Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

Gecombineerde methode voor de kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde vluchtige organische stoffen met GC-MS

http://www.emis.vito.be

INHOUD

1 Toepassingsgebied 3

2 Principe 4

3 Apparatuur en materiaal 4

4 Bemonsteringsprocedure 5

5 AnalyseProcedure 5

5.1 Staalvoorbereiding 6

5.2 Analyse 6

5.3 Berekeningen 7

5.3.1 Kalibratie met relatieve responsfactoren 7

5.3.2 Kalibratie met kalibratierechten 7

5.3.3 Gemeten concentraties in emissie 8

6 Kwaliteitsparameters 8

7 Prestatiekenmerken en meetonzekerheid 8

8 Referenties 8

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

emis

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de bepaling van vluchtige organische stoffen in emissies (matrix lucht) met behulp van actieve kool. Deze methode houdt rekening met de bepalingen uit CEN/TS 13649.

De vluchtige organische stoffen waarvoor deze methode van toepassing is, zijn in tabel 1 weergegeven. De stoffen zijn een selectie van de gereglementeerde vluchtige organische stoffen vermeld in bijlage 4.4.2 van Vlarem II die deel uitmaken van de VLAREL pakketten L.6. of L.7. De stoffen opgenomen in tabel 1 zijn niet bepalend voor de samenstelling van parameterpakketten L.6. of L.7. Voor stoffen uit tabel 1, die niet opgenomen zijn in de individuele compendiumprocedures (LUC/IV/001 t.e.m. LUC/IV/010) en gerapporteerd worden onder erkenning is voorliggende procedure van toepassing. Voor stoffen uit tabel 1, die wel opgenomen zijn in de individuele compendiumprocedures (LUC/IV/001 t.e.m. LUC/IV/010) en gerapporteerd worden onder erkenning kunnen voorliggende procedure of de individuele procedures toegepast worden. Met deze procedure kunnen de concentraties gemeten worden van 0,1 tot 3 x de algemene emissiegrenswaarde in lucht, rekening houdend met een bemonsteringsvolume van 10 NL en een desorptievolume van 8 mL.

tabel 1: Lijst van vluchtige organische stoffen bepaalbaar met deze analysemethode

Stof	Compendiummethode**	Algemene EmissieGrensWaarde (EGW) (mg/Nm^3) (*)
Benzeen	LUC/IV/000	5
1,2-dichloorbenzeen		20
Chloorbenzeen	LUC/IV/001	100
1,4-dichloorbenzeen		100
Ethylbenzeen	LUC/IV/001	100
Isopropenylbenzeen (alfa-methylstyreen)	LUC/IV/001	100
Isopropylbenzeen (cumeen)	LUC/IV/001	100
Styreen	LUC/IV/001	100
Tolueen	LUC/IV/001	100
Trimethylbenzenen (1,2,3-, 1,2,4- en 1,3,5-trimethylbenzeen)	LUC/IV/001	100
Xylenen (o-, m- en p-xyleen)	LUC/IV/001	100
1,2-dibroomethaan	LUC/IV/002	5
1,1,2-trichloorethaan	LUC/IV/002	20
1,1-dichloorethyleen		20
1,2-dichloorethaan	LUC/IV/002	20
Chloroform (trichloormethaan)	LUC/IV/002	20
Tetrachloormethaan	LUC/IV/002	20
1,1,1-trichloorethaan	LUC/IV/002	100
1,1-dichloorethaan		100
2-chloorpropaan		100
Tetrachloorethyleen	LUC/IV/002	100
Trichloorethyleen	LUC/IV/002	100
cis-1,2-dichlooretheen		150

Dichloormethaan	LUC/IV/002	150
trans-1,2-dichlooretheen		150
1-deceen	LUC/IV/005	150
1-hepteen	LUC/IV/005	150
1-hexeen	LUC/IV/005	150
1-noneen		150
1-octeen	LUC/IV/005	150
n-decaan	LUC/IV/006	150
n-heptaan	LUC/IV/006	150
n-hexaan	LUC/IV/006	150
n-nonaan	LUC/IV/006	150
n-octaan	LUC/IV/006	150
n-pentaan	LUC/IV/006	150
1,4 –dioxaan	LUC/IV/008	20
Tetrahydrofuraan	LUC/IV/008	100
Di-ethylether	LUC/IV/008	150
Di-isopropylether	LUC/IV/008	150
Di-n-butylether	LUC/IV/008	150
Vinylacetaat		100
Aceton	LUC/IV/007	150
n-butylacetaat	LUC/IV/004	150
(*) Normaalcondities gerefereerd naar 273,15 °K, 1013,25 mbar, droog gas (**) LUC/IV/001 t.e.m. LUC/IV/010: compendiummethode gevalideerd voor bemonstering en analyse LUC/IV/011 (deze methode): gevalideerd voor gecombineerde analyse en uitbreiding van werkgebied tot 0,01 – 3x EGW wegens mogelijke toepassing bij de bemonstering van maximale verdunningsfactor 10.		

Opmerking: naast de stoffen uit tabel 1 kunnen ook andere vluchtige organische verbindingen uit het toepassingsgebied bepaald worden met deze analysemethode mits validatie.

2 PRINCIPE

De vluchtige organische stoffen 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.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023
http://www.emis.vito.be
emis

3.1. Adsorptiepatroon met actieve kool
Waarbij:
- aan de in LUC/0/005 opgenomen vereisten voldaan wordt;
- Het patroon zelf is van inert materiaal;
- Minimaal 100 mg front sectie;
- Minimaal 50 mg back-up sectie.

3.2. Weegflesjes met PTFE septum
3.3. Analytische balans
3.4. Extractiesolvent (CS_2)
De gebruikte koolstofdisulfide moet van chromatografische kwaliteit zijn, en mag geen interferenten bevatten die coëlueren met te bepalen componenten.
3.5. Schudtafel
3.6. Gaschromatograaf (GC) uitgerust met een capillaire kolom;
3.7. Massaspectrometer
3.8. Kalibratieoplossingen
Kalibratieoplossingen (aangekocht met certificaat of samengesteld op basis van zuivere stoffen) zijn allen minimaal van chromatografische kwaliteit.

4 BEMONSTERINGSPROCEDURE

Voor de algemene bemonsteringvoorschriften van individuele gasvormige componenten wordt verwezen naar methode LUC/IV/000. Conform methode LUC/IV/000 kan het debiet aangepast worden in functie van het te verwachten meetbereik. Het doorbraakcriterium dient wel steeds gerespecteerd te worden, evenals het minimale staalnamevolume (en dus debiet) dat nodig is om 0,1 EGW te kunnen rapporteren. De prestatiekenmerken die niet gerelateerd zijn aan de analyseprocedure werden in deze methode niet gehervalideerd. Voor deze gegevens (stabiliteit en doorbraak) wordt verwezen naar de methodes per functionele groep: LUC/IV/001 t.e.m. LUC/IV/010.

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

Doorbraak (back-up-) en voorste (front)sectie dienen 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.

5 ANALYSEPROCEDURE

De validatiegegevens die bekomen werden voor deze referentiemethode zijn te vinden in het validatierapport (Geyskens. F., et al. 2018) en bevatten gegevens voor volgende prestatiekenmerken:
- Desorptierendement;
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens
- Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid;
- Juistheid;
- Lineariteit en werkgebied.

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023
http://www.emis.vito.be
emis

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

5.1 STAALVOORBEREIDING

De actieve kool wordt gedurende 30 minuten op een schudtafel gedesorbeerd met koolstofdisulfide (CS_2). Indien de berekening wordt uitgevoerd met behulp van relatieve responsfactoren dient er een geschikte interne standaard toegevoegd te worden aan de desorptievloeistof.

5.2 ANALYSE

De analyse van de vluchtige organische stoffen gebeurd met behulp van een gaschromatograaf.
Na injectie van het geëxtraheerde staal, worden de onbekenden door middel van (helium) draaggas doorheen de capillaire kolom naar de detector gebracht. Typische GC instellingen staan in tabel 2.

tabel 2: Typische instellingen van een GC-MS voor bepaling van VOS

GC-instellingen	
Dragergas en debiet	: Helium, 1,5 ml/min (constant flow mode)
Injectietemperatuur	: 230 °C
Interfacetemperatuur	: 225 °C
Temperatuursprogrammatie	
40 °C	: 5 min
40°C → 160°C	: 14 °C/min
160°C → 240°C	: 50 °C/min
240°C	: 0,83 min
Injectie	
Mode	: Split
Injectievolume	: 1 µl
Split ratio	: 1/20
Kolomspecificaties	: RTX 502.2 (100% dimethylpolysiloxaan); 30 m x 0.25 mm x 1,4 µm
MS-Instellingen	
Brontemperatuur	230 °C
Scan instellingen	35 - 250 a.m.u.

Identificatie gebeurt op basis van (relatieve) retentietijden (chromatografische scheiding) en aan de hand van de relatieve intensiteiten van de gemeten ionen. Indien de bepaling uitgevoerd wordt met een niet component specifieke detector gebeurt de identificatie enkel op basis van (relatieve) retentietijd. De (relatieve) retentietijden van de componenten en de relatieve intensiteiten van de ionen worden experimenteel bepaald en zijn toestelafhankelijk. Hiertoe worden kalibratiestandaarden in analysereeksen met onbekende extractie-oplossingen geplaatst. Monsters en standaardoplossingen worden in identieke omstandigheden geanalyseerd.

Voor een kwantitatieve bepaling moet in de kalibratie op minstens 5 verschillende concentratieniveaus een kalibratieoplossing gebruikt worden binnen het werkgebied. De bepalingsgrens moet van die aard zijn dat 0,1 x EGW (0,01 x EGW na bemonstering met verdunning) bepaald kan worden.

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. 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.

5.3 BEREKENINGEN

De berekeningen om van chromatografische piekoppervlakte luchtconcentraties te bekomen kunnen uitgevoerd worden met relatieve responsfactoren of met regressie. Beide berekeningswijzen kunnen toegepast worden voor interne en externe standaardisatie.
In een eerste stap wordt de massa gedesorbeerd stof bepaald, nadien met behulp van de bemonsteringsgegevens de luchtconcentratie.

5.3.1 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 stof x
A_x : piekoppervlakte 1e of 2e ion (m/z) van de stof x
C_x : concentratie stof x in de standaardoplossing (µg/g)
C_{IS} : concentratie inwendige standaard in de standaardoplossing (µg/g)
A_{IS} : piekoppervlakte 1e of 2e ion (m/z) van de inwendige standaard

Hoeveelheid stof 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 stof x op actieve kool (µg)
A_x : piekoppervlakte 1e of 2e ion (m/z) van stof x
m_{IS} : massa inwendige standaard in de standaardoplossing (µg)
A_{IS} : piekoppervlakte 1e of 2e ion (m/z) van de inwendige standaard
$D.E._x$: desorptie - efficiëntie (%) stof x
RRF_x : relatieve responsfactor stof x
Het bekomen resultaat wordt gecorrigeerd voor het desorptierendement.

5.3.2 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 1e of 2e ion (m/z) van stof x
m_x : massa van stof x in het geïnjecteerde extract
f_x : richtingscoëfficiënt van de kalibratierechte

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023
http://www.emis.vito.be
emis

b_x : intercept van de kalibratierechte

Als volgens de interne standaard methode wordt gewerkt, worden zowel piekoppervlakte als berekende massa gecorrigeerd voor de waarden van de interne standaard.

De massa van specifieke stoffen 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.

5.3.3 GEMETEN CONCENTRATIES 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/Nm3)
m_x : massa component x op actieve kool (µg)
V : monsternamevolume (l) (bij p en T)
P : druk gemeten bij monstername (mbar)
T : temperatuur gemeten bij monstername (°K)
k : correctiefactor voor het vochtgehalte

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

6 KWALITEITSPARAMETERS

Een samenvatting van de kwaliteitsvereisten wordt gegeven in compendiummethode LUC/0/005.

7 PRESTATIEKENMERKEN EN MEETONZEKERHEID

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 WAC/VI/A/001.

De meetonzekerheid dient bepaald te worden conform methode WAC/VI/A/002.

8 REFERENTIES

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

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023
http://www.emis.vito.be

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

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 de monsterneming, meting en analyse van water (WAC), WAC/6/A/001), Prestatiekenmerken, https://emis.vito.be/nl/lne-erkenningen-water

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC), WAC/6/A/002), Meetonzekerheid, https://emis.vito.be/nl/lne-erkenningen-water

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC) - Methodes LUC/IV/001 t.e.m. 010:

- Methode LUC/IV/001: De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde aromatische koolwaterstoffen met GC-MS
- Methode LUC/IV/002: De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde alifatische halogeenkoolwaterstoffen met GC-MS
- Methode LUC/IV/003: De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde glycolethers met GC-MS
- Methode LUC/IV/004: De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde esters en acrylaten met GC-MS
- Methode LUC/IV/005: De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde olefinische koolwaterstoffen met GC-MS
- Methode LUC/IV/006: De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde paraffinische koolwaterstoffen met GC-MS
- Methode LUC/IV/007: De kwantitatieve bepaling van op koolstof moleculaire zeef geadsorbeerde ketonen met GC-MS
- Methode LUC/IV/008: De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde ethers met GC-MS
- Methode LUC/IV/009: De kwantitatieve bepaling van de op koolstof moleculaire zeef geadsorbeerde alcoholen met GC-MS
- Methode LUC/IV/010: De kwantitatieve bepaling van op koolstof moleculaire zeef geadsorbeerde dimethylformamide met GC-MS

http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht

Geyskens, F., et al . 2018. Gecombineerde methode voor de kwantitatieve bepaling van op actief kool geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen met GC-MS – Validatierapport. 2018/MRG/R/1748.
https://emis.vito.be/nl/lnelucht/onderzoeksrapporten

VLAREL
Besluit van de Vlaamse Regering tot vaststelling van het Vlaams reglement inzake erkenningen met betrekking tot het leefmilieu
http://navigator.emis.vito.be/milnav-consult/consultatieLink?wettekstId=38542&appLang=nl&wettekstLang=nl

VLAREM II
Besluit van de Vlaamse regering van 1 juni 1995 houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne
http://navigator.emis.vito.be/milnav-consult/consultatieLink?wettekstId=263&appLang=nl&wettekstLang=nl

http://www.emis.vito.be