

## Minerale olie met GC/FID

INHOUD

|                  |                                                  |           |
|------------------|--------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>         | <b>DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED</b>                 | <b>3</b>  |
| <b>2</b>         | <b>PRINCIPE</b>                                  | <b>3</b>  |
| <b>3</b>         | <b>APPARATUUR EN MATERIAAL</b>                   | <b>3</b>  |
| <b>4</b>         | <b>REAGENTIA EN STANDAARDEN</b>                  | <b>4</b>  |
| <b>5</b>         | <b>MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING</b>       | <b>5</b>  |
| <b>6</b>         | <b>ANALYSEPROCEDURE</b>                          | <b>6</b>  |
| 6.1              | <i>Extractie</i>                                 | 6         |
| 6.1.1            | Bodem, slib en vast afval                        | 6         |
| 6.1.2            | Water                                            | 8         |
| 6.2              | <i>Zuivering met florisil</i>                    | 9         |
| 6.2.1            | Testen van de florisilkwiteit                    | 9         |
| 6.2.2            | Zuivering van extracten en concentrering         | 9         |
| 6.3              | <i>GC-FID analyse</i>                            | 10        |
| 6.3.1            | Instellingen van de gaschromatograaf             | 10        |
| 6.3.2            | Meting                                           | 10        |
| 6.3.3            | Kalibratie                                       | 11        |
| 6.3.4            | Kwalitatieve beschrijving van de verontreiniging | 11        |
| <b>7</b>         | <b>BEREKENINGEN</b>                              | <b>12</b> |
| 7.1              | <i>Relatieve responsfactor</i>                   | 12        |
| 7.2              | <i>Gehalte aan minerale olie in de stalen</i>    | 13        |
| <b>8</b>         | <b>KWALITEITSCONTROLE</b>                        | <b>13</b> |
| 8.1              | <i>Lineariteit</i>                               | 13        |
| 8.2              | <i>Gaschromatografische karakteristieken</i>     | 14        |
| <b>9</b>         | <b>PRESTATIEKENMERKEN</b>                        | <b>14</b> |
| <b>10</b>        | <b>REFERENTIES</b>                               | <b>14</b> |
| <b>BIJLAGE A</b> |                                                  | <b>15</b> |

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/R.1 van juni 2022.

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van het minerale olie gehalte in bodem, sediment, slib, vast afval en water met behulp van gaschromatografie.

Deze methode geldt niet voor de bepaling van minerale olie in afvalstoffen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van biologisch afval, zuiveringsslib. Hiervoor geldt de methode CMA/3/W.

Onder minerale olie wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die met een mengsel hexaan/aceton extraheerbaar zijn uit vaste matrices of met hexaan uit water, die niet adsorberen aan florisil en die gaschromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan (op een apolaire kolom).

Opmerking: olieverontreinigingen waar een vluchtige fractie aanwezig is, worden met de onderstaande methode in onvoldoende mate teruggevonden. Zo ook worden aromatische en zwak polaire verbindingen, al dan niet bestanddeel van olieproducten, niet kwantitatief teruggevonden.

## 2 PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met hexaan.

Vaste monsters en slibmonsters met voldoende hoog droge stof gehalte worden eerst vermengd met diatomeeënaarde of natriumsulfaat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) als droogmiddel en nadien aan een PLE-extractie ('pressurized liquid extraction') of soxhletextractie met een n-hexaan/aceton mengsel onderworpen. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt een soxhletextractie uitgevoerd.

Opmerking:

voor bodemstalen is ook extractie dmv microgolven toegestaan mits een verklaring van gelijkwaardigheid door OVAM.

De extracten worden gezuiverd met florisil om de polaire verbindingen te verwijderen.

De gezuiverde extracten worden indien nodig ingedampt en met behulp van een niet-discriminerend injectiesysteem geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom en een vlamionisatiedetector. De totale oppervlakte van het chromatogram gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan wordt geïntegreerd en vergeleken met de oppervlakte bekomen voor een kalibratiestandaard van diesel en motorolie. Er wordt gebruik gemaakt van de interne standaard methode, waarbij een gekende hoeveelheid n-tetracontaan na de extractie toegevoegd wordt.

## 3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)

- 3.4 in geval van PLE-extractie: PLE-toestel dat geschikt is voor een staalinname van ongeveer 10 g en dat toelaat te werken bij een minimale druk van 40 bar bij een temperatuur van 100°C
- 3.5 in geval van soxhletextractie: soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- 3.6 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether
- 3.7 gekalibreerde puntbuisjes
- 3.8 erlenmeyers van 100 en 250 ml
- 3.9 scheidrechters van 1000 tot 2000 ml
- 3.10 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet of een Rotavapor
- 3.11 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column of koude PTV injector), een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkings-programmatuur; de gaschromatograaf is eventueel uitgerust met een on-column groot-volume injector
- 3.12 capillaire kolommen met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 10 tot 25 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25 µm
- 3.13 opmerking: voor de karakterisatie van de olieverontreiniging met GC/MS (zie 6.3.5) dient gebruik gemaakt te worden van een kolom met voldoende scheidend vermogen. Het gaschromatografisch scheidingspercentage (hoogte vallei/hoogte laagste piek) van phytaan en n-octadecaan dient in dat geval kleiner te zijn dan 30%.
- 3.14 injectiespuit van 10 µl

## 4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 n-hexaan, aceton: residu-analyse kwaliteit

opmerking: in plaats van n-hexaan kan ook n-heptaan, isohexaan, cyclohexaan of petroleumether (40°-60°C) gebruikt worden
- 4.2 natriumsulfaat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 diatomeeënaarde (celite, kieselguhr, ..): korrelgrootte 0,01-0,04 mm
- 4.4 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 4.5 zoutzuur
- 4.6 magnesiumsulfaat ( $\text{MgSO}_4$ )
- 4.7 NMI-kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar in de handel (NMI VSL-01)
- 4.8 kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40
- 4.9 n-decaan (C10)
- 4.10 n-tetracontaan (C40)
- 4.11 4-cholesten-3-on
- 4.12 tetraline
- 4.13 florisil, korrelgrootte 0,15 mm tot 0,25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 uur verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator

Kalibratie- en testoplossingen (in geval van groot-volume injectie dienen de concentraties van de onderstaande oplossingen aangepast te worden in functie van het injectievolume)

- 4.14 kalibratie-werkoplossingen: deze bevatten NMI-olie in hexaan in concentraties van 50 tot 10000 µg/ml, elke oplossing bevat 100 µg/ml n-C40 als interne standaard
- 4.15 controle-werkoplossing voor de controle van de kalibratierechte: deze bevat 5000 µg/ml NMI-olie in hexaan en 100 µg/ml n-C40 als interne standaard
- 4.16 werkoplossing van even n-alkanen in hexaan, elk in een concentratie van 10 µg/ml, voor het vastleggen van de retentietijden
- 4.17 interne standaardoplossing van 1000 µg/ml n-decaan en 1000 µg/ml n-tetracontaan in hexaan, de oplossing wordt bereid uit de zuivere producten, de oplossing wordt aan de stalen toegevoegd na de extractie en dient ter controle van het goede verloop van de analyse en voor de markering van het begin- en eindpunt van de integratie, de oplossing wordt bewaard bij kamertemperatuur en wordt vóór gebruik gesoniceerd om eventueel uitgekristalliseerd C40 terug op te lossen
- 4.18 doperingsoplossing van 40000 µg/ml NMI-olie in aceton, voor de bepaling van de terugvinding (bij hogere concentraties bestaat kans tot ontmenging in de koelkast)
- 4.19 testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende 50 µg/ml tetraline, 50 µg/ml decaan en 200 µg/ml 4-cholesten-3-on in hexaan

## 5 MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

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

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

Van waterstalen met een zichtbare drijfslag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijfslag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijfslag gemeld samen met de identiteit.

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!

Voor vaste stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een PLE-extractie met hexaan/aceton toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/aceton. Voor stalen met een watergehalte van meer dan 30% (bv. waterbodem na decantatie, zuiveringsslib enz.) is enkelvoudige PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. In dat geval wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. In geval van baggerspecie en waterbodem kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C alvorens de PLE-extractie uit te voeren. Bodemstalen met een watergehalte van minder dan 40% kunnen ook met dubbele PLE extractie geëxtraheerd worden.

Shreddermaterialen die plastic componenten bevatten kunnen problemen geven bij warme extractie met aceton/hexaan; shreddermaterialen met plastic worden daarom steeds geëxtraheerd met hexaan alleen.

### Opmerking:

voor bodemstalen is ook extractie dmv microgolven toegestaan mits een verklaring van gelijkwaardigheid door OVAM.

## 6 ANALYSEPROCEDURE

### 6.1 EXTRACTIE

#### 6.1.1 BODEM, SLIB EN VAST AFVAL

Werkwijze voor PLE-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 de 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 PLE-extractie uit met onderstaande basisinstellingen:

|             |              |
|-------------|--------------|
| DRUK        | 70-100 bar   |
| TEMPERATUUR | 100 °C       |
| SOLVENT     | aceton 50%   |
|             | n-hexaan 50% |

Opmerking: naargelang het gebruikte PLE-toestel kunnen bijkomende parameters ingesteld worden zoals extractieduur enzovoort. Deze dienen geoptimaliseerd te worden voor maximaal extractierendement van de minerale olie. In de onderstaande tabel zijn de specifieke instellingen gegeven voor de Dionex ASE-200:

|                 |         |
|-----------------|---------|
| EXTRACTIECYCLES | 1       |
| HEAT            | 5 min   |
| STATIC          | 5 min   |
| FLUSH%          | 60 vol  |
| PURGE           | 150 sec |
| CYCLES          | 1       |

- breng het extract over naar een scheidrecther en spoel de opvangvial na met 10 ml hexaan; voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g  $\text{MgSO}_4$  bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume (bijvoorbeeld 50 ml) of bepaal het exacte gewicht

Werkwijze voor dubbele PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig;
- weeg een hoeveelheid droogmiddel (diatomeeënaarde of natriumsulfaat) af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;

- breng in de 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 (indien nodig wordt het monster verdeeld over 2 cellen); vul de extractiecel verder op met zeezand;
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer een eerste extractie uit met aceton, met onderstaande typische PLE instellingen;

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

- voer een tweede extractie uit met aceton/hexaan, met onderstaande typische PLE instellingen;

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

- Voeg beide extracten samen en homogeniseer
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO<sub>4</sub> bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

#### Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van aceton/hexaan (50/50) gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof;
- voer, in geval van een slibmonster of soortgelijk vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster 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 of diatomeeënaarde 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 van het (desgevallend vooraf met droogmiddel vermengde) monster af tot op 0,01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhletopstelling; dicht af met een voorgereinigde glaswolprop;
- extraheer met een gekende hoeveelheid aceton gedurende ca. 3 uur;
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodemkolf (evenveel als er aceton toegevoegd werd)
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur;
- breng het extract over naar een scheidrecther en spoel 3 maal na met 5 ml hexaan, voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)

- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g  $\text{MgSO}_4$  bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

Werkwijze voor shreddermaterialen:

- droog het shreddermateriaal in een oven bij 40°C
- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen met hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- weeg ongeveer 10g van het gedroogd monster af in de soxhlethuls
- extraheer met n-hexaan gedurende 16 uur
- breng het extract over naar een scheitrechter en spoel 3 maal na met 5 ml hexaan, voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g  $\text{MgSO}_4$  bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

#### 6.1.2 WATER

- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles over in een geschikte scheitrechter
- voeg 80 g  $\text{MgSO}_4$  toe per 1000 ml water en breng, voor zover dit nog niet gebeurd is, op pH 2 met zoutzuur
- spoel de monsterfles na met minstens 20 ml hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter
- schud het geheel krachtig gedurende ongeveer 30 min
- laat de fasen scheiden; in geval van emulsievorming kan de scheiding bevorderd worden door centrifugatie, invriezen, uitzouten of ultrasoonbehandeling
- laat de organische fase af over een glasvezelfilter met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en vang op in een erlenmeyer
- herneem de spoel- en extractiestap nog minstens 1 maal met 20 ml hexaan
- spoel de scheitrechter en filter na met 5 ml hexaan en voeg toe aan het extract, voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, de verzamelde hexaanfracties aan tot gekend volume (bijvoorbeeld 50 ml) of bepaal het exacte gewicht van het extract
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

## 6.2 ZUIVERING MET FLORISIL

### 6.2.1 TESTEN VAN DE FLORISILKwaliteit

Het zuiveringsrendement van de florisil wordt minstens maandelijks gecontroleerd. De controle dient ook te gebeuren bij elke in gebruikname van een nieuwe partij florisil.

Aan 5 ml van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-on wordt 1,5 g florisil toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min geschud en de oplossing wordt gaschromatografisch onderzocht. De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de chromatogrampieken bekomen voor de behandelde en niet-behandelde testoplossing:

$$T = (A_b/A_{nb}) \cdot 100$$

met

T = de terugvinding in %

A<sub>b</sub> = de piekoppervlakte van de component voor de behandelde oplossing

A<sub>nb</sub> = de piekoppervlakte van de component voor de niet-behandelde oplossing

De terugvinding van de verbindingen moet aan de volgende criteria voldoen:

tetraline >50%

4-cholesten-3-on < 3%

decaan > 90%

*Opmerking:*

Indien nodig kan de terugvinding van tetraline verhoogd worden door toevoeging van water aan de florisil (bv. 3-10%).

### 6.2.2 ZUIVERING VAN EXTRACTEN EN CONCENTRERING

- voeg aan het volledige extract of aan een deel van het extract een geschikte hoeveelheid florisil toe:  
voor extracten van waterstalen gebruikt men 2 g florisil per inname van 500 ml water,  
voor extracten van bodem- en vaste afvalstalen 3 g florisil per inname van 10 g nat staal
- schud het geheel gedurende 10 min
- indien geen indampstap wordt voorzien, wordt een deel van het gezuiverde extract, na bezinken van de florisil en eventueel filtreren, overgebracht naar een GC-injectieflesje. Wordt een indampstap voorzien dan wordt de florisil afgescheiden door centrifugatie of filtratie; het gezuiverde geheel wordt ingedampt tot een gekend volume, bijvoorbeeld 1 ml

*Opmerking:*

- er wordt één florisilzuiveringsstap uitgevoerd, ongeacht de verontreinigingsgraad van het extract en ongeacht het eventueel voorkomen van een afwijkend oliepatroon
- om voldoende aantoonbaarheid te bekomen kan het, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad, noodzakelijk zijn om extracten van waterstalen in te dampen, deze indampstap leidt tot verliezen van een eventuele aanwezige vluchtige fractie, deze verliezen kunnen vermeden worden door groot-volume injectie met een geschikt type injector

### 6.3 GC-FID ANALYSE

#### 6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOGRAAF

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat :

- voor de werkoplossing van n-alkanen alle alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn;
- voor een kalibratiestandaard van NMI-olie de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 ten opzichte van deze van C10 tot C20 gelegen is tussen 1,25 en 1,40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens).

Typische GC-instellingen zijn hieronder weergegeven:

|                     |                                                                          |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| kolomspecificaties: | DB-5ms, 10 m x 0,25 mm x 0,25 µm,<br>apolaire voorkolom, 1,5 m x 0,53 mm |
| draaggas en flow:   | helium, 1,0 ml/min                                                       |
| injectiemodus:      | on column of ander indien aan bovenvermelde criteria voldaan wordt       |
| injectievolume:     | 1 µl                                                                     |
| GC-progr. (hexaan): | 60°C, 5 min, 25°C/min naar 320°C, 6 min (totale duur 22 min)             |
| FID temperatuur:    | 325°C                                                                    |

#### 6.3.2 METING

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

Ga de herhaalbaarheid van de injectie na door de standaardoplossing voor de controle van de kalibratierechte driemaal te injecteren. Corrigeer deze chromatogrammen voor de “kolombleeding” en bereken de herhaalbaarheid van de gecorrigeerde piekoppervlakten. De relatieve standaardafwijking mag niet meer dan 5% bedragen.

Injecteer een procedureblanco (een blanco waterstaal of een hoeveelheid diatomeeënaarde of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), de kalibratiestandaard(en) en de stalen. Registreer de chromatogrammen en trek hiervan de “kolombleeding” af.

Bij de integratie van de chromatogrammen wordt het totale piekoppervlak vanaf n-decaan tot n-tetracontaan geïntegreerd waarbij de genoemde alkanen niet worden meegenomen. De integratie wordt gestart onmiddellijk na de piek van n-decaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op het signaalniveau voor of direct na de oplosmiddelenpiek. De integratie wordt beëindigd onmiddellijk voor de piek van n-tetracontaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op hetzelfde signaalniveau. Chromatogrammen voor de NMI-olie en een reëel staal zijn opgenomen in bijlage.

Bijkomend wordt n-tetracontaan afzonderlijk geïntegreerd. In geval een verontreiniging in de staalextracten aanwezig is die verder doorloopt na C40 gebeurt de integratie tot aan de voet van de chromatogrampiek (en dus niet tot aan de doorgetrokken basislijn).

Opmerkingen:

- chromatogrampieken tussen het oplosmiddel en n-decaan geven aan dat het om een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen gaat; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag, zodat de aanvrager eventueel kan overwegen om bijkomende analyses te laten uitvoeren met bijvoorbeeld headspace of purge and trap preconcentrering;
- een verhoogde basislijn bij tetracontaan wijst op een verontreiniging met zware olie; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag;

- indien de chromatografische piek van de interne standaard (n-C40) ~~geïnterfereerd~~ is verstoord is waardoor de piekoppervlakte van de IS niet bepaald kan worden, mag externe kwantificering toegepast worden; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag
- De terugvinding van de interne standaard (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden) moet tussen 50% en 150% liggen. Indien de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 50% maar hoger is dan 20% mogen de resultaten gerapporteerd worden mits een opmerking op het analyseverslag (behalve indien het resultaat kleiner is dan de rapportagegrens, dan is de opmerking op het verslag niet nodig). Als de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 20% mag geen kwantitatief resultaat gerapporteerd worden.
- wordt een signaal waargenomen groter dan de hoogste concentratie van de kalibratiereeks of van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden.

### 6.3.3 KALIBRATIE

#### Initiële kalibratie

De initiële kalibratie wordt minstens 1 maal per maand uitgevoerd. Injecteer de kalibratiewerkoplossingen in oplopende concentratie. Deze oplossingen bevatten een variabele concentratie NMI-olie (van 50 tot 10000 µg/ml of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied) en een constante concentratie (ongeveer 100 mg/l) aan interne standaard C40. In geval van groot-volume injectie worden de concentraties aangepast in functie van het geïnjecteerde volume.

Integreer de chromatogrammen na correctie voor de "kolombleeding". De oppervlakteverhouding (fractie C10-C40 ten opzichte van de interne standaard n-C40) wordt uitgezet in functie van de concentratieverhouding van de NMI-olie en n-C40. Wordt voldaan aan het criterium voor lineariteit (zie hieronder) dan wordt de gemiddelde relatieve responsfactor (RRF) berekend. Alternatief kan de kalibratie uitgevoerd worden aan de hand van de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

#### Dagelijkse kalibratie

Ga om de 15 stalen de geldigheid van de initiële kalibratie na door de controle-werkoplossing van NMI-olie te injecteren. Bereken op basis van de waargenomen oppervlakten van de fractie C10-C40 en van de interne standaard C40 het gehalte van de werkoplossing, gebruik makend van de gemiddelde RRF of van de helling van de kalibratierechte die bepaald werden bij de initiële kalibratie. Vergelijk het berekende gehalte met het ingenomen gehalte. Indien de afwijking kleiner is dan 10% dan wordt de initiële kalibratie als geldig beschouwd en kunnen de berekeningen gebeuren aan de hand van de initieel bepaalde RRF of kalibratierechte. In het andere geval dient de kalibratierechte opnieuw opgesteld te worden zoals hierboven beschreven.

### 6.3.4 KWALITATIEVE BESCHRIJVING VAN DE VERONTREINIGING

Het bekomen chromatogram wordt opgesplitst in fracties: men integreert van C10 tot C12, van C12 tot C20, van C20 tot C30 en van C30 tot C40, waarbij steeds geïntegreerd wordt van onmiddellijk na de piek tot onmiddellijk na de piek, met uitzondering van C40 waar de integratie stopt onmiddellijk voor de piek.

Op basis van de bekomen oppervlakten kunnen voor de afzonderlijke fracties de absolute gehalten berekend worden (zie 7.2).

Op het verslag worden vermeld:

- het totale gehalte in µg/l of mg/kg ds

- de gehalten van de afzonderlijke fracties in µg/l of mg/kg ds:

&gt;C10-C12

&gt;C12-C20

&gt;C20-C30

&gt;C30-&lt;C40

Opmerkingen:

- optioneel kunnen ook de procentuele bijdragen van de verschillende fracties vermeld worden
- indien in het chromatogram een fractie >C40 aanwezig is dient daarvan melding gemaakt te worden op het verslag
- indien in het chromatogram pieken aanwezig zijn vóór n-C10 die wijzen op een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen dient dit vermeld te worden op het verslag

## 7 BEREKENINGEN

### 7.1 RELATIEVE RESPONSFACITOR

De interne standaardmethode is gebaseerd op de bepaling van een relatieve responsfactor (RRF). Zoals hierboven vermeld wordt in de praktijk gebruik gemaakt van een kalibratiereeks. Voor elke kalibratie-werkoplossing wordt de RRF berekend:

$$RRF = \frac{A_{rvm} \cdot C_{is}}{C_{rvm} \cdot A_{is}}$$

met

RRF = relatieve responsfactor

 $A_{rvm}$  = piekoppervlakte van de C10-C40 fractie in de kalibratiestandaard $C_{rvm}$  = concentratie NMI-olie in de kalibratie-werkoplossing (µg/ml) $A_{is}$  = piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 $C_{is}$  = concentratie van de interne standaard in de kalibratie-werkoplossing (µg/ml)

Binnen het lineair gebied (zie 8.1) wordt de gemiddelde RRF berekend:

$$RRF \geq \frac{RRF_i}{n}$$

met

&lt;RRF&gt; = de gemiddelde relatieve responsfactor

 $RRF_i$  = de relatieve responsfactor bekomen voor kalibratie-werkoplossing i

n = het aantal kalibratie-werkoplossingen

Opmerking: alternatief kan de gemiddelde RRF gelijkgesteld worden aan de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

## 7.2 GEHALTE AAN MINERALE OLIE IN DE STALEN

Het gehalte aan minerale olie wordt gegeven door de onderstaande formule:

Voor water:

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot RRF \cdot V}$$

met

|                 |   |                                                                |
|-----------------|---|----------------------------------------------------------------|
| C               | = | het gehalte aan minerale olie in µg/l                          |
| A               | = | de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal         |
| A <sub>is</sub> | = | de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal |
| G <sub>is</sub> | = | de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg) |
| V               | = | volume geëxtraheerd monster (l)                                |
| <RRF>           | = | de gemiddelde relatieve responsfactor                          |

Voor bodem en sediment:

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot RRF \cdot G}$$

met

|                 |   |                                                                  |
|-----------------|---|------------------------------------------------------------------|
| C               | = | het gehalte aan minerale olie in mg/kg ds                        |
| A               | = | de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal           |
| A <sub>is</sub> | = | de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal   |
| G <sub>is</sub> | = | de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg)   |
| G               | = | gewicht geëxtraheerd monster, verrekend naar drooggewicht (g ds) |
| <RRF>           | = | de gemiddelde relatieve responsfactor                            |

Opmerking: voor de berekening van de gehalten van de fracties >C10-C12, >C12-C20, >C20-C30 en C30-<C40 wordt het oppervlaktepercentage van elke fractie vermenigvuldigd met het totaalgehalte aan minerale olie. Voor de fracties wordt de rapportagegrens bij conventie vastgelegd op 25 µg/l voor grondwater, 12.5 mg/kg ds voor bodem en 25 mg/kg ds voor afval en bouwstof. Het totaal gehalte minerale olie (C10-C40) wordt beschouwd als een aparte fractie, die berekend wordt zoals hierboven aangegeven en die dus niet bekomen wordt door sommatie van de deelfracties. Als het totaal minerale olie gehalte lager is dan de rapportagegrens worden geen deelfracties gerapporteerd.

## 8 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

### 8.1 LINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6.

Wanneer de piekoppervlakte voor een bepaalde component in een geïnjecteerd 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.

## 8.2 GASCHROMATOGRAFISCHE KARAKTERISTIEKEN

Zoals vermeld onder 6.3.1 dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren.

## 9 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

## 10 REFERENTIES

- NEN 5733, Bodem, Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond en waterbodem met gaschromatografie, 1997.
- NVN 6678, Water, Bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie, 1997.
- EN ISO 9377-4: Water Quality: Determination of hydrocarbon oil index – part 4: Method using solvent extraction and gas chromatography, 1999.
- EN 14039: Characterization of waste - Determination of hydrocarbon content in the range C10 – C40 by gas chromatography, 2004.

## BIJLAGE A

GC-FID chromatogrammen voor NMI-olie (A) en benzine- en diesilverontreiniging (B)

