

Minerale olie met GC/MS

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5	MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING	5
6	ANALYSEPROCEDURE	5
6.1	<i>Extractie</i>	5
6.1.1	bodem, slib en vast afval	5
6.1.2	water	7
6.2	<i>Zuivering met florisil</i>	7
6.2.1	testen van de florisilkwiteit	7
6.2.2	zuivering van extracten en concentrering	8
6.3	<i>GC-MS analyse</i>	8
6.3.1	instellingen van de gaschromatograaf	8
6.3.2	instellingen van de massaspectrometer	9
6.3.3	meting	9
7	KWALITEITSCONTROLE	9
7.1	<i>Gaschromatografische karakteristieken</i>	9
8	KWALITATIEVE EVALUATIE	9
BIJLAGE A GC-MS totaal ionenchromatogram voor een standaardoplossing van RIVM NMI olie in hexaan		11
BIJLAGE B GC-MS ionchromatogrammen (m/z 43,57,71,85) voor een standaardoplossing van RIVM NMI olie in hexaan		12

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/R.2 van oktober 2020. Deze procedure beschrijft een methode voor de kwalitatieve bepaling (patroonherkenning) van minerale olie in bodem, sediment, slib, vaste afval en water met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie. Onder minerale olie wordt hier bedoeld: het geheel aan verbindingen die met een mengsel hexaan/aceton extraheerbaar zijn uit vaste matrices of met hexaan uit water, die niet adsorberen aan florasil, die chromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan en die detecteerbaar zijn met een massaspectrometrische detector bij de m/z-waarden 43, 57, 71 en 85.

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 bepaald. Zij worden echter wel gedetecteerd.

Opmerking:

Deze procedure is in geen geval een alternatieve bepalingmethode voor de GC-FID methode CMA/3/R.1 die afhankelijk van het toepassingsgebied de referentiemethode is voor de kwantitatieve bepaling van minerale olie. In sommige gevallen kan het bekomen chromatogram echter onvoldoende duidelijk zijn en kan een vermoeden bestaan over de aanwezigheid van interferenten. Een GC-MS analyse kan in dit geval uitsluitel geven over de aanwezigheid van petroleum koolwaterstoffen.

Voor de bepaling van de biogene/petrogene oorsprong van minerale olie verontreinigingen in waterbodan ook in bagger- en ruimingsspecie is CMA/3/R.4 de enige referentiemethode.

2 PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met n-hexaan, na spiken met gedeutereerde n-alkanen als interne standaarden.

Vaste monsters en slibmonsters met voldoende hoog droge stof gehalte worden eerst vermengd met diatomeeënaarde of Na₂SO₄ als droogmiddel, vervolgens gespiked met gedeutereerde n-alkanen als interne standaarden en nadien onderworpen aan een PLE-extractie ('pressurized liquid extraction') of soxhletextractie met een n-hexaan/aceton mengsel. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt een soxhletextractie uitgevoerd. Na uitwassen van aceton met water, worden de extracten gezuiverd met florasil om de polaire verbindingen te verwijderen.

De gezuiverde extracten worden indien nodig ingedampt en on-column geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom. Detectie gebeurt met een quadrupool massaspectrometer in full scan mode.

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: Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor met extractiecellen van 11-33 ml en opvangvials van 40-60 ml
- 3.5 in geval van soxhletextractie : soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- 3.6 schudapparaat met horizontale beweging, 150 tot 300 slagen per minuut
- 3.7 erlenmeyers van 100 en 250 ml
- 3.8 scheitrechters van 500 tot 2000 ml
- 3.9 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether
- 3.10 glasvezelfilters
- 3.11 injectiespuiten voor het doperen met interne standaard-oplossing
- 3.12 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.13 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column injector), een MS detector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur (de GC is ev. uitgerust met een groot volume injector)
- 3.14 injectiespuit voor autosampler van 10 µl of 50 µl
- 3.15 capillaire kolom met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 30 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25 µm

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 n-Hexaan, aceton,: residu-analyse kwaliteit
i.p.v. n-hexaan kan ook petroleumether (40°-60°C), isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden
- 4.2 natriumsulfaat (Na_2SO_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
- 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 decaan
- 4.10 tetracontaan
- 4.11 4-Cholesten-3-one
- 4.12 tetraline
- 4.13 florisil, korrelgrootte 0.15 mm tot 0.25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 u verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator
- 4.14 werkoplossing van NMI olie in hexaan van bvb. 10000 µg/g
- 4.15 werkoplossing van even n-alkanen in hexaan, elk in een concentratie van 20 µg/g, voor het vastleggen van de retentietijden
- 4.16 testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende ca 15 µg/g tetraline, 15 µg/g decaan en 60 µg/g 4-cholesten-3-one in hexaan

In geval van groot-volume injectie dienen de concentraties van de bovenstaande oplossingen aangepast te worden i.f.v. het injectievolume.

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 drijflaag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijflaag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijflaag 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/acetone toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/acetone. 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.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

6.1.1 BODEM, SLIB EN VAST AFVAL

Werkwijze voor PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 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 PLE instellingen;

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

- breng het PLE extract over naar een scheitrechter van 500 ml en spoel 3 maal na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 250 ml water dat 20 g MgSO₄ bevat en met HCl werd aangezuurd tot pH2;
- droog het extract met Na₂SO₄;
- bepaal, indien geen indampstap voorzien wordt, het gewicht van het hexaanextract.

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 MgSO₄ bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met Na₂SO₄
- 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 met 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 met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ca. 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 van het (desgevallend vooraf met natriumsulfaat vermengde) monster af tot op 0.01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhlet-opstelling, en dicht af met een voorgereinigde glaswolprop;
- extraheer met een gekende hoeveelheid aceton gedurende ca. 3 uur;
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodempol (evenveel als er aceton toegevoegd werd)
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur;
- breng het extract over naar een scheitrechter van 1000 ml en spoel de kolf 3 maal na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO_4 bevat en met HCl werd aangezuurd tot pH 2;
- droog het extract met Na_2SO_4 ;
- bepaal, indien geen indampstap voorzien wordt, het gewicht van het hexaanextract.

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 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 20 ml hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter;
- schud het geheel krachtig gedurende 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 Na_2SO_4 en vang op in een erlenmeyer;
- herneem de spoel- en extractiestap met 20 ml hexaan;
- spoel scheitrechter en filter na enkele ml hexaan en voeg toe aan het extract;
- bepaal, indien geen indampstap voorzien wordt, het gewicht van het hexaanextract;
- 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 ~~3.33 g~~ 5 ml van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-one wordt ~~0.33 g~~ 1.5 g florisil toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min. geschud en de oplossing wordt met GC/MS onderzocht.

De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de pieken in het totaal ionenchromatogram (zie verder) bekomen voor de behandelde en niet behandelde testoplossing:

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

met

T = de terugvinding in %

Ab = de piekoppervlakte van de component in de behandelde oplossing

Anb = de piekoppervlakte van de component in de niet-behandelde oplossing

De terugvindingen van de verbindingen moeten aan de volgende criteria voldoen:

tetraline ~~>30%~~ >50%

4-cholesten-3-one < 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 ev. 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, bv. 1 ml.

Indien na gaschromatografische analyse een abnormaal oliepatroon wordt waargenomen dan dient de florisilzuiveringsstap niet herhaald te worden; men dient op het verslag wel melding te maken van het voorkomen van een afwijkend oliepatroon; een afwijkend oliepatroon wordt gegeven door een niet-gaussiaans verdeelde bult of door een chromatogram van individuele pieken (zie verder kwalitatieve evaluatie).

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 ev. aanwezige vluchtige fractie; deze verliezen kunnen vermeden worden door groot-volume injectie met een geschikt type injector.

6.3 GC-MS ANALYSE

6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOOGRAAF

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat :

- voor de werkoplossing van n-alkanen alle alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn
- voor de werkoplossing van NMI olie de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 t.o.v. 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, 30m x 0.25mm x 0.25 µm,
apolaire voorkolom, 1.5m x 0.53mm
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): 50°C, 3 min, 25°C/min naar 315°C, 20 min (totale duur 34 min)

6.3.2 INSTELLINGEN VAN DE MASSASPECTROMETER

Interfacetemperatuur (typisch) : 280°C

Brontemperatuur (typisch) : 230°C

Ionisatie : electron energy 70 eV, electron current (typisch) 150 µA

SCN modus : m/z 35-300

De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 69, 219 en 512 m.b.v. het referentiegas heptacosane (PFTBA). Alternatief wordt een automatische tuning uitgevoerd (afhankelijk van de gebruikte software).

6.3.3 METING

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

Injecteer de werkoplossing van n-alkanen en controleer de GC-scheiding en registreer de retentietijd (RT) van elk alkaan.

Injecteer een procedureblanco (een blanco waterstaal of een hoeveelheid diatomeeënaarde of Na₂SO₄ die de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), het referentiestaal en de stalen.

7 KWALITEITSCONTROLE

7.1 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.

8 KWALITATIEVE EVALUATIE

Voorafgaandelijke opmerkingen:

- 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

Geef het patroon aan waarin de alkanen voorkomen, met vermelding van de koolstofgetallen waartussen ze gelegen zijn:

- als een aspecifieke bult (hump);

- als een gaussiaanse verdeling van duidelijk onderscheiden pieken, ev. gesuperponeerd op een aspecifieke bult;
- als een gaussiaanse verdeling van duidelijk onderscheiden pieken, met predominantie van oneven alkanen;
- als een verdeling van enkele wel onderscheiden alkanen in niet-gaussiaans verband.

Geef, indien mogelijk, een interpretatie van het waargenomen patroon, waarbij volgende koolstofgetallen als leidraad kunnen gehanteerd worden:

- C6-C14: benzine
- C10-C16: kerosen, mineral spirits
- C10-C28: diesel en stookolie
- C10-C36: zware stookolie
- C20-C36: motorolie

De aspecifieke bulten resulteren uit:

- ofwel de degradatie van olieprodukten, waarbij n-alkanen sneller degraderen en het waargenomen patroon overeenkomt met dat van de meer persistente vertakte alkanen
- ofwel de microbiële anaerobe degradatie van biologische produkten (bv. in slibbezinkingsbekkens); de aspecifieke bult situeert zich hierbij tussen C25 en C40;

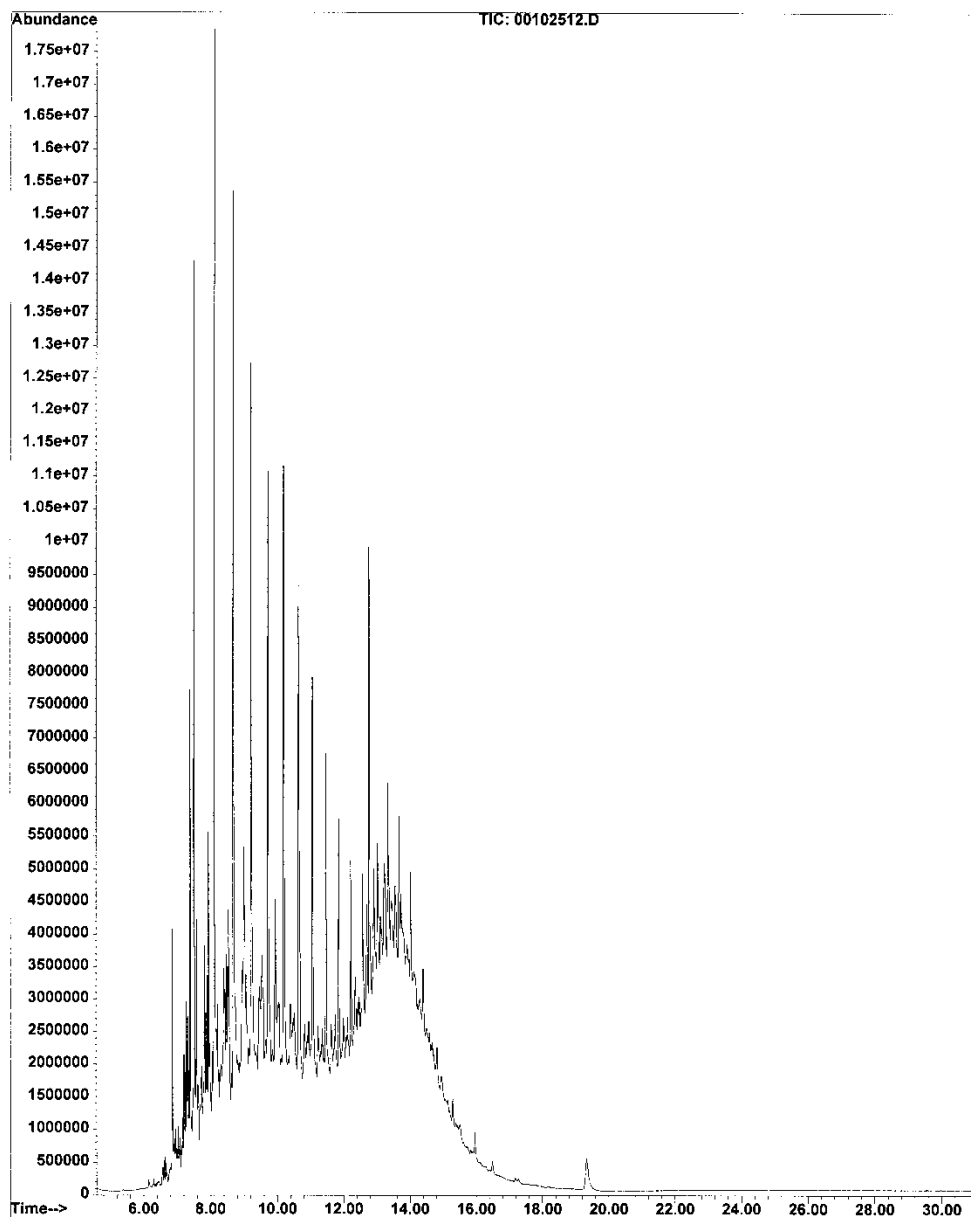
Predominantie van oneven n-alkanen wijzen op een biogene oorsprong (koolwaterstoffen ontstaan uit de anaerobe degradatie van plankton, algen, ...).

Vermeld ook op het verslag de aanwezigheid van aromatische koolwaterstoffen of andere petrogene koolwaterstoffen indien deze gedetecteerd werden.

BIJLAGE A

GC-MS TOTAAL IONENCHROMATOGRAM VOOR EEN STANDAARDOPLOSSING VAN
NMI OLIE IN HEXAAN

Operator : D.Bertels
Acquired : 25 Oct 2000 19:35 using AcqMethod OLIESCN1
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: MIE-OR-OLIE-182
Misc Info :
Vial Number: 10



BIJLAGE B

GC-MS IONCHROMATOGRAMMEN (M/Z 43,57,71,85) VOOR EEN
STANDAARDOPLOSSING VAN NMI OLIE IN HEXAAN

Operator : D.Bertels
Acquired : 25 Oct 2000 19:35 using AcqMethod OLIESCN1
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: MIE-OR-OLIE-182
Misc Info :
Vial Number: 10

