

## Petroleumkoolwaterstoffen

**INHOUD**

|          |                                                                                                             |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>METHODE VOOR DE IDENTIFICATIE VAN DE TOTALE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN</b>                               | <b>5</b>  |
| 1.1      | <i>Doel en toepassingsgebied</i>                                                                            | 5         |
| 1.2      | <i>Principe</i>                                                                                             | 5         |
| 1.3      | <i>Apparatuur en materiaal</i>                                                                              | 5         |
| 1.4      | <i>Reagentia en standaarden</i>                                                                             | 6         |
| 1.5      | <i>Monsterbewaring en -voorbehandeling</i>                                                                  | 6         |
| 1.6      | <i>Analyseprocedure</i>                                                                                     | 6         |
| 1.7      | <i>Identificatie en kwantificatie</i>                                                                       | 9         |
| 1.8      | <i>Kwaliteitscontrole</i>                                                                                   | 10        |
| 1.9      | <i>Analysegang</i>                                                                                          | 10        |
| 1.10     | <i>Opmerkingen</i>                                                                                          | 11        |
| <b>2</b> | <b>BEPALING VAN HET GEHALTE AAN EXTRAHEERBARE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN</b>                                | <b>12</b> |
| 2.1      | <i>Doel en toepassingsgebied</i>                                                                            | 12        |
| 2.2      | <i>Principe</i>                                                                                             | 13        |
| 2.3      | <i>Apparatuur en materiaal</i>                                                                              | 13        |
| 2.4      | <i>Reagentia en standaarden</i>                                                                             | 13        |
| 2.5      | <i>Monsterbewaring en -voorbehandeling</i>                                                                  | 14        |
| 2.6      | <i>Analyseprocedure</i>                                                                                     | 14        |
| 2.7      | <i>Berekeningen</i>                                                                                         | 17        |
| 2.8      | <i>Kwaliteitscontrole</i>                                                                                   | 19        |
| 2.9      | <i>Analysegang</i>                                                                                          | 20        |
| 2.10     | <i>Opmerkingen</i>                                                                                          | 21        |
| <b>3</b> | <b>BEPALING VAN HET GEHALTE AAN VLUCHTIGE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN</b>                                    | <b>21</b> |
| 3.1      | <i>Bepaling van het totale vluchtige petroleum koolwaterstoffen gehalte (VPK totaal)</i>                    | 21        |
| 3.2      | <i>Bepaling van de fracties aan vluchtige petroleum koolwaterstoffen (VPK fracties)</i>                     | 29        |
|          | <b>Bijlage 1A: GC-FID chromatogram van crude oil</b>                                                        | <b>37</b> |
|          | <b>Bijlage 1B: GC-FID chromatogram van diesel</b>                                                           | <b>38</b> |
|          | <b>Bijlage 1C: GC-FID chromatogram van motorolie</b>                                                        | <b>39</b> |
|          | <b>Bijlage 1D: GC-FID chromatogram van diesel/motorolie (1/1)</b>                                           | <b>40</b> |
|          | <b>Bijlage 2A: GC-FID chromatogram van alifatische extraheerbare petroleum koolwaterstoffen (crude oil)</b> | <b>41</b> |

|                                                                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Bijlage 2B: GC-FID chromatogram van aromatische extraheerbare petroleum koolwaterstoffen (crude oil)</b>                        | <b>42</b> |
| <b>Bijlage 3: HS-GC-MS chromatogram (TIC) van totale vluchtige petroleum koolwaterstoffen (benzine)</b>                            | <b>43</b> |
| <b>BIJLAGE 4A: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van alifatische vluchtige petroleum koolwaterstoffen (benzine)</b>                    | <b>44</b> |
| <b>Bijlage 4B: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van gedeutereerde n-alkanen (IS componenten toegevoegd aan benzine)</b>               | <b>45</b> |
| <b>Bijlage 4C: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van aromatische vluchtige petroleum koolwaterstoffen (benzine)</b>                    | <b>46</b> |
| <b>Bijlage 4C: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van aromatische vluchtige petroleum koolwaterstoffen - vervolg (benzine)</b>          | <b>47</b> |
| <b>Bijlage 4D: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van gedeutereerde aromatische verbindingen (IScomponenten toegevoegd aan benzine)</b> | <b>48</b> |

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/R.3 van december 2012.

Met het oog op risico-evaluatie kan in het kader van beschrijvend bodemonderzoek bij recente petroleum koolwaterstoffen(KWS)verontreinigingen een meer diepgaande analyse uitgevoerd worden waarbij gehalten van alifatische en aromatische deelfracties aan normwaarden getoetst worden (\*).

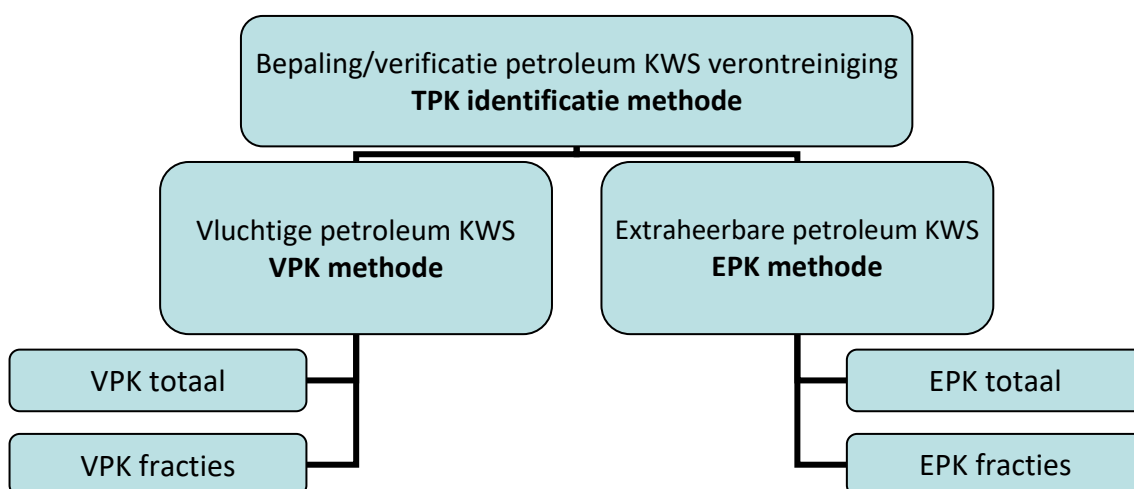
De eerste stap omvat een kwalitatieve en/of semi-kwantitatieve bepaling van de aanwezigheid en de aard van de koolwaterstoffenverontreiniging. Hiervoor wordt de TPK (totale petroleum koolwaterstoffen) identificatiemethode gebruikt. Deze is vooral van belang als de oorsprong van de verontreiniging onbekend is.

Eens de aard van de verontreiniging gekend is kan beslist worden welke analysemethode het best geschikt is voor volledige kwantificering. Gaat het om een verontreiniging met vluchtige petroleum KWS (benzine, mineral spirits) dan dient de VPK (vluchtige petroleum koolwaterstoffen) methode gevolgd te worden, die een headspace GC-MS bepaling is.

Gaat het om een verontreiniging met semi-vluchtige en hogere petroleum KWS (kerosine, jet fuels, diesel, stookolie, remolie en andere) dan dient de EPK (extraheerbare petroleum koolwaterstoffen) methode gevolgd te worden, die een GC-FID bepaling is.

Gaat het om een gemengde verontreiniging dan dienen beide methoden gevolgd te worden.

Schematisch kan de te volgen analyseprocedure als volgt weergegeven worden:



(\*)Opmerking: de methodologie is ontleend aan de TPH methode ontwikkeld in de schoot van de Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group in de USA.



## 1 METHODE VOOR DE IDENTIFICATIE VAN DE TOTALE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN

### 1.1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwalitatieve/semi-kwantitatieve bepaling van petroleumkoolwaterstoffen in water en bodem met behulp van gaschromatografie-vlamionisatiedetectie (GC-FID). Desgevallend kan ook indien aanwezig "puur product" geanalyseerd worden. De methode dient gebruikt te worden als de aard van de petroleumverontreiniging niet gekend is. Ze moet worden uitgevoerd op een representatief deelstaal.

De methode wordt gebruikt voor de identificatie van petroleum producten die componenten bevatten in de C8-C40 range waarbij specifieke product confirmatie gebeurt aan de hand van patroonherkenning ("pattern matching").

Het resultaat van deze methode bepaalt welke verdere kwantitatieve analysemethoden nodig zijn voor de volledige bepaling van de koolwaterstoffenverontreiniging.

### 1.2 PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met n-hexaan. De waterextracten worden indien nodig ingedampt tot ongeveer 1 ml.

Bodemmonsters worden eerst vermengd met diatomeeënaarde (celite) of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als droogmiddel en nadien onderworpen aan een ASE- ('accelerated solvent extraction') of soxhletextractie, met een n-hexaan/aceton mengsel. De acetonfase wordt vervolgens gewassen met water.

Oliestalen worden verdund in n-hexaan.

De extracten worden indien nodig ingedampt en 'on column' geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom en een vlamionisatiedetector.

### 1.3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 1.3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
  - 1.3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
  - 1.3.3 mortier en stamper (porcelein)
  - 1.3.4 in geval van ASE extractie: *Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor* met extractiecellen van 11-33 ml en opvangvials van 40-60 ml
  - 1.3.5 in geval van soxhletextractie: soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
  - 1.3.6 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton
  - 1.3.7 erlenmeyers van 100 ml
  - 1.3.8 scheitrechters van 500 en 1000 ml
  - 1.3.9 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
  - 1.3.10 gaschromatograaf met een 'on column' injector, een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur
- Opmerking: alternatief aan de 'on column' injector kan gebruik gemaakt worden van een PTV type injector (koude injectie), voor zover voldaan wordt aan de criteria voor niet-discriminatie (zie 1.8.1)

- 1.3.11 capillaire kolom met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 15 tot 30 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25 µm
- 1.3.12 injectiespuit van 10 µl

#### 1.4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 1.4.1 n-hexaan, aceton, dichloormethaan: residu-analyse kwaliteit

opmerking: in plaats van n-hexaan kan ook petroleumether (40°-60°C), isohexaan of een ander alkaan (<C8) gebruikt worden.

- 1.4.2 natriumsulfaat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 1.4.3 diatomeeënaarde (celite, kieselguhr, ..): korrelgrootte 0,01-0,04 mm
- 1.4.4 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 1.4.5 zoutzuur
- 1.4.6 magnesiumsulfaat
- 1.4.7 retentietijd standaard: deze standaard bevat alle even n-alkanen van C8 tot C40, in n-hexaan, met een concentratie van ongeveer 15 µg/g per alkaan
- 1.4.8 referentie standaarden: het betreft standaarden van individuele petroleumproducten: benzine, mineral spirits, kerosine, diesel, motorolie en eventueel andere in n-hexaan met een concentratie van ongeveer 10000 µg/g.

#### 1.5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

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

Met het oog op een mogelijk uit te voeren VPK-analyse worden vooraf twee deelstalen genomen voor deze bepaling (zie VPK methode voor meer details).

Van waterstalen met een zichtbare drijflaag wordt enkel de identiteit van de drijflaag onderzocht.

Grondwaterstalen (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden bij aankomst in het labo opgeschud en men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen. Alle andere types waterstalen worden in de regel niet vooraf gedecanteerd!

#### 1.6 ANALYSEPROCEDURE

##### 1.6.1 EXTRACTIE

##### 1.6.1.1 WATER

- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles (typisch 500-1000 ml) over in een geschikte scheitrechter

- voeg 80 g  $\text{MgSO}_4$  toe tot per 1000 ml water en breng, voor zover dit nog niet gebeurd is, op pH 2 met zoutzuur
- spoel de monsterfles na met 25 ml hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter
- schud het geheel krachtig gedurende ongeveer 30 minuten
- laat de fasen scheiden; in geval van emulsievorming kan de scheiding bevorderd worden door centrifugatie, invriezen of ultrasoonbehandeling
- droog de hexaanfase over een glasvezelfilter met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en vang op in een erlenmeyer
- herneem de spoel- en extractiestap met 25 ml hexaan
- spoel de scheitrechter en filter na met enkele ml hexaan
- damp het hexaan extract in onder  $\text{N}_2$ -stroom tot ongeveer 1 ml in een meetvial voor GC-FID-analyse
- bepaal het gewicht van het hexaanextract
- weeg de lege monsterfles en bepaal de massa en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

#### 1.6.1.2 BODEM

Werkwijze voor ASE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bijvoorbeeld 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig
- weeg minstens een equivalente hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt
- breng in een 33 ml extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vul de extractiecel verder op met zeezand
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap'
- voer de extractie uit met onderstaande ASE instellingen:

|        |         |             |               |
|--------|---------|-------------|---------------|
| HEAT   | 5 min   | PRESSURE    | 70-100 bar    |
| STATIC | 5 min   | TEMPERATURE | 100°C         |
| FLUSH% | 60 vol  | SOL # 1     | Aceton 50 %   |
| PURGE  | 150 sec | SOL # 2     | n-hexaan 50 % |
| CYCLES | 1       | SOL # 3     | - %           |

- breng het extract over naar een scheitrechter van 500 ml, spoel de ASE opvangvial na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 250 ml leidingwater dat 20 g  $\text{MgSO}_4$  bevat en met HCl werd aangezuurd tot pH 2
- droog het extract met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- bepaal het gewicht van het hexaanextract
- breng een deel van het extract over in een meetvial voor GC-FID-analyse

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van dichloormethaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- voer, in geval van een vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ongeveer 10 g) van het homogene monster tot op 0,01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat tot op 0,01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt

- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g met natriumsulfaat gemengd monster af tot op 0,01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls en dicht af met een glaswolprop
- extraheer met aceton gedurende ongeveer 3 uur
- damp de acetonoplossing in tot ongeveer de helft van het oorspronkelijk volume
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodemkolf, zodat een verhouding n-hexaan/aceton van 50/50 (v/v) bekomen wordt
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ongeveer 16 uur
- breng het extract over naar een scheitrechter van 500 ml, spoel na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door gedurende 30 minuten uit te schudden met 250 ml leidingwater dat 20 g  $\text{MgSO}_4$  bevat
- droog het extract met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- bepaal het gewicht van het hexaanextract
- breng een deel van het extract over in een meetvial voor GC-FID-analyse

#### 1.6.1.3 OLIE

Oliestalen worden verdund in n-hexaan, concentratie ongeveer 10000  $\mu\text{g/g}$ . Een deel van deze verdunning wordt overgebracht in een meetvial voor GC-FID-analyse.

#### 1.6.1.4 PROCEDUREBLANCO

Bij elke meetreeks wordt zowel voor water als voor vaste stalen een procedureblanco meegenomen. Het gaat hier om respectievelijk leidingwater en zeezand die dezelfde behandeling ondergaan als de eigenlijke stalen.

### 1.6.2 GC-FID ANALYSE

#### 1.6.2.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOOGRAAF

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat voor de retentietijd standaard alle alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn en de ganse n-alkanen range van C8 tot en met C40 wordt gedetecteerd.

Typische GC-instellingen zijn:

GC oven programma: 60°C, 1,2 min, 5°C/min naar 100°C, 15°C/min naar 320°C, 5 min (totale duur 29 min)

Kolom: DB-5MS, 15 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  en apolaire voorkolom, 1,5 m x 0,53 mm

Draaggas en flow: helium, 1,3 ml/min

Injectie: 1  $\mu\text{l}$  'on column'

FID temperatuur: 325°C

#### 1.6.2.2 METING

Registreer een chromatogram van de "kolombleeding" door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de stalen.

Injecteer de retentietijd standaard en één of meerdere referentie standaarden.

Injecteer de procedureblanco's en de stalen. Registreer de chromatogrammen en trek hiervan het chromatogram van de "kolombleeding" af.

## 1.7 IDENTIFICATIE EN KWANTIFICATIE

### 1.7.1 IDENTIFICATIE

Petroleum koolwaterstoffen verontreinigingen worden geïdentificeerd door patroon vergelijking ("pattern matching") van het geregistreerde chromatogram met de chromatogrammen van de referentie petroleum producten die in dezelfde meetreeks werden opgenomen.

Indien geen exacte overeenkomst kan worden vastgesteld kan men zich aan volgende richtlijnen houden:

- Het chromatogram bevat pieken tussen de oplosmiddelpiek en C12: benzine range verontreiniging. De concentratie dient bepaald te worden met de VPK methode (headspace GC-MS).
- Het chromatogram bevat pieken tussen C12 en C24: diesel range verontreiniging. De concentratie dient bepaald te worden met de EPK methode (GC-FID).
- Het chromatogram bevat een niet gescheiden 'bult' na C24: wijst op een verontreiniging met motorolie of andere zware petroleum fracties. De concentratie dient bepaald te worden met de EPK methode (GC-FID).
- Indien het gaat om een gemengde verontreiniging dienen beide methoden (VPK en EPK) te worden gevolgd.
- **Indien geen duidelijk herkenbaar patroon aanwezig is wordt dmv een GC/MS-screening nagegaan of het mengsel bestaat uit petroleumkoolwaterstoffen; enkel indien dit het geval is wordt de concentratie bepaald met de EPK en/of VPK methode.**

### 1.7.2 KWANTIFICATIE

#### 1.7.2.1 KALIBRATIE EN BEREKENING RESPONSFACITOR (RF)

Voor de inschatting van de concentratie van de koolwaterstoffen verontreiniging wordt gebruik gemaakt van de externe standaardmethode, door middel van een éénpuntskalibratie met het referentie petroleum product dat het best overeenkomt met de geïdentificeerde verontreiniging. Indien er geen of onvoldoende overeenkomst wordt vastgesteld zal men diesel en/of een mengsel van diesel en motorolie (1/1) gebruiken.

De chromatogrammen van de kalibratiestandaard worden, na correctie voor solvent blanco, geïntegreerd met een geforceerde basislijn. De retentietijdgrenzen worden zodanig gekozen dat alle pieken van het referentie petroleum product binnen het te integreren gebied vallen. Uit de geïntegreerde oppervlakte en de concentratie van het referentie petroleum product wordt een responsfactor (RF) berekend als volgt:

$$RF = \frac{A}{C}$$

met :

|    |   |                                                 |
|----|---|-------------------------------------------------|
| RF | = | responsfactor in g/μg                           |
| A  | = | piekoppervlakte voor de kalibratiestandaard     |
| C  | = | concentratie van de kalibratiestandaard in μg/g |

Indien deze kalibratiestandaard meerdere malen wordt geïnjecteerd binnen dezelfde meetreeks kan men ook werken met een gemiddelde RF.

#### 1.7.2.2 BEREKENING CONCENTRATIE STALEN

Het TPK gehalte wordt gegeven door de onderstaande formules:

Voor water :

$$C = \frac{A \cdot v \cdot 1000}{RF \cdot V}$$

met :

- C = TPK concentratie in µg/l  
 A = piekoppervlakte voor het monster  
 RF = responsfactor in g/µg  
 v = hoeveelheid eindextract in g  
 V = volume waterstaal in ml

Voor bodem:

$$C = \frac{A \cdot v}{RF \cdot G}$$

met :

- C = TPK concentratie in mg/kg d.s.  
 G = hoeveelheid geëxtraheerd monster in g d.s.

## 1.8 KWALITEITSCONTROLE

### 1.8.1 GASCHROMATOGRAFISCHE KARAKTERISTIEKEN

Zoals vermeld onder 1.6.2.1. dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren. Er dient gecontroleerd te worden of de verschillende n-alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn en of de oppervlakte voor alle pieken van de C10-C40 range van dezelfde grootteorde is met andere woorden of het FID signaal voor de hogere alkanen voldoende hoog blijft. Neem als criterium dat de relatieve respons van tetracontaan (C40) ten opzichte van eicosaan (C20) minstens 0,7 dient te bedragen.

### 1.8.2 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

De minimum detecteerbare hoeveelheid is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van het laagst waarneembaar signaal voor een kalibratiestandaard van het referentie petroleum product kan de gevoeligheid van het toestel geverifieerd te worden. Deze moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

### 1.8.3 PROCEDUREBLANCO

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco per matrix bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. De concentratie van de procedureblanco wordt op dezelfde wijze berekend als voor de stalen. De procedureblanco dient minder dan 10 % van de monsterwaarden te bedragen. Indien nodig kan voor lage gehalten de monsterwaarde gecorrigeerd worden voor de blancowaarde, dit voor zover deze laatste minder dan 50 % bedraagt van de monsterwaarde. Vooral voor de tot 1 ml ingedampte waterextracten kan dit soms nodig zijn.

## 1.9 ANALYSEGAN

De typische analysegang voor GC-FID bepaling TPK methode is schematisch weergegeven in figuur 1.

Figuur 1: Typische analysegang GC-FID bepaling TPK methode

- injecteer solventblanco
- injecteer retentietijd standaard (oplossing van n-alkanen ) en verifieer gaschromatografische scheiding
- injecteer referentie petroleum product standaarden en bereken RF
- injecteer procedureblanco's
- bepaal A(blanco)
- injecteer monsterpreparaten
- bepaal A(monster)
- verifieer de blancobijdrage
- $A(\text{blanco}) < 0,1 * A(\text{monster})$ ?
- identificeer de koolwaterstoffen verontreiniging
- bereken de concentratie van de verontreiniging voor de monsters

#### 1.10 OPMERKINGEN

Als uit de TPK meting duidelijk blijkt dat de concentratie van het staal lager is dan de van toepassing zijnde normwaarde dan wordt niet verder gegaan met de EPK procedure.

De berekende concentraties zijn slechts indicatief. Zeker als het gaat om een benzine range verontreiniging zal er een grote onderschatting zijn van de werkelijke concentratie.

In bijlage 1 zijn GC-FID chromatogrammen van een aantal referentie petroleum producten opgenomen.

## 2 BEPALING VAN HET GEHALTE AAN EXTRAHEERBARE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN

### 2.1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure beschrijft in eerste instantie een methode voor de kwantitatieve bepaling van het totale gehalte aan extraheerbare petroleum koolwaterstoffen in water en bodem met behulp van gaschromatografie-vlamionisatiedetectie (**EPK totaal**).

Onder extraheerbare petroleum koolwaterstoffen wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die met hexaan extraheerbaar zijn uit water of met een mengsel hexaan/aceton uit vaste matrices met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-C8 en n-C35.

In tweede instantie beschrijft ze ook een methode voor de kwantitatieve bepaling van de totale gehalten aan respectievelijk alifatische en aromatische extraheerbare petroleum koolwaterstoffen en de opdeling van deze totalen in telkens 5 deelfracties (**EPK fracties**).

Schematisch kan deze indeling als volgt worden weergegeven:

- EPK totaal bestaat uit een totaal extraheerbare alifatische petroleum KWS fractie en een totaal extraheerbare aromatische petroleum KWS fractie.
- Totaal extraheerbare alifatische petroleum KWS worden verdeeld in 5 deelfracties, opgedeeld naar equivalent koolstofgetal, waarbij de onderstaande n-alkanen de te integreren retentietijdgebieden aangeven:

|                       |                                               |
|-----------------------|-----------------------------------------------|
| EC8 tot en met EC10   | van n-octaan tot en met n-decaan              |
| >EC10 tot en met EC12 | na n-decaan tot en met n-dodecaan             |
| >EC12 tot en met EC16 | na n-dodecaan tot en met n-hexadecaan         |
| >EC16 tot en met EC21 | na n-hexadecaan tot en met n-henicosane       |
| >EC21 tot en met EC35 | na n-henicosane tot en met n-pentatriacontaan |
- Totaal extraheerbare aromatische petroleum KWS worden verdeeld in 5 deelfracties, opgedeeld naar equivalent koolstofgetal, waarbij de onderstaande aromaten de te integreren retentietijdgebieden aangeven:

|                       |                                                |
|-----------------------|------------------------------------------------|
| EC8 tot en met EC10   | van toluen tot en met 1,2,4-trimethylbenzeen   |
| >EC10 tot en met EC12 | na 1,2,4-trimethylbenzeen tot en met naftaleen |
| >EC12 tot en met EC16 | na naftaleen tot en met acenafteen             |
| >EC16 tot en met EC21 | na acenafteen tot en met pyreen                |
| >EC21 tot en met EC34 | na pyreen tot en met benzo(ghi)peryleen        |

Opmerkingen:

- eventueel kan ook de deelfractie >C35-C40 worden bepaald;
- het equivalent koolstof getal wordt gedefinieerd als het getal dat is gerelateerd aan het kookpunt van een component, genormaliseerd naar het kookpunt van de n-alkanen en dus aan zijn retentietijd op een apolaire GC-kolom, waar de scheiding uitsluitend gebeurt op basis van vluchtigheid.



## 2.2 PRINCIPE

De methode verloopt deels analoog aan de TPK bepaling (zie 1). De methode is geschikt voor volgende petroleumproducten: kerosine, jet fuel, diesel en stookolie, hydraulische, isolerende en smeeroliën.

Waterstalen worden geëxtraheerd met n-hexaan. De waterextracten worden indien nodig ingedampt tot ongeveer 1 ml.

Bodemstalen worden eerst vermengd met een droogmiddel en nadien onderworpen aan een ASE- of soxhletextractie, met een n-hexaan/aceton mengsel. De acetonfase wordt vervolgens gewassen met water.

Oliestalen worden verdund in n-hexaan.

Van alle extracten wordt ongeveer 100 µl afgenomen en 'on column' geïnjecteerd in een GC-FID voor de bepaling van de EPK totaal concentratie.

Het resterende waterextract en ongeveer 1 ml van het bodemextract ondergaan vervolgens een kolomfractionering over silica.

De eluaten van de beide kolomfracties (alifatische en aromatische fractie) worden onder N<sub>2</sub> ingedampt tot ongeveer 1 ml en vervolgens 'on column' geïnjecteerd in een GC-FID voor de bepaling van de totale concentratie van de alifatische en aromatische EPK fracties en de opdeling in deelfracties.

## 2.3 APPARATUUR EN MATERIAAL

Zie punt 1.3 en tevens:

- 2.3.1 glazen chromatografiekolom (met frit en teflon kraan) interne diameter ongeveer 1,5 cm lengte ongeveer 25 cm

## 2.4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

Zie punt 1.4.1 en tevens:

- 2.4.1 silica: een laag van ongeveer 25 mm silica (Merck 'Kieselgel 100' 70-230 mesh of gelijkwaardig) wordt in een glazen schaal geactiveerd gedurende minstens 16 uur bij 130°C en vóór gebruik afgekoeld in een exsiccator tot kamertemperatuur
- 2.4.2 retentietijd standaard: deze standaard bevat alle even n-alkanen van C<sub>8</sub> tot C<sub>40</sub>, in n-hexaan, met een concentratie van ongeveer 15 µg/g per alkaan
- 2.4.3 referentie standaarden stockoplossingen: het betreft standaarden van individuele petroleum producten in n-hexaan met een concentratie van ongeveer 40000 µg/g
- 2.4.4 referentie standaarden kalibratieoplossingen: verdunningsreeks van de bovenstaande stockoplossingen in n-hexaan met een concentratie bereik van 25 tot en met 30000 µg/g. Deze standaarden worden gebruikt voor het vastleggen van het lineair meetbereik van de methode en de berekening van de RF
- 2.4.5 standaardoplossing van merker alifaten: deze standaard in n-hexaan bevat de grenscomponenten nodig voor het afbakenen van de deelfracties binnen de alifatische fractie. De concentratie bedraagt ongeveer 25 µg/g per component. Concreet gaat het om volgende componenten :

| component | equivalent koolstofgetal |
|-----------|--------------------------|
| n-C8      | 8,0                      |
| n-C10     | 10,0                     |
| n-C12     | 12,0                     |
| n-C16     | 16,0                     |
| n-C21     | 21,0                     |
| n-C35     | 35,0                     |

- 2.4.6 standaardoplossing van merker aromaten: deze standaard in n-hexaan bevat de grenscomponenten nodig voor het afbakenen van de deelfracties binnen de aromatische fractie. De concentratie bedraagt ongeveer 25 µg/g per component. Concreet gaat het om volgende componenten :

| component              | equivalent koolstofgetal |
|------------------------|--------------------------|
| tolueen                | 7,6                      |
| 1,2,4-trimethylbenzeen | 10,1                     |
| naftaleen              | 11,7                     |
| acenaftteen            | 15,5                     |
| pyreen                 | 20,8                     |
| benzo(ghi)peryleen     | 34,0                     |

Opmerking: de bovenstaande standaardoplossingen van merkerverbindingen worden gebruikt om de retentietijdvensters voor de verschillende deelfracties binnen de alifatische en aromatische fracties vast te leggen; bemerk dat de EC waarden van de gekozen aromatische verbindingen niet exact overeenkomen met de (nominale) EC waarden van de te bepalen deelfracties.

- 2.4.7 fractioneringscontrolestandaard: deze standaard in n-hexaan bevat minimaal alle componenten uit de beide merker standaarden in een concentratie tussen 5 en 25 µg/g per component. Het is aangewezen dat deze standaard echter alle n-alkanen (of alle even n-alkanen + C21) van C8 tot C35 en tevens tolueen, 1,2,4-trimethylbenzeen en de 16 PAK's van EPA bevat. Deze standaard wordt gebruikt ter controle van de silica gel fractionering
- 2.4.8 matrix spike standaard: deze standaard wordt bereid in aceton, onafhankelijk van de kalibratiestandaarden en doorloopt de volledige extractie- en fractioneringsprocedure. Hij bevat minstens de merker alifaten en aromaten maar bij voorkeur wordt een diesel of crude oil gebruikt

## 2.5 MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

Zie punt 1.5.

## 2.6 ANALYSEPROCEDURE

### 2.6.1 EXTRACTIE

Zie punt 1.6.1

Neem, na bepaling van het exacte gewicht van het n-hexaanextract van zowel water- als bodemstalen ongeveer 100 µl van dit extract af voor de GC-FID analyse ter bepaling van de EPK totaal concentratie, voor zover die nog niet bepaald werd in deel 1 van de procedure.

Voer op de rest van het waterextract en op 0,66 g (1 ml) van de overige extracten een kolomfractionering over silica uit.

### 2.6.2 FRACTIONERING

- vul een glazen chromatografiekolom met achtereenvolgens 3 g geactiveerde silica en 0,5 cm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- spoel met 20 ml n-hexaan en verwijder het eluaat
- breng het n-hexaanextract (ongeveer 1 ml) op de kolom
- spoel na met 3 ml n-hexaan en elueer met 12 ml n-hexaan  
→ alifatische fractie F1
- elueer vervolgens met 15 ml dichloormethaan/hexaan (50/50)  
→ aromatische fractie F2
- damp beide fracties in onder een  $\text{N}_2$ -stroom tot ongeveer 0,66 g (1 ml) in een meetvial voor GC-FID-analyse en bepaal het exacte gewicht van deze ingedampde fracties

### 2.6.3 GC-FID ANALYSE

#### 2.6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOOGRAAF

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat voor de retentietijd standaard alle n-alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn en de ganse n-alkanen range van C8 tot en met C40 wordt gedetecteerd.

Typische GC-instellingen zijn:

GC oven programma: 60°C, 1,2 min, 5°C/min naar 100°C, 15°C/min naar 320°C, 5 min (totale duur 29 min)

Kolom: DB-5MS, 15m x 0,25mm x 0,25 µm en apolaire voorkolom, 1,5m x 0,53mm

Draaggas en flow: helium, 1,3 ml/min

Injectie: 1 µl 'on column'

FID temperatuur: 325°C

#### 2.6.3.2 METING

De meting bestaat enerzijds uit de bepaling van de EPK totaal en de totale fractie concentraties en anderzijds uit de bepaling van het aandeel van de deelfracties tot deze beide fracties.

Registreer een chromatogram van de 'kolombleeding' door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de stalen.

Injecteer de retentietijd standaard en controleer de GC-scheiding en de discriminatie.

Injecteer de standaardoplossingen van merker alifaten en aromaten en bepaal de retentietijdvensters voor integratie.

Injecteer de kalibratiestandaardreeks (zie 2.6.3.3) van het referentie petroleum product dat overeenstemt met de in deel 1 geïdentificeerde verontreiniging. Indien geen identificatie werd uitgevoerd, wordt standaard gewerkt met diesel of diesel/motorolie (1/1).

OF

Controleer de geldigheid van de kalibratierechte door minimum 3 injecties van de standaardoplossing voor de controle van de kalibratierechte (hiervoor wordt een referentie petroleum product standaard gebruikt met een concentratieniveau dat overeenstemt met het midden van het lineair bereik).

Injecteer de procedureblanco's, de controlestalen voor kolomfractionering en de monsterextracten voor de bepaling van EPK totaal en de bepaling van de fracties F1 en F2.

**2.6.3.3 KALIBRATIE EN BEREKENING RF**Initiële kalibratie

Injecteer minstens 5 kalibratiestandaardoplossingen van het referentie petroleum product in oplopende concentraties van 25 tot 30000 µg/g (of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied).

Al de te integreren chromatogrammen wordt eerst gecorrigeerd voor 'kolombleeding' door aftrekken van het chromatogram van een solventblanco. De chromatogrammen worden vervolgens geïntegreerd met een geforceerde basislijn zodat al de voor het referentie petroleum product relevante pieken in het integratiebereik worden opgenomen en dit laatste minstens loopt van de retentietijd van C8 tot en met de retentietijd van C35.

De aldus bekomen oppervlakten worden voor elke kalibratiestandaard uitgezet in functie van de concentratie. Wordt voldaan aan het criterium voor lineariteit (zie 2.8.1) dan wordt uit de helling van de rechte de responsfactor berekend op basis waarvan de concentratie van de stalen bepaald wordt (zie 2.8.1).

Dagelijkse kalibratie

Controleer de geldigheid van de kalibratierechte door minimum drie injecties van een referentie petroleum product standaard, met een concentratieniveau overeenstemmend met het midden van het lineaire bereik.

Integreer, na correctie met solventblanco, en bereken op basis van de vergelijking van de kalibratierechte het gehalte van deze standaardoplossing. Vergelijk het berekende gehalte met het theoretische gehalte.

Indien de afwijking tussen beide kleiner is dan 10 % wordt de kalibratierechte als geldig beschouwd, anders dient de kalibratierechte opnieuw bepaald te worden zoals hierboven beschreven.

**2.6.3.4 INTEGRATIE**A. Integratie voor de bepaling van EPK totaal en van de totale concentraties van de alifatische en aromatische fracties

Al de te integreren chromatogrammen worden eerst gecorrigeerd voor 'kolombleeding' door aftrekken van het chromatogram van een solventblanco. De chromatogrammen worden vervolgens geïntegreerd met een geforceerde basislijn over een RT gebied dat analoog is aan dat van het referentie petroleum product uit de kalibratie en dat minimaal loopt van C8 tot en met C35.

B. Integratie voor de bepaling van de verschillende deelfracties binnen de EPK fracties

Uit de chromatogrammen van de standaardoplossingen van merker alifaten en aromaten worden als volgt retentietijdvensters vastgelegd voor de verschillende deelfracties binnen zowel de alifatische als de aromatische fractie:

Retentietijd vensters:

- Begin: 0,1 minuut na RT van beginmerker component
- Einde: 0,1 minuut na RT van eindmerker component

De eerste deelfractie van zowel alifaten- als aromatenfractie bevat de beginmerker component.

De onder punt A bekomen totale oppervlakte wordt op deze manier in 5 (of 6) deeloppervlakken gesplitst.

**2.7 BEREKENINGEN****2.7.1 BEREKENING TOTALE CONCENTRATIES**

De uit de helling van de kalibratierechte berekende responsfactor (RF) wordt gebruikt voor de berekening van de EPK totaal concentratie en de totale concentratie van zowel de alifatische fractie F1 als de aromatische fractie F2 (EPK alifaten en EPK aromaten concentratie).

**2.7.1.1 BEREKENING EPK TOTAAL**

Het totale EPK gehalte wordt gegeven door de onderstaande formules :

Voor water :

$$C = \frac{A \cdot v \cdot 1000}{RF \cdot V}$$

met

- C = EPK concentratie in µg/l
- A = piekoppervlakte van het extract vóór fractionering
- RF = responsfactor in g/µg
- v = hoeveelheid extract vóór fractionering in g
- V = volume waterstaal in ml

Voor bodem:

$$C = \frac{A \cdot v}{RF \cdot G}$$

met :

- C = EPK concentratie in mg/kg droge stof
- G = hoeveelheid geëxtraheerd monster in g d.s.

**2.7.1.2 berekening totaal EPK alifaten en totaal EPK aromaten**

Voor de alifatische fractie F1 wordt het totale gehalte gegeven door de onderstaande formules :

Voor water :

$$C_{F1} = \frac{A_{F1} \cdot v \cdot x_{F1} \cdot 1000}{RF \cdot y \cdot V}$$

met :

- C<sub>F1</sub> = totale alifatische EPK concentratie in µg/l
- A<sub>F1</sub> = piekoppervlakte van de alifatische fractie F1
- RF = responsfactor in g/µg
- x<sub>F1</sub> = hoeveelheid alifatische fractie F1 in g
- y = hoeveelheid hexaanextract die op kolom werd gezet in g
- v = totale hoeveelheid n-hexaan extract vóór kolomfractionering
- V = het volume waterstaal in ml

Voor fractie F2 wordt het totale gehalte op analoge manier berekend.

Voor bodem:

$$C_{F1} = \frac{A_{F1} \cdot v \cdot x_{F1}}{RF \cdot y \cdot G}$$

met :

|          |   |                                                             |
|----------|---|-------------------------------------------------------------|
| $C_{F1}$ | = | totale alifatische EPK concentratie in mg/kg droge stof     |
| $A_{F1}$ | = | piekoppervlakte van de alifatische fractie F1               |
| RF       | = | responsfactor in g/ $\mu$ g                                 |
| $x_{F1}$ | = | hoeveelheid alifatische fractie F1 in g                     |
| y        | = | hoeveelheid hexaanextract die op kolom werd gezet in g      |
| v        | = | totale hoeveelheid n-hexaan extract vóór kolomfractionering |
| G        | = | hoeveelheid geëxtraheerd monster in g d.s.                  |

Voor fractie F2 wordt het totale gehalte op analoge manier berekend.

Opmerking: de som van  $C_{F1}$  en  $C_{F2}$  dient gelijk te zijn aan EPK totaal met een toegelaten afwijking van 20 %; gezien mogelijke verliezen bij de fractionering kunnen optreden zal de som van  $C_{F1}$  en  $C_{F2}$  theoretisch kleiner zijn dan EPK totaal.

## 2.7.2 BEREKENING % AANDEEL DEELFRACTIES TOT ALIFATISCHE EN AROMATISCHE EPK CONCENTRATIE

Bij de integratie van de alifatische en aromatische fracties werd de totale oppervlakte verdeeld in 5 (of 6) deeloppervlakten overeenkomstig de volgende deelfracties:

EC8 tot en met EC10  
 >EC10 tot en met EC12  
 >EC12 tot en met EC16  
 >EC16 tot en met EC21  
 >EC21 tot en met EC35  
 eventueel ook deelfractie >EC35-EC40

Het procentueel aandeel van de betrokken deelfractie tot de totale concentratie van de fractie wordt dan als volgt berekend :

$$deelfractie\% = \frac{A(deelfractie)}{A(totaal)} \cdot 100$$

met :

$A(deelfractie)$  = de deeloppervlakte van de betreffende deelfractie binnen de alifatische of aromatische EPK fractie

$A(totaal)$  = de totale oppervlakte van de alifatische of aromatische EPK fractie

Op basis van de berekende gehalten voor  $C_{F1}$  en  $C_{F2}$  en deelfractie% kunnen voor de verschillende individuele deelfracties gehalten berekend worden :

Gehalte alifatische deelfractie = deelfractie% \*  $C_{F1}$   
 Gehalte aromatische deelfractie = deelfractie% \*  $C_{F2}$

## 2.7.3 SAMENVATTING

Voor elk staal worden volgende berekende waarden gerapporteerd:

- concentratie EPK totaal
- concentratie EPK alifaten totaal en EPK aromaten totaal
- concentratie van de respectievelijk deelfracties voor de alifatische en aromatische fracties :  
 EC8 tot en met EC10  
 >EC10 tot en met EC12  
 >EC12 tot en met EC16

- >EC16 tot en met EC21
- >EC21 tot en met EC35

## 2.8 KWALITEITSCONTROLE

### 2.8.1 LINEARITEIT

Uitgaande van minimaal 7 kalibratiestandaardoplossingen van het referentie petroleum product met verschillende concentraties wordt de lineariteit van de detectorrespons gecontroleerd. De detectorrespons  $A_i$  (geïntegreerde oppervlakte) wordt bepaald in functie van de concentratie  $C_i$ . Men zet  $C_i/A_i$  uit in functie van  $C_i$ . Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van  $C_i/A_i$  ten opzichte van de gemiddelde waarde maximaal 15 % bedraagt. Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep of als bij de dagelijks kalibratie blijkt dat niet voldaan wordt aan het criterium vooropgesteld in 2.6.3.3.

Als de geïntegreerde piekoppervlakte voor een monster-preparaat hoger is dan de hoogste oppervlakte die bij de recentste lineariteitstest of bij de opstelling van de kalibratierechte werd bekomen, dient een hermeting te gebeuren op het oorspronkelijke preparaat na verdunning.

### 2.8.2 GASCHROMATOGRAFISCHE KARAKTERISTIEKEN

Zoals vermeld onder 2.6.3.1 dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren. Er dient gecontroleerd te worden of de verschillende n-alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn en of de oppervlakte voor alle pieken van de C10-C40 range van dezelfde grootteorde is met andere woorden of het FID signaal voor de hogere alkanen voldoende hoog blijft. Neem als criterium dat de relatieve respons van tetracontaan (C40) ten opzichte van eicosaan (C20) minstens 0,7 dient te bedragen.

### 2.8.3 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

De minimum detecteerbare hoeveelheid is een maat voor de gevoeligheid van de GC-FID meting. Aan de hand van het laagst waarneembaar signaal voor een kalibratiestandaard van het referentie petroleum product kan de gevoeligheid van het toestel geverifieerd worden. Deze moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

### 2.8.4 PROCEDUREBLANCO

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco per matrix bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. De concentratie van de procedureblanco wordt op dezelfde wijze berekend als voor de stalen. De procedureblanco dient minder dan 10 % van de monsterwaarden te bedragen. Indien nodig kan voor lage gehalten de monsterwaarde gecorrigeerd worden voor de blancowaarde, dit voor zover deze laatste minder dan 50 % bedraagt van de monsterwaarde. Vooral voor de tot 1 ml ingedampde waterextracten kan dit soms nodig zijn.

### 2.8.5 CONTROLE KOLOMFRACTIONERING

Ter controle van de kolomfractionering van een petroleum product in een alifatische en een aromatische fractie moet bij elke nieuwe silica batch de controlestandaard voor kolomfractionering worden opgewerkt.

Deze standaardoplossing wordt zowel niet gefractioneerd als na fractionering gemeten in de meetreeks bij GC-FID analyse.

De geïntegreerde oppervlakten voor de individuele componenten bij de meting van controle F1 en F2 worden vergeleken met de overeenkomstige piekoppervlakten bij de meting van de niet gefractioneerde standaard. Rekening houdend met eventuele verdunningfactoren wordt een percentage terugvinding per component berekend.

De terugvinding van de componenten moet liggen tussen 80 en 110 % en de componenten moeten in de juiste fractie worden gevonden.

Voor de componenten van de deelfractie C8-C10 is de terugvinding vaak minder; dit is te wijten aan verliezen bij het indampen van de kolomeluaten; de terugvinding dient evenwel 60 % te bedragen.

#### 2.8.6 MATRIX CONTROLESTAAL

Ter controle van zowel extractie als fractionering wordt per analysereeks en per matrix een controlestaal meegenomen. Concreet gaat het om respectievelijk water of zeezand gedopeerd met een matrix spike standaard (oplossing van diesel of crude oil in aceton). Dit matrix controlestaal doorloopt de volledige extractie en fractioneringsprocedure.

De EPK totaal concentratie moet gelegen zijn tussen 70 en 100 % van de theoretische concentratie.

De som van de totaalconcentraties van de alifatische en de aromatische fractie dient groter te zijn dan 80 % van de EPK totaal concentratie.

#### 2.9 ANALYSEGAN

De typische analysegang is schematisch weergegeven in figuur 2

Figuur 2: Typische analysegang GC-FID bepaling EPK methode

*A. Bij elke ernstige instrumentele ingreep (bijvoorbeeld vervanging kolom) of op regelmatige basis:*

- injecteer referentiestandaard kalibratieoplossingen van verschillende concentraties
- bepaal lineair bereik en kalibratierechte
- bereken RF

*B. Per analysereeks:*

- injecteer solventblanco
- injecteer retentietijd standaard en verifieer de gaschromatografische scheiding
- injecteer de standaardoplossingen van merker alifaten en aromaten en bepaal de RT vensters
- injecteer minstens 3 maal een kalibratieoplossing van een referentie petroleum product voor kalibratierechte controle en bereken de concentratie (max. 10 % afwijking ten opzichte van theoretische concentratie ?)
- injecteer procedureblanco's en bepaal A(blanco)
- injecteer monsterpreparaten en bepaal A(monster) en verifieer met betrekking tot lineariteit
- verifieer de blancobijdrage
- bereken de gehalten voor de monsters

*C. Bij elke nieuwe silica batch*

- injecteer controlestandaard kolomfractionering vóór en na fractionering en controleer terugvinding componenten



## 2.10 OPMERKINGEN

In bijlage 2A en 2B zijn GC-FID chromatogrammen van de alifatische en aromatische fracties van crude oil opgenomen.

## 3 BEPALING VAN HET GEHALTE AAN VLUCHTIGE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN

De bepaling van vluchtige petroleum koolwaterstoffen omvat de bepaling van het VPK totaal gehalte en de bepaling van de gehalten van de alifatische en aromatische deelfracties. De verschillende grootheden worden bepaald met de interne standaardmethode. Het totaal gehalte wordt bepaald aan de hand van een relatieve responsfactor gemeten voor een benzine standaard, terwijl de verschillende deelfracties gekwantificeerd worden aan de hand van relatieve responsfactoren gemeten voor alifatische en aromatische merker verbindingen. In het eerste geval integreert men het totale TIC chromatogram, in het tweede geval integreert men geselecteerde gebieden in ionenchromatogrammen.

De bepaling van de gehalten van de deelfracties dient evenwel enkel uitgevoerd te worden indien het VPK totaal gehalte de normwaarde overschrijdt.

### 3.1 BEPALING VAN HET TOTALE VLUCHTIGE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN GEHALTE (VPK TOTAAL)

#### 3.1.1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van het totale gehalte aan vluchtige petroleum koolwaterstoffen in water en bodem met behulp van headspace-gaschromatografie-massaspectrometrie.

Onder vluchtige petroleum koolwaterstoffen wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die elueren tussen de retentietijden van C5 en C13; dit correspondeert met een kookpunt range tussen 36°C en 220°C.

De betreffende petroleum producten zijn benzine, mineral spirits en sommige petroleum nafta's.

#### 3.1.2 PRINCIPE

Waterstalen worden afhankelijk van de aanwezige verontreiniging al dan niet verdund met blancowater, gedopeerd met interne standaard en geanalyseerd.

Bodemmonsters worden gedopeerd met interne standaard en met methanol geëxtraheerd. Een deel van het methanolextract wordt verdund met blancowater en geanalyseerd.

De analysemethode bestaat uit een 'headspace-' of dampfase-preconcentrerings gevolgd door GC-MS analyse. Het staal wordt op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en afgeleid naar de GC-MS. De meting gebeurt in full scan modus.

Het standaard referentie petroleumproduct voor de bepaling van totale vluchtige petroleum koolwaterstoffen is benzine. Berekeningen worden uitgevoerd met de interne standaardmethode, hierbij wordt D10-ethylbenzeen gebruikt als interne standaard component.

**3.1.3 APPARATUUR EN MATERIAAL**

- 3.1.3.1 penicillineflesjes van ongeveer 25 ml met crimp-cap voor de extractie van bodemonsters
- 3.1.3.2 ASE vials van 40 of 60 ml (Dionex)
- 3.1.3.3 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.1.3.4 bovenweiger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.1.3.5 steekboor met een interne diameter van 1 cm
- 3.1.3.6 injectiespuiten van verschillende volumes tussen 10 en 250 µl
- 3.1.3.7 ultrasoonbad
- 3.1.3.8 een dampfasebemonsteringsautomaat (*headspace*-automaat), uitgerust met een monsterwisselaar, een eenheid voor de thermostatisatie van de waterstalen, een dampfase-injectiesysteem en een verwarmde transferleiding
- 3.1.3.9 monsterflesjes van 10 of 20 ml, voorzien van crimp cap en rubberen septum met teflon afscherm laag, bestemd voor dampfase-analyse
- 3.1.3.10 een gaschromatograaf uitgerust voor het gebruik van capillaire kolommen, waarvan de injectiepoort eventueel voorzien is van een regelbare effluentsplitter
- 3.1.3.11 capillaire kolom met apolaire of semipolaire, chemisch gebonden fase met een lengte van 30 tot 60 m, een interne diameter van 0,15 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,25 tot 3 µm
- 3.1.3.12 GC-MS lage resolutie massaspectrometer

**3.1.4 REAGENTIA EN STANDAARDEN**

- 3.1.4.1 blancowater: mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)
- 3.1.4.2 natriumchloride p.a.
- 3.1.4.3 ascorbinezuur p.a.
- 3.1.4.4 methanol: geschikt voor residu-analyse
- 3.1.4.5 referentie standaard stockoplossingen: standaardoplossing van benzine in methanol met een concentratie van 10000 µg/g en een verdunning hiervan in methanol met een concentratie van 1250 µg/g
- 3.1.4.6 interne standaard stockoplossingen: standaardoplossing van D10-ethylbenzeen in methanol met een concentratie van 10000 µg/g en een verdunning hiervan in methanol met een concentratie van 150 µg/g
- 3.1.4.7 referentie en interne standaard kalibratieoplossingen: verdunningsreeks van benzine in blancowater, met een oplopende concentratie van benzine en een constante concentratie interne standaard, die rechtstreeks wordt aangemaakt in de headspace vials  
concentratierreeks benzine: 0 tot 30000 µg/L  
concentratie interne standaard: 250 µg/l

**3.1.5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING****3.1.5.1 WATERSTALEN**

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

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

Waterstalen worden bij voorkeur in duplo bemonsterd.

Waterstalen worden nooit vooraf gefiltreerd.

Opmerking: als voorafgaandelijk een TPK identificatieanalyse op de waterstalen werd uitgevoerd diende men eerst minstens twee deelstalen te bemonsteren voor de VPK analyse.

### 3.1.5.2 BODEM

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

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

Opmerking: als voorafgaandelijk een TPK identificatieanalyse op de stalen werd uitgevoerd diende men eerst minstens twee deelstalen te bemonsteren voor de VPK analyse.

### 3.1.6 ANALYSEPROCEDURE

Opmerking: bij de behandeling van de stalen en tijdens de preconcentreringsstap is het van het allergrootste belang om in een solventvrije omgeving te werken. Een werkruimte gescheiden van de normale laboruimte dient voorzien te worden.

#### 3.1.6.1 PRECONCENTRERING

##### 3.1.6.1.1 kalibratiestandaarden

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld blankowater toe
- dopeer met methanoloplossing van benzine en van de interne standaard (IS)
- concentratie in HS vial: benzine: 0 tot 30000 µg/l; IS: ongeveer 250 µg/l
- sluit de vial zo snel mogelijk om vervluchtiging te vermijden
- voer de headspace GC-MS analyse uit

opmerking: in elke analysereeks wordt ook een nulstandaard meegenomen (opwerking zie kalibratiestandaard maar enkel spiken met IS oplossing), de nulstandaard is dus eigenlijk hetzelfde als de procedureblanko water

##### 3.1.6.1.2 waterstalen

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld waterstaal toe
- spike met methanoloplossing van de interne standaard (ongeveer 1200 ng toevoegen)
- sluit de vial zo snel mogelijk om vervluchtiging te vermijden
- voer de headspace GC-MS analyse uit

##### 3.1.6.1.3 bodemstalen

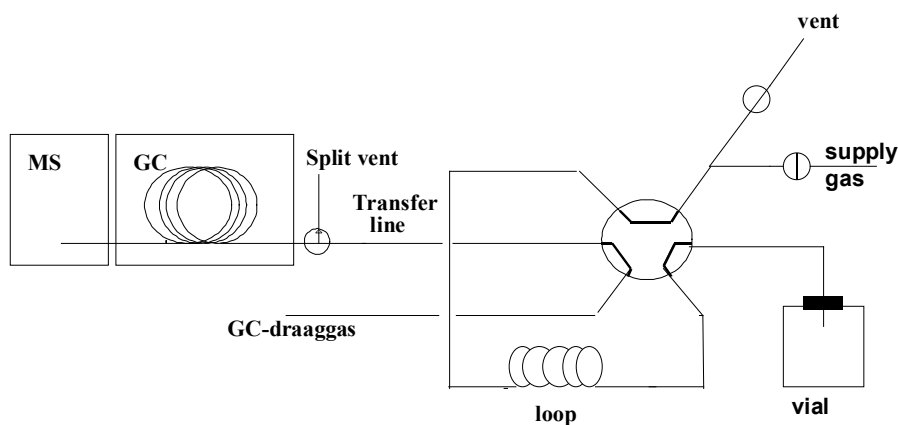
- weeg 5 g (met behulp van een steekboor genomen deelmonster) af in een crimp cap vial van 25 ml
- dopeer met methanoloplossing van de interne standaard (ongeveer 63000 ng toevoegen)
- voeg 10 g methanol toe
- sluit de vial zo snel mogelijk
- schud op gedurende 1 minuut en soniceer gedurende 30 minuten
- laat de bodem bezinken tot de methanolfase helder is
- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 4,8 of 4,5 g gekoeld blankowater toe
- breng respectievelijk 0,2 of 0,5 g methanolextract in het water
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

### 3.1.6.2 DAMPFASEBEMONSTERING (HEADSPACE)

De 'headspace vial' wordt in de headspace oven gebracht (zie figuur 3) en het evenwicht tussen dampfase en vloeibare fase wordt gerealiseerd door thermostatiseren gedurende bijvoorbeeld 30 min onder licht roeren bij 70°C. Het staal wordt dan tijdelijk onder een heliumdruk gebracht. Daarna laat men de dampfase zich ontspannen in een loop van 1 ml. De inhoud van de loop wordt door het GC-draaggas naar de analytische kolom overgebracht.

Opmerking: voor een goede kwantitatieve dampfase-analyse is het essentieel dat het proces van de dampfasebemonstering voor alle stalen en standaarden op identieke wijze gebeurt: met dezelfde hoeveelheid monster in monsterflesjes van gelijk volume (dezelfde gas-vloeistof verhouding), met dezelfde zouthoeveelheid, met gelijke thermostatisatieduur en -temperatuur, en met dezelfde roercondities

Figuur 3: vereenvoudigde weergave van een looptype headspace-automaat (loop fill modus)



Typische headspace condities (voor HP7694 automaat) zijn:

|                                 |                                |
|---------------------------------|--------------------------------|
| matrix : water                  | matrix boiling point : 100°C   |
| sample oven : 70°C              | sample valve : 80°C            |
| transfer line : 90°C            | agitation : low                |
| extractions : 1                 | puncture mode : single         |
| GC cycle : 50 min.              | sample equilibration : 30 min. |
| vial pressurization : 0,25 min. | loop fill : 0,50 min.          |
| loop equilibration : 0,1 min.   | sample inject : 2 min.         |

### 3.1.6.3 GC-MS ANALYSE

#### 3.1.6.3.1 instellingen van de gaschromatograaf

Het draaggas met de pollutanten afkomstig uit de loop van het headspace toestel wordt in de injector van de gaschromatograaf eventueel verder gesplit.

Typische GC-instellingen zijn:

|                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------|
| kolom : HP-VOC; 30 m x 0,20 mm x 1,12 µm                           |
| draaggas helium cte.flow : 1 ml/min                                |
| split vent : 30 ml/min                                             |
| GC programma : 35°C, 3minuten, 5°C/min, 195°C dus run time 35 min. |

#### 3.1.6.3.2 MS instellingen

De chromatografisch gescheiden componenten worden gedetecteerd met een lage resolutie massaspectrometer. De massaspectrometer wordt zo ingesteld dat voor het referentiegas PFTBA een maximale respons voor de ionen 69, 219 en 502 bekomen wordt.

Typische GC-MS werkvoorwaarden:

|                          |
|--------------------------|
| acquisition mode : scan  |
| massabereik : 40-250 amu |
| MS quad : 150°C          |
| MS bron : 230°C          |

#### 3.1.6.3.3 meting

Registreer TIC chromatogrammen voor waterblanco (enkel zout en blancowater in HS vial), voor de nulstandaard en de kalibratiestandaarden.

Injecteer vervolgens de procedureblanco's en de water- en bodemstalen.

### 3.1.6.4 KALIBRATIE

De dagelijkse kalibratie wordt uitgevoerd aan de hand van één of meerdere metingen van een kalibratiestandaard (afhankelijk van de grootte van de meetreeks), met een benzineconcentratie gelegen in het gebied van de te verwachten verontreiniging, in de lopende meetreeks.

De relatieve responsfactoren worden berekend (zie 3.1.7.1) en mogen maximum 10 % afwijken ten opzichte van de gemiddelde RRF.

### 3.1.6.5 METING

De TIC chromatogrammen worden geïntegreerd met een geforceerde basislijn van retentietijd C5 tot en met retentietijd C13 zodat het ganse retentietijdgebied van benzine wordt meegenomen.

Het ionenchromatogram (massa 98) van de interne standaard wordt geïntegreerd.

Wordt een overschrijding van de bovenste lineaire grens waargenomen dan dient de analyse herhaald te worden uitgaande van een verdund waterstaal of uitgaande van een kleinere inname van methanolextract.

**3.1.7 BEREKENINGEN****3.1.7.1 RELATIEVE RESPONSFACITOR**

Uit de meting van de kalibratiestandaard wordt eerst een RRF berekend:

$$RRF = \frac{A_{corr} \cdot C_{IS}}{C_{benzine}}$$

met :

RRF = relatieve responsfactor VPK totaal (benzine)

$$A_{corr} = \frac{\frac{A(TIC)_{standaard}}{AIS(ion)_{standaard}} - \frac{A(TIC)_{nulstandaard}}{AIS(ion)_{nulstandaard}}}{1}$$

A(TIC)standaard = area totaal TIC chromatogram kalibratiestandaard

A(TIC)nulstandaard = area totaal TIC chromatogram nulstandaard

AIS(ion)standaard = area IScomponent ionenchromatogram kalibratiestandaard (massa 98)

AIS(ion)nulstandaard = area IScomponent ionenchromatogram nulstandaard (massa 98)

C benzine = concentratie benzine kalibratiestandaard in µg/g

C IS = concentratie interne standaardcomponent in µg/g

Uit de meting van 2 of meer kalibratiestandaarden binnen dezelfde meetreeks wordt een gemiddelde RRF berekend. Deze wordt gebruikt bij de berekening van de concentratie van de water- en bodemstalen.

**3.1.7.2 VPK TOTAAL CONCENTRATIE**

De VPK totaal concentratie wordt gegeven door de onderstaande formules:

Voor water:

$$C = \frac{A_{corr} \cdot ngIS}{RRF_{gem} \cdot V}$$

met:

RRF<sub>gem</sub> = gemiddelde relatieve responsfactor VPK totaal (benzine)

C = de VPK totaal concentratie in µg/l

$$A_{corr} = \frac{\frac{A(TIC)_{staal}}{AIS(ion)_{staal}} - \frac{A(TIC)_{PB}}{AIS(ion)_{PB}}}{1}$$

A(TIC)staal = area totaal TIC chromatogram waterstaal

A(TIC)PB = area totaal TIC chromatogram procedureblanco water

AIS(ion)staal = area IS component ionenchromatogram waterstaal (massa 98)

AIS(ion)PB = area IS component ionenchromatogram procedureblanco water (massa 98)

ng IS = de hoeveelheid interne standaardcomponent (in ng) toegevoegd aan het waterstaal

V = het in opwerking genomen volume waterstaal in ml

Voor bodem:

$$C = \frac{A_{corr} \cdot ngIS}{RRF_{gem} \cdot G \cdot 1000}$$

met :

RRF<sub>gem</sub> = gemiddelde relatieve responsfactor VPK totaal

C = de VPK totaal concentratie in mg/kg droge stof

|               |   |                                                                                 |
|---------------|---|---------------------------------------------------------------------------------|
| Acorr         | = | $\frac{A(TIC)_{staal}}{AIS(ion)_{staal}} - \frac{A(TIC)_{PB}}{AIS(ion)_{PB}}$   |
| A(TIC)staal   | = | area totaal TIC chromatogram bodemstaal                                         |
| A(TIC)PB      | = | area totaal TIC chromatogram procedureblanco bodem                              |
| AIS(ion)staal | = | area IS component ionenchromatogram bodemstaal (massa 98)                       |
| AIS(ion)PB    | = | area IS component ionenchromatogram procedureblanco bodem (massa 98)            |
| ng IS         | = | de hoeveelheid interne standaardcomponent (in ng) toegevoegd aan het bodemstaal |
| G             | = | de in opwerking genomen hoeveelheid bodemstaal in g d.s.                        |

### 3.1.7.3 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte VPK totaal in µg/l voor watermonsters en in mg/kg d.s. voor bodemmonsters. Geef voor negatieve stalen monstertype afhankelijke rapporteergrenzen. Aan de hand van de laagst geconcentreerde kalibratiestandaard die nog voldoet aan het criterium voor lineariteit kunnen voor water- en bodemstalen detectiegrenzen worden berekend. Neem als rapporteergrens de concentratie in het staal overeenkomstig met de helft van de laagste concentratie van het lineaire bereik.

### 3.1.8 KWALITEITSPARAMETERS

#### 3.1.8.1 RESPONSLINEARITEIT

Injecteer minstens 7 kalibratiestandaardoplossingen, rechtstreeks aangemaakt in de HS-vials, waarin de benzine concentratie varieert van 0 tot 30000 µg/l en de interne standaard aanwezig is in een constante concentratie van 250 µg/l.

Injecteer ook een nulstandaard, enkel gespiked met interne standaardoplossing.

De TIC chromatogrammen worden geïntegreerd met een geforceerde basislijn van retentietijd C5 tot en met retentietijd C13 zodat het ganse retentietijdgebied van benzine wordt meegenomen.

Het ionenchromatogram (massa 98) van de interne standaard wordt geïntegreerd.

Omdat de kwantificatie gebeurt met de interne standaardmethode worden er uit de meting van de kalibratiestandaardoplossingen relatieve responsfactoren (zie 3.1.8.2.) bepaald. De gemiddelde RRF wordt berekend.

Men zet de berekende RRF's uit in functie van C<sub>i</sub>. Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van RRF ten opzichte van de gemiddelde waarde maximaal 15 % bedraagt.

Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd na elke reiniging van de MS-bron of bij een andere ernstige instrumentele ingreep.

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, dit is de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden uitgaande van een verdund waterstaal of van een kleinere inname van methanolextract voor vaste stalen.

#### 3.1.8.2 RELATIEVE RESPONSFACOR

Binnen eenzelfde analysereeks mogen de relatieve responsfactoren bekomen voor 2 opeenvolgende analyses van de kalibratiestandaard niet meer dan 10 % van mekaar afwijken.

### 3.1.8.3 PROCEDUREBLANCO EN WATERBLANCO

In elke analysereeks wordt minstens één waterblanco meegenomen. Het gaat hier om een headspace vial waaraan enkel zout en blancowater wordt toegevoegd.

Tevens dient een nulstandaard te worden meegenomen (opmerking: nulstandaard is in principe hetzelfde als de procedureblanco voor water).

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco per matrix bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster.

De nulstandaard en procedureblanco's worden gebruikt bij de berekening van de RRF en de concentratie van de water- en bodemstalen om de TIC oppervlakte te corrigeren (zie 3.1.7.1. en 3.1.7.2.).

### 3.1.8.4 DUPLICAATANALYSE

Het is aangewezen om op regelmatige basis een monster opnieuw te analyseren. Voor de VPK totaal concentraties moet gelden dat ze niet meer van mekaar afwijken dan 3 maal de herhaalbaarheid bekomen bij de validatie.

### 3.1.8.5 MATRIX CONTROLESTAAL

Ter controle van zowel extractie als meting wordt per analysereeks en per matrix een controlestaal meegenomen. Concreet gaat het om respectievelijk blancowater of zeezand gedopeerd met een standaardoplossing van benzine in methanol (onafhankelijk bereid van de oplossing voor bereiding van de kalibratiestandaarden). Dit matrix controlestaal doorloopt de volledige analyseprocedure. De VPK totaal concentratie moet gelegen zijn tussen 70 en 100 % van de theoretische concentratie.

### 3.1.9 ANALYSEGAN

De typische analysegang is schematisch weergegeven in figuur 4

Figuur 4: Typische analysegang voor de headspace GC-MS bepaling van VPK totaal

*A. Bij elke ernstige instrumentele ingreep (bijvoorbeeld vervanging kolom) of op regelmatige basis:*

- injecteer kalibratiestandaardoplossingen van benzine van verschillende concentraties
- bereken  $RRF_{gem}$
- bepaal lineair bereik

*B. Per analysereeks:*

- injecteer waterblanco
- injecteer één of meerdere kalibratieoplossingen van benzine voor controle RRF (max 10 % afwijking ten opzichte van gemiddelde RRF ?)
- injecteer procedureblanco's
- injecteer monsterpreparaten, integreer en verifieer met betrekking tot lineariteit
- bereken de gehalten voor de monsters
- voer duplo-analyse uit ( $\Delta\% < 3 \cdot CVr$  ?)
- of analyseer controlestaal ( $70\% < R\% < 100\%$ )

### 3.1.10 OPMERKINGEN

Een headspace GC-MS TIC chromatogram van benzine is weergegeven in bijlage 3.



### 3.2 BEPALING VAN DE FRACTIES AAN VLUCHTIGE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN (VPK FRACTIES)

#### 3.2.1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van de deelfracties van vluchtige alifatische en aromatische petroleum koolwaterstoffen in water en bodem met behulp van headspace-gaschromatografie-massaspectrometrie.

De vluchtige alifatische koolwaterstoffen fractie wordt opgedeeld in vier deelfracties, naar equivalent koolstofgetal, waarbij de onderstaande n-alkanen de te integreren retentietijdgebieden aangeven :

|                       |   |                                    |
|-----------------------|---|------------------------------------|
| EC5 tot en met EC6    | : | van n-pentaaan tot en met n-hexaan |
| >EC6 tot en met EC8   | : | na n-hexaan tot en met n-octaan    |
| >EC8 tot en met EC10  | : | na n-octaan tot en met n-decaan    |
| >EC10 tot en met EC12 | : | na n-decaan tot en met n-dodecaan  |

De vluchtige aromatische koolwaterstoffen fractie wordt opgedeeld in vier deelfracties naar equivalent koolstofgetal, waarbij de onderstaande aromatische componenten de te integreren retentietijdgebieden aangeven :

|                       |   |                                                                                       |
|-----------------------|---|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <EC8                  | : | aromatische KWS die elueren vóór toluen<br>(ook MTBE wordt tot deze fractie gerekend) |
| EC8 tot en met EC10   | : | vanaf toluen tot en met 1,2,3-trimethylbenzen                                         |
| >EC10 tot en met EC12 | : | na 1,2,3-trimethylbenzen tot en met naftaleen                                         |
| >EC12 tot en met EC13 | : | na naftaleen tot en met 1-methylnaftaleen                                             |

Onder vluchtige petroleum koolwaterstoffen wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die elueren tussen de retentietijden van C5 en C13, corresponderend met een kookpunt tussen 36 °C en 220 °C. De betreffende petroleum producten zijn benzine, mineral spirits en sommige petroleum nafta's.

#### 3.2.2 PRINCIPE

Waterstalen worden, afhankelijk van de aanwezige verontreiniging, al dan niet verdund met blancowater, gedopeerd met interne standaarden en geanalyseerd.

Bodemmonsters worden gedopeerd met interne standaarden en met methanol geëxtraheerd. Een deel van het methanolextract wordt verdund met blancowater en geanalyseerd.

De analysemethode bestaat uit een 'headspace'- of dampfasepreconcentrerings gevolgd door GC-MS analyse. Het staal op wordt op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en afgeleid naar de GC-MS. De meting gebeurt in full scan modus.

Kwantificatie gebeurt ten opzichte van een standaardmengsel van vluchtige alifatische en aromatische koolwaterstof merkerverbindingen en overeenkomstige isotoop gemerkte interne standaarden (VPK component standaard) na extractie van ionenchromatogrammen.

Berekeningen worden uitgevoerd met de interne standaardmethode.

#### 3.2.3 APPARATUUR EN MATERIAAL

Identiek aan punt 3.1.3.

**3.2.4 REAGENTIA EN STANDAARDEN**

Reagentia identiek aan 3.1.4.

- 3.2.4.1 interne standaardoplossing VPK fracties: standaardoplossing in methanol met een concentratie van ongeveer 120 µg/g per component die volgende gedeutereerde alifaten en aromaten bevat :
- D14 n-hexaan
  - D18 n-octaan
  - D22 n-decaan
  - D26 n-dodecaan
  - D6 benzeen
  - D10 ethylbenzeen
  - D8 naftaleen
  - D10 1-methylnaftaleen
- 3.2.4.2 VPK component stockoplossing: standaardoplossing in methanol met een concentratie van ongeveer 650 µg/g per component, die volgende alifatische en aromatische vluchtige koolwaterstoffen bevat:
- n-C5 tot en met n-C10 en n-C12
  - methyl-tertiair-butyl-ether
  - benzeen, toluen, ethylbenzeen, o-, m- en p- xyleen
  - 1,2,3-trimethylbenzeen, naftaleen en 1-methylnaftaleen
- 3.2.4.3 VPK component verdunde stockoplossing: verdunning van bovenstaande stockoplossing in methanol met een concentratie van ongeveer 33 µg/g per component
- 3.2.4.4 VPK component kalibratieoplossing: deze kalibratieoplossing wordt rechtstreeks aangemaakt in blankowater in headspace vials (zie 3.1.6.1.1) uitgaande van de VPK component stockoplossingen en de interne standaardoplossing VPK fracties

Ze bevat volgende alifatische en aromatische vluchtige koolwaterstoffen en gedeutereerde IS:

| alifaten en aromaten   | gedeutereerde IS      | equivalent koolstof getal |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|
| n-pentaan              | D14 n-hexaan          | 5.0                       |
| n-hexaan               |                       | 6.0                       |
| n-heptaan              |                       | 7.0                       |
| n-octaan               | D18 n-octaan          | 8.0                       |
| n-nonaan               |                       | 9.0                       |
| n-decaan               | D22 n-decaan          | 10.0                      |
| n-dodecaan             | D24 n-dodecaan        | 12.0                      |
| MTBE                   |                       | *                         |
| benzeen                | D6 benzeen            | 6.5                       |
| tolueen                |                       | 7.6                       |
| ethylbenzeen           | D10 ethylbenzeen      | 8.5                       |
| m-xyleen               |                       | 8.6                       |
| p-xyleen               |                       | 8.6                       |
| o-xyleen               |                       | 8.6                       |
| 1,2,3-trimethylbenzeen |                       | 10.1                      |
| naftaleen              | D8 naftaleen          | 11.7                      |
| 1-methylnaftaleen      | D10 1-methylnaftaleen | 13                        |

De concentratie van de natieve koolwaterstoffen bedraagt 75 à 125 µg/l per component en de concentratie van de gedeutereerde interne standaardcomponenten bedraagt ongeveer 135 µg/l.

Deze standaard wordt gebruikt om de retentietijdvensters voor de verschillende fracties en deelfracties vast te leggen en om de relatieve responsfactoren voor elke deelfractie ( $_{\text{fractie}}\text{RRF}$ ) te berekenen.

### 3.2.5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Identiek aan punt 3.1.5.

### 3.2.6 ANALYSEPROCEDURE

Opmerking: bij de behandeling van de stalen en tijdens de preconcentreringsstap is het van het allergrootste belang om in een solventvrije omgeving te werken. Een werkruimte gescheiden van de normale laboruimte dient voorzien te worden.

#### 3.2.6.1 PRECONCENTRERING

##### 3.2.6.1.1 kalibratiestandaarden

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld blankowater toe
- dopeer met VPK component oplossing en interne standaardoplossing VPK fracties
- zodat de concentraties in de headspace vial voor de natieve koolwaterstoffen ongeveer 75 µg/l per component bedragen en de concentraties van de gedeutereerde interne standaardcomponenten ongeveer 135 µg/l
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

##### 3.2.6.1.2 waterstalen

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld waterstaal toe
- dopeer met interne standaardoplossing VPK fracties (ongeveer 675 ng per component toevoegen)
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

##### 3.2.6.1.3 bodemstalen

- weeg 5 g (met behulp van een steekboor genomen deelmonster) af in een crimp cap vial van 25 ml
- dopeer met interne standaardoplossing VPK fracties (ongeveer 33000 ng per component toevoegen)
- voeg 10 g methanol toe
- sluit de vial zo snel mogelijk
- schud op gedurende 1 minuut en soniceer gedurende 30 minuten
- laat de bodem bezinken tot de methanolfase helder is
- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 4,8 of 4,5 g gekoeld blankowater toe
- breng 0,2 of 0,5 g methanolextract in het water
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

**3.2.6.2 DAMPFASEBEMONSTERING (HEADSPACE)**

zie punt 3.1.6.2.

**3.2.6.3 GC-MS INSTELLINGEN**

Zie 3.1.6.3.

**3.2.6.4 KALIBRATIE**

De dagelijkse kalibratie wordt uitgevoerd aan de hand van één of meerdere metingen van de VPK component kalibratiestandaard, afhankelijk van de grootte van de meetreeks. De berekende relatieve responsfactoren voor de alifatische en aromatische deelfracties (zie 3.2.7.1) mogen maximum 10 % afwijken van de gemiddelde RRF's.

**3.2.6.5 INTEGRATIE**

Aan de hand van de retentietijden geregistreerd voor de VPK component kalibratiestandaard worden er zowel voor de alifatische als de aromatische VPK fractie retentietijdvensters vastgelegd voor de integratie van de verschillende deelfracties.

*Retentietijdvensters:*

- Begin: 0,1 minuut na RT van beginmerker component
- Einde: 0,1 minuut na RT van eindmerker component
- De eerste deelfractie van zowel de alifatische als de aromatische VPK fractie bevat de beginmerker component en begint dus 0,1 minuut vóór de RT van deze component
- De eerste deelfractie van de aromatische VPK fractie bevat de eindmerker component (tolueen) niet, deze behoort tot de tweede deelfractie

De ionenchromatogrammen worden geïntegreerd met een geforceerde basislijn.

De geïntegreerde oppervlakten worden gesommeerd per deelfractie.

Voor de interne standaardcomponenten worden enkel de betreffende GC-pieken in de ionenchromatogrammen geïntegreerd.

*Ionenselectie voor de alifatische fractie:*

alifatische koolwaterstoffen: massa's 43, 57, 71 en 85

interne standaarden: massa 66

*Ionenselectie voor de aromatische fractie:*

| deelfractie | VPK component                                                                         | Massa                                                   | interne standaard | massa IS |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------|----------|
| <C8         | MTBE<br>Benzeen                                                                       | 73 + 78                                                 | D6 benzeen        | 84       |
| C8-C10      | Tolueen<br>Ethylbenzeen<br>m-xyleen<br>p-xyleen<br>o-xyleen<br>1,2,3-trimethylbenzeen | Som massa's<br>73,78,91,105,106,120,<br>134,128,142,156 | D10 ethylbenzeen  | 98       |
| >C10-C12    | Naftaleen                                                                             | Som massa's<br>73,78,91,105,106,120,134,128,142,156     | D8 naftaleen      | 136      |

|          |                   |                                                         |                        |       |
|----------|-------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|-------|
| >C12-C13 | 1-methylnaftaleen | Som massa's<br>73,78,91,105,106,12<br>0,134,128,142,156 | D10<br>methylnaftaleen | 1-152 |
|----------|-------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|-------|

### 3.2.7 BEREKENINGEN

#### 3.2.7.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Er wordt voor elke deelfractie van zowel alifatische als aromatische VPK een relatieve responsfactor berekend uit het chromatogram van de VPK component kalibratiestandaard. Deze  $RRF_{fractie}$  wordt gebruikt voor de berekening van de concentratie van de overeenkomstige deelfractie in de stalen.

$$RRF_{fractie} = \frac{A_{corr_{fractie}} \cdot C_{IS_{fractie}}}{C_{fractie} \cdot AIS(ion)_{fractie}}$$

met :

|                      |   |                                                                            |
|----------------------|---|----------------------------------------------------------------------------|
| $RRF_{fractie}$      | = | relatieve responsfactor voor de betreffende deelfractie                    |
| $A_{corr_{fractie}}$ | = | area (som ionen) voor de betreffende deelfractie in de kalibratiestandaard |
| $AIS(ion)_{fractie}$ | = | area (som ionen) voor dezelfde deelfractie in de waterblanco               |
| $C_{fractie}$        | = | area ionchromatogram van de IS component voor de deelfractie               |
| $C_{IS_{fractie}}$   | = | concentratie van de deelfractie in de kalibratiestandaard in µg/g          |
|                      | = | concentratie van de IS component voor de deelfractie in µg/g               |

#### 3.2.7.2 VPK DEELFRACIE CONCENTRATIES

De concentraties van de deelfracties aan vluchtige alifatische en aromatische petroleum koolwaterstoffen in de stalen worden door middel van onderstaande formules berekend :

Voor water :

$$C_{fractie} = \frac{A_{corr_{fractie}} \cdot ng_{IS}}{RRF_{gem} \cdot V}$$

met :

|                      |   |                                                                       |
|----------------------|---|-----------------------------------------------------------------------|
| $RRF_{gem}$          | = | de gemiddelde relatieve responsfactor voor de betreffende deelfractie |
| $C_{fractie}$        | = | de VPK deelfractie concentratie in µg/l                               |
| $A_{corr_{fractie}}$ | = |                                                                       |

$$\frac{A(som\ ionen)_{fractie\ staal}}{AIS(ion)_{staal}} - \frac{A(som\ ionen)_{fractie\ PB}}{AIS(ion)_{PB}}$$

|                                  |   |                                                                             |
|----------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------|
| $A(som\ ionen)_{fractie\ staal}$ | = | som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in waterstaal            |
| $A(som\ ionen)_{fractie\ PB}$    | = | som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in procedureblanco water |
| $AIS(ion)_{staal}$               | = | area ionenchromatogram IS component deelfractie waterstaal                  |
| $AIS(ion)_{PB}$                  | = | area ionenchromatogram IS component deelfractie-                            |

|              |   |                                                                               |
|--------------|---|-------------------------------------------------------------------------------|
| ng IS<br>aan | = | procedureblanco water<br>de hoeveelheid interne standaardcomponent toegevoegd |
| V            | = | het waterstaal (in ng)<br>het in opwerking genomen volume waterstaal in ml    |

Voor bodem:

$$C_{\text{fractie}} = \frac{A_{\text{corr}_{\text{fractie}}} \cdot ngIS}{\text{fractie} RRF_{\text{gem}} \cdot G \cdot 1000}$$

met :

|                                    |   |                                                                       |
|------------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------|
| fractie $RRF_{\text{gem}}$         | = | de gemiddelde relatieve responsfactor voor de betreffende deelfractie |
| $C_{\text{fractie}}$               | = | de VPK deelfractie concentratie in mg/kg droge stof                   |
| $A_{\text{corr}_{\text{fractie}}}$ | = |                                                                       |

$$\frac{A(\text{som ionen})_{\text{fractie staal}}}{AIS(\text{ion})_{\text{staal}}} - \frac{A(\text{som ionen})_{\text{fractie PB}}}{AIS(\text{ion})_{\text{PB}}}$$

|                                              |   |                                                                                    |
|----------------------------------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------|
| $A(\text{som ionen})_{\text{fractie staal}}$ | = | som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in bodemstaal                   |
| $A(\text{som ionen})_{\text{fractie PB}}$    | = | som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in procedureblanco bodem        |
| $AIS(\text{ion})_{\text{staal}}$             | = | area ionenchromatogram IS component deelfractie bodemstaal                         |
| $AIS(\text{ion})_{\text{PB}}$                | = | area ionenchromatogram IS component deelfractie procedureblanco bodem              |
| ng IS<br>aan                                 | = | de hoeveelheid interne standaardcomponent toegevoegd                               |
| G                                            | = | het bodemstaal (in ng)<br>de in opwerking genomen hoeveelheid bodemstaal in g d.s. |

### 3.2.7.3 VPK TOTALE FRACTIE CONCENTRATIES

De totale VPK alifaten concentratie wordt gegeven door de som van de alifatische deelfracties. De totale VPK aromaten concentratie wordt gegeven door de som van de aromatische deelfracties. De som van de totale VPK alifaten concentratie en de totale VPK aromaten concentratie dient gelijk te zijn aan VPK totaal met een toegestane foutenmarge van 30 %.

### 3.2.7.4 RAPPORTERING

Voor elk staal worden volgende berekende waarden gerapporteerd :

- concentratie van de alifatische deelfracties :
  - EC5 tot en met EC6
  - >EC6 tot en met EC8
  - >EC8 tot en met EC10
  - >EC10 tot en met EC12
- concentratie VPK alifaten totaal (som deelfracties)

- concentratie van de aromatische deelfracties :
  - < EC8
  - >EC8 tot en met EC10
  - >EC10 tot en met EC12
  - >EC12 tot en met EC13
- concentratie VPK aromaten totaal (som deelfracties)

### 3.2.8 KWALITEITSPARAMETERS

#### 3.2.8.1 RELATIEVE RESPONSFACITOR

Binnen eenzelfde analysereeks mogen de relatieve responsfactoren per deelfractie, bekomen voor de VPK component kalibratiestandaard, niet meer dan 10 % van het gemiddelde afwijken.

#### 3.2.8.2 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

Aan de hand van het chromatogram van de kalibratiestandaard kan voor individuele pieken de minimum detecteerbare hoeveelheid berekend worden.

Om een continue controle te hebben op de gevoeligheid van het systeem is het zinvol de MDH-waarde op te volgen.

#### 3.2.8.3 PROCEDUREBLANCO'S EN WATERBLANCO

In elke analysereeks wordt minstens één waterblanco meegenomen. Het gaat hier om een headspace vial waaraan enkel zout en blancowater wordt toegevoegd. De geïntegreerde oppervlakten van deze blanco worden gebruikt voor correctie bij de berekening van de  $\text{fractieRRF}$  zoals beschreven in 3.2.7.1.

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco per matrix bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster.

De geïntegreerde oppervlakten van de procedureblanco's worden gebruikt voor correctie bij de berekening van de concentratie van de deelfracties voor de stalen zoals beschreven in 3.2.7.2.

#### 3.2.8.4 DUPLICAATANALYSE

Het is aangewezen om op regelmatige basis een monster opnieuw te analyseren. Voor de concentraties van de VPK fracties moet gelden dat ze niet meer van mekaar afwijken dan 3 maal de herhaalbaarheid bekomen bij de validatie.

### 3.2.9 ANALYSEGANGL

De typische analysegang is schematisch weergegeven in figuur 5.

Figuur 5: Typische analysegang voor de headspace GC-MS bepaling van VPK fracties

*Per analysereeks:*

- injecteer waterblanco
- injecteer minstens één of meerdere VPK component kalibratieoplossingen en bepaal  $\text{fractieRRF}$  voor alle deelfracties (max 10 % afwijking ten opzichte van gemiddelde  $\text{fractieRRF}$  ?)
- injecteer procedureblanco's
- injecteer monsterpreparaten, integreer en verifieer met betrekking tot lineariteit
- bereken de gehalten voor de monsters
- voer duplo-analyse uit ( $\Delta\% < 3 \cdot \text{CVR}$  ?)

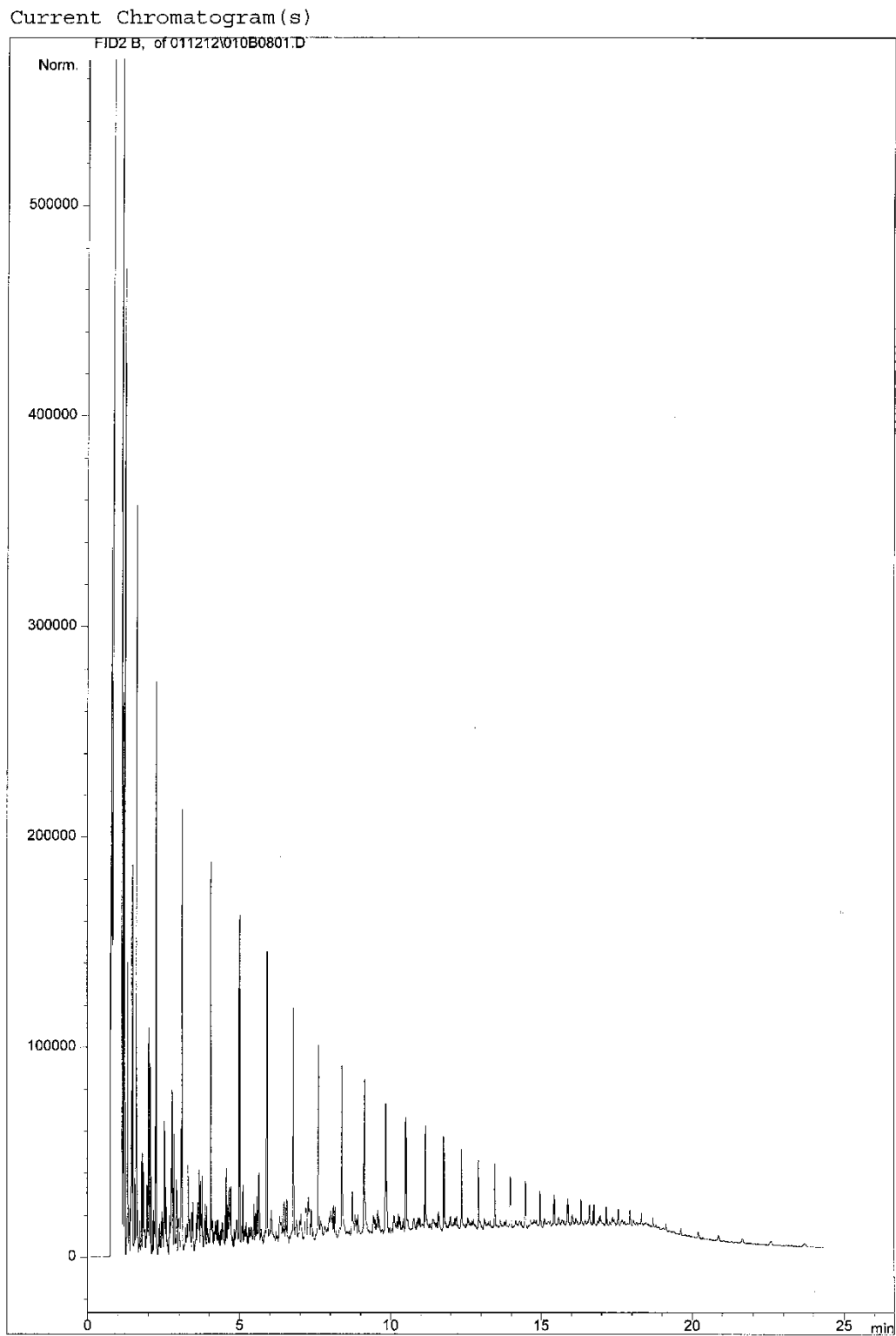
**3.2.10 OPMERKINGEN**

Bijlagen 4A en 4C bevatten headspace GC-MS ionenchromatogrammen van respectievelijk alifatische en aromatische vluchtige petroleumkoolwaterstoffen (benzine).

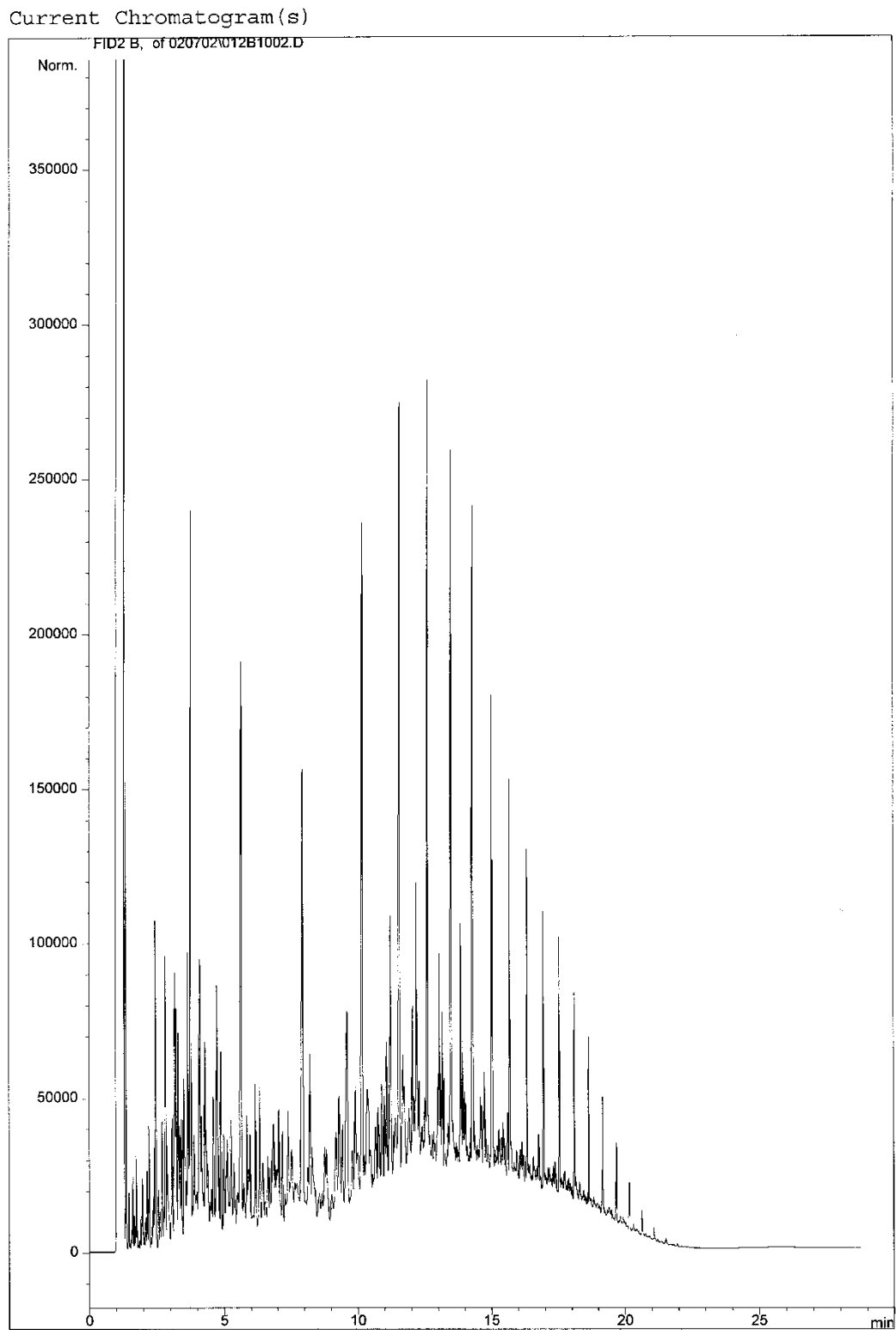
Bijlagen 4B en 4D bevatten headspace GC-MS ionenchromatogrammen van de gedeutereerde interne standaardcomponenten die worden toegevoegd aan de stalen bij de bepaling van deelfracties aan alifatische en aromatische vluchtige koolwaterstoffen.



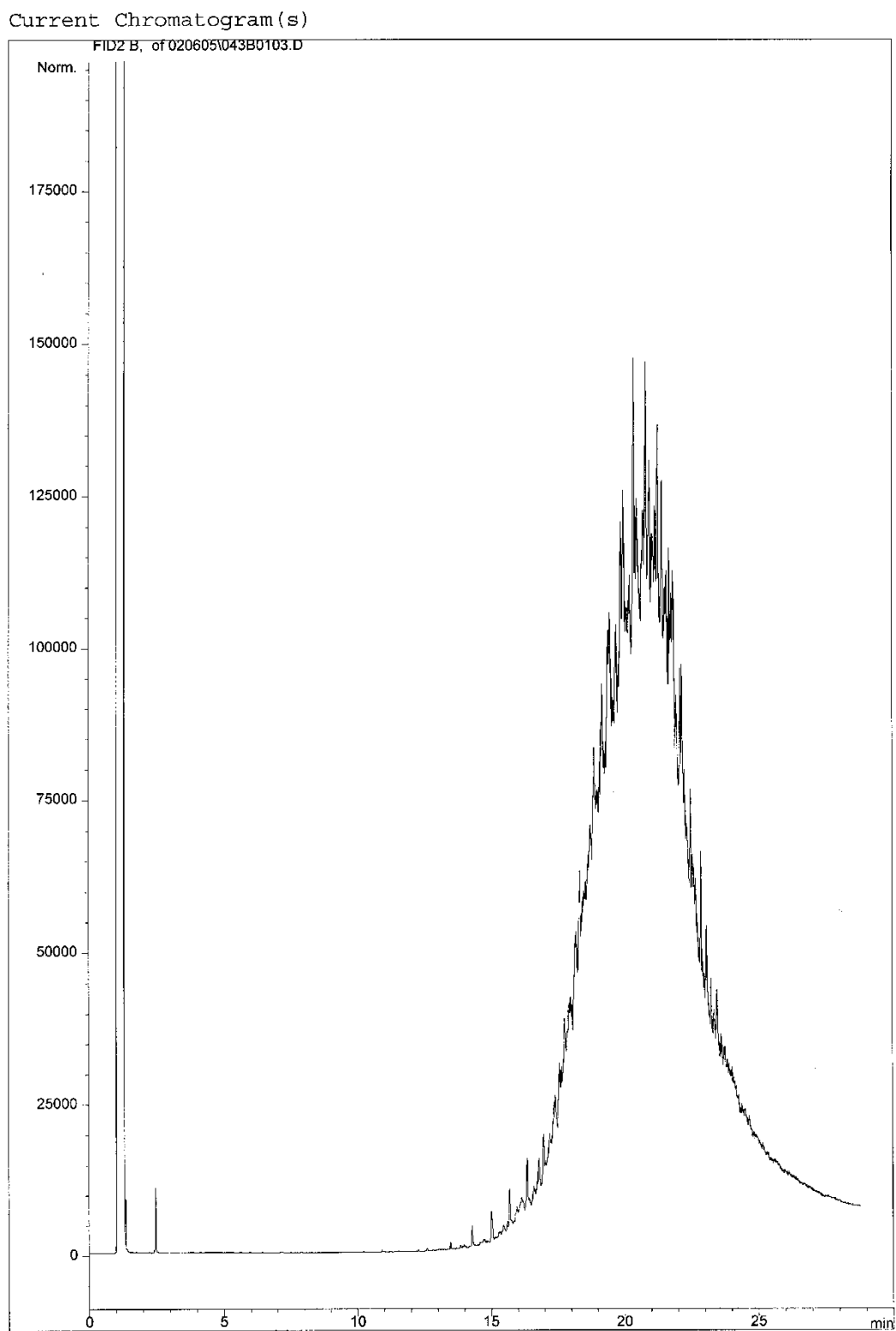
**BIJLAGE 1A:**  
**GC-FID CHROMATOGRAM VAN CRUDE OIL**



**BIJLAGE 1B:**  
**GC-FID CHROMATOGRAM VAN DIESEL**

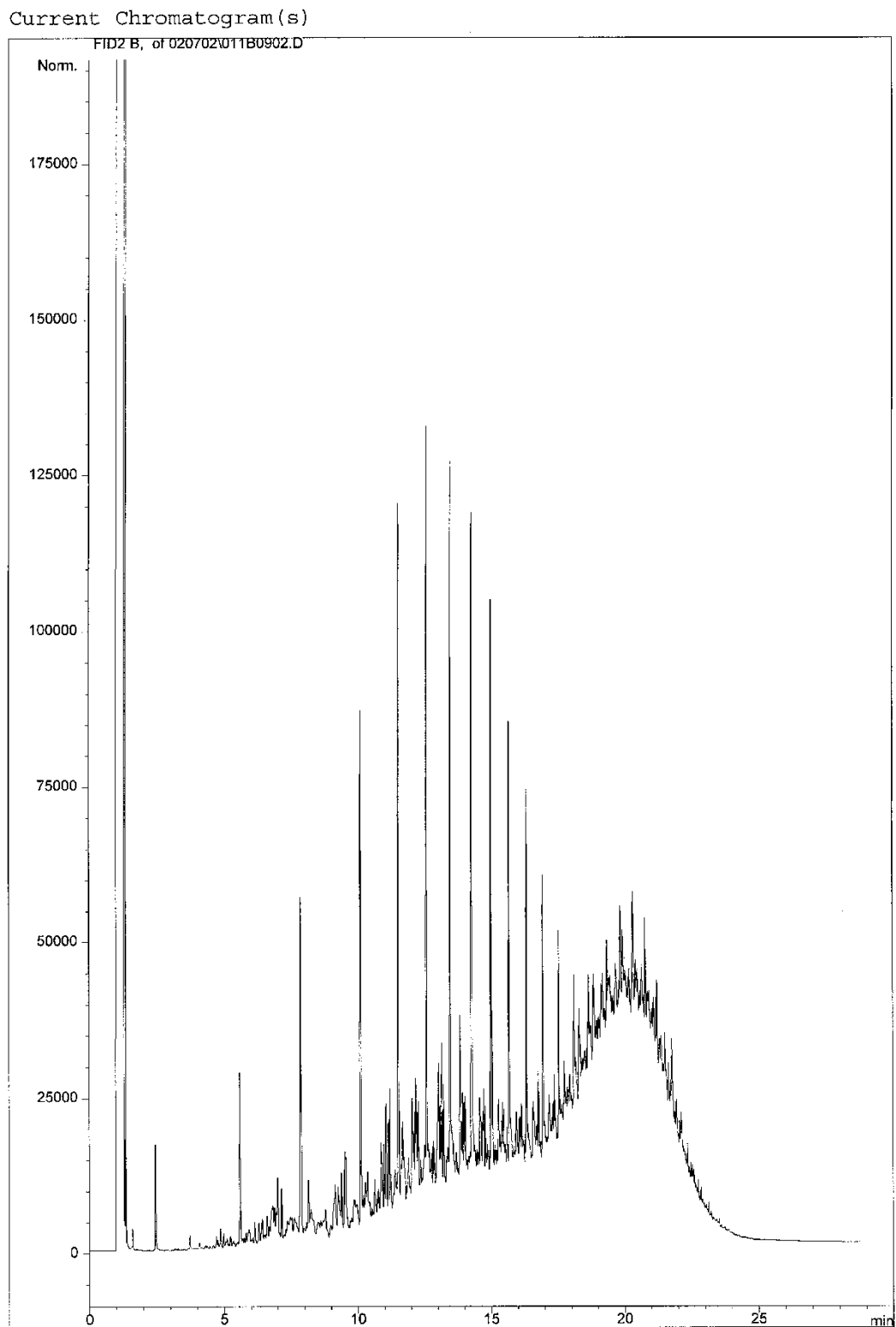


**BIJLAGE 1C:**  
**GC-FID CHROMATOGRAM VAN MOTOROLIE**



**BIJLAGE 1D:  
GC-FID CHROMATOGRAM VAN DIESEL/MOTOROLIE (1/1)**

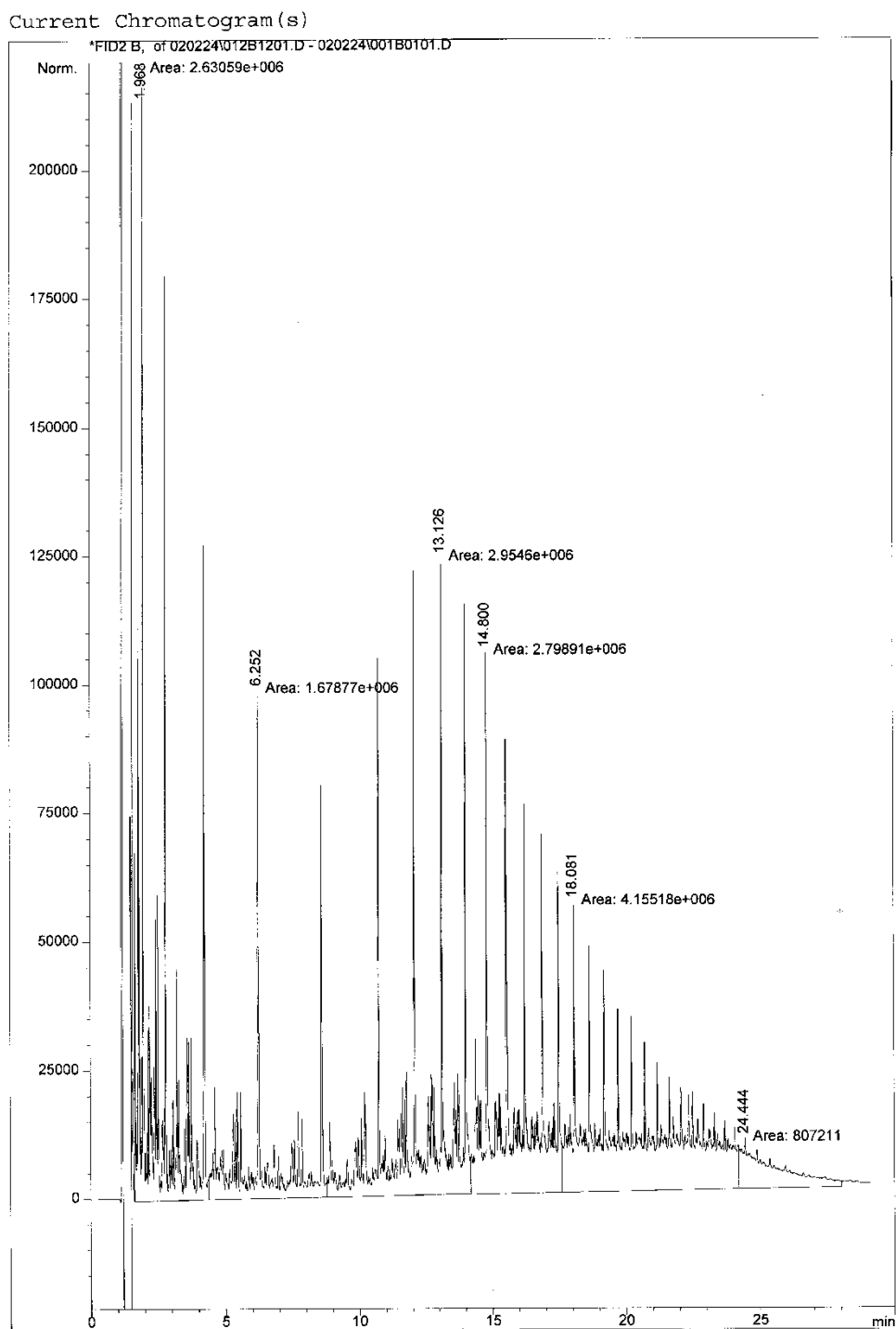
Opmerking: diesel bevat geen fractie <C10



**BIJLAGE 2A:**  
**GC-FID CHROMATOGRAM VAN ALIFATISCHE EXTRAHEERBARE PETROLEUM**  
**KOOLWATERSTOFFEN (CRUDE OIL)**

Print of window 38: Current Chromatogram(s)

Page 1 of 1



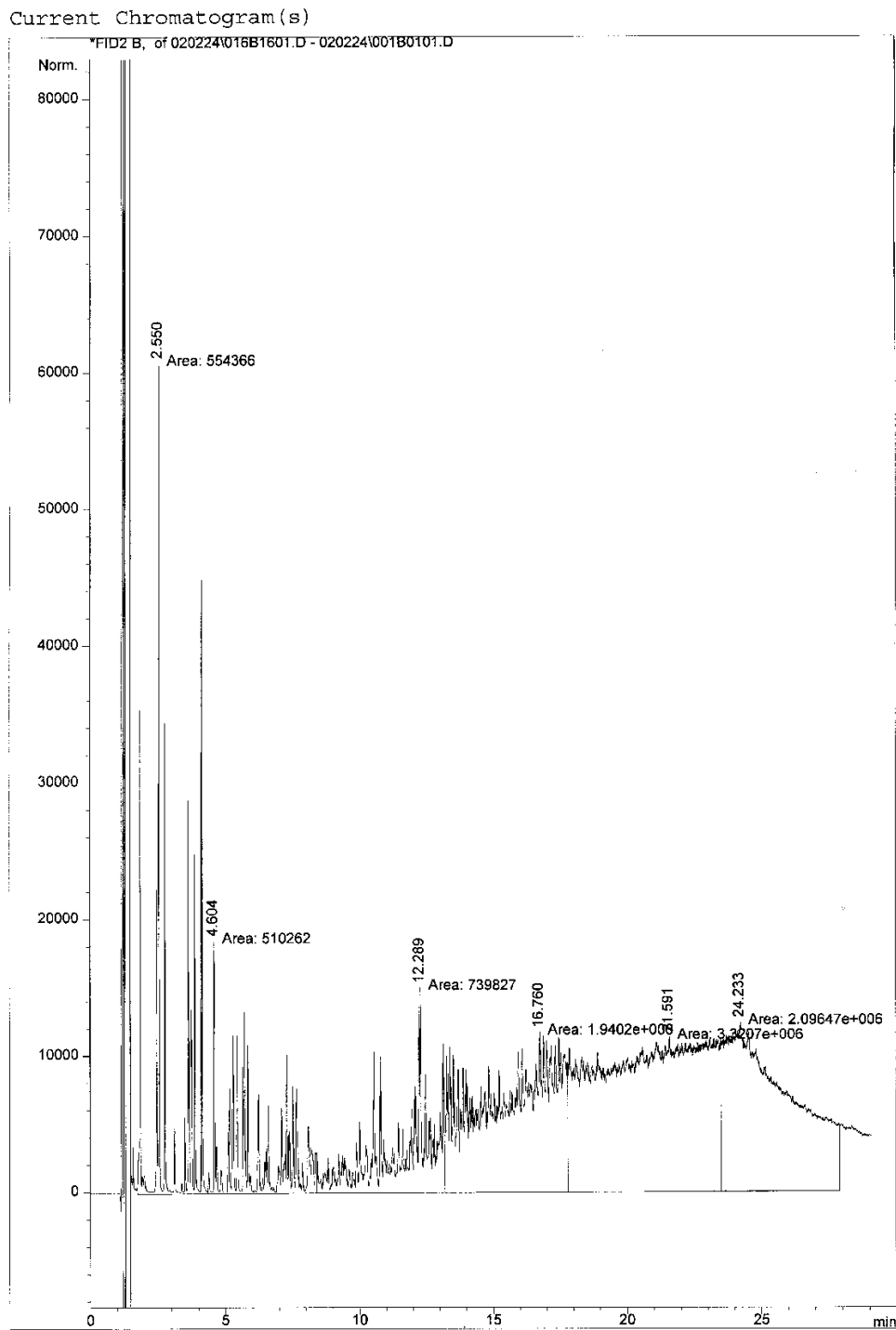
HP 5890 II+ 3/1/02 9:47:18 AM diane

## BIJLAGE 2B:

## GC-FID CHROMATOGRAM VAN AROMATISCHE EXTRAHEERBARE PETROLEUM KOOLOWATERSTOFFEN (CRUDE OIL)

Print of window 38: Current Chromatogram(s)

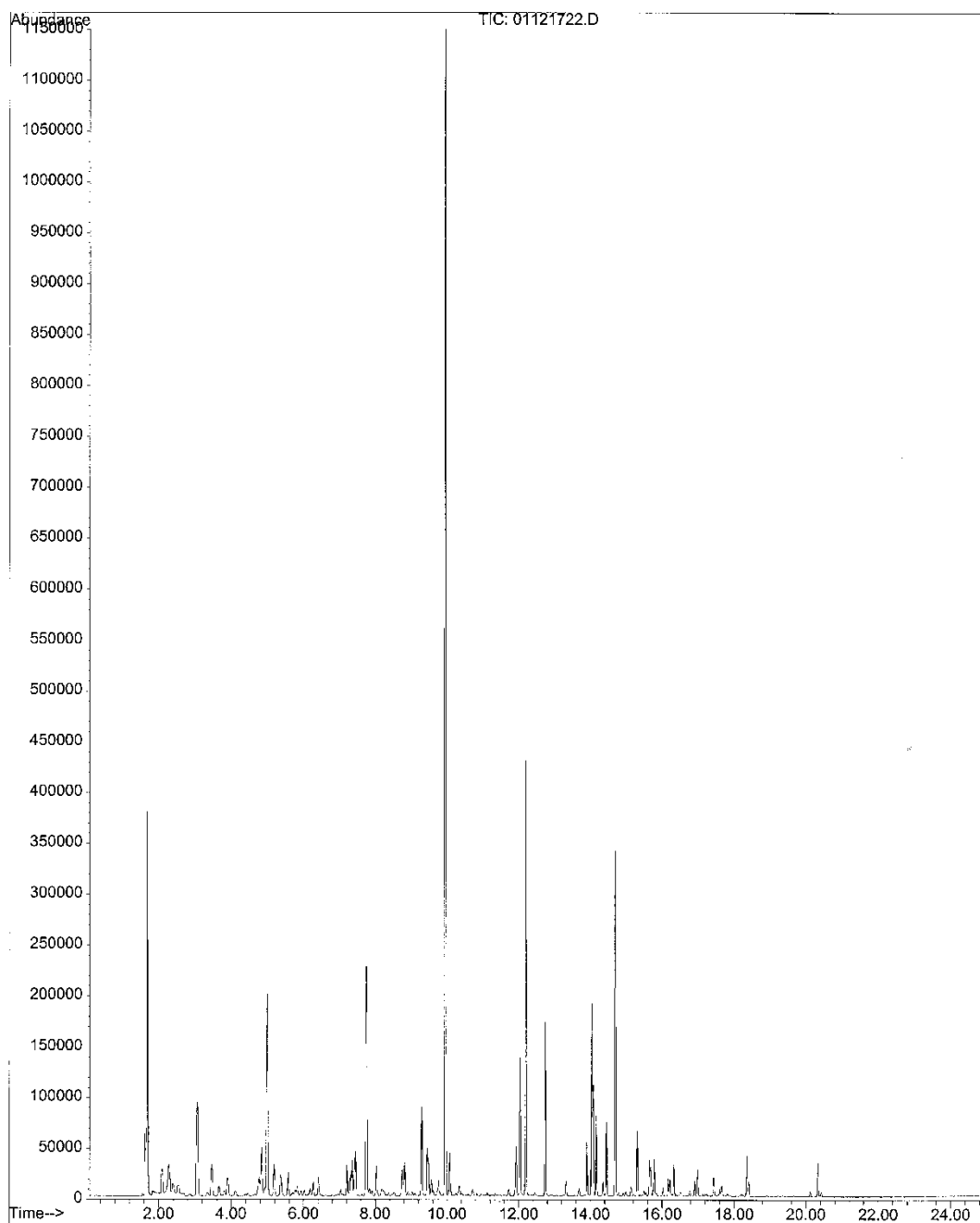
Page 1 of 1



HP 5890 II+ 3/1/02 9:55:56 AM diane

**BIJLAGE 3:****HS-GC-MS CHROMATOGRAM (TIC) VAN TOTALE VLUCHTIGE PETROLEUM KOLWATERSTOFFEN (BENZINE)**

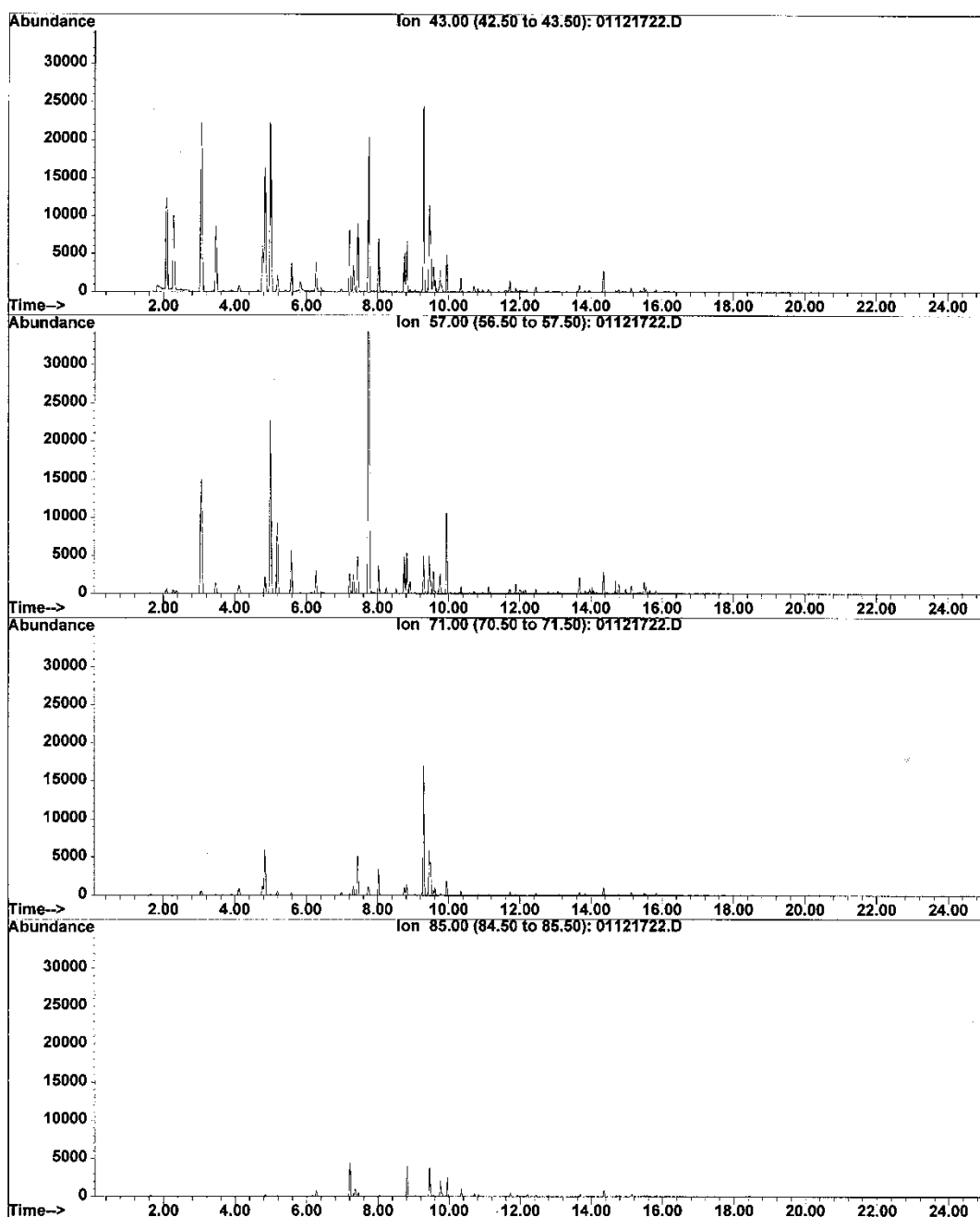
File : D:\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22



## BIJLAGE 4A:

HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN ALIFATISCHE VLUCHTIGE  
PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN (BENZINE)

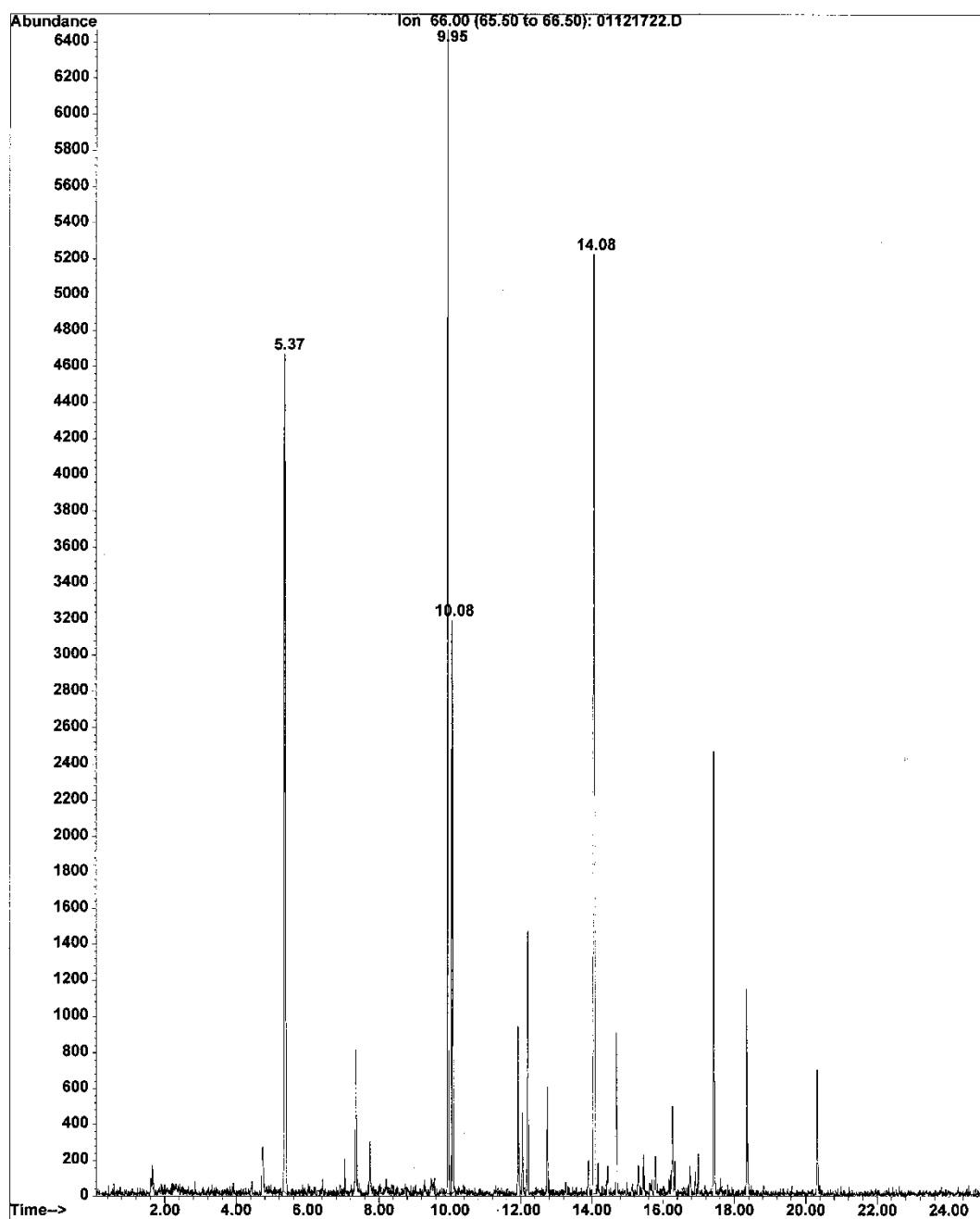
File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22





**BIJLAGE 4B:****HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN GEDEUTEREERDE N-ALKANEN (IS COMPONENTEN TOEGEVOEGD AAN BENZINE)**

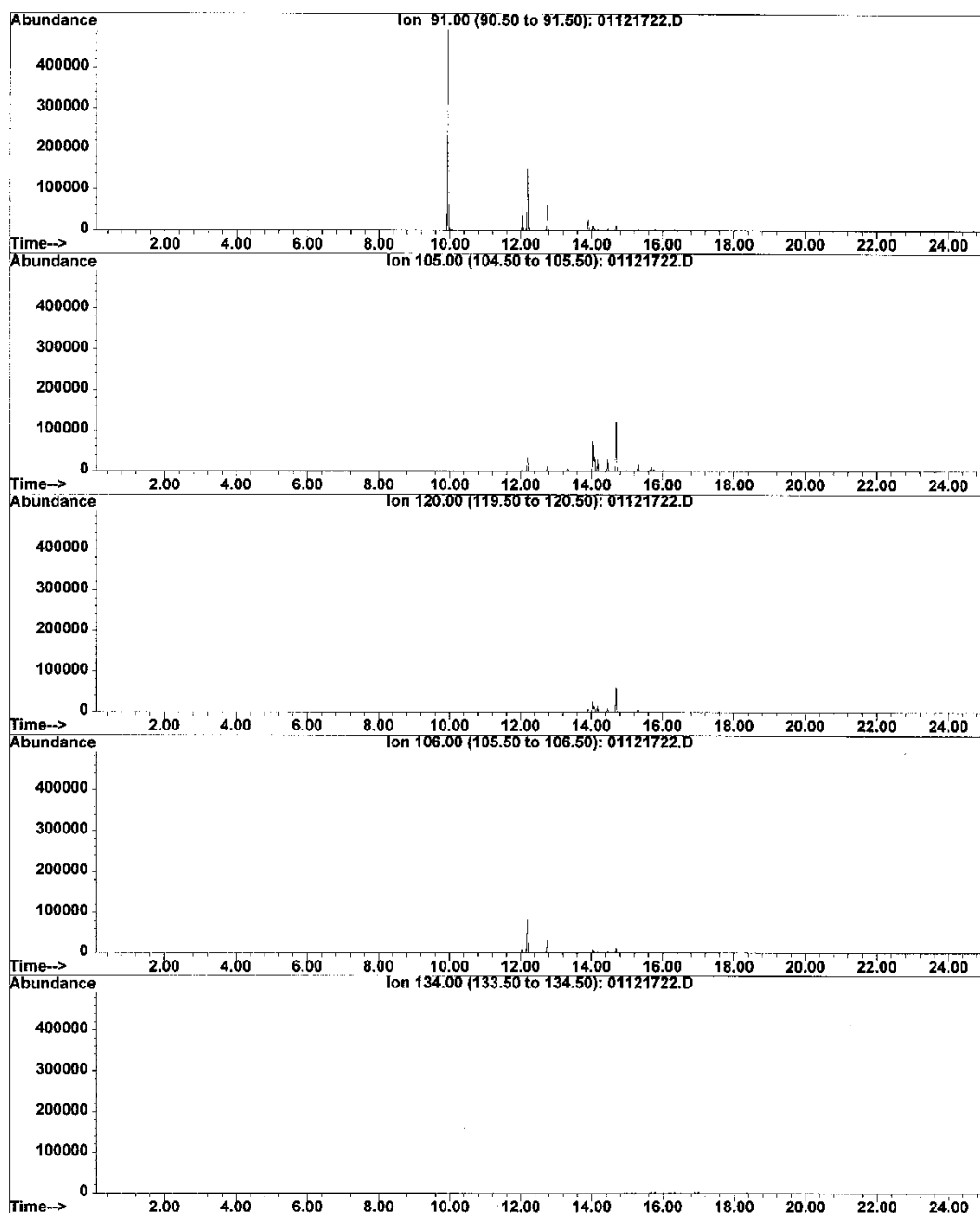
File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22



## BIJLAGE 4C:

HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN AROMATISCHE VLUCHTIGE  
PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN (BENZINE)

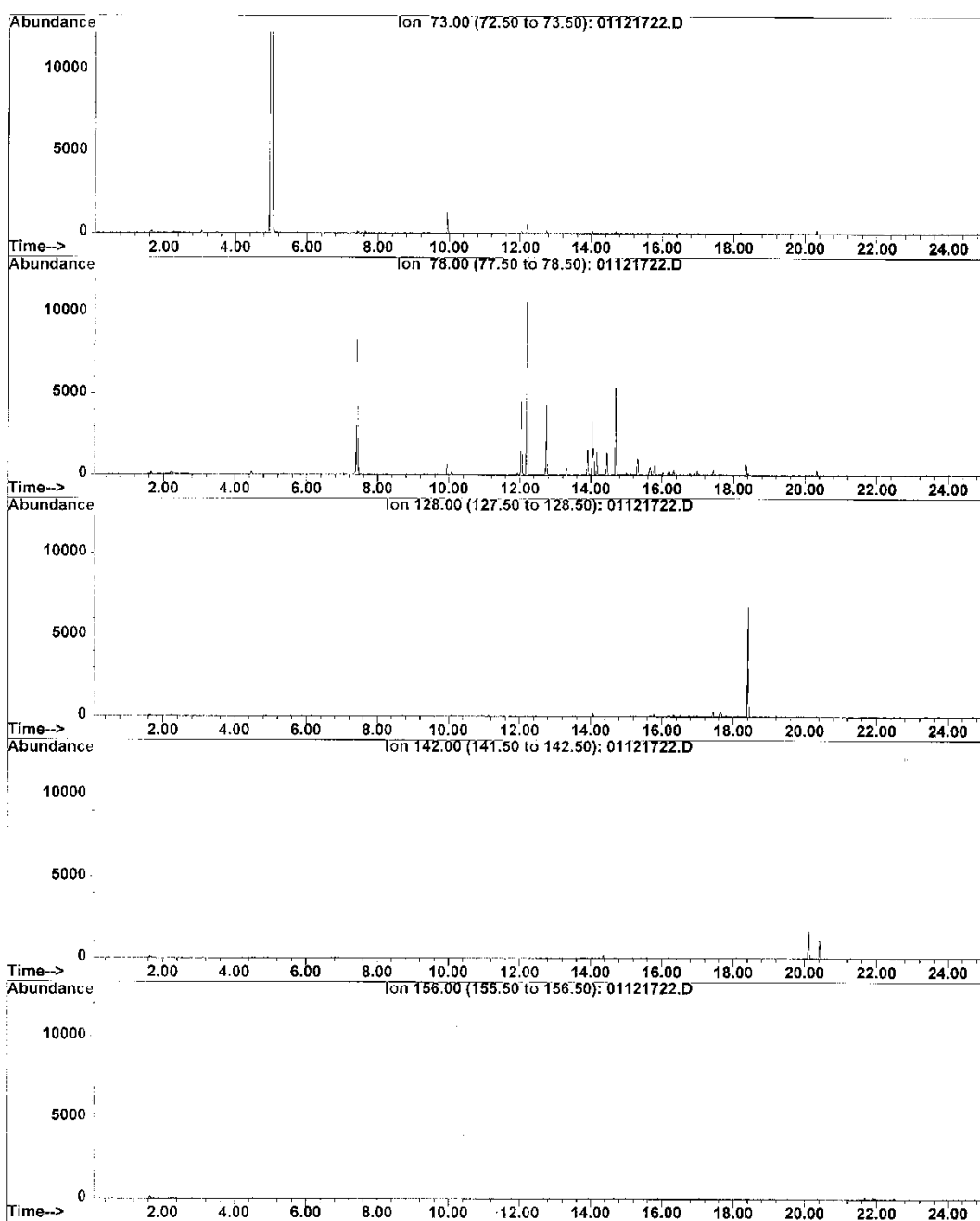
File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22



## BIJLAGE 4C:

HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN AROMATISCHE VLUCHTIGE  
PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN - VERVOLG (BENZINE)

File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22



## BIJLAGE 4D:

## HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN GEDEUTEREERDE AROMATISCHE VERBINDINGEN (ISCOMPONENTEN TOEGEVOEGD AAN BENZINE)

File : D:\011217\01DEC17\01121722.D  
Operator : D Bertels  
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name: D 4  
Misc Info :  
Vial Number: 22

