SIR) analyse noodzakelijk zijn om bepaalde normwaarden te bereiken.

2.3 KWANTIFICERING

Voor de kwantitatieve bepaling van de pollutanten wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaardmethode. Als inwendige standaarden worden isotoop gemerkte of gefluoreerde verbindingen gebruikt. De kwantificering gebeurt door vergelijking van de geïntegreerde piekoppervlakken van de meest karakteristieke ionen voor de oplosmiddelen en de inwendige standaarden.

3 MONSTERBEWARING

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

Waterstalen worden nooit vooraf gefiltreerd.

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

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 penicillineflesjes van ongeveer 25 ml met crimp-cap voor de extractie van bodem- en vaste afvalmonsters
- 4.2 steekboor met een inwendige diameter van 1 cm
- 4.3 injectiespuiten van verschillende volumes tussen 10 en 250 µl
- 4.4 pH-indicator papier of pH-meter
- 4.5 ultrasoonbad
- 4.6 een off-line purge and trap eenheid, per purgeerstation uitgerust met een driehalskolf van 100 ml op een verwarmingsblok, een gasinlaatbuisje voor het purgeergas, een Pt-100 thermokoppel, een bolkoeler, een debietregelaar.
ofwel een on-line purge and trap eenheid, bestaande uit een purgeervat, een adsorptie-buis,

- een thermische desorptie-eenheid en een koude val en bij voorkeur uitgerust met een automatische monsterwisselaar,
De purge and trap eenheid moet opgesteld zijn in een laboratoriumomgeving vrij van contaminatiebronnen
- 4.7 in geval van off-line purge and trap: schroefdoppen met teflon dichtingen voor het afsluiten van adsorptiebuisen
- 4.8 in geval van off-line purge and trap: een thermisch desorptiesysteem bij voorkeur uitgerust met een automatische monsterwisselaar. Een verwarmde transferleiding fungeert als koppeling tussen het desorptiesysteem en een gaschromatograaf. Herfocussing van gedesorbeerde verbindingen gebeurt m.b.v. een cryotrap
- 4.9 een dampfasebemonsteringsautomaat (headspace-automaat), uitgerust met een monsterwisselaar, een eenheid voor de thermostatisatie van de waterstalen, een dampfase-injectiesysteem en een verwarmde transferleiding
- 4.10 monsterflesjes van 10 of 20 ml, voorzien van crimp cap en rubberen septum met teflon afschermlaag, bestemd voor dampfase-analyse
- 4.11 een gaschromatograaf uitgerust voor het gebruik van capillaire kolommen. De injectiepoort is ev. voorzien van een regelbare effluentsplitter.
- 4.12 analytische kolom: capillaire kolom met apolaire of semipolaire, chemisch gebonden fase met een lengte van 30 tot 60 m, een interne diameter van 0,15 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,25 tot 3 μm .
Opmerking : m- en p-xyleen coëlueren gewoonlijk op een apolaire kolom en kunnen ook niet massaspectrometrisch onderscheiden worden. Zij worden niet afzonderlijk bepaald, maar als som van beiden op het verslag weergegeven
- 4.13 een lage resolutie massaspectrometer

5 REAGENTIA

- 5.1 helium met een zuiverheid van minstens 99.9999 %
- 5.2 in geval van purge and trap preconcentrering: adsorptiebuisjes achtereenvolgens gevuld met ongeveer 200 mg gegratifiseerde actieve kool (korrelgrootte 20-40 mesh) en 100 mg moleculaire zeef (poriëngrootte 15-40 Å). Een geschikt in de handel verkrijgbaar adsorptiebuisje is Carbotrap 300, gevuld met Carbotrap B, Carbotrap C en Carbosieve S-III. De moleculaire zeef is noodzakelijk voor het vangen van de meest vluchtige verbindingen. Het adsorbens zit gevat tussen twee pluggen van gesilaniseerde glaswol. Bij elke eerste ingebruikname worden de patronen bij een debiet van 10 ml/min helium geconditioneerd door hen langzaam op te warmen tot 350 °C waarna een isotherm plateau van 1 uur gelegd wordt. Nog steeds onder helium worden de patronen afgekoeld tot kamertemperatuur.
Opmerking : de adsorptiepatronen zijn bestemd voor hergebruik. Blanco patronen worden verkregen door de patronen na analyse uit te bakken in de thermische desorptie-eenheid bij 250°C gedurende 10 min
- 5.3 Water: mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)
- 5.4 natriumchloride p.a.
- 5.5 methanol: geschikt voor residu-analyse of van purge & trap kwaliteit
- 5.6 Inwendige standaarden met een zuiverheid van minstens 98 %: maak bij voorkeur gebruik van minstens 2 inwendige standaarden gekozen over het volledige retentietijdsgebied.
Voorbeelden zijn :
d8-tolueen
d8-styreen
d10-ethylbenzeen
d4-1,2-dichloorethaan
d5-chloorbenzeen

- d4-1,2-dichloorbenzeen
fluorbenzeen
- 5.7 broomfluorbenzeen, 99% zuiver. Maak hiervan een oplossing van ca 2000 µg/g in methanol
- 5.8 primaire standaardoplossingen:
- Oplossingen in methanol van alle hierboven vermelde verbindingen excl. alkanen en MTBE zijn beschikbaar in de handel (bv. Ultra Scientific of Supelco, ca 2000 µg/g per verbinding). Deze oplossingen zijn verpakt in dichtgelaste glazen ampoules en zijn in principe onbeperkt houdbaar.
De primaire standaarden van vinylchloride en chloorethaan worden best afzonderlijk gekocht. Deze verbindingen zijn gassen bij kamertemperatuur en standaarden hiervan zijn slechts beperkt houdbaar.
Van de alkanen en van MTBE wordt een afzonderlijke primaire standaardoplossing van ca 10000 µg/g in methanol gemaakt.
Van de inwendige standaarden worden primaire standaardoplossingen van ongeveer 10000 µg/g in methanol gemaakt
- 5.9 werkstandaardoplossingen:
- Uitgaande van de primaire standaardoplossing wordt een reeks oplossingen gemaakt waarbij de concentraties van de verbindingen variëren van 10 tot 1000 µg/g per component en deze van de gemerkte verbindingen constant gehouden wordt op ongeveer 200 µg/g.
De werkstandaarden worden aangemaakt in methanol.
De werkstandaarden zijn m.b.t. de meest vluchtige verbindingen slechts beperkt houdbaar. Bij elke afname dient de actuele GCMS respons met de voorgaande vergeleken te worden
- 5.10 inwendige standaardoplossingen voor dopering:
- Deze oplossing wordt bereid in methanol uitgaande van de primaire interne standaardoplossing. De concentratie bedraagt ongeveer 200 µg/g

6 ANALYSEPROCEDURE

Bij de behandeling van de stalen en tijdens de preconcentreringsstap is het van het allergrootste belang om in een solventvrije omgeving te werken. Een werkruimte gescheiden van de normale laboruimte dient voorzien te worden.

6.1 EXTRACTIE VAN BODEM EN VASTE AFVAL

Van bodem en vaste afvalstalen die niet onder gesuspendeerde vorm in methanol worden aangeboden wordt m.b.v. een steekboor een deelmonster van ongeveer 10 g uit de monsterfles genomen en overgebracht naar een penicillineflesje. Het flesje wordt afgesloten met een septum en een crimp-cap en het gewicht van het deelmonster wordt nauwkeurig bepaald. Doorheen het septum wordt 10 g methanol toegevoegd. Het monster wordt, eveneens doorheen het septum, gedopeerd met inwendige standaard tot een eindconcentratie van ongeveer 1 tot 2.5 mg/kg bodem, afhankelijk van preconcentringstechniek en verwachte verontreiniging. Het geheel wordt gedurende 1 uur geschud op de schudbank en vervolgens 1 uur gesoniceerd. Na bezinken van de vaste deeltjes gedurende minimum 30 minuten wordt een geschikte hoeveelheid van het methanolextract overgebracht naar de purgeerkolf of de headspacevial.

In geval de bodemstalen tijdens de staalname op het veld in methanolsuspensie gebracht worden, dient de hoeveelheid methanol en de hoeveelheid nat staal nauwkeurig bepaald te worden. Gesteld dat de met methanol gevulde vials door het laboratorium aangeleverd worden aan de veldwerker, dient het laboratorium bij vertrek van de vials zowel het gewicht van de methanol als het tarragewicht van de vial (met cap) te bepalen. Door de vial bij terugkeer in het labo opnieuw te wegen is de hoeveelheid nat staal gekend. Het % droge stof dient bepaald te worden op een afzonderlijk aangeleverd bodemstaal. Het gesuspendeerd monster wordt door het septum, gedopeerd met inwendige standaard tot een eindconcentratie van ongeveer 1 tot 2.5 mg/kg bodem, afhankelijk van preconcentreringstechniek en verwachte verontreiniging. Het monster wordt gedurende 1 uur geschud op de schudbank en vervolgens 1 uur gesoniceerd. Na bezinken van de vaste deeltjes wordt de bovenstaande methanolfractie afgezonderd door afpipetteren of decanteren van de vaste fractie gescheiden. Een gekende hoeveelheid van het methanolextract wordt overgebracht naar de purgeerkolf of de headspacevial.

6.2 PRECONCENTRERING

6.2.1 PURGE AND TRAP

Het purgeren van de waterstalen kan gekoppeld aan de meetapparatuur gebeuren (on-line P&T) of los hiervan (off-line P&T). Bepaalde hieronder beschreven werkvoorschriften m.b.t. de preconcentrering en de injectie zijn bij wijze van voorbeeld opgegeven. Zij zijn eigen aan de gebruikte apparatuur (Euroglas Purge Unit 6/100 en Tekmar Aerotrap 6000/6016 voor de off-line benadering en Tekmar 3000 met Precept II autosampler voor de on-line benadering). Het spreekt voor zich dat evenwaardige andere apparatuur op de markt aanwezig is die dezelfde kwaliteit van analyse toelaat.

6.2.1.1 OFF-LINE PURGE AND TRAP

Van waterstalen wordt met behulp van een pipet ongeveer 50 ml in een purgeervat van 100 ml (rondbodempipet met drie halzen) gebracht. De juiste hoeveelheid overgebracht monster wordt gravimetrisch bepaald. Het monster wordt al of niet voorafgaandelijk met blancowater verdund. In de regel wordt voor drink-, grond- en oppervlaktewater vertrokken van onverdunde monsters. Voor afvalwater maakt men gebruik van een verdunding met blancowater in een verhouding 1/5. Om eventuele degradatie van het adsorbens door ontwijkende zuren te voorkomen worden monsters met een pH-waarde kleiner dan 7 geneutraliseerd door toevoegen van NaOH 6N.

Van de methanolextracten van bodemstalen wordt 1 ml (of een kleinere hoeveelheid afhankelijk van de verwachte verontreiniging) m.b.v. een pasteurpipet overgebracht naar een purgeervat van 100 ml (rondbodempipet met drie halzen), die 50 ml blancowater bevat.

Verwacht men een hoge graad van verontreiniging dan voegt men beter slechts 0,1 ml methanolextract toe aan het water in de purgeerkolf.

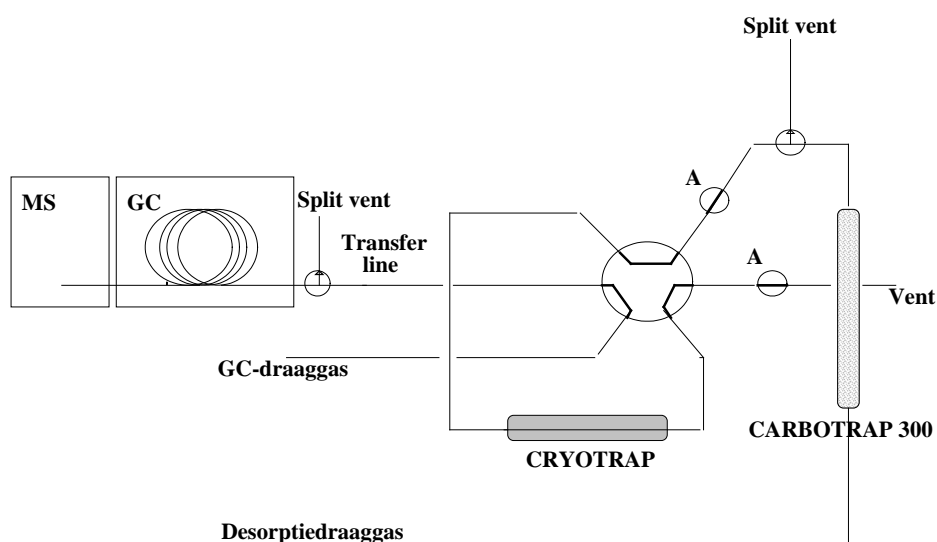
Het te purgeren monster wordt, voor zover dit nog niet gebeurd is, rechtstreeks in de purgeerkolf gedopeerd met inwendige standaard tot een eindconcentratie van 20 tot 50 µg/l. Een grotere hoeveelheid inwendige standaard wordt toegevoegd indien men omwille van de zware monsterbelading kiest voor een grotere splitverhouding (zie hieronder).

De drie kolfopeningen worden onmiddellijk afgesloten met respectievelijk een watergekoelde bolkoeler waarop bovenaan een adsorptiepatroon gemonteerd is, een Pt-100 voeler en een gasinlaatstuk. De purgeerkolf wordt opgewarmd tot 30 °C en het monster wordt gedurende 15 min gepurgeerd met een heliumstroom van 40 ml/min. De pollutanten en de interne standaard worden

door de gasstroom meegesleurd en over het adsorbens geleid waar ze gevangen worden. Na het purgeerproces wordt het adsorptiepatroon gedemonteerd en lekvrij afgedicht met afsluitkapjes. De beladen buis kan nu in het desorptie-apparaat gebracht worden voor analyse.

Een adsorptiepatroon wordt gemonteerd in een buisoven van de desorptie-automaat (zie figuur 1) op die wijze dat het helium draaggas in omgekeerde zin van de beladingsrichting stroomt (backflush). De heliumvoordruk wordt ingesteld op 175 kPa. De buisoven wordt opgewarmd tot 330 °C. Op deze temperatuur wordt gedurende 10 min isotherm gedesorbeerd.

Met het heliumdraaggas worden de componenten via een regelbare effluentsplitter, die ingesteld wordt op een splitverhouding van 1/5 of 1/20, naar een interne trap getransporteerd. Een systeem van koude (35°C) metaalwikkelingen (MCS-Moisture control system) zorgt ervoor dat er tijdens de desorptie slechts een minimale hoeveelheid water in de trap terechtkomt. In de regel werkt men met een splitverhouding van 1/5, behalve bij zwaar beladen monsters. De interne trap wordt vooraf met vloeibare stikstof op -75 °C gekoeld. Na 10 min worden de kleppen A gesloten en is de draaggasstroom over de interne trap afgesloten. De interne trap wordt snel opgewarmd tot 240 °C. Hier wordt 4 min isotherm verbleven. De zeswegkraan zorgt tegelijkertijd voor de bevoorrading met draaggas van de systeemcomponenten ingebouwd na de interne trap. De injectie grijpt nu plaats door verdraaiing van de zeswegkraan. Vervolgens brengt het draaggas de componenten via een op 200 °C verwarmde fused silica transferlijn naar de injectiepoort van de gaschromatograaf.



Figuur 1 : vereenvoudigde weergave van een thermisch desorptiesysteem

6.2.1.2 ON-LINE PURGE AND TRAP

De te analyseren waterstalen worden bemonsterd in 40 ml flesjes die afgesloten worden met een schroefdop voorzien van een septum met teflon inlage. De flesjes worden bij de stalname volledig gevuld zonder beluchting. Waterstalen met een lage pH-waarde worden geneutraliseerd door toevoeging van 6N NaOH.

De monsterflesjes kunnen rechtstreeks in de autosampler van het purge en trap apparaat worden geplaatst.

Van de methanolextracten van bodemstalen wordt 0,1 tot 1 ml, afhankelijk van de verwachte verontreiniging, m.b.v. een pasteurpipet overgebracht naar de purgeerflesjes, die een gekende hoeveelheid blancowater bevatten. Er wordt zo weinig mogelijk dampruimte gelaten. De flesjes worden afgesloten met een schroefdop voorzien van een septum met teflon inlage en in de autosampler van de automaat geplaatst.

Met een spuitendeheid wordt door de automaat 10 ml van het te analyseren waterstaal uit het monsterflesje genomen en overgebracht naar de sparger van de purge en trap module. Tijdens deze transfer wordt het afgenomen waterstaal via een gecalibreerde loop gedopeerd met interne standaardoplossing tot een eindconcentratie van 1 µg/l.

De sparger wordt met een verwarmingsmantel opgewarmd tot 30°C en het waterstaal wordt gedurende 8 minuten gepurgeerd met een heliumdebiet van 40 ml/min. De pollutanten en interne standaarden worden door de gasstroom meegesleurd en over een adsorbenspatroon geleid waar ze gevangen worden. Een systeem van koude (35°C) metaalwikkelingen (MCS-Moisture control system) zorgt ervoor dat er tijdens het purgeren slechts een minimale hoeveelheid water op het adsorptiepatroon terecht komt.

Na het purgeren gebeurt er gedurende 3 minuten een dry purge van het adsorptiepatroon. Het adsorbens wordt vervolgens verwarmd tot 250°C en gedurende 10 minuten bij deze temperatuur gehouden. De gevangen componenten worden met een heliumdebiet van 15 ml/min gedesorbeerd en naar een koude val geleid. Deze koude val wordt gekoeld met vloeibare stikstof tot -100°C en focuseert alle gedesorbeerde componenten in een nauwe band. Nadat de desorptie is beëindigd wordt de koude val snel opgewarmd tot 180°C en worden de componenten door het draaggas overgebracht naar de capillaire kolom in de gaschromatograaf.

Bij deze werkwijze wordt tijdens de desorptiefase de volledige gasstroom van het adsorptiepatroon naar de koude val geleid. Hierdoor wordt voor de meeste componenten de lineariteit van het meetbereik beperkt tot 2 µg/l. Afhankelijk van de te toetsen normwaarden of van de verwachte concentratie kan voorafgaand reeds gekozen worden voor een verdunning van het staal.

De opgegeven temperaturen, tijden en gasdebieten zijn indicatief en gelijkwaardige resultaten kunnen bekomen worden met andere instellingen.

6.2.2 DAMPFASEBEMONSTERING

Hieronder is alleen het looptype injectiesysteem besproken. In de handel is ook de spuitinjector en het pressure balanced injectiesysteem verkrijgbaar. Met deze systemen kunnen even goede resultaten bekomen worden.

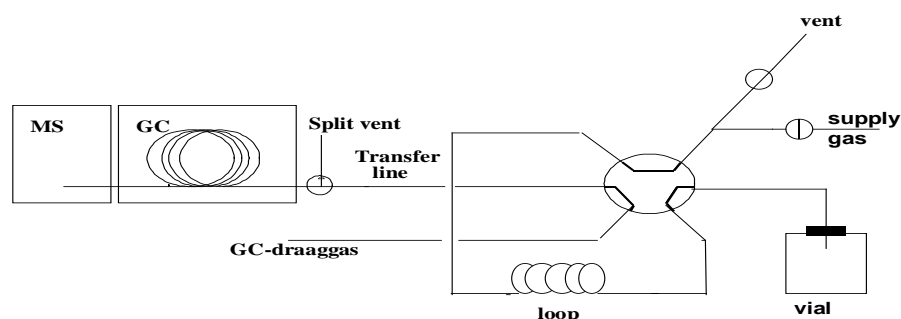
Voor een goede kwantitatieve dampfase-analyse is het essentieel dat het proces van de dampfasebemonstering voor alle stalen en standaarden steeds op identieke wijze gebeurt : met dezelfde hoeveelheid monster in monsterflesjes van gelijk volume (dezelfde gas-vloeistof verhouding), met dezelfde zouthoeveelheid, met gelijke thermostatisatieduur en -temperatuur, en met dezelfde roercondities.

In een headspace monsterflesje wordt die hoeveelheid zout gebracht zodanig dat na toevoeging van een welbepaald volume waterstaal of water waaraan (maximaal) 10 % methanolextract werd toegevoegd de concentratie in het waterstaal 360 g/l bedraagt. Het toegevoegd volume komt overeen met ongeveer de helft van het volume van het monsterflesje. Het waterstaal is dan verzadigd met zout. Het staal wordt, voor zover dit nog niet gebeurd is, onmiddellijk gedopeerd met inwendige standaarden tot een concentratie van ongeveer 125 µg/l en afgesloten met septum en crimp cap. Het monsterflesje wordt gedurende 10 min. gesoniceerd en nadien overgebracht naar de monsterwisselaar van de headspace automaat.

Het monsterflesje wordt in de headspace oven gebracht (zie figuur 2) en het evenwicht tussen dampfase en vloeibare fase wordt gerealiseerd door thermostatiseren gedurende bv. 30 min onder licht roeren bij 50°C. Het staal wordt dan tijdelijk onder een heliumdruk gebracht. Daarna laat men

de dampfase zich ontspannen in een loop van 1 ml. De inhoud van de loop wordt door het GC-draaggas naar de analytische kolom overgebracht.

Het toevoegen van zout is geen noodzaak; wel kan afhankelijk van de polariteit van de verbinding de gevoeligheid met een factor 2 toenemen en stelt het distributie-evenwicht tussen gasfase en vloeibare fase zich sneller in.



Figuur 2 : vereenvoudigde weergave van een looptype headspace-automat (loop fill modus)

6.3 GC-MS INSTELLINGEN

Het draaggas met de pollutanten wordt in de injector van de gaschromatograaf eventueel verder gesplit. De apolaire capillaire kolom met dikke film wordt lineair opgewarmd van 40 naar 215 °C. De chromatografisch gescheiden componenten worden gedetecteerd met een lage resolutie massaspectrometer, waarbij gescand wordt van massa 40 tot massa 400. De massaspectrometer wordt zo ingesteld dat voor het referentiegas PTFBA een maximale respons voor de ionen 69, 131 en 264 bekomen wordt.

Typische GC-MS werkvoorwaarden zijn weergegeven in tabel 1 van de bijlage. Een GC-MS totaal ionenchromatogram is weergegeven in figuur 1 van de bijlage. Uit het total ion chromatogram worden voor de verbinding karakteristieke ionchromatogrammen geëxtraheerd: het target ion geeft de grootste respons voor de verbinding en wordt gebruikt voor de kwantificatie; het qualifier ion komt overeen met een voor de verbinding karakteristiek fragment dat m.b.t. positieve identificatie in een welbepaalde verhouding t.o.v. het target ion dient teruggevonden te worden; deze verhouding wordt bepaald aan de hand van een kalibratiestaal van > 100 µg/l; een afwijking van 30% op de verhouding is toegestaan.

De meest karakteristieke ionen zijn voor de verschillende verbindingen hieronder weergegeven. Tegelijk zijn de retentietijden opgenomen zoals deze geregistreerd werden met de GC-MS instellingen vermeld in bijlage.

	Verbinding	target m/z	qualifier m/z	Rt (min)
IS	d8-tolueen	98	100	10.59
IS	d8-styreen	112	110	15.15
	broomfluorbenzeen	174	174	16.48
	MTBE	73	57	5.79
	n-hexaan	57	86	6.23
	n-heptaan	57	100	8.53
	n-octaan	57	114	11.80
	vinylchloride	62	64	4.48
	chloorethaan	64	66	4.70
	1,1-dichlooretheen	96	61	5.21
	dichloormethaan	84	49	5.39
	1,2-dichlooretheen,trans	96	61	5.78
	1,1-dichloorethaan	63	65	5.78
	1,2-dichlooretheen,cis	96	61	6.42
	2,2-dichloorpropaan	77	79	6.56
	broomchloormethaan	130	128	6.65
	chloroform	83	85	6.74
	1,1,1-trichloorethaan	97	99	7.20
	1,2-dichloorethaan	62	64	7.38
	1,1-dichloorpropeen	110	75	7.42
	koolstoftetrachloride	117	119	7.60
	benzeen	78	77	7.58
	trichloorethyleen	130	132	8.60
	1,2-dichloorpropaan	63	62	8.69
	dibroommethaan	174	93	8.74
	broomdichloormethaan	83	85	9.00
	1,3-dichloorpropeen,cis	75	110	9.82
	tolueen	91	92	10.73
	1,3-trichloorpropeen,trans	75	110	10.73

Verbinding	target m/z	qualifier m/z	Rt (min)
1,1,2-trichloorethaan	97	99	11.10
1,3-dichloorpropaan	76	78	11.40
dibroomchloormethaan	129	127	11.98
tetrachlooretheen	166	164	12.08
1,2-dibroomethaan	107	109	12.31
chloorbenzeen	112	77	13.57
1,1,1,2-tetrachloorethaan	131	133	13.80
ethylbenzeen	106	91	14.07
m-xyleen	106	91	14.39
p-xyleen	106	91	14.45
o-xyleen	106	91	15.23
styreen	104	103	15.19
bromoform	173	175	15.28
1,1,2,2-tetrachloorethaan	83	85	16.20
isopropylbenzeen	105	120	16.34
1,2,3-trichloorpropaan	110	75	16.44
broombenzeen	156	158	16.68
2-chloortolueen	126	91	17.36
n-propylbenzeen	120	91	17.41
4-chloortolueen	126	91	17.61
1,3,5-trimethylbenzeen	105	120	17.95
tert.butylbenzeen	119	134	18.74
1,2,4-trimethylbenzeen	105	120	18.84
1,3-dichloorbenzeen	146	148	19.30
sec.butylbenzeen	105	134	19.37
1,4-dichloorbenzeen	146	148	19.62
p-isopropyltolueen	119	134	19.88
1,2-dichloorbenzeen	146	148	20.25
n.butylbenzeen	134	91	20.93
1,2-dibroom-3-chloorpropaan	157	155	22.12
1,2,4-trichloorbenzeen	180	182	24.93
hexachloorbutadien	225	260	25.89
naftaleen	128	127	25.29
1,3,5-trichloorbenzeen	180	182	26.93
1,2,3-trimethylbenzeen	105	120	20.03
1,2,3-trichloorbenzeen	180	182	25.95

Tabel 1: m/z-waarden voor target en qualifier ionen en retentietijden

Indien d4-1,2-dichloorethaan als inwendige standaard gebruikt wordt dan moet hiervan de bijdrage van natief dichloorethaan bij m/z 65 afgetrokken worden. De bijdrage bedraagt ca 5% van het signaal geregistreerd bij m/z 62.

6.4 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende vluchtige verbindingen gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde interne standaard die bij het begin van de analyse aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratiestandaarden worden aangemaakt door een hoeveelheid blancowater in de purgeerkolf of de headspacevial te doperen met werkoplossingen van natieve en gemerkte componenten. De kalibratiestandaarden ondergaan de volledige procedure van purge and trap of headspace preconcentrering zoals hierboven beschreven.

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

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

met

RRF_i = relatieve responsfactor van VOC-component i

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

A_i = piekoppervlakte van VOC-component i bij analyse van de kalibratie-oplossing

C_i = concentratie (in µg/l) van VOC-component i in de geanalyseerde kalibratie-oplossing

C_{IS} = concentratie (in µg/l) van de overeenkomstige interne standaard in de geanalyseerde kalibratie-oplossing

A_{IS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij analyse van de kalibratie-oplossing

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.

- aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.
- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.
- 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 native VOC en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

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

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

6.5 IDENTIFICATIE

~~Identificatie gebeurt door extractie van de voor de verbinding karakteristieke ionchromatogrammen en vergelijking van de waargenomen retentietijd met deze bepaald voor de kalibratiestandaard. De retentietijd mag niet meer dan 5 sec. verschillen van de voor de verbinding waargenomen retentietijd in de kalibratiestandaard, rekening houdend met een eventuele verschuiving geregistreerd voor de inwendige standaard.~~

Identificatie gebeurt op basis van de retentietijd en de ionenratio volgens de criteria vermeld in CMA/6/D.

Bijkomende bevestiging van de identiteit wordt verkregen door het uitvoeren van een zoekopdracht in de spectrabibliotheek of door vergelijking van het fragmentatiepatroon waargenomen in het staal met deze in de kalibratiestandaard. Ook verbindingen niet aanwezig in de bovenstaande nominatieve lijst kunnen door spectravergelijking geïdentificeerd worden.

6.6 KWANTIFICERING

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

Verbindingen niet aanwezig in de nominatieve lijst kunnen op semi-kwantitatieve wijze gekwantificeerd worden door integratie van de piekoppervlakten van zowel verbindingen als inwendige standaard in het total ion chromatogram.

7 KWALITEITSPARAMETERS

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

7.1.1 RESPONSLINEARITEIT

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

Indien bij purge and trap preconcentrering verschillende splitinstellingen toegepast worden (i.f.v. de belading van de stalen), dient voor elke splitinstelling het overeenkomstig lineair gebied bepaald te worden.

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 uitgaande van een verdund waterstaal of uitgaande van een kleinere inname van methanolextract. De watermonsters worden met blancowater verdund. Eventueel wordt gewerkt bij een hogere splitverhouding (purge and trap benadering).

7.1.2 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een voor de kolom karakteristiek kritisch paar in het chromatogram van de procedurestandaard. Voor een apolaire kolom is dit bv. ethylbenzeen enerzijds en de gezamenlijke piek van m-xyleen en p-xyleen anderzijds. De scheiding moet hiervoor volledig zijn, d.w.z. tot op het niveau van de basislijn. 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 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

9 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van de gedetecteerde verbindingen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ ds of mg/kg ds voor bodem-, slib- en vaste afval monsters en in $\mu\text{g}/\text{l}$ voor watermonsters.

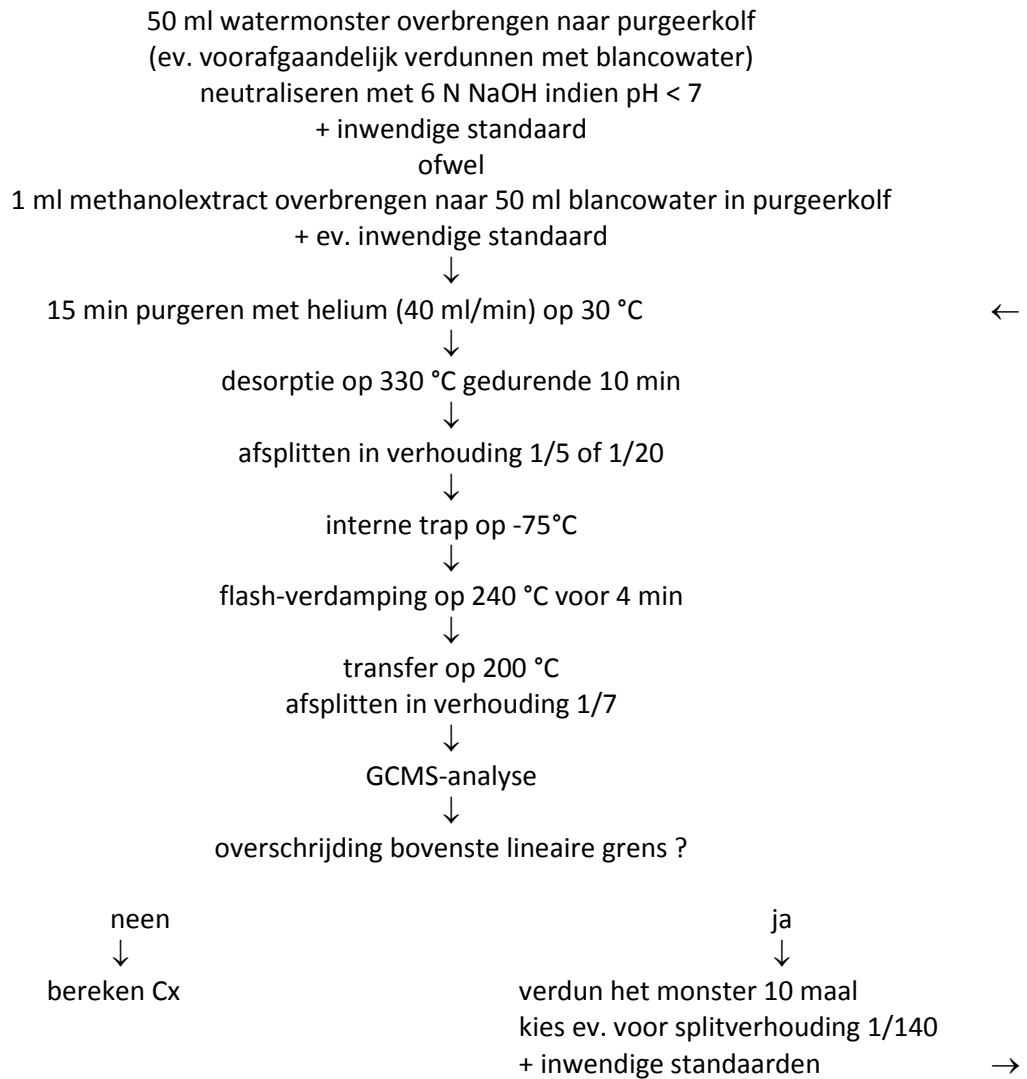
Vermeld voor chloorethaan in water en bodem en voor de alkanen in water ofwel “aanwezig” ofwel “niet-gedetected”.

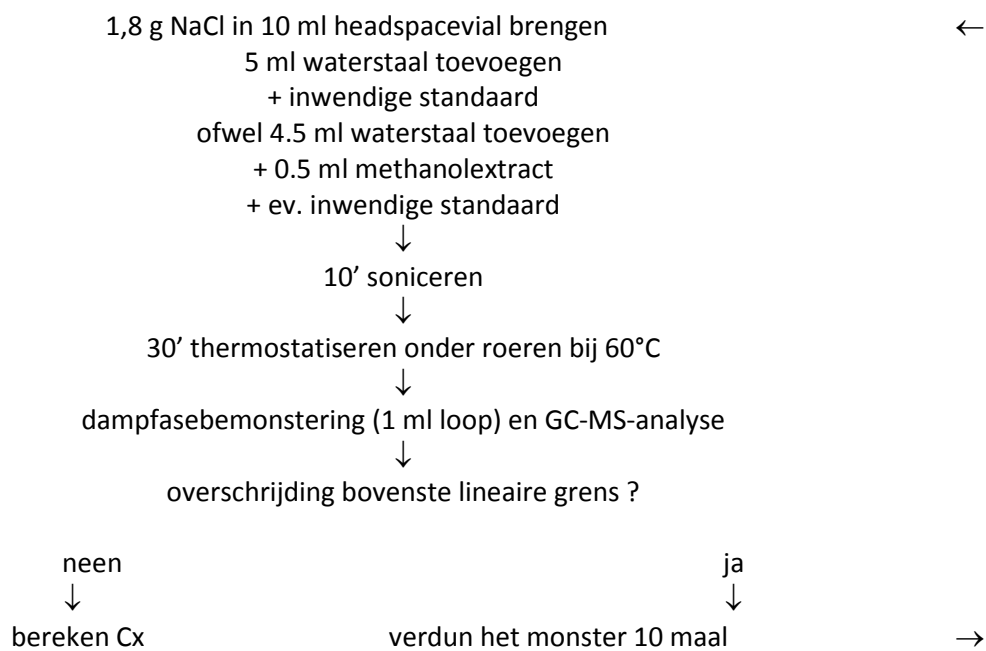
In geval semi-kwantitatieve bepalingen werden uitgevoerd van andere verbindingen dan deze aanwezig in de VOC lijst dient dit expliciet in het verslag vermeld te worden.

10 REFERENTIES

- EPA 524.2, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gaschromatography / mass spectrometry.
- EPA 8260B, Volatile organic compounds by gas chromatography / mass spectrometry.
- NVN 5732, Bodem : Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en naftaleen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de purge and trap methode en thermische desorptie.
- Deze procedure is het resultaat van besprekingen binnen de werkgroep organische parameters

VOORBEELD VAN OFF-LINE PURGE AND TRAP PRECONCENTRERING (VOOR SPECIFIEKE CONDITIES VOOR DE ON-LINE BENADERING, ZIE 6.2.1.2)



VOORBEELD VAN HEADSPACE PRECONCENTRERING

TYPISCHE WERKVOORWAARDEN VOOR DE SPECIFIEKE BEPALING VAN OPLOSMIDDELEN

<u>Purge and trap</u>	<u>off-line</u>	<u>on-line</u>
Purgeereenheid		
Purgeervolume	: 50 ml	10 ml
Heliumdebiet	: 40 ml/min	40 ml/min
Totale purgeertijd	: 15 min	8 min
Purgeertemperatuur	: 30 °C	30°C
Trap	: 300mg Carbotrap 300	
Desorptie-eenheid		
Draaggas en druk	: Helium, 175 kPa	Helium, 175 kPa
Desorptietemperatuur	: 330°C	250°C
Desorptieperiode	: 10 min	10 min
Herconditioneringstemperatuur	: 250 °C	250°C
Herconditioneringstijd	: ~30 min	~30 min
Interne traptemperatuur	: -75 °C	-100°C
Flashverdampingstemperatuur	: 240 °C	180°C
Flashverdampingstijd	: 4 min	
Splitverhouding	: 1/5 of 1/20	-
Transferlijntemperatuur	: 200 °C	
 <u>Headspace</u>		
Oventemperatuur :	60°C	
Looptemperatuur :	80°C	
Transferleidingtemp.:	90°C	
Thermostatisatieduur :	30 min	
Pressurization druk :	125 kPa	
Pressurization duur :	0,2 min	
Loopvulling duur :	0,4 min	
Injectieduur :	2 min	
 <u>Kolomspecificaties</u>	: DB-5ms624 of equivalent, 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm	
 <u>GC-instellingen</u>		
Draaggas en druk	: Helium, constant flow	<u>MS-instellingen</u>
Interfacetemperatuur	: 200 °C	Brontemperatuur : 230 °C
Split vent	: ~9.5 (P&T), ~ 30 (HS) ml/min	Elektronenenergie : 70 eV
amu		Scan range : 45 tot 300
Kolom flow	: ~1.0 ml/min	
Temperatuursprogrammatie		
35°C	: 3 min	
35°C → 170 °C	: 5 °C / min	
totale duur	: 30 min	

Figuur 1: GCMS total ion chromatogram voor de EPA 524.2 VOC standaard (vervolg)

Quantitation Report

Data File : D:\00DEC14\00121406.D
 Acq On : 14 Dec 2000 11:47
 Sample : KALI/3
 Misc :

Vial: 6
 Operator: R.Swinen
 Inst : GC/MS Ins
 Multiplr: 1.00
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: VOCHSW.P
 Quant Time: Dec 15 11:31 19100

Quant Results File: VOCHSW1.

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\VOCHSW1.M (RTE Integrator)
 Title : vochsw1
 Last Update : Thu Dec 14 13:23:46 2000
 Response via : Initial Calibration

