

GC-instellingen

Kolom	DB-5MS of equivalent, bv. 60m x 0.25mm x 0.25 µm
Draaggas en modus	Helium, constant flow 0.7-1 ml/min
Interfacetemperatuur	280°C
Split vent	50 ml/min

MS-instellingen

Brontemperatuur	230°C
Electronenenergie	70 eV
Scan range	29-500 m/z
Solvent delay	6 min (vloeistofinjectie), 0 min (headspace)
Quadrupooltemperatuur	150°C

InjectieVloeistofinjectie

Modus	Splitless (1 min)
Injectietemperatuur	300°C
Injectievolume	1 µl vloeistof

Headspace (loopinjectie)

oventemperatuur	70°C
looptemperatuur	80°C
transfer line temp	90°C
vial pressurization	100 kPa
vial equilibr. time	10 min
pressurization time	0.13 min
loop fill time	0.15 min
loop equilibr.time	0.02 min
injection time	1.0 min
loop volume	1 ml

Temperatuursprogrammatiesolvent: aceton (of THF)

50°C	isotherm gedurende 1 min
50°C → 300°C	10°C / min
300°C	isotherm gedurende 19 min
totale duur	45 min

solvent : DCM

40°C	isotherm gedurende 1 min
40°C → 300°C	10°C / min
300°C	isotherm gedurende 18 min
totale duur	45 min

headspace:

35°C → 250°C	10°C/min
totale duur	21.5 min

Opmerkingen:

- Voor de bepaling van de matig vluchtige verbindingen wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van een apolaire kolom van minstens 50 m lengte. De temperatuursprogrammatie dient van die aard te zijn dat n-C40 nog gedetecteerd wordt. In geval van comprehensive tweedimensionale chromatografie (GCxGC) kunnen ook kortere kolommen gebruikt worden

- voor de bepaling van de vluchtige componenten wordt een kolom gebruikt die geschikt is voor de analyse van vluchtige verbindingen (zie WAC/IV/A/016)
- de massaspectra worden gescand vanaf m/z 29; enerzijds wordt op deze manier vermeden dat stikstofmoleculen mee gemeten worden, anderzijds wordt m/z 31 mee gemeten welke een belangrijke massa is voor de identificatie van alcoholen.

6.2.2 TUNING VAN DE MS

Voorafgaandelijk aan de analyses wordt de massaspectrometer 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 %

De tuning kan manueel of automatisch verlopen.

6.2.3 DATA AQUISITIE

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

6.3 DATA ANALYSE EN INTERPRETATIE

Het chromatogram wordt geïntegreerd. De pieken die aanwezig zijn in de procedureblanco worden geschrappt, tenzij ze in het staal voorkomen in aanzienlijk hogere concentraties dan in de procedureblanco. Van de overblijvende pieken worden de grootste 20 geïdentificeerd dmv een library search. Indien het wenselijk is om een zuiverder spectrum te bekomen, kan het massaspectrum genomen aan de voet van de piek afgetrokken worden van het massaspectrum genomen op de top van de piek.

Bij de library search wordt, gebruik makend van het in de software aanwezige algoritme, het bekomen massaspectrum van een onbekende 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 van de onbekende (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).

Interpreteer de resultaten van de library search:

- vergelijk voor de grootste 20 pieken het geregistreerde spectrum met de beste keuzes uit de bibliotheek. Het kan gebeuren dat de eerste keuze niet de beste is, bv. 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 specifieke 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 eventueel het koolstofgetal
- probeer zoveel mogelijk triviale namen te gebruiken (eventueel vergezeld van de IUPAC benaming) en vermeld het CAS-nummer. Tracht ook de verbinding te duiden (bv. "desethylatrazine, atrazine metaboliet")
 - componenten waarvoor geen goede match bekomen wordt, worden gerapporteerd als "niet-geïdentificeerd".

7 KWALITEITSCONTROLE

7.1 PROCEDUREBLANCO

Analyseer een blanco monster (bv. Spa water) op dezelfde manier als de stalen.

De chromatogrammen van de blanco's mogen enkel pieken bevatten die behoren bij typische reagens- en solventonzuiverheden (bv. ftalaten, vetzuren, lineaire alcoholen,...). Componenten die aanwezig zijn in de procedureblanco worden niet beschouwd bij de data analyse van de stalen, tenzij ze in de stalen voorkomen in minstens 10 keer hogere concentratie dan in de blanco.

7.2 CONTROLE VAN DE EXTRACTIE

De toegepaste extractiewijze dient vooraf gevalideerd te worden aan de hand van een blanco watermonster dat gedopeerd wordt met enkele kritische componenten. Maak daartoe in een polair solvent een doperingsoplossing aan van pentachlorophenol, dibenzylamine, disulfoton en stigmasterol. Dopeer een blancowatermonster met deze oplossing zodat een concentratie bekomen wordt van ca. 5 µg/l water per component. Alle gedopeerde componenten dienen na analyse teruggevonden te worden en dienen correct geïdentificeerd te zijn.

7.3 TESTEN VAN DE KOLOMKWALITEIT

Op regelmatige basis en na elke ernstige instrumentele ingreep wordt de kwaliteit van de kolom getest. Dit gebeurt aan de hand van het Grobmengsel.

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. 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 methyldecanoaat/methylundecanoaat en methylundecanoaat/methyldodecanoaat. 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

7.4 CONTROLE VAN DE KWALITEIT VAN HET GEREGISTREERDE SPECTRUM

Injecteer bij elke analysereeks 1 µl van de BFB oplossing, 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 of gereinigd te worden.

7.5 CONTROLE VAN DE IDENTIFICATIEPROCEDURE

Identificeer de pieken in het voor het Grobmengsel verkregen chromatogram dmv library search. De 12 verbindingen van het Grobmengsel dienen juist geïdentificeerd te zijn.

7.6 CONTROLE OP HET GOEDE VERLOOP VAN DE ANALYSE

De terugvinding van de interne standaard (verhouding tussen piekoppervlakte van de IS in het staal en in de blanco) kan gebruikt worden om het goede verloop van de analyse te controleren.

8 RAPPORTERING

Rapporteer de grootste 20 pieken in elk staalchromatogram (zie ook 6.3).

9 REFERENTIES

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