

## Organochloorpesticiden, polychloorbifenylen en hogere chloorbenzenen

## INHOUD

Inhoud	2
<b>1 Doel en toepassingsgebied</b>	<b>3</b>
<b>2 Principe</b>	<b>4</b>
<b>3 Apparatuur en materiaal</b>	<b>5</b>
<b>4 Reagentia en oplossingen</b>	<b>6</b>
<b>5 Monsterbewaring</b>	<b>7</b>
<b>6 Analyseprocedure</b>	<b>7</b>
6.1 <i>Extractieprocedure</i>	7
6.1.1 bodem, slib en vast afval	7
6.1.2 Waterstalen	10
6.2 <i>Zuivering van het extract</i>	11
6.2.1 Zuivering op alumina	11
6.2.2 Zuivering op een zuur/base silicakolom (PCB's en chloorbenzenen)	12
6.2.3 Zuivering op een zuur/base silicakolom met hoge capaciteit (PCB in shredder)	12
6.2.4 Verwijdering van zwavel met koper	12
6.2.5 Verwijdering van zwavel met TBA reagens	12
6.3 <i>Analyse</i>	12
6.3.1 analysetechniek	12
6.3.2 kalibratie	13
6.3.3 identificatie	14
6.3.4 kwantificatie	17
<b>7 Kwaliteitscontrole</b>	<b>17</b>
7.1 <i>RESPONSLINEARITEIT</i>	17
7.2 <i>CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING</i>	17
7.3 <i>CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING van PCB-28 en PCB-31</i>	18
<b>8 Prestatiekenmerken</b>	<b>18</b>
<b>9 Rapportering</b>	<b>18</b>
<b>10 Referenties</b>	<b>18</b>
<b>TYPISCHE GCMS-WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN MATIG VLUCHTIGE CHLOORKOOLWATERSTOFFEN</b>	<b>19</b>

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

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

In deze procedure wordt een methode beschreven voor de extractie, zuivering en analyse van een aantal matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen zoals polychloorbifenyilverbindingen (PCB's), organochloorpesticiden (OCP's) en chloorbenzenen in bodem, sediment, slib<sub>7</sub> en afvalstoffen, en water.

Opmerkingen:

- deze methode geldt niet voor de bepaling van PCB en chloorbenzenen in afvalstoffen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van biologisch afval, zuiverings-slib. Hiervoor geldt de methode CMA/3/X.
- deze methode geldt niet voor de bepaling van OCP in waterbodem en bagger- en ruimingsspecie. Hiervoor wordt verwezen naar CMA/3/Y.

De lijst van verbindingen is hieronder weergegeven:

### Polychloorbifenylen

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

### Organochloorpesticiden

$\alpha$ -HCH (hexachloorcyclohexaan)*	$\alpha$ -endosulfan*
$\beta$ -HCH*	$\beta$ -endosulfan*
$\gamma$ -HCH (lindaan)*	endosulfansulfaat*
$\delta$ -HCH	dieldrin*
heptachloor	endrin
aldrin*	o,p'-DDE*
isodrin	p,p'-DDE*
alfa-heptachloorepoxide (trans-, endo-)	o,p'-DDD*
beta-heptachloorepoxide (cis, exo)	p,p'-DDD*
trans-chloordaan*	o,p'-DDT*
cis-chloordaan*	p,p'-DDT*

Opmerking : organochloorpesticiden gemerkt met een \* zijn van toepassing voor grondwater geanalyseerd in het kader van Vlarebo.

### Chloorbenzenen

1,2,3-trichloorbenzeen  
 1,2,4-trichloorbenzeen  
 1,3,5-trichloorbenzeen  
 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen  
 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen  
 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen

pentachloorbenzeen  
hexachloorbenzeen

Andere

hexachloorethaan  
hexachloorbutadien  
1-chlooraftaleen  
2-chlooraftaleen

De meer vluchtige chloorbenzenen (monochloorbenzeen en de dichloorbenzeenisomeren) worden bepaald met de procedure CMA/3/E, die een purge&trap of headspace preconcentreringstap inhoudt. Ook trichloorbenzenen kunnen met deze laatste methode bepaald worden.

De in de bovenstaande lijst opgenomen PCB's omvatten de zogenaamde "marker" of standaard PCB congenen.

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

Het totaal PCB-gehalte wordt - zoals omschreven in CMA/3/A - 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).

Een bodem, sediment, afvalstof of water is PCB-houdend indien het voornoemde totaal PCB-gehalte hoger is dan de grenswaarde van 50 ppm, zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving.

Opmerking : voor andere milieuwetgeving dan de voormelde Richtlijn 96/59/EG wordt het totaal PCB-gehalte gedefinieerd als de som van de 7 PCB-congenen. Bijgevolg wordt de normwaarde voor totaal PCB gelijkgesteld aan de normwaarde voor de som van de 7 PCB-congenen. De som wordt berekend volgens het "lower bound" principe (concentraties kleiner dan de rapporteergrens worden gelijk gesteld aan nul).

## 2 PRINCIPE

Extractie

Bodem-, slib- en vaste afvalmonsters worden vermengd met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en na dopering met inwendige standaard aan een soxhlet extractie met aceton en hexaan onderworpen. Alternatief kan men het monster vermengen met diatomeeënaarde (Celite) en na dopering met inwendige standaard onderwerpen aan een versnelde solvent extractie (PLE) met aceton/hexaan.

Watermonsters worden geëxtraheerd met dichloormethaan of hexaan of een ander alkaan. De extractie van watermonsters kan ook gebeuren dmv vaste fase extractie (SPE).

Zuivering

De extracten worden gezuiverd door kolomchromatografie. Dienen alleen PCB's en chloorbenzenen geanalyseerd te worden dan kan de zuivering gebeuren op een gecombineerde zuur-base silicakolom. Dienen chloorpesticiden bepaald te worden dan gebeurt de zuivering op een kolom gevuld met gedesactiveerde alumina.

In geval van watermonsters en propere bodemmonsters kan in de meeste gevallen de zuiveringstap achterwege gelaten worden.

Wordt een storende invloed van zwavel waargenomen, dan wordt een bijkomende zuiveringsstap voor de verwijdering van zwavel uitgevoerd.

#### Analyse

Aan de ingedampde extracten wordt een recovery standaard toegevoegd. De extracten worden geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC-MS). De detectie gebeurt in SIM of full scan modus. De identificatie gebeurt aan de hand van de retentietijden in de ionenchromatogrammen en door vergelijking van de relatieve intensiteiten van de m/z signalen van chloorisotoopclusters. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakken behorend bij de chromatogrammen van de meest intense ionen. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaard methode. **Alternatief kan de meting met GC-MS/MS gebeuren (SRM).**

Voor de analyse van de extracten mag ook GC-ECD aangewend worden; voor de juiste werkwijze wordt verwezen naar WAC/IV/A/015.

### 3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 in geval van PLE-extractie: PLE-toestel, bv. Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor met extractiecellen van 11 tot 33 ml en opvangvials van 40 tot 60 ml
- 3.5 in geval van soxhlet extractie: soxhletapparaat van 100-250 ml, extractiehulsen, elektrische verwarmingsmantel met temperatuurs-regeling
- 3.6 in geval van vloeistof-vloeistofextractie: scheidrecter (500-1000 ml)
- 3.7 injectiespuiten van 50-250  $\mu$ l voor het doperen met resp. interne standaard en recovery' standaard
- 3.8 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.9 glazen chromatografische kolommen, i.d. 10-15 mm, met gefritteerde basis en teflonkraan; de kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden
- 3.10 erlenmeyers (100 en 250 ml)
- 3.11 maatcilinder (100 ml)
- 3.12 GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur.  
De GC is eventueel uitgerust met een PTV (programmed temperature vaporiser) of on-column groot-volume injector.
- 3.13 fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (fenylmethylsilicone of overeenkomstige carboraanpolymeër), bv. HT-5, 25 m x 0,22 mm x 0,10  $\mu$ m
- 3.14 injectiespuit van 10  $\mu$ l
- 3.15 glazen amberkleurige monsterflesjes (penicillineflesjes) van 5 ml

## 4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 dichloormethaan, hexaan, isohexaan, cyclohexaan, petroleumether, aceton, nonaan: voor residu-analyse
- 4.2 nonaan: voor synthese
- 4.3 natriumsulfaat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): poeder, watervrij.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wordt in de droogoven bewaard bij  $130^\circ\text{C}$
- 4.4 diatomeeënaarde: korrelgrootte 0,01-0,04 mm (Merck Celite 545)
- 4.5 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid (Merck p.a.)
- 4.6 alumina, gedesactiveerd:
- activeer basische of neutrale aluminiumoxide W200 met activiteit Super I gedurende 16 u bij  $150^\circ\text{C}$ ; laat vervolgens afkoelen in een exsiccator en voeg water toe tot het gewenste watergehalte (typisch tussen 10% en 20%); schud tot alle klonters verdwenen zijn en laat voor gebruik gedurende tenminste 16 u conditioneren in een van de lucht afgesloten vat
- 4.7 silica:
- een laag van ongeveer 25 mm silicagel 100 mesh wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op  $130^\circ\text{C}$ . Voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 4.8 silica/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  44%:
- giet 28 g geactiveerde silica en 22 g gekoncentreerd zwavelzuur in een erlenmeyer en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn
- 4.9 silica/ $\text{NaOH}$  1 N 33 %:
- aan 33,5 g geactiveerde silica wordt 16,5 g 1 N  $\text{NaOH}$  oplossing toegevoegd en de erlenmeyer wordt luchtdicht afgesloten. Het geheel wordt geschud tot alle agglomeraten verdwenen zijn. Alternatief kunnen afzonderlijke standaarden van PCB congenen ofwel een mengstandaard in de handel aangekocht worden
- 4.10 tetrabutylammoniumwaterstofsulfietreagens (TBA-reagens):
- verzadig een mengsel van gelijke volumes van water en een 0,1M oplossing van tetrabutylammoniumwaterstofsulfaat in isopropanol met natriumsulfiet (ca 25 g voor 100 ml mengsel)

Alternatief aan de onderstaande werkwijze waar standaardoplossingen worden bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal kunnen reeds bereide standaardoplossingen in de handel aangekocht worden.

- 4.11 hoofdstandaardoplossingen van polychloorbifenylen:
- van elke bovenstaande PCB congener wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van  $100\ \mu\text{g/g}$  in nonaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal
- 4.12 hoofdstandaardoplossingen van organochloorpesticiden:
- van elke bovenstaande chloorpesticide wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van  $100\ \mu\text{g/g}$  in nonaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal
- 4.13 hoofdstandaardoplossingen van chloorbenzenen:
- van elke bovenstaande chloorbenzeen wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van  $100\ \mu\text{g/g}$  in nonaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal
- 4.14 hoofdstandaardoplossingen van  $^{13}\text{C}$ -gemerkte PCB congenen:
- deze standaardoplossingen zijn in de handel verkrijgbaar als  $40\ \mu\text{g/ml}$  oplossingen in nonaan
- 4.15 hoofdstandaardoplossing van  $^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen:
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossing bevat  $100\ \mu\text{g/g}$   $^{13}\text{C}$ -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen in nonaan of een ander alkaan
- 4.16 hoofdstandaardoplossing van  $^{13}\text{C}$ -hexachloorbenzeen:

- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossing bevat 100 µg/g 13C-hexachloorbenzeen in nonaan of een ander alkaan
- 4.17 hoofdstandaardoplossing van 13C-p,p'-DDT:
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossing bevat 100 µg/g 13C-p,p'-DDT in nonaan of een ander alkaan
- 4.18 hoofdstandaardoplossing van 13C-2,2',3,3',5,5',6-heptachloorbifenyl (PCB 178):
- een oplossing in nonaan van 40 µg/ml is in de handel verkrijgbaar
- 4.19 doperingsstandaardoplossing van 13C-gemerkte PCB congenere:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van 13C-gemerkte PCB congenere wordt een verdunning in nonaan gemaakt die elke congener in een concentratie van ongeveer 3 µg/g bevat
- 4.20 doperingsstandaardoplossing van 13C-hexachloorbenzeen en 13C-p,p'-DDT:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van 13C-hexachloorbenzeen en 13C-p,p'-DDT wordt een verdunning van ongeveer 20 µg/g in nonaan gemaakt
- 4.21 doperingsstandaardoplossing van 13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaard van 13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen wordt een verdunning van ongeveer 20 µg/g in nonaan gemaakt
- 4.22 kalibratiestandaard werkoplossing van PCB's, OCP's en chloorbenzenen:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en 13C-gemerkte verbindingen en van de recoverystandaard wordt een verdunning in nonaan gemaakt die elke verbinding in een concentratie van ongeveer 1 µg/g bevat
- 4.23 standaard werkoplossingen voor lineariteitscontrole:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en 13C-gemerkte verbindingen worden verdunningen in nonaan gemaakt, waarbij de concentratie van elke natieve component varieert van 20 ng/g tot 20 µg/g en de concentratie van de inwendige standaard constant gehouden wordt op ongeveer 1 µg/g

## 5 MONSTERBEWARING

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

Waterstalen worden in de regel niet vooraf gefiltereerd! Alleen in geval van grondwaterstalen worden de stalen onmiddellijk na aankomst in het labo opgeschud. 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.

Bodem en afvalstoffen worden voorbehandeld zoals beschreven in CMA/5/B.

## 6 ANALYSEPROCEDURE

### 6.1 EXTRACTIEPROCEDURE

#### 6.1.1 BODEM, SLIB EN VAST AFVAL

Het monster wordt eerst gehomogeniseerd door omroeren, langdurig schudden of desnoods cryogeen vermalen (zie hiervoor NVN 5730). De extractie gebeurt met warme extractietechnieken. Voor stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een PLE-extractie met hexaan/acetone toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende

monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/aceton.

Voor stalen met hoog watergehalte (30% water of meer) is **enkelvoudige** PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. ~~Stelt men doorbraak van water vast dan wordt de PLE-extractie hernomen met een grotere hoeveelheid diatomeeënaarde ofwel wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. Andere warme extractietechnieken zoals microgolfovenextractie zijn ook mogelijk, indien voldoende gevalideerd.~~

Alternatief kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C alvorens de PLE-extractie uit te voeren. **Voor bodemstalen met een watergehalte van minder dan 40% kan ook een dubbele PLE-extractie uitgevoerd worden.** Ook bij onvoldoende aantoonbaarheid omwille van een te laag droge stof gehalte (bv. slibstalen met minder dan 5% droge stof), kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C. Alternatief wordt een meervoudige soxhletextractie uitgevoerd.

Voor waterbodem, en bagger- en ruimingsspecie is het eveneens toegestaan om de stalen in te dikken of te drogen door middel van vriesdrogen. Worden stalen ingedikt dan dient dit vermeld te worden op het analyseverslag.

Shreddermaterialen kunnen problemen geven bij warme extractie met acetone/hexaan; shreddermaterialen worden daarom steeds geëxtraheerd met hexaan alleen.

Werkwijze voor PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig
- weeg een hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vul de extractiecel verder op met zeezand
- voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen (in geval van grootvolume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke gemerkte verbinding geïnjecteerd)
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap'
- voer de extractie uit met onderstaande PLE-instellingen (**ipv hexaan kan ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden**)

HEAT	5 min	PRESSURE	70-100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	acetone 50 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	n-hexaan 50 %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- damp het extract (ca. 20-40 ml) in onder stikstofstroom tot 2 à 3 ml (niet in het geval van groot-volume injectie; in dat geval wordt de acetone uit het extract weggewassen met water). Indien op het niet ingedampde extract andere bepalingen dienen uitgevoerd te worden (minerale olie, EOX, ...) dan wordt eerst hiervan een hoeveelheid afgenomen.



## Werkwijze voor dubbele PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig;
- weeg een hoeveelheid droogmiddel (diatomeeënaarde of natriumsulfaat) af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig (indien nodig wordt het monster verdeeld over 2 cellen); vul de extractiecel verder op met zeezand;
- voeg m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen (in geval van grootvolume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke gemerkte verbinding geïnjecteerd);
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer een eerste extractie uit met aceton, met onderstaande typische PLE instellingen (ipv hexaan kan ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton 100 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- voer een tweede extractie uit met aceton/hexaan, met onderstaande typische PLE instellingen;

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton/Hexaan 50/50
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- Voeg beide extracten samen en homogeniseer
- Was de aceton uit het extract weg met water
- Droog het extract met natriumsulfaat en damp in tot 2-3ml (niet in geval van LV-GC)

## Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van een mengsel aceton/hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- voer, in geval van een slibmonster of soortgelijk vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ca. 10 g) van het homogene monster tot op 0.01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat tot op 0.01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt.
- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g van het (desgevallend vooraf met natriumsulfaat vermengde) monster af tot op 0,01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhlet-opstelling, en dicht af met een voorgereinigde glaswolprop

- voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke standaard geïnjecteerd)
- extraheer met aceton gedurende ca. 3 uur
- damp de acetonoplossing in tot ongeveer de helft van het oorspronkelijk volume
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodemkolf tot het oorspronkelijk volumepeil, zodat een verhouding n-hexaan/aceton van 50/50 (v/v) bekomen wordt (ipv hexaan kan ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur
- vervang de koeler van de soxhletopstelling door een destillatie-opstelling en damp het extract in tot ca. 20 ml; damp het extract daarna verder in onder stikstofstroom tot ca. 2-3 ml (niet in het geval van groot-volume injectie; in dat geval wordt de aceton uit het extract weggewassen met water). Indien op het niet ingedampte extract andere bepalingen dienen uitgevoerd te worden (minerale olie, EOX, ...) dan wordt eerst hiervan een hoeveelheid afgenomen

Werkwijze voor PCB in shreddermaterialen (soxhletextractie met n-hexaan):

- droog het shreddermateriaal in een oven bij 40°C
- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen met hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- weeg ongeveer 10g van het gedroogd monster af in de soxhlethuls
- extraheer met n-hexaan gedurende 16 uur (ipv hexaan kan ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)
- neem van het soxhletextract een deel af overeenkomend met ongeveer 1 g staal (of minder, afhankelijk van het verwachte PCB-gehalte) en voeg hieraan een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke standaard geïnjecteerd)
- damp het extract in tot 1 ml en zuiver over een zuur/base-kolom met hoge capaciteit (zie 6.2.3).

### 6.1.2 WATERSTALEN

- 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
- breng ca 1 ml aceton in een penicillineflesje; voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard-werkoplossing toe aan de aceton, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen; breng met behulp van een pasteurpipet de bovenstaande acetonoplossing met interne standaarden over naar de scheidrechter; spoel het penicillineflesje enkele malen na met DCM of hexaan (of een ander alkaan) en breng de spoelvoeistof over naar de scheidrechter
- spoel de monsterfles na met 25-50 ml DCM of hexaan en breng de spoelvoeistof over naar de scheidrechter. Dient op het waterstaal ook een minerale olie bepaling te gebeuren dan wordt als extractievoeistof hexaan (of een ander alkaan) gebruikt
- schud het geheel krachtig gedurende ca 3 min

- laat de organische fase af over een filter gevuld met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- herneem de spoel- en extractiestap minstens 1 keer
- damp de verzamelde extracten in onder een stikstofstroom tot een eindvolume van ca 2-3 ml (niet in geval van LV-GC)
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

## 6.2 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

De onderstaande zuivering is in de regel niet nodig voor extracten van watermonsters en van zuivere bodemmonsters. Voor deze monsters kan vervolgd worden met het indampen van het extract zoals hieronder beschreven.

De zuivering van extracten van bodem-, sediment-, slib- en afvalstalen gebeurt standaard door elutie van het ingedampte extract doorheen een kolom gevuld met gedesactiveerde alumina, conform NEN 5734. Dienen alleen PCB's en chloorbenzenen geanalyseerd te worden dan kan de De zuivering kan ook gebeuren op een gecombineerde zuur-base silicakolom. Sommige chloorpesticiden (endrin, aldrin, isodrin, dieldrin, alfa-endosulfan, beta-endosulfan, endosulfansulfaat, methoxychlor en heptachloorepoxides) zijn niet zuurbestendig en kunnen dus niet aan de zuiveringsprocedure met de gecombineerde zuur-base kolom onderworpen worden

Bij de zuivering met gedesactiveerde alumina worden, afhankelijk van het watergehalte van de alumina, sommige OCP niet goed teruggevonden. Bij een watergehalte rond 10% is dit het geval voor beta-endosulfan, endosulfansulfaat en delta-HCH. De terugvinding van de OCP is beter bij hogere watergehalten (15-20%), maar daarbij neemt mogelijk de zuiveringsefficiëntie af.

Alternatieve zuiveringsprocedures zijn beschreven: zie bv. de zuivering door fractionatie op florisil met hexaan-diethylether mengsels (EPA 3620) of door fractionatie op silica-3%H<sub>2</sub>O met hexaan-tolueen-diethylether mengsels (zie ISO 6468).

Onafhankelijk van de gekozen zuiveringsprocedure dient aan de hand van een controlestandaard op regelmatige basis (bv. bij ingebruikname van een nieuw lot adsorbens) de terugvinding van de verbindingen gecontroleerd te worden.

Indien in het eindextract een neerslag van zwavelkristallen of in het chromatogram een storende invloed van zwavel wordt waargenomen dan wordt zwavel verwijderd met behulp van koperpoeder of -folie ofwel met het TBA reagens.

Bij stalen die in sterke mate verontreinigd zijn met minerale koolwaterstoffen kan een verstoring van de chromatografie optreden. In dat geval kan het extract verder gezuiverd worden door DMSO/hexaan partitie: zie hiervoor de procedure CMA/3/A.

### 6.2.1 ZUIVERING OP ALUMINA

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom achtereenvolgens 2 g gedesactiveerde alumina en 1 cm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  te brengen. Breng het ingedampte extract op de kolom en laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel het oppervlak van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel de extractiekolf enkele malen na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met ca 12 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op in een erlenmeyer.

Het extract wordt door voorzichtig afblazen met stikstof geconcentreerd tot enkele ml, waarna 1 ml nonaan als keeper wordt toegevoegd. Het geheel wordt verder ingedampt tot 1 ml. Aan het eindextract wordt 25  $\mu\text{l}$  van de recoverystandaard (13C-PCB178) toegevoegd om een eindconcentratie van ongeveer 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  te bekomen.

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

#### **6.2.2 ZUIVERING OP EEN ZUUR/BASE SILICAKOLOM (PCB'S EN CHLOORBENZENEN)**

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom achtereenvolgens 1 g base gemodificeerde silica, 5 g zuur gemodificeerde silica en 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te brengen.

Breng het extract met een pipet over op de adsorptiekolom. Laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel de bovenkant van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel de extractiekolf enkele malen na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met 60 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op in een erlenmeyer.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

#### **6.2.3 ZUIVERING OP EEN ZUUR/BASE SILICAKOLOM MET HOGE CAPACITEIT (PCB IN SHREDDER)**

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom achtereenvolgens 2 g base gemodificeerde silica, 10 g zuur gemodificeerde silica en 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te brengen.

Breng het shredderextract met een pipet over op de adsorptiekolom. Laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel de bovenkant van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met 60 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op in een erlenmeyer.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

#### **6.2.4 VERWIJDERING VAN ZWAVEL MET KOPER**

Het koperpoeder of de koperfolie wordt voor gebruik geactiveerd door een behandeling met verdund salpeterzuur, gevolgd door overvloedig wassen met water en nadien aceton. De aceton wordt verwijderd door droogblazen met stikstof. 2 g koperpoeder wordt toegevoegd aan 1 ml eindextract (ontdaan van eventuele kristallijne zwavel) en het geheel wordt gedurende 1 minuut geschud. Onmiddellijk hierna wordt met behulp van een wegwerppipet het extract van het koperpoeder gescheiden. Koper kan immers bij langdurig contact de degradatie van gechloreerde koolwaterstoffen bevorderen.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

#### **6.2.5 VERWIJDERING VAN ZWAVEL MET TBA REAGENS**

Voeg aan het ingedampte extract achtereenvolgens 1 ml isopropanol, 1 ml TBA reagens en een spatelpunt natriumsulfiet toe; sluit af en schud gedurende 1 min; voeg 5 ml water toe en schud gedurende 2 min; scheid de organische fase af en was de waterfase tweemaal na met 1 ml hexaan; voeg de hexaanfasen samen en droog met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

### **6.3 ANALYSE**

#### **6.3.1 ANALYSETECHNIEK**

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

injector. Voor deze laatste bedraagt de maximum temperatuur 210°C. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden.

De chromatografische scheiding van de componenten wordt normaal uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase.

De detectie van de componenten gebeurt met een lage resolutie massaspectrometer. De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 131, 219, 264 en 414 met behulp van het referentiegas PFTBA. De opname van het chromatogram gebeurt, afhankelijk van de gewenste gevoeligheid, in SIM of in SCAN modus. De typische GC-MS werkvoorwaarden voor de analyse zijn weergegeven in tabel 1 in bijlage.

Uit het totale geregistreerde signaal worden specifieke ionenchromatogrammen van de te analyseren chloorkoolwaterstoffen, de isotoop-gemerkte interne standaarden en de 'recovery'-standaard geëxtraheerd. Voor elke verbinding worden 2-3 ionen gekozen. ~~waarvan er 2 behoren bij de isotoop-cluster van het moleculaire ion of een meer intens fragmentie.~~ Typische ionenchromatogrammen zijn voor de kalibratie-oplossing weergegeven in figuur 1 in bijlage.

### 6.3.2 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende chloorkoolwaterstoffen gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke verbinding gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoop-gemerkte verbinding die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd. Voor de keuze van de inwendige standaarden zie tabel 1.

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 minstens één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten minstens één kalibratie-oplossing geïnjecteerd. De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

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

met

RRFi	=	relatieve responsfactor van natieve component i
Ai	=	piekoppervlakte van natieve component i bij injectie van de kalibratieoplossing
Ci	=	concentratie (in ng/µl) van de natieve component i in de kalibratie oplossing
CIS	=	concentratie (in ng/µl) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing
AIS	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van 'bracketing'. 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 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Opmerking:

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

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

met		
RRF <sub>is</sub>	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A <sub>is</sub>	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing
C <sub>is</sub>	=	concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
C <sub>RS</sub>	=	concentratie (in ng/μl) van de recoverystandaard in de kalibratieoplossing
A <sub>RS</sub>	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

### 6.3.3 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van natieve PCB's, OCP's en chloorbenzenen in de monsters wordt bevestigd op basis van de ~~onderstaande gegevens en criteria~~: criteria voor retentietijden en ionenratio's vermeld in CMA/6/D.

- ~~de registratie van een piek bij de karakteristieke m/z, met piekhoogte groter dan 3 keer de ruis hoogte (helpt van de 'peak-to-peak' ruis)~~
- ~~de retentietijd in monster (RT') t.o.v. kalibratie-oplossing (RT), waarbij een maximale afwijking van 5 sec, vermeerderd met de waargenomen verschuiving voor de overeenkomstige interne standaard, wordt gehanteerd  $[RT + \Delta RT(IS) - 5 \text{ sec} \leq RT' \leq RT + \Delta RT(IS) + 5 \text{ sec}]$~~
- ~~m/z-verhoudingen: belangrijk voor de identificatie van de chloorkoolwaterstoffen is de verhouding van de intensiteiten van de gemeten specifieke m/z-waarden bij eenzelfde retentietijd; tabel 1 geeft een overzicht van hoe deze verhoudingen theoretisch veranderen in functie van het aantal aanwezige chlooratomen. Bij de identificatie van de chloorkoolwaterstoffen 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~~

De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op ~~de bovenstaande criteria~~. ~~de criteria vermeld in CMA/6/D.~~

In tabel 1 zijn ~~bij wijze van voorbeeld enkele~~ karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte chloorkoolwaterstoffen weergegeven, en staat voor elke natieve verbinding de overeenkomstige interne standaard vermeld.

Van de geïdentificeerde pieken wordt de oppervlakte of alternatief de piekhoogte bepaald.

Verbinding	m/z(1)	m/z(2)	<del>rel.intens. m/z(1)/m/z(2) m/z (3)</del>	overeenkomstige IS
hexachloorethaan	199	<b>201</b>	<del>62/100 166</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbutadien	223	<b>225</b>	<del>62/100 227</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3-trichloorbenzeen	<b>180</b>	182	<del>100/98 184</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen	<b>180</b>	182	<del>100/98 184</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen	<b>180</b>	182	<del>100/98 184</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	214	<b>216</b>	<del>77/100 218</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	214	<b>216</b>	<del>77/100 218</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	214	<b>216</b>	<del>77/100 218</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
pentachloorbenzeen	<b>250</b>	252	<del>100/65 248</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbenzeen	<b>284</b>	286	<del>100/81 282</del>	13C-hexachloorbenzeen
1-chloornaftaleen	<b>162</b>	164	<del>100/33 127</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
2-chloornaftaleen	<b>162</b>	164	<del>100/33 127</del>	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
$\alpha$ -HCH	<b>181</b>	183	<del>100/98 219</del>	13C-PCB 28
$\gamma$ -HCH (lindaan)	<b>181</b>	183	<del>100/98 219</del>	13C-PCB 28
$\beta$ -HCH	<b>181</b>	183	<del>100/98 219</del>	13C-PCB 28
$\delta$ -HCH	<b>181</b>	183	<del>100/98 219</del>	13C-PCB 28
heptachloor	<b>272</b>	274	<del>100/81</del>	13C-PCB 28
aldrin	<b>263</b>	265	<del>100/65</del>	13C-PCB 52
isodrin	<b>193</b>	195	<del>100/98</del>	13C-PCB 52
heptachloorepoxide	<b>353</b>	355	<del>100/81</del>	13C-PCB 52
$\alpha$ -endosulfan	<b>239</b>	241	<del>100/65</del>	13C-PCB 52
transchloordaan	<b>373</b>	375	<del>100/98</del>	13C-PCB 52
dieldrin	<b>263</b>	265	<del>100/98</del>	13C-PCB 101

Verbinding	m/z(1)	m/z(2)	rel.intens. m/z(1)/m/z(2) m/z (3)	overeenkomstige IS
endrin	<b>263</b>	265	<del>100/65</del>	13C-PCB 52
DDE	<b>246</b>	248	<del>100/65</del> 318	13C-PCB 52
DDD	<b>235</b>	237	<del>100/65</del> 165	13C-PCB 101
<del>o,p'</del> -DDT	<b>235</b>	237	<del>100/65</del> 165	13C-PCB 101
<del>p,p'</del> -DDT	<del>235</del>	<del>237</del>	<del>100/65</del>	<del>13C-p,p'-DDT</del>
PCB 28	<b>256</b>	258	<del>100/98</del> 260	13C-PCB 28
PCB 52	<b>290</b>	<b>292</b>	<del>77/100</del> 294	13C-PCB 52
PCB 101	<b>326</b>	328	<del>100/65</del> 324	13C-PCB 101
PCB 118	<b>326</b>	328	<del>100/65</del> 324	13C-PCB 118
PCB 153	<b>360</b>	362	<del>100/81</del> 358	13C-PCB 153
PCB 138	<b>360</b>	362	<del>100/81</del> 358	13C-PCB 138
PCB 180	<b>394</b>	396	<del>100/98</del> 398	13C-PCB 180
inwendige standaarden				
13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	<b>224</b>	226	<del>100/22</del>	
13C-hexachloorbenzeen	<b>290</b>	292	<del>100/81</del>	
13C-p,p'-DDT	<b>247</b>	249	<del>100/65</del>	
13C-PCB 28	<b>268</b>	270	<del>100/98</del>	
13C-PCB 52	302	<b>304</b>	<del>77/100</del>	
13C-PCB 101	<b>338</b>	340	<del>100/65</del>	
13C-PCB 118	<b>338</b>	340	<del>100/65</del>	
13C-PCB 153	<b>372</b>	374	<del>100/81</del>	
13C-PCB 138	<b>372</b>	374	<del>100/81</del>	
13C-PCB 180	<b>406</b>	408	<del>100/98</del>	
recovery standaard				
13C-PCB 178	<b>406</b>	408	<del>100/98</del>	

**Tabel 1 : Specifieke ionen voor de chloorkoolwaterstoffen en isotoopverhouding**

1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen coëlueren op een apolaire kolom en kunnen ook massaspectrometrisch niet onderscheiden worden. Zij worden dan ook niet individueel maar als som van beide isomeren gerapporteerd.

Voor C13-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen worden massa's gekozen die niet overeenstemmen met de meest intense massa's van de isotoopcluster. Om de bijdrage van ionen behorende bij de chloorisotoopcluster van de overeenkomstige natieve chloorbenzeen bij de ionen van de C13-gemerkte verbinding te voorkomen, worden voor de gemerkte verbinding de massa's behorende bij het M+4 en M+6 ion genomen.

Bij de bepaling van PCB's worden de beste resultaten bekomen indien met isotoop dilutie gewerkt wordt (elke natieve PCB congener wordt gekwantificeerd t.o.v. de overeenkomstige isotoop gemerkte verbinding). De kwantificatie kan echter ook gebeuren t.o.v. een geringer aantal C13-PCB congenen.



Voor de bepaling van de OCP in grondwater mogen andere interne standaarden gebruikt worden dan de <sup>13</sup>C-PCB's. De kwantificering van de OCP mag gebeuren tov isotoop gemerkt DDE en isotoop gemerkt DDT (zie WAC/IV/A/015).

De m/z-waarden gebruikt voor kwantificatie zijn in de bovenstaande tabel in vet weergegeven.

#### 6.3.4 KWANTIFICATIE

Voor de monsterextracten worden op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen de ionenchromatogrammen geregistreerd. Van de geïdentificeerde chloorkoolwaterstoffen worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

## 7 KWALITEITSCONTROLE

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 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 geregistreeerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een met nonaan verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de inwendige standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

### 7.2 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd 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.

Alternatief kan men, indien voorhanden, gebruik maken van een kritisch paar waaraan een minimum scheidingspercentage kan toegekend worden: bv. voor een HT-5 kolom met specificaties vermeld in bijlage kan voor het kritisch paar PCB 28 en PCB 31 een scheidingspercentage van 50% geeist worden.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

### 7.3 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING VAN PCB-28 EN PCB-31

Indien voor PCB-28 een positief resultaat gevonden wordt dan dient de scheiding met PCB-31 gecontroleerd te worden. Indien de scheiding onvoldoende is, dient de meting hernomen te worden op een andere kolom waarop beide componenten wel voldoende gescheiden zijn. De scheiding kan op 2 manieren gecontroleerd worden:

- (1) Aan de hand van de piekresolutie. De resolutie van PCB-28 en PCB-31 dient minsten 0.5 te bedragen. 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.
- (2) Aan de hand van de piekhoogte en de valleihogte van het paar PCB-28 en PCB-31: de verhouding tussen de hoogte van de piek met de laagste respons enerzijds en de valleihogte anderzijds dient groter te zijn dan 0.3.

## 8 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

## 9 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van de gedetecteerde verbindingen in mg/kg ds voor bodem-, slib- en vaste afval monsters en in µg/l voor watermonsters.

## 10 REFERENTIES

- Interlaboratoriumvergelijking voor bodem- en grondwateranalyse, VITO rapport 1998/DIA/R/40-1
- M&T-BCR Meeting on chlorobenzenes and chlorophenols in industrial soil on 22/23.05.95
- NEN 5734, Bodem – Gaschromatografische bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen, 1999.
- ISO 6468, Water Quality, Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes.

## TYPISCHE GCMS-WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN MATIG VLUCHTIGE CHLOORKOOLWATERSTOFFEN

Kolomspecificaties : HT-5, 25 m x 0.22 mm x 0.1 um

Draaggas en druk : Helium, 70 kPa

Injectie :

Modus : on column

Injectievolume : 1 µl, nonaan eindextrakt

GC-oven programmatie :

155°C :	1 min
155°C -> 260°C :	5°C/min
260°C -> 320°C :	20°C/min
320°C:	5 min
totale duur :	30 min

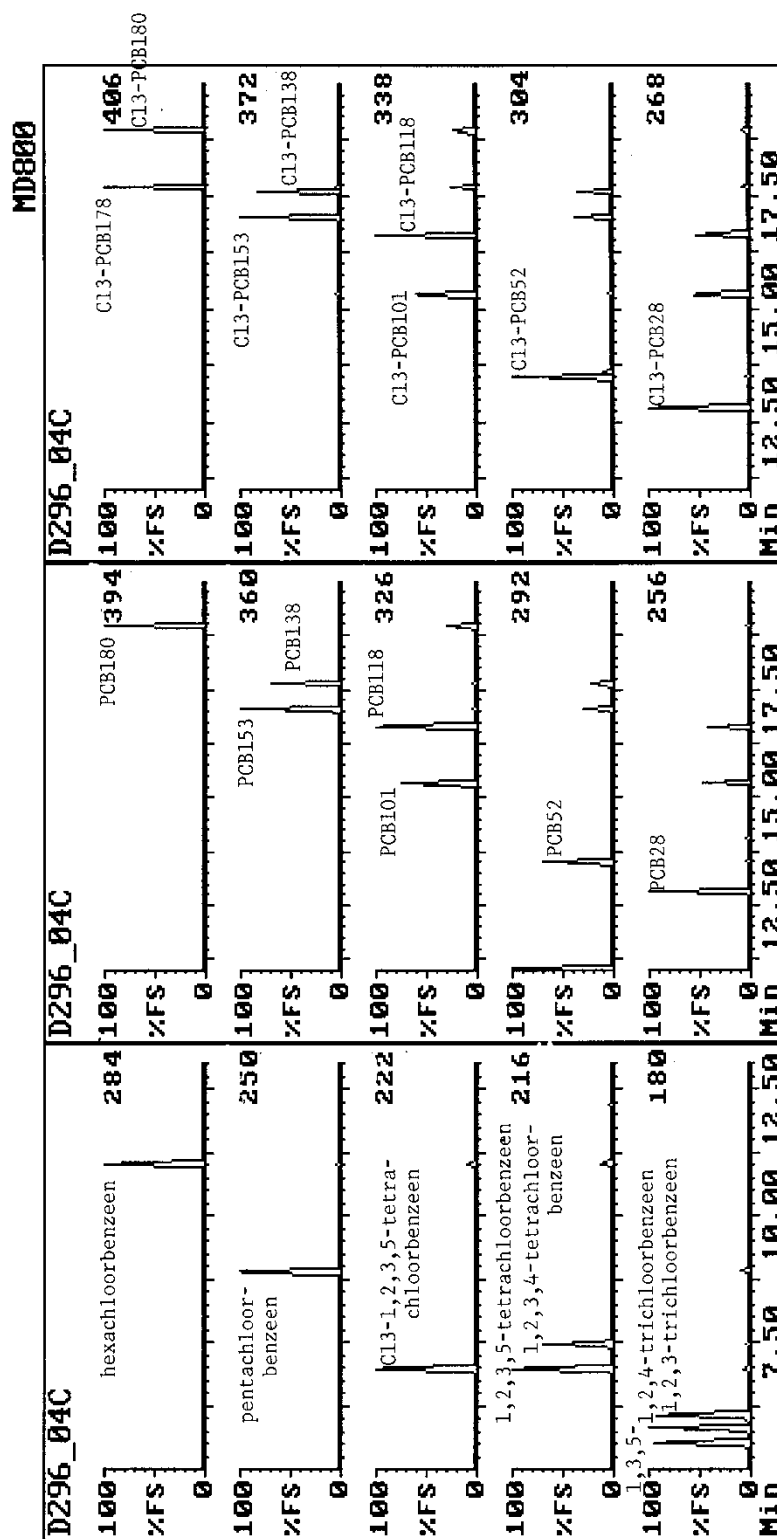
MS-instellingen :

Interfacetemperatuur : 275°C

Brontemperatuur : 250°C

Ionen : zie tekst

**Figuur 1 :** ionchromatogrammen voor een kalibratiestandaard van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen



**Figuur 1: — ionchromatogrammen voor een kalibratiestandaard van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen**

(vervolg)

