

Polyaromatische koolwaterstoffen, organochloorpesticiden, polychloorbifenylen en hogere chloorbenzenen met gaschromatografie- tandem massaspectrometrie (GC-MS/MS)

INHOUD

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Doel en toepassingsgebied | 3 |
| 2 | Principe | 4 |
| 3 | Apparatuur en materiaal | 5 |
| 4 | Reagentia en oplossingen | 6 |
| 5 | MonsterbeWaring | 7 |
| 6 | Analyseprocedure | 7 |
| 6.1 | <i>Extractieprocedure</i> | 7 |
| 6.1.1 | bodem, slib en vast afval | 7 |
| 6.1.2 | waterstalen | 10 |
| 6.2 | <i>Analyse</i> | 11 |
| 6.2.1 | analysetechniek | 11 |
| 6.2.2 | kalibratie | 11 |
| 6.2.3 | identificatie | 12 |
| 6.2.4 | kwantificatie | 13 |
| 7 | Kwaliteitsparameters | 13 |
| 8 | Rapportering | 14 |
| | BIJLAGE 1 : Typische GC-MS/MS instellingen | 15 |
| | BIJLAGE 2 : Typische GC-MS/MS transitie | 16 |

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure ~~is nieuw~~ **vervangt de procedure van juni 2015** en beschrijft de bepaling van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) en een aantal matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen zoals polychloorbifenylen (PCB), organochloorpesticiden (OCP) en chloorbenzenen (CBz) met gaschromatografie gekoppeld aan een tandem massa spectrometer (GC-MS/MS). Deze componenten kunnen bepaald worden in de volgende matrices :

- bodem, waterbodem*, sediment en bagger- en ruimingsspecie*
- in vaste afvalstoffen;
- in grondwater, eluaten en waterig afval;
- in olie en organische solventen.

Deze methode geldt niet voor afvalstoffen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van biologisch afval, zuiveringsslib. Hiervoor gelden de methoden CMA/3/W (PAK) en CMA/3/X (PCB en CBz). ~~Voor OCP in waterbodem en bagger- en ruimingsspecie kan ook methode CMA/3/Y gebruikt worden.~~

* de OCP kunnen met deze methode niet bepaald worden in waterbodem en bagger- en ruimingsspecie. De bepaling van OCP in deze matrices dient te gebeuren met methode CMA/3/Y.

Deze procedure is gericht op de kwantificering van volgende componenten:

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)

| | |
|--------------|-------------------------|
| naftaleen | benz(a)anthraceen |
| acenaftyleen | chryseen |
| acenafteen | benzo(b)fluorantheen |
| fluoreen | benzo(k)fluorantheen |
| fenantreen | benzo(a)pyreen |
| anthraceen | indeno(1,2,3,c,d)pyreen |
| fluorantheen | dibenzo(a,h)anthraceen |
| pyreen | benzo(g,h,i)peryleen |

Polychloorbifenylen (PCB)

| | |
|---|--|
| 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 (OCP)

| | |
|-----------------------------------|------------------|
| alfa -HCH (hexachloorcyclohexaan) | trans-chloordaan |
| beta-HCH | cis-chloordaan |
| gamma-HCH (lindaan) | o,p'-DDE |
| aldrin | p,p'-DDE |
| dieldrin | o,p'-DDD |
| alfa-endosulfan | p,p'-DDD |
| beta-endosulfan | o,p'-DDT |
| endosulfansulfaat | p,p'-DDT |

Chloorbenzenen (CBz)

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

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

De meer vluchtige chloorbenzenen (monochloorbenzeen en de dichloorbenzeenisomeren) worden bepaald met de procedure CMA/3/E, die een purge&trap of headspace preconcentreringsstap 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 polychloorfifynylen en polychoorterfifynylen (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.

2 PRINCIPE

Extractie

Bodem-, slib- en vaste afvalmonsters worden vermengd met met diatomeeënaarde (Celite) en na dopering met inwendige standaard onderworpen aan een versnelde solvent extractie (PLE) met aceton/hexaan.

~~Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/acetone.~~

~~Voor stalen met een watergehalte van meer dan 30% (bv. waterbodeme na decantatie, zuiverings-slib enz.) is PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. In dat geval wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. Alternatief kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C alvorens de PLE extractie uit te voeren. 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 waterbodeme, 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 die plastic componenten bevatten kunnen problemen geven bij warme extractie met aceton/hexaan; shreddermaterialen met plastic worden daarom steeds geëxtraheerd met hexaan alleen.~~

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

Zuivering

De extracten worden gezuiverd dmv gelpermeatie chromatografie (GPC).

Indien weinig interferenties verwacht worden (bv. propere bodem- en waterstalen) kan de zuiveringsstap achterwege gelaten worden.

Analyse

Aan de ingedampde extracten wordt een recovery standaard toegevoegd. De extracten worden geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een tandem massaspectrometrische detector (GC-MS/MS). De detectie gebeurt in SRM 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 het kwantificeringstransitie en het bevestigingstransitie. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakken behorend bij de chromatogrammen van de kwantificeringstransitie. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaard methode.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweiger 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: scheidrecther (500-1000 ml)
- 3.7 injectiespuiten van 50-250 µl 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/MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een tandem massaspectrometer 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 carboraanpolymeer), bv. HT-5, 25 m x 0,22 mm x 0,10 µm

Opmerkingen:

- op een apolaire kolomfase kunnen benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen en benzo(j)fluorantheen niet van elkaar gescheiden worden. Indien deze componenten op de gebruikte kolom niet gescheiden kunnen worden, moeten ze berekend worden als een vast percentage van hun som (resp. 50%, 25%, 25%).
- Indien PCB-28 en PCB-31 onvoldoende gescheiden zijn op de gebruikte kolom, en indien het resultaat voor PCB-28 positief is, dient de analyse hernomen te worden op een kolom waar deze 2 componenten wel voldoende gescheiden zijn

- 3.14 injectiespuit van 10 µl
- 3.15 glazen amberkleurige monsterflesjes (penicillineflesjes) van 5 ml

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 dichloormethaan, hexaan, petroleumether (40-60°C), isohexaan, **cyclohexaan** of een ander alkaan : voor residuanalyse (of gelijkwaardig)
- 4.2 aceton, nonaan, toluen : voor residu-analyse
- 4.3 natriumsulfaat (Na_2SO_4): poeder, watervrij. Na_2SO_4 wordt in de droogoven bewaard bij 130°C
- 4.4 diatomeeënaarde (Celite) : korrelgrootte 0,01-0,04 mm (bv. Merck Celite 545)
- 4.5 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid

Standaardoplossingen

Opmerkingen :

- alternatief aan de onderstaande werkwijze waar standaardoplossingen worden bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal kunnen reeds bereide standaardoplossingen in de handel aangekocht worden
- met betrekking tot de houdbaarheid van de standaarden is nonaan als solvent de beste keuze, maar ook toluen of een ander niet-vluchtig alkaan mag gebruikt worden. In geval van groot-volume injectie kan het gebruik van meer vluchtige alkanen aangewezen zijn wanneer de oplosbaarheid te laag is wordt een minimale hoeveelheid aceton toegevoegd.

- 4.6 stockoplossingen van de natieve componenten :
van elke bovenstaande component wordt een afzonderlijke stockstandaard van bv. 100 µg/g bereid in bv. hexaan. Deze standaard wordt bereid uit zuiver vast product (min 98%)
- 4.7 stockoplossingen van isotoopgemerkte interne standaarden :
van elke isotoopgemerkte interne standaard wordt een afzonderlijke stockstandaard van bv. 100 µg/g bereid in bv. hexaan. Deze standaard wordt bereid uit zuiver vast product (min 98%)

Opmerking :

De beste resultaten bekomen indien met isotoopdilutie gewerkt wordt (elke natieve verbinding wordt gekwantificeerd t.o.v. de overeenkomstige isotoop gemerkte verbinding). De kwantificatie kan echter ook gebeuren t.o.v. een geringer aantal interne standaarden. Minstens de volgende isotoopgemerkte verbindingen dienen toegevoegd te worden :

- 5 isotoopgemerkte PAK verspreid over het volledige retentietijdsgebied, waaronder D8-naftaleen
- 2 isotoopgemerkte chloorbenzenen : tetrachloorbenzeen en hexachloorbenzeen
- 3 isotoopgemerkte PCB verspreid over het volledige retentietijdsgebied
- 3 isotoopgemerkte OCP : p,p'-DDE, D8-DDT en een isomeer van HCH

- 4.8 stockoplossingen van recoverystandaard :
van elke recoverystandaard wordt een afzonderlijke stockstandaard van bv. 100 µg/g bereid in bv. hexaan. Deze standaard wordt bereid uit zuiver vast product (min 98%)
- 4.9 werkoplossing van de interne standaarden :
door menging van de individuele stockoplossingen van de isotoopgemerkte interne standaarden wordt een doperingsoplossing bereid met een concentratie van bv. 10 µg/g van elke interne standaarden

- 4.10 werkoplossing van de recoverystandaarden :
door menging van de individuele stockoplossingen van de recoverystandaarden wordt een doperingsoplossing bereid met een concentratie van bv. 10 µg/g van elke recoverystandaard
- 4.11 kalibratieoplossingen:
uitgaande van de stockoplossingen van de natieve componenten, de isotoopgemerkte interne standaarden en de recoverystandaarden worden kalibratieoplossingen bereid die de te analyseren componenten bevatten in oplopende concentraties van bv. 0.002 tot 0.5 µg/g en de interne standaarden en de recoverystandaarden in een constante concentratie van bv. 0.1 µg/g

5 MONSTERBEWARING

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

Waterstalen worden in de regel niet vooraf gefiltreerd! 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

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/acetone.

Voor stalen met een watergehalte van meer dan 30% (bv. waterbodeme na decantatie) is **enkelvoudige** PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. In dat geval wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. 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 waterbodeme, 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 die plastic componenten bevatten kunnen problemen geven bij warme extractie met aceton/hexaan; shreddermaterialen met plastic 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 bv. 0.1 µg/g zal bedragen (in geval van grootvolume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd)
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap'
- voer de extractie uit met onderstaande PLE-instellingen (ipv hexaan mag 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 50 % |
| PURGE | 150 sec | SOL # 2 | n-hexaan 50 % |
| CYCLES | 1 | SOL # 3 | - % |

- damp het extract (ca. 20-40 ml) in onder stikstofstroom tot ongeveer 5 ml (niet in het geval van groot-volume injectie; in dat geval wordt de aceton uit het extract weggewassen met water)
- indien het extract gezuiverd wordt over GPC dient een solventwissel uitgevoerd te worden naar dichloromethaan, en het extract wordt ingedampt tot een volume dat geschikt is voor het GPC-toestel (typisch 2 ml). Voor de GPC-zuivering wordt verwezen naar CMA/3/Z. Na GPC-zuivering wordt het extract ingedampt tot 1 à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- indien geen GPC-zuivering wordt uitgevoerd, wordt het extract ingedampt tot 1à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- aan het ingedampte extract wordt m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de recovery standaard werkoplossing toegevoegd

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 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 bv. 0.1 µg/g zal bedragen (in geval van grootvolume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd)

- 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 mag 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
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

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 isotopogemerke interne standaard in het eindextract bv. 0.1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd
- 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
- 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 1 à 5 ml (niet in het

geval van groot-volume injectie; in dat geval wordt de aceton uit het extract gewegwassen met water)

- indien het extract gezuiverd wordt over GPC dient een solventwissel uitgevoerd te worden naar dichloromethaan, en het extract wordt ingedampt tot een volume dat geschikt is voor het GPC-toestel (typisch 2 ml). Voor de GPC-zuivering wordt verwezen naar CMA/3/Z. Na GPC-zuivering wordt het extract ingedampt tot 1 à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- indien geen GPC-zuivering wordt uitgevoerd, wordt het extract ingedampt tot 1 à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- aan het ingedampte extract wordt m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de recovery standaard werkoplossing toegevoegd

Werkwijze voor 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
- neem van het soxhletextract een deel af overeenkomend met bv. 1 g staal en voeg hieraan een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke isotoopgemerkte interne standaard in het eindextract bv. 0.1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid interne standaard toegevoegd
- damp het extract in tot een volume dat geschikt is voor het GPC-toestel (typisch 2 ml). Voor de GPC-zuivering wordt verwezen naar CMA/3/Z. Na GPC-zuivering wordt het extract ingedampt tot 1 à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- aan het ingedampte extract wordt m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de recovery standaard werkoplossing toegevoegd

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 interne standaard in het eindextract bv. 0.1 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 het extractiesolvent (dichloormethaan, hexaan, petroleumether (40-60°C), isohexaan, **cyclohexaan** of een ander alkaan) en breng de spoelvloeistof over naar de scheidrechter
- spoel de monsterfles na met 25-50 ml extractiesolvent en breng de spoelvloeistof over naar de scheidrechter. Dient op het waterstaal ook een minerale olie bepaling te gebeuren dan wordt als extractievloeistof hexaan, **cyclohexaan**, **isohexaan**, **petroleumether** of een ander alkaan gebruikt
- schud het geheel krachtig gedurende ca. 3 min
- laat de organische fase af over een filter gevuld met Na₂SO₄
- herneem de spoel- en extractiestap minstens 1 keer
- damp de verzamelde extracten in onder een stikstofstroom tot een eindvolume van 1 tot 5 ml met solventwissel naar hexaan (niet in geval van LV-GC)
- aan het ingedampte extract wordt m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de

- recovery standaard werkoplossing toegevoegd
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

6.2 ANALYSE

6.2.1 ANALYSETECHNIEK

Van de preparaten en van de kalibratieoplossingen wordt bv. 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. 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 tandem tandem massaspectrometer (MS/MS). De opname van het chromatogram gebeurt in SRM modus. Typische GC-MS/MS werkvoorwaarden zijn weergegeven in bijlage 1. De moeder- en dochterionen van de typische transitie zijn weergegeven in bijlage 2. De optimale transitie zijn o.a. afhankelijk van het gebruikte toestel.

Om de meest geschikte transitie te vinden wordt meestal onderstaande werkwijze toegepast :

- opname in SCAN om geschikte moederionen te bepalen
- PRODUCT ION SCAN om geschikte dochterionen te bepalen
- optimalisatie van de COLLISION ENERGY

6.2.2 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende componenten 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.

De kalibratie kan op 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 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 kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.
- 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. 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.
- aan de hand van 'bracketing'. Daarbij wordt de kalibratiereeks geïnjecteerd 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.

Opmerking:

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

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

| | | |
|-------------------|---|--|
| met | | |
| RRF _{is} | = | relatieve responsfactor van de interne standaard |
| A _{is} | = | piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing |
| C _{is} | = | concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing |
| CRS | = | concentratie (in ng/μl) van de recoverystandaard in de kalibratieoplossing |
| ARS | = | piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing |

6.2.3 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 zoals vermeld in CMA/6/D.

- ~~de registratie van een piek bij de karakteristieke transitie, met piekoppervlakte minstens gelijk aan de piekoppervlakte van de instrumentele bepalingsgrens~~
- ~~de retentietijd in monster (RT') t.o.v. kalibratieoplossing (RT), waarbij een maximale afwijking van 5 sec, vermeerderd met de waargenomen verschuiving voor de overeenkomstige interne standaard, wordt gehanteerd $[RT + \Delta RT(IS) - 5 \text{ sec} \leq RT' \leq RT + \Delta RT(IS) + 5 \text{ sec}]$~~
- ~~verhouding tussen kwantificeringstransitie en bevestigingstransitie. In een staal mag deze verhouding maximaal 20% afwijken tov de verhouding waargenomen in de kalibratieoplossing. Voor signalen kleiner dan 3 keer de bepalingsgrens zijn afwijkingen tot 50% toegestaan~~

In bijlage 1 zijn voorbeelden van transities opgegeven voor de kwantificering en bevestiging van de natieve componenten en de interne standaarden.

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

Opmerking :

- 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.

6.2.4 KWANTIFICATIE

Voor de monsterextracten worden de typische transities geregistreerd zoals hierboven beschreven voor de kalibratieoplossingen. Van de geïdentificeerde componenten worden de piekoppervlakten behorende bij de kwantificeringstransitie 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.

Voor elk staal worden tegelijk de terugvindingen van de interne standaarden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de kwantificeringstransities behorend bij respectievelijk de interne standaarden en de recoverystandaard.

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.

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.

Gaschromatografische 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 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.

8 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.

BIJLAGE 1 : TYPISCHE GC-MS/MS INSTELLINGEN

Gaschromatograaf

| | |
|-------------|--------------------------------------|
| GC-kolom | DB-XLB (30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m) |
| Draaggas | He |
| Kolomdebiet | 1 ml/min (constante flow) |

| | |
|----------------------|-----------------------|
| Injectievolume | 1 μ l splitless |
| Splitless tijd | 2 min |
| PTV-mode | Constance temperatuur |
| Injector temperatuur | 300 °C |

| | |
|------------------|---|
| GC-ovenprogramma | 75 °C (2 min) aan 15°C/min naar 205 °C (0 min) aan 5 °C/min naar 325 °C (2 min) |
|------------------|---|

MS/MS detector

| | |
|------------------------|------------|
| Mode | tSRM |
| Cycle tijd | 0.15 s |
| Collision gas pressure | 1.3 mTorr |
| Emissiestroom | 50 μ A |
| Interface temperatuur | 310 °C |
| Bron temperatuur | 230 °C |

BIJLAGE 2 : TYPISCHE GC-MS/MS TRANSITIES

| Component | Kwantificeringstransitie | | Confirmatietransitie | |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| | Moederion (m/z) | Dochterion (m/z) | Moederion (m/z) | Dochterion (m/z) |
| naftaleen | 128 | 102 | 128 | 127 |
| acenaftyleen | 152 | 126 | 152 | 151 |
| acenaftteen | 153 | 152 | 154 | 152 |
| fluoreen | 165 | 163 | 166 | 165 |
| fenanthreen | 178 | 152 | 178 | 176 |
| anthraceen | 178 | 152 | 178 | 176 |
| fluorantheen | 202 | 200 | 202 | 201 |
| pyreen | 202 | 200 | 202 | 201 |
| benzo(a)anthraceen | 228 | 202 | 228 | 226 |
| chryseen | 228 | 202 | 228 | 226 |
| benzo(b)fluorantheen | 250 | 248 | 252 | 250 |
| benzo(k)fluorantheen | 250 | 248 | 252 | 250 |
| benzo(a)pyreen | 250 | 248 | 252 | 250 |
| indeno(1,2,3,c,d)pyreen | 276 | 272 | 276 | 274 |
| dibenzo(a,h)anthraceen | 278 | 274 | 278 | 276 |
| benzo(g,h,i)peryleen | 276 | 272 | 276 | 274 |
| D8-naftaleen | 136 | 108 | 136 | 134 |
| D8-acenaftyleen | 160 | 108 | 160 | 132 |
| D10-acenaftteen | 164 | 160 | 164 | 162 |
| D10-fluoreen | 176 | 174 | | |
| D10-fenanthreen | 188 | 160 | 188 | 184 |
| D10-anthraceen | 188 | 160 | 188 | 184 |
| D10-fluorantheen | 212 | 208 | 212 | 210 |
| D10-pyreen | 212 | 208 | 212 | 210 |
| D12-benzo(a)anthraceen | 240 | 212 | 240 | 236 |
| D12-chryseen | 240 | 236 | 240 | 238 |
| D12-benzo(b)fluorantheen | 264 | 260 | - | - |
| D12-benzo(k)fluorantheen | 264 | 260 | - | - |
| D 12-benzo(a)pyreen | 264 | 236 | 264 | 260 |
| D12-indeno(1,2,3,c,d)pyreen | 288 | 284 | - | - |
| D14-dibenzo(a,h)anthraceen | 292 | 288 | - | - |
| D12-benzo(g,h,i)peryleen | 288 | 286 | - | - |

| Component | Kwantificeringstransitie | | Confirmatietransitie | |
|----------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| | Moederion (m/z) | Dochterion (m/z) | Moederion (m/z) | Dochterion (m/z) |
| PCB-28 | 256 | 186 | 258 | 186 |
| PCB-52 | 290 | 220 | 292 | 222 |
| PCB-101 | 324 | 254 | 326 | 256 |
| PCB-118 | 324 | 254 | 326 | 256 |
| PCB-153 | 358 | 288 | 360 | 290 |
| PCB-138 | 358 | 288 | 360 | 290 |
| PCB-180 | 394 | 324 | 396 | 326 |
| 13C-PCB-28 | 268 | 198 | 270 | 198 |
| 13C-PCB-52 | 302 | 232 | 304 | 234 |
| 13C-PCB-101 | 336 | 266 | 338 | 268 |
| 13C-PCB-118 | 336 | 266 | 338 | 268 |
| 13C-PCB-153 | 372 | 302 | 374 | 302 |
| 13C-PCB-138 | 372 | 302 | 374 | 302 |
| 13C-PCB-180 | 406 | 336 | 408 | 338 |
| 1,3,5-trichloorbenzeen | 180 | 145 | 182 | 147 |
| 1,2,4-trichloorbenzeen | 180 | 145 | 182 | 147 |
| 1,2,3-trichloorbenzeen | 180 | 145 | 182 | 147 |
| 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen | 214 | 108 | 216 | 108 |
| 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen | 214 | 108 | 216 | 108 |
| 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen | 214 | 108 | 216 | 108 |
| pentachloorbenzeen | 248 | 213 | 250 | 213 |
| hexachloorbenzeen | 284 | 249 | 286 | 249 |
| D3-1,3,5-trichloorbenzeen | 183 | 148 | 185 | 150 |
| 13C6-tetrachloorbenzeen | 222 | 114 | 224 | 114 |
| 13C6-hexachloorbenzeen | 290 | 255 | 292 | 255 |

| Component | Kwantificeringstransitie | | Confirmatietransitie | |
|-------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| | Moederion (m/z) | Dochterion (m/z) | Moederion (m/z) | Dochterion (m/z) |
| alfa -HCH | 181 | 145 | 183 | 147 |
| beta-HCH | 181 | 145 | 183 | 147 |
| gamma-HCH | 181 | 145 | 183 | 147 |
| aldrin | 263 | 193 | 265 | 193 |
| dieldrin | 263 | 193 | 265 | 193 |
| alfa-endosulfan | 241 | 206 | 243 | 208 |
| beta-endosulfan | 241 | 206 | 243 | 208 |
| endosulfansulfaat | 272 | 237 | 274 | 239 |
| trans-chloordaan | 373 | 266 | 375 | 266 |
| cis-chloordaan | 373 | 266 | 375 | 266 |
| o,p'-DDE | 246 | 176 | 248 | 176 |
| p,p'-DDE | 246 | 176 | 248 | 176 |
| o,p'-DDD | 235 | 165 | 237 | 165 |
| p,p'-DDD | 235 | 165 | 237 | 165 |
| o,p'-DDT | 235 | 165 | 237 | 165 |
| p,p'-DDT | 235 | 165 | 237 | 165 |
| 13C6-HCH | 187 | 151 | 189 | 153 |
| 13C12-p,p'-DDE | 258 | 188 | 260 | 188 |
| D8-p,p'-DDT | 243 | 173 | 245 | 173 |