



















### 6.2.2 TUNING VAN DE MS

Voorafgaandelijk aan de analyses wordt de massaspectrometer, door geschikte keuzen van spanningen voor de verschillende lenzen van het systeem, ingesteld naar de onderstaande relatieve respons voor enkele typische massa's van PFTBA (perfluorotributylamine) :

m/z	relatieve intensiteit
69	100 %
219	±45 %
502	±2.5 %

Stel de piekbreedte in op 0.5 amu.

De tuning kan manueel of automatisch verlopen. De tuning wordt dagelijks uitgevoerd.

### 6.2.3 DATA AQUISITIE

Voor de werkwijze wordt verwezen naar de handleiding van het gebruikte apparaat.

### 6.2.4 DATA ANALYSE

Van elke geregistreerde piek in het chromatogram met signaal/ruis verhouding >20 wordt aan de top van de piek het massaspectrum opgevraagd. Hiervan kan, indien het wenselijk is om een zuiverder spectrum te bekomen, het massaspectrum genomen aan de voet van de piek afgetrokken worden.

Gebruik makend van het in de software aanwezige algoritme wordt het bekomen massaspectrum vergeleken met de massaspectra aanwezig in de bibliotheken van het datastation (forward search) of omgekeerd wordt nagegaan in welke mate spectra aanwezig in de bibliotheken deel uitmaken van het geregistreerde spectrum (reversed search). Indien beide zoekmogelijkheden aanwezig zijn in de software van het toestel dan wordt aan reversed search de voorkeur gegeven. In volgorde van de mate van overeenkomst tussen geregistreerd spectrum en in de bibliotheek aangetroffen spectrum wordt door het datastation een opsomming gegeven van mogelijke kandidaat verbindingen samen met een waarde die de mate van overeenkomst weergeeft (match factor).

Het hele proces van data-analyse kan manueel gebeuren (de operator gaat piek voor piek de identiteit van de verbinding na) of automatisch m.b.v. een in de software aanwezige macro.

### 6.2.5 INTERPRETATIE VAN DE CHROMATOGRAMMEN, KWANTIFICERING EN RAPPORTERING

Een identificatie wordt als correct aanvaard indien de opgegeven match of quality factor groter is dan 80 %. Worden verschillende verbindingen voorgesteld met voldoende hoge en vergelijkbare match factoren dan wordt die verbinding gekozen die afhankelijk van de herkomst van het genomen monster als meest relevant wordt beschouwd of die overeenkomt met de verwachte verontreiniging. Dikwijls helpt de aanwezigheid van soortgelijke verbindingen in de opgegeven lijst van kandidaatverbindingen, alsook de identiteit van andere in het chromatogram voorkomende verbindingen, de keuze bepalen. Vergelijk in elk geval het geregistreerde spectrum met de beste keuzes uit de bibliotheek. Het kan gebeuren dat de eerste keuze niet de beste is, omdat een specifieke m/z aanwezig voor het monster niet teruggevonden wordt in het spectrum van de eerste keuze maar wel in de daaropvolgende spectra. Zijn voor éénzelfde verbinding verschillende plaatsisomeren mogelijk dan wordt in het verslag het isomeer niet vermeld behalve indien de match factoren gevoelig verschillen (> 10 %) of indien op basis van de retentietijd hierover uitsluitel gegeven kan worden. Hetzelfde geldt voor verbindingen die tot een welbepaalde klasse behoren en weinig verschillende massaspectra geven zoals bv. alkanen, (gealkyleerde) polyaromaten, alkylftalaten, alkylbenzenen, enz.. In het verslag wordt bij identificatie van

dergelijke verbindingen alleen de klassenaam vermeld tenzij op basis van het spectrum of op basis van de retentietijd uitsluitend over de ware identiteit kan gegeven worden. Vermeld ev. het koolstofgetal. Benoem wel de 16 EPA polyaromaten.

Probeer zoveel mogelijk triviale namen te gebruiken (ev. vergezeld van de IUPAC benaming) en vermeld het CAS nummer. Tracht ook de verbinding te duiden (bv. desethylatrazine, atrazine metaboliet).

Voor een match factor gelegen tussen 70 en 80 % dienen het geregistreerde spectrum en het spectrum van de voorgestelde verbinding nader bekeken te worden. De voorgestelde verbinding wordt aanvaard indien ze voor het genomen monster als relevant wordt beschouwd en indien voor alle meest karakteristieke ionen een overeenkomst bestaat.

Is de hoogste matchfactor bekomen voor een welbepaalde piek gelegen tussen 50 en 70 %, dan mag in het verslag de verbinding alleen weergegeven worden voorafgegaan van de vermelding vermoedelijk aanwezig, tenzij de verbinding deel uitmaakt van de verwachte verontreiniging.

Van identificaties met match factoren kleiner dan 50 %, wordt normaal geen melding gemaakt in het verslag.

Aan elk van de geïdentificeerde verbindingen kan een geschatte concentratie toegekend worden. De concentratie wordt bepaald uit de verhouding van de piekoppervlakte van de verbinding en deze van 4,4'-dibroombifenyyl (tolueen-d8 in geval van dampfase-analyse), voor zover geen andere verbindingen coëlueren met 4,4'-dibroombifenyyl (resp. tolueen-d8). Is dit laatste wel het geval dan wordt de piekoppervlakte van 4,4'-dibroombifenyyl (resp. tolueen-d8) genomen zoals deze geregistreerd werd voor de solventblanco (zie hieronder).

Vermeld in het verslag de berekende gehalten vergezeld van de clausule: "Indicatief resultaat, niet geschikt voor toetsing aan normen".

Vermeld in het verslag het aantal niet-geïdentificeerde pieken alsook de relatieve bijdrage hiervan tot het totaal.

Indien de analysevraag vergezeld is van een specifieke probleemstelling (bv. patroonherkenning olie, ...) mag van bovenstaande vuistregels m.b.t. rapportering worden afgeweken, en een probleemgericht antwoord geformuleerd worden.

## 7 KWALITEITSCONTROLE

### 7.1 SOLVENT/PROCEDUREBLANCO

~~Voor elke analysereeks wordt, in geval van vaste monsters en oliemonsters, 1 µl van het solvent rechtstreeks in de gaschromatograaf geïnjecteerd.~~

Voor watermonsters wordt éénzelfde hoeveelheid solvent, zoals gebruikt wordt voor de extractie en dat 4,4'-dibroombifenyyl bevat, ingedampt tot een eindvolume van 1 ml en hiervan wordt 1 µl in de gaschromatograaf geïnjecteerd. In geval van vaste fase extractie van watermonsters wordt het te gebruiken adsorbens met het solvent gespoeld volgens de gewone desorptieprocedure waarna het extract ingedampt en geanalyseerd wordt.

In geval van dampfase-analyse wordt blanco mineraal water geanalyseerd waaraan interne standaard en in geval van bodem/afvalstalen 0.5 ml methanol werd toegevoegd.

De chromatogrammen van de blanco's dienen vrij te zijn van pieken andere dan deze die behoren bij typische solventonzuiverheden (~~BHT voor THF, diacetonalcohol voor aceton, ...~~). Bij de interpretatie van chromatogrammen van monsters dient geverifieerd te worden of een

gedetecteerde component niet kan verklaard worden door de bijhorende blanco; in dat geval wordt de component niet gerapporteerd.

## 7.2 TESTEN VAN DE KOLOMKWALITEIT

Op regelmatige basis wordt de kwaliteit van de kolom getest. Dit gebeurt aan de hand van het Grobmengsel. Het mengsel wordt split geïnjecteerd.

Voor elk van de in het mengsel aanwezige verbindingen dient een signaal bekomen te worden. Mogelijk wordt voor sommige verbindingen een onvoldoend groot signaal of piekdistortie waargenomen, wijzend op adsorptie-activiteit in de kolom voor die klasse van verbindingen (gebruik in geval van split/splitless injectoren vers gereinigde en gedesactiveerde liners; verwijder voorafgaandelijk de eerste halve meter van de kolom). Worden één of meerdere verbindingen uit het mengsel niet meer waargenomen in het chromatogram dan is de kolom aan vervanging toe.

Tegelijk kan het scheidingsgetal geregistreerd worden, dat een maat is voor het scheidend vermogen (resolutie) van de kolom. Men kan hiervoor bv. het gemiddelde nemen van het scheidingsgetal bepaald uitgaande van de paren methyldecanoat/methylundecanoat en methylundecanoat/methyldodecanoat. Het scheidingsgetal wordt gegeven door:

$$SG = \frac{tR(2) - tR(1)}{w1/2(2) + w1/2(1)} - 1$$

waarbij:

SG	scheidingsgetal
tR	retentietijd
w1/2	piekbreedte op halve hoogte

## 7.3 CONTROLE VAN DE KWALITEIT VAN HET GEREGISTREERDE SPECTRUM

Injecteer bij elke analysereeks 1 µl van de BFB oplossing (5.2.2.), neem het chromatogram op en registreer het massaspectrum voor BFB. Het spectrum dient aan volgende criteria te voldoen:

m/z	intensiteit
50	15-40 % van m/z 95
75	30-60 % van m/z 95
95	100 %
96	5-9 % van m/z 95
173	< 2 % van m/z 174
174	> 50 % van m/z 95
175	5-9 % van m/z 174
176	95-101 % van m/z 174
177	5-9 % van m/z 176

Indien aan deze criteria niet voldaan kan worden (één enkele afwijking is toegestaan) dan dient de massaspectrometer opnieuw getuned te worden of dient in het ergste geval de ionenbron of zelfs de quadrupool gereinigd te worden.

## 7.4 CONTROLE VAN DE IDENTIFICATIEPROCEDURE

Analyseer het voor het Grobmengsel (5.1.10) geïnjecteerde chromatogram. Alle aanwezige verbindingen dienen juist geïdentificeerd te zijn. Voor een signaal-ruis verhouding van minimum 50 is de match factor groter dan 80 %.

## 7.5 ANALYSEGANG

Een typische analysegang is schematisch hieronder weergegeven.

*Op regelmatige basis :*

injecteer het Grobmengsel :

controleer de kolomkwaliteit :

registreer het scheidingsgetal :

voer een identificatie-analyse uit :

**alle verbindingen aanwezig**  
**statistische beheersing OK**  
**alle verbindingen juist geïdentificeerd**  
**match factor > 80 % voor S/R ≥ 50**

*Elke analysereeks :*

tune de massaspectrometer naar optimale respons voor m/z 69, 219 en 502 (6.2.2)

injecteer solvent/procedureblanco :

**blanco interferentievrij**

injecteer de BFB oplossing :

**spectrum conform criteria 7.3**

injecteer de monsterextracten en interpreteer de chromatogrammen conform 6.2.5

## 8 REFERENTIES

- EPA 1625: 1991; Semivolatile Organic Compounds – Isotope Dilution