Ministerieel besluit van 9 februari 2024 --- Belgisch Staatsblad van 26 februari 2024

http://www.emis.vito.be

Methaan, ethaan en etheen in grondwater

INHOUD

1 Doel en toepassingsgebied 3

2 Principe 3

3 Monsterbewaring 3

4 Apparatuur en materiaal 3

5 Reagentia 4

6 Analyseprocedure 4

6.1 Afvullen van de stalen 4

6.2 Instelling van de GC-FID 4

6.3 Kalibratie 5

6.4 Identificatie 5

7 Berekeningen 5

8 Kwaliteitsparameters 6

8.1 Responslineariteit 6

8.2 Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH) 6

8.3 Procedureblanco 6

8.4 Duplicaatanalyse 6

9 Rapportering 6

10 Methodevalidatie en -karakteristieken 7

BIJLAGE A Typisch GC/FID chromatogram van een kalibratieoplossing 8

Ministerieel besluit van 9 februari 2024 --- Belgisch Staatsblad van 26 februari 2024
http://www.emis.vito.be
emis

Ministerieel besluit van 9 februari 2024 --- Belgisch Staatsblad van 26 februari 2024
http://www.emis.vito.be

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van methaan, ethaan en etheen in grondwater. De methode behelst een dampfasepreconcentrering (headspace) en GC-FID analyse. Alternatief kan purge and trap preconcentrering gevolgd door thermische desorptie aangewend worden. De aantoonbaarheidsgrenzen in grondwater bedragen typisch 0.2 µg/l per component.

2 PRINCIPE

Een headspace vial wordt voor de helft gevuld met het monster en afgesloten met een cap. De vial wordt gedurende een bepaalde tijd gethermostatiseerd (op kamertemperatuur) zodat er zich een evenwicht instelt tussen de vloeibare en de dampfase. De dampfase van het staal wordt bemonsterd en geïnjecteerd in de gaschromatograaf. De gasvormige componenten methaan, ethaan en etheen worden gescheiden op een RtU-bond kolom (of gelijkwaardig) en gedetecteerd mbv een vlamionisatiedetector (GC/FID). De identificatie is gebaseerd op de retentietijd. Voor de kwantitatieve bepaling van de polluenten wordt gebruik gemaakt van de externe standaardmehode. De kwantificering gebeurt door vergelijking van de geïntegreerde piekoppervlakken van de gassen in de stalen en deze in de gebruikte standaarden.

Opmerking : de metingen dienen in een gethermostatiseerde ruimte uitgevoerd te worden.

3 MONSTERBEWARING

De waterstalen worden bemonsterd in glazen vials (bv. 40 ml) die vooraf gevuld werden met ascorbinezuur (2 g / 40 ml). Er wordt hierbij geen dampruimte overgelaten. Contact met polyethyleen, polypropyleen of andere plasticmaterialen moet ten stelligste vermeden worden. Deze waterstalen zijn 8 dagen houdbaar. De stalen worden omgekeerd (met septum naar beneden) bewaard bij een temperatuur van 4°C. De waterstalen worden niet vooraf gefiltreerd.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- headspacevials (bv. 20 ml) met teflon ingelegde crimpcaps
- crimpcap-tang
- injectiespuiten van 10, 25, 100 en 500 µl voor het doperen van gecertificeerd gasmengsel.
- schudtoestel
- glazen pasteurpipetten (wegwerp).
- headspace-toestel : er bestaan verschillende uitvoeringen, bv. een afzonderlijke dampfasebemonsteringsautomaat of geïntegreerd in de GC-autosampler
- gaschromatograaf voorzien van een vlamionisatiedetector en data-systeem
- gaschromatografische kolom geschikt voor de scheiding van methaan, ethaan en etheen, bv. Restek Rt-U-Bond kolom 30 m x 0.53 mm:

http://www.emis.vito.be --- Ministerieel besluit van 9 februari 2024 --- Belgisch Staatsblad van 26 februari 2024

5 REAGENTIA

- blanco water: mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)
- ascorbinezuur: p.a. (bv. Merck 1.00127)
- gecertificeerd gasmengsel van methaan, ethaan, etheen in stikstof met een concentratie van ongeveer 50000 ppm per component (bv. Air Products)

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 AFVULLEN VAN DE STALEN

Opmerking : het afvullen van de stalen dient in een solventvrije ruimte te gebeuren. De aanmaak van de kalibratie-werkstandaarden (ahv het gecertificeerd gasmengsel) dient buiten deze ruimte te gebeuren.

De headspacevial wordt voor de helft gevuld met het staal (bv. 10 ml waterstaal in een vial van 20 ml). De vial dient zo snel mogelijk afgesloten te worden met een cap om verliezen te minimaliseren. Laat de vials thermostatiseren gedurende +/-60 min. op kamertemperatuur, eventueel wordt zacht geschud. Vervolgens wordt het septum doorprikt en wordt een bepaald volume van de bovenstaande gasfase geïnjecteerd in de GC-FID. Kwantificering gebeurt ahv een standaard in water die vlak voor analyse aangemaakt wordt (zie ook 6.3).

6.2 INSTELLING VAN DE GC-FID

De typische GC-FID instellingen zijn hieronder weergegeven:

Headspace	
temp oven	: off (kamertemperatuur)
syringe temperatuur	: 50°C
filling volume	: 0.7 ml
post injection syringe flush	: 60 sec
sample draw (ml)	: 0.7 ml
sample vial depth	: 35 mm
Gaschromatograaf	
oven initial temp	: 40 °C
initial time	: 1.0 min.
rate	: 2 °C/min.
temp	: 50 °C
time	: 0 min.
rate	: 20°C/min
final temp	: 150°c
final time	: 0 min.
injector mode	: split
injector temp	: 250 °C
split flow	: 20 ml/min
split ratio	: 3
carrier gas	: Helium
column flow	: 6.5 ml/min (constant flow)

Ministerieel besluit van 9 februari 2024 --- Belgisch Staatsblad van 26 februari 2024

http://www.emis.vito.be

Vlamionisatiedetector:
temperatuur : 250°C
gasdebieten : 350 ml/min (lucht); 35 ml/min (waterstof); 30 ml/min (stikstof)

In bijlage A is een typisch chromatogram weergegeven.

6.3 KALIBRATIE

Kalibratie gebeurt aan de hand van een kalibratierechte. Aan het begin van de analysereeks worden minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden respectievelijk de concentratie en de piekoppervlakte uitgezet. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. Om een welbepaald aantal stalen (max. 10) wordt een kalibratieoplossing gemeten om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren; deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.

Kalibratieoplossingen worden aangemaakt door in-vial dopering van blanco water met een gecertificeerd gasmengsel. Een headspacevial wordt voor de helft gevuld met blanco water en afgesloten met een cap. De vial wordt vervolgens gespoeld met stikstof om eventueel aanwezig methaan, ethaan en etheen (afkomstig uit de omgevingslucht) te elimineren. Om te spoelen worden twee holle naalden door het septum geprikt, langs de ene naald wordt stikstof toegevoerd en langs de andere wordt het gas afgevoerd. Na het spoelen met stikstof wordt de vial onderstboven gehouden en door het septum wordt een welbepaalde hoeveelheid van een gecertificeerd gasmengsel toegevoegd.

De concentraties van methaan, ethaan en etheen in de kalibratieoplossingen worden berekend door middel van de ideale gaswet. Indien wordt uitgegaan van een gecertificeerd gasmengsel dat ongeveer 50000 ppm ethaan bevat, dan komen addities van 5 tot 250 µl gasmengsel aan een vial met 10 ml water overeen met eindconcentraties van 31 tot 1230 µg/l water.

6.4 IDENTIFICATIE

De componenten worden geïdentificeerd op basis van retentietijd. De retentietijd mag niet meer dan 5 seconden verschillen van de voor de verbinding waargenomen retentietijd in de kalibratiestandaard.

7 BEREKENINGEN

Op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van de componenten in het staalchromatogram wordt voor elke component de concentratie berekend aan de hand van de kalibratierechte. Indien de kalibratierechte voorgesteld wordt door Y = a.X + b, met Y de piekoppervlakte en X de concentratie in µg/l, dan kan de concentratie in een staal berekend worden met volgende formule :

$$C = \frac{A - b}{a}$$

met
C = concentratie van de component in het staal (µg/l)

A = piekoppervlakte van de component in het staalchromatogram
a = richtingscoëfficiënt van de kalibratierechte
b = asafsnede van de kalibratierechte

8 KWALITEITSPARAMETERS

8.1 RESPONSLINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6. Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep.

8.2 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

Aan de hand van het chromatogram van de laagste kalibratiestandaard kan voor elke verbinding de minimum detecteerbare hoeveelheid berekend worden :

$$MDH_x = 3.\frac{RG_x}{PH_x}.g_x$$

met
RG_X = de "peak-to-peak" ruisgrootte aan de voet van de chromatogrampiek van component x
PH_X = de hoogte van de piek van component x
g_X = de hoeveelheid geïnjecteerde component x in pg

Om een continue controle te hebben op de gevoeligheid van het systeem is het zinvol de MDH-waarden van methaan, ethaan en etheen op te volgen.

8.3 PROCEDUREBLANCO

Elke analysereeks is vergezeld van een procedureblanco. De gemeten concentratie van een component in de procedureblanco moet kleiner zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens voor die component. Indien de component in elk staal van de meetreeks aanwezig is in concentraties hoger dan 5 keer de rapporteergrens, dan moet de gemeten concentratie in de procedureblanco kleiner zijn dan 10% van de laagste concentratie in de meetreeks.

8.4 DUPLICAATANALYSE

Op regelmatige basis wordt een monster opnieuw geanalyseerd. Voor elke aanwezige component mogen de gemeten concentraties niet meer dan 20% van elkaar afwijken.

9 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van methaan, ethaan en etheen in µg/l. Geef voor de niet gedetecteerde verbindingen de waargenomen bepalingsgrens door.

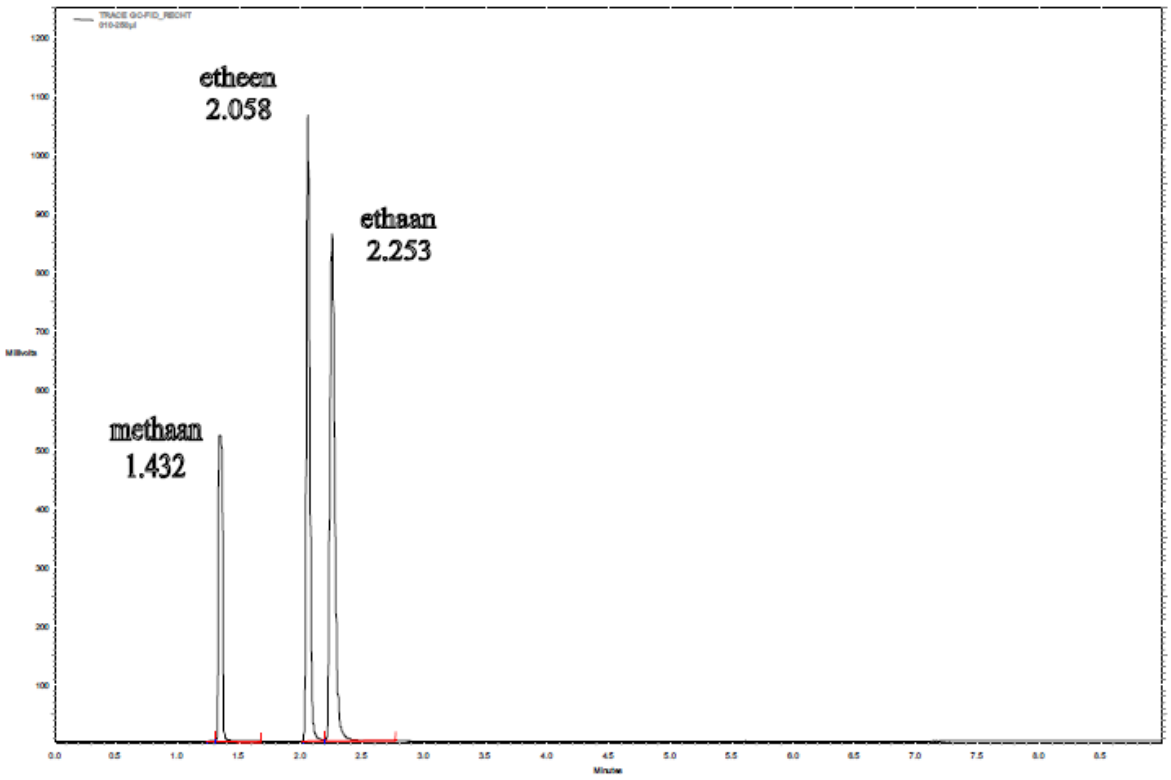
Ministerieel besluit van 9 februari 2024 --- Belgisch Staatsblad van 26 februari 2024
http://www.emis.vito.be
emis

10 METHODEVALIDATIE EN -KARAKTERISTIEKEN

De herhaalbaarheid bedraagt voor een concentratieniveau van 50 µg/l gemiddeld 2%. In de regel wordt de herhaalbaarheid beter met afnemende vluchtigheid van de verbinding en met toenemende concentratie.
De afwijking van de gemeten waarde t.o.v. de werkelijke waarde bedraagt gemiddeld 4%.
De aantoonbaarheidsgrenzen voor grondwater bedragen typisch 0.2 µg/l.

Ministerieel besluit van 9 februari 2024 --- Belgisch Staatsblad van 26 februari 2024
http://www.emis.vito.be
emis

BIJLAGE A **TYPISCH GC/FID CHROMATOGRAM VAN EEN KALIBRATIEOPLOSSING**



Ministerieel besluit van 9 februari 2024 --- Belgisch Staatsblad van 26 februari 2024
http://www.emis.vito.be