

Specifieke bepaling van niet-ionogene surfactanten in water met LC-am-MS

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Materiaal	3
4	Reagentia en standaarden	4
5	Monsterbewaring	5
6	Voorbehandeling	5
7	LC-MS Meting	5
7.1	<i>LC-condities</i>	5
7.2	<i>MS-condities</i>	6
7.3	<i>Identificatie en integratie</i>	8
7.4	<i>Kalibratie en kwantificatie</i>	8
7.5	<i>Gehalte van de surfactanten in het watermonster</i>	9
8	Kwaliteitscontrole	10
8.1	<i>Responslineariteit</i>	10
8.2	<i>Instrumentele detectielimieten</i>	10
8.3	<i>Controle op de kalibratie</i>	11
8.4	<i>Procedureblanco</i>	11
8.5	<i>QC-monster</i>	11
8.6	<i>Duplobepaling</i>	11
8.7	<i>Matrixadditie (controlestaal)</i>	12
8.8	<i>Chromatografische scheiding</i>	12
9	Veiligheid	12
	BIJLAGE 1: Voorbeeld van kalibratiereeks voor niet-ionogene surfactanten	13
	BIJLAGE 2: Chromatogram en massaspectrum voor nonylfenoethoxylaat	14
	BIJLAGE 3: Chromatogram en massaspectrum voor cocamide MEA	15
	BIJLAGE 4: Samenstelling QC-referentiestockoplossing onafhankelijke standaard (voorbeeld)	16

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure **vervangt de procedure van juni 2022** en beschrijft een methode voor de extractie, zuivering en analyse van de meest voorkomende niet-ionogene surfactanten, met name:

- alcoholethoxylaten (AEO)
- alkylfenoethoxylaten (APEO)
- alkanolamides

De methode is toepasbaar op drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater. ~~vanaf een concentratie van 10 µg/l.~~

Opmerkingen:

- de meest voorkomende AEO zijn ~~C10 tot C16~~ C10, C11, C12, C13, C14, C16 en C18 alcoholen met 0 tot 9 ethyleenoxide-eenheden; een AEO is steeds een mengsel van polyethoxylaateverbindingen met verschillende polymerisatiegraad; een C13-EO₁₂ bv. staat voor een tridecylalcoholethoxylaate (polyoxyethylene tridecyl ether, polyethylene glycol tridecyl ether) met gemiddelde polymerisatiegraad 12
- de meest voorkomende APEO zijn C8 en C9 fenolen met 1 tot 20 ethyleenoxide-eenheden; een APEO is steeds een mengsel van polyethoxylaateverbindingen met verschillende polymerisatiegraad; een C9P-EO₁₂ bv. staat voor een nonylfenoethoxylaate (polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyethylene glycol nonylphenyl ether) met gemiddelde polymerisatiegraad 12
- de meest voorkomende alkanolamides zijn cocamide monoethanolamide (MEA) en diethanolamide (DEA) ~~en monoisopropanolamide (MIPA)~~; cocamide is een mengsel van verzadigde even C8 tot C18 vetzuuramides
- **onverzadigde AEO en gehydrogeneerde APEO kunnen met deze methode niet bepaald worden**
- vetzuuresterethoxylaten worden niet bepaald omwille van de snelle degradatie in water

2 PRINCIPE

Waterstalen worden verdund door toevoeging van een gelijke hoeveelheid acetonitrile. De oplossingen worden vervolgens gefiltreerd over een 0,45 µm membraanfilter ofwel gecentrifugeerd. Het filtraat wordt overgebracht naar een meetvial en geanalyseerd met vloeistofchromatografie met accurate massa massaspectrometrische detectie. Het gehalte aan niet-ionogene surfactanten wordt bepaald aan de hand van externe kalibratie.

3 MATERIAAL

- Gebruikelijk laboratoriumglaswerk
- Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- LC-MS bestaande uit:

- een LC-systeem (hoge druk of ultra hoge druk) met injectie-automaat, vloeistofpomp, gethermostatiseerde kolom en ontgassingseenheid
 - een hoge resolutie massaspectrometer met accurate massa, time-of-flight (TOF) of Orbitrap Fourier Transform, met electrospray interface
 - een datastation voor de instelling van de instrumentele settings, de data-acquisitie en de data-analyse
- LC-kolom: een reversed phase kolom met een C18-fase, bv. XTerra C18, 100 x 2.1 mm, 3.5 µm of Acquity BEH C18 100 x 2.1 mm, 1.7 µm of gelijkwaardig.

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- Methanol: bv. Merck 'gradiënt grade, for liquid chromatography'
- Acetonitrile: bv. Merck 'gradiënt grade, for liquid chromatography'
- Water: ultrapuur
- Azijnzuur : bv. Merck p.a.
- Ammoniumacetaat: bv. Merck 99,999 %
- ~~Stockstandaarden van bovenvermelde niet-ionogene surfactanten: vaste en vloeibare producten van ChemService of andere leveranciers, bv. AEO C12, AEO C13, AEO C16, AEO C18, APEO C8, APEO C9, APEO C12, cocamide MEA, cocamide DEA en cocamide MIPA; verifieer de zuiverheid aan de hand van een LC-chromatogram en MS spectrum; bepaal ook het droge stof gehalte; maak hiervan oplossingen in methanol/water 1/1 voor het vastleggen van de retentietijdsgebieden. Opmerking: in geval deze producten als standaard met certificaat aangekocht worden is de controle van de zuiverheid en van het droge stof gehalte niet nodig.~~
- ~~Kalibratiestockstandaardoplossingen: maak uitgaande van de zuivere producten van AEO C12, APEO C9, cocamide MEA en cocamide DEA en cocamide MIPA AEO C10, AEO C12, AEO C13, AEO C14, AEO C16, AEO C18, APEO C8, APEO C9, cocamide MEA en cocamide DEA een verdunning van 200 mg/l in methanol. Merk op dat APEO C8 niet als kalibratiestandaard gebruikt mag worden maar wel voor de aanmaak van de additieplossing en de QC-referentieoplossing onafhankelijke controlestandaard.~~
- Kalibratiewerkstandaarden: maak uitgaande van de bovenstaande stockstandaardoplossingen een reeks verdunningen met concentraties lopende van ~~ca ongeveer 2 tot 250~~ 50 tot 2500 µg/l in methanol/water 1/1 of acetonitrile/water 1/1 (zie voorbeeld in bijlage 1)

Opm.: de kalibratiewerkstandaarden zijn maximaal 1 maand houdbaar.

~~— Kalibratiecontrolestandaard: deze bevat de bovenstaande surfactanten in een concentratie van ca 1 mg/l in methanol/water 1/1~~

~~Opm.: De kalibratiewerkstandaarden zijn maximaal 1 maand houdbaar.~~

- Additiestockstandaardoplossing: maak uitgaande van de zuivere producten van AEO C10, AEO C12, AEO C13, AEO C16, AEO C18, APEO C8, APEO C9, ~~APEO C12~~, cocamide MEA en cocamide DEA ~~en cocamide MIPA~~ een verdunning van 200 mg/l in methanol
- ~~QC referentiestockoplossing Onafhankelijke controlestandaard~~; dit is een onafhankelijke standaardoplossing in methanol die een aantal AEO, APEO en alkanolamides bevat in een concentratie van bv. 200 mg/L. ~~Deze standaard bevat minstens 3 componenten. zie samenstelling in bijlage 4.~~
- ~~QC referentiestockoplossing Onafhankelijke controlestandaard meetoplossing~~: QC-referentiemonster: maak uitgaande van de QC-referentie stockoplossing een verdunning in water/methanol of water/ACN 1/1 van 1 mg/l.

5 MONSTERBEWARING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar WAC/I/A/010.

6 VOORBEHANDELING

Waterstalen die zwevend materiaal bevatten, worden voor de deelmonsternamen gehomogeniseerd door opschudden. De deelmonsters worden voorafgaandelijk aan de filtratie tweemaal verdund door toevoeging van een gelijke hoeveelheid acetonitrile (deze verdunningsstap vervalt indien aan het monster reeds ter bewaring een gelijke hoeveelheid acetonitrile werd toegevoegd); typisch wordt aan 10 ml waterstaal 10 ml acetonitrile toegevoegd. De filtratie wordt uitgevoerd met een 0,45 µm membraanfilter. Alternatief kan gekozen worden voor ultracentrifugatie.

De verdunning met acetonitrile verhindert de adsorptie van niet-ionogene surfactanten aan zowel zwevend materiaal in het monster als aan de membraanfilter. 1 ml van het filtraat wordt overgebracht in een meetvial en hiervan wordt een deel geïnjecteerd in de LC-MS.

Opmerking:

- Controleer vooraf of het gekozen filtreermateriaal vrij is van surfactanten
- De bepaling van niet-ionogene surfactanten met deze LC-MS methode is voldoende gevoelig, zodat er geen nood is aan opconcentreren.

7 LC-MS METING

7.1 LC-CONDITIES

Geschikte LC-instellingen zijn **toestelafhankelijk en** bij wijze van voorbeeld hieronder opgenomen. Andere LC-instellingen kunnen tot vergelijkbare resultaten leiden.

Van de monsterextracten wordt typisch 5 µl in de LC-MS geïnjecteerd. **Elk monster wordt minstens in duplo gemeten (zie ook 8.6).**

De LC-analyse gebeurt **bv.** op een C18 kolom met gradiëntelutie.

Een voorbeeld van een geschikte UPLC kolom is Acquity BEH C18, 100 mm × 2,1 mm × 1.7 µm

De kolomtemperatuur bedraagt **bv.** 40°C.

De samenstelling van de gradiënt is **bv.:**

A = water + 20 mM NH₄Ac+0.1% azijnzuur

B = ACN/MeOH (1/1) + 20mM NH₄Ac +0.1% azijnzuur

De gradiënt is **bv.** als volgt geprogrammeerd:

Tijd (min)	A %	B %	Debiet (ml/min)
0,00	50,0	50,0	0,40
9,00	0	100,0	0,40
11,00	0	100,0	0,40
11,10	50,0	50,0	0,40
15,00	50,0	50,0	0,40

Typische retentietijden voor de verschillende niet-ionogene surfactanten bekomen op een Acquity UPLC BEH C18 kolom zijn opgenomen in tabel 1.

Opmerking: Aan de mobiele fase wordt ~~20 mM~~ NH₄Ac (bv 20 mM) toegevoegd om de vorming van NH₄⁺-adducten van AEO en APEO te bevorderen.

7.2 MS-CONDITIES

De ionisatie gebeurt via electrospray, met acquisitie van de gevormde ionen in positieve modus (ES+).

De MS opname gebeurt met volgende typische instellingen:

Scan range: 100 – 1000 m/z
Resolution: 10.000 of hoger
Lock mass: 391.28428
Sheat gas flow rate: 60 ml/min
Aux gas flow rate: 30 ml/min
Spray voltage: 3500 V
Capillary temp.: 350°C
Capillary voltage: 38 V
Tube lens voltage: 120 V
Skimmer voltage: 21V

De identificatie en kwantificatie van de surfactanten gebeuren op basis van de exacte massa's opgenomen in tabel 1.

De dataverwerking gebeurt met de software van het apparaat.

Voorbeelden van UPLC-MS chromatogramen zijn voor APEO C8 en cocamide MEA opgenomen in bijlage 2, samen met de typische MS spectra. Spectra van AEO en APEO worden gekenmerkt door een gaussiaanse verdeling van pieken gescheiden door 44 massa-eenheden, overeenkomend met de massa van ethyleenoxide. De scheiding van niet-ionogene surfactanten op een omgekeerde fase kolom gebeurt op basis van de alkyl(fenol)ketenlengte en is quasi onafhankelijk van de polyethoxylaatketenlengte. Vertakte alkylketens vertonen minder retentie dan lineaire ketens.

Tabel 1: m/z waarden voor niet-ionogene surfactanten (de retentietijden zijn indicatief)

surfactant	structuur	retentietijd (min)	m/z $[M+H]^+$ of $[M+NH_4]^+$
cocamide MEA	mengsel	2.31, 4.23, 6.14, 7.68, 8.9, 9.9	188.16451, 216.19583, 244.22711, 272.25841, 300.28971, 328.32101
cocamide DEA	mengsel	2.23, 4.12, 5.98, 7.51, 8.74, 9.74	232.19072, 260.22202, 288.25332, 316.28462, 344.31592, 372.34722
APEO C8	$C_8H_{17}C_6H_{14}(OCH_2CH_2)_nOH$	7.5	356.28015, 400.30636, 444.33257, 488.35878, 532.38499, 576.4112, 620.43741, 664.46362, 708.48983, 752.51604, 796.54225, 840.56846, 884.59467, 928.62088, 972.64709, 1016.6733
APEO C9	$C_9H_{19}C_6H_{14}(OCH_2CH_2)_nOH$	8.14	370.29581, 414.32202, 458.34823, 502.37444, 546.40065, 590.42686, 634.45307, 678.47928, 722.50549, 766.5317, 810.55791, 854.58412, 898.61033, 942.63654, 986.66275, 1030.68896
AEO C10	$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_nOH$	7.36	308.28017, 352.30638, 396.33259, 440.3588, 484.38501, 528.41122, 572.43743, 616.46364, 660.48985, 704.51606, 748.54227, 792.56848, 836.59469, 880.6209, 924.64711, 968.67332
AEO C10 branched	$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_nOH$	7.08	308.28017, 352.30638, 396.33259, 440.3588, 484.38501, 528.41122, 572.43743, 616.46364, 660.48985, 704.51606, 748.54227, 792.56848, 836.59469, 880.6209, 924.64711, 968.67332
AEO C11	$C_{11}H_{23}(OCH_2CH_2)_nOH$	8.02	322.29583, 366.32204, 410.34825, 454.37446, 498.40067, 542.42688, 586.45309, 630.4793, 674.50551, 718.53172, 762.55793, 806.58414, 850.61035, 894.63656, 938.66277, 982.68898
AEO C11 branched	$C_{11}H_{23}(OCH_2CH_2)_nOH$	7.63	322.29583, 366.32204, 410.34825, 454.37446, 498.40067, 542.42688, 586.45309, 630.4793, 674.50551, 718.53172, 762.55793, 806.58414, 850.61035, 894.63656, 938.66277, 982.68898
AEO C12	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$	8.62	336.31149, 380.3377, 424.36391, 468.39012, 512.41633, 556.44254, 600.46875, 644.49496, 688.52117, 732.54738, 776.57359, 820.5998, 864.62601, 908.65222, 952.67843, 996.70464
AEO C12 branched	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$	8.1	336.31149, 380.3377, 424.36391, 468.39012, 512.41633, 556.44254, 600.46875, 644.49496, 688.52117, 732.54738, 776.57359, 820.5998, 864.62601, 908.65222, 952.67843, 996.70464
AEO C13	$C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_nOH$	9.14	350.32715, 394.35336, 438.37957, 482.40578, 526.43199, 570.4582, 614.48441, 658.51062, 702.53683, 746.56304, 790.58925, 834.61546, 878.64167, 922.66788, 966.69409, 1010.7203
AEO C13 branched	$C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_nOH$	8.52	350.32715, 394.35336, 438.37957, 482.40578, 526.43199, 570.4582, 614.48441, 658.51062, 702.53683, 746.56304, 790.58925, 834.61546, 878.64167, 922.66788, 966.69409, 1010.7203
AEO C14	$C_{14}H_{29}(OCH_2CH_2)_nOH$	9.61	364.34281, 408.36902, 452.39523, 496.42144, 540.44765, 584.47386, 628.50007, 672.52628, 716.55249, 760.5787, 804.60491, 848.63112, 892.65733, 936.68354, 980.70975, 1024.73596
AEO C14 branched	$C_{14}H_{29}(OCH_2CH_2)_nOH$	8.94	364.34281, 408.36902, 452.39523, 496.42144, 540.44765, 584.47386, 628.50007, 672.52628, 716.55249, 760.5787, 804.60491, 848.63112, 892.65733, 936.68354, 980.70975, 1024.73596
AEO C16	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$	10.46	392.37413, 436.40034, 480.42655, 524.45276, 568.47897, 612.50518, 656.53139, 700.5576, 744.58381, 788.61002, 832.63623, 876.66244, 920.68865, 964.71486, 1008.74107, 1052.76728
AEO C18	$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$	11.4	420.40545, 464.43166, 508.45787, 552.48408, 596.51029, 640.5365, 684.56271, 728.58892, 772.61513, 816.64134, 860.66755, 904.69376, 948.71997, 992.74618, 1036.77239, 1080.7986

7.3 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

Extraheer voor elke surfactant uit tabel 1 het overeenstemmende ionchromatogram op basis van de gesommeerde ionen.

De identificatiecriteria zijn:

- het voorkomen van pieken met een signaal-ruisverhouding groter dan 6 en met een retentietijd overeenkomstig ~~met deze uit tabel 1~~ deze in de kalibratiestandaard (voor de criteria mbt retentietijd wordt verwezen naar WAC/VI/A/003);
- van elke LC-piek wordt het geregistreerde spectrum weergegeven; een positieve identificatie van AEO en APEO gebeurt op basis van het voorkomen van een regelmatige verdeling van ionen in het massaspectrum, waarbij de ionen gescheiden zijn met 44 massa-eenheden.

In bijlage 2 en 3 zijn bij wijze van voorbeeld de chromatogrammen en massaspectra voor resp. nonylfenoethoxylaate en cocamide MEA weergegeven.

Bepaal van elke geïdentificeerde piek de oppervlakte.

Ga voor de kalibratiestandaarden ~~(APEO C9, AEO C12 en de alkanolamides)~~ op dezelfde manier te werk.

Opmerkingen:

- gezien de samenstelling van de mobiele fase worden in geval van AEO en APEO voornamelijk ammonium adducten gemeten
- in geval van lange ethoxylaateketenlengtes (>C20) kunnen ook dikationen waargenomen worden; deze zijn gescheiden met $\Delta m/z = 22$; deze ionen worden niet in rekening gebracht
- in het chromatogram kunnen andere pieken aangetroffen worden met een regelmatig $\Delta m/z$ 44 of $\Delta m/z$ 22 patroon zonder dat deze toegewezen kunnen worden aan de APEO of AEO uit tabel 1; het betreft in dit geval andere niet-ionogene surfactanten zoals onverzadigde AEO, gehydrogeneerde APEO of vetzuuresterethoxylaten

7.4 KALIBRATIE EN KWANTIFICATIE

De kwantificatie gebeurt met de externe standaardmethode, waarbij de gehalten van de gedetecteerde APEO, AEO en alkanolamides berekend worden aan de hand van de uit de kalibratiereeks bekomen kalibratiecoëfficiënten. ~~AEO worden gekwantificeerd t.o.v. AEO C12, APEO t.o.v. APEO C9, alkanolamides t.o.v. de overeenkomstige standaarden.~~ De AEO, APEO en cocamides worden gekwantificeerd tov hun overeenkomstige standaard, behalve AEO C11:

- AEO C10, C12, C13, C14, C16 en C18 tov respectievelijk AEO C10, C12, C13, C14, C16 en C18
- AEO C11 tov AEO C12
- APEO C8, C9 tov respectievelijk APEO C8, C9
- Cocamide MEA en DEA tov respectievelijk cocamide MEA en DEA

~~De kalibratie omvat de injectie van minstens 5 standaardoplossingen die de te bepalen surfactantstandaarden bevatten in oplopende concentraties (zie voorbeeld in bijlage 1). De kalibratievergelijking heeft gewoonlijk een lineair verloop:~~

$$\del A_i = aC_i + b$$

met

A_i = de gemeten piekoppervlakte voor de surfactant i in de standaardoplossing

C_i = de concentratie van de surfactant i in $\mu\text{g/l}$ in de standaardoplossing

~~De gemeten piekoppervlakten worden voor elke te bepalen surfactant uitgezet i.f.v. van de concentratie. De coëfficiënten a (helling of reponsfactor) en b (afgesneden stuk) worden bepaald door lineaire regressie met inbegrip van het punt (0,0) en met $1/X$ weging (dit gebeurt al dan niet automatisch met de software van het apparaat).~~

~~De correlatiecoëfficiënt dient > 0.994 . Het werkgebied wordt bepaald door de concentraties waarvoor de residuele afwijking tot de rechte $< 30\%$.~~

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar WAC/VI/A/003) :

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De afwijking van elk punt tot de rechte mag maximum 20% bedragen.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend. De afwijking van elk punt tot de curve mag maximum 15% bedragen.

De berekening van de kalibratiecurve gebeurt bij elke analysereeks. Om een aantal monsterinjecties (bv. elke 10 monsters) wordt de geldigheid van de kalibratierechte gecontroleerd door injectie van een kalibratiecontrolestandaard.

7.5 GEHALTE VAN DE SURFACTANTEN IN HET WATERMONSTER

Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De concentraties in het monster worden vervolgens berekend als volgt:

$$C_i(\text{monster}) = \left(\frac{A_i - b}{a} \right) * vf$$

met

$C_i(\text{monster})$ = de concentratie van de surfactantverbinding i in het monster in $\mu\text{g/l}$

A_i	=	de gemeten piekoppervlakte voor de surfactantverbinding i in het monsterextract
a en b	=	de coëfficiënten van de kalibratievergelijking
vf	=	de verdunningsfactor (gewoonlijk 2)

~~De gemiddelde waarde van de duplo of meervoudige bepaling wordt gerapporteerd.~~

Het totaal gehalte niet-ionogene surfactanten wordt tenslotte berekend door de sommatie van de gehalten van de gedetecteerde surfactanten:

$$C_{\text{totaal}} = \sum C_i$$

Opmerkingen:

- ~~Bij het maken van de som wordt het "lower bound" principe toegepast~~
- Bij overschrijding van de bovenste grens van het werkgebied dient voor de bepaling van de betrokken surfactantverbinding het extract verdund te worden met ACN/water 1/1 en opnieuw gemeten.
- ~~In geval van zwaar beladen monsters (dit kan afgeleid worden uit het total ion chromatogram) kan het~~ Het signaal van de surfactanten kan beïnvloed zijn door coëlutie met matrixcomponenten waarbij meestal ionisatiesuppressie maar soms ook ionisatieversterking optreedt. Een controle op de aanwezigheid van matrixeffecten ~~kan gebeuren~~ wordt bij elk staal uitgevoerd met behulp van standaardadditie (zie ook hieronder 8.7 matrixadditie). Aan het monsterextract worden a.h.v. de additiestockstandaard gekende hoeveelheden surfactanten aan het monster toegevoegd in de verwachte concentratie(s) en de terugvindingen worden bepaald a.h.v. de gemeten oppervlakten bekomen met en zonder additie. De terugvindingen moet gelegen zijn tussen 70-130%. **Merk op dat de terugvinding niet juist kan berekend worden als het staal concentraties bevat die veel hoger liggen dan de additie; in dat geval wordt een additie uitgevoerd aan het verdund staal. ~~het andere geval dient voor de terugvinding gecorrigeerd te worden of wordt in het rapport aangegeven dat het gehalte mogelijk overschat resp. onderschat is.~~**
- Voor de AEO's wordt de som van lineair en vertakt als resultaat gerapporteerd.

8 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, driftcontrole en onafhankelijke controlestandaard wordt verwezen naar WAC/VI/A/003

8.1 ~~RESPONSLINEARITEIT~~

~~Voor de werkwijze voor de bepaling van de lineariteit wordt verwezen naar de validatieprocedure 6/A van het CMA. Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep. Indien niet aan lineariteit is voldaan mag overgeschakeld worden op een andere (bv. kwadratische) functie.~~

8.2 INSTRUMENTELE DETECTIELIMIETEN

De instrumentele detectielimiet is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van het chromatogram van de laagste kalibratie-oplossing wordt voor elke surfactantstandaard de kleinst meetbare concentratie bepaald, gedefinieerd als:

$$DL(instr) = 3 * RG * conc/PH$$

met

- DL(instr) = de instrumentele detectielimiet in $\mu\text{g/l}$
RG = de "peak-to-peak" ruishoogte aan de voet van de chromatogrampiek van de surfactantverbinding
PH = de piekhoogte van de surfactantverbinding
C = concentratie van de surfactantverbinding in de kalibratie-oplossing in $\mu\text{g/l}$

De instrumentele detectielimieten moeten van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrenzen kunnen gehaald worden. ~~Een streefwaarde is 50 $\mu\text{g/l}$ voor elke surfactant. De bepalingsgrenzen voor individuele AEO, APEO en cocamides mag niet meer dan 10 $\mu\text{g/l}$ bedragen. Voor de rapportagegrens-eisen van AEO en APEO wordt verwezen naar WAC/VI/A/001. Bij het maken van de som van individuele surfactanten wordt het "lower bound" principe toegepast.~~

8.3 ~~CONTROLE OP DE KALIBRATIE~~

~~Om een welbepaald aantal monsters (bv. 6) wordt de geldigheid van de kalibratievergelijking gecontroleerd. Hiertoe wordt één van de standaardoplossingen uit de kalibratiereeks opnieuw geïnjecteerd. De concentraties in de oplossing worden berekend met de kalibratievergelijking en mogen niet meer dan 15% afwijken van de werkelijke concentraties. Indien de afwijking groter is dan 15% dient een herkalibratie te gebeuren met inzetten van de volledige kalibratiereeks.~~

8.4 ~~PROCEDUREBLANCO~~

~~Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster.~~

~~M.b.t. de blancobijdrage worden volgende regels gehanteerd:~~

- ~~— voor monsterwaarden groter dan 5 maal de rapporteergrens: de chromatogrammen dienen vrij te zijn van pieken in een concentratie groter dan 10% van de monsterwaarde~~
- ~~— voor monsterwaarden kleiner dan 5 maal de rapporteergrens: de chromatogrammen dienen vrij te zijn van pieken in een concentratie groter dan de helft van de rapporteergrens.~~

8.5 ~~QC-MONSTER~~

~~Om de terugvinding en de reproduceerbaarheid te controleren wordt bij elke meetreeks het QC referentiemonster geanalyseerd. De terugvindingen moeten gelegen zijn tussen 75% en 125%. De gehalten worden opgetekend in controlekaarten en de opgetekende waarden worden getoetst aan de voor controlekaarten geldende criteria.~~

8.6 ~~DUPLOBEPALING~~

~~Elk monster wordt in 2-voud opgewerkt en gemeten. De bekomen gehalten mogen niet meer dan 20% van mekaar afwijken.~~

8.7 MATRIXADDITIE (CONTROLESTAAL)

Aan ~~een deel van het watermonster~~ elk monster wordt een gekende hoeveelheid van de additiestockstandaard toegevoegd. Het monster worden opgewerkt en gemeten en de terugvindingen worden bepaald, rekening houdend met het oorspronkelijk aanwezige gehalte. De terugvindingen dienen gelegen te zijn tussen 70 en 130% (dit criterium geldt voor addities die minstens het in het monster aanwezige gehalte bedragen; ~~indien het staal concentraties bevat die veel hoger liggen dan de additie wordt een additie uitgevoerd aan het verdund staal~~). ~~Bij afwijkende terugvindingen dient het gehalte bepaald te worden a.d.h.v. standaardadditie~~. Het eerste monster van elke meetreeks wordt als controlestaal beschouwd en de terugvindingen van minstens 4 surfactanten in dit staal worden op controlekaart geregistreerd (zie ook WAC/VI/A/003 tabel 2).

8.8 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een kritische paar in het chromatogram. De scheiding van het kritisch paar kan op 3 manieren gecontroleerd worden:

- o aan de hand van de piekresolutie. De resolutie dient minsten 0.5 te bedragen. De resolutie wordt gedefinieerd als de verhouding van de afstand tussen de maxima van twee pieken enerzijds en hun gemiddelde piekbreedte aan de basis anderzijds;
- o aan de hand van de piekhoogte en de valleihogte. De verhouding tussen de valleihogte enerzijds en de hoogte van de piek met de laagste respons dient kleiner te zijn dan 0.5;
- o alternatief kan gebruik gemaakt worden van de verhouding tussen enerzijds (piekhoogte laagste piek – valleihogte) en anderzijds de piekhoogte van de laagste piek, deze verhouding dient groter te zijn dan 0.5.

Alternatief kan de kolomkwaliteit opgevolgd worden aan de hand van het schotelgetal.

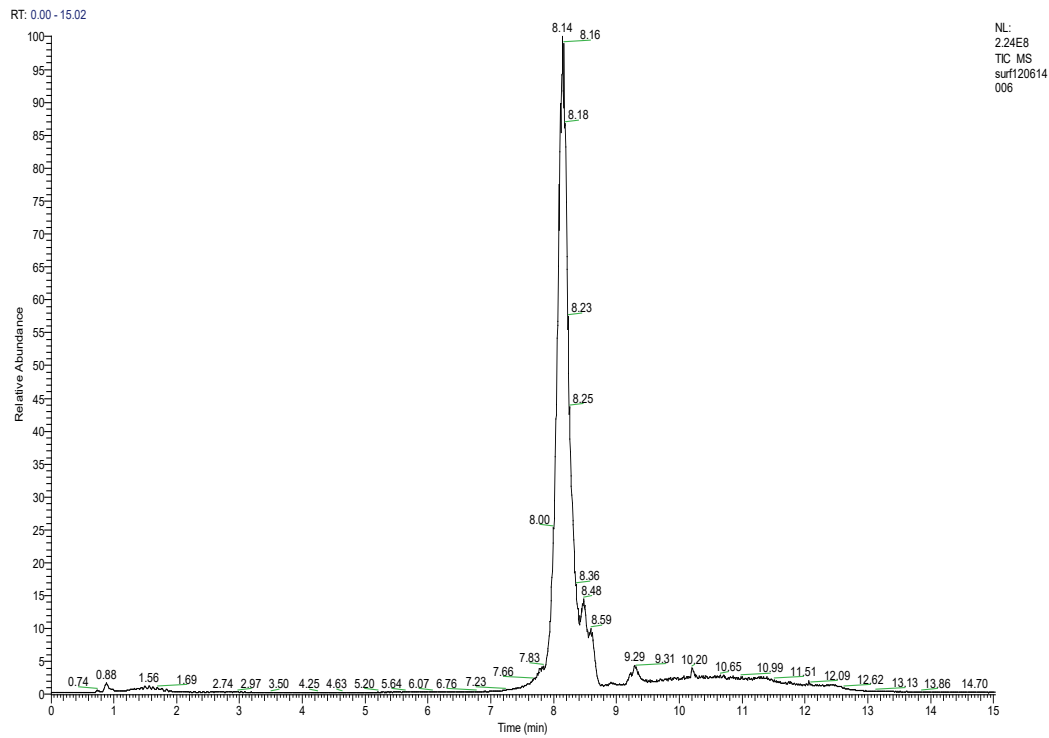
9 VEILIGHEID

De scheikundige producten die bij deze analysemethode gebruikt worden, zijn ondergebracht bij de potentieel giftige en kankerverwekkende stoffen. Dit maakt het noodzakelijk de voorziene maatregelen in het laboratorium toe te passen om blootstelling aan of contact met deze producten tot een minimum te herleiden.

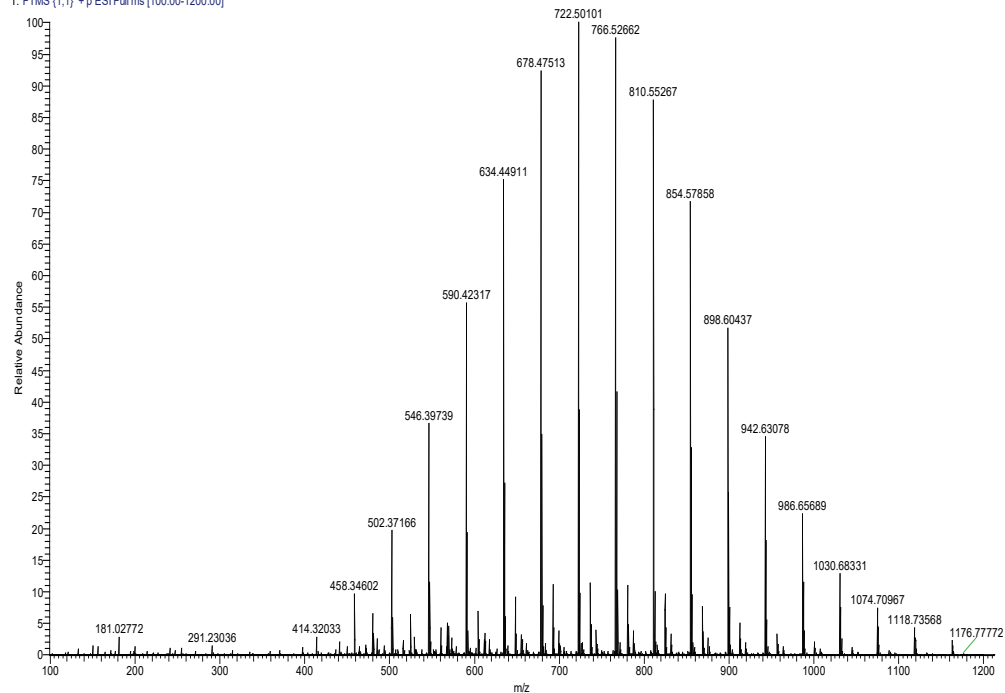
BIJLAGE 1: VOORBEELD VAN KALIBRATIEREEKS VOOR NIET-IONOGENE SURFACTANTEN

Meetoplossingen in 50/50 MeOH/water, in µg/l

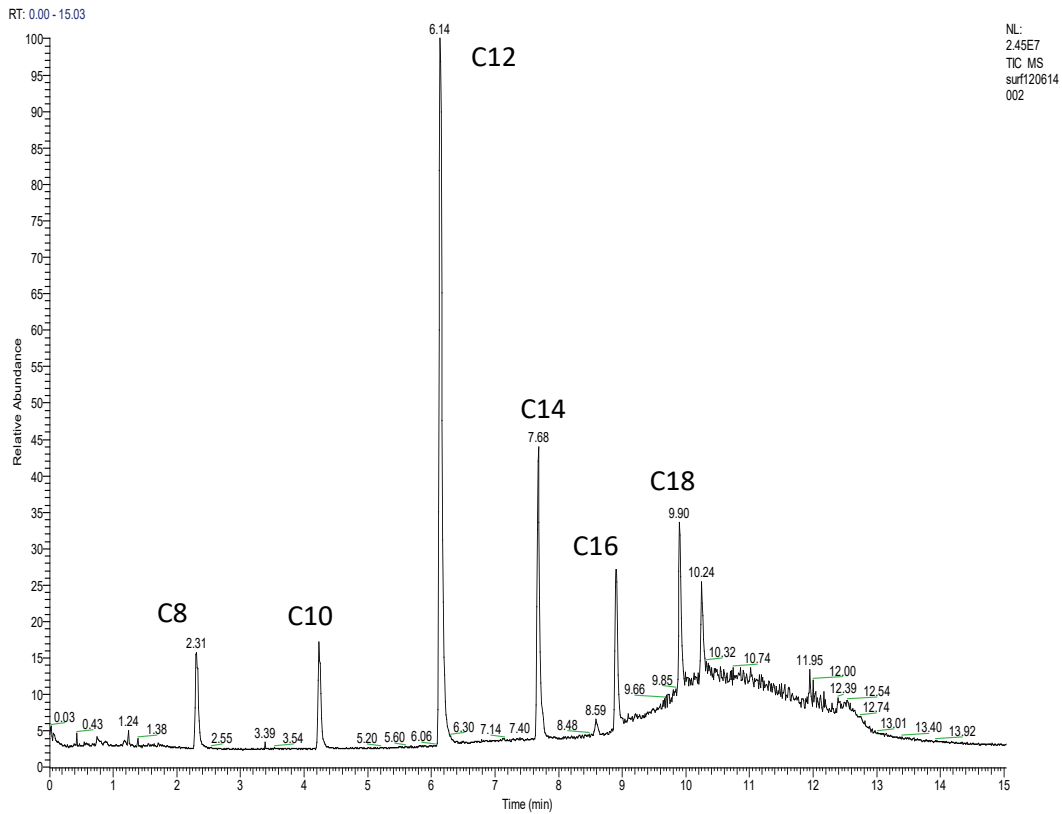
Surfactant	S11	S12	S13	S14	S15
APEO-C9	2578	537	255	127	54
AEO-C12	1405	293	139	69	29
Cocamide-MEA	2811	586	278	138	59
Cocamide-DEA	2576	537	255	127	54
Cocamide-MIPA	2530	527	250	124	53

**BIJLAGE 2: CHROMATOGRAM EN MASSASPECTRUM VOOR
NONYLFENOLETHOXYLAAT**

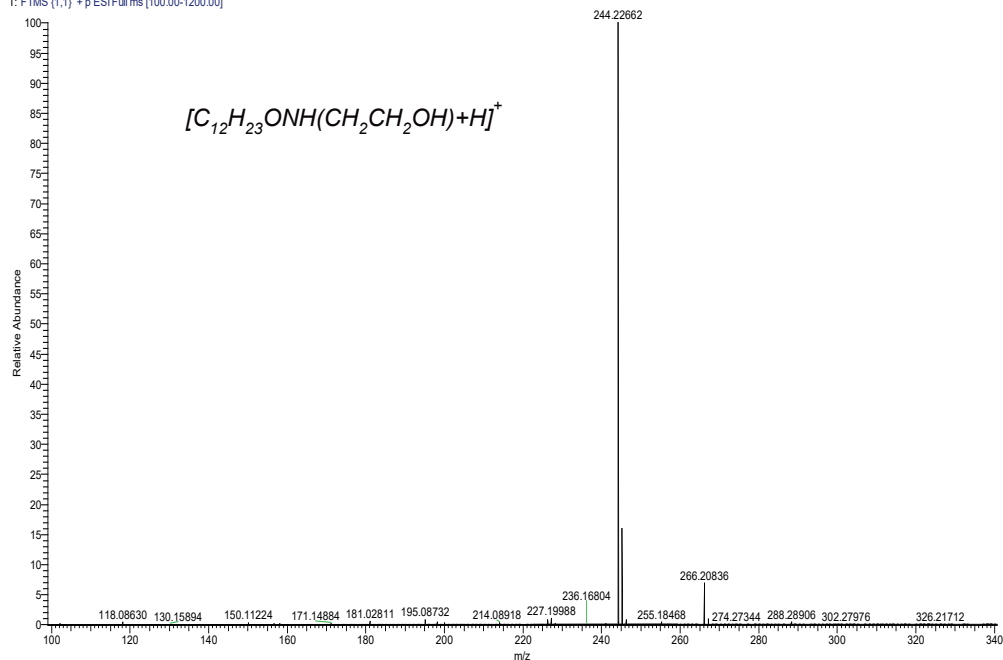
surf120614006 #682-804 RT: 7.75-8.70 AV: 123 NL: 3.11E6
T: FTMS (1,1) + p ESI Full ms [100.00-1200.00]



BIJLAGE 3: CHROMATOGRAM EN MASSASPECTRUM VOOR COCAMIDE MEA



surf120614002 #532-548 RT: 6.06-6.21 AV: 17 NL: 4.76E6
T: FTMS (1,1) + p ESI Full ms [100.00-1200.00]



BILAGE 4: SAMENSTELLING QC-REFERENTIESTOCKOPLOSSING-ONAFHANKELIJKE-STANDAARD (VOORBEELD)

Merksnaam	Surfactant	Synoniem	Afkorting	Concentratie mg/L
Octaethylene glycol monodecyl ether	polyethylene glycol (8)decyl ether	decylalcoholethoxylaat	AEO C10	1200
Thesit	polyethylene glycol (10) dodecyl ether	dodecylalcoholethoxylaat	AEO C12	200
Polyoxyethylene (10) tridecylether	polyethylene glycol (10) tridecyl ether	tridecylalcoholethoxylaat	AEO C13	200
Pentaethylene glycol monotetradecyl ether	polyethylene glycol (5) tetradecyl ether	tetradecylalcoholethoxylaat	AEO C14	200
Brij C10	polyethylene glycol (10) hexadecyl ether	hexadecylalcoholethoxylaat	AEO C16	200
Brij S10	polyethylene glycol (10) octadecyl ether	octadecylalcoholethoxylaat	AEO C18	200
Polyethylene glycol monooleate	Polyethylene glycol oleyl ether	oleylalcoholethoxylaat	AEO C18:1	200
Triton-X100	polyethylene glycol octylphenyl ether	octylfenoethoxylaat	APEO C8	200
Tergitol NP-9	polyethylene glycol nonylphenyl ether	nonylfenoethoxylaat	APEO C9	200
Stearic acid diethanol amide	Stearic acid diethanol amide	Stearic acid diethanol amide	C18 DEA	200
		TOTAAL		3000