

## Organofosforpesticiden en triazine-type herbiciden met GC/MS

## INHOUD

<b>1</b>	<b>Doel en toepassingsgebied</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Principe</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Apparatuur en materiaal</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Reagentia en oplossingen</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>Monsterbewaring en -voorbehandeling</b>	<b>6</b>
<b>6</b>	<b>Analyseprocedure</b>	<b>6</b>
6.1	<i>Extractie door sonicatie in aceton</i>	6
6.2	<i>Zuivering van extracten en concentrering</i>	6
6.2.1	werkwijze voor SPE met OASIS HLB patroon	6
6.2.2	vloeistof-vloeistof extractie met dichloormethaan	7
6.3	<i>GC-MS analyse</i>	7
6.3.1	instellingen van de GC-MS	7
6.3.2	GC-MS condities voor de bepaling van fosforpesticiden	7
	injectietemp.: 115°C, isotherm gedurende 0 min	7
6.3.3	GC-MS condities voor de bepaling van triazines	8
6.3.4	meting en kalibratie	9
6.3.5	Identificatie	10
<b>7</b>	<b>Berekeningen</b>	<b>10</b>
7.1	<i>Relatieve responsfactoren (kalibratie)</i>	10
7.2	<i>Gehalte van de pesticide-componenten in het monster</i>	11
<b>8</b>	<b>Kwaliteitscontrole</b>	<b>11</b>
8.1	<i>Lineariteit en herhaalbaarheid</i>	11
8.2	<i>RRF-waarden</i>	12
8.3	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheden</i>	12
8.4	<i>Procedureblanco</i>	12
8.5	<i>Controlemonster</i>	13
8.6	<i>Recuperatierendement van de inwendige standaard</i>	13
<b>9</b>	<b>Methodekarakteristieken</b>	<b>14</b>
	<b>BIJLAGE A TIC van organofosforpesticiden</b>	<b>15</b>
	<b>BIJLAGE B TIC van triazine-type herbiciden</b>	<b>16</b>

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure van december 2010. Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van organofosforpesticiden (OPP) en triazine-type herbiciden in bodem en sommige vaste afvalstalen met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie. Deze meer stabiele pesticiden zijn gaschromatografeerbaar in tegenstelling tot de meeste andere polaire pesticiden die thermolabel zijn. De S-insecticiden worden niet gedetecteerd met deze procedure.

De lijsten van onderzochte organofosfor- en triazinepesticiden zijn weergegeven in tabel 1 en 2. De samenstelling van de lijst is gebeurd op basis van de pesticiden voorkomend in normmethoden en in de EU en Aminoal/water prioriteitslijsten.

Azinfos-ethyl	Azinfos-methyl
Bromophos	Bromophos-ethyl
Chlorfenvinphos	Chlorpyrifos
Chlorpyrifos-methyl	Diazinon
Dichloorvos	Dimethoat
Disulfoton	Ethoprofos
Fenitrothion	Fenthion
Fonofos	Malathion
Methodathion	Mevinfos
Parathion-ethyl	Parathion-methyl
Pirimiphos-methyl	Terbufos

**Tabel 1 : lijst organofosforpesticiden**

Atrazine	Cyanazine
Desethylatrazine	Desisopropylatrazine
Hexazinone	Prometryn
Propazine	Sebutylazine
Simazine	Terbutryn
Terbutylazine	

**Tabel 2 : lijst triazine herbiciden**

## 2 PRINCIPE

De monsters met voldoende hoog droge stof gehalte worden eerst vermengd Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als droogmiddel, vervolgens gedopeerd met <sup>13</sup>C gemerkte pesticiden als interne standaarden en nadien onderworpen aan een sonicatie-extractie met aceton.

De daaropvolgende zuivering kan gebeuren door middel van SPE aan OASIS HLB patronen of door vloeistof-vloeistofextractie met dichloormethaan.

De gezuiverde extracten worden ingedampt, overgebracht in tolueen en on column geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom. Detectie gebeurt met een quadrupool massaspectrometer in SIM (selected ion monitoring) mode.

Voor de kwantificering kan gebruik gemaakt worden van de externe of de interne standaardmethode. Het gebruik van de MS detector laat toe  $^{13}\text{C}$ -gemerkte inwendige standaarden aan te wenden, waardoor gecorrigeerd kan worden voor mogelijke verliezen tijdens de opwerking.

Als alternatieve detectiemethoden kunnen GC-FPD en GC-NPD gebruikt worden. De eerste methode is geschikt voor organofosforpesticiden, de tweede voor zowel stikstof- als fosforpesticiden.

Voor de aanwending van deze detectoren wordt verwezen naar EPA 8141B. In het geval van onzuivere extracten (bijvoorbeeld slib), kan het gebruik van deze detectoren zelfs aangewezen zijn.

### 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 ultrasoonbad
- 3.5 vacuum-extractie eenheid (+ randmateriaal)
- 3.6 OASIS HLB patronen (6 ml, 200mg); deze bevatten een hars gemaakt uit een co-polymeer van divinylbenzeen en vinyl-pyrrolidinone
- 3.7 schudapparaat met horizontale beweging, 150 tot 300 slagen per minuut.
- 3.8 erlenmeyers van 100 ml
- 3.9 scheidrechters van 500 ml
- 3.10 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton
- 3.11 papierfilters
- 3.12 injectiespuiten voor het doperen met interne en recovery standaard-oplossing
- 3.13 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.14 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een on-column injector, een MS detector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur
- 3.15 injectiespuit voor autosampler van 10  $\mu\text{l}$
- 3.16 glazen autosampler vials
- 3.17 capillaire kolom met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 30 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25  $\mu\text{m}$ .

### 4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 dichloormethaan, aceton, toluen, methanol, methyl-tertiair-butyl ether : residu-analyse kwaliteit
- 4.2 natriumsulfaat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) : granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 4.4 HPLC water

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

- 4.5 Stockoplossingen van fosforpesticiden en triazines
- van elke bovenstaande fosforpesticide- en triazinecomponent wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van 100 µg/g in toluen gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard materiaal
- 4.6 Stockoplossing van <sup>13</sup>C-hexachloorbenzeen (interne standaard)
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal en bevat 100 µg/g <sup>13</sup>C-hexachloorbenzeen in toluen
- 4.7 Stockoplossing van <sup>13</sup>C-atrazine (interne standaard)
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal en bevat 100 µg/g <sup>13</sup>C atrazine in toluen
- 4.8 Stockoplossing van PCB 112 (recovery standaard)
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal en bevat 100 µg/g PCB 112 in toluen
- 4.9 Standaard werkoplossingen van fosforpesticiden voor lineariteitscontrole
- deze worden uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen gemaakt in toluen
  - de oplossingen bevatten:
    - native componenten variërend in concentratie van 0,2 µg/g tot 20 µg/g
    - <sup>13</sup>C interne standaarden met een constante concentratie van 1 µg/g
    - PCB 112 met een constante concentratie van 1 µg/g
- 4.10 Standaard werkoplossingen van triazines voor lineariteitscontrole
- deze worden uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen gemaakt in toluen
  - de oplossingen bevatten:
    - native componenten variërend in concentratie van 0,2 µg/g tot 20 µg/g
    - <sup>13</sup>C-atrazine met een constante concentratie van 1,8 µg/g
    - PCB 112 met een constante concentratie van 1 µg/g
- 4.11 Doperingsoplossing van fosforpesticiden
- deze wordt bereid in aceton uitgaande van zuiver standaardmateriaal en bevat ongeveer 2000 µg/g per organofosforpesticidecomponent
- 4.12 Doperingsoplossing van triazinepesticiden
- deze wordt bereid in aceton uitgaande van zuiver standaardmateriaal en bevat ongeveer 1500 µg/g per triazinecomponent
- 4.13 Doperingsoplossing van fosfor- en triazinepesticiden
- deze wordt bereid in aceton uitgaande van de doperingsoplossingen van fosfor- en triazinepesticiden met een eindconcentratie van ongeveer 25 µg/g per pesticidecomponent
- 4.14 Doperingsstandaardoplossing van <sup>13</sup>C-hexachloorbenzeen en <sup>13</sup>C-atrazine
- uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen van <sup>13</sup>C-hexachloorbenzeen en <sup>13</sup>C-atrazine, wordt een verdunning van ongeveer 25 µg/g gemaakt in aceton
- 4.15 Kalibratie werkoplossing van triazines
- uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen van triazines, <sup>13</sup>C-atrazine en PCB 112 wordt een verdunning gemaakt van 1 µg/g in toluen
- 4.16 Kalibratie werkoplossing van fosforpesticiden
- uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen van fosforpesticiden, <sup>13</sup>C-atrazine, <sup>13</sup>C hexachloorbenzeen en PCB 112 wordt een verdunning gemaakt van 1 µg/g in toluen

## 5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

~~Bij de monsternamen wordt gebruik gemaakt van donkergekleurde glazen flessen, afgesloten met glazen stoppen of plastic stoppen met teflon inlage.  
Stalen worden koel bewaard (max. 7°C).~~

Voor de monsterconservering en -bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.  
De monstervoorbehandeling is beschreven in CMA/5/B

~~Van bodemstalen worden deeltjes (hout, keien, ...) met een diameter groter dan 5 mm voorafgaandelijk door zeven verwijderd~~

~~Bodem en vaste afvalstoffen zijn maximaal 4 dagen houdbaar. Mits droging door vermenging met diatomeeënaarde of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zijn ze echter gedurende een maand houdbaar in de koelkast.  
Extracten zijn gedurende 40 dagen houdbaar (cfr. EPA).~~

## 6 ANALYSEPROCEDURE

### 6.1 EXTRACTIE DOOR SONICATIE IN ACETON

Meng het monster met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (verhouding 1/1) en weeg 20 g van het mengsel af in een erlenmeyer van 100 ml. Dopeer met interne standaarden, zodat de eindconcentratie in het meetextract ongeveer 1ppm bedraagt, voeg 25 ml aceton toe en soniceer gedurende 30 minuten. Filtreer de acetonfase af (spoel het staal 3 maal na met enkele ml aceton).

In geval van zuivering m.b.v. SPE OASIS (zie punt 6.2.1): damp de acetonfase in met N<sub>2</sub> tot 1 ml en voeg vervolgens 50 ml HPLC water toe

In geval van zuivering met vloeistof-vloeistof extractie (zie punt 6.2.2) wordt de acetonfase niet ingedampt

### 6.2 ZUIVERING VAN EXTRACTEN EN CONCENTRERING

Voor de zuivering van de extracten kan men opteren voor 2 verschillende methodes namelijk SPE met OASIS HLB patronen of vloeistof-vloeistof extractie met dichloormethaan.

#### 6.2.1 WERKWIJZE VOOR SPE MET OASIS HLB PATROON

Plaats de OASIS HLB patronen op een vacuüm extractie eenheid en conditioneer de SPE fase met 6 ml methanol/MTBE (10/90). Reinig met achtereenvolgens 6 ml methanol en 6 ml HPLC water.

Laad het staal (mengsel van 1 ml ingedampt acetonextract en 50 ml HPLC H<sub>2</sub>O) en spoel na met 5 ml HPLC H<sub>2</sub>O. Droog SPE fase gedurende ongeveer 1 uur met lucht.

Onderbreek het vacuüm en blaas gedurende enkele minuten N<sub>2</sub> door de patronen. Verwijder de afvalvloeistof en plaats een rek met opvangvials. Elueer met 8 ml methanol/MTBE (10/90) en droog het opgevangen eluaat over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Damp in onder N<sub>2</sub> tot ongeveer 1 ml en voer een solventwissel uit naar 500 µl toluen. Dopeer met recovery standaard (eindconcentratie van ongeveer 1ppm). Meet met GC/MS methodes voor fosforpesticiden en triazines.

Het grote voordeel bij het gebruik van deze patronen is dat deze tussen het conditioneren en het laden van de stalen niet moeten vochtig gehouden worden.

Alle stappen worden met een zodanig debiet uitgevoerd dat het solvent of het staal op continue wijze uit de opstelling druppelt.

### 6.2.2 VLOEISTOF-VLOEISTOF EXTRACTIE MET DICHLOORMETHAAN

Breng 250 ml HPLC water in een scheidrechter van 500 ml en voeg het extract (25 ml aceton) toe aan de waterfase. Voeg 25 ml dichloormethaan toe en schud 30 minuten. Droog de dichloormethaanfase over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Extraheer een tweede maal met 25 ml dichloormethaan en droog de dichloormethaanfase over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en voeg beide extracten samen.

Damp in onder  $\text{N}_2$  tot ongeveer 1 ml en voer een solventwissel uit naar 500  $\mu\text{L}$  toluen. Dopeer met recovery standaard (eindconcentratie ongeveer 1 ppm). Meet met GC/MS methodes voor fosforpesticiden en triazines

Indien er een emulsie gevormd wordt, kan deze worden gebroken door te centrifugeren.

### 6.3 GC-MS ANALYSE

Typische instellingen voor de GC-MS bepaling van OPP en triazines zijn hieronder weergegeven.

#### 6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GC-MS

Kolom : DB5-XLB 30m X 0,25mm X 0,25  $\mu\text{m}$  met apolaire voorkolom 1,5 m X 0,53 mm

Draaggas helium, druk 75 kPa

Interfacetemperatuur : 275°C

Brontemperatuur : 250°C

Ionisatie : electron energy 70 eV, electron current 150  $\mu\text{A}$

De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 131, 219, 264 en 414 m.b.v. het referentiegas heptacosyl (PFTBA).

Meting in SIM modus

Injectie 1  $\mu\text{l}$  on column met als solvent toluen

#### 6.3.2 GC-MS CONDITIES VOOR DE BEPALING VAN FOSFORPESTICIDEN

In de onderstaande tabel zijn de elutievolgorde van de fosforpesticiden en de respectievelijke m/z waarden weergegeven zoals bekomen met bovenstaande en volgende GC-MS condities :

injectietemp.: 115°C, isotherm gedurende 0 min

opwarmingssnelheid: 10 °C/min

eindtemp.: 315 °C gedurende 2 min

solvent delay : 4 min

run tijd : 22 min

De vetgedrukte massa in de tabel is de massa van het kwantificatie-ion.

	component	massa 1	massa 2
1	Dichloorvos	79	<b>109</b>
2	Mevinfos	109	<b>127</b>
3	Ethoprofos	<b>97</b>	158
4	<sup>13</sup> C -HCB	<b>290</b>	292
5	Dimethoat	<b>87</b>	93
6	<sup>13</sup> C -atrazine	203	<b>218</b>
7	Terbufos	<b>231</b>	233
8	Diazinon	<b>137</b>	179
9	Fonofos	<b>109</b>	137
10	Disulfoton	<b>88</b>	97
11	Chlorpyrifos-methyl	<b>286</b>	288
12	Parathion-methyl	<b>125</b>	263
13	Pirimifos-methyl	276	<b>290</b>
14	Malathion	<b>125</b>	173
15	Fenitrothion	<b>125</b>	277
16	Chlorpyrifos-ethyl	<b>314</b>	316
17	Fenthion	125	<b>278</b>
18	Parathion-ethyl	<b>291</b>	292
19	Bromofos-methyl	329	<b>331</b>
20	Chlorfenvinfos	<b>267</b>	269
21	Bromofos-ethyl	357	<b>359</b>
22	Methidiathion	<b>85</b>	145
23	PCB 112	<b>326</b>	328
24	<sup>13</sup> C pp'-DDT	<b>247</b>	279
25	Azinfos-methyl	<b>77</b>	160
26	Azinfos-ethyl	<b>77</b>	160

**Tabel 3 : Elutievolgorde van de fosforpesticiden en de respectievelijke m/z waarden**

De componenten worden berekend met <sup>13</sup>C hexachloorbenzeen of met <sup>13</sup>C atrazine als interne standaard. Hier verdient atrazine de voorkeur door zijn meer polaire karakter. In geval van verstoring van het <sup>13</sup>C -atrazine signaal kan evenwel gebruik gemaakt worden van <sup>13</sup>C -hexachloorbenzeen.

De nummering voor de componenten stemt overeen met de nummering op het TIC chromatogram in bijlage 1.

PCB 112 wordt gebruikt als recovery standaard.

### 6.3.3 GC-MS CONDITIES VOOR DE BEPALING VAN TRIAZINES

In de onderstaande tabel zijn de elutievolgorde van de triazines en de respectievelijke m/z waarden weergegeven zoals bekomen met bovenstaande en volgende GC-MS condities:

injectietemp. 115°C, isotherm gedurende 0 min

opwarmsnelheid: 25 °C/min

eindtemp. 306 °C gedurende 0 min

solvent delay : 5 min

run tijd : 11 min



De vetgedrukte massa is de massa van het kwantificatie-ion

	component	massa 1	massa 2
1	Desisopropylatrazine Desethylatrazine	68	<b>172</b>
2	Simazine Atrazine	<b>172</b>	200
2	<sup>13</sup> C atrazine	203	<b>218</b>
3	Propazine Terbutylazine	<b>214</b>	216
4	Sebutylazine	<b>200</b>	214
5	Prometryn	<b>184</b>	241
6	Terbutryn	<b>185</b>	226
7	Cyanazine	<b>68</b>	225
8	PCB 112	<b>326</b>	328
9	Hexazinon	83	<b>171</b>

**Tabel 4: Elutievolgorde van de triazines en de respectievelijke m/z waarden**

Alle componenten worden berekend met <sup>13</sup>C atrazine als interne standaard.

De nummering voor de componenten stemt overeen met de nummering op het TIC chromatogram in bijlage 2.

PCB 112 wordt gebruikt als recovery standaard.

Alle berekeningen werden uitgevoerd met <sup>13</sup>C -atrazine als interne standaard. Hierbij werd massa 218 gebruikt als kwantificatie-ion, omdat massa 203 gevoelig is voor interferentie bij toenemende atrazine-concentratie.

#### **6.3.4 METING EN KALIBRATIE**

De kwantitatieve bepaling van de verschillende pesticiden gebeurt volgens de interne standaard methode. Hierbij wordt elke pesticide verbinding gekwantificeerd ten opzichte van een <sup>13</sup>C gemerkte interne standaard die bij het begin van de opwerking aan het te analyseren monster werd toegevoegd.

Minstens bij het begin en het einde van elke analysereeks en verder om de 10 preparaten wordt de kalibratie-standaardoplossing geïnjecteerd. Van elke pesticide worden de ionenchromatogrammen gegenereerd en wordt de piekoppervlakte van het kwantificatie-ion gemeten.

Relatieve responsfactoren worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten van de kwantificatie-ionen van de te bepalen pesticide componenten en de gebruikte interne standaarden (zie verder : in punt 7.1.)

Voor de interne standaarden worden relatieve responsfactoren bepaald t.o.v. de recovery standaard.

Injecteer een procedureblanco (een blanco waterstaal of een hoeveelheid Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), het controlestaal (zie punt 8.5) en de stalen.

### 6.3.5 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van pesticide componenten in de monsters wordt bevestigd op basis van onderstaande gegevens en criteria:

- de registratie van een piek bij de karakteristieke massa's van de twee geselecteerde ionen
- de retentietijd. deze mag niet meer afwijken dan 5 seconden van de retentietijd geregistreerd voor de kalibratie-oplossing eventueel vermeerderd met de verschuiving van de inwendige standaard
- de signaal/ruis verhouding, waarbij voor de betrokken ionen een piekhoogte groter dan 3 keer de ruishoogte dient gemeten te zijn

## 7 BEREKENINGEN

### 7.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN (KALIBRATIE)

Op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van de natieve pesticide component en de bijhorende interne standaard in de respectievelijke ionenchromatogrammen van de kalibratie-oplossing wordt voor elke pesticidecomponent de relatieve responsfactor (RRF) op de volgende wijze berekend :

$$R \quad R_i = \frac{(A_i \times C_{IS})}{(A_{IS} \times C_i)}$$

met :

RRF<sub>i</sub> = relatieve responsfactor van pesticidecomponent i

A<sub>i</sub> = piekoppervlakte van pesticidecomponent i bij injectie van de kalibratieoplossing

C<sub>i</sub> = concentratie (in ng/μl) van pesticidecomponent i in de kalibratieoplossing

C<sub>IS</sub> = concentratie (in ng/μl) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing

A<sub>IS</sub> = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratie-oplossing

Voor de bepaling van de pesticidegehalten in een monster wordt gebruik gemaakt van de gemiddelde RRF-waarden bekomen uitgaande van twee injecties van de kalibratie-oplossing, namelijk de laatste voorafgaand aan en de eerste volgend op het monsterpreparaat.

## 7.2 GEHALTE VAN DE PESTICIDE-COMPONENTEN IN HET MONSTER

Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakten van de pesticidecomponent en de bijhorende interne standaard in de respectievelijke ionenchromatogrammen van het monsterpreparaat en rekening houdend met de relatieve responsfactor van de beschouwde pesticidecomponent, kan de concentratie van de pesticidecomponent in het monster met behulp van onderstaande formule berekend worden :

$$C_i = \frac{(A_i \times g_{IS})}{(A_{IS} \times \langle RRF_i \rangle \times G \times 10^{-9})}$$

met

$C_i$  = het gehalte (in  $\mu\text{g/g}$  d.s. =  $\text{mg/kg}$  d.s.) van de pesticidecomponent  $i$  in het monster

$A_i$  = piekoppervlakte van de geïdentificeerde pesticidecomponent  $i$  bij injectie van het preparaat

$A_{IS}$  = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van het preparaat

$g_{IS}$  = hoeveelheid van de overeenkomstige interne standaard toegevoegd aan het monster (in ng)

$\langle RRF_i \rangle$  = de gemiddelde relatieve responsfactor voor pesticidecomponent  $i$  uitgaande van twee injecties van de kalibratie-oplossing, nl. de laatste voorafgaand aan en de eerste volgend op het monsterpreparaat

$G$  = hoeveelheid (in g d.s.) oorspronkelijk monster welke geëxtraheerd werd, omgerekend naar droge stof basis

Bovenstaande formules gelden enkel voor zover de procedureblanco verwaarloosbaar klein is t.o.v. het gehalte in het monsterpreparaat (zie verder in punt 8). Voor rapportering worden de gehalten afgerond tot op twee beduidende cijfers.

Rekening houdend met de Vlaamse milieuregeling wordt voor bodem en vaste afvalstoffen 0,01  $\text{mg/kg}$  d.s. als onderste rapporteergrens gehanteerd, tenzij uit de analyse-aanvraag de noodzaak van lagere bepalinglimieten blijkt (bijv. voor vaststelling van achtergrondwaarden in bodem).

## 8 KWALITEITSCONTROLE

### 8.1 LINEARITEIT EN HERHAALBAARHEID

Voor het uitvoeren van een lineariteitstest wordt een reeks van standaardoplossingen geïnjecteerd waarin de verschillende natieve verbindingen in oplopende concentraties en de inwendige standaarden in een constante concentratie aanwezig zijn. Bij uitzetten van de verhouding van de detectorrespons van een component en de inwendige standaard in functie van de verhouding van de concentratie van de component en de interne standaard ( $A_i/A_{IS}$  i.f.v.  $C_i/C_{IS}$ ) dient voor elke verbinding een rechte bekomen te worden waarvan de variatiecoëfficiënt  $V_{xo}$  (zie ISO-8466-1990:1) kleiner is dan 15% of de correlatiecoëfficiënt groter is dan 0,995.

Bijkomend zet men onderstaande verhouding uit ten opzichte van  $C_i$ .

$$\frac{(A_i \times C_{IS})}{(A_{IS} \times C_i)}$$

Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van bovenstaande verhouding t.o.v. de gemiddelde waarde maximaal 15% bedraagt.

De lineariteitstest wordt uitgevoerd voor alle in de lijsten in tabel 1 en 2 aanwezige verbindingen. De minimum detecteerbare hoeveelheid wordt bepaald uit de signaal-ruisverhouding die voor een aantal verbindingen geregistreerd werd in het chromatogram van een kalibratiestandaard uit het midden van het lineair gebied

Een typisch lineair bereik voor de fosforpesticiden en triazinen ligt tussen 0,1 en 5,5 µg/g. De  $V_{x0}$  waarden liggen voor dit gebied tussen 1 en 7%

## 8.2 RRF-WAARDEN

Bij herhaalde injectie van de kalibratiestandaard dienen de herhaalbaarheden van de RRF-waarden kleiner te zijn dan 10%.

Binnen een analysereeks mogen de RRF-waarden van twee opeenvolgende injecties van de kalibratiestandaard maximaal 15 % van elkaar afwijken.

## 8.3 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN

Minimum detecteerbare hoeveelheden (in pg) zijn een maat voor de gevoeligheid van de apparatuur en worden bepaald op basis van de signaal-ruis verhoudingen bekomen voor de kalibratiestandaard :

$$M = D \times \frac{R}{P} \times \frac{C \times V \times 10}{H}$$

met :

RG = de "peak-to-peak" ruishoogte aan de voet van de piek van het kwantificatie-ion van de pesticidecomponent

PH = de piekhoogte van het kwantificatie-ion van de pesticidecomponent

C = concentratie van de pesticidecomponent in de kalibratiestandaard (in ng/µl)

V = het geïnjecteerde volume

De minimum detecteerbare hoeveelheden worden bepaald voor enkele componenten gekozen over het volledige retentietijdsgebied van het chromatogram.

Typische waarden zijn :

- fonofos : 0,3 pg
- fenitrothion : 0,9 pg
- bromofos-ethyl : 2,7 pg
- simazine + atrazine : 0,8 pg
- prometryn : 0,7 pg
- cyanazine : 2,0 pg

## 8.4 PROCEDUREBLANCO

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. Het geregistreerde chromatogram moet vrij zijn van interfererende pieken groter dan 10% van de pieken geregistreerd voor het monster met uitzondering van monsterwaarden kleiner dan vijfmaal de gevraagde

rapporteergrens, waarvoor de interfererende pieken niet groter mogen zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens.

### 8.5 CONTROLEMONSTER

Bij elke analysereeks wordt een controlemonster meegenomen. Dopeer met dit doel blancowater of blancobodem met een aceton oplossing van pesticiden.

De gemeten gehalten dienen gelegen te zijn tussen 70 en 130% van de reële waarde met uitzondering van enkele pesticiden waarvoor te lage terugvindingswaarden worden opgetekend (zie verder onder punt 10).

Eventueel worden de waarden opgetekend in een controlekaart en moeten zij voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.

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

### 8.6 RECUPERATIERENDEMENT VAN DE INWENDIGE STANDAARD

Voor elk monster wordt het recuperatierendement van de inwendige standaard(en) bepaald, dit door vergelijking van de oppervlakten van de inwendige standaard(en) en de recovery standaard :

$$R\% = \frac{A_{IS} \cdot g_{RS} \cdot 100}{A_{RS} \cdot g_{IS} \cdot RRF_{IS}}$$

met

AIS = oppervlakte van de inwendige standaard in het staal

ARS = oppervlakte van de recovery standaard in het staal

gRS = toegevoegde hoeveelheid recovery standaard aan het eindextract

gIS = toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard aan het monster voor de monsterzuivering

RRFi = relatieve responsfactor van de inwendige standaard t.o.v. de recovery standaard, bepaald aan de hand van het kalibratiemengsel

Verantwoorde kwantificering is slechts dan toegelaten indien het recuperatierendement van de inwendige standaard minimaal 40 % bedraagt voor <sup>13</sup>C -atrazine en minimaal 50% voor <sup>13</sup>C -hexachloorbenzeen.

## 9 ANALYSEGANG

~~Een typische analysegang is hieronder schematisch weergegeven:~~

~~1. Bij elke ernstige instrumentele ingreep (bijv. reiniging van de bron of installeren van een nieuwe kolom) of op regelmatige basis:~~

~~———— injecteer kalibratieoplossingen pesticiden van verschillende concentratie~~

~~———— bepaal  $V_{xo}$  van de regressierechte~~

~~———— is  $V_{xo} \leq 15\%$ ?~~

— bepaal lineair bereik

2. Per analysereeks:

— injecteer solventblanke

— injecteer werkoplossing pesticiden en bereken RRF1

— injecteer procedureblanco

— injecteer controlemonster; bereken en verifieer het gehalte

— injecteer monsterpreparaten (max. 10)

— injecteer werkoplossing pesticiden, bereken RRF2 en  $\langle RRF \rangle$  is  $0,8 \frac{RRF1}{RRF2}$

$<1,15$ ?

verifieer de blancobijdrage:  $A_i(\text{blanco}) < 0,1 * A_i(\text{monster})$ ?

bereken de recuperatierendementen: is  $R\% > 40\%$  ( $^{13}\text{C}$ -atrazine)?

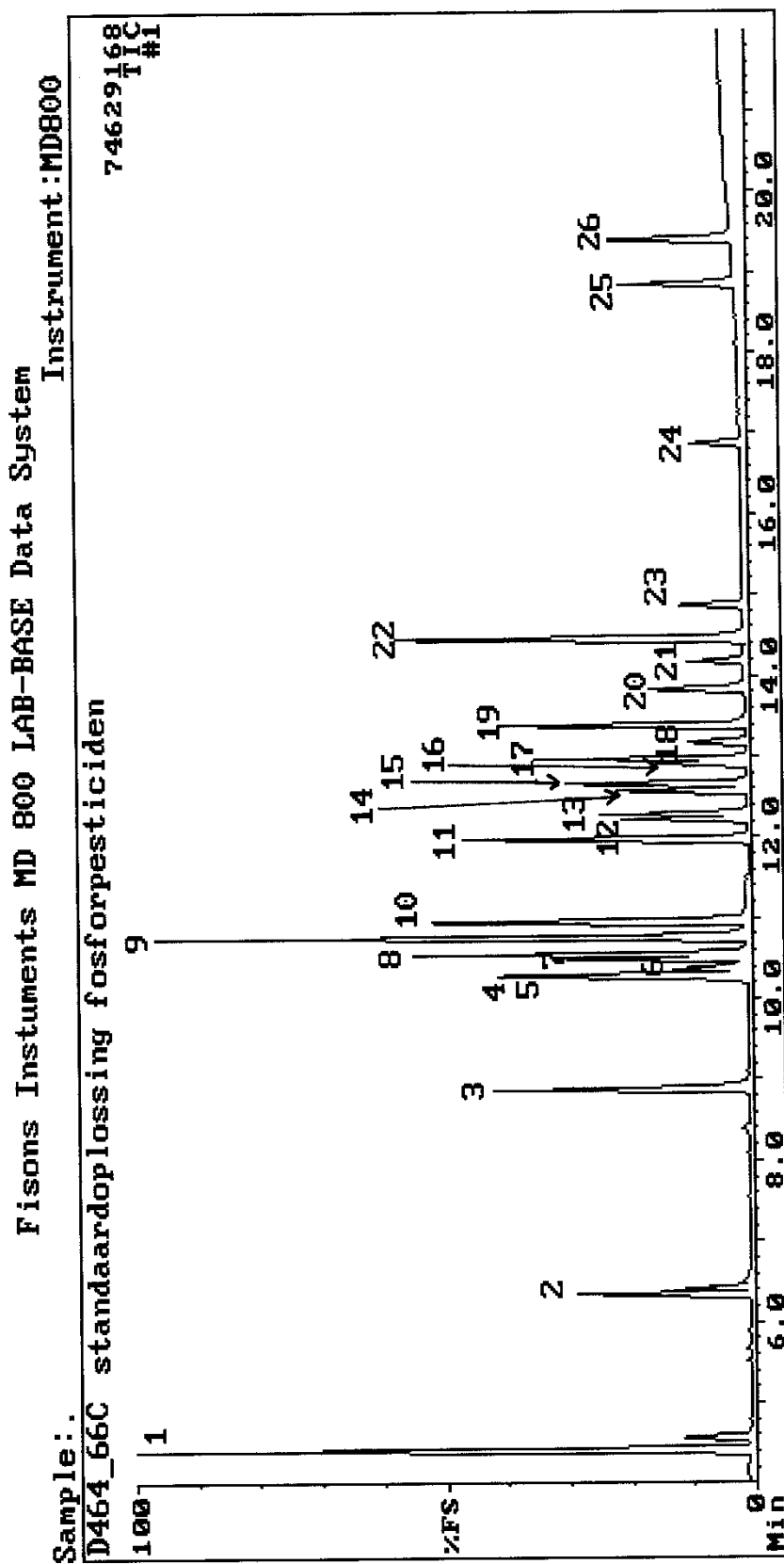
—  $R\% > 50\%$  ( $^{13}\text{C}$ -hexaCBz)?

bereken de gehalten voor het monster

## 9 METHODEKARAKTERISTIEKEN

Voor een bodemstaal gedopeerd op een concentratieniveau van 0,2 mg/kg ds ligt de terugvinding van de meeste fosforpesticiden tussen 70 en 95 % met een relatieve standaarddeviatie kleiner dan 15 %. Lagere terugvindingswaarden zijn er voor disulfoton (slechts 46 %), dichloorvos (43 %), terbufos (60 %) en bromofos-ethyl (62 %).

De terugvinding van de triazines ligt tussen 80 en 100 % met een relatieve standaarddeviatie kleiner dan 10 %. Enkel voor de som van desisopropyl- en desethylatrazine ligt deze hoger (17 %).

**BIJLAGE A**  
**TIC VAN ORGANOFOSFORPESTICIDEN**

**BIJLAGE B**  
**TIC VAN TRIAZINE-TYPE HERBICIDEN**