

Polychlorodibenzo-p-dioxines en polychlorodibenzofuranen in bodem en afvalstoffen

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	4
2	Principe	4
2.1	<i>Zure destructie</i>	4
2.2	<i>Extractie</i>	5
2.3	<i>Zuivering</i>	5
2.4	<i>Identificatie en kwantificering van de PCDD/DF</i>	5
3	Apparatuur en materiaal	5
4	Reagentia en oplossingen	6
4.1	<i>Reagentia</i>	6
4.2	<i>Standaardoplossingen</i>	7
5	Monsterconservering en -bewaring	7
6	Analyseprocedure	8
6.1	<i>Zure destructie</i>	8
6.2	<i>Extractie</i>	8
6.3	<i>Gecombineerde silicazuivering en aluminafractionering</i>	9
6.4	<i>GPC-fractionering</i>	9
6.5	<i>Indampen van het eindextract</i>	9
6.6	<i>Meting</i>	10
6.6.1	GC-parameters	10
6.6.2	MS-parameters	10
6.6.3	Kalibratie	12
6.6.4	Identificatie	16
7	Berekeningen	16
7.1	<i>Relatieve responsfactoren</i>	16
7.2	<i>Gehalte van de PCDD/PCDF-congeneren in het staal</i>	17
7.3	<i>Aantoonbaarheidsgrens voor niet-gedetectedeerde PCDD/PCDF-congeneren in het staal</i>	17
7.4	<i>Totaalgehalte, uitgedrukt als TEQ</i>	18
7.5	<i>Rapportering</i>	19
8	Kwaliteitscontrole	19
8.1	<i>Relatieve responsfactoren</i>	19
8.2	<i>Responslineariteit</i>	19
8.3	<i>Gaschromatografische scheiding</i>	20
8.4	<i>Massaspectrometrische resolutie</i>	20

8.5	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheid</i>	20
8.6	<i>Procedureblanco</i>	20
8.7	<i>Controlestaal</i>	21
8.8	<i>Recuperatierendement van de interne standaarden</i>	21
9	Referenties	22
BIJLAGE A : Chromatogrammen		23

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure is nieuw en beschrijft de bepaling van polychloordibenzo-p-dioxines en polychloordibenzofuranen ("dioxines") in bodem en afvalstoffen.

De analysemethode is gericht op de isomeerspecifieke bepaling van de 17 meest toxische congenen, nl. de tetra- t/m octagechloreerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen met chloorsubstitutie op tenminste de 2, 3, 7 en 8- positie (zie tabel 6). Aan de hand van de gehalten van deze congenen wordt het totale gehalte aan toxiciteitsequivalenten (TEQ) berekend, conform de in de Vlaamse regelgeving opgenomen benadering volgens [NATO/CCMS-WHO \(2005\)](#).

De volgende afkortingen worden in deze procedure gebruikt:

PCDD	polychloordibenzo-p-dioxine
PCDF	polychloordibenzofuraan
T4CDD	tetrachloordibenzo-p-dioxine
P5CDD	pentachloordibenzo-p-dioxine
H6CDD	hexachloordibenzo-p-dioxine
H7CDD	heptachloordibenzo-p-dioxine
O8CDD	octachloordibenzo-p-dioxine
T4CDF	tetrachloordibenzofuraan
P5CDF	pentachloordibenzofuraan
H6CDF	hexachloordibenzofuraan
H7CDF	heptachloordibenzofuraan
O8CDF	octachloordibenzofuraan
TEQ	toxiciteitsequivalenten in relatie tot 2,3,7,8-T4CDD
13C-PCDD	koolstof-13 gemerkte PCDD
GC/HRMS	gaschromatografie/hoge resolutie massaspectrometrie

2 PRINCIPE

De gevolgde analysemethode voor afval omvat de volgende stappen :

- zure destructie en filtratie
- vloeistof/vloeistof-extractie van het filtraat en soxhletextractie van het residu
- opzuivering over zure en basische silicakolom
- fractionering over aluminakolom
- fractionering dmv Gel Permeatie Chromatografie (GPC)
- meting met GC/HRMS.

2.1 ZURE DESTRUCTIE

Zuurbehandeling met verdund zoutzuur (HCl) is een ontsluitingsmethode die toelaat om voor specifieke matrices het rendement van de daaropvolgende extractie gecontroleerd en hoog te houden. Deze methodiek wordt toegepast op matrices die mengbaar zijn met het waterig zuur destructiemilieu (bv. bodems en afvalmonsters). Voor shredderstalen kan de zure destructie niet toegepast worden.

Na de zure destructie wordt gefiltreerd; het filtraat en het residu worden afzonderlijk geëxtraheerd.

2.2 EXTRACTIE

Van het residu wordt een hoeveelheid overeenkomend met ongeveer 5 g droge stof Soxhlet geëxtraheerd na chemische droging met natriumsulfaat. Indien nodig wordt het staal vooraf ingedikt (bv. door te vriesdrogen). De toepassing van een droogstap dient op het analyseverslag vermeld te worden. De Soxhletextractie wordt uitgevoerd met toluen gedurende minimum 10 uur.

De controle van de extractierementen wordt uitgevoerd door voorafgaandelijke additie van de overeenkomstige ¹³C-gemerkte PCDD/DF-congeneren.

2.3 ZUIVERING

Het extract wordt gezuiverd over een kolom met zure en basische silica gevolgd door fractionering over basische alumina. Indien deze zuivering niet volstaat kan de clean-up hernomen worden over een kolom met grotere dimensies.

Indien nodig (bv. bij zwavelinterferentie) wordt een bijkomende fractionering uitgevoerd met gelpermeatie chromatografie (GPC).

2.4 IDENTIFICATIE EN KWANTIFICERING VAN DE PCDD/DF

De extracten worden geanalyseerd met GC/HRMS in SIR (selected ion recording). Hierbij worden de componenten gedetecteerd door de selectie en registratie van de twee meest intense ionen van het moleculair ion cluster van de native PCDD/PCDF en de ¹³C-gemerkte congenen. Het totale aantal te meten ionen is verdeeld over verschillende acquisitiegroepen. Deze groepen worden sequentieel gemeten, gedurende de tijdsintervallen waarin de overeenkomstige componenten elueren van de GC-kolom. De juiste tijdsintervallen worden vooraf met behulp van standaarden bepaald. De resolutie van de HRMS wordt vóór elke analysereeks afgesteld op tenminste 10000. Identificatie en kwantificering van de PCDD/PCDF congenen gebeurt m.b.v. de overeenkomstige ¹³C-gemerkte congenen, welke bij het begin van de extractie aan het staal worden toegevoegd (interne standaard methode).

Door toevoegen van recoverystandaarden (13C-1,2,3,4-T4CDD en 13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD) aan de extracten vóór de instrumentele meting kunnen terugvindingen van de interne standaarden berekend worden.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- Glazen wegwerppipetten
- Injectiespuiten van 50, 100 en 250 µl
- Membraanfilters (type 'Whatman RC 55' of gelijkwaardig)
- Glasvezelfilters (type 'MN GF-1' of gelijkwaardig)
- Papierfilters (type 'Whatman Black Ribbon Ashless Filter Papers' of gelijkwaardig)
- Soxhlet-apparaat (extractiehuls / rondbodempolf)
- Extractiehuizen (cellulose)

- Kooksteentjes, voorgeëxtraheerd met dichloormethaan in een soxhlet-apparaat gedurende min. 1 uur
- Elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- Eenheid voor het affiltreren bij onderdruk, bestaande uit een vacuumpomp en een filtreeropstelling met opvang van het eluaat
- Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- Glazen chromatografische kolommen met gefritteerde basis
- Glazen monsternameflesjes
- Glazen meetflesje met insert voor autosampler
- GPC-toestel voorzien van een Waters Envirogel kolom, 300mm lengte, 19mm diameter, 10µm deeltjesgrootte (of gelijkwaardig)
- GC-HRMS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf met autosampler, een massaspectrometer, een PC met sturings- en dataverwerkingsprogramma's. De detectie gebeurt met een electron impact hoge resolutie MS (EI-HRMS).
- DB-5ms GC-kolom 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm of gelijkwaardig. Dit kolomtype heeft als voordeel dat de analyseduur wordt beperkt, maar sommige componenten kunnen wel geïnterfereerd worden. Bij twijfel over de analyseresultaten of bij overschrijding van de normwaarden kan beslist worden de analyse te hernemen op een DB-Dioxin kolom 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm of gelijkwaardig. De analyseduur is op dit type kolom aanzienlijk langer, maar biedt meer garantie tegen interferenties.
- Gebruikelijk laboratoriumglaswerk

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

4.1 REAGENTIA

- dichloormethaan, aceton, toluen, n-hexaan, nonaan : residu-kwaliteit of gelijkwaardig
- ultrapuur water
- natriumsulfaat : granulair en watervrij (Merck p.a. of gelijkwaardig); dient na opening bewaard te worden bij 130 °C in een droogoven
- silica: Merck 'Kieselgel 100' 70-230 mesh of gelijkwaardig; dient na opening geactiveerd te worden gedurende minstens 16 u op 130°C en wordt vervolgens bewaard bij 130 °C
- zwavelzuur : 95-97%
- natriumhydroxide : p.a. of gelijkwaardig
- zoutzuur 37% : p.a. of gelijkwaardig
- zure silica (silica/H₂SO₄ 44%) : giet 28 g geactiveerde silica en 22 g zwavelzuur in een erlenmeyer, sluit de erlenmeyer luchtdicht af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; pas zonodig de hoeveelheden evenredig aan; kan max. 1 week bewaard worden
- basische silica (silica/NaOH 33% 1N) : voeg aan 33.5 g geactiveerde silica 16.5 g 1N NaOH oplossing toe, sluit de erlenmeyer luchtdicht af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; pas zonodig de hoeveelheden evenredig aan; kan max. 1 week bewaard worden
- alumina : basisch (B), activiteit Super I (ICN) De alumina wordt niet voorbehandeld, en wordt bewaard in de goed gesloten container (max. 500 g)
- PFK (perfluorokerosene) : referentievloeistof voor tuning van de HRMS

4.2 STANDAARDOPLOSSINGEN

- Stockoplossingen:
 - “Extraction spike” 13C-congeneren(‘interne’ standaarden): als moederoplossingen worden BCR CRM 614-S7 en –S6 gehanteerd (of gelijkwaardig); deze bevatten 13C-2,3,7,8-T4CDD, 13C-1,2,3,7,8-P5CDD, 13C-1,2,3,4,7,8-H6CDD, 13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD, 13C-2,3,7,8-T4CDF, 13C-2,3,4,7,8-P5CDF, 13C-1,2,3,7,8-P5CDF, 13C-1,2,3,4,7,8-H6CDF, 13C-1,2,3,6,7,8-H6CDF, 13C-2,3,4,6,7,8-H6CDF, 13C-1,2,3,7,8,9-H6CDF (elk 100 pg/μl) en 13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD, 13C-O8CDD, 13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF, 13C-1,2,3,4,7,8,9-H7CDF en 13C-O8CDF (elk 200 pg/μl) in n-nonaan
 - recoverystandaarden : als moederoplossing wordt BCR CRM 614-S8 gehanteerd (of gelijkwaardig); deze bevat 13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD en 13C-1,2,3,4-T4CDD (elk 400 pg/μl) in n-nonaan
 - De bovenstaande stockoplossingen zijn 5 jaar houdbaar indien in een goed gesloten maatkolf in de koelkast bewaard.
- Werkoplossingen:
 - Interne standaard (16 13C-congeneren): uit de moederoplossing van de “Extraction spike” 13C-congeneren wordt gravimetrisch een verdunning bereid van ca. 4-8 pg/μl in n-nonaan; deze wordt als interne standaard-werkoplossing gebruikt.
 - Recoverystandaard: uit de moederoplossing wordt gravimetrisch een verdunning bereid van ca. 16 pg/μl in n-nonaan
 - Controle responslineariteit en kalibratie GC-HRMS : als werkoplossingen voor de kalibratie en controle van de responslineariteit wordt rechtstreeks gebruik gemaakt van BCR CRM 614-S0 t/m S5 (of gelijkwaardig); deze oplossingen bevatten alle van toepassing zijnde natieve en 13C-gemerkte PCDD/PCDF congeneren in concentraties zoals weergegeven in tabel 1.
 - De bovenstaande werkoplossingen zijn 2 jaar houdbaar, indien in een goed gesloten maatkolf in de koelkast bewaard. De oplossingen BCR CRM 614-S0 t/m S5 zijn 5 jaar houdbaar zijn.

Congeneren	S0	S1	S2	S3	S4	S5
tetra	0.1	0.2	0.8	4	20	80
penta, hexa	0.5	1	4	20	100	400
hepta, octa	1	2	8	40	200	800
¹³ C-tetra, -penta, -hexa	10	10	10	10	10	10
¹³ C-hepta, -octa	20	20	20	20	20	20

Tabel 1: Concentraties (in pg/μl) van de GC-HRMS werkoplossingen

5 MONSTERCONSERVERING EN -BEWARING

Voor monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar de voorschriften die gelden voor PCBs zoals beschreven in CMA/1/B.

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

6 ANALYSEPROCEDURE

Opmerking : alle glaswerk en andere materialen die kunnen verhit worden tot 450°C dienen voor gebruik uitgebakken te worden op 450°C en vlak voor het eigenlijke gebruik voorgespoeld te worden met dichloromethaan teneinde de contaminatie van PCDD/PCDF tot een minimum te beperken.

6.1 ZURE DESTRUCTIE

Zure destructie ter voorbereiding van de extractie wordt toegepast op matrices waarvoor adsorptie aan vaste deeltjes vermoed wordt. De zure destructie wordt toegepast op stalen die goed mengsbaar zijn met het waterig zuur destructiemilieu. Matrices die moeilijk mengbaar zijn (bv. shredderstalen) worden niet voorbehandeld met zuur.

Na homogenisering wordt een hoeveelheid staal overeenkomend met ongeveer 5 g ds afgewogen in een erlenmeyer van 100 mL. Hieraan wordt een magnetische roervlo toegevoegd en 50 mL 3.7% HCl. Gedurende 2 uur wordt het staal met zuur ontsloten door continu te roeren op een magnetische roerplaat.

Per staal wordt een membraanfilter, een glasvezelfilter en een papierfilter voorgeëxtraheerd met dichloromethaan gedurende minstens 1 uur in een soxhletapparaat. De filters worden daarna gedroogd aan de lucht.

Een filtreerblok wordt uitgerust met achtereenvolgens de voorgeëxtraheerde membraanfilter (onderaan), de voorgeëxtraheerde glasvezelfilter en de voorgeëxtraheerde papierfilter (bovenaan). Het met zuur behandelde staal wordt op de filtreeropstelling gebracht. Het eluaat wordt opgevangen in een erlenmeyer. De filters worden nagespoeld met gedestilleerd water totdat het eluaat een neutrale pH-waarde benadert (minimum 300 mL). De 3 filters worden op een vel aluminiumfolie aan de lucht gedroogd. Eventuele staalresten die aan de filtreeropstelling zijn blijven hangen worden hiervan verwijderd met een voorgeëxtraheerd zwartbandfiltreerpapier. Dit filtreerpapier wordt eveneens bij de drie gebruikte filters gevoegd voor droging en verdere behandeling.

6.2 EXTRACTIE

Vóór het opstarten van de warme extractie wordt de soxhletopstelling (inclusief extractiehuls) gedurende minimum 1 uur gespoeld met dichloromethaan. De extractiehuls wordt daarna gedroogd aan de lucht of in een droogoven op 40°C.

De gedroogde filters en membranen (6.1) worden per staal samengevouwen en in de extractiehuls gebracht. Elke extractiehuls wordt vervolgens gedopeerd met een gekende hoeveelheid interne standaardoplossing en afgedicht met een in dichloromethaan voorgeëxtraheerde glaswolprop. De hoeveelheid toegevoegde interne standaard wordt afgestemd op de verwachte verontreinigingsgraad van het staal. Typisch wordt 400 pg per tetra- tot hexa-CDD/DF-congeneer toegevoegd, voor hepta- en octa-chlorogesubstitueerde congenen is dit 800 pg per congeneer.

De soxhletextractie wordt uitgevoerd met toluen gedurende minimum 10 uur. De extracten in de bolkolven worden onder stikstofstroom ingedampt of de koeler van de soxhletopstelling wordt

vervangen door een destillatie-opstelling om zoveel mogelijk toluen af te destilleren. Het restextract wordt onder stikstofstroom ingedampt naar 2 ml met solventwissel naar n-hexaan.

6.3 GECOMBINEERDE SILICAZUIVERING EN ALUMINAFRACTIONERING

Een glazen chromatografiekolom met frit wordt achtereenvolgens gevuld met ongeveer 4 g silica/NaOH 33% 1N, 20 g silica/H₂SO₄ 44% en ca. 1 g Na₂SO₄. Een tweede glazen chromatografiekolom met frit wordt achtereenvolgens gevuld met 2.5 g basisch Alumina (Super I-activiteit) en ca. 0.5 g Na₂SO₄, en onder de eerste kolom geplaatst.

Het ingedampte extract wordt in kleine fracties op de eerste kolom (zuurkolom) gebracht. De rondbodempkolf wordt meermaals nagespoeld met deelfracties van in totaal 90 ml n-hexaan, die telkens op de kolom worden gebracht. Het volledige eluaat doorloopt de 2 kolommen. De eerste kolom wordt vervolgens verwijderd.

De kolf die het ongezuiverd extract bevatte, wordt nagespoeld met 10 ml hexaan, waarmee vervolgens de tweede kolom gespoeld wordt. Daarna wordt 20 ml van een 98/2 mengsel n-hexaan/dichloormethaan in de kolf gebracht en vervolgens gebruikt om de 2^{de} kolom te spoelen.

Het eluaat van de 1^{ste} kolom (in totaal 100 ml n-hexaan + 20 ml n-hexaan/DCM) wordt niet geanalyseerd maar wordt bewaard (koel en donker) tot na vrijgave van de analyseresultaten.

Vervolgens worden de PCDD/PCDF van de aluminakolom geëlueerd met 30 ml van een 1/1 mengsel n-hexaan/DCM. Het eluaat wordt ingedampt onder stikstofstroom 2 ml met solventwissel naar dichloormethaan.

Opmerkingen :

- indien het extract dat van de zuurkolom elueert sterk gekleurd is, wordt de zuivering herhaald met een groter gedimensioneerde kolom. De hoeveelheden adsorbentia worden dan evenredig aangepast.
- indien het eluaat van de aluminakolom nog gekleurd is, dient dit te worden ingedampt onder stikstofstroom en te worden omgezet naar n-hexaan, om vervolgens nogmaals onderworpen te worden aan de fractionering over alumina.

6.4 GPC-FRACTIONERING

Met GPC-fractionering worden zwaarmoleculaire interferenties en zwavel verwijderd. Voor de werkwijze wordt verwezen naar CMA/3/Z.

6.5 INDAMPEN VAN HET EINDETRACT

Het PCDD/PCDF-extract wordt ingedampt onder stikstofstroom (met regelmatig spoelen van de wanden met dichloormethaan) tot 1 à 2 ml. Het concentraat wordt vervolgens overgebracht naar een meetvial, waarin vooraf als 'keeper' ongeveer 30 µl nonaan werd gebracht.

Het preparaat wordt in de meetvial verder ingedampt tot ongeveer 30 µl, waarbij de recoverystandaard wordt toegevoegd. De hoeveelheid recoverystandaard is bij voorkeur ongeveer gelijk aan de toegevoegde hoeveelheid interne standaard.

Bij bewaring in de koelkast, zijn de meetextracten tenminste 1 maand houdbaar.

6.6 METING

6.6.1 GC-PARAMETERS

De scheiding van de congenen wordt uitgevoerd met een GC, uitgerust met een DB-5ms capillaire kolom. Zonodig (in geval van interfeenties) wordt de scheiding uitgevoerd op een DB-Dioxin kolom.

Van de preparaten wordt 2 µl geïnjecteerd op de GC-kolom met behulp van de auto-injector. Typische GC-instellingen zijn weergegeven in tabel 2.

6.6.2 MS-PARAMETERS

De massaspectrometrische detectie van de te bepalen congenen wordt uitgevoerd met HRMS. De ionisatie vindt plaats middels elektronen bombardement (electron impact, EI) met 34 eV elektronen. De in praktijk gehanteerde waarde, teneinde een optimale gevoeligheid te bekomen, kan hiervan licht afwijken. De 'trap current' die de filament-stroom regelt, teneinde een constante ionisatie te bekomen, wordt afgesteld op 600 µA. De brontemperatuur bedraagt 260 °C.

De analyse gebeurt op basis van 'selected ion recording' (SIR), waarbij de componenten worden gedetecteerd door de selectie en registratie van de twee meest intense ionen van het moleculair ion cluster van de natieve PCDD/PCDF en de ¹³C-gemerke congenen.

Het totale aantal te meten ionen voor de complete analyse is verdeeld in verschillende acquisitiegroepen. Deze groepen worden na elkaar op zekere tijdstippen gedurende de run en voor een zekere periode geactiveerd zodanig dat deze parallel lopen met de tijdsintervallen waarin de overeenkomstige componenten elueren. De juiste tijdsintervallen worden vooraf met behulp van standaarden bepaald. Binnen een groep vindt selectie van de ionen plaats doordat, bij een constante magnetische veldsterkte, de versnelling gevarieerd wordt (met synchrone aanpassing van de voltages van de ESA's). Bij het overschakelen van de ene groep naar de andere wordt de sterkte van het magneetveld op een nieuwe, aangepaste, vaste waarde ingesteld.

Ter correctie van het systeem ('magnetic drift') wordt gebruik gemaakt van een 'lock'-massa van een referentiestof, perfluorokerosen (PFK), waarvan gedurende de run een bepaalde constante hoeveelheid in de bron wordt ingelaten.

Tabel 3 geeft een overzicht van de toepasbare SIR-groepen voor beide GC-kolommen, met inbegrip van de 'dwell-time' (integratietijd) en 'settling time' (interscan-tijd) per ion. De opname gebeurt zodanig dat elke congeneerpiek tenminste 10 punten (scanning-eenheden) omvat.

Opmerking : de tijdsvensters dienen te worden aangepast wanneer de kolom ingekort wordt (bv. omwille van vervuiling).

De resolutie van de MS wordt vóór elke analysereeks fijngeregeld op tenminste 10000 met behulp van de 'lock'-massa's van perfluorokerosen (piekbreedte < 100 ppm bij 5% van de piekhoogte, d.w.z. bij 10% vallei). Deze resolutie is vereist om een geschikte gevoeligheid en selectiviteit te verkrijgen en om het gebruik van alle ¹³C-gemerke standaarden toe te laten.

<i>DB-5ms GC-kolom</i>	
<i>T° injector (°C)</i>	265
<i>T° lines (°C)</i>	280
<i>Helium draaggassnelheid</i>	1 mL/min (constant flow)
<i>GC-programma</i>	
<i>Temp #1 (°C)</i>	140
<i>Time #1 (min)</i>	0.50
<i>Rate #1 (°C/min)</i>	20
<i>Temp #2 (°C)</i>	220
<i>Time #2 (min)</i>	0
<i>Rate #2 (°C/min)</i>	2.2
<i>Temp #3 (°C)</i>	302
<i>Time #3 (min)</i>	0.8
<i>Rate #3 (°C/min)</i>	40
<i>Temp #4 (°C)</i>	320
<i>Time #4 (min)</i>	1.2
<i>DB-DIOXIN GC-kolom</i>	
<i>T° injector (°C)</i>	265
<i>T° lines (°C)</i>	260
<i>Helium draaggassnelheid</i>	1 mL/min (constant flow)
<i>GC-programma</i>	
<i>Temp #1 (°C)</i>	140
<i>Time #1 (min)</i>	1
<i>Rate #1 (°C/min)</i>	30
<i>Temp #2 (°C)</i>	240
<i>Time #2 (min)</i>	35
<i>Rate #2 (°C/min)</i>	15
<i>Temp #3 (°C)</i>	270
<i>Time #3 (min)</i>	41,7

Tabel 2: Typische GC-instellingen voor de meting van PCDD/PCDF

DB-5ms	SIR-groep II (T ₄ CDD/F's)	SIR-groep III (P ₅ CDD/F's)	SIR-groep IV (H ₆ CDD/F's)	SIR-groep V (H ₇ CDD/F's)	SIR-groep VI (O ₈ CDD/F)
tijdsvenster *	19:01-23:00	23:01-27:30	27:31-33:00	33:01-39:00	39:01-43:00
massa's (l: lock, lc: lock check)	303.9011 305.8981 315.9416 317.9386 319.8965 321.8936 330.9792 (l) 330.9792 (lc) 331.9365 333.9336	339.8591 341.8561 342.9792 (l) 342.9792 (lc) 351.8996 353.8966 355.8546 357.8516 367.8946 369.8916	373.8206 375.8176 380.9761 (l) 380.9761 (lc) 385.8606 387.8576 389.8156 391.8126 401.8556 403.8526	407.7816 409.7786 419.8216 421.8186 423.7766 425.7736 430.9728 (l) 430.9728 (lc) 435.8166 437.8136	441.7426 443.7396 453.7826 454.9729 (l) 454.9729 (lc) 455.7796 457.7376 459.7346 469.7776 471.7746
integratietijd PCDD/F lock lock check	60 ms 50 ms 20 ms	60 ms 50 ms 20 ms	80 ms 50 ms 20 ms	80 ms 50 ms 20 ms	80 ms 50 ms 20 ms
interscantijd	10 ms	10 ms	10 ms	10 ms	10 ms
DB-Dioxin	SIR-groep I (T ₄ CDD/F)	SIR-groep II (P ₅ CDD/F)	SIR-groep III (H ₆ CDD/F)	SIR-groep IV (H ₇ CDD/F)	SIR-groep V (O ₈ CDD/F)
tijdsvenster *	18:00-32:00	32:00-45:00	45:00-57:00	57:00-78:00	78:00-95:00
massa's (l: lock, lc: lock check)	303.9016 305.8987 315.9419 317.9389 319.8965 321.8936 330.9792 (l) 330.9792 (lc) 331.9368 333.9339	339.8597 341.8567 342.9792 (l) 342.9792 (lc) 351.9000 353.8970 355.8546 357.8516 367.8949 369.8919	373.8208 375.8178 380.9760 (l) 380.9760 (lc) 385.8610 387.8580 389.8156 391.8127 401.8559 403.8529	407.7818 409.7788 419.8220 421.8191 423.7767 425.7737 430.9728 (l) 430.9728 (lc) 435.8169 437.8140	441.7428 443.7399 453.7831 454.9728 (l) 454.9728 (lc) 455.7802 457.7377 459.7348 469.7780 471.7750
integratietijd PCDD/F lock lock check	50 ms 50 ms 20 ms	50 ms 50 ms 20 ms	60 ms 50 ms 20 ms	70 ms 50 ms 20 ms	100 ms 50 ms 20 ms
interscantijd	20 ms	20 ms	20 ms	20 ms	20 s

Tabel 3 : Overzicht van de SIR groepen (DB-5ms en DB-Dioxin)

6.6.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende PCDD/PCDF-congeneren gebeurt volgens de zgn. interne standaardmethode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. zijn 13C-gemerkte structuuranaloog die aan het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren :

- (1) aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald door het uitmiddelen van de kalibratiestandaard aan het begin van de meetreeks en de kalibratiestandaard aan het

einde van de meetreeks (Bracketing Standards methode). Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied en de concentraties in deze kalibratiestandaarden ongeveer in het midden liggen van het gecontroleerde lineaire gebied of representatief zijn voor de verwachte monsterconcentraties.

De RRFen voor elke component worden bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en de concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF_i = \frac{(A_i \cdot C_{IS})}{(A_{IS} \cdot C_i)}$$

Hierbij is:

- RRF_i = relatieve responsfactor van PCDD/PCDF-component i
- A_i = som van de piekoppervlakten van de twee ionen van PCDD/PCDF-component i bij injectie van de kalibratieoplossing
- C_i = concentratie (in pg/μL) vna de PCDD/PCDF-component i in de kalibratie-oplossing
- C_{IS} = concentratie (in pg/μL) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratie-oplossing
- A_{IS} = som van de piekoppervlakten van de twee ionen 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 kalibratie-oplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd. De RRFen van de 2 kalibratie-oplossingen mogen niet meer dan 10% van dat gemiddelde afwijken.

- (2) aan de hand van kalibratierechten. Kalibratie gebeurt hierbij door vóór elke meetreeks een reeks kalibratie-oplossingen (= lineariteitsreeks) te injecteren (minimum 5). De werkoplossingen (BCR CRM 614 S0 t/m S5) voor de GC-HRMS kalibratie bevatten telkens alle natieven, interne standaarden en recoverystandaarden. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PCDD/PCDF en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt d.m.v. lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De correlatiecoëfficiënt dient groter te zijn dan 0.995 en de afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 15% bedragen.

Om een welbepaald aantal preparaten wordt een kalibratie-oplossing geïnjecteerd om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren, deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.

De berekening van de terugvinding van de interne standaarden gebeurt volgens de RRF-methode, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige recovery-standaard met onderstaande formule :

$$RRF_{IS} = \frac{(A_{IS} \cdot C_{RS})}{(A_{RS} \cdot C_{IS})}$$

Hierbij is:

- RRF_{IS} = relatieve responsfactor van de interne standaard
- A_{IS} = piekoppervlakte van interne standaard i bij injectie van de kalibratieoplossing
- C_{IS} = concentratie (in pg/μL) vna de interne standaard in de kalibratieoplossing
- C_{RS} = concentratie (in pg/μL) van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratieoplossing
- A_{RS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard bij injectie van de kalibratie-oplossing

In Tabel 5 wordt voor elke natieve component de voor de berekening te gebruiken interne standaard, en voor elke vóór extractie toegevoegde ¹³C-congeneer de voor de berekening van de terugvinding te gebruiken ¹³C-congeneer, aangegeven.

Type	Congeneer	Berekening t.o.v.	Berekening recovery t.o.v.
Onbekende	2,3,7,8-T4CDF	13C-2,3,7,8-T4CDF	
Onbekende	1,2,3,7,8-P5CDF	13C-1,2,3,7,8-P5CDF	
Onbekende	2,3,4,7,8-P5CDF	13C-2,3,4,7,8-P5CDF	
Onbekende	1,2,3,4,7,8-H6CDF	13C-1,2,3,4,7,8-H6CDF	
Onbekende	1,2,3,6,7,8-H6CDF	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDF	
Onbekende	1,2,3,7,8,9-H6CDF	13C-1,2,3,7,8,9-H6CDF	
Onbekende	2,3,4,6,7,8-H6CDF	13C-2,3,4,6,7,8-H6CDF	
Onbekende	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	
Onbekende	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	13C-1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	
Onbekende	O8CDF	13C-O8CDF	
Onbekende	2,3,7,8-T4CDD	13C-2,3,7,8-T4CDD	
Onbekende	1,2,3,7,8-P5CDD	13C-1,2,3,7,8-P5CDD	
Onbekende	1,2,3,4,7,8-H6CDD	13C-1,2,3,4,7,8-H6CDD	
Onbekende	1,2,3,6,7,8-H6CDD	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD	
Onbekende	1,2,3,7,8,9-H6CDD	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD	
Onbekende	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	
Onbekende	O8CDD	13C-O8CDD	
Interne standaard	13C-2,3,7,8-T4CDF		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,7,8-P5CDF		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-2,3,4,7,8-P5CDF		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,4,7,8-H6CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,7,8,9-H6CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-2,3,4,6,7,8-H6CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,4,7,8,9-H7CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-O8CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-2,3,7,8-T4CDD		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,7,8-P5CDD		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,4,7,8-H6CDD		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Recovery-standaard	13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD		
Interne standaard	13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-O8CDD		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Recovery-standaard	13C-1,2,3,4-T4CDD		

Tabel 5 : Berekeningsschema (in geval van 16 interne standaarden)

6.6.4 IDENTIFICATIE

De identificatie van een natieve component is gesteund op volgende gegevens en criteria:

- i. de registratie van een piek bij de karakteristieke massa's van de twee geselecteerde ionen van het moleculair ion cluster (bij een resolutie van tenminste 10000)
- ii. de retentietijd (bij maximum piekhoogte) die in het bereik -0 tot +3 sec moet liggen t.o.v. die van het overeenkomstig ¹³C-gemerkt isomeer
- iii. de signaal/ruis verhouding, waarbij voor de betrokken ionen een piekhoogte groter dan 3 keer de ruis (‘‘peak-to-peak’’ ruis) dient gemeten te zijn
- iv. de verhouding van de met de component corresponderende piekoppervlakten bij de twee geselecteerde massa's, die maximaal 20% mag afwijken van de theoretische chloorisotopenverhouding; in Tabel 5 staan de theoretische verhoudingen met de bijhorende toegestane afwijking voor de verschillende componenten vermeld.

Component	M1, M2	Theor. isotoopverh.	Toegestane exper. Isotoopverh.
		(opp. M1 / opp. M2)	
T4CDD	320, 322	0.77	0.62 - 0.92
P5CDD	356, 358	1.55	1.24 - 1.86
H6CDD	390, 392	1.24	0.99 - 1.49
H7CDD	424, 426	1.04	0.83 - 1.25
O8CDD	458, 460	0.89	0.71 - 1.07
T4CDF	304, 306	0.77	0.62 - 0.92
P5CDF	340, 342	1.55	1.24 - 1.86
H6CDF	374, 376	1.24	0.99 - 1.49
H7CDF	408, 410	1.04	0.83 - 1.25
O8CDF	442, 444	0.89	0.71 - 1.07

Tabel 5 : chloorisotopenverhouding voor de verschillende PCDD/PCDF

(M1 en M2 uitgedrukt als nominale massa)

De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op de karakteristieke massa's, de signaal/ruis verhouding en de chloorisotopenverhouding, zoals hierboven beschreven voor de natieve componenten; zonodig kunnen hierbij tevens de retentietijden van de interne standaarden in de kalibratie-oplossing als leidraad gebruikt worden. De elutievolgorde van de interne standaarden op beide GC-kolommen dient experimenteel vastgesteld of beschikbaar te zijn onder de vorm van benoemde overzichtschromatogrammen.

7 BEREKENINGEN

7.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Hieronder is de berekening van de concentraties weergegeven, gebaseerd op de kalibratie aan de hand van RRF (zie 6.6.3).

7.2 GEHALTE VAN DE PCDD/PCDF-CONGENEREN IN HET STAAL

De hoeveelheid van elk natief congener in het staal wordt bepaald uitgaande van de piekoppervlakte (steeds som van de twee ionen) van het congener in het preparaat, de gemiddelde relatieve respons factor van het betreffende congener, de piekoppervlakte van de bijhorende interne standaard in het preparaat en de initiële hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal bij het begin van de analyse. De volgende formule wordt bij de berekening van het gehalte in een staal gehanteerd:

$$Q_i = (A_i \cdot Q_{IS}) / (A_{IS} \cdot \langle RRF_i \rangle)$$

Hierin is:

- Q_i = hoeveelheid (in pg/staal) van de natieve component i in het staal
 Q_{IS} = hoeveelheid (in pg/staal) van de bijhorende interne standaard toegevoegd aan het staal voor het begin van de extractie
 A_i = som van de piekoppervlakten van de twee ionen van de natieve component i , bij injectie van het preparaat
 A_{IS} = som van de piekoppervlakten van de twee ionen van de bijhorende interne standaard, bij injectie van het preparaat
 $\langle RRF_i \rangle$ = gemiddelde relatieve respons factor voor de natieve component i

Bovenstaande formule geldt enkel voor zover de procedureblanco verwaarloosbaar klein is t.o.v. het gehalte in het monsterpreparaat.

7.3 AANTOONBAARHEIDSGRENS VOOR NIET-GEDETECTEERDE PCDD/PCDF-CONGENEREN IN HET STAAL

Voor congenen die een onvoldoende hoge signaal/ruis verhouding geven bij de overeenkomstige retentietijd in één van de corresponderende ionenchromatogrammen (cfr. identificatiecriteria) wordt een aantoonbaarheidsgrens (AG; ook methode detectielimiet, MDL, genoemd) berekend.

Het betreffende congener wordt dan als ' $\langle AG \rangle$ ' gerapporteerd. De berekening gebeurt volgens vergelijkbare formules als onder 5.2, waarbij A_m vervangen wordt door drie maal de 'peak to peak' ruisgrootte in het retentietijdgebied van het betreffende congener, en de piekoppervlakte van de interne standaard door de corresponderende piekhoogte:

$$AG_i = (3 \cdot N_i \cdot Q_{IS}) / (H_{IS} \cdot \langle RRF_i \rangle)$$

Hierin is:

- AG_i = aantoonbaarheidsgrens (in pg/staal) van de natieve component i in het staal
 N_i = 'peak to peak' ruishoogte in het retentietijdgebied van de natieve component i , berekend op basis van het chromatogram voor het meest abundante geselecteerde ion van het cluster bij injectie van het preparaat
 H_{IS} = piekhoogte van het meest abundante geselecteerde ion van de bijhorende interne standaard bij injectie van het preparaat
 Q_{IS} = hoeveelheid (in pg/staal) van de interne standaard toegevoegd aan het staal voor het begin van de extractie
 $\langle RRF_i \rangle$ = gemiddelde relatieve respons factor voor de natieve component i

De 'peak to peak' ruishoogte wordt bepaald op de normale positie van de piek. Bij een eventuele storing wordt de andere isotoommassa gebruikt voor de berekening van de aantoonbaarheidsgrens.

Opmerking : voor de berekening van de aantoonbaarheidsgrens wordt gebruik gemaakt van piekhoogten i.p.v. piekoppervlakten, ook al zijn de RRFen gedefiniëerd op basis van piekoppervlakten. Aangezien aantoonbaarheidsgrenzen hoe dan ook schattingen zijn wordt deze benadering aanvaardbaar geacht.

7.4 TOTAALGEHALTE, UITGEDRUKT ALS TEQ

Uit de individuele gehalten van de 17 PCDD/PCDF congenen in het staal wordt, conform de internationaal gangbare benadering, tevens een totaalgehalte berekend uitgedrukt als toxiciteitsequivalenten (TEQ) t.o.v. 2,3,7,8-T4CDD. Dit gebeurt door het gehalte van elk congener om te zetten naar toxiciteitsequivalenten (TEQ) door dit gehalte te vermenigvuldigen met een internationaal vastgelegde toxiciteitsequivalentiefactor (TEF), en vervolgens de aldus bekomen toxiciteitsequivalenten voor de 17 PCDD/PCDF te sommeren tot een totaal TEQ-gehalte.

Tabel 6 geeft een overzicht van de gehanteerde toxiciteitsequivalentiefactoren, die werden vastgelegd door WHO in 2005 ~~NATO/CCMS(3) in 1988~~. Voor congenen die niet positief konden worden geïdentificeerd, wordt de rapporteergrens enerzijds als nul ("lower bound" benadering) en anderzijds als de volle waarde ("upper bound" benadering) verrekend. In een derde benadering, "medium bound", wordt de rapporteergrens meegenomen voor de helft. Deze totaal TEQ-gehalten worden gerapporteerd.

Congener	I-TEF
2,3,7,8-T4CDD	1
1,2,3,7,8-P5CDD	0.5 1
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.01
O8CDD	0.001 0.0003
2,3,7,8-T4CDF	0.1
1,2,3,7,8-P5CDF	0.05 0.03
2,3,4,7,8-P5CDF	0.5 0.3
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.1
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.01
O8CDF	0.001 0.0003

Tabel 6 : Toxiciteitsequivalentiefactoren (TEF's) voor PCDD/PCDF volgens ~~NATO/CCMS (1988)~~-WHO (2005)

7.5 RAPPORTERING

Op het beproevingsverslag dient het gehalte van elk van de individueel gekwantificeerde PCDD/PCDF congenen (in pg/staal) vermeld te worden.

Indien er resultaten bekomen worden door een staal op verschillende types van GC-kolom te meten (bv. op DB-5ms kolom en op DB-Dioxin kolom) dan wordt in dergelijk geval finaal de laagst gemeten waarde gerapporteerd; dit is in principe de waarde welke in absolute termen (louter als getal) het kleinst is, zoals duidelijk gemaakt in onderstaand voorbeeld:

bekomen gehalten (pg/staal)	te rapporteren gehalte (pg/staal)
10 en 5, <10 en 5	5
10 en <5, <10 en <5	<5

Daarnaast dienen op het beproevingsverslag de totaalgehalten aan PCDD/PCDF, uitgedrukt als toxiciteitsequivalenten t.o.v. 2,3,7,8-T4CDD (in pg totaal TEQ/staal), vermeld te worden, berekend op basis van het gerapporteerde gehalte van elk van de 17 geanalyseerde congenen en in samenspraak met de klant, volgens de “lower bound”, “medium bound” als de “upper bound” benadering. Elk van de bekomen waarden voor de individuele congenen wordt voor rapportering afgerond tot op twee beduidende cijfers.

Verder dienen de eventuele bijzonderheden die bij de bepaling zijn waargenomen, alsook alle niet voorgeschreven handelingen die het resultaat zouden kunnen hebben beïnvloed, als opmerking in het rapport opgenomen te worden. De recuperatierendementen van de verschillende interne standaarden moeten beschikbaar worden gesteld in geval ze buiten het toegelaten bereik liggen, en in andere gevallen op verzoek.

8 KWALITEITSCONTROLE

8.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Ter controle van eventuele drift van de kalibratie wordt na het laatste preparaat van elke meetreeks een standaardoplossing (bijv. BCR CRM 614 S2 of S3) opnieuw geïnjecteerd. De berekende gehalten voor deze kalibratiecontrole mogen maximum 15% afwijken van de werkelijke waarden.

8.2 RESPONSLINEARITEIT

Periodiek dient, uitgaande van de voorafgaand aan elke meetreeks geïnjecteerde reeks standaardoplossingen, de lineariteit van de detectorrespons geïnjecteerd te worden. Hiervoor worden de relatieve responsfactoren uitgezet i.f.v. Cx. Dergelijke grafiek geeft een beter inzicht in het verloop van de respons binnen het onderzochte concentratiegebied dan een regressierechte van de relatieve respons i.f.v. de relatieve concentratie. Van de bekomen RRF's wordt de gemiddelde waarde eveneens aangegeven op de grafiek. De verschillende RRF's mogen niet meer dan 10% afwijken van de gemiddelde waarde over het onderzochte concentratiegebied; zoniet dient het lineair werkgebied beperkt te worden of dient de oorzaak van de afwijking geëlimineerd

te worden. Bijkomend dienen de RRF's bij voorkeur random verspreid te liggen rond de gemiddelde waarde.

Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep en de installatie van een nieuwe (niet eerder voor PCDD/PCDF analyse in gebruik genomen) GC-kolom.

8.3 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De DB-5ms kolomkwaliteit wordt bij elke analysereeks geverifieerd aan de hand van de scheiding tussen twee kritische paren, nl. de 13C-isomeren 1,2,3,4-T4CDD en 2,3,7,8-T4CDD enerzijds en 1,2,3,4,7,8-H6CDF en 1,2,3,6,7,8-H6CDF anderzijds, in het chromatogram van de vooraf gemeten kalibratie-oplossing. Het percentage valleihogte, berekend als $(100 \cdot \text{hoogte vallei} / \text{hoogte hoogste piek})$, dient kleiner te zijn dan 10%.

8.4 MASSASPECTROMETRISCHE RESOLUTIE

Zoals eerder beschreven wordt de resolutie van de analysator vóór elke analysereeks fijn-geregeld op tenminste 10000 met behulp van de 'lock'-massa's van perfluorokeroseen (piekbreedte < 100 ppm bij 5% van de piekhoogte, d.i. 10% vallei). De bekomen piekbreedtes worden vastgelegd in een hardcopy of elektronisch. Na de analysereeks wordt de resolutie opnieuw geverifieerd.

8.5 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEID

Aan de hand van het chromatogram van een standaardoplossing uit de kalibratiereeks wordt zonder smoothing de signaal/ruis-verhouding voor 2,3,7,8-T4CDD bepaald. Hieruit wordt de minimum detecteerbare hoeveelheid berekend, d.w.z. de hoeveelheid (in fg) die bij injectie een signaal/ruis verhouding van 3 geeft. De berekening gebeurt volgens de formule:

$$\text{MDH}_i = (3 \cdot V_i \cdot C_i) / R_i$$

Hierin is:

MDH_i = minimum detecteerbare hoeveelheid (in fg)

V_i = de hoeveelheid geïnjecteerde kalibratie-oplossing (μl)

R_i = S/N zonder smoothing voor 2,3,7,8-T4CDD, bekomen via bovenstaande routine

C_i = de concentratie (in fg/μl) van 2,3,7,8-T4CDD in de kalibratie-oplossing

De ruis wordt bepaald in een interferentievrij gebied (in principe vóór de piek); het ruisvenster dient ongeveer tienmaal de piekbreedte op halve hoogte te bedragen.

De aldus berekende MDH-waarde voor 2,3,7,8-T4CDD mag niet meer dan 50 fg bedragen. Het chromatogram met de berekening wordt in het dossier van de analysereeks bewaard.

8.6 PROCEDUREBLANCO

In elke analysereeks wordt een procedureblanco (min. 1 per 10 stalen) opgenomen. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder bemonstering.

Gezien de gevoeligheid van de detectietechniek is het zeer waarschijnlijk dat voor één of meerdere congenere een piek in het blanco-preparaat wordt geregistreerd. Een bovengrens voor een aanvaardbare procedureblanco dient te worden vastgelegd in pgTEQ/procedureblanco. Als deze

bovengrens niet overschreden is, worden de gemeten gehalten in de stalen op congeneerbasis gecorrigeerd voor de blancobijdrage. Indien voor een bepaald congeneer de blancobijdrage groter is dan 50% van het oorspronkelijk berekende gehalte in het staal, wordt dit oorspronkelijk berekende gehalte als '<' gerapporteerd.

8.7 CONTROLESTAAL

Ter controle van de kalibratie en van de analyseprocedure wordt bij elke analysereeks een representatief referentiepreparaat (bij voorkeur een gecertificeerd materiaal) als controlestaal mee geanalyseerd. Er dient naar gestreefd te worden de matrix van het controlestaal zo dicht mogelijk bij de matrix van de te analyseren stalen te laten aansluiten. Het controlestaal volgt desgevallend een identieke behandeling doorheen de ganse procedure als de stalen.

In de daarvoor voorziene controlekaart wordt het totaal TEQ gehalte (berekend volgens het "lower bound" principe) bijgehouden. De statistische beheersing wordt opgevolgd volgens de algemeen voor controlekaarten geldende criteria.

8.8 RECUPERATIERENDEMENT VAN DE INTERNE STANDAARDEN

Voor elk staal wordt het recuperatierendement van de interne standaarden, d.i. de experimenteel teruggevonden hoeveelheid van elk van de bij het begin van de extractie toegevoegde interne standaarden, bepaald. Dit gebeurt uitgaande van de gekende hoeveelheid recoverystandaarden in het preparaat, aan de hand van de formule:

$$\% \text{ recovery} = 100 \cdot (A_{IS} \cdot Q_{RS}) / (Q_{IS} \cdot A_{RS} \cdot \langle RRF_i \rangle)$$

Hierbij is:

- $\langle RRF_i \rangle$ = gemiddelde relatieve respons factor voor de interne standaard i
- A_{IS} = som van de piekoppervlakten van de twee ionen van de interne standaard bij injectie van het preparaat
- A_{RS} = som van de piekoppervlakten van de twee ionen van de bijhorende recoverystandaard bij injectie van het preparaat
- Q_{IS} = hoeveelheid (in pg) van de interne standaard toegevoegd aan het staal bij het begin van de extractie
- Q_{RS} = hoeveelheid (in pg) van de bijhorende recoverystandaard toegevoegd aan het preparaat bij het einde van de opwerking.

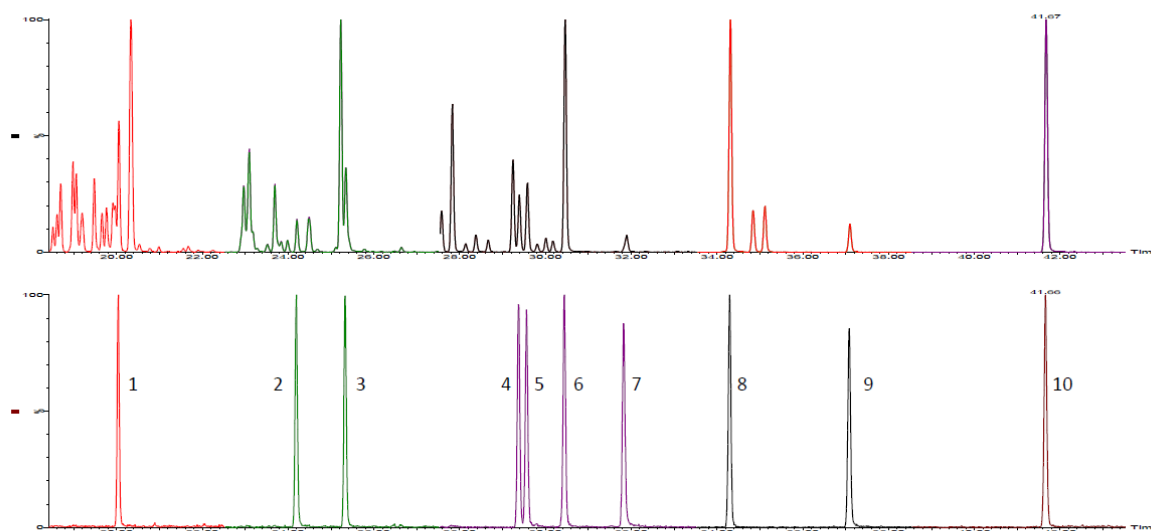
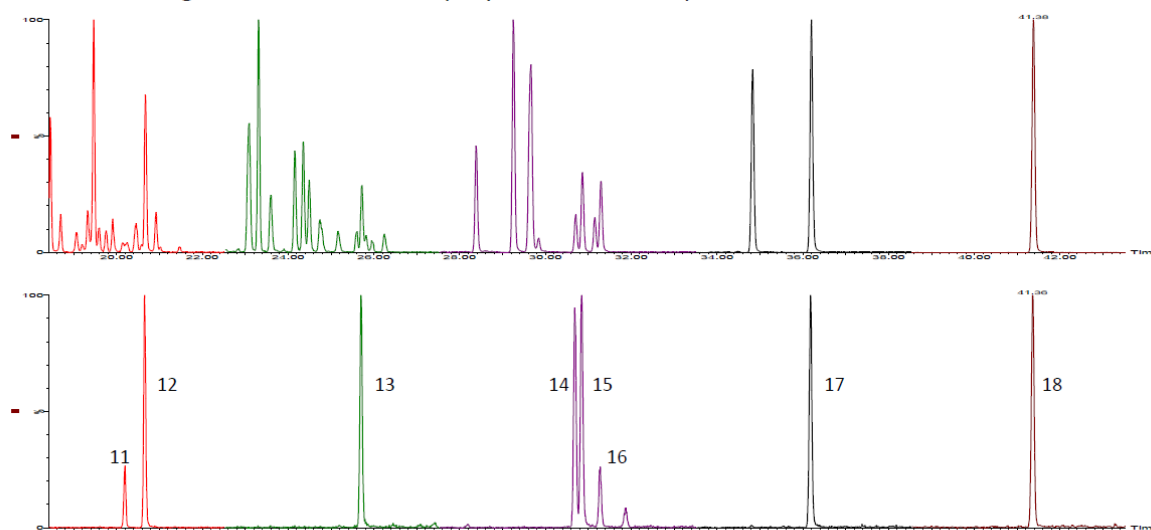
Voor een verantwoorde kwantificering dienen de gevonden waarden tussen 50 % en 130 % te bedragen voor de tetra- tot hexa- gechlloreerde congenen, en tussen 40 % en 130 % voor de hepta- en octagechlloreerde congenen. Mits eventuele afwijkende congenen samen niet meer dan 10% van het totaal TEQ-gehalte vertegenwoordigen mogen de grenzen voor deze congenen opgetrokken worden tot resp. 30-150% en 20-150%.

In geval aan bovenvermelde criteria niet voldaan is, moet getracht worden de oorzaak van de afwijking te achterhalen en te elimineren. Bij afwezigheid van een duplikaatstaal worden de resultaten slechts vrijgegeven na overleg met de opdrachtgever; in dat geval dient op het beproevingsverslag vermeld te worden voor welke congenen het criterium voor de recuperatierendementen niet gerespecteerd werd.

9 REFERENTIES

- Emissies van vaste bronnen – Bepaling van de massaconcentratie aan PCDDs/PCDFs
Part 2: Extraction and clean-up
Part 3: Identification and quantification
NBN EN1948-2 en -3 (2006)
- Method 1613 – Tetra- through Octa-Chlorinated dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS - US EPA (1994)
- Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS). EPA Method 8290, Revision 0 (1990).
- ~~International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. NATO/CCMS Report Number 176 (1988).~~

BIJLAGE A: CHROMATOGRAMMEN

Chromatogrammen ^{12}C - en ^{13}C -polychlorodibenzofuranen in een bodemstaal:Chromatogrammen ^{12}C - en ^{13}C -polychlorodibenzo-p-dioxines in een bodemstaal:

Hierbij is :

- | | |
|---|--|
| 1: ^{13}C -2378- T_4 CDF | 10: ^{13}C - O_8 CDF |
| 2: ^{13}C -12378- P_5 CDF | 11: ^{13}C -1234- T_4 CDD |
| 3: ^{13}C -23478- P_5 CDF | 12: ^{13}C -2378- T_4 CDD |
| 4: ^{13}C -123478- H_6 CDF | 13: ^{13}C -12378- P_5 CDD |
| 5: ^{13}C -123678- H_6 CDF | 14: ^{13}C -123478- H_6 CDD |
| 6: ^{13}C -234678- H_6 CDF | 15: ^{13}C -123678- H_6 CDD |
| 7: ^{13}C -123789- H_6 CDF | 16: ^{13}C -123789- H_6 CDD |
| 8: ^{13}C -1234678- H_7 CDF | 17: ^{13}C -1234678- H_7 CDD |
| 9: ^{13}C -1234789- H_7 CDF | 18: ^{13}C - O_8 CDD |