

4.4 AANTOONBAARHEIDSGRENS

Om de waarde van de procedure m.b.t. de identificatie van de te bepalen componenten te behouden, wordt voor elke component de aantoonbaarheidsgrens bepaald volgens CMA/6/A. Deze bepaling gebeurt onder dezelfde condities als de bepaling van het gehalte van de te bepalen component. Deze bepaling gebeurt met behulp van volgende formule:

$$\text{L.O.D.} = 3 * \text{RG}_x / \text{PH}_x * g_x$$

met L.O.D.: aantoonbaarheidsgrens (detectielimiet)

RG_x : de "peak-to-peak" ruisgrootte aan de voet van de chromatogrampiek van het minst intense ion van component x

PH_x : de piekhoogte van het minst intense ion van component x

g_x : de hoeveelheid geïnjecteerde component x

Tabel 7: Detectielimiet ethers

Component	Detectielimiet (pg)
Di-ethylether	5
Di-isopropylether	6
Tetrahydrofuraan	3
1,4 -dioxaan	12
Di-n-butylether	5

Opmerkingen:

- in deze methode wordt split geïnjecteerd (zie 4.3); bij het meten van zeer lage concentraties (aantoonbaarheidsgrens) dient echter *splitless* geïnjecteerd te worden;
- de detectielimiet is sterk toestelafhankelijk en dient bijgevolg voor elk toestel afzonderlijk bepaald te worden.
- De detectielimiet moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

4.5 MEETONZEKERHEID

De meetonzekerheid dient bepaald te worden conform methode CMA/6/B.

4.6 IDENTIFICATIE

In de SIM-mode (GC/MS) worden 3 specifieke ionen (m/z) per component gemeten.

Identificatie gebeurt op basis van (relatieve) retentietijden (chromatografische scheiding) en aan de hand van de relatieve intensiteiten van de gemeten ionen. De relatieve intensiteiten van de ionen zijn in Tabel 8 weergegeven. Indien de bepaling uitgevoerd wordt met een niet component specifieke detector gebeurt de identificatie enkel op basis van (relatieve) retentietijd.

Tabel 8: Relatieve intensiteiten van de ionen per component^(*)

Ether (volgorde van elueren uit analytische kolom ⁽⁺⁾)	Ion 1 (m/z)	Ion 2 (m/z)	Ion 3 (m/z)	Rel. intens. 1 (ion 2/ion 1)	Rel. intens. 2 (ion 3/ion 1)	Rel. intens. 3 (ion 3/ion 2)
Di-ethylether (1)	59	45	74	0.82	0.57	0.69
Di-isopropylether (2)	45	59	87	0.15	0.10	0.64
Tetrahydrofuraan (3)	42	72	71	0.29	0.26	0.89
1,4 –dioxaan (4)	88	58	43	0.78	0.37	0.48
Di-n-butylether (5)	57	87	101	0.21	0.04	0.19

^(*) bron: MS NBS bibliotheek

⁽⁺⁾ Rtx502.2 capillaire GC-kolom, in de praktijk worden de (relatieve) retentietijden van de componenten en de relatieve intensiteiten van de ionen experimenteel bepaald. Hiertoe worden calibratiestandaarden in analysereeksen met onbekende extractie-oplossingen geplaatst. Monsters en standaardoplossingen worden in identieke omstandigheden geanalyseerd.

4.7 KWANTITATIEVE BEPALING

Indien gebruik wordt gemaakt van de interne standaardmethode, wordt de kwantitatieve bepaling uitgevoerd op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van het meest intense ion van de component dat interferentievrij is en een interferentievrij ion van de inwendige standaard.

In Tabel 9 zijn de relatieve responsfactoren van de respectievelijke ethers weergegeven in functie van de concentratie (lineariteit).

Tabel 9: Relatieve responsfactoren i.f.v. de concentratie

Component	Relatieve responsfactoren					
	±0.1 x EGW	±0.5 x EGW	±1 x EGW	±2 x EGW	±3 x EGW	gemiddelde
Di-ethylether	0.159	0.154	0.159	0.162	0.159	0.159 ± 0.003
Di-isopropylether	0.434	0.431	0.431	0.422	0.426	0.429 ± 0.005
Tetrahydrofuraan	0.217	0.220	0.219	0.212	0.216	0.217 ± 0.003
1,4 –dioxaan	0.202	0.213	0.199	0.197	0.199	0.202 ± 0.006
Di-n-butylether	0.760	0.773	0.760	0.739	0.729	0.75 ± 0.02

Opmerkingen:

- de relatieve responsfactoren in Tabel 9 zijn berekend met de respons van het meest intense ion van de component (zie Tabel 8) en van de inwendige standaard;
- relatieve responsfactoren zijn toestelafhankelijk.
- Alternatief kan er ook een kwantificatie uitgevoerd worden met behulp van lineaire regressie zoals beschreven in [CEN/TS 13649](#).
- Indien de bepaling wordt uitgevoerd met een niet component specifieke detector, gebeurt de bepaling aan de hand van de retentietijd en op basis van de oppervlakte van de desbetreffende chromatografische piek.

Het also bekomen resultaat wordt gecorrigeerd voor het desorptierendement.

5 BEREKENINGEN

5.1 KALIBRATIE MET RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Als volgens de interne standaardmethode gewerkt wordt kan de kalibratie uitgevoerd worden aan de hand van relatieve responsfactoren (RRF).

$$RRF_x = \frac{A_x}{C_x} \cdot \frac{C_{IS}}{A_{IS}}$$

- met RRF_x : relatieve responsfactor ether x
 A_x : piekoppervlakte 1^e, 2^e of 3^e ion (m/z) van de ether x
 C_x : concentratie ether x in de standaardoplossing (µg/g)
 C_{IS} : concentratie inwendige standaard in de standaardoplossing (µg/g)
 A_{IS} : piekoppervlakte 1^e, 2^e of 3^e ion (m/z) van de inwendige standaard

Hoeveelheid ether op actieve kool:

$$m_x = \frac{1}{RRF_x} \cdot \frac{A_x}{A_{IS}} \cdot \frac{m_{IS}}{D.E._x} \cdot 100$$

- met m_x : massa component x op actieve kool (µg)
 A_x : piekoppervlakte 1^e, 2^e of 3^e ion (m/z) van de component x
 m_{IS} : massa inwendige standaard in de standaardoplossing (µg)
 A_{IS} : piekoppervlakte 1^e, 2^e of 3^e ion (m/z) van de inwendige standaard
 D.E._x : desorptie - efficiëntie (%) ether x
 RRF_x : relatieve responsfactor ether x

5.2 KALIBRATIE MET KALIBRATIERECHTEN

In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie - oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het lineair gebied. De kalibratie moet uitgevoerd worden met lineaire regressie:

$$A_x = f_x \cdot m_x + b_x$$

- met A_x : piekoppervlakte 1^e, 2^e of 3^e ion (m/z) van de component x
 m_x : massa van de ether x in het geïnjecteerde extract
 f_x : richtingscoëfficiënt van de kalibratierechte
 b_x : intercept van de kalibratierechte

De massa van specifieke componenten in het staal kan dan bepaald worden aan de hand van de kalibratierechte. De zo bekomen massa dient nog wel gecorrigeerd te worden voor de desorptie - efficiëntie.

5.3 GEMETEN CONCENTRATIE IN EMISSIE

$$C_x = \frac{m_x}{V} \cdot \frac{1013,25}{p} \cdot \frac{T}{273,15} \cdot k$$

met	C_x	:	concentratie component x in emissie (matrix lucht) (mg/Nm ³)
	m_x	:	massa component x op actieve kool (μg)
	V	:	monsternamevolume (l) (bij p en T)
	p	:	druk gemeten bij monstername (mbar)
	T	:	temperatuur gemeten bij monstername (°K)
	k	:	correctiefactor voor het vochtgehalte

Opmerking: normaalcondities zijn gerefereerd naar 1013,25 mbar; 273,15 °K; droog gas. Indien de bemonsterde gastroom droog was bij de bepaling van het volume (V); is de correctiefactor (k) gelijk aan 1.

6 REFERENTIES

Bilsen, I, De Fré, R. en Wevers, M., VITO (1996), Ontwikkeling van meetmethodieken voor de kwantificatie van vluchtige organische stoffen, p. 96-101.

CEN/TS 13649: 2014, Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds - Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), LUC/0/005, Essentiële kwaliteitseisen voor emissiemetingen, <http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), LUC/IV/000, Bemonstering van individuele vluchtige organische stoffen in een gastroom, <http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA), CMA/6/A, Prestatiekenmerken, <http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>

Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA), CMA/6/B, Meetonzekerheid, <http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>

EPA, Emission measurement technical information center, Method 18: Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography [...].

Goelen, E., Lambrechts, M., Geyskens, F. en Rymen, T., VITO (April 1991), Een nieuwe techniek en vernieuwde infrastructuur voor het genereren en bemonsteren van werkplaatsatmosferen.