

## Controle bij overschrijding minerale olie in waterbodem en veen

---

**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>5</b>
6.1	<i>Extractie</i>	5
6.1.1	Werkwijze voor PLE-extractie	5
6.1.2	Werkwijze voor dubbele PLE-extractie:	6
6.1.3	Werkwijze voor soxhletextractie:	7
6.2	<i>Wassing van het extract</i>	7
6.3	<i>Zuivering met florisil</i>	7
6.3.1	Testen van de florisilkwaliteit	7
6.3.2	Zuivering van extracten over florisilkolom	8
6.4	<i>GC-FID analyse</i>	8
6.4.1	Instellingen van de gaschromatograaf	8
6.4.2	Meting	8
6.4.3	Kalibratie	9
6.4.4	Kwalitatieve beschrijving van de verontreiniging	10
<b>7</b>	<b>BEREKENINGEN</b>	<b>10</b>
7.1	<i>Relatieve responsfactor</i>	10
7.2	<i>Gehalte aan minerale olie in de stalen</i>	11
<b>8</b>	<b>KWALITEITSCONTROLE</b>	<b>11</b>
8.1	<i>Lineariteit</i>	11
8.2	<i>Gaschromatografische karakteristieken</i>	12
8.3	<i>Controle op de florisilzuivering</i>	12
<b>9</b>	<b>PRESTATIEKENMERKEN</b>	<b>12</b>
<b>10</b>	<b>REFERENTIES</b>	<b>12</b>
<b>BIJLAGE A</b>		<b>13</b>

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure beschrijft de heranalyse van stalen waterbodem en veen waarvan het gehalte minerale olie, bepaald volgens CMA/3/R.1, boven de norm ligt. Bij de analyse van waterbodem en veen volgens CMA/R/3.1 kan het gehalte minerale olie overschat worden wegens interferenties van biogene componenten. Bij de heranalyse wordt een krachtiger florisilzuivering toegepast waarmee biogene componenten efficiënter verwijderd worden. Omdat daarbij ook een deel van de (aromatische) fractie van de minerale olie verloren gaat wordt deze zuivering niet uitgevoerd bij de standaard bepaling van minerale olie volgens CMA/3/R.1.

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

Monsters met een 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.

De extracten worden gezuiverd over een florisilkolom 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  $\mu\text{m}$
- 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  $\mu\text{l}$

#### 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 kolommetjes (6 ml/2000 mg), bv. Cromabond. Alternatief kunnen zelf kolommetjes afgevuld worden met 2000 mg 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  $\mu\text{g/ml}$ , elke oplossing bevat 100  $\mu\text{g/ml}$  n-C40 als interne standaard
- 4.15 controle-werkoplossing voor de controle van de kalibratierechte: deze bevat 5000  $\mu\text{g/ml}$  NMI-olie in hexaan en 100  $\mu\text{g/ml}$  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 florisol, bevattende 50 µg/ml tetraline, 50 µg/ml decaan en 200 µg/ml 4-cholesten-3-on in hexaan
- 4.20 stearylstearaat oplossing 2000 mg/l: los 20 mg stearylstearaat op in 10 ml 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.

Voor stalen waterbodem en veen met gering watergehalte 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% 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. Stalen met een watergehalte van minder dan 40% kunnen ook met dubbele PLE extractie geëxtraheerd worden.

## 6 ANALYSEPROCEDURE

Opmerking: de heranalyse dient uitgevoerd te worden op hetzelfde staal waterbodem of veen dat geanalyseerd werd volgens CMA/3/R.1. Alternatief kan vertrokken worden van het bestaande PLE- of soxhletextract dat aangemaakt werd bij de analyse volgens CMA/3/R.1. In dat geval vervalt §6.1 en wordt het extract verder opgewerkt volgens §6.2 en §6.3.

### 6.1 EXTRACTIE

#### 6.1.1 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

- voeg aan het extract 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)

#### 6.1.2 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
- voeg aan het extract 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)

### 6.1.3 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;
- voeg aan het extract 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)

### 6.2 WASSING VAN HET EXTRACT

- damp het extract in (of leng het extract aan met hexaan) tot 25 ml
- breng 4 ml van het extract over in een vial (bv. 60 ml PLE-vial)
- voeg 2 ml hexaan toe
- voeg 50 ml water toe dat 80 g/l  $\text{MgSO}_4$  bevat en schud krachtig gedurende 1 min om de aceton uit het extract te verwijderen
- laat de fasen scheiden gedurende min 10 min
- zonder de hexaanfase af en droog met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- breng ongeveer 1.7 ml van het gedroogd extract over in een proefbuis van 12 ml en voeg 10 ml water toe dat 80 g/l  $\text{MgSO}_4$  bevat
- schud gedurende 1 min om de laatste residus aceton uit het extract te verwijderen
- zonder de hexaanfase af en droog met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- dopeer 1 ml van het gedroogd extract met 10  $\mu\text{l}$  stearylsteaaraatoplossing

### 6.3 ZUIVERING MET FLORISIL

#### 6.3.1 TESTEN VAN DE FLORISILKVALITEIT

Het zuiveringsrendement van de florisil (zelf geactiveerd of afkomstig uit een kolommetje) wordt minstens maandelijks gecontroleerd. De controle dient ook te gebeuren bij elke in gebruikname van een nieuwe partij florisil of florisilkolommetjes.

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:

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

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 > 30%

4-cholesten-3-on < 3%

decaan > 90%

### 6.3.2 ZUIVERING VAN EXTRACTEN OVER FLORISILKOLOM

- spoel het florisilkolom met 3 keer 3 ml hexaan (laat de kolom niet droog komen)
- breng het extract (6.2) op de kolom en elueer met 3 keer 3 ml hexaan
- vang het eluaat op en damp in tot een gekend volume, bv. 1 ml

Opmerking: in geval van groot-volume injectie wordt het extract ingedampt of aangelengd tot een geschikt volume ivf het injectievolume

## 6.4 GC-FID ANALYSE

### 6.4.1 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 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,  
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

### 6.4.2 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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 staaextracten 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:

- indien de piek van de interne standaard (n-C40) geïnterfereerd is, mag externe kwantificering toegepast worden; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag
- 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.

### 6.4.3 KALIBRATIE

#### Initiële kalibratie

De initiële kalibratie wordt minstens 1 maal per maand uitgevoerd. Injecteer de kalibratiewerkoplossingen in oplopende concentratie. Deze oplossingen bevatten een variable concentratie NMI-olie (van 50 tot 10000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied) en een constante concentratie (ongeveer 100  $\text{mg}/\text{l}$ ) 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 uitgedrukt 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.

#### 6.4.4 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 mg/kg ds
- de gehalten van de afzonderlijke fracties in mg/kg ds:
  - >C10-C12
  - >C12-C20
  - >C20-C30
  - >C30-<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 ( $\mu\text{g/ml}$ )
- $A_{is}$  = piekoppervlakte van de interne standaard n-C40
- $C_{is}$  = concentratie van de interne standaard in de kalibratie-werkoplossing ( $\mu\text{g/ml}$ )

Binnen het lineair gebied wordt de gemiddelde RRF berekend:

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

met

<RRF> = de gemiddelde relatieve responsfactor

RRF<sub>i</sub> = 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:

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

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 6.4.1 dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren.

### 8.3 CONTROLE OP DE FLORISILZUIVERING

Bereken de terugvinding van stearylsteeraat in elk monsterextract. Als referentie (100%) wordt een meetoplossing geïnjecteerd van 1 ml hexaan waaraan 10 µl stearylsteeraatoplossing toegevoegd werd. De terugvinding van stearylsteeraat dient kleiner te zijn dan 1%.

## 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)

