

De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde paraffinische koolwaterstoffen met GC-MS

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	4
3	Bemonsteringsprocedure	4
3.1	<i>Conditie Monsternamen</i>	4
3.2	<i>Stabiliteit</i>	5
3.3	<i>Doorbraak</i>	6
3.4	<i>Monstervoorbereiding</i>	6
3.4.1	<i>Extractie</i>	6
3.4.2	<i>Desorptierendement</i>	7
4	Analyseprocedure	7
4.1	<i>Apparatuur</i>	7
4.2	<i>Reagentia</i>	8
4.3	<i>Validatiecondities voor de bepaling van paraffinische koolwaterstoffen</i>	8
4.4	<i>Aantoonbaarheidsgrens</i>	8
4.5	<i>Meetonzekerheid</i>	9
4.6	<i>Identificatie</i>	9
4.7	<i>Kwantitatieve bepaling</i>	10
5	Berekeningen	10
5.1	<i>Kalibratie met relatieve responsfactoren</i>	10
5.2	<i>Kalibratie met kalibratierechten</i>	11
5.3	<i>Gemeten concentratie in emissie</i>	11
6	Referenties	12

1 TOEPASSINGSGEBIED

In deze methode staat de bepaling van paraffinische koolwaterstoffen in emissies (matrix lucht) beschreven.

Volgens bijlage 4.4.2 van Vlarem II dient de som van alle paraffinische koolwaterstoffen (behalve methaan) in emissies gerapporteerd te worden; individuele componenten worden niet gespecificeerd. Wegens de enorme uitgebreidheid van deze groep is het onmogelijk een methode op punt te stellen voor alle mogelijk in emissies voorkomende paraffinische koolwaterstoffen. De VITO heeft daarom bij wijze van voorbeeld een methode uitgewerkt voor de bepaling van zes paraffinische koolwaterstoffen. Deze koolwaterstoffen zijn in tabel 1 weergegeven. Mits een beperkte, bijkomende validatie is de methode ook toepasbaar voor andere paraffinische koolwaterstoffen. Met deze methode kunnen concentraties gemeten worden van 0.1 tot 3 x de algemene emissiegrenswaarde voor lucht.

De concentraties vermeld in deze methode gelden voor een bemonsteringsvolume van 10 NL, een aanzuigdebiet van 500 Nml/min en een desorptievolume van 8 ml.

Tabel 1: Paraffinische koolwaterstoffen en de overeenkomstige algemene emissiegrenswaarden

Component	Algemene Emissiegrenswaarde (EGW) (mg/Nm ³) (*)
n-pentaaan	150
n-hexaaan	150
n-heptaaan	150
n-octaaan	150
n-nonaan	150
n-decaan	150

(*) Normaalcondities gerefereerd naar 273,15 °K, 1013,25 mbar, droog gas

Belangrijke industriële emissiebronnen van paraffinische koolwaterstoffen zijn (Bilsen et al., 1996):

- drukkerijen (vnl. hexaan);
- lakkerijen (vnl. hexaan en heptaan);
- verf-, inkt- en vernisfabrikanten;
- droogkuisen;
- fabrikanten van bestrijdingsmiddelen (vnl. hexaan);
- raffinaderijen (vnl. pentaan, hexaan, heptaan en octaan);
- de metaalindustrie (vnl. hexaan);
- de chemische industrie;
- de rubberindustrie;
- fabrikanten van zaadolie-extracten (vnl. hexaan);
- de kleefmiddelenindustrie (vnl. pentaan en hexaan);
- bedrijven die oppervlaktereiniging uitvoeren (vnl. hexaan).

2 PRINCIPE

De paraffinische koolwaterstoffen worden op actieve kool gepreconcentreerd. De extractie - oplossing – verkregen na solventdesorptie – wordt m.b.v. GC-MS (gaschromatografie - massaspectrometrie) geanalyseerd. Zowel de identificatie (verificatie van de beoogde componenten) als de kwantitatieve bepaling van de koolwaterstoffen gebeuren in SIM (Selected Ion Monitoring)-mode. Voor de kwantificatie kan indien de bemonsterde luchtmatrix en zijn interferenten gekend is, ook een niet component specifieke detector gebruikt worden met identificatie op basis van retentietijd. De kennis over de luchtmatrix is gebaseerd op een eerdere massaspectrometrische analyse, dan wel op een dubbele analyse met een niet component specifieke detector middels twee chromatografische kolommen met verschillende polariteit. In geval van twijfel dient echter steeds een confirmatie - analyse met GC-MS uitgevoerd te worden.

Voor kwantificering kan gebruik gemaakt worden van een interne standaard.

Een samenvatting van de kwaliteitsvereisten wordt gegeven in compendium methode LUC/0/005. Indien mogelijk dienen de vermelde prestatiekenmerken gevalideerd te worden voor de combinatie van bemonstering en aansluitende analyse. Indien niet mogelijk dient de validatie minimaal op de analysemethode uitgevoerd te worden en dit conform de procedure CMA/6/A.

3 BEMONSTERINGSPROCEDURE

3.1 CONDITIES MONSTERNAME

Voor de algemene bemonsteringvoorschriften van individuele gasvormige componenten wordt verwezen naar methode LUC/IV/000. In deze methode wordt actieve kool (SKC type 226-09, 400/200 mg) als adsorptiemedium gebruikt. Andere adsorbentia kunnen gebruikt worden.

Conform methode LUC/IV/000 kan het debiet aangepast worden in functie van het te verwachten meetbereik. Het doorbraak criterium dient wel steeds gerespecteerd te worden, evenals het minimale staalnamevolume (en dus debiet) dat nodig is om 0,1 EGW analytisch te kunnen rapporteren.

OPMERKING: In deze validatietesten werden adsorptiepatronen van het merk SKC (type 226-09) gebruikt voor de validatietesten. Andere merken en types mogen ook gebruikt worden op voorwaarde van volgende vereisten:

- indien aan de in LUC/0/005 opgenomen vereisten voldaan is;
- Het patroon zelf is van inert materiaal;
- Minimaal 100 mg front sectie;
- Minimaal 50 mg back-up sectie.

3.2 STABILITEIT

De spreiding van de experimenteel bepaalde recoveries (stabiliteit) en desorptie-efficiënties (zie 3.4.2) bedraagt maximaal 5%.

Zowel de recoveries als de desorptie-efficiënties zijn bepaald door actieve koolpatronen te beladen vanuit een gesimuleerd (dynamisch bereid) afgas waarin de betrokken polluenten op een gekend concentratieniveau aanwezig waren (Goelen et al. 1991). Criteria voor recoveries (stabiliteit) en desorptie – efficiëntie zijn opgenomen in methode LUC/0/005.

Tijdens de validatietesten bij VITO werden actieve koolmonsters beladen met paraffinische koolwaterstoffen en na respectievelijk 1 week en 4 weken stockage in een koelkast ($\pm 4^{\circ}\text{C}$) geanalyseerd. De concentratie bij belading bedroeg $\pm 1 \times \text{EGW}$; het beladingsvolume was gelijk aan $\pm 10 \text{ NL}$. De resultaten van dit stabiliteitsonderzoek zijn samengevat in Tabel 2 en Tabel 3.

Tabel 2 Stabiliteit na 1 week en 4 weken stockage in een koelkast (4°C) (*)

Component	Recovery (%)	
	na 1 week stockage	na 4 weken stockage
n-pentaaan	100 ± 2	95 ± 1
n-hexaan	99 ± 2	94 ± 1
n-heptaan	100 ± 2	94 ± 1
n-octaan	98 ± 2	94 ± 1
n-nonaan	100 ± 3	96 ± 1
n-decaan	100 ± 2	97 ± 2

Tabel 3 Stabiliteit na 1 week en 4 weken stockage in een koelkast (4°C) (**)

Component	Recovery (%)	
	na 1 week stockage	na 4 weken stockage
n-pentaaan	103 ± 3	101 ± 2
n-hexaan	101 ± 3	98 ± 2
n-heptaan	101 ± 3	98 ± 2
n-octaan	100 ± 2	98 ± 2
n-nonaan	100 ± 2	99 ± 2
n-decaan	98 ± 2	99 ± 1

(*) belading vanuit een droge gasatmosfeer (vochtgehalte = $\pm 0.8 \%$ absoluut)

(**) belading vanuit een vochtige gasatmosfeer (vochtgehalte = $\pm 2.1 \%$ absoluut)

Opmerkingen:

1. De stabiliteit kan worden beïnvloed door de bemonsteringscondities en aanwezige interferenten. Het is aan te raden monsters zo kort mogelijk te stockeren en zo vlug mogelijk te desorberen.
2. De monsters dienen in een koelkast gestockeerd te worden.

3.3 DOORBRAAK

Het criterium voor doorbraak is opgenomen in methode LUC/0/005. De samenstelling (aantal componenten, concentratieniveaus, vochtgehalte, ...) van reëel te bemonsteren emissies kan sterk variëren in ruimte en tijd. De bepaling van doorbraakvolumes van individuele componenten werd daarom bij de validatie niet uitgevoerd; er is geopteerd om een "indicatief doorbraakvolume" te bepalen. Hiertoe zijn verschillende volumes (20, 25, 30, 40, 45 en 50 l) van een atmosfeer met volgende samenstelling bemonsterd:

- paraffinische koolwaterstoffen : zie Tabel 1
- concentratie : $\pm 3 \times \text{EGW}$
- vochtgehalte : $\pm 2.1 \%$ absoluut

Het aanzuigdebiet bij belading bedroeg ± 1 l/min. De resultaten zijn in Tabel 4 weergegeven.

Tabel 4: Doorbraakvolume paraffinische koolwaterstoffen

Paraffinische Koolwaterstof	Veilig monsternamenvolume (l) (hoeveelheid in back-upsectie $\leq 10\%$ van de totaal beladen hoeveelheid)
n-pentaaan	20
n-hexaan	25
n-heptaan	40
n-octaan	>50
n-nonaan	>50
n-decaan	>50

Opmerking:

1. Doorbraakvolumes van sommige componenten zijn afhankelijk van de beladingscondities. De condities ter bepaling van het doorbraakvolume in Tabel 4 zijn deze beschreven in 3.3
2. Deze compendium methode is ontwikkeld en gevalideerd in 1998 op basis van EPA methode 18. Vandaar dat in deze validatie een veilig staalname volume bij 10% doorbraak werd bepaald. Sinds 2014 is CEN/TS 13649 van kracht. Hierin is bepaald dat er maximum 5% doorbraak mag zijn. Daarom zijn de veilige staalname volumes lager dan deze vermeld in Tabel 4.

In de praktijk dienen doorbraak (back-up-) en voorste (front)sectie afzonderlijk geanalyseerd te worden. Indien de teruggevonden hoeveelheid component in de doorbraaksectie meer dan 5% bedraagt van de totaal geanalyseerde hoeveelheid (=som van doorbraak- en voorste sectie) (LUC/0/005) dan dient het resultaat voor de desbetreffende component verworpen te worden.

3.4 MONSTERVOORBEREIDING

3.4.1 EXTRACTIE

De actieve kool wordt gedurende 30 minuten op een schudtafel gedesorbeerd met 10 g CS₂. Indien de berekening wordt uitgevoerd met behulp van relatieve responsfactoren dient er een geschikte interne standaard toegevoegd te worden aan de desorptievloeistof.

3.4.2 DESORPTIERENDEMENT

In Tabel 5 en Tabel 6 worden de desorptie - efficiënties weergegeven in functie van de concentratie zoals bepaald tijdens de VITO validatie

Tabel 5: Desorptierendement op verschillende concentratieniveaus, bij belading vanuit een droge gasatmosfeer ()*

Component	Desorptie-efficiëntie (%)		
	$\pm 0.1 \times \text{EGW}$	$\pm 1 \times \text{EGW}$	$\pm 2 \times \text{EGW}$
n-pentaaan	96 ± 1	104 ± 3	96 ± 2
n-hexaaan	95 ± 1	103 ± 3	97 ± 3
n-heptaaan	99 ± 1	103 ± 3	101 ± 2
n-octaaan	99 ± 2	104 ± 3	101 ± 2
n-nonaan	99 ± 2	103 ± 3	101 ± 2
n-decaan	100 ± 2	102 ± 3	101 ± 2

*Tabel 6: Desorptierendement op verschillende concentratieniveaus, bij belading vanuit een vochtige gasatmosfeer (**)*

Component	Desorptie-efficiëntie (%)		
	$\pm 0.1 \times \text{EGW}$	$\pm 1 \times \text{EGW}$	$\pm 2 \times \text{EGW}$
n-pentaaan	99 ± 3	98 ± 3	97 ± 3
n-hexaaan	98 ± 3	99 ± 3	99 ± 3
n-heptaaan	99 ± 2	100 ± 3	100 ± 3
n-octaaan	99 ± 1	101 ± 3	101 ± 3
n-nonaan	98 ± 1	101 ± 3	101 ± 3
n-decaan	97 ± 1	101 ± 3	100 ± 3

(*) het vochtgehalte van de bemonsterde atmosfeer bedroeg $\pm 0.8\%$ absoluut (droog).

(**) het vochtgehalte van de bemonsterde atmosfeer bedroeg $\pm 2.1\%$ absoluut (vochtig)

4 ANALYSEPROCEDURE

4.1 APPARATUUR

De bepalingen in deze procedure zijn uitgevoerd met volgende apparatuur:

- HP 5890 II Gaschromatograaf;
- HP MSD 5972 met EI (Electron Ionization) (70 eV);
- HP 7673 automatische (split/splitless) injector;
- HP 6890 Gaschromatograaf;
- HP MSD 5973 met EI (Electron Ionization) (70 eV);
- HP 5973 automatische (split/splitless) injector.

De detectielimieten zijn bepaald met de HP MSD 5973.

4.2 REAGENTIA

- n-pentaan, n-hexaan, n-heptaan, n-octaan, n-nonaan en n-decaan met zuiverheid $\geq 99\%$;
- Koolstofdissulfide (CS_2): pro analyse of equivalent.

4.3 VALIDATIECONDITIES VOOR DE BEPALING VAN PARAFFINISCHE KOOLWATERSTOFFEN

Kolomspecificaties : CP-Sil PONA CB (100% dimethylpolysiloxaan);
105 m x 0.32 mm x 1 μm

GC-instellingen

Dragergas en debiet : Helium, 2 ml/min (constant flow mode)
Injectietemperatuur : 250 °C
Interfacetemperatuur : 250 °C

Injectie

Mode : Split
Injectievolume : 1 μl
Split ratio : 1/30

Temperatuursprogrammatie

35°C : isotherm gedurende 1 min
35°C $\rightarrow$ 200°C : 7.5° C/min
200°C : isotherm gedurende 5 min

4.4 AANTOONBAARHEIDSGRENS

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

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

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

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

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

g_x : de hoeveelheid geïnjecteerde component x

Tabel 7: Detectielimiet paraffinische koolwaterstoffen

Component	Detectielimiet (pg)
n-pentaan	2
n-hexaan	2
n-heptaan	3
n-octaan	2
n-nonaan	4
n-decaan	4

Opmerkingen:

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

4.5 MEETONZEKERHEID

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

4.6 IDENTIFICATIE

In de SIM-mode (GC/MS) worden 3 specifieke ionen (m/z) per component gemeten. Identificatie gebeurt op basis van (relatieve) retentietijden (chromatografische scheiding) en aan de hand van de relatieve intensiteiten van de gemeten ionen. De relatieve intensiteiten van de ionen zijn in Tabel 8 weergegeven. Indien de bepaling uitgevoerd wordt met een niet component specifieke detector gebeurt de identificatie enkel op basis van (relatieve) retentietijd.

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

Paraffinische Koolwaterstof (volgorde van elueren uit analytische kolom ⁽⁺⁾)	Ion 1 (m/z)	Ion 2 (m/z)	Ion 3 (m/z)	Rel. intens. 1 (ion 2/ion 1)	Rel. intens. 2 (ion 3/ion 1)	Rel. intens. 3 (ion 3/ion 2)
n-pentaan (1)	43	57	72	0.13	0.08	0.63
n-hexaan (2)	57	56	86	0.45	0.14	0.31
n-heptaan (3)	71	70	100	0.40	0.28	0.71
n-octaan (4)	85	71	70	0.76	0.38	0.50
n-nonaan (5)	85	71	70	0.84	0.51	0.61
n-decaan (6)	71	85	142	0.72	0.28	0.38

(*) bron: MS NBS bibliotheek

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

4.7 KWANTITATIEVE BEPALING

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

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

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

Component	Relatieve responsfactoren					
	±0.1 x EGW	±0.5 x EGW	±1 x EGW	±2 x EGW	±3 x EGW	gemiddelde
n-pentaaan	0.291	0.295	0.286	0.305	0.289	0.293 ± 0.008
n-hexaaan	0.284	0.287	0.281	0.292	0.283	0.285 ± 0.005
n-heptaaan	0.206	0.210	0.208	0.208	0.206	0.208 ± 0.002
n-octaaan	0.245	0.250	0.249	0.244	0.245	0.245 ± 0.003
n-nonaan	0.174	0.178	0.179	0.173	0.176	0.176 ± 0.003
n-decaan	0.182	0.188	0.190	0.181	0.186	0.185 ± 0.004

Opmerkingen:

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

Het also bekomen resultaat wordt gecorrigeerd voor het desorptierendement.

5 BEREKENINGEN

5.1 KALIBRATIE MET RELATIEVE RESPONSFACTOREN

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

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

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

Hoeveelheid paraffinische koolwaterstof op actieve kool:

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

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

5.2 KALIBRATIE MET KALIBRATIERECHTEN

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

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

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

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

5.3 GEMETEN CONCENTRATIE IN EMISSIE

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

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

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

6 REFERENTIES

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

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

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

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

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

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

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

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