

Eindrapport (Ontwerp)

Specifieke bepaling van surfactanten met accurate massa LC-MS: Validatie, interlaboratoriumvergelijking en monitoring

Vanermen Guido, Bart Noten, Jo Lievens

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE
2016/SCT/R/0490

Oktober 2015



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

VERSPREIDINGSLIJST

LNE
VMM
VITO

SAMENVATTING

In dit rapport is de mogelijkheid van de aanwending van accurate massa LC-MS nagegaan voor de bepaling van surfactanten in water. De colorimetrische bepalingen van surfactanten zijn niet interferentievrij; daarom werd gekozen voor een specifieke bepaling van geselecteerde courante surfactanten a.d.h.v. LC-MS. Om de selectiviteit te vergroten gebeurt de detectie met een hoge resolutie massaspectrometer.

In de validatiestudie is de reproduceerbaarheid en juistheid van de methode nagegaan voor drink-, oppervlakte- en afvalwater. Goede tot aanvaardbare resultaten worden bekomen voor zowel niet-ionogene als anionische als kationische surfactanten.

Houdbaarheidstesten tonen aan dat surfactanten minstens 10 dagen houdbaar zijn in drink-, grond- en oppervlaktewater en in RWZI effluënten. De houdbaarheid in industriële effluënten is afhankelijk van de chemische en microbiële samenstelling van het effluent.

O.b.v. de uitgevoerde interlaboratoriumvergelijking kan besloten worden dat de in de watermonsters aanwezige surfactanten goed teruggevonden worden door beide laboratoria. Vals positieven zijn nauwelijks aanwezig zodat de methode als selectief kan beschouwd worden.

De monitoring van industriële effluënten leert dat surfactanten selectief en specifiek gedetecteerd kunnen worden in de afvalwaters. De bepaling is meestal goed reproduceerbaar; de reproduceerbaarheid is het best voor de niet-ionogene surfactanten, voor de anionische surfactanten treden soms afwijkende duplowaarden op. De terugvindingen van de addities zijn meestal onafhankelijk van de samenstelling van het effluent zijn. De (gemiddelde) terugvindingen wijken soms af en zijn soms variabel in de tijd. Problematisch zijn de terugvindingswaarden voor LAS/ABS C12. De blancowaarden (instrument geheugeneffecten) zijn voor een aantal relevante anionische surfactanten te hoog; zij resulteren in te hoge rapporteergrenzen voor toetsing aan lozingsvoorwaarden. Het oplossen van het blancoprobleem is een conditio sine qua non voor de toepassing van de LC-am-MS methode voor anionische surfactanten.

De bepaling van niet-ionogene surfactanten kan gebeuren met de voorgestelde ontwerp WAC/IV/A/021, mits toevoeging van een QC standaard voor de controle van de juistheid van de kalibratie, uitvoering van de analyses in duplo en frequente herkalibratie. Voor de kationische surfactanten blijft WAC/IV/A/022 geldig. Voor de anionische surfactanten maakt het blancoprobleem dat de specifieke bepaling alsnog geen ingang kan vinden en blijft in afwachting de MBAS methode in voege.

INHOUD

Verspreidingslijst	I
Samenvatting	II
Inhoud	III
Lijst van tabellen	VI
Lijst van figuren	VII
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Surfactantgroepen	3
2.1. <i>Surfactantgroepen</i>	3
2.1.1. Anionische surfactanten	3
2.1.2. Niet-ionogene surfactanten	5
2.1.3. Kationische surfactanten	5
2.2. <i>Beschikbare standaarden</i>	6
HOOFDSTUK 3. LC-MS karakteristieken	9
3.1. <i>Meetapparatuur</i>	9
3.2. <i>LC-MS karakteristieken voor anionische surfactanten</i>	9
3.2.1. LC-condities	9
3.2.2. MS-condities	9
3.2.3. Karakteristieken	10
3.3. <i>LC-MS karakteristieken voor niet-ionogene surfactanten</i>	17
3.3.1. LC-condities	17
3.3.2. MS-condities	17
3.3.3. Karakteristieken	17
3.4. <i>LC-MS karakteristieken voor kationische surfactanten</i>	23
3.4.1. LC-condities	23
3.4.2. MS-condities	23
3.4.3. Karakteristieken	23
HOOFDSTUK 4. Validatie	29
4.1. <i>Inleiding</i>	29
4.2. <i>Opwerking en meting van monsters voor de bepaling van anionische, niet-ionogene en kationische surfactanten</i>	30
4.3. <i>Contaminatie van filterspuiten</i>	31
4.4. <i>Validatie van anionische surfactanten</i>	34
4.4.1. Procedure	34
4.4.2. Kalibratie	34
4.4.3. Addities en meetwaarden	35
4.4.4. Resultaten	36

4.5.	<i>Validatie van niet-ionogene surfactanten</i>	40
4.5.1.	Procedure	40
4.5.2.	Kalibratie	40
4.5.3.	Addities en meetwaarden	41
4.5.4.	Resultaten	41
4.6.	<i>Validatie van kationische surfactanten</i>	45
4.6.1.	Procedure	45
4.6.2.	Kalibratie	45
4.6.3.	Addities en meetwaarden	46
4.6.4.	Resultaten	47
4.7.	<i>Besluit validatie</i>	49
HOOFDSTUK 5.	Houdbaarheidstesten	52
5.1.	<i>Proefopzet</i>	52
5.2.	<i>Resultaten</i>	52
HOOFDSTUK 6.	Proefronde	61
6.1.	<i>Inleiding</i>	61
6.2.	<i>Organisatie van de proefronde</i>	61
6.3.	<i>Resultaten</i>	63
6.4.	<i>Besluit proefronde</i>	65
HOOFDSTUK 7.	Monitoring van afvalwaters	73
7.1.	<i>Inleiding</i>	73
7.2.	<i>Organisatie</i>	73
7.3.	<i>Resultaten van de monitoring</i>	75
7.3.1.	Campagne juni 2014	75
7.3.2.	Campagne maart 2015	75
7.4.	<i>Matrixaddities: herhaalbaarheden en terugvindingen</i>	76
7.4.1.	Campagne juni 2014	76
7.4.2.	Campagne maart 2015	77
7.5.	<i>Besluit monitoring</i>	78
HOOFDSTUK 8.	Besluit	99
Bijlage A:	Validatie meetresultaten voor anionische surfactanten	102
Bijlage B:	Validatie meetresultaten voor niet-ionogene surfactanten	109
Bijlage C:	Validatie meetresultaten voor kationische surfactanten	114
Bijlage D:	Instructies voor proefronde	119
Bijlage E:	WAC/IV/A/020 – Specifieke bepaling van anionische surfactanten in water met LC-MS (Ontwerp)	122

Bijlage F: WAC/IV/A/021 – Specifieke bepaling van niet-ionogene surfactanten in water met LC-MS (Ontwerp)	138
--	------------

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: m/z waarden en retentietijden voor anionische surfactanten	14
Tabel 2: m/z waarden en retentietijden voor niet-ionogene surfactanten	22
Tabel 3: m/z-waarden en retentietijden voor kationische surfactanten	27
Tabel 4: Resultaten van de erkenningsronde voor kationische surfactanten (september 2013)	30
Tabel 5: Voorkomen van niet-ionogene surfactanten in blancowater opgezogen met filterspuiten	32
Tabel 6: Voorkomen van anionische surfactanten in blancowater opgezogen met filterspuiten	33
Tabel 7: Concentraties van geaddeerde anionische surfactanten in de watermonsters	36
Tabel 8: Intralab reproduceerbaarheid voor anionische surfactanten o.b.v. duplobepalingen	37
Tabel 9: Terugvindingen voor anionische surfactanten voor addities van resp. 70 (laag) en 400 µg/L (hoog)	39
Tabel 10: Concentraties van geaddeerde niet-ionogene surfactanten in de watermonsters	41
Tabel 11: Intralab reproduceerbaarheid voor niet-ionogene surfactanten o.b.v. duplobepalingen van lage en hoge addities	42
Tabel 12: Terugvindingen voor addities van niet-ionogene surfactanten van resp. 80 (laag) en 1000 µg/L (hoog)	44
Tabel 13: Concentraties van geaddeerde kationische surfactanten in de watermonsters	47
Tabel 14: Intralab reproduceerbaarheid voor kationische surfactanten o.b.v. duplobepalingen	48
Tabel 15: Terugvindingen voor addities van kationische surfactanten van resp. 80 (laag) en 400 µg/L (hoog)	50
Tabel 16: Lijst van deelnemende laboratoria en beschikbare LC-am-MS systeem	65
Tabel 17: Door LABO 2 en VITO bekomen meetwaarden voor niet-ionogene surfactanten (in µg/L)	66
Tabel 18: Door LABO 2 en VITO bekomen meetwaarden voor anionische surfactanten (in µg/L)	69
Tabel 19: Overzicht van bemonsterde effluënten	73
Tabel 20: Monitoringresultaten voor niet-ionogene surfactanten (campagne juni 2014)	80
Tabel 21: Monitoringresultaten voor anionische surfactanten (campagne juni 2014)	82
Tabel 22: Monitoringresultaten voor niet-ionogene surfactanten (campagne maart 2015)	85
Tabel 23: Monitoringresultaten voor anionische surfactanten (campagne maart 2015)	87
Tabel 24: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten (campagne juni 2014, additie 0.5 mg/L)	90
Tabel 25: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten (campagne juni 2014, additie 2 mg/L)	91
Tabel 26: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met anionische surfactanten geaddeerde effluënten (campagne juni 2014, additie 0.5 mg/L)	92
Tabel 27: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met anionische surfactanten geaddeerde effluënten (campagne juni 2014, additie 1 mg/L)	93
Tabel 28: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten (campagne maart 2015, additie 0.5 mg/L)	94
Tabel 29: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten (campagne maart 2015, additie 2 mg/L)	95
Tabel 30: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met anionische surfactanten geaddeerde effluënten (campagne maart 2015, additie 0.5 mg/L)	96
Tabel 31: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met anionische surfactanten geaddeerde effluënten (campagne maart 2015, additie 1 mg/L)	97

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: LC-am-MS chromatogram voor lineair laurylsulfaat	11
Figuur 2: LC-am-MS chromatogram voor lineair docetylbenzeensulfonaat	11
Figuur 3: LC-am-MS chromatogram voor laurylethersulfaat en bijhorend MS-spectrum	12
Figuur 4: LC-am-MS chromatogram voor talloyl sulfosuccinaat	12
Figuur 5: m/z over retentietijd plot voor anionische surfactanten van verschillende structuur en ketenlengte (voor de legende zie 3.2.3)	13
Figuur 6: Chromatogram en massaspectrum voor nonylfenoethoxylaet	19
Figuur 7: Chromatogram en massaspectrum voor cocamide monoethanolamine (MS spectrum voor de hoofdpijk bij 6.14 min, overeenkomend met $[C_{12}H_{23}ONH(CH_2CH_2OH)+H]^+$)	20
Figuur 8: m/z over retentietijd plot voor niet-ionogene surfactanten van verschillende structuur en ketenlengte (voor de legende zie 3.3.3)	21
Figuur 9: Chromatogram en massaspectrum voor hexadecyltrimethyl ammonium (C16 ATMA)	25
Figuur 10: m/z over retentietijd plot voor kationische surfactanten van verschillende structuur en ketenlengte (voor de legende zie 4.3.3)	26
Figuur 11: Kalibratiediagramma voor lauryl sulfaat	35
Figuur 12: Kalibratiediagramma voor nonylfenoethoxylaet	40
Figuur 13: Kalibratiediagramma voor C12_ATMA	46
Figuur 14: Houdbaarheidsdiagram voor decyl sulfaat in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)	54
Figuur 15: Houdbaarheidsdiagram voor lineair dodecylbenzeen sulfaat in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)	55
Figuur 16: Houdbaarheidsdiagram voor di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)	56
Figuur 17: Houdbaarheidsdiagram voor tridecylalkohol ethoxylaet in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)	57
Figuur 18: Houdbaarheidsdiagram voor nonylfenol ethoxylaet in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)	58
Figuur 19: Houdbaarheidsdiagram voor cocamide mono-ethanolamine in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)	59
Figuur 20: Houdbaarheidsdiagram voor hexadecyltrimethyl ammonium in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)	60

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Situering

Voor de bepaling van oppervlakte-actieve stoffen (surfactanten), waarbij een milieukwaliteitsnorm (MKN) van toepassing is van 0.1 mg/l voor anionische oppervlakte stoffen en 1 mg/L voor kationische en niet-ionogene, geldt dat de specifieke colorimetrische bepalingsmethoden niet betrouwbaar zijn; de methoden zijn niet interferentievrij en de interlaboratorium reproduceerbaarheid is onvoldoende. Als antwoord hierop werden door VITO specifieke bepalingsmethoden ontwikkeld. Voor elke surfactantgroep werden de meest typische verbindingen geselecteerd en geschikte opwerkingsmethoden (met vaste fase extractie) en meetmethoden (met LC-MS) werden op punt gesteld. De ontwikkelde methoden werden opgenomen in de ontwerp WAC/IV/A/020, -021 en -022 (versie 2011). Binnen een werkgroep van geïnteresseerde laboratoria werden de methoden verder geëvalueerd. Aan de laboratoria werden standaarden bezorgd voor de implementatie van de methoden voor kationische en niet-ionogene surfactanten en aan de hand van ringonderzoeken met gedopeerde oppervlakte- en afvalwaters werd de interlaboratoriumspreiding nagegaan. Uit de interlaboratoriumvergelijking bleek dat de bekomen resultaten onvoldoende vergelijkbaar waren. De oorzaak voor de geringe reproduceerbaarheid was enerzijds het gebrek aan vertrouwdheid met de methoden, anderzijds werden vragen gesteld bij de houdbaarheid van de monsters (voor een aantal surfactanten werd een snelle afname door degradatie of adsorptie vastgesteld) en bij de robuustheid van de methoden, waar kleine wijzigingen in opwerkings- en meetcondities tot afwijkende resultaten kunnen leiden. Mogelijk speelde ook het gebruik van ultra hoge drukchromatografie een rol; de hoge druk kan verantwoordelijk zijn voor afwijkend fysico-chemisch gedrag van de verbindingen (micelvorming, wandeffecten, ...) resulterend in minder goede reproduceerbaarheden. Daarnaast werd vastgesteld dat de LC-MS bepaling ook niet volledig interferentievrij is, indien gebruik gemaakt wordt van een quadrapooltype massaspectrometer. Voor anionische en niet-ionogene surfactanten gebeurde de bepaling immers met een SIR acquisitie (geschikte MRM transitie zijn voor deze groepen in tegenstelling tot de kationische surfactanten niet beschikbaar). Deze acquisitiemodus is onvoldoende selectief en resulteert in vals positieve resultaten.

Doelstelling

Doelstelling van dit onderzoek was de verdere optimalisatie van de LC-MS bepalingsmethoden voor surfactanten. Hierbij werd de aanwending van een meer selectieve “accurate massa” massaspectrometer geëvalueerd. Er werd gestreefd naar een minimum aan handelingen bij de opwerking en aan een verbeterde chromatografie om op die manier de reproduceerbaarheid te verbeteren. Daarnaast werd er aandacht besteed aan geschikte bewaarcondities ter voorkoming van adsorptie en afbraak. De methoden werden gevalideerd aan de hand van terugvindings- en reproduceerbaarheidsmetingen voor een aantal geselecteerde RWZI en bedrijfseffluenten waaraan de surfactanten in gekende concentraties werden toegevoegd. De finale WAC-methoden richtten zich naar die surfactantmoleculen die zich accuraat laten bepalen.

In een volgende fase werden de methoden en standaarden ter beschikking gesteld van laboratoria die een accurate massa LC-MS in huis hebben. De laboratoria werd de gelegenheid gegeven om de methoden te implementeren en werden uitgenodigd tot deelname aan een proefronde.

Oppervlakte- en afvalwaters werden ter analyse aangeboden met het doel de interlaboratoriummeetonzekerheid te bepalen.

Om een idee te krijgen van de brede inzetbaarheid/robuustheid van de methoden werd een monitoring uitgevoerd waarbij reële effluënten van diverse industriële sectoren en RWZI's werden geanalyseerd op het voorkomen van de geselecteerde surfactanten. Deze monitoring liet toe om als referentielaboratorium de nodige expertise op te bouwen m.b.t. de bepaling van surfactanten, de interpretatie van de resultaten en de inschatting van mogelijke matrixinterferenties. Deze monitoring werd in 2 campagnes uitgevoerd, met tussentijdse rapportering na de eerste campagne. Er werden telkens, in overleg met VMM en LNE, een 20-tal bedrijven en RWZI's geselecteerd en bemonsterd. Afhankelijk van de bekomen resultaten werden aanpassingen aan de meetcondities, parameterlijsten en kalibratie/kwantificatiewijzen van de WAC-methoden aangebracht.

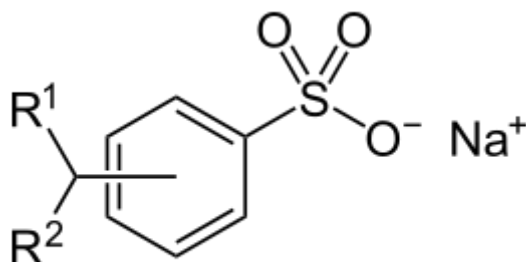
HOOFDSTUK 2. SURFACTANTGROEPEN

In de onderstaande paragrafen zijn de voornaamste surfactantgroepen en subgroepen van deze studie samengevat. Afhankelijk van voorkomen, de beschikbaarheid van standaarden en de detecteerbaarheid werden voor elke surfactantgroep een aantal karakteristieke vertegenwoordigers geselecteerd voor het validatie-onderzoek (zie hoofdstuk 3). Bemerkt dat naast deze surfactantgroepen, die de grootste fractie uitmaken, continu nieuwe surfactanttypes op de markt worden aangeboden. Vooral de surfactanten afgeleid van verbindingen van biologische oorsprong vinden meer en meer ingang, omwille van het groene etiket en de betere bioafbreekbaarheid. M.b.t. kationische surfactanten zijn vooral de esterquats van belang. Deze werden echter niet meegenomen in de studie wegens snelle afbraak en moeilijke detecteerbaarheid (zie vorige studie 2007/MIM/R/169). Dit geldt ook voor een aantal niet-ionogene surfactantgroepen zoals de vetzuuresterethoxylaten en de polyalkoholethoxylaten (ethoxylaten van glycerol, sorbitan, pentaerithritol, sucrose, ...).

2.1. SURFACTANTGROEPEN

2.1.1. ANIONISCHE SURFACTANTEN

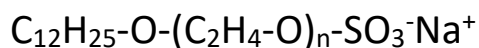
Lineaire en vertakte alkylbenzeensulfonaten



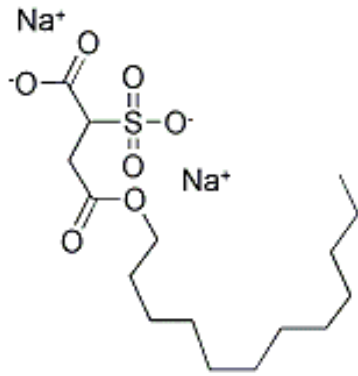
Lineaire en vertakte alkylsulfaten



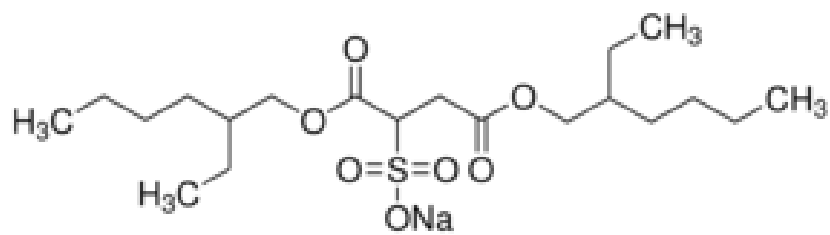
Alkylethersulfaten



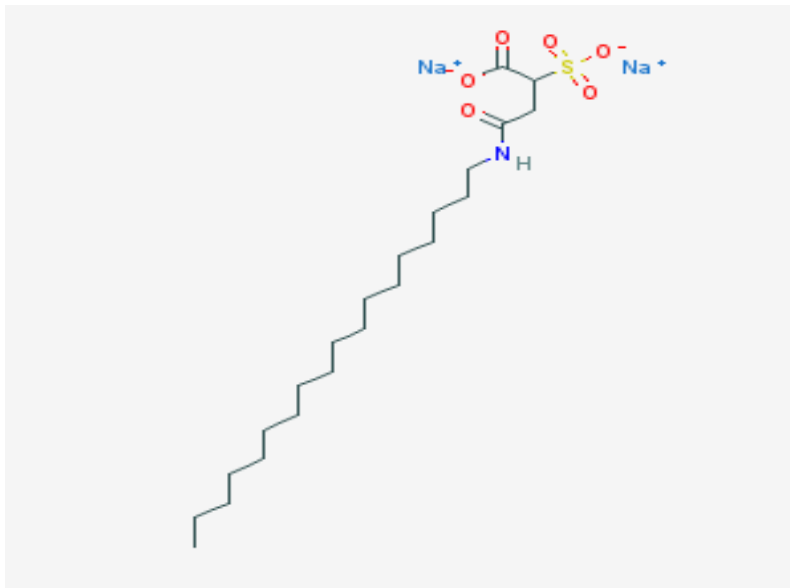
Sulfosuccinaat mono-esters



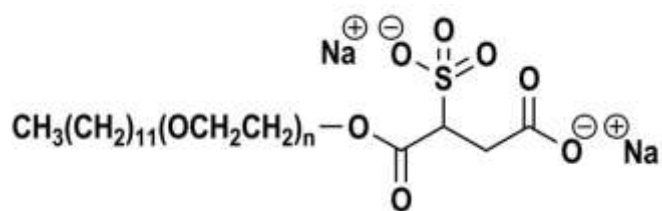
Sulfosuccinaat di-esters



Sulfosuccinamaat mono-esters

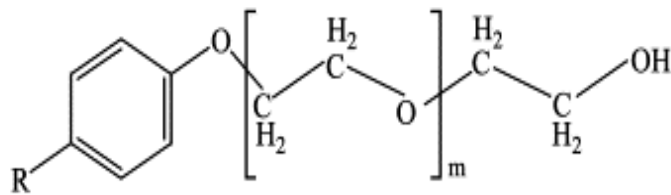


Sulfosuccinaat mono-etheresters



2.1.2. NIET-IONOGENE SURFACTANTEN

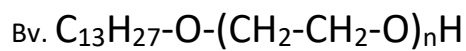
Alkylfenoethoxylaten (APEO Cx)



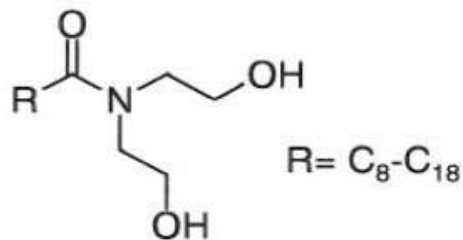
Alkylphenol polyethoxylate
(APEO, $n = m+1$)

$R = C_9H_{19}$, nonyl
 C_8H_{17} , octyl
 R is usually branched

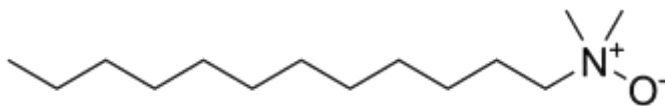
Alkholethoxylaten (AEO Cx)



Alkanolamides (bv. cocamide DEA)

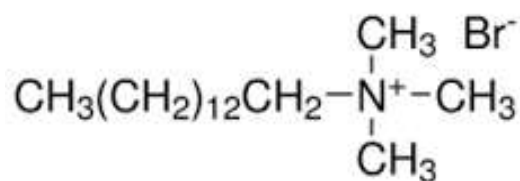


Amine oxides (bv. lauryl dimethyl amine oxide)

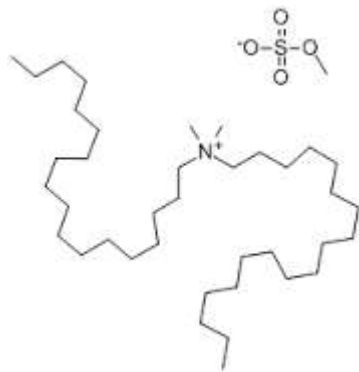


2.1.3. KATIONISCHE SURFACTANTEN

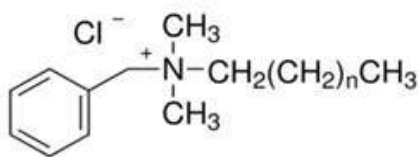
Alkyltrimethylammoniumzouten (ATMA)



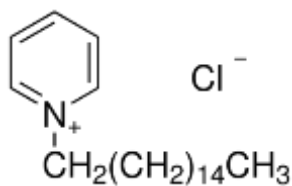
Dialkyldimethylammoniumzouten (DADMA)



Alkyldimethylbenzylammoniumzouten (ADMB)



Heterocyclische quaternaire ammoniumzouten (bv. alkylpyridinium)



2.2. BESCHIKBARE STANDAARDEN

De volgende standaarden zijn commercieel beschikbaar (Chemservice, Sigma Aldrich, Fluka) en werden aangekocht:

Anionisch

- Dodecylbenzene sulfonate (lin)
- 2-Ethylhexyl sulfate
- Decyl sulfate (lineair)
- Lauryl sulfate (lineair)
- Tridecyl sulfate (vertakt)
- Cetyl-stearyl sulfate (lineair)
- Sec. heptadecyl sulfate (vertakt)
- Lauryl ether sulfate (lineair)
- Di-isobutyl sulfosuccinate
- Di-pentyl sulfosuccinate

Dihexyl sulfosuccinate
Dicyclohexyl sulfosuccinate
Di-2-ethylhexyl sulfosuccinate
Ditridecyl sulfosuccinate
Talloyl sulfosuccinamate
Lauryl ether sulfosuccinate

Niet-ionogene

Octylfenoethoxylate
Nonylfenoethoxylate
Dodecylfenoethoxylate
Tridecylalkoholethoxylaten
Hexadecylalkoholethoxylate
Octadecylalkoholethoxylate
Octadecenylalkoholethoxylate
Lauric acid monoethanolamide
Myristic acid diethanolamide
Stearic acid diethanolamide
Oleic acid diethanolamide
Linoleic acid diethanolamide
Oleic acid monoisopropylamide
Lauryl dimethyl amine oxide
Myristyl dimethyl amine oxide

Kationische

Octylphenoxyethyl dimethyl benzyl ammonium chloride
Lauryl pyridinium chloride
Lauryl isoquinolinium bromide
Cetyl pyridinium bromide monohydrate
Benzyl dimethyl dodecyl ammonium bromide
Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chloride
Benzyl dimethyl hexadecyl ammonium chloride
Stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride
Dodecyl trimethyl ammonium bromide
Hexadecyl trimethyl ammonium bromide
Octadecyl trimethyl ammonium bromide
Tetradecyl trimethyl ammonium bromide
Didecyl dimethyl ammonium bromide
Didodecyl dimethyl ammonium bromide
Dimethyl dioctadecyl ammonium bromide
Dimethyl ditetradecyl ammonium bromide
Dihexadecyl dimethyl ammonium bromide

HOOFDSTUK 3. LC-MS KARAKTERISTIEKEN

3.1. MEETAPPARATUUR

De metingen werden uitgevoerd met een Thermo Accela UHPLC vloeistofchromatograaf gekoppeld aan een Thermo Q-Exactive accurate massa massaspectrometer. De MS acquisitie gebeurt bij een resolutie van 35.000, waardoor selectieve detectie o.b.v. de exacte massa van het moleculair ion van de doelverbinding (tot 4 cijfers na de komma) mogelijk is. De standaardoplossingen alsook de effluënten bestonden uit een 1/1 water/acetonitrile mengsel.

3.2. LC-MS KARAKTERISTIEKEN VOOR ANIONISCHE SURFACTANTEN

3.2.1. LC-CONDITIES

Kolom: Acquity UPLC BEH C18 1.7µm, 2.1 x 100 mm
 Kolomtemp: 40°C
 Injectievol: 5 µl

Mobiele fase Solvent A: Milli-Q water + 4 mM Ammoniumacetaat
 Solvent B: ACN

Gradiënt:

Time (min)	%A	%B	Flow (µl/min)
0	70	30	400
9	1	99	400
11	1	99	400
11,1	70	30	400
15	70	30	400

3.2.2. MS-CONDITIES

Ionisatie: ES-
 Acquisitie: 100-1000 amu
 Resolutie: 35,000
 Identificatie: m/z en Rt

3.2.3. KARAKTERISTIEKEN

In de Excel bestanden die als afzonderlijke bijlage aan dit rapport zijn toegevoegd, kunnen de gedetailleerde LC-MS opnames van de verschillende anionische surfactantstandaarden teruggevonden worden. O.b.v. waargenomen LC retentietijden en de massaspectrometrische gegevens werden component specifieke parameters gedefinieerd voor de detectie van anionische surfactanten.

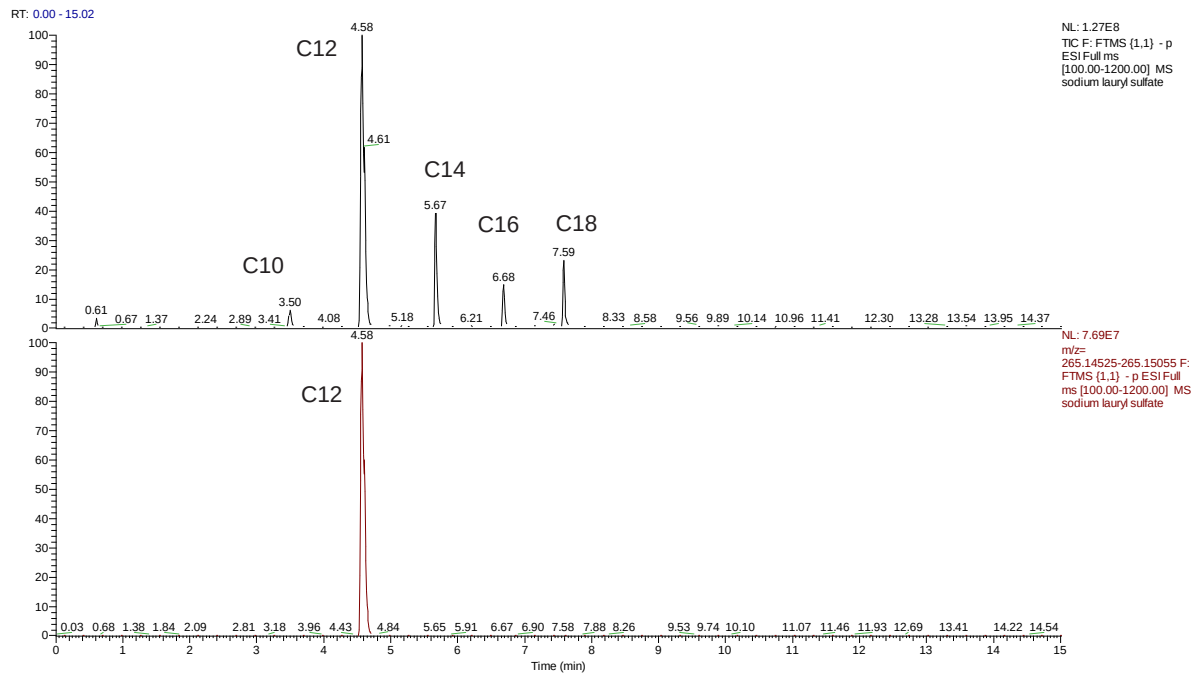
Hieronder zijn een aantal vaststellingen samengevat:

- Standaarden van anionische surfactanten zijn zelden zuiver en bestaan bijna steeds uit mengsels van verbindingen met verschillende alkylketenlengte. Bij wijze van voorbeeld is in Figuur 1 een chromatogram voor lineair natrium laurylsulfaat opgenomen. Hoewel de surfactant als dodecylsulfaat wordt aangeboden bevat deze naast de C12 vorm ook nog belangrijke hoeveelheden C14, C16 en C18 en een spoor C10. De LC-elutievolgorde is conform de alkylketenlengte. De vaststelling dat de standaarden niet zuiver zijn maakt dat voor de individuele verbindingen geen correcte bepaling van de responsfactor mogelijk is. Om die reden werd per type surfactant een referentiesurfactant gekozen die als kalibratiestandaard fungeert voor de bepaling van een globale responsfactor voor het surfactanttype.
- Chromatogrammen van alkylbenzeensulfonaten bestaan niet alleen uit pieken overeenkomend met verschillende ketenlengtes maar ook met verschillende isomere vormen afhankelijk van de positie van de inplanting van de fenylgroep op de alkylketen (zie bv. het chromatogram voor dodecylbenzeensulfonaat in Figuur 2)
- Alkylethersulfaten bestaan eveneens uit mengsels van verbindingen met verschillende ketenlengtes maar daarnaast ook uit verbindingen met verschillende ethoxymeerketens (zie bv. het chromatogram voor laurylethersulfaat in Figuur 3)
- Vertakte anionische surfactanten elueren vroeger dan de lineaire.
- Onverzadigde alkylketens elueren vroeger dan verzadigde ketens (zie bv. het chromatogram voor talloyl sulfosuccinamaat in Figuur 4).

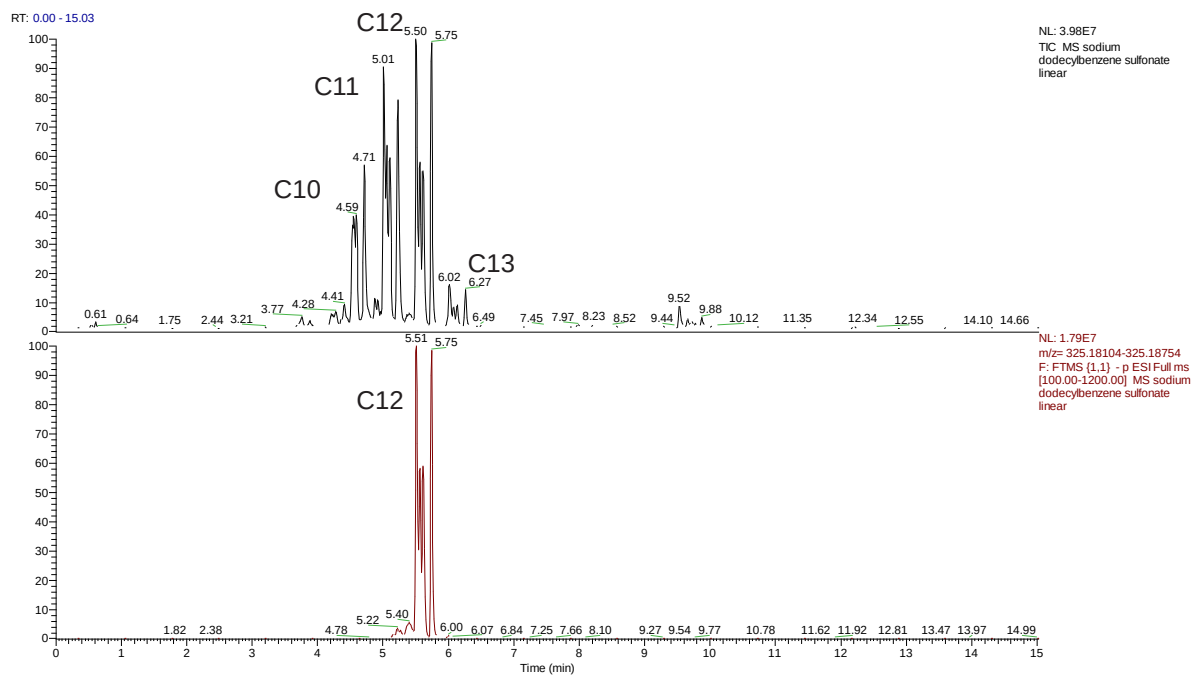
Een overzicht van m/z-waarden (massa's) i.f.v. retentietijd is in het diagram van Figuur 5 weergegeven voor de anionische surfactantgroep. Aan de verschillende surfactantverbindingen werd een afkorting toegekend, rekening houdend met de subgroep en de alkylketenlengte:

- AOS Cx: α -olefine sulfonaat met alkylketen van x koolstofatomen
- AES Cx: alkylethersulfaat met alkylketen van x koolstofatomen
- AS Cx: alkylsulfaat met alkylketen van x koolstofatomen
- ABS Cx: alkylbenzeen sulfonaat (vertakt) met alkylketen van x koolstofatomen
- LAS Cx: alkylbenzeen sulfonaat (lineair) met alkylketen van x koolstofatomen
- SS MEE Cx: sulfosuccinaat monoether ester met alkylketen van x koolstofatomen
- SS DE Cx: sulfosuccinaat diester met alkylketen van x koolstofatomen
- SSM ME Cx: sulfosuccinamaat monoester met alkylketen van x koolstofatomen

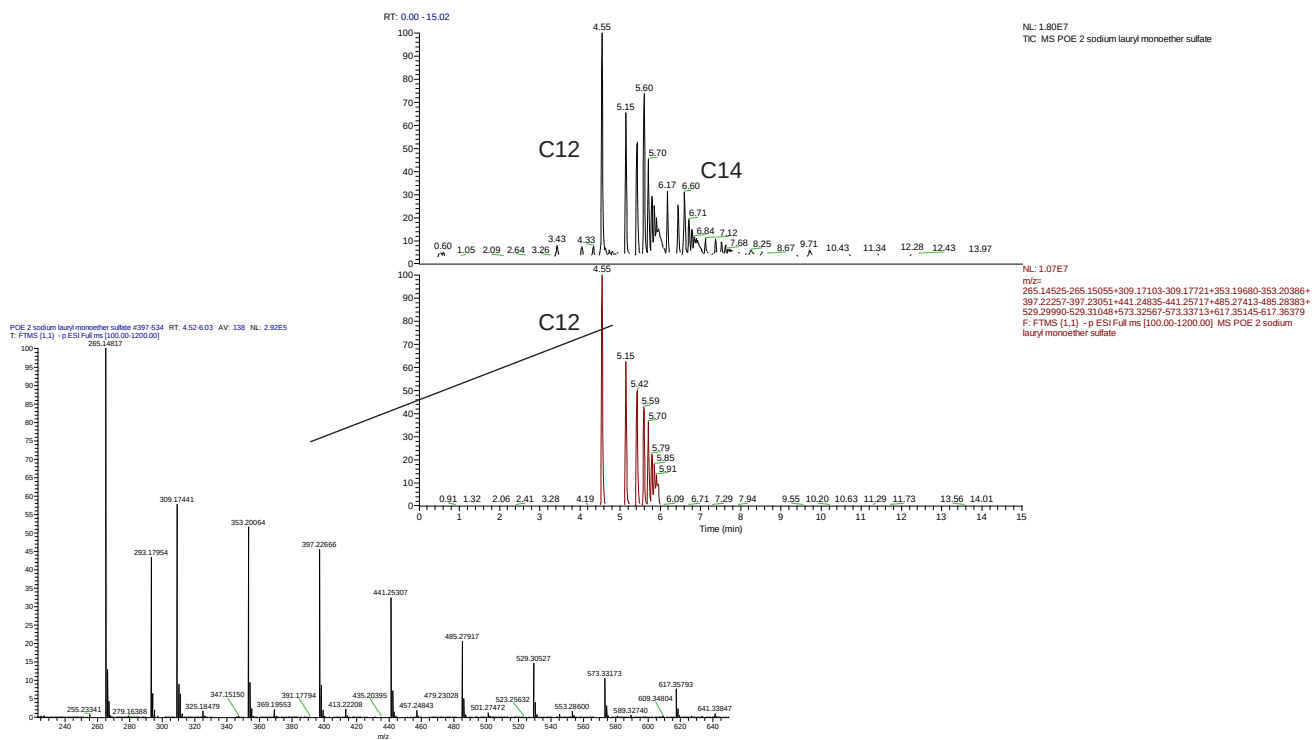
In Tabel 1 zijn de verschillende anionische surfactanten opgelijst met hun specifieke exacte m/z-waarden en de retentietijden bekomen met de bovenstaande LC-condities. Hierin is ook voor elke te bepalen surfactant aangegeven welke surfactant genomen werd als referentieverbinding voor de bepaling van de responsfactor nodig voor de kwantificatie.



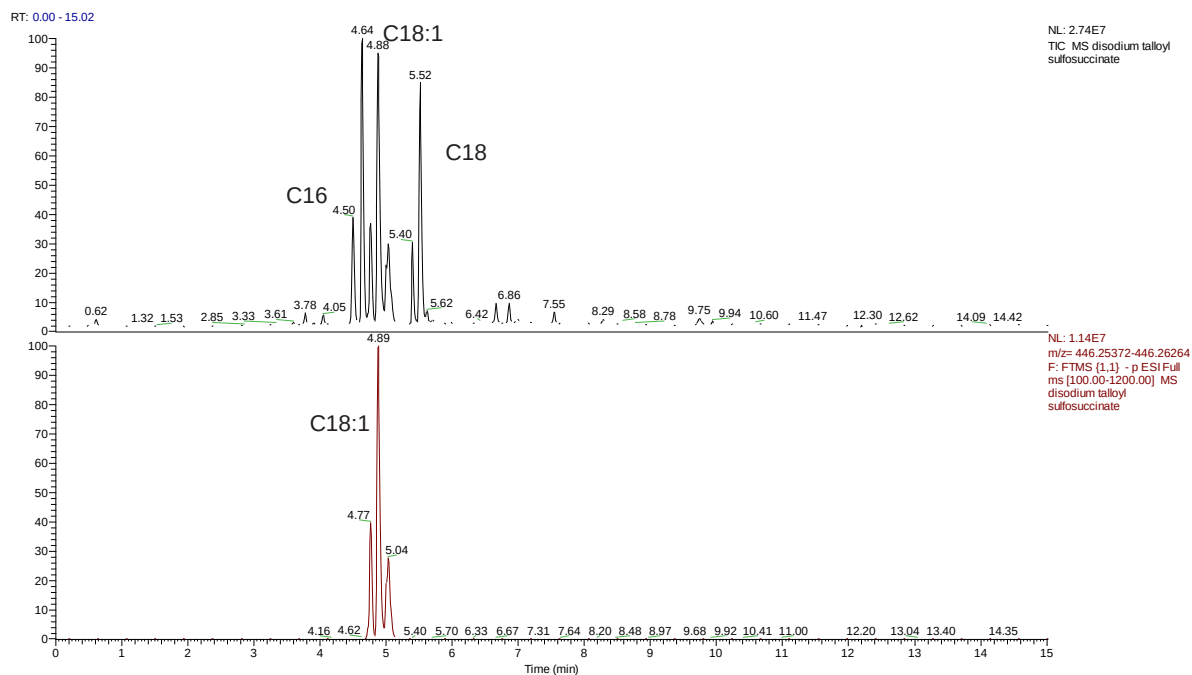
Figuur 1: LC-am-MS chromatogram voor lineair laurylsulfaat



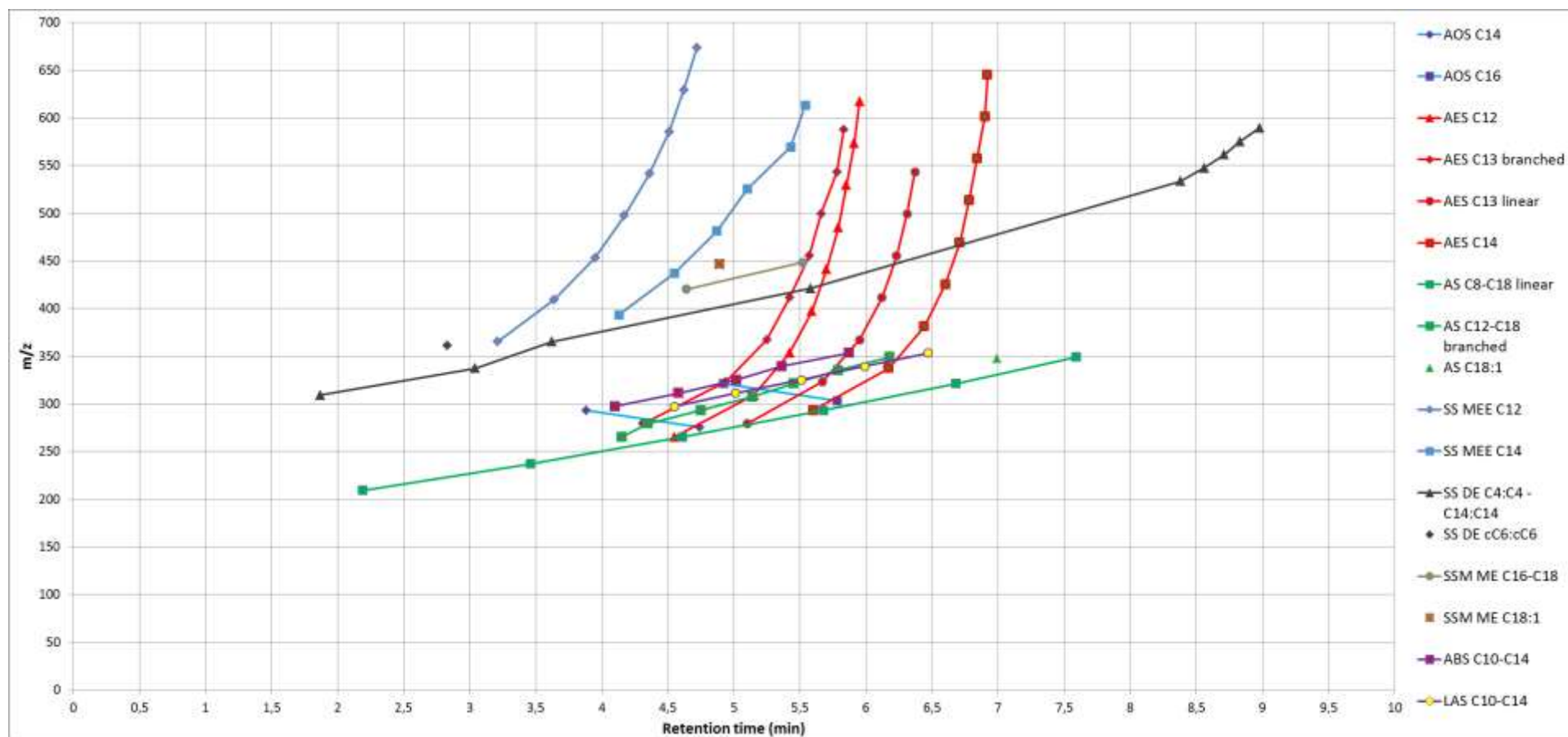
Figuur 2: LC-am-MS chromatogram voor lineair docetylbenzeensulfonaat



Figuur 3: LC-am-MS chromatogram voor laurylethersulfaat en bijhorend MS-spectrum



Figuur 4: LC-am-MS chromatogram voor talloyl sulfosuccinamaat



Figuur 5: m/z over retentietijd plot voor anionische surfactanten van verschillende structuur en ketenlengte (voor de legende zie 3.2.3)

Tabel 1: m/z waarden en retentietijden voor anionische surfactanten

	verbinding	synoniemen	retentietijd (min)	m/z-waarden van vrije anionen [M-Na]⁻ of [M-2Na+H]⁻	kwantificatie tov	standaard
1	AOS C14	a-olefin sulfonate C14	4.74, 3.88	275.16863, 293.1792	(1)	
2	AOS C16	a-olefin sulfonate C16	5.78, 4.92	303.19994, 321.2105	(1)	
3	AES C12	sodium lauryl ether sulfate, sodium dodecyl ether sulfate (linear)	4.55, 5.15, 5.42, 5.59, 5.7, 5.79, 5.85, 5.91, 5.95	265.1479, 309.17412, 353.20033, 397.22654, 441.25276, 485.27898, 529.30519, 573.33141, 617.35762	3/6	sodium dodecyl ether sulfate (linear)*
4	AES C13 branched	sodium tridecyl ether sulfate (branched)	4.31, 4.94, 5.25, 5.42, 5.57, 5.66, 5.78, 5.83	279.16355, 323.18977, 367.21598, 411.24219, 455.26841, 499.29463, 543.32084, 587.34705	3/6	sodium dodecyl ether sulfate (linear)*
5	AES C13 linear	sodium tridecylether sulfate (linear)	5.1, 5.67, 5.95, 6.12, 6.23, 6.31, 6.37	279.16355, 323.18977, 367.21598, 411.24219, 455.26841, 499.29463, 543.32084, 587.34705	3/6	sodium dodecyl ether sulfate (linear)*
6	AES C14	sodium myristyl ether sulfate, sodium tetradecyl ether sulfate (linear)	5.6, 6.17, 6.44, 6.6, 6.71, 6.78, 6.84, 6.9, 6.92	293.1792, 337.20542, 381.23163, 425.25785, 469.28406, 513.31028, 557.33649, 601.36271, 645.38892	3/6	sodium dodecyl ether sulfate (linear)*
7	AS C8	sodium octyl sulfate, sodium 2-ethylhexyl sulfate (branched)	2,19	209,08530	7	sodium 2-ethylhexyl sulfate
8	AS C10 linear	sodium decyl sulfate (linear)	3,46	237,11660	8	sodium decyl sulfate (linear)
9	AS C12 linear	sodium dodecyl sulfate, sodium lauryl sulfate (linear)	4,61	265,14790	9	sodium dodecyl sulfate (linear)
10	AS C12 branched	sodium dodecyl sulfate, sodium lauryl sulfate (branched)	4,15	265,14790	9	sodium dodecyl sulfate (linear)
11	AS C13 branched	sodium tridecyl sulfate (branched)	4,35	279,16355	10	sodium tridecyl sulfate (branched)
12	AS C14 linear	sodium tetradecyl sulfate (linear)	5,68	293,17920	10	sodium tridecyl sulfate (branched)
13	AS C14 branched	sodium tetradecyl sulfate (branched)	4,75	293,17920	10	sodium tridecyl sulfate (branched)
14	AS C15 branched	sodium pentadecyl sulfate (branched)	5,14	307,19485	10	sodium tridecyl sulfate (branched)
15	AS C16 linear	sodium hexadecyl sulfate, sodium cetyl sulfate (linear)	6,68	321,21050	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**
16	AS C16 branched	sodium hexadecyl sulfate, sodium cetyl sulfate (branched)	5,45	321,21050	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**
17	AS C17 branched	sodium sec-heptadecyl sulfate (branched)	5,79	335,22615	17	sodium sec-heptadecyl sulfate (branched)
18	AS C18 linear	sodium octadecyl sulfate, sodium stearyl sulfate (linear)	7,59	349,24180	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**
19	AS C18 branched	sodium octadecyl sulfate, sodium stearyl sulfate (branched)	6,18	349,24180	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**
20	AS C18:1	sodium oleyl sulfate (linear)	6,99	347,22615	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**

	<i>verbinding</i>	<i>synoniemen</i>	<i>retentietijd (min)</i>	<i>m/z-waarden van vrije anionen [M-Na]⁻ of [M-2Na+H]⁻</i>	<i>kwantificatie tov</i>	<i>standaard</i>
21	SS MEE C12	disodium laureth sulfosuccinate, disodium dodecylether sulfosuccinate	3.21, 3.64, 3.95, 4.17, 4.36, 4.51, 4.62, 4.72	365.16395, 409.19016, 453.21638, 497.24259, 541.2688, 585.29502, 629.32123, 673.34745	21	disodium dodecylether sulfosuccinate***
22	SS MEE C14	disodium tetradecylether sulfosuccinate	4.13, 4.55, 4.87, 5.1, 5.43, 5.54	393.19525, 437.22146, 481.24768, 525.27389, 569.30011, 613.32632	21	disodium dodecylether sulfosuccinate***
23	SS DE C4:C4	sodium diisobutyl sulfosuccinate	1,87	309,10135	23	sodium diisobutyl sulfosuccinate
24	SS DE C5:C5	sodium diamyl sulfosuccinate, sodium dipentyl sulfosuccinate	3,04	337,13265	24	sodium dipentyl sulfosuccinate
25	SS DE C6:C6	sodium dihexyl sulfosuccinate	3,62	365,16395	25	sodium dihexyl sulfosuccinate
26	SS DE cC6:cC6	sodium dicyclohexyl sulfosuccinate	2,83	361,13265	26	sodium dicyclohexyl sulfosuccinate
27	SS DE C8:C8	sodium dioctyl sulfosuccinate, sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate	5,58	421,22655	27	sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate
28	SS DE C12:C12	sodium didodecyl sulfosuccinate	8,38	533,35175	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
29	SS DE C12:C13	sodium dodecyl/tridecyl sulfosuccinate	8,56	547,36740	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
30	SS DE C13:C13	sodium ditridecyl sulfosuccinate	8,71	561,38305	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
31	SS DE C13:C14	sodium tridecyl/tetradecyl sulfosuccinate	8,83	575,39875	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
32	SS DE C14:C14	sodium ditetradecyl sulfosuccinate	8,98	589,41435	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
33	SSM ME C16	disodium cetyl sulfosuccinamate, disodium hexadecyl sulfosuccinamate	4,64	420,24253	33/34/35	disodium talloyl sulfocinnamate*****
34	SSM ME C18	disodium stearyl sulfosuccinamate, disodium octadecyl sulfosuccinamate	5,52	448,27383	33/34/35	disodium talloyl sulfocinnamate*****
35	SSM ME C18:1	disodium oleyl sulfosuccinamate	4,89	446,25818	33/34/35	disodium talloyl sulfocinnamate*****

	verbinding	synoniemen	retentietijd (min)	m/z-waarden van vrije anionen [M-Na]⁻ of [M-2Na+H]⁻	kwantificatie tov	standaard
36	LAS C10	sodium decylbenzene sulfonate (linear)	4,55	297,15299	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
37	ABS C10	sodium decylbenzene sulfonate (branched)	4,1	297,15299	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
38	LAS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (linear)	5,01	311,16864	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
39	ABS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (branched)	4,58	311,16864	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
40	LAS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)	5,51	325,18429	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
41	ABS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (branched)	5,02	325,18429	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
42	LAS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (linear)	5,99	339,19994	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
43	ABS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (branched)	5,36	339,19994	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
44	LAS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (linear)	6,47	353,21559	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
45	ABS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (branched)	5,87	353,21559	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****

- (1) geen geschikte standaarden beschikbaar, alleen kwalitatieve bepaling
 * kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor alle ethoxymeren van AES C12 en AES C14
 ** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor AS C16 en AS C18
 *** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor alle ethoxymeren van SS MEE C12 en SS MEE C14
 **** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor SS DE C12:C13, SS DE C13:C13 en SS DE C13:C14
 ***** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor SS ME C16, SS ME C18 en SS ME C18:1
 ***** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor LAS C10, LAS C11 en LAS C12

3.3. LC-MS KARAKTERISTIEKEN VOOR NIET-IONOGENE SURFACTANTEN

3.3.1. LC-CONDITIES

Kolom: Acquity UPLC BEH C18, 100 mm × 2,1 mm × 1.7 μm

Kolomtemperatuur: 40°C

Injectievolumen: 5 μL

Mobiele fase: A = water + 20 mM NH₄Ac + 0.1% azijnzuur

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

Opm.: een overmaat ammoniumacetaat (NH₄Ac) wordt toegevoegd ter promotie van de vorming van NH₄⁺-adducten

Gradiënt:

Time (min)	%A	%B	Flow (μl/min)
0	50	50	400
9	0	100	400
11	0	100	400
11,1	50	50	400
15	50	50	400

3.3.2. MS-CONDITIES

Ionisatie: ES+

Resolutie: 35,000

Acquisitie: 100-1000 amu, met lock mass 391.28428

Identificatie: m/z en Rt

3.3.3. KARAKTERISTIEKEN

In de Excel bestanden die als afzonderlijke bijlage aan dit rapport zijn toegevoegd, kunnen de gedetailleerde LC-MS opnames van de verschillende niet-ionogene surfactantstandaarden teruggevonden worden. O.b.v. waargenomen LC retentietijden en de massaspectrometrische gegevens werden component specifieke parameters gedefinieerd voor de detectie van niet-ionogene surfactanten.

Hieronder zijn een aantal vaststellingen samengevat:

- Standaarden van alkylfenoethoxylaten en alkoolethoxylaten bestaan uit mengsels van verbindingen met verschillende alkylketenlengte en met verschillende ethoxymeerketenlengte (ethyleenoxide polymerisatiegraad). De MS-spectra zijn dan ook complex, maar het voorkomen van een normale distributie van pieken die 44 massaeenheden van elkaar gescheiden is karakteristiek voor deze groep surfactanten. Bij wijze van voorbeeld is in Figuur 6 een chromatogram voor nonylfenoethoxylaet opgenomen. De meest intense pieken uit de distributie behoren toe aan de ammoniumadducten. De vaststelling dat de standaarden niet zuiver zijn maakt dat voor de

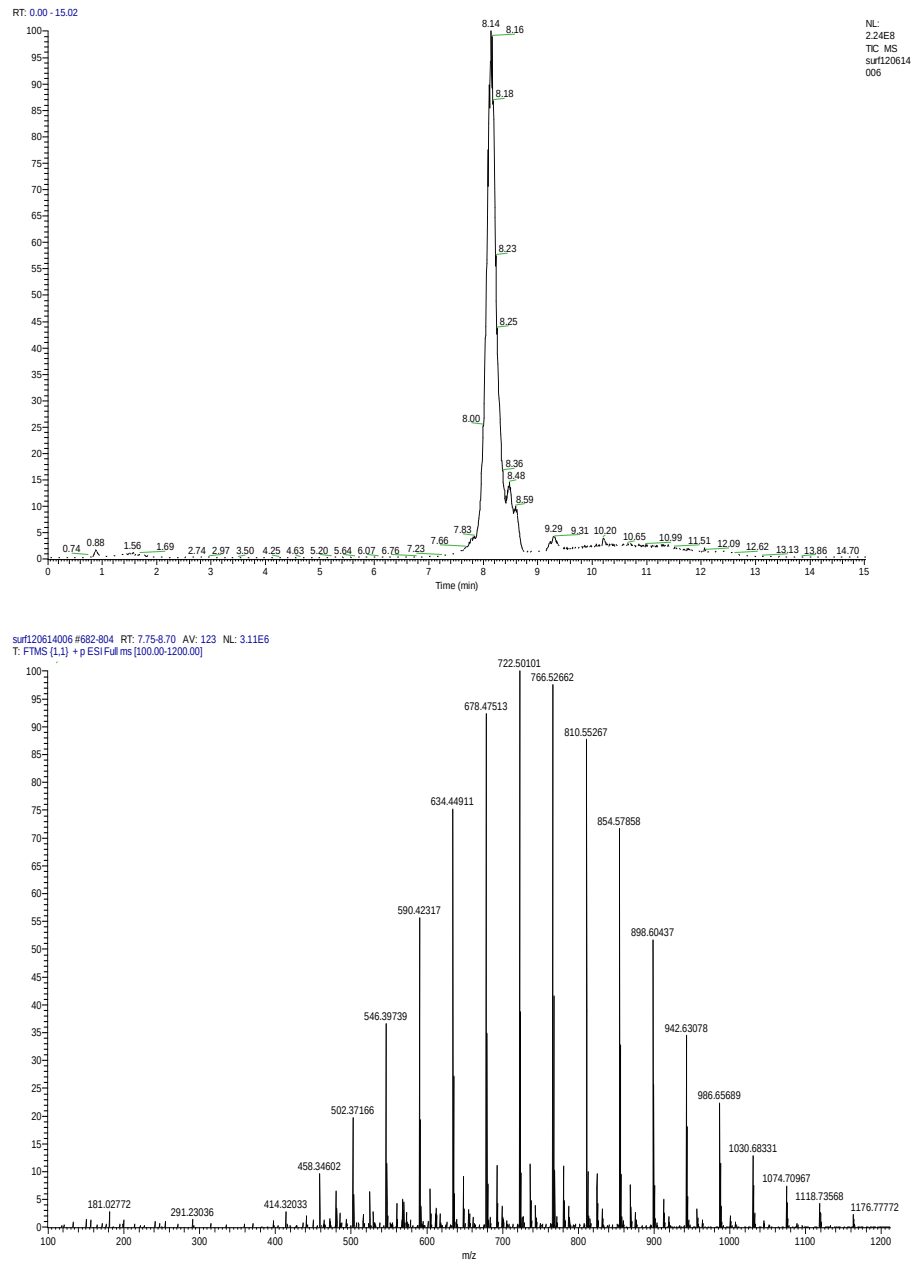
individuele verbindingen geen correcte bepaling van de responsfactor mogelijk is. Om die reden werd per type surfactant een referentiesurfactant gekozen die als kalibratiestandaard fungeert voor de bepaling van een globale responsfactor voor het surfactanttype. Voor de alkoolethoxylaten is dit dodecylalkoolethoxylaate en voor de alkylfenolethoxylaten nonylfenolethoxylaate. Voor de alkanolamides wordt een globale responsfactor bepaald voor resp. het cocamide MEA, DEA en MIPA derivaat.

- Chromatogrammen van alkanolamides bestaan uit pieken overeenkomend met verschillende ketenlengtes (zie bv. het chromatogram voor cocamide in Figuur 7)
- De retentietijd neemt toe met toenemende ketenlengte maar is onafhankelijk van de ethyleenoxide polymerisatiegraad (behalve voor mono- en diethoxylaten)
- Vertakte niet-ionogene surfactanten elueren vroeger dan de lineaire.
- Onverzadigde alkylketens elueren vroeger dan verzadigde ketens.

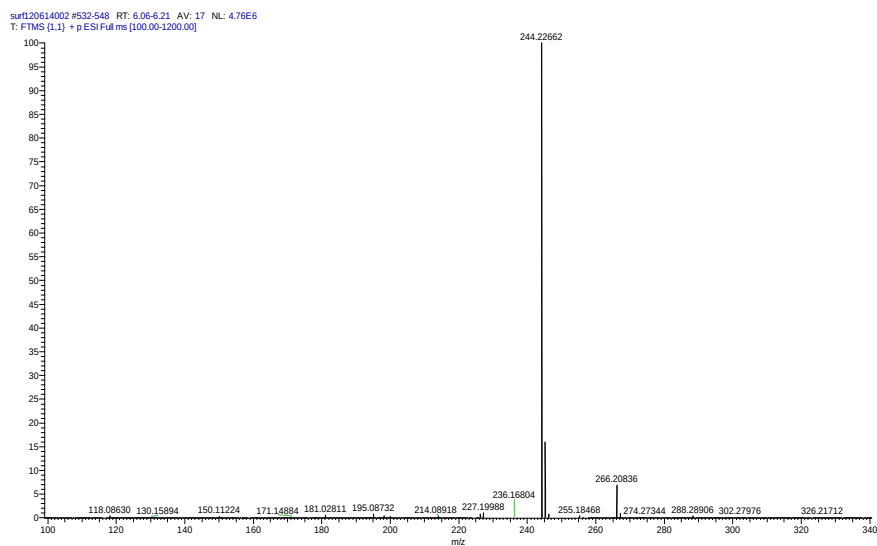
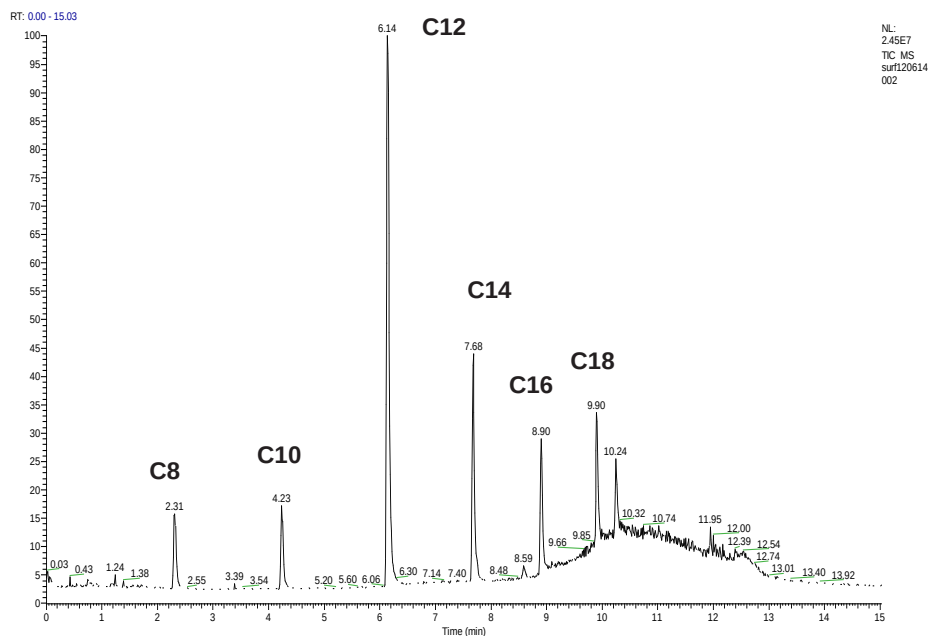
Een overzicht van m/z -waarden (massa's) i.f.v. retentietijd is in het diagram van Figuur 8 weergegeven voor de niet-ionogene surfactantgroep. Aan de verschillende surfactantverbindingen werd een afkorting toegekend, rekening houdend met de subgroep en de alkylketenlengte:

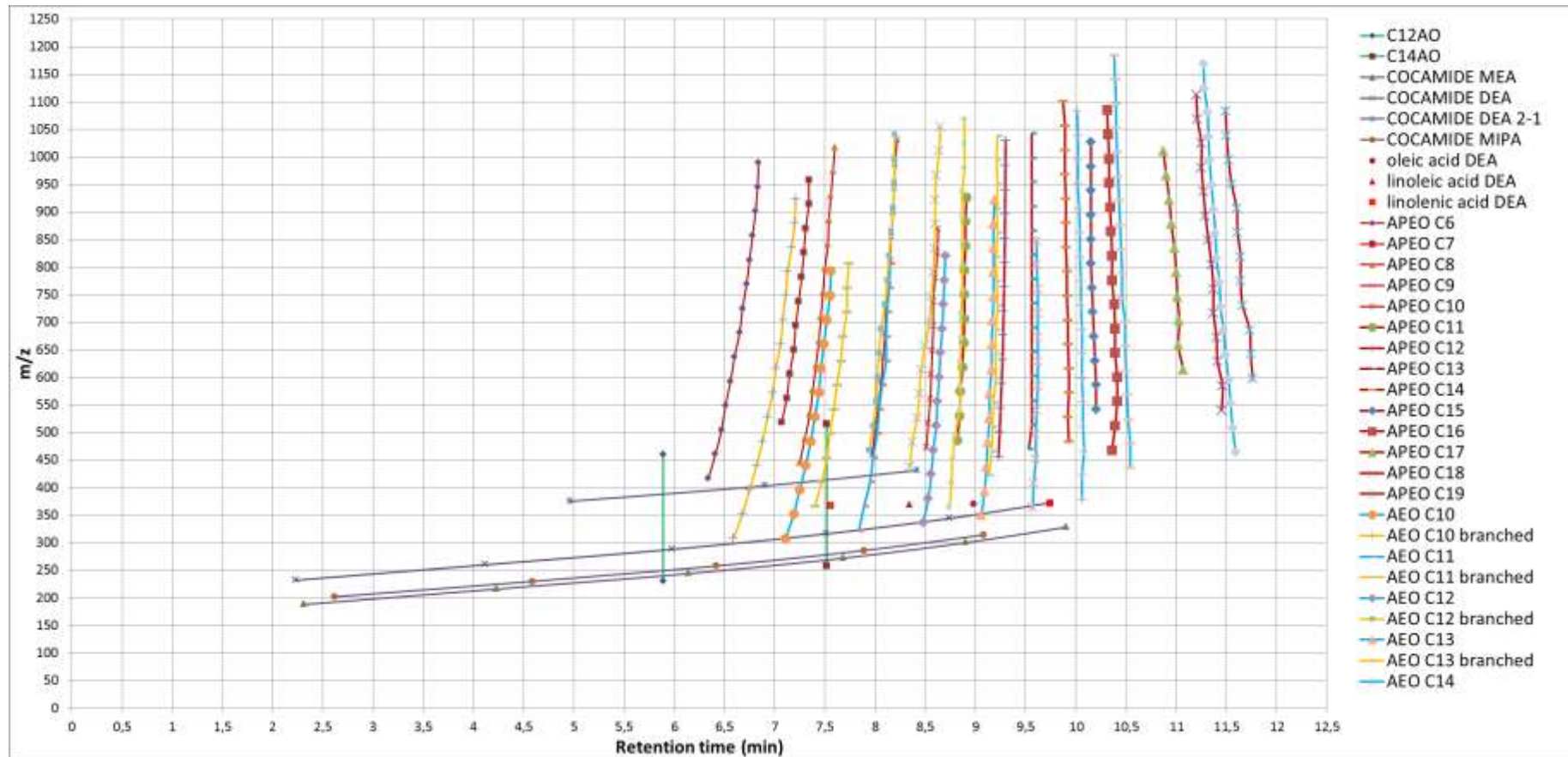
- Cx AO: amine oxide met alkylketen van x koolstofatomen
- APEO Cx: alkylfenol ethoxylaate met alkylketen van x koolstofatomen
- AEO Cx: alcohol ethoxylaate met alkylketen van x koolstofatomen
- Vetzuur(amide) MEA: vetzuur monoethanolamide
- Vetzuur(amide) DEA: vetzuur diethanolamide
- Vetzuur(amide) MIPA: vetzuur monoisopropanolamide

In Tabel 2 zijn de verschillende niet-ionogene surfactanten opgelijst met hun specifieke exacte m/z -waarden en de retentietijden bekomen met de bovenstaande LC-condities.

Figuur 6: Chromatogram en massaspectrum voor nonylfenoethoxylaate

Figuur 7: Chromatogram en massaspectrum voor cocamide monoethanolamine (MS spectrum voor de hoofdpijk bij 6.14 min, overeenkomend met $[C_{12}H_{23}ONH(CH_2CH_2OH)+H]^+$)





Figuur 8: m/z over retentietijd plot voor niet-ionogene surfactanten van verschillende structuur en ketenlengte (voor de legende zie 3.3.3)

Tabel 2: m/z waarden en retentietijden voor niet-ionogene surfactanten

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, 216.19581, 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
cocamide MIPA	mengsel	2.62, 4.59, 6.42, 7.89, 9.08, 10.05	202.18016, 230.21146, 258.24276, 286.27406, 314.30536, 342.33666
APEO C6	C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	6,67	328.24883, 372.27504, 416.30125, 460.32746, 504.35367, 548.37988, 592.40609, 636.4323, 680.45851, 724.48472, 768.51093, 812.53714, 856.56335, 900.58956, 944.61577, 988.64198
APEO C7	C ₇ H ₁₅ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	7,21	342.26449, 386.2907, 430.31691, 474.34312, 518.36933, 562.39554, 606.42175, 650.44796, 694.47417, 738.50038, 782.52659, 826.5528, 870.57901, 914.60522, 958.63143, 1002.65764
APEO C8	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	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 ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	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
APEO C10	C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	8,58	384.31147, 428.33768, 472.36389, 516.3901, 560.41631, 604.44252, 648.46873, 692.49494, 736.52115, 780.54736, 824.57357, 868.59978, 912.62599, 956.6522, 1000.67841, 1044.70462
APEO C11	C ₁₁ H ₂₃ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	8,89	398.32713, 442.35334, 486.37955, 530.40576, 574.43197, 618.45818, 662.48439, 706.5106, 750.53681, 794.56302, 838.58923, 882.61544, 926.64165, 970.66786, 1014.69407, 1058.72028
APEO C12	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	9,28	412.34279, 456.369, 500.39521, 544.42142, 588.44763, 632.47384, 676.50005, 720.52626, 764.55247, 808.57868, 852.60489, 896.6311, 940.65731, 984.68352, 1028.70973, 1072.73594
APEO C13	C ₁₃ H ₂₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	9,56	426.35845, 470.38466, 514.41087, 558.43708, 602.46329, 646.4895, 690.51571, 734.54192, 778.56813, 822.59434, 866.62055, 910.64676, 954.67297, 998.69918, 1042.72539, 1086.7516
APEO C14	C ₁₄ H ₂₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	9,92	440.37411, 484.40032, 528.42653, 572.45274, 616.47895, 660.50516, 704.53137, 748.55758, 792.58379, 836.61, 880.63621, 924.66242, 968.68863, 1012.71484, 1056.74105, 1100.76726
APEO C15	C ₁₅ H ₃₁ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	10,18	454.38977, 498.41598, 542.44219, 586.4684, 630.49461, 674.52082, 718.54703, 762.57324, 806.59945, 850.62566, 894.65187, 938.67808, 982.70429, 1026.7305, 1070.75671, 1114.78292
APEO C16	C ₁₆ H ₃₃ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	10,39	468.40543, 512.43164, 556.45785, 600.48406, 644.51027, 688.53648, 732.56269, 776.5889, 820.61511, 864.64132, 908.66753, 952.69374, 996.71995, 1040.74616, 1084.77237, 1128.79858
APEO C17	C ₁₇ H ₃₅ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	10,94	482.42109, 526.4473, 570.47351, 614.49972, 658.52593, 702.55214, 746.57835, 790.60456, 834.63077, 878.65698, 922.68319, 966.7094, 1010.73561, 1054.76182, 1098.78803, 1142.81424
APEO C18	C ₁₈ H ₃₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	11,34	496.43675, 540.46296, 584.48917, 628.51538, 672.54159, 716.5678, 760.59401, 804.62022, 848.64643, 892.67264, 936.69885, 980.72506, 1024.75127, 1068.77748, 1112.80369, 1156.8299
APEO C19	C ₁₉ H ₃₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	11,61	510.45241, 554.47862, 598.50483, 642.53104, 686.55725, 730.58346, 774.60967, 818.63588, 862.66209, 906.6883, 950.71451, 994.74072, 1038.76693, 1082.79314, 1126.81935, 1170.84556
AEO C10	C ₁₀ H ₂₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 C15	C ₁₅ H ₃₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	10,06	378.35847, 422.38468, 466.41089, 510.4371, 554.46331, 598.48952, 642.51573, 686.54194, 730.56815, 774.59436, 818.62057, 862.64678, 906.67299, 950.6992, 994.72541, 1038.75162
AEO C15 branched	C ₁₅ H ₃₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	9,2	378.35847, 422.38468, 466.41089, 510.4371, 554.46331, 598.48952, 642.51573, 686.54194, 730.56815, 774.59436, 818.62057, 862.64678, 906.67299, 950.6992, 994.72541, 1038.75162
AEO C16	C ₁₆ H ₃₃ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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

3.4. LC-MS KARAKTERISTIEKEN VOOR KATIONISCHE SURFACTANTEN

3.4.1. LC-CONDITIES

Kolom: Acquity UPLC BEH C18 1.7µm, 2.1 x 100 mm
 Kolomtemp: 40°C
 Injectievol: 5 µl

Solvent A: Milli-Q water + 20 mM Ammoniumacetaat + 0.1% azijnzuur
 Solvent B: ACN/MeOH (1/1) + 20 mM Ammoniumacetaat + 0.1% azijnzuur

Gradiënt:	Time (min)	%A	%B	Flow (µl/min)
	0	50	50	400
	9	0	100	400
	11	0	100	400
	11,1	50	50	400
	15	50	50	400

3.4.2. MS-CONDITIES

Ionisatie: ES+
 Resolutie: 35,000
 Acquisitie: 100-1000 amu, met lock mass 391.28428
 Identificatie: m/z en Rt

3.4.3. KARAKTERISTIEKEN

In de Excel bestanden die als afzonderlijke bijlage aan dit rapport zijn toegevoegd, kunnen de gedetailleerde LC-MS opnames van de verschillende niet-ionogene surfactantstandaarden teruggevonden worden. O.b.v. waargenomen LC retentietijden en de massaspectrometrische gegevens werden component specifieke parameters gedefinieerd voor de detectie van kationische surfactanten.

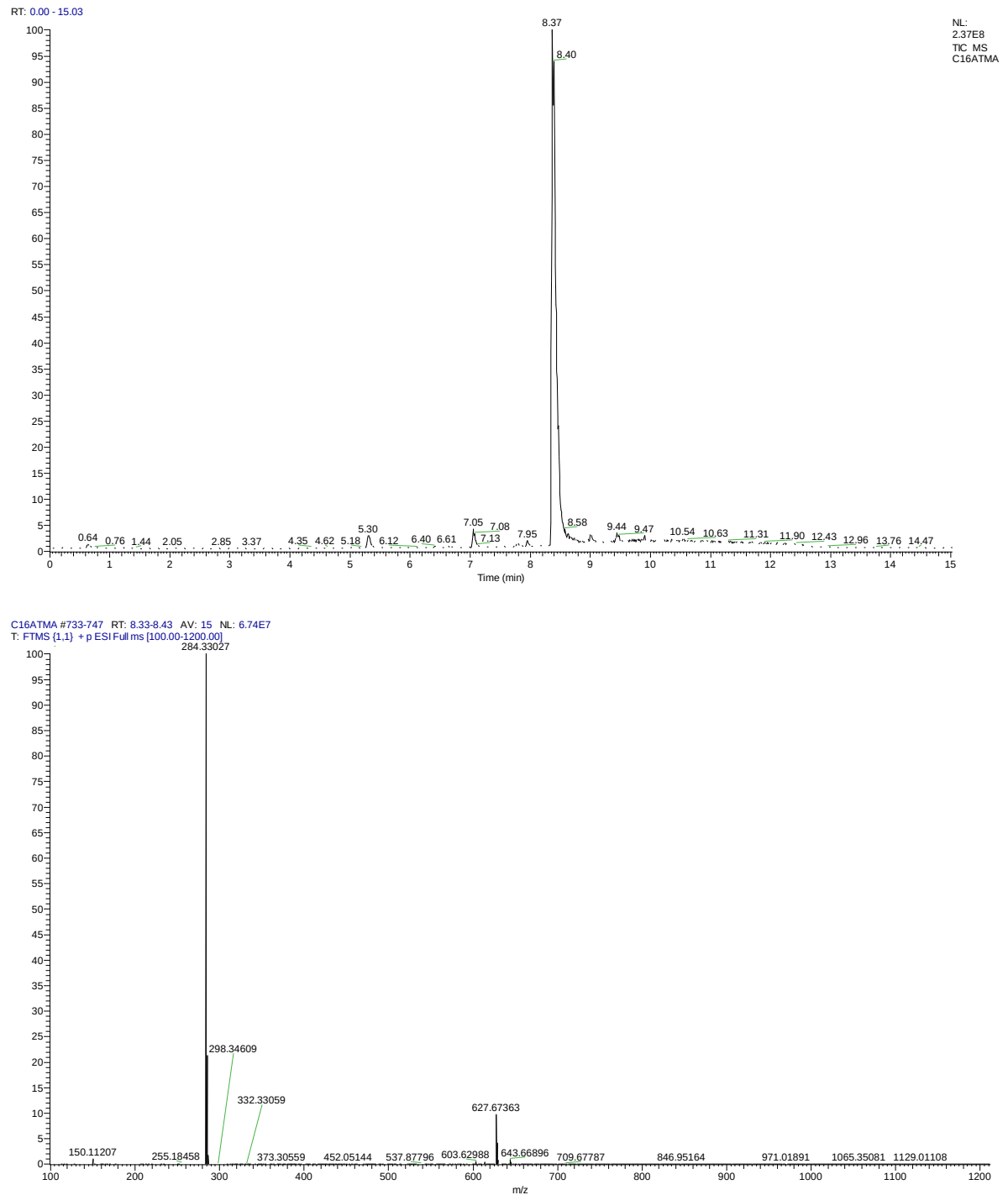
Hieronder zijn een aantal vaststellingen samengevat:

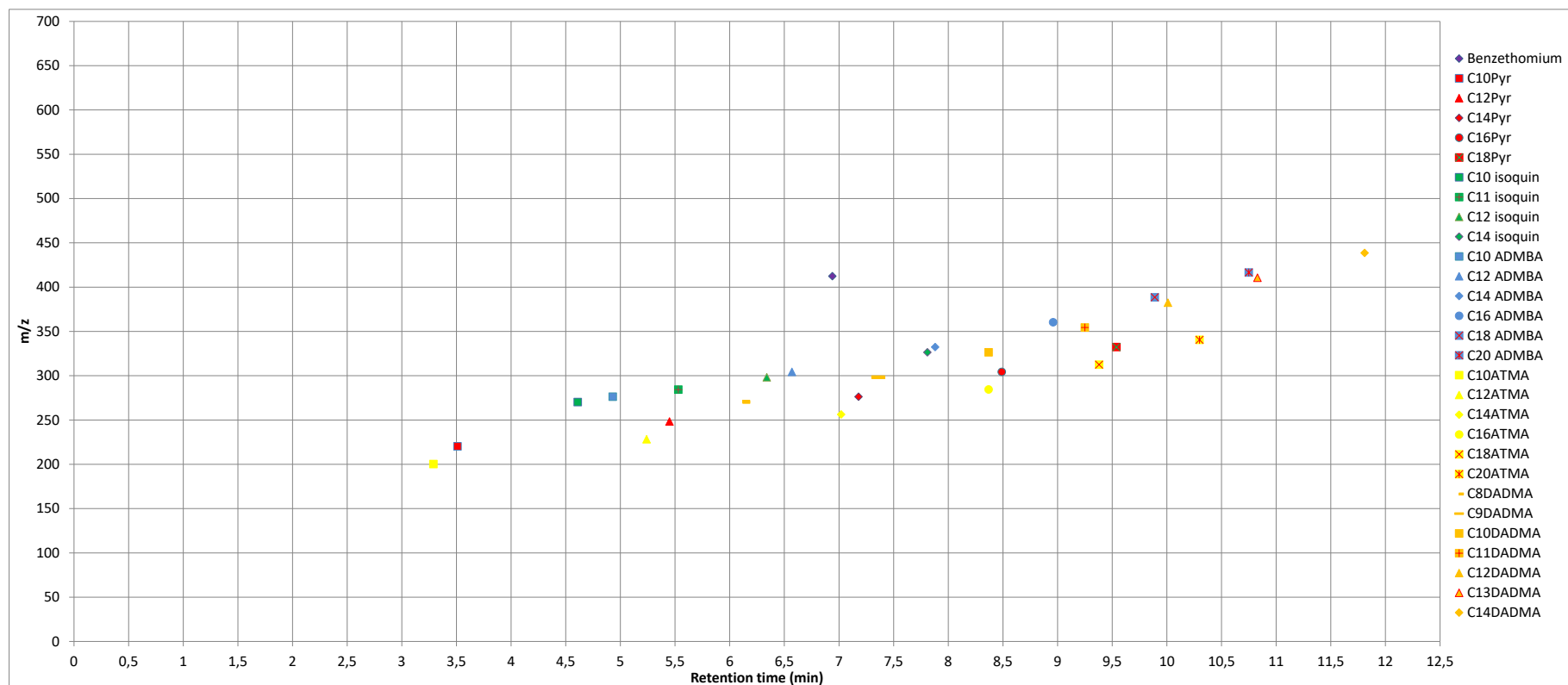
- Standaarden van kationische surfactanten bevatten (meestal verwaarloosbare) onzuiverheden die analoge verbindingen zijn maar met andere ketenlengte. De MS-spectra zijn éénduidig. Bij wijze van voorbeeld is in Figuur 9 een chromatogram en bijhorend massaspectrum voor hexadecyltrimethylammonium opgenomen. Alleen die kationische surfactanten waarvoor standaarden ter beschikking zijn worden gekwantificeerd.
- De retentietijd neemt toe met toenemende ketenlengte.
- Voor éénzelfde ketenlengte geldt de volgende elutievolgorde: ATMA < ADMBA < DADMA

Een overzicht van m/z -waarden (massa's) i.f.v. retentietijd is in het diagram van Figuur 10 weergegeven voor de kationische surfactantgroep. Aan de verschillende surfactantverbindingen werd een afkorting toegekend, rekening houdend met de subgroep en de alkylketenlengte:

- Cx ATMA: alkyltrimethylammonium met alkylketen van x koolstofatomen
- Cx ADMBA: alkyl dimethylbenzylammonium met alkylketen van x koolstofatomen
- Cx DADMA: dialkyldimethylammonium met alkylketen van x koolstofatomen
- Cx Pyr: pyridinium met alkylketen van x koolstofatomen
- Cx Isoquin: isoquinolinium met alkylketen van x koolstofatomen

In Tabel 3 zijn de verschillende kationische surfactanten opgelijst met hun specifieke exacte m/z -waarden en de retentietijden bekomen met de bovenstaande LC-condities.

Figuur 9: Chromatogram en massaspectrum voor hexadecyltrimethyl ammonium (C16 ATMA)



Figuur 10: m/z over retentietijd plot voor kationische surfactanten van verschillende structuur en ketenlengte (voor de legende zie 4.3.3)

Tabel 3: *m/z*-waarden en retentietijden voor kationische surfactanten

	name	structure	type	synoniemen	Retention Time (min)	Masses (H ⁺)
1	Benzethonium	C ₂₇ H ₄₂ N ⁺ O ₂	Benzethonium	Octylphenoxyethyl dimethyl-benzyl ammonium chloride	6,94	412,32101
2	C10 Pyr	C ₁₅ H ₂₆ N ⁺	Heterocyclische NH ₄ ⁺ -verbindingen	Decylpyridinium	3,51	220,20598
3	C12 Pyr	C ₁₇ H ₃₀ N ⁺	Heterocyclische NH ₄ ⁺ -verbindingen	Laurylpyridinium, Dodecylpyridinium	5,45	248,23728
4	C14 Pyr	C ₁₉ H ₃₄ N ⁺	Heterocyclische NH ₄ ⁺ -verbindingen	Myristylpyridinium, Tetradecylpyridinium	7,18	276,26858
5	C16 Pyr	C ₂₁ H ₃₈ N ⁺	Heterocyclische NH ₄ ⁺ -verbindingen	Cetylpyridinium, Hexadecylpyridinium	8,49	304,29988
6	C18 Pyr	C ₂₃ H ₄₂ N ⁺	Heterocyclische NH ₄ ⁺ -verbindingen	Octadecylpyridinium	9,54	332,33118
7	C10 isoquin	C ₁₉ H ₂₈ N ⁺	Heterocyclische NH ₄ ⁺ -verbindingen	Decyl isoquinolinium, Decyl isoquinolinium	4,61	270,22118
8	C11 isoquin	C ₂₀ H ₃₀ N ⁺	Heterocyclische NH ₄ ⁺ -verbindingen	Undecyl isoquinolinium, Undecyl isoquinolinium	5,53	284,23728
9	C12 isoquin	C ₂₁ H ₃₂ N ⁺	Heterocyclische NH ₄ ⁺ -verbindingen	Lauryl isoquinolinium, Dodecyl isoquinolinium	6,34	298,25293
10	C14 isoquin	C ₂₃ H ₃₆ N ⁺	Heterocyclische NH ₄ ⁺ -verbindingen	Myristyl isoquinolinium, Tetradecyl isoquinolinium	7,81	326,28423
11	C10 ADMBA	C ₁₉ H ₃₄ N ⁺	Alkyl dimethyl benzyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Benzyldimethyldodecylammonium Bromide	4,93	276,26858
12	C12 ADMBA	C ₂₁ H ₃₈ N ⁺	Alkyl dimethyl benzyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Benzyldimethyldodecylammonium Bromide	6,57	304,29988
13	C14 ADMBA	C ₂₃ H ₄₂ N ⁺	Alkyl dimethyl benzyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Benzyldimethyltetradecylammonium Chloride	7,88	332,33118
14	C16 ADMBA	C ₂₅ H ₄₆ N ⁺	Alkyl dimethyl benzyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Benzyldimethylhexadecylammonium Chloride	8,96	360,36248
15	C18 ADMBA	C ₂₇ H ₅₀ N ⁺	Alkyl dimethyl benzyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Benzyldimethyloctadecylammonium Chloride	9,89	388,39378
16	C20 ADMBA	C ₂₉ H ₅₄ N ⁺	Alkyl dimethyl benzyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Benzyldimethyleicosylammonium Chloride	10,75	416,42508
17	C10 ATMA	C ₁₃ H ₃₀ N ⁺	Monoalkyltrimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Decyltrimethylammonium Bromide	3,29	200,23728
18	C12 ATMA	C ₁₅ H ₃₄ N ⁺	Monoalkyltrimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Dodecyltrimethylammonium Bromide	5,24	228,26858
19	C14 ATMA	C ₁₇ H ₃₈ N ⁺	Monoalkyltrimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Tetradecyltrimethylammonium Bromide	7,02	256,29988
20	C16 ATMA	C ₁₉ H ₄₂ N ⁺	Monoalkyltrimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Hexadecyltrimethylammonium Bromide	8,37	284,33118
21	C18 ATMA	C ₂₁ H ₄₆ N ⁺	Monoalkyltrimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Octadecyltrimethylammonium Bromide	9,38	312,36248
22	C20 ATMA	C ₂₃ H ₅₀ N ⁺	Monoalkyltrimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Eicosyltrimethylammonium Bromide	10,30	340,39378
23	C8 DADMA	C ₁₈ H ₄₀ N ⁺	Dialkyldimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Diocetyldimethylammonium Bromide	6,12	270,31553
24	C9 DADMA	C ₂₀ H ₄₄ N ⁺	Dialkyldimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Dinonyldimethylammonium Bromide	7,36	298,34683
25	C10 DADMA	C ₂₂ H ₄₈ N ⁺	Dialkyldimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Didecyl dimethylammonium Bromide	8,37	326,37813
26	C11 DADMA	C ₂₄ H ₅₂ N ⁺	Dialkyldimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Diundecyl dimethylammonium Bromide	9,25	354,40943
27	C12 DADMA	C ₂₆ H ₅₆ N ⁺	Dialkyldimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Didodecyl dimethylammonium Bromide	10,01	382,44073
28	C13 DADMA	C ₂₈ H ₆₀ N ⁺	Dialkyldimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Diridodecyl dimethylammonium Bromide	10,83	410,47203
29	C14 DADMA	C ₃₀ H ₆₄ N ⁺	Dialkyldimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Ditetradecyl dimethylammonium Bromide	11,81	438,50333
30	C16 DADMA	C ₃₄ H ₇₂ N ⁺	Dialkyldimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Dihexadecyl dimethylammonium bromide	14,5	494,56593
31	C18 DADMA	C ₃₈ H ₈₀ N ⁺	Dialkyldimethyl NH ₄ ⁺ -verbindingen	Dimethyldioctadecylammonium Bromide	15,2	550,62853

HOOFDSTUK 4. VALIDATIE

4.1. INLEIDING

In dit hoofdstuk worden de uitgevoerde testen en bekomen resultaten besproken in het kader van de validatie van de bepalingsmethoden voor de 3 surfactantgroepen met accurate massa LC-MS. Bemerk dat voor de kationische surfactanten er reeds een methode beschikbaar en in gebruik is (WAC/IV/A/022), waarbij de analyse gebeurt met LC-MS/MS of met hoge resolutie LC-am-MS, na verdunning van het monster met een gelijke hoeveelheid ACN. Ringonderzoeken voor kationische surfactanten tonen aan dat aanvaardbare interlaboratoriumspreidingen worden bekomen. Bij wijze van voorbeeld zijn in Tabel 1 de resultaten van de erkenningsronde van september 2013 opgenomen. Hieruit blijkt dat de spreidingen voor de individuele verbindingen (met 5 participerende laboratoria) 16 tot 34% bedragen; wegens het beperkt aantal meetresultaten werd hierbij geen uitbijtertest toegepast. Voor de som van de surfactanten (dit is de waarde die afgetoetst wordt aan de normwaarde) bedraagt de RSD-waarde 13%.

Voor de validatie van de anionische, niet-ionogene en kationische surfactanten met accurate massa LC-MS werd de volgende proefopzet gedefinieerd:

- Aanmaak en meting van standaardoplossingen van verschillende concentraties en evaluatie van lineariteit en werkgebied
- Selectie van verschillende types water (milli-Q, grondwater, oppervlaktewater, huishoudelijk afvalwater, industrieel afvalwater) en additie met resp. anionische, kationische en niet-ionogene surfactanten op 2 concentratieniveau's
- Aanmaak en meting van de monsters in duplo op 2 verschillende dagen
- Voor elk concentratieniveau, bepaling van de gemiddelde terugvinding en van een globale reproduceerbaarheid o.b.v. de duploresultaten.
- Bepaling van de bepalingsgrens (LOQ), rekening houdend met blancowaarde, kalibratie-afwijking en signaal-ruis verhouding voor een lage concentratie

Tabel 4: Resultaten (in µg/L) van de erkenningsronde voor kationische surfactanten (september 2013)

Kationisch surfactant	lab 1	lab 2	lab 3	lab 4	lab 5	gemidd	stdev	RSD
dodecyltrimethylammonium	77	102	93	77	156	101	33	32%
tetradecyltrimethylammonium	349	421	264	435	542	402	104	26%
octadecyltrimethylammonium	212	264	384	263	372	299	75	25%
didecyltrimethylammonium	347	549	704	384	342	465	158	34%
didodecyltrimethylammonium	274	397	338	404	587	400	117	29%
dodecyltrimethylbenzylammonium	275	330	525	358	507	399	111	28%
tetradecyltrimethylbenzylammonium	329	388	552	466	565	460	102	22%
hexadecyltrimethylbenzylammonium	332	482	746	533	347	488	168	34%
octylphenoxyethoxyethyltrimethylbenzylammonium	224	227	281	143	151	205	58	28%
hexadecylpyridinium	780	584	853	604	765	717	118	16%
dodecylisoquinolinium	325	367	234	541	477	389	122	31%
SOM	3524	4111	4974	4208	4811	4326	583	13%

4.2. OPWERKING EN METING VAN MONSTERS VOOR DE BEPALING VAN ANIONISCHE, NIET-IONOGENE EN KATIONISCHE SURFACTANTEN

Naar analogie met de kationische surfactanten (WAC/IV/A/22) werd ervoor gekozen om de monsters rechtstreeks te injecteren na verdunning met een gelijke hoeveelheid acetonitrile. Van de vaste fase extractie, zoals die voorheen werd toegepast, werd afgestapt. De vaste fase extractie (SPE) heeft als voordeel dat storende matrixcomponenten verwijderd worden, maar de opwerking is omslachtig (conditioneren, extractie met mogelijke verstopping SPE patroon, wassing, desorptie, indamping) en impliceert de bepaling van de terugvinding voor elke surfactant afzonderlijk (sommige surfactanten breken door, andere laten zich moeilijk desorberen van de SPE fase).

De voordelen van de rechtstreekse bepaling zijn:

- Eenvoudige opwerking: het watermonster wordt verdund met een gelijke hoeveelheid acetonitrile (ACN) gevolgd door filtratie of ultracentrifugatie voor verwijdering van aanwezig zwevend materiaal
Opm: er werd vastgesteld dat spuitfilters surfactanten kunnen bevatten (mogelijk gebruikt bij de extrusie/spuitgieten)!
- Eén enkele opwerking wordt uitgevoerd voor de 3 surfactantgroepen (voorheen 3 verschillende opwerkingen)
- Selectieve detectie o.b.v. exacte massa en retentietijd gebruikmakend van een hoge resolutie LC-am-MS voor de interferentievrije bepaling

De beperkingen van de methode zijn:

- De beschikbaarheid van standaarden: alleen die surfactanten waarvoor zuivere standaarden beschikbaar zijn kunnen correct bepaald worden

- Een lijst van de meest courante surfactanten werd geselecteerd: kwantificatie van surfactanten waarvoor geen zuivere standaard voorhanden is gebeurt o.b.v. de responsfactor van een goed gedefinieerde referentieverbinding van vergelijkbare structuur
- Er zijn geen interne standaarden beschikbaar: mogelijke signaalonderdrukking a.g.v. de matrix dient opgevangen te worden door standaardadditie (additie van gekende hoeveelheden van gedetecteerde surfactanten aan het monster en correctie van het gehalte o.b.v. de terugvinding van de additie)

4.3. CONTAMINATIE VAN FILTERSPUITEN

Met het oog op de rechtstreekse injectie van monsters werden een aantal filterspuiten, voor de verwijdering van zwevende deeltjes, getest op contaminatie met surfactanten. De resultaten zijn voor resp. de niet-ionogene en anionische surfactanten weergegeven in Tabel 5 en Tabel 6. Hieruit blijkt dat de 2 geteste polyamidedfilters ofwel alkylfenoethoxylaten bevatten ofwel alkoolethoxylaten. De filter bestaande uit geregenereerde cellulose is vrij van niet-ionogene surfactanten. Merkwaardig is het voorkomen van de anionische surfactant tetradecylsulfaat (AS C14) in alle onderzochte spuiten (incl. de spuit zonder filter). Mogelijk is er interferentie vanuit de mobiele fase of vanuit een instrumentonderdeel.

Tabel 5: Voorkomen van niet-ionogene surfactanten in blancowater opgezogen met filterspuiten

	AEO_C10	AEO_C11	AEO_C12	AEO_C13	AEO_C14	AEO_C15	AEO_C16	AEO_C18	APEO_C6	APEO_C7	APEO_C8	APEO_C9	APEO_C10
Sample ID	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
blanco syringe	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
blank Chromafil AO-20/25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	182	757
blank Chromafil AO-45/25	8790	9240	2240	150	173	122	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
blank Chromafil RC-45/25	< 25	99	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
	APEO_C11	APEO_C12	APEO_C13	APEO_C14	APEO_C15	APEO_C16	APEO_C17	APEO_C18	APEO_C19	Cocamide_DEA	Cocamide_MEa	Cocamide_MIPA	
Sample ID	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	
blanco syringe	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
blank Chromafil AO-20/25	924	1540	928	< 40	139	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
blank Chromafil AO-45/25	< 40	50	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
blank Chromafil RC-45/25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
AO = polyamide													
RC = geregeneerde cellulose													

Tabel 6: Voorkomen van anionische surfactanten in blancowater opgezogen met filterspuiten

	AS_C8	AS_C10	AS_C12	AS_C13	AS_C14	AS_C15	AS_C16	AS_C17	AS_C18:1	AS_C18		
Sample ID	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l		
blanco syringe	< 25	< 25	< 25	< 25	274	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25		
blank Chromafil AO-20/25	< 25	< 25	< 25	< 25	229	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25		
blank Chromafil AO-45/25	< 25	< 25	< 25	< 25	192	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25		
blank Chromafil RC-45/25	< 25	< 25	< 25	< 25	171	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25		
	AES_C12	AES_C13	AES_C14	SS_DE_C4:C4	SS_DE_C5:C5	SS_DE_cC6:cC6	SS_DE_C6:C6	SS_DE_C8:C8	SS_DE_C12:C12	SS_DE_C12:C13	SS_DE_C13:C13	SS_DE_C13:C14
Sample ID	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
blanco syringe	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
blank Chromafil AO-20/25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
blank Chromafil AO-45/25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
blank Chromafil RC-45/25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25
	SS_MEE_C12	SS_MEE_C14	SSM_ME_C16	SSM_ME_C18:1	SSM_ME_C18	LAS/ABS_C10	LAS/ABS_C11	LAS/ABS_C12	LAS/ABS_C13	LAS/ABS_C14		
Sample ID	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l		
blanco syringe	35	57	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25		
blank Chromafil AO-20/25	< 25	55	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25		
blank Chromafil AO-45/25	35	< 25	< 25	< 25	26	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25		
blank Chromafil RC-45/25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25		

4.4. VALIDATIE VAN ANIONISCHE SURFACTANTEN

4.4.1. PROCEDURE

De aangewende procedure (ontwerp WAC/IV/A/020) is opgenomen in bijlage E.

4.4.2. KALIBRATIE

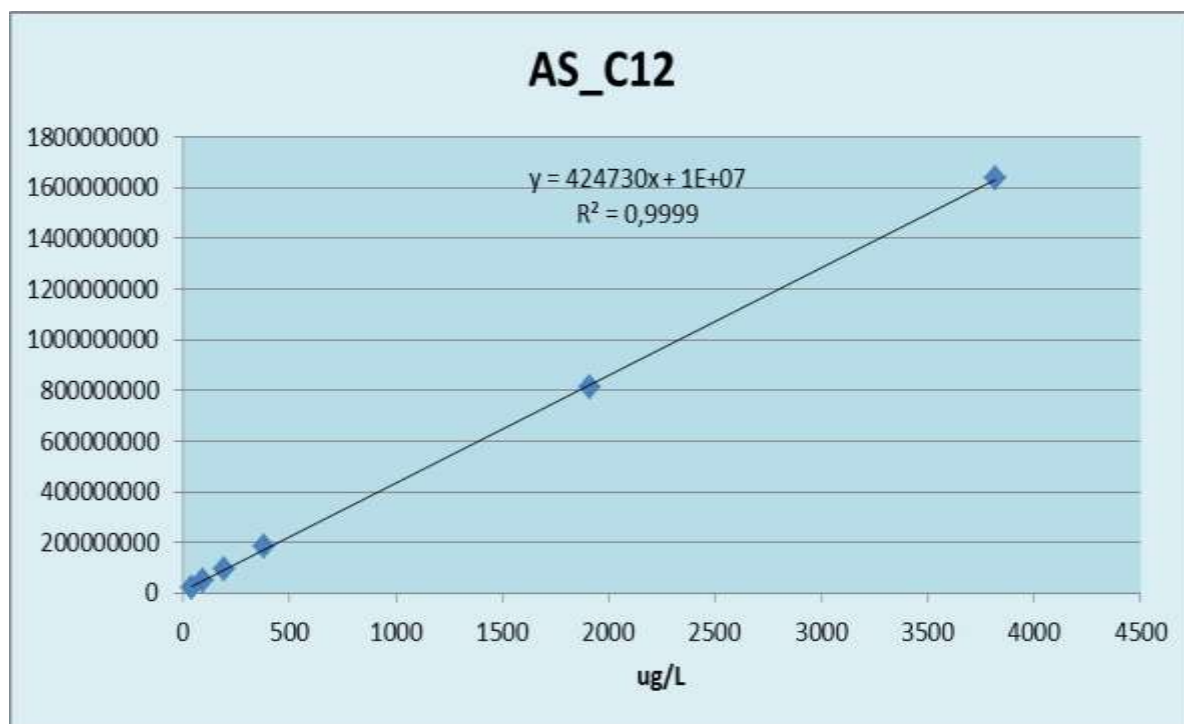
De kwantificatie gebeurt a.d.h.v. de externe standaardmethode. De kalibratie behelst de bepaling van de responsfactor van de onderstaande referentieverbindingen:

- Dodecylbenzene sulfonaat (lineair)	LAS C12
- 2-Ethylhexyl sulfaat (vertakt)	AS C8
- Decyl sulfaat (lineair)	AS C10
- Lauryl sulfaat (lineair)	AS C12
- Tridecyl sulfaat (vertakt)	AS C13
- Cetyl-stearyl sulfaat (lineair)	AS C16+C18
- Sec. heptadecyl sulfaat (vertakt)	AS C17
- Lauryl ether sulfaat (lineair)	AES C12
- Di-isobutyl sulfosuccinaat	SS EE C4:C4
- Dipentyl sulfosuccinaat	SS EE C5:C5
- Dihexyl sulfosuccinaat	SS EE C6:C6
- Dicyclohexyl sulfosuccinaat	SS EE cC6:cC6
- Di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat	SS EE C8:C8
- Ditridecyl sulfosuccinaat (vertakt)	SS EE C13:C13
- Talloyl sulfosuccinaat (lineair)	SSM ME C16+C18:1+C18
- Lauryl ether sulfosuccinaat (lineair)	SS MEE C12

Voor andere surfactanten die aan de watermonsters van de validatiestudie geaddedeerd werden, werden voor de kwantificatie de responsfactoren van vergelijkbare referentieverbindingen (structuur en retentietijd) genomen:

- Di-n-octyl sulfosuccinaat t.o.v. 2-ethylhexyl sulfosuccinaat
- Dodecylbenzeen sulfonaat (vertakt) t.o.v. dodecylbenzeen sulfonaat (lineair)
- n-octyl sulfaat t.o.v. 2-ethylhexyl sulfaat
- Oleyl sulfaat t.o.v. cetyl/stearyl sulfaat
- Tridecylether sulfaat t.o.v. lauryl ether sulfaat
- Tridecylbenzeen sulfonaat t.o.v. dodecylbenzeen sulfonaat (lineair)

Voor de bepaling van de responsfactoren werden minstens 5 verdunningen gemaakt en gemeten in het concentratiegebied van ca 25-3000 µg/l. De correlatiecoëfficiënt (R^2) was steeds $\geq 0,994$. Alleen voor talloyl sulfosuccinaat werd in het lage concentratiegebied geen goede lineaire correlatie bekomen en diende het werkgebied beperkt te worden. Een voorbeeld van een kalibratiediagramma is voor lauryl sulfaat opgenomen in Figuur 1.



Figuur 11: Kalibratiediagramma voor lauryl sulfaat

4.4.3. ADDITIES EN MEETWAARDEN

Aan de volgende monsters werden gekende hoeveelheden van anionische surfactanten toegevoegd:

Staal 1	Milli-Q
Staal 2	Certipro effluent
Staal 3	vijver Mol
Staal 4	RWZI Balen
Staal 5	Effluent Sappi
Staal 6	Industrieel effluent 20123382
Staal 7	Industrieel effluent 20124619
Staal 8	Industrieel effluent 20124316

De addities gebeurden op het niveau van resp. 70 en 400 µg/L. De exacte additiewaarden zijn opgenomen in Tabel 7. De anionische surfactanten werden bepaald in duplo, op 2 verschillende dagen, waarbij de monsters telkens vers werden aangemaakt. Elk geaddeerd monster werd driemaal gemeten. De meetwaarden zijn opgenomen in bijlage A. Waarden zijn gegeven voor de niet-geaddeerde monsters (enkelvoudige meting) en voor de lage en hoge additie (triplicate meting) en dit telkens per meetdag.

Tabel 7: Concentraties van geaddeerde anionische surfactanten in de watermonsters

Standaard	additie LAAG µg/L	additie HOOG µg/L
2-ethyl-hexyl_sulfate	74	370
cetyl-stearyl_sulfate	83	416
decylsulfate	77	384
di-2-ethyl_hexyl_sulfosuccinate	76	381
di-amyl_sulfosuccinate	82	409
dicyclohexyl_sulfosuccinate	75	373
dihexyl_sulfosuccinate	78	388
di-isobutyl_sulfosuccinate	86	432
di-octyl_sulfosuccinate	80	399
lauryl ether_sulfosuccinate	76	382
talloyl_sulfosuccinamate	82	408
di-tridecyl_sulfosuccinate	83	413
dodecylbenzenesulfonate_(br)	73	365
dodecylbenzenesulfonate_(lin)	80	401
laurylsulfate	71	355
n-octylsulfate	75	377
oleylsulfate	81	405
lauryl_monoether_sulfate	75	374
sec_heptadecyl_sulfate	74	372
tridecyl_ether_sulfate	76	379
tridecylbenzenesulfonate	78	388
tridecylsulfate	81	404

4.4.4. RESULTATEN

Niet-geaddeerde monsters

Uit de meetwaarden voor de niet-geaddeerde monsters (zie bijlage A) blijkt dat de monsters doorgaans geen belangrijke hoeveelheden (>50 µg/L) surfactanten bevatten, m.u.v. de effluenten 6 en 7 waarvoor talloyl sulfosuccinamaat, dodecylbenzeen sulfonaat en tridecylbenzeen sulfonaat werden teruggevonden en effluent 8 die dihexyl sulfosuccinaat en lauryl ether sulfosuccinaat bevatte. Verhoogde waarden (~100 µg/L) werden voor talloyl sulfosuccinamaat ook gemeten in de stalen 1,2 en 3 en voor lauryl sulfaat en lauryl monoether sulfaat in de effluenten 6 en 7. Bemerkt de meestal hogere waarden op dag 2 in vergelijking met dag 1, wellicht een gevolg van cross-contaminatie na injectie van geaddeerde monsters op het hoge concentratieniveau.

Herhaalbaarheid

Uit bijlage A blijkt de goede herhaalbaarheid van de triplicate metingen die voor elk monster werden uitgevoerd. De relatieve standaardafwijkingen (RSD) zijn <10%. Alleen voor talloyl sulfosuccinamaat worden soms sterk afwijkende waarden gemeten. Deze surfactant wordt dan ook best niet langer in de parameterlijst opgenomen.

Reproduceerbaarheid

O.b.v. de voor de verschillende monsters gemeten waarden op dag 1 en dag 2 werd de intralab reproduceerbaarheid bepaald (zie WAC/VI/A/001). De intralab reproduceerbaarheid is voor de onderzochte surfactanten samengevat in Tabel 8. Voor het lage concentratieniveau variëren de waarden van 5 tot 21%, voor het hoge concentratieniveau van 4 tot 16%. De hoogste waarde geldt telkens voor talloyl sulfosuccinamaat. De reproduceerbaarheid wordt, afhv. de surfactant, als goed tot aanvaardbaar beoordeeld.

Tabel 8: Intralab reproduceerbaarheid voor anionische surfactanten o.b.v. duplobepalingen

	LAAG	HOOG
2-ethyl-hexyl_sulfate	5%	4%
cetyl-stearyl_sulfate	5%	6%
decylsulfate	15%	4%
di-2-ethyl_hexyl_sulfosuccinate	11%	6%
di-amyl_sulfosuccinate	9%	8%
dicyclohexyl_sulfosuccinate	6%	9%
dihexyl_sulfosuccinate	19%	8%
di-isobutyl_sulfosuccinate	14%	7%
di-octyl_sulfosuccinate	11%	6%
lauryl_ether_sulfosuccinate	19%	8%
talloyl_sulfosuccinamate	21%	16%
di-tridecyl_sulfosuccinate	10%	9%
dodecylbenzenesulfonate_(br)	9%	6%
dodecylbenzenesulfonate_(lin)	9%	6%
laurylsulfate	11%	5%
n-octylsulfate	14%	13%
oleylsulfate	7%	6%
lauryl ether sulfate	15%	4%
sec_heptadecyl_sulfate	5%	6%
tridecyl_ether_sulfate	11%	8%
tridecylbenzenesulfonate	17%	10%
tridecylsulfate	11%	6%

Juistheid

In Tabel 8 zijn de terugvindingen samengevat voor addities van resp. 70 en 400 µg/L. Bemerkt dat de terugvindingen voor de monsters 6 en 7 niet opgenomen zijn. Om onduidelijke redenen werden

voor deze monsters en voor de meeste surfactanten (veel) te hoge terugvindingen bekomen. Mogelijk treedt onder invloed van de matrix een signaalversterkend effect op. Indien dit zo is zal voor de analyse van praktijkmonsters kwantificatie a.d.h.v. standaardadditie de regel zijn. Voor de andere 6 monsters worden voor het lage concentratiegebied gemiddelde terugvindingen van 70-110% bekomen, m.u.v. tridecyl ether sulfaat (67%) en lineair dodecylbenzeen sulfonaat (130%). Voor het hoge concentratiegebied bedragen de terugvindingen ca 100%, m.u.v. talloyl sulfosuccinamaat (71%), tridecyl sulfosuccinaat (137%) en lineair dodecylbenzeen sulfonaat (122%).

Bepalingsgrens

M.u.v. talloyl sulfosuccinamaat werd voor alle surfactanten een goede lineariteit bekomen vanaf 25 µg/L (met residuele afwijking <20%). Lagere concentraties kunnen gemeten worden, maar rekening houdend met het mogelijk optreden van verhoogde blancowaarden (zie de niet-geaddeerde monsters van dag 2) wordt voor de individuele verbinding 25 µg/L als bepalingsgrens gehanteerd.

Tabel 9: Terugvindingen voor anionische surfactanten voor addities van resp. 70 (laag) en 400 µg/L (hoog)

LAAG	Staal 1	Staal 2	Staal 3	Staal 4	Staal 5	Staal 8	gemidd.
2-ethyl-hexyl_sulfate	77%	110%	95%	85%	102%	86%	92%
cetyl-stearyl_sulfate	60%	101%	87%	97%	101%	86%	89%
decylsulfate	70%	88%	69%	78%	81%	67%	75%
di-2-ethyl_hexyl_sulfosuccinate	60%	91%	79%	90%	92%	84%	83%
di-amyl_sulfosuccinate	68%	90%	74%	80%	85%	68%	77%
dicyclohexyl_sulfosuccinate	65%	93%	77%	82%	88%	78%	81%
dihexyl_sulfosuccinate	63%	91%	81%	88%	93%	73%	82%
di-isobutyl_sulfosuccinate	63%	97%	85%	84%	97%	71%	83%
di-octyl_sulfosuccinate	59%	91%	79%	90%	92%	84%	83%
lauryl_ether_sulfosuccinate	62%	91%	81%	88%	93%	74%	81%
talloyl_sulfosuccinamate	*	*	*	*	*	*	*
di-tridecyl_sulfosuccinate	89%	99%	98%	130%	119%	194%	107%
dodecylbenzenesulfonate_(br)	61%	89%	74%	87%	86%	70%	78%
dodecylbenzenesulfonate_(lin)	107%	143%	116%	149%	132%	133%	130%
laurylsulfate	62%	84%	71%	82%	84%	92%	79%
n-octylsulfate	66%	100%	88%	90%	98%	75%	86%
oleylsulfate	74%	90%	78%	90%	91%	74%	83%
lauryl ether sulfate	63%	84%	70%	83%	84%	91%	79%
sec_heptadecyl_sulfate	68%	99%	82%	91%	94%	138%	95%
tridecyl_ether_sulfate	47%	75%	66%	73%	77%	65%	67%
tridecylbenzenesulfonate	89%	114%	99%	115%	118%	105%	107%
tridecylsulfate	59%	88%	77%	87%	89%	77%	79%
* slechte kalibratie in laag concentratiegebied							
HOOG	Staal 1	Staal 2	Staal 3	Staal 4	Staal 5	Staal 8	gemidd.
2-ethyl-hexyl_sulfate	113%	104%	111%	103%	104%	98%	106%
cetyl-stearyl_sulfate	99%	100%	97%	99%	100%	95%	98%
decylsulfate	110%	101%	106%	100%	101%	94%	102%
di-2-ethyl_hexyl_sulfosuccinate	99%	96%	96%	98%	96%	93%	96%
di-amyl_sulfosuccinate	106%	98%	100%	96%	98%	89%	98%
dicyclohexyl_sulfosuccinate	108%	99%	101%	97%	99%	89%	99%
dihexyl_sulfosuccinate	95%	91%	92%	92%	92%	96%	93%
di-isobutyl_sulfosuccinate	97%	92%	95%	90%	93%	80%	91%
di-octyl_sulfosuccinate	99%	96%	96%	98%	96%	93%	96%
lauryl_ether_sulfosuccinate	94%	91%	92%	92%	92%	96%	93%
talloyl_sulfosuccinamate	68%	49%	58%	96%	84%	71%	71%
di-tridecyl_sulfosuccinate	132%	138%	136%	145%	135%	212%	137%
dodecylbenzenesulfonate_(br)	102%	98%	98%	100%	99%	87%	97%
dodecylbenzenesulfonate_(lin)	126%	129%	122%	123%	127%	107%	122%
laurylsulfate	101%	97%	98%	101%	101%	94%	99%
n-octylsulfate	114%	103%	109%	106%	101%	93%	104%
oleylsulfate	109%	106%	108%	107%	107%	93%	105%
lauryl ether sulfate	101%	96%	99%	101%	101%	94%	99%
sec_heptadecyl_sulfate	111%	105%	103%	104%	104%	149%	105%
tridecyl_ether_sulfate	96%	92%	94%	93%	94%	81%	92%
tridecylbenzenesulfonate	113%	107%	108%	109%	113%	97%	108%
tridecylsulfate	98%	95%	96%	95%	96%	88%	95%

4.5. VALIDATIE VAN NIET-IONOGENE SURFACTANTEN

4.5.1. PROCEDURE

De aangewende procedure (ontwerp WAC/IV/A/021) is opgenomen in bijlage F.

4.5.2. KALIBRATIE

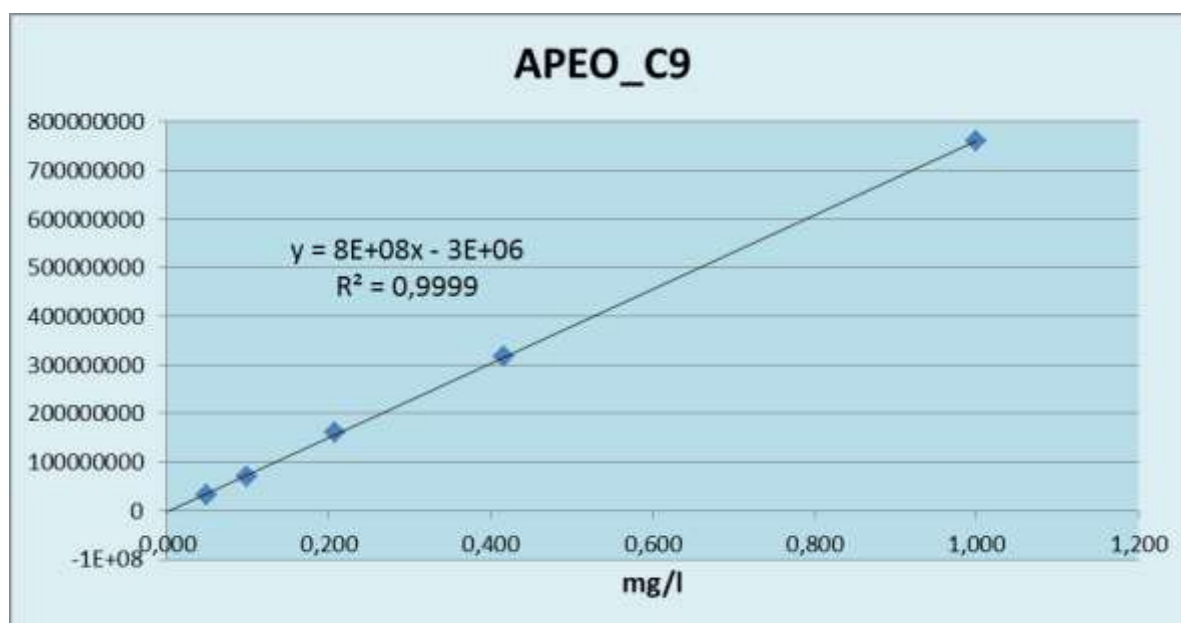
De kwantificatie gebeurt a.d.h.v. de externe standaardmethode. De kalibratie behelst de bepaling van de responsfactor van de onderstaande referentieverbindingen:

- Dodecylalkohol ethoxylaet (AEO C12)
- Nonylphenol ethoxylaet (APEO C9)
- Cocamide MEA
- Cocamide DEA
- Cocamide MIPA

Voor andere surfactanten die aan de watermonsters van de validatiestudie geaddieerd werden werden voor de kwantificatie de responsfactoren van vergelijkbare referentieverbindingen genomen:

- Alcohol ethoxylaten t.o.v. AEO C12
- Alkylfenoethoxylaten t.o.v. APEO C9

Voor de bepaling van de responsfactoren werden minstens 5 verdunningen gemaakt en gemeten in het concentratiegebied van ca 50-2500 µg/l. De correlatiecoëfficiënt (R^2) was steeds $\geq 0,994$. Een voorbeeld van een kalibratiediagramma is voor nonylfenoethoxylaet opgenomen in Figuur 12.



Figuur 12: Kalibratiediagramma voor nonylfenoethoxylaet

4.5.3. ADDITIES EN MEETWAARDEN

Aan de volgende monsters werden gekende hoeveelheden van niet-ionogene surfactanten toegevoegd:

Staal 1	Milli-Q
Staal 2	Certipro effluent
Staal 3	vijver Mol
Staal 4	RWZI Balen
Staal 5	Industrieel effluent 20124619
Staal 6	Industrieel effluent 20124316

De addities gebeurden op het niveau van ca 80 en 1000 µg/L. De exacte additiewaarden zijn opgenomen in Tabel 10. De niet-ionogene surfactanten werden bepaald in duplo, op 2 verschillende dagen, waarbij de monsters telkens vers werden aangemaakt. Elk geaddeerd monster werd driemaal gemeten. De meetwaarden zijn opgenomen in bijlage B. Waarden zijn gegeven voor de niet-geaddeerde monsters (enkelvoudige meting) en voor de lage en hoge additie (triplicate meting) en dit telkens per meetdag.

Tabel 10: Concentraties van geaddeerde niet-ionogene surfactanten in de watermonsters

Additie	Laag µg/l	Hoog µg/l
Cocamide MEA	88	1059
Cocamide DEA	91	1097
Cocamide MIPA	81	968
APEO C8	83	1001
APEO C9	85	1015
APEO C12	86	1027
AEO C12	45	538
AEO C13	91	1089
AEO C16	84	1013
AEO C18	79	950

4.5.4. RESULTATEN

Niet-geaddeerde monsters

Uit de meetwaarden voor de niet-geaddeerde monsters (zie bijlage B) blijkt dat de niet-geaddeerde monsters 1 tot 4 geen belangrijke hoeveelheden (>50 µg/L) surfactanten bevatten. Voor monster 5 worden wel belangrijke hoeveelheden alcoholethoxylaten (tot 10 mg/L!) en alkylfenoethoxylaten teruggevonden. In monster 6 valt de aanwezigheid van cocamide MEA op (1.5 en 1 mg/L op resp. dag 1 en dag 2).

Herhaalbaarheid

Uit bijlage B blijkt de goede herhaalbaarheid van de triplicate metingen die voor de geaddeerde monsters werden uitgevoerd. De relatieve standaardafwijkingen (RSD) zijn <10%.

Reproduceerbaarheid

O.b.v. de voor de verschillende geaddeerde monsters gemeten waarden op dag 1 en dag 2 werd de intralab reproduceerbaarheid bepaald (zie WAC/VI/A/001). De intralab reproduceerbaarheid is voor de onderzochte surfactanten samengevat in Tabel 11. Tegelijk is de concentratie range aangegeven waarin de surfactanten aangetroffen werden. De grijze velden komen overeen met de geaddeerde surfactanten.

Voor het lage concentratieniveau variëren de waarden van 4 tot 16%, voor het hoge concentratieniveau van 3 tot 10%, m.u.v. APEO C18, waarvoor telkens een te hoge RSD van 29% wordt bekomen. Deze surfactant ondervindt hoge retentie op de LC-kolom waardoor geen al te beste reproduceerbaarheid wordt bekomen. De intralab reproduceerbaarheid wordt als goed beoordeeld, behalve voor APEO C18.

Tabel 11: Intralab reproduceerbaarheid voor niet-ionogene surfactanten o.b.v. duplobepalingen van lage en hoge addities

	LAAG		HOOG	
	$\mu\text{g/l}$	RSD%	$\mu\text{g/l}$	RSD%
AEO_C10	<25		<25-171	
AEO_C11	<25		<25-405	
AEO_C12	63-7400	4%	598-7433	5%
AEO_C13	108-11073	8%	1153-11408	8%
AEO_C14	45-721	6%	257-746	5%
AEO_C15	<25-74		<25-77	
AEO_C16	<25-167	7%	436-2296	10%
AEO_C18	40-124	6%	506-1669	8%
APEO_C10	<50		50-173	3%
APEO_C11	<50		48-277	3%
APEO_C12	57-129	5%	143-1044	3%
APEO_C13	<50		49-106	3%
APEO_C14	<50		<50	
APEO_C15	<50		<50	
APEO_C16	43-66	6%	63-76	5%
APEO_C17	45-100	6%	98-164	5%
APEO_C18	43-162	29%	43-157	29%
APEO_C19	<50		51-137	4%
APEO_C6	<50		<50	
APEO_C7	<50		<50	

APEO_C8	69-129	4%	362-1281	3%
APEO_C9	53-117	4%	202-1150	3%
Cocamide_DEA	66-160	9%	749-1638	7%
Cocamide_MEA	<50-1628	12%	603-2865	7%
Cocamide_MIPA	<50-176	16%	614-1466	8%

Juistheid

In Tabel 12 zijn de terugvindingen samengevat voor addities van resp. 80 en 1000 µg/L. Uit de tabel blijkt dat voor de monsters 1, 2, 3, 4 en 6 de terugvindingen voor de resp. niet-ionogene surfactant min of meer constant zijn. Voor monster 5 worden inzonderheid voor de alcohol- en alkylfenoethoxylaten veel te lage of zelfs geen terugvindingen bekomen. Voor de alkanolamides zijn de terugvindingen beter (50-117%). De samenstelling van effluent 5 is van die aard dat versnelde biologische of chemische degradatie zich voordoet.

De gemiddelde terugvindingen voor de lage additie monsters zijn doorgaans onderschat, deze voor de hoge additie overschat. Voor de alcohol- en alkylfenoethoxylaten variëren de terugvindingen van 70 tot 159% voor de lage niveau monsters en van 90 tot 165% voor de hoge niveau monsters; de hoogste waarde is telkens voor AEO_C16. Bemerkt dat de kwantificatie van deze ethoxylaten gebeurt a.d.h.v. referentieverbindingen (resp. AEO_C12 en APEO_C9), waardoor variatie in terugvindingen tussen de ethoxylaten onderling onvermijdelijk is; er kunnen verschillen in responsfactor zijn, maar vooral het verschil in retentietijd zal resulteren in een verschillende matrixinvloed op het signaal. Voor alkanolamides worden wel acceptabele terugvindingen bekomen.

Bepalingsgrens

Voor de niet-ionogene surfactanten waarvoor geschikte standaarden ter beschikking waren (zie addities) werd een goede lineariteit bekomen vanaf 50 µg/L (met residuele afwijking <25%). Lagere concentraties kunnen gemakkelijk gemeten worden maar rekening houdend met het mogelijk optreden van verhoogde blancowaarden (zie de niet-geaddeerde monsters) wordt voor de individuele verbinding 50 µg/L als bepalingsgrens gehanteerd (voor de vroeg eluërende surfactanten kan 25 µg/L genomen worden).

Tabel 12: Terugvindingen voor addities van niet-ionogene surfactanten van resp. 80 (laag) en 1000 µg/L (hoog)

	LAAG						
	<i>Staal 1</i>	<i>Staal 2</i>	<i>Staal 3</i>	<i>Staal 4</i>	<i>Staal 5</i>	<i>Staal 6</i>	<i>Gemidd.</i>
AEO_C12	88%	84%	81%	82%	-	71%	81%
AEO_C13	122%	93%	88%	95%	-	80%	96%
AEO_C16	164%	159%	158%	159%	-	154%	159%
AEO_C18	124%	112%	106%	106%	39%	117%	101%
APEO_C12	93%	79%	78%	78%	-	90%	84%
APEO_C8	80%	84%	83%	90%	24%	91%	75%
APEO_C9	64%	68%	70%	71%	-	78%	70%
Cocamide_DEA	103%	102%	97%	100%	74%	112%	98%
Cocamide_MEA	107%	106%	102%	114%	50%	64%	90%
Cocamide_MIPA	100%	95%	84%	94%	81%	100%	92%

	HOOG						
	<i>Staal 1</i>	<i>Staal 2</i>	<i>Staal 3</i>	<i>Staal 4</i>	<i>Staal 5</i>	<i>Staal 6</i>	<i>Gemidd.</i>
AEO_C12	116%	116%	115%	115%	-	109%	114%
AEO_C13	115%	116%	116%	115%	-	115%	115%
AEO_C16	201%	198%	200%	200%	47%	145%	165%
AEO_C18	153%	156%	157%	161%	58%	122%	134%
APEO_C12	92%	93%	93%	92%	-	81%	90%
APEO_C8	116%	117%	117%	116%	33%	106%	101%
APEO_C9	104%	104%	104%	104%	-	89%	101%
Cocamide_DEA	125%	126%	126%	129%	79%	129%	119%
Cocamide_MEA	120%	123%	123%	124%	64%	114%	111%
Cocamide_MIPA	115%	122%	120%	123%	70%	117%	111%

4.6. VALIDATIE VAN KATIONISCHE SURFACTANTEN

4.6.1. PROCEDURE

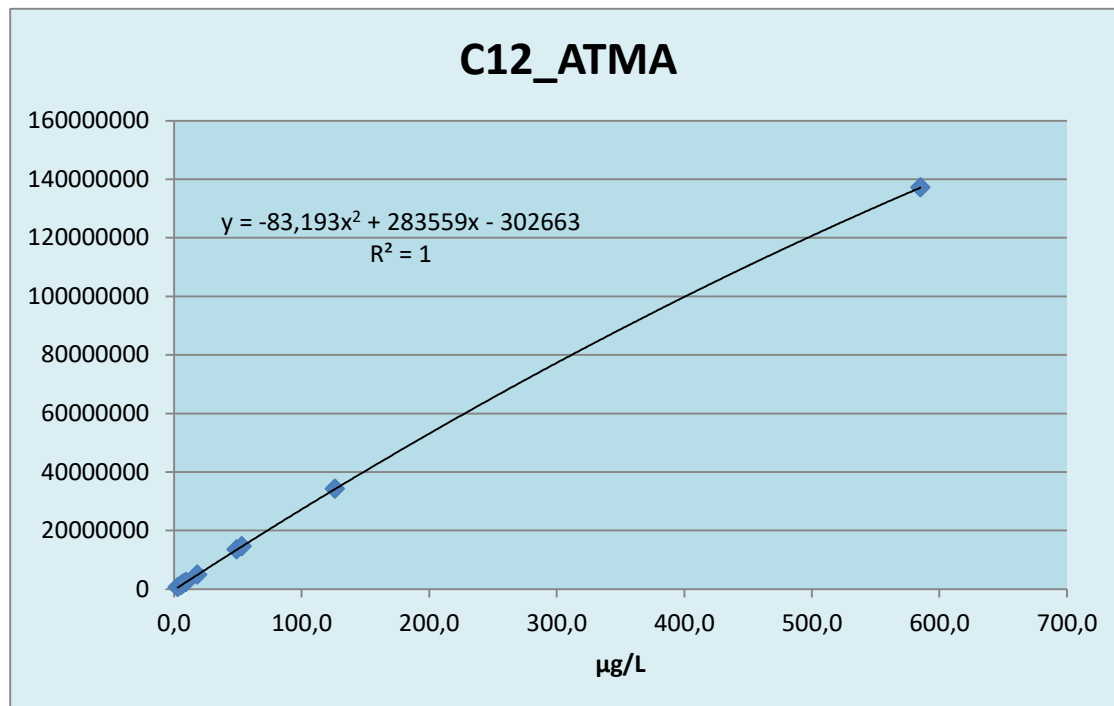
De gevolgde procedure is deze beschreven in WAC/IV/A/022.

4.6.2. KALIBRATIE

De kwantificatie gebeurt a.d.h.v. de externe standaardmethode. De kalibratie behelst de bepaling van de responsfactor van de onderstaande verbindingen:

dodecyltrimethylammonium bromide	C12_ATMA
tetradecyltrimethylammonium bromide	C14_ATMA
hexadecyltrimethylammonium bromide	C16_ATMA
octadecyltrimethylammonium bromide	C18_ATMA
didecyldimethylammonium bromide	C10_DADMA
didodecyldimethylammonium bromide	C12_DADMA
ditetradecyldimethylammonium bromide	C14_DADMA
dihexadecyldimethylammonium bromide	C16_DADMA
dioctadecyldimethylammonium bromide	C18_DADMA
dodecyldimethylbenzylammonium bromide	C12_ADMBA
tetradecyldimethylbenzylammonium chloride	C14_ADMBA
hexadecyldimethylbenzylammonium chloride	C16_ADMBA
octadecyldimethylbenzylammonium chloride	C18_ADMBA
octylphenoxyethoxyethyltrimethylbenzylammonium chloride	Benzeth
dodecylpyridinium chloride	C12_Pyr
hexadecylpyridinium bromide	C16_Pyr
dodecylisoquinolinium bromide	C12_Isoquin

Voor de bepaling van de responsfactoren werden minstens 5 verdunningen gemaakt en gemeten in het concentratiegebied van ca 3-600 µg/l. De correlatie tussen piekoppervlakte en concentratie is bijna lineair, toch werd gekozen voor een kwadratische benadering. De correlatiecoëfficiënt (R^2) was steeds $\geq 0,995$. Een voorbeeld van een kalibratiediagramma is voor C12_ATMA opgenomen in Figuur 13.



Figuur 13: Kalibratiediagramma voor C12_ATMA

4.6.3. ADDITIES EN MEETWAARDEN

Aan de volgende monsters werden gekende hoeveelheden van niet-ionogene surfactanten toegevoegd:

Staal 1	Milli-Q
Staal 2	Certipro effluent
Staal 3	vijver Mol
Staal 4	RWZI Balen
Staal 5	Effluent Sappi
Staal 6	Industrieel effluent 20123382
Staal 7	Industrieel effluent 20124619
Staal 8	Industrieel effluent 20124316

De addities gebeurden op het niveau van ca 80 en 400 µg/L. De exacte additiewaarden zijn opgenomen in Tabel 10. De niet-ionogene surfactanten werden bepaald in duplo, op 2 verschillende dagen, waarbij de monsters telkens vers werden aangemaakt. Elk geaddieerd monster werd driemaal gemeten. De meetwaarden zijn opgenomen in bijlage B. Waarden zijn gegeven voor de niet-geaddieerde monsters (enkelvoudige meting) en voor de lage en hoge additie (triplicate meting) en dit telkens per meetdag.

Tabel 13: Concentraties van geaddeerde kationische surfactanten in de watermonsters

	additie LAAG µg/L	additie HOOG µg/L
C12_ADMBA	72	362
C14_ADMBA	73	366
C16_ADMBA	74	371
C18_ADMBA	94	471
C12_ATMA	79	394
C14_ATMA	80	402
C16_ATMA	78	388
C18_ATMA	84	421
Benzeth	73	367
C10_DADMA	79	394
C12_DADMA	72	362
C14_DADMA	72	362
C16_DADMA	67	336
C18_DADMA	85	427
C12_Isoquin	89	446
C12_Pyr	68	339
C16_Pyr	84	420

4.6.4. RESULTATEN

Niet-geaddeerde monsters

Uit de meetwaarden voor de niet-geaddeerde monsters (zie bijlage C) blijkt dat de niet-geaddeerde monsters nauwelijks (<10 µg/L) kationische surfactanten bevatten. Alleen voor de lange keten dialkyldimethylammonium verbindingen (C14-C18 DADMA) worden verhoogde waarden gemeten, met de hoogste waarde voor C18 DADMA in effluent 8 (ca 500 µg/L).

Herhaalbaarheid

Uit bijlage B blijkt de goede herhaalbaarheid van de triplicate metingen die voor de geaddeerde monsters werden uitgevoerd. De relatieve standaardafwijkingen (RSD) zijn <10%. Alleen voor C14-DADMA, C16-DADMA en C18-DADMA zijn de herhaalbaarheden soms minder goed tot ronduit slecht. De gehalten van deze surfactanten worden als indicatief gerapporteerd.

Reproduceerbaarheid

O.b.v. de voor de verschillende geaddeerde monsters gemeten waarden op dag 1 en dag 2 werd de intralab reproduceerbaarheid bepaald (zie WAC/VI/A/001). De intralab reproduceerbaarheid is voor de onderzochte surfactanten samengevat in Tabel 14.

De waarden zijn duidelijk minder goed dan voor de anionische en niet-ionogene surfactanten. Voor het lage concentratieniveau variëren de waarden van 5 tot 25%, m.u.v. van C16 DADMA en C18 DADMA (resp. 31% en 30%). Voor het hoge concentratieniveau zijn de waarden beter en bedragen de RSD-waarden 5-17%, behalve voor C18 DADMA (38%). Dat de lange keten DADMA surfactanten zich moeilijk kwantitatief laten bepalen was reeds geweten, deze zijn daarom als indicatief in WAC/IV/A/22 opgenomen.

Tabel 14: Intralab reproduceerbaarheid voor kationische surfactanten o.b.v. duplobepalingen

	LAAG	HOOG
C12ADMBA	10%	9%
C14ADMBA	10%	7%
C16ADMBA	18%	10%
C18ADMBA	12%	5%
C12ATMA	6%	9%
C14ATMA	7%	7%
C16ATMA	24%	19%
C18ATMA	19%	9%
Benzeth	7%	7%
C10DADMA	21%	17%
C12DADMA	16%	7%
C14DADMA	10%	6%
C16DADMA	31%	13%
C18DADMA	30%	38%
C12 isoquin	5%	3%
C12Pyr	12%	9%
C16Pyr	25%	17%

Juistheid

In Tabel 15 zijn de terugvindingen samengevat voor addities van resp. 80 en 400 µg/L. Een onderscheid is gemaakt tussen dag 1 en dag 2.

Uit de tabel van dag 1 blijkt dat voor de laag niveau monsters de terugvindingen systematisch overschat zijn; de gemiddelde terugvindingen variëren van 109 tot 156% (er werd geen rekening gehouden met de sterk afwijkende terugvindingen voor de C14 DADMA en C16 DADMA, voor C18 DADMA zijn zelfs geen waarden opgenomen wegens alles behalve consistent). Voor de hoog niveau monsters zijn de terugvindingen, m.u.v. de indicatieve DADMA's, wel goed; ze bedragen 107-115%.

Voor dag 2 worden voor de laag niveau monsters meer aanvaardbare, zij het opnieuw overschatte, terugvindingen bekomen; de waarden variëren van 102 tot 147% (C14 DADMA, C16 DADMA en C18 DADMA werden niet in beschouwing genomen). Voor de hoog niveau monsters zijn de terugvindingen opnieuw goed; ze bedragen 87-112%.

De oorzaak voor de minder goede terugvindingen van de laag niveau monsters dient mogelijk gezocht te worden in een niet-adequate additie (niet homogene verdeling in additie-oplossing a.g.v. wandeffecten of micelvorming)

Bepalingsgrens

Voor de kationische surfactanten werd een goede correlatie bij de kalibratie bekomen vanaf 3 µg/L (met residuele afwijking <20%). Rekening houdend met het mogelijk optreden van verhoogde blancowaarden (zie de niet-geaddeerde monsters) wordt voor de individuele verbinding 10 µg/L als bepalingsgrens gehanteerd.

4.7. BESLUIT VALIDATIE

Uit de bovenstaande validatie-oefeningen kan besloten worden dat de voorgestelde methoden geschikt zijn voor de specifieke detectie en reproduceerbare bepaling van de meeste geselecteerde surfactanten. Alleen m.b.t. de terugvindingen stellen zich soms problemen; sterk afwijkende terugvindingen, zowel in de negatieve als positieve zin, kunnen zich voordoen. Mogelijk spelen matrixeffecten hier een rol en kan alleen kwantificatie a.d.h.v. standaardadditie hier een oplossing bieden. Afwijkende terugvindingen zullen sowieso in een verhoging van de meetonzekerheid resulteren.

Een aantal anionische en niet-ionogene surfactanten worden gekwantificeerd t.o.v. vergelijkbare referentieverbindingen; het bekomen gehalte is dus niet absoluut maar methode-bepaald. Dit laatste impliceert dat vergelijkbare interlaboratoriumresultaten zullen bekomen indien de laboratoria zich houden aan het kwantificatievoorschrift, maar dat het bekomen gehalte niet noodzakelijk overeenkomt met het werkelijke gehalte.

Tabel 15: Terugvindingen voor addities van kationische surfactanten van resp. 80 (laag) en 400 µg/L (hoog)

DAG 1																	
Monstertype	C12ADMB	C14ADMB	C16ADMB	C18ADMB	C12ATMA	C14ATMA	C16ATMA	C18ATMA	Benzeth	C10DADMA	C12DADMA	C14DADMA	C16DADMA	C18DADMA	C12 isoquin	C12Pyr	C16Pyr
%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov
Staal 1-KAT-Laat-A	97%	101%	101%	98%	83%	90%	96%	93%	93%	99%	94%	97%	71%	-	94%	89%	99%
Staal 2-KAT-Laat-A	134%	149%	173%	207%	118%	136%	157%	176%	130%	155%	192%	253%	281%	-	150%	128%	178%
Staal 3-KAT-Laat-A	130%	142%	159%	192%	114%	131%	147%	163%	125%	144%	175%	217%	196%	-	145%	126%	163%
Staal 4-KAT-Laat-A	142%	158%	178%	218%	125%	142%	164%	186%	137%	158%	201%	265%	277%	-	162%	138%	190%
Staal 5-KAT-Laat-A	135%	147%	171%	205%	123%	146%	153%	172%	129%	149%	188%	247%	245%	-	148%	140%	174%
Staal 6-KAT-Laat-A	103%	106%	80%	70%	119%	69%	57%	64%	84%	90%	91%	170%	109%	-	126%	101%	95%
Staal 7-KAT-Laat-A	94%	104%	106%	67%	104%	42%	63%	89%	61%	133%	128%	257%	268%	-	118%	84%	109%
Staal 8-KAT-Laat-A	136%	166%	200%	183%	113%	120%	154%	188%	134%	151%	179%	238%	390%	-	142%	124%	199%
Gemiddelde	121%	134%	146%	155%	112%	109%	124%	141%	112%	135%	156%	218%	229%	-	135%	116%	151%
Staal 1-KAT-Hoog-A	104%	103%	103%	104%	97%	106%	101%	94%	100%	102%	104%	103%	126%	-	106%	101%	105%
Staal 2-KAT-Hoog-A	127%	130%	131%	139%	120%	128%	135%	131%	123%	127%	136%	142%	208%	-	128%	125%	137%
Staal 3-KAT-Hoog-A	117%	119%	121%	130%	108%	116%	120%	120%	112%	118%	126%	137%	197%	-	117%	115%	125%
Staal 4-KAT-Hoog-A	119%	124%	129%	142%	116%	124%	128%	126%	115%	122%	138%	154%	252%	-	121%	123%	133%
Staal 5-KAT-Hoog-A	120%	123%	126%	140%	114%	125%	128%	125%	116%	122%	136%	154%	249%	-	122%	119%	133%
Staal 6-KAT-Hoog-A	79%	77%	74%	69%	99%	56%	44%	62%	71%	69%	82%	114%	120%	-	88%	80%	68%
Staal 7-KAT-Hoog-A	75%	80%	110%	66%	87%	40%	50%	89%	56%	104%	113%	142%	249%	-	80%	71%	76%
Staal 8-KAT-Hoog-A	116%	123%	132%	132%	107%	108%	105%	114%	114%	110%	129%	144%	300%	-	116%	110%	127%
Gemiddelde	107%	110%	116%	115%	106%	100%	101%	108%	101%	109%	120%	136%	213%	-	110%	105%	113%

Tabel 15: Terugvindingen voor addities van kationische surfactanten van resp. 80 (laag) en 400 µg/L (hoog) (vervolg)

DAG 2																	
Monstertype	C12ADMB	C14ADMB	C16ADMB	C18ADMB	C12ATMA	C14ATMA	C16ATMA	C18ATMA	Benzeth	C10DADMA	C12DADMA	C14DADMA	C16DADMA	C18DADMA	C12 isoquin	C12Pyr	C16Pyr
%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov	%recov
Staal 1-KAT-Laat-A	92%	101%	98%	114%	92%	98%	96%	92%	96%	102%	93%	80%	169%	-	109%	85%	108%
Staal 2-KAT-Laat-A	116%	130%	140%	203%	116%	123%	134%	147%	117%	133%	159%	294%	351%	-	146%	117%	159%
Staal 3-KAT-Laat-A	111%	126%	130%	187%	114%	126%	128%	137%	114%	128%	148%	255%	299%	-	137%	109%	149%
Staal 4-KAT-Laat-A	117%	132%	143%	212%	113%	134%	139%	152%	122%	138%	165%	290%	324%	-	151%	119%	160%
Staal 5-KAT-Laat-A	117%	134%	145%	216%	118%	126%	138%	152%	118%	137%	168%	315%	371%	-	146%	114%	161%
Staal 6-KAT-Laat-A	78%	83%	54%	52%	107%	60%	35%	43%	71%	57%	71%	165%	192%	-	114%	79%	53%
Staal 7-KAT-Laat-A	89%	102%	74%	55%	93%	45%	27%	61%	58%	68%	98%	234%	301%	-	119%	66%	51%
Staal 8-KAT-Laat-A	113%	137%	147%	138%	109%	106%	121%	129%	116%	122%	119%	214%	355%	-	139%	104%	164%
Gemiddelde	104%	118%	116%	147%	108%	102%	102%	114%	102%	111%	128%	231%	295%	-	133%	99%	126%
Staal 1-KAT-Hoog-A	96%	97%	91%	104%	97%	98%	88%	86%	95%	94%	91%	113%	120%	-	107%	95%	101%
Staal 2-KAT-Hoog-A	110%	116%	121%	141%	103%	115%	114%	126%	109%	113%	131%	163%	182%	-	125%	109%	129%
Staal 3-KAT-Hoog-A	110%	114%	117%	134%	104%	114%	113%	121%	106%	109%	124%	152%	162%	-	121%	104%	125%
Staal 4-KAT-Hoog-A	111%	117%	124%	143%	98%	116%	114%	128%	110%	111%	134%	166%	187%	-	124%	110%	132%
Staal 5-KAT-Hoog-A	111%	116%	120%	143%	104%	119%	120%	125%	110%	113%	134%	167%	191%	-	124%	111%	130%
Staal 6-KAT-Hoog-A	62%	63%	55%	58%	83%	45%	29%	47%	59%	48%	68%	116%	109%	-	80%	67%	43%
Staal 7-KAT-Hoog-A	63%	73%	85%	60%	73%	37%	26%	70%	49%	59%	99%	141%	168%	-	77%	58%	45%
Staal 8-KAT-Hoog-A	104%	110%	119%	110%	97%	97%	88%	100%	104%	97%	102%	140%	189%	-	116%	101%	118%
Gemiddelde	96%	100%	104%	112%	95%	93%	87%	100%	93%	93%	110%	145%	163%	-	109%	94%	103%

HOOFDSTUK 5. HOUDBAARHEIDSTESTEN

Om een idee te krijgen van de mate waarin surfactanten houdbaar zijn in watermonsters, werden aan een aantal watermonstertypes surfactanten geaddieerd en werden de concentraties opgevolgd in de tijd.

5.1. PROEFOPZET

Volgende monsters werden geselecteerd:

- Mineraalwater (waarvan aangenomen wordt dat dit kiemvrij is)
- Oppervlaktewater (kanaal)
- Huishoudelijk afvalwater

Bemerkt dat geen industrieel effluent werd meegenomen aangezien de samenstelling hiervan zeer variabel is.

Aan de monsters werden de resp. anionische, niet-ionogene en kationische surfactanten geaddieerd in een concentratie van 400 µg/L (indiv.).

Aan de watermonsters werden resp. volgende conserveermiddelen toegevoegd:

- geen
- additief 1: 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol 0.1% (add1)
- additief 2: 1% F-SOLV (YVSOLAB) (add2)

De monsters werden bewaard bij 4°C.

De surfactantconcentraties werden bepaald op volgende tijdstippen: 0, 1, 3, 4, 7, 8, 11, 14 en 17 dagen.

5.2. RESULTATEN

In Figuur 14, Figuur 15, Figuur 16, Figuur 17, Figuur 18, Figuur 19 en Figuur 20 zijn voor een aantal typische vertegenwoordigers van de surfactantgroepen het verloop van de concentratie i.f.v. de tijd grafisch weergegeven. Analoge diagrammen worden bekomen voor de andere surfactanten van de surfactantgroepen.

Uit Figuur 14, Figuur 15 en Figuur 16 kan afgeleid worden dat in de onderzochte waters de anionische surfactanten (alkyl sulfaat, alkylbenzeen sulfonaat, alkyl sulfosuccinaat) minstens 10 dagen stabiel zijn onafhankelijk van het toegevoegde additief. Voor dag 14 is wel een afname in concentratie waar te nemen; deze is het meest uitgesproken voor het oppervlaktewater.

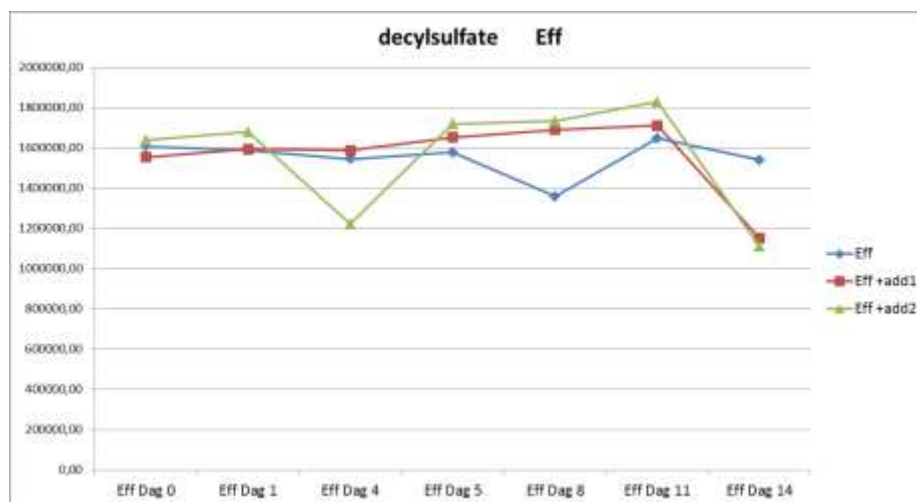
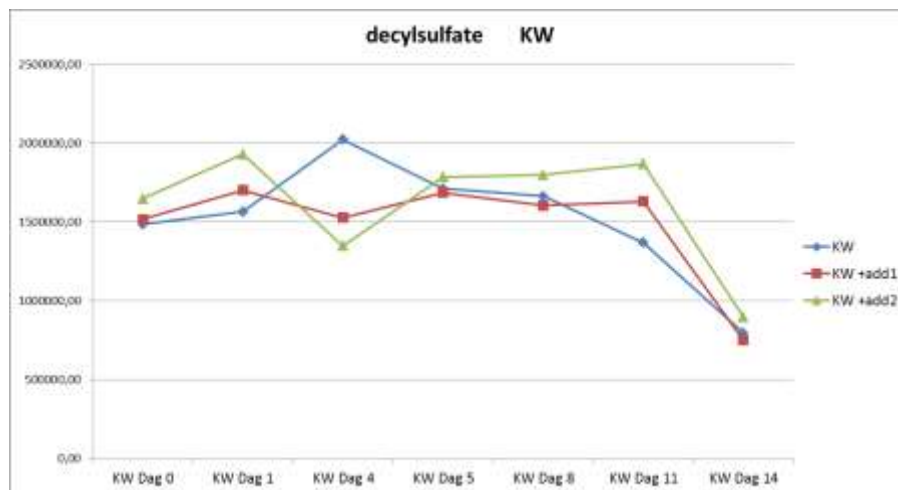
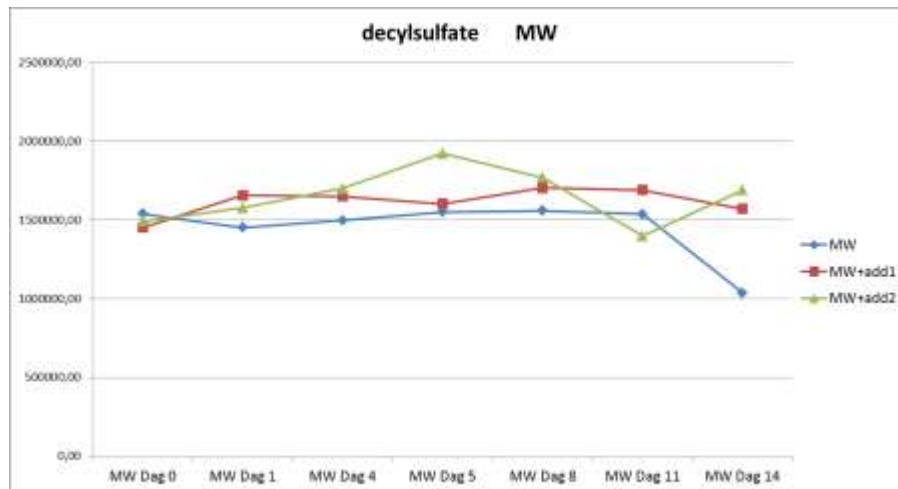
Voor tridecylalkohol ethoxylaat wordt een vergelijkbaar verloop waargenomen (Figuur 17). Het surfactant is minstens 10 dagen stabiel, maar vanaf dag 13 wordt afbraak waargenomen. De mate

van degradatie is het meest uitgesproken voor het RWZI effluent en het minst voor mineraalwater. Voor nonylfenol ethoxylaet (Figuur 18) wordt geen afbraak vastgesteld in de onderzochte waters gedurende de periode van 16 dagen; alkylfenol ethoxylaten lijken stabiel en alkoolethoxylaten. Alkanolamides zijn stabiel over de onderzochte periode (Figuur 19); de meetresultaten vertonen wel wat spreiding op het einde van deze periode.

Van kationische surfactanten is geweten dat deze persistenter zijn. In Figuur 20 is dan ook geen indicatie van degradatie waar te nemen.

Op basis van de bekomen resultaten bij deze houdbaarheidstesten kan besloten worden dat surfactanten minstens 10 dagen houdbaar zijn in drink-, grond- en oppervlaktewater en in RWZI effluents. Over de houdbaarheid in industriële effluents kan geen uitspraak gedaan worden; de houdbaarheid hangt af van de chemische en microbiële samenstelling en deze is gerelateerd met de wijze en mate van afvalwaterzuivering.

Figuur 14: Houdbaarheidsdiagram voor decyl sulfaat in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)



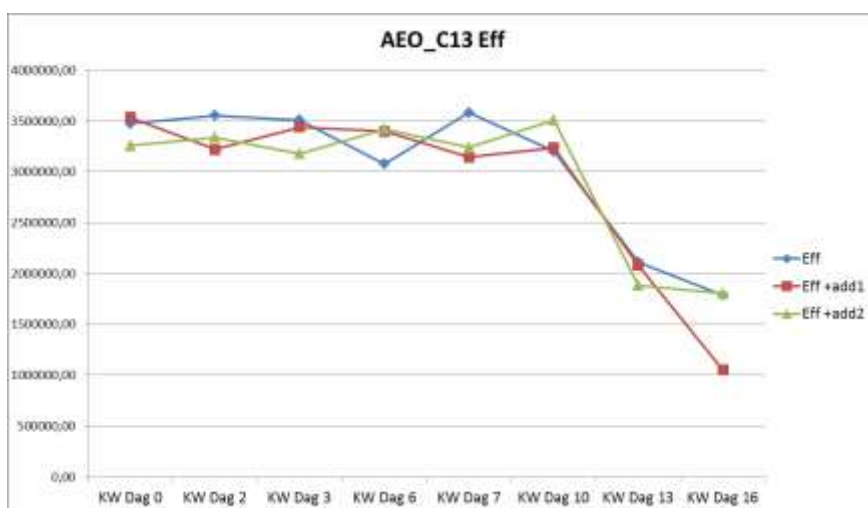
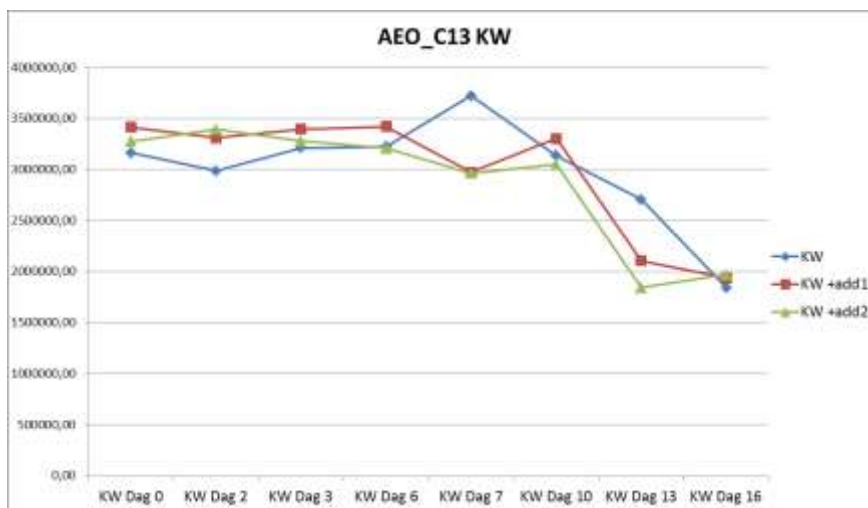
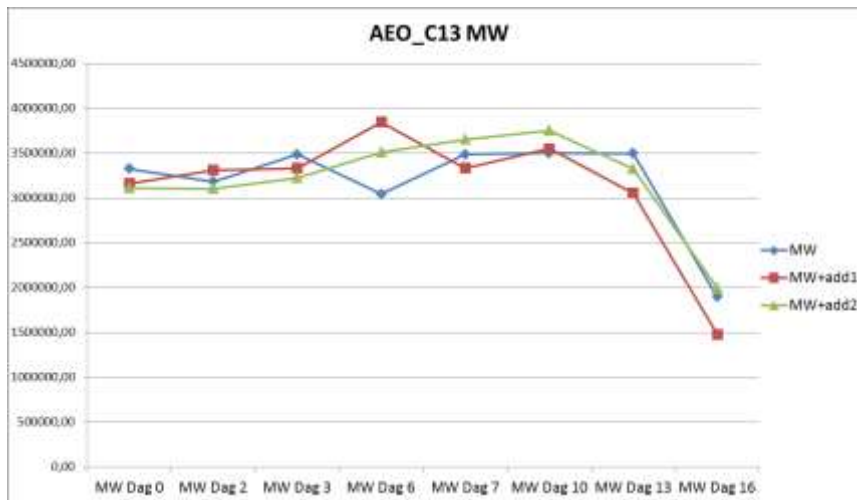
Figuur 15: Houdbaarheidsdiagram voor lineair dodecylbenzeen sulfaat in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)



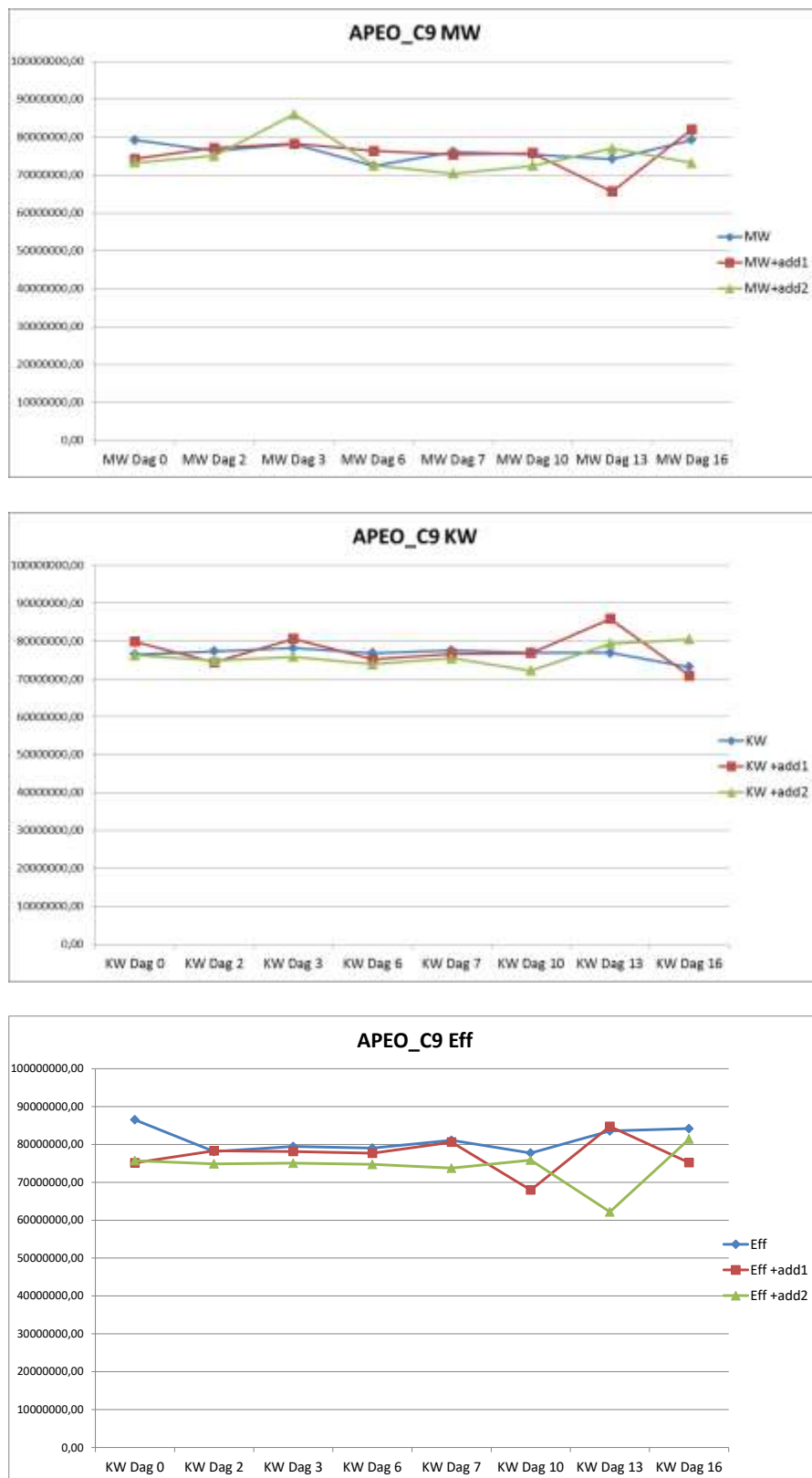
Figuur 16: Houdbaarheidsdiagram voor di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)



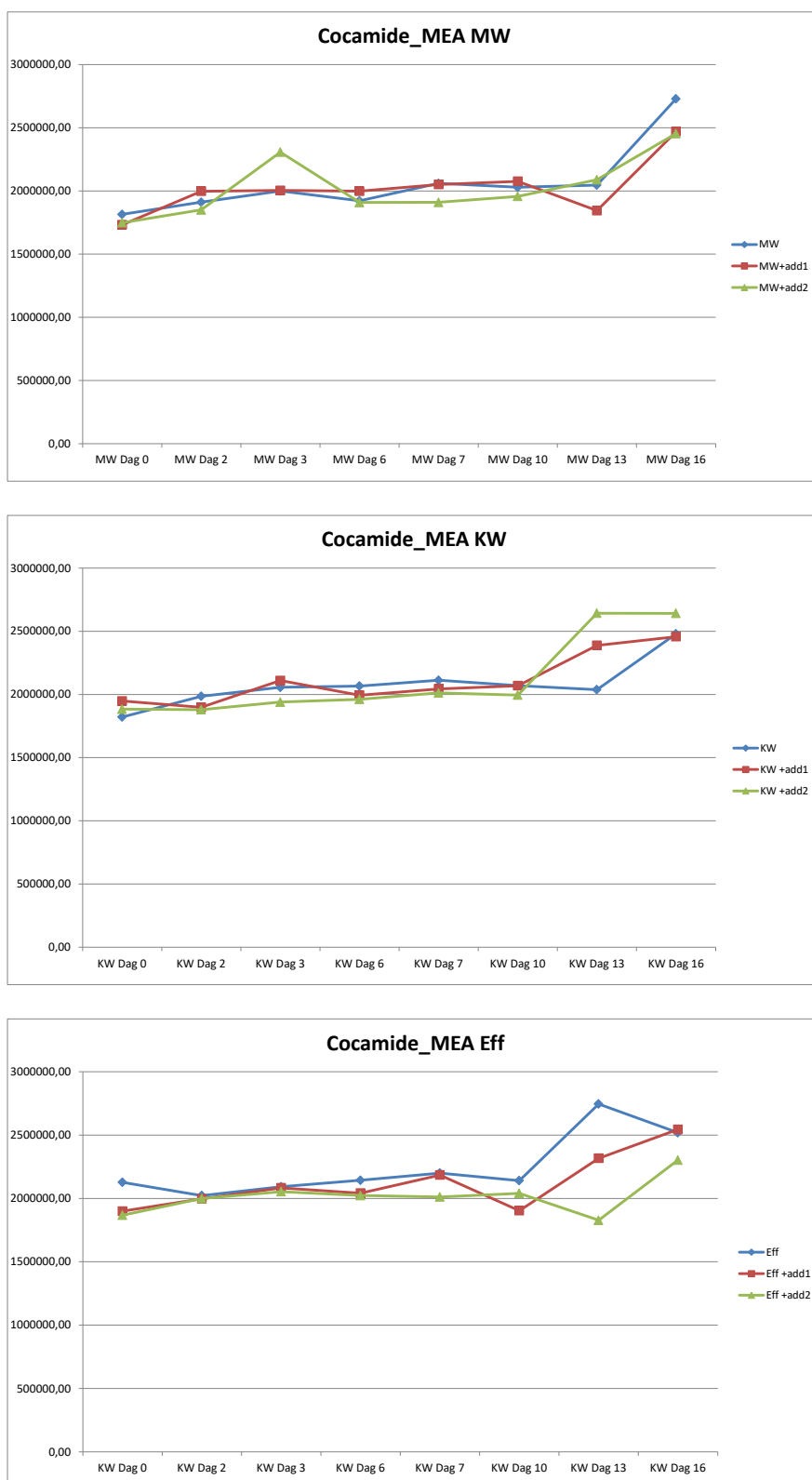
Figuur 17: Houdbaarheidsdiagram voor tridecylalkohol ethoxylaat in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)



Figuur 18: Houdbaarheidsdiagram voor nonylfenol ethoxylaate in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)



Figuur 19: Houdbaarheidsdiagram voor cocamide mono-ethanolamine in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)



Figuur 20: Houdbaarheidsdiagram voor hexadecyltrimethyl ammonium in mineraalwater (MW), kanaalwater (KW) en RWZI effluent (Eff)



HOOFDSTUK 6. PROEFRONDE

6.1. INLEIDING

Met het oog op de verdere evaluatie van de hierboven ontwikkelde methoden en de implementatie van de methoden in de laboratoria werd besloten om een proefronde te organiseren met deelname van de geïnteresseerde laboratoria. Deze laboratoria dienden over een accurate massa LC-MS te beschikken. De deelnemende laboratoria zijn hieronder aangegeven:

- LABO 1 (*geanomimiseerd*)
- LABO 2
- LABO 3
- LABO 4

De proefronde had enkel plaats voor anionische en niet-ionogene surfactanten. De bepaling van kationische surfactanten werd reeds in de erkenningsronden geëvalueerd. Er werden een geaddeerd oppervlaktewater, RWZI effluent en industrieel effluent (chemie) aangeboden. De proefronde had plaats in december 2013. Aan de laboratoria werden vooraf de ontwerp WAC methoden bezorgd.

6.2. ORGANISATIE VAN DE PROEFRONDE

Voor de uitvoering van de proefronde werden aan de laboratoria oplossingen en watermonsters aangeboden. Het betrof voor elke surfactantgroep een kwalitatieve standaard voor de implementatie van de instrumentele methode, een kwantitatieve standaard voor de aanmaak van de kalibratiereeks, additiestandaarden voor aanmaak van de te analyseren monsters en watermonsters waaraan de additie diende te gebeuren.

Voor de **niet-ionogene** surfactanten werden volgende waters en oplossingen aangemaakt:

- Mengstandaard in methanol (niet-kwantitatief) voor het vastleggen van de retentietijdsgebieden met volgende verbindingen:
 - o AEO C12, AEO C13, AEO C16, AEO C18, APEO C8, APEO C9, APEO C12, cocamide MEA, cocamide DEA en cocamide MIPA
- Mengstockstandaard voor de kwantificatie en de aanmaak van de kalibratiereeks, 200 mg/l in methanol, met volgende verbindingen:
 - o AEO C12, APEO C9, cocamide MEA, cocamide DEA en cocamide MIPA
- Gefiltreerd oppervlaktewater (kanaal Bocholt-Herentals), 1 L
- Standaard voor additie aan oppervlaktewater met volgende verbindingen, in een concentratie van ca 50 mg/l in methanol (laboratoria adderen 1 ml oplossing aan 100 ml van het oppervlaktewater, zodat de eindconcentratie ca 0.5 mg/l per verbinding bedraagt):
 - o AEO C13, AEO C16, APEO C8, APEO C9, cocamide DEA
- RWZI effluent (huishoudelijk afvalwater Aalst), 1 L

- Standaard voor additie aan RWZI effluent met volgende verbindingen, in een concentratie van ca 200 mg/l in methanol (laboratoria adderen 1 ml oplossing aan 100 ml van het huishoudelijk afvalwater, zodat de eindconcentratie ca 2 mg/l per verbinding bedraagt):
 - o AEO C12, AEO C18, APEO C9, APEO C12, cocamide MEA
- Industrieel effluent (EOC), 1 L
- Standaard voor additie aan industrieel effluent met volgende verbindingen, in een concentratie van ca 200 mg/l (laboratoria adderen 1 ml oplossing aan 100 ml van het effluent, zodat de eindconcentratie ca 2 mg/l per verbinding bedraagt):
 - o AEO C13, AEO C16, AEO C18, APEO C8, APEO C9, APEO C12, cocamide MIPA

Voor de **anionische** surfactanten werden volgende waters en oplossingen aangemaakt:

- Mengstandaard in methanol (niet-kwantitatief) voor het vastleggen van de retentietijdsgebieden met volgende verbindingen:
 - o Dodecylbenzene sulfonaat (lineair)
 - o Dodecylbenzene sulfonaat (vertakt)
 - o Tridecylbenzene sulfonaat (vertakt)
 - o 2-Ethylhexyl sulfaat
 - o Decyl sulfaat (lineair)
 - o Lauryl sulfaat (lineair)
 - o Tridecyl sulfaat (vertakt)
 - o Cetyl-stearyl sulfaat (lineair)
 - o Sec. heptadecyl sulfaat (vertakt)
 - o Oleyl sulfaat (lineair)
 - o Lauryl ether sulfaat (lineair)
 - o Tridecyl ether sulfaat (vertakt)
 - o Di-isobutyl sulfosuccinaat
 - o Di-pentyl sulfosuccinaat
 - o Dihexyl sulfosuccinaat
 - o Dicyclohexyl sulfosuccinaat
 - o Di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat
 - o Ditridecyl sulfosuccinaat (vertakt)
 - o Talloyl sulfosuccinamaat (lineair)
 - o Lauryl ether sulfosuccinaat (lineair)
- Mengstockstandaard voor kwantificatie en aanmaak kalibratiereeks, 200 mg/l in methanol met volgende verbindingen:
 - o Dodecylbenzene sulfonaat (lin)
 - o 2-Ethylhexyl sulfaat
 - o Decyl sulfaat (lineair)
 - o Lauryl sulfaat (lineair)
 - o Tridecyl sulfaat (vertakt)
 - o Cetyl-stearyl sulfaat (lineair)
 - o Sec. heptadecyl sulfaat (vertakt)
 - o Lauryl ether sulfaat (lineair)
 - o Di-isobutyl sulfosuccinaat
 - o Di-pentyl sulfosuccinaat
 - o Dihexyl sulfosuccinaat
 - o Dicyclohexyl sulfosuccinaat
 - o Di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat
 - o Ditridecyl sulfosuccinaat (vertakt)
 - o Talloyl sulfosuccinamaat (lineair)

- Lauryl ether sulfosuccinaat (lineair)
- Gefiltreerd oppervlaktewater (kanaal Bocholt-Herentals), 1 L
- Standaard voor additie aan oppervlaktewater met volgende verbindingen, in een concentratie van ca 20 mg/l in methanol (laboratoria adderen 1 ml oplossing aan 100 ml van het oppervlaktewater, zodat de eindconcentratie ca 0.2 mg/l per verbinding bedraagt):
 - Dodecylbenzene sulfonaat (lin)
 - Tridecyl sulfaat (vertakt)
 - Lauryl ether sulfaat (lineair) (50 mg/l)
 - Dihexyl sulfosuccinaat
- RWZI effluent (huishoudelijk afvalwater Aalst), 1 L
- Standaard voor additie aan RWZI effluent met volgende verbindingen, in een concentratie van ca 50 mg/l in methanol (laboratoria adderen 1 ml oplossing aan 100 ml van het huishoudelijk afvalwater, zodat de eindconcentratie ca 0.5 mg/l per verbinding bedraagt):
 - Dodecylbenzene sulfonaat (vertakt)
 - Lauryl sulfaat (lineair)
 - Ditridecyl sulfosuccinaat (vertakt)
 - Lauryl ether sulfosuccinaat (lineair) (100 mg/l)
- Industrieel effluent (EOC), 1 L
- Standaard voor additie aan industrieel effluent met volgende verbindingen, in een concentratie van ca 100 mg/l (laboratoria adderen 1 ml oplossing aan 100 ml van het effluent, zodat de eindconcentratie ca 1 mg/l per verbinding bedraagt):
 - Tridecylbenzene sulfonaat (vertakt)
 - Cetyl-stearyl sulfaat (lineair)
 - Lauryl ether sulfaat (lineair)
 - Talloyl sulfosuccinamaat (lineair)

Opmerking

Vooraleer de monsters rond te sturen werd nagegaan of de geaddeerde surfactanten voldoende werden terugggevonden in de resp. waters, of m.a.w. geen te grote ion suppressie optreedt onder invloed van de monstermatrix.

Verzending

De monsters en kalibratie- en additieoplossingen werden met een koerierdienst aan de onderstaande laboratoria bezorgd. Aan de verzending werd een instructieblad en een invulblad toegevoegd (deze werden ook elektronisch bezorgd). Het instructieblad is opgenomen in bijlage D

6.3. RESULTATEN

De meegedeelde resultaten voor de bepaling van anionische en niet-ionogene surfactanten zijn opgenomen in resp. Tabel 17 en Tabel 18. Tegelijk zijn de geaddeerde waarden aangegeven. De resultaten voor de addities zijn met grijze achtergrond aangegeven.

LABO 1 diende geen resultaten in; LABO 1 stelde ernstige contaminatie vast van de door hen gebruikte spuitfilters en kon geen betrouwbare resultaten rapporteren.

LABO 4 rapporteerde wel resultaten, maar er was geen overeenkomst met de additie-waarden, noch met de waarden van LABO 2 en LABO 3. De waarden van LABO 4 werden daarom niet opgenomen in het resultatenoverzicht. De resultaten werden besproken in de werkgroep organische analyses van 25/02/2014.

Ter informatie is in Tabel 16 aangegeven welke hoge resolutie LC-MS configuratie ingeschakeld werd door de resp. laboratoria.

Niet-ionogene surfactanten:

- Oppervlaktewater:
Er is een redelijke overeenkomst tussen de waarden bekomen door LABO 2 en LABO 3. Er worden geen vals positieven gedetecteerd (afwezige surfactanten worden door beide laboratoria als < of ND gerapporteerd). Afwijkingen zijn er wel voor AEO C13 en AEO C16, waarvoor LABO 3 telkens te weinig en LABO 2 te veel terugvindt t.o.v. de additie; aangezien gekwantificeerd wordt a.d.h.v. de responsfactor bekomen voor AEO C12 kan de terugvinding van de andere AEOs afwijken van 100%.
- RWZI effluent:
Er is een redelijke overeenkomst tussen de waarden bekomen door LABO 2 en LABO 3. Er worden geen vals positieven gedetecteerd (afwezige surfactanten worden door beide laboratoria als < of ND gerapporteerd). Bemerk dat de geaddeerde APEO C12 zowel APEO C12 als APEO C14 bevat en deze dus samengeteld dienen te worden. Voor AEO C14, AEO C16 en AEO C18 vindt LABO 3 telkens minder terug dan LABO 2.
- Industrieel effluent:
Er is een redelijke overeenkomst tussen de waarden bekomen door LABO 2 en LABO 3. Er worden geen vals positieven gedetecteerd (afwezige surfactanten worden door beide laboratoria als < of ND gerapporteerd). Bemerk dat de geaddeerde APEO C12 zowel APEO C12 als APEO C14 bevat en deze dus samengeteld dienen te worden. Voor AEO C13, AEO C14, AEO C16 en AEO C18 vindt LABO 3 telkens minder terug dan LABO 2.

Anionische surfactanten:

- Oppervlaktewater:
Er is een goede overeenkomst tussen de waarden bekomen door LABO 2 en LABO 3. Er worden geen vals positieven gedetecteerd (afwezige surfactanten worden door beide laboratoria als < of ND gerapporteerd), uitgezonderd voor SS MEE C12 waarvoor LABO 2 een (lage) waarde van 108 µg/L rapporteert. Daarnaast is er een vals negatief, LABO 2 vindt de geaddeerde SS DE C6:C6 niet terug. Bemerk dat de gerapporteerde waarden voor AES C12 en AS C13 lager zijn dan de additiewaarden.
- RWZI effluent:
Er is een redelijke overeenkomst tussen de waarden bekomen door LABO 2 en LABO 3. Er worden voor dit effluent mogelijk wel vals positieven gedetecteerd; LABO 3 rapporteert waarden voor SS MEE C12 en SS MEE C14 die LABO 2 niet terugvindt en LABO 2 rapporteert een waarde voor SS DE C6:C6 die LABO 3 niet terugvindt. Bemerk dat de gerapporteerde waarden voor AES C12 en AS C12 lager zijn dan de additiewaarden.
- Industrieel effluent:
Er is een redelijke correlatie tussen de waarden bekomen door LABO 2 en LABO 3. Er worden geen vals positieven gedetecteerd (afwezige surfactanten worden door beide laboratoria als < of ND gerapporteerd), m.u.v. LAS C14 die door LABO 2 wordt gerapporteerd. Er is een vals negatief voor AS C16, die toegevoegd was maar niet door LABO 2 werd teruggevonden. De gerapporteerde waarden zijn meestal lager dan de additiewaarden. Voor de AES C12 en C14 surfactanten rapporteert LABO 3 lagere waarden dan LABO 2, voor de sulfosuccinaten, m.u.v. de geaddeerde SSM ME C16-C18, is het omgekeerd.

6.4. BESLUIT PROEFRONDE

O.b.v. van de meegedeelde resultaten voor de niet-ionogene surfactanten kan besloten worden dat de in de watermonsters aanwezige surfactanten goed teruggevonden worden door beide laboratoria. Vals positieven zijn afwezig zodat de methode als selectief kan beschouwd worden. Er is wel een afwijking voor de lange keten alkoolethoxylaten waar LABO 3 systematisch lagere waarden rapporteert t.o.v. van LABO 2. De kwantificatie gebeurt t.o.v. AEO C12 en het resultaat is dus afhv. de kalibratiecoëfficiënt die hiervoor bekomen wordt. Een controle op de juistheid van de kalibratie-oplossingen a.d.h.v. een QC standaard is essentieel voor het bekomen van vergelijkbare waarden.

Voor de anionische surfactanten geldt dat de aanwezige surfactanten globaal goed worden teruggevonden door beide laboratoria. Zowel vals positieve als vals negatieve waarden werden, zij het in zeer beperkte mate, gerapporteerd. Voor de terugvindingen geldt dat deze meestal lager zijn dan de additiewaarden, zodat mogelijk matrixeffecten of degradatie een rol spelen.

Een verdere uitbouw van de expertise a.d.h.v. praktijkmonsters is aangewezen met het oog op de verbetering van de betrouwbaarheid en robuustheid van de methoden

Tabel 16: Lijst van deelnemende laboratoria en beschikbare LC-am-MS systeem

Laboratorium	Toestelconfiguratie
LABO 1	AB Sciex Triple TOF 5600
LABO 2	Waters Acquity UPLC - Waters LCT Premier (TOF-MS), 20 µL injectie
LABO 3	Thermo Accela – Thermo Q-Exactive, 10 µL
LABO 4	Agilent G1969A LC-TOF, 10 µL injectie

Tabel 17: Door LABO 2 en LABO 3 bekomen meetwaarden voor niet-ionogene surfactanten (in µg/L)

Oppervlaktewater

surfactant	structuur	LABO 3	LABO 2	additie
cocamide MEA	mengsel	<40	2	
cocamide DEA	mengsel	434	502	498
cocamide MIPA	mengsel	< 40	< 3	
APEO C6	C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	< 2	
APEO C7	C ₇ H ₁₅ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	< 2	
APEO C8	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	527	509	522
APEO C9	C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	498	586	498
APEO C10	C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	33	
APEO C11	C ₁₁ H ₂₃ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	< 2	
APEO C12	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	5	
APEO C13	C ₁₃ H ₂₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	< 2	
APEO C14	C ₁₄ H ₂₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	< 2	
APEO C15	C ₁₅ H ₃₁ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	< 2	
APEO C16	C ₁₆ H ₃₃ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	6	
APEO C17	C ₁₇ H ₃₅ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	ND	
APEO C18	C ₁₈ H ₃₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	ND	
APEO C19	C ₁₉ H ₃₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	< 40	ND	
AEO C10	C ₁₀ H ₂₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	<25	ND	
AEO C10 branched	C ₁₀ H ₂₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH		ND	
AEO C11	C ₁₁ H ₂₃ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	<25	ND	
AEO C11 branched	C ₁₁ H ₂₃ (OCH ₂ CH ₂) _n OH		ND	
AEO C12	C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	78	49	
AEO C12 branched	C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) _n OH		42	
AEO C13	C ₁₃ H ₂₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	292	290	
AEO C13 branched	C ₁₃ H ₂₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH		288	509
AEO C14	C ₁₄ H ₂₉ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	<25	21	
AEO C14 branched	C ₁₄ H ₂₉ (OCH ₂ CH ₂) _n OH		14	
AEO C15	C ₁₅ H ₃₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	<25	ND	
AEO C15 branched	C ₁₅ H ₃₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH		ND	
AEO C16	C ₁₆ H ₃₃ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	157	821 ²	547
AEO C18	C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	<25	3	

RWZI effluent

<i>surfactant</i>	<i>structuur</i>	<i>LABO 3</i>	<i>LABO 2</i>	<i>additie</i>
cocamide MEA	mengsel	1770	2070	2058
cocamide DEA	mengsel	< 40	< 2	
cocamide MIPA	mengsel	< 40	< 3	
APEO C6	$C_6H_{13}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	16	
APEO C7	$C_7H_{15}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	14	
APEO C8	$C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	62	
APEO C9	$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	2050	2170 ²	2038
APEO C10	$C_{10}H_{21}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	289	262	
APEO C11	$C_{11}H_{23}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	408	524	
APEO C12	$C_{12}H_{25}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	1160	2580 ²	2135
APEO C13	$C_{13}H_{27}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	80	161	
APEO C14	$C_{14}H_{29}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	587	58	
APEO C15	$C_{15}H_{31}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	45	
APEO C16	$C_{16}H_{33}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	< 2	
APEO C17	$C_{17}H_{35}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	ND	
APEO C18	$C_{18}H_{37}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	ND	
APEO C19	$C_{19}H_{39}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	ND	
AEO C10	$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_nOH$	<25	ND	
AEO C10 branched	$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_nOH$		ND	
AEO C11	$C_{11}H_{23}(OCH_2CH_2)_nOH$	<25	ND	
AEO C11 branched	$C_{11}H_{23}(OCH_2CH_2)_nOH$		ND	
AEO C12	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$	2030	2120 ²	2112
AEO C12 branched	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$		3	
AEO C13	$C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_nOH$	<25	19	
AEO C13 branched	$C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_nOH$		2	
AEO C14	$C_{14}H_{29}(OCH_2CH_2)_nOH$	463	1190	
AEO C14 branched	$C_{14}H_{29}(OCH_2CH_2)_nOH$		122	
AEO C15	$C_{15}H_{31}(OCH_2CH_2)_nOH$	<25	ND	
AEO C15 branched	$C_{15}H_{31}(OCH_2CH_2)_nOH$		ND	
AEO C16	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$	62	209	
AEO C18	$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$	1170	1930 ²	2081

Industrieel effluent

surfactant	structuur	LABO 3	LABO 2	additie
cocamide MEA	mengsel	67	< 2	
cocamide DEA	mengsel	< 40	< 2	
cocamide MIPA	mengsel	1390	1640	1652
APEO C6	$C_6H_{13}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	13	
APEO C7	$C_7H_{15}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	11	
APEO C8	$C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	1857	1260	1655
APEO C9	$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	1638	1630	1655
APEO C10	$C_{10}H_{21}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	238	181	
APEO C11	$C_{11}H_{23}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	358	365	
APEO C12	$C_{12}H_{25}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	1190	2100 ²	1711
APEO C13	$C_{13}H_{27}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	99	140	
APEO C14	$C_{14}H_{29}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	238	51	
APEO C15	$C_{15}H_{31}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	35	
APEO C16	$C_{16}H_{33}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	14	
APEO C17	$C_{17}H_{35}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	ND	
APEO C18	$C_{18}H_{37}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	ND	
APEO C19	$C_{19}H_{39}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	< 40	ND	
AEO C10	$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_nOH$	<25	ND	
AEO C10 branched	$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_nOH$		ND	
AEO C11	$C_{11}H_{23}(OCH_2CH_2)_nOH$	<25	ND	
AEO C11 branched	$C_{11}H_{23}(OCH_2CH_2)_nOH$		ND	
AEO C12	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$	1160	958	918
AEO C12 branched	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$		123	
AEO C13	$C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_nOH$	988	853	
AEO C13 branched	$C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_nOH$		846	1635
AEO C14	$C_{14}H_{29}(OCH_2CH_2)_nOH$	172	444	
AEO C14 branched	$C_{14}H_{29}(OCH_2CH_2)_nOH$		94	
AEO C15	$C_{15}H_{31}(OCH_2CH_2)_nOH$	<25	ND	
AEO C15 branched	$C_{15}H_{31}(OCH_2CH_2)_nOH$		ND	
AEO C16	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$	1420	2870 ²	1924
AEO C18	$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_nOH$	1050	1700 ²	1680

ND = not determined, 2 = indicatief

Tabel 18: Door LABO 2 en LABO 3 bekomen meetwaarden voor anionische surfactanten (in µg/L)

surfactant	structuur	LABO 3	LABO 2	additie
AOS C14	a-olefin sulfonate C14	<25	< 115	
AOS C16	a-olefin sulfonate C16	<25	ND	
AES C12	sodium dodecyl ether sulfate (linear)	388	274	608
AES C13 branched	sodium tridecyl ether sulfate (branched)	46	< 115	
AES C13 linear	sodium tridecylether sulfate (linear)	<25	ND	
AES C14	sodium tetradecyl ether sulfate (linear)	142	129	
AS C8	sodium 2-ethylhexyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C10 linear	sodium decyl sulfate (linear)	<25	3	
AS C12 linear	sodium dodecyl sulfate (linear)	<25	15	
AS C12 branched	sodium dodecyl sulfate (branched)	<25	< 15	
AS C13 branched	sodium tridecyl sulfate (branched)	237	140	304
AS C14 linear	sodium tetradecyl sulfate (linear)	101	< 15	
AS C14 branched	sodium tetradecyl sulfate (branched)	<25	< 15	
AS C15 branched	sodium pentadecyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C16 linear	sodium hexadecyl sulfate (linear)	<25	< 3	
AS C16 branched	sodium hexadecyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C17 branched	sodium sec-heptadecyl sulfate (branched)	<25	< 2	
AS C18 linear	sodium octadecyl sulfate (linear)	<25	< 3	
AS C18 branched	sodium octadecyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C18:1	sodium oleyl sulfate (linear)	<25	< 3	
SS MEE C12	disodium dodecylether sulfosuccinate	<25	108	
SS MEE C14	disodium tetradecylether sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C4:C4	sodium diisobutyl sulfosuccinate	<25	< 10	
SS DE C5:C5	sodium dipentyl sulfosuccinate	<25	< 10	
SS DE C6:C6	sodium dihexyl sulfosuccinate	178	< 20	208
SS DE cC6:cC6	sodium dicyclohexyl sulfosuccinate	<25	< 20	
SS DE C8:C8	sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate	<25	6	
SS DE C12:C12	sodium didodecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C12:C13	sodium dodecyl/tridecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C13:C13	sodium ditridecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C13:C14	sodium tridecyl/tetradecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C14:C14	sodium ditetradecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SSM ME C16	disodium hexadecyl sulfosuccinamate	<25	< 10	
SSM ME C18	disodium octadecyl sulfosuccinamate	<25	< 10	
SSM ME C18:1	disodium oleyl sulfosuccinamate	<25	< 10	
LAS C10	sodium decylbenzene sulfonate (linear)	<25	81 (< 115)	

ABS C10	sodium decylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	
LAS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (linear)	138	196	
ABS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	
LAS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)	301	177	265
ABS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	
LAS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (linear)	<25	54(< 115)	
ABS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	
LAS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (linear)	<25	< 115	
ABS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	

RWZI effluent

surfactant	structuur	LABO 3	LABO 2	additie
AOS C14	a-olefin sulfonate C14	<25	< 115	
AOS C16	a-olefin sulfonate C16	<25	ND	
AES C12	sodium dodecyl ether sulfate (linear)	360	133	1024
AES C13 branched	sodium tridecyl ether sulfate (branched)	<25	126	
AES C13 linear	sodium tridecylether sulfate (linear)	<25	ND	
AES C14	sodium tetradecyl ether sulfate (linear)	<25	< 115	
AS C8	sodium 2-ethylhexyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C10 linear	sodium decyl sulfate (linear)	<25	14	
AS C12 linear	sodium dodecyl sulfate (linear)	348	167	531
AS C12 branched	sodium dodecyl sulfate (branched)	<25	< 15	
AS C13 branched	sodium tridecyl sulfate (branched)	<25	< 3	
AS C14 linear	sodium tetradecyl sulfate (linear)	191	43	
AS C14 branched	sodium tetradecyl sulfate (branched)	<25	< 15	
AS C15 branched	sodium pentadecyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C16 linear	sodium hexadecyl sulfate (linear)	<25	18	
AS C16 branched	sodium hexadecyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C17 branched	sodium sec-heptadecyl sulfate (branched)	<25	< 2	
AS C18 linear	sodium octadecyl sulfate (linear)	<25	18	
AS C18 branched	sodium octadecyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C18:1	sodium oleyl sulfate (linear)	<25	< 3	
SS MEE C12	disodium dodecylether sulfosuccinate	804	< 1	
SS MEE C14	disodium tetradecylether sulfosuccinate	250	7	
SS DE C4:C4	sodium diisobutyl sulfosuccinate	<25	< 10	
SS DE C5:C5	sodium dipentyl sulfosuccinate	<25	< 10	
SS DE C6:C6	sodium dihexyl sulfosuccinate	<25	418	

SS DE cC6:cC6	sodium dicyclohexyl sulfosuccinate	<25	< 20	
SS DE C8:C8	sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate	<25	2	
SS DE C12:C12	sodium didodecyl sulfosuccinate	<25	19	
SS DE C12:C13	sodium dodecyl/tridecyl sulfosuccinate	126	162	
SS DE C13:C13	sodium ditridecyl sulfosuccinate	316	454	505
SS DE C13:C14	sodium tridecyl/tetradecyl sulfosuccinate	58	134	
SS DE C14:C14	sodium ditetradecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SSM ME C16	disodium hexadecyl sulfosuccinamate	<25	< 10	
SSM ME C18	disodium octadecyl sulfosuccinamate	<25	< 10	
SSM ME C18:1	disodium oleyl sulfosuccinamate	<25	< 10	
LAS C10	sodium decylbenzene sulfonate (linear)	<25	< 115	
ABS C10	sodium decylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	
LAS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (linear)	<25	< 115	
ABS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (branched)	<25	86 (< 115)	
LAS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)	<25	< 115	
ABS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (branched)	657	516	521
LAS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (linear)	<25	< 115	
ABS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (branched)	<25	51 (< 115)	
LAS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (linear)	<25	< 115	
ABS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	

Industrieel effluent

<i>surfactant</i>	<i>structuur</i>	<i>LABO 3</i>	<i>LABO 2</i>	<i>additie</i>
AOS C14	a-olefin sulfonate C14	<25	< 115	
AOS C16	a-olefin sulfonate C16	<25	ND	
AES C12	sodium dodecyl ether sulfate (linear)	309	581	1073
AES C13 branched	sodium tridecyl ether sulfate (branched)	<25	73 (< 115)	
AES C13 linear	sodium tridecylether sulfate (linear)	<25	ND	
AES C14	sodium tetradecyl ether sulfate (linear)	120	255	
AS C8	sodium 2-ethylhexyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C10 linear	sodium decyl sulfate (linear)	<25	3	
AS C12 linear	sodium dodecyl sulfate (linear)	40	15	
AS C12 branched	sodium dodecyl sulfate (branched)	<25	< 15	
AS C13 branched	sodium tridecyl sulfate (branched)	<25	< 3	
AS C14 linear	sodium tetradecyl sulfate (linear)	148	18	
AS C14 branched	sodium tetradecyl sulfate (branched)	<25	< 15	
AS C15 branched	sodium pentadecyl sulfate (branched)	<25	ND	

AS C16 linear	sodium hexadecyl sulfate (linear)	276	ND	513
AS C16 branched	sodium hexadecyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C17 branched	sodium sec-heptadecyl sulfate (branched)	<25	4,6	
AS C18 linear	sodium octadecyl sulfate (linear)	273	316	513
AS C18 branched	sodium octadecyl sulfate (branched)	<25	ND	
AS C18:1	sodium oleyl sulfate (linear)	<25	< 2.5	
SS MEE C12	disodium dodecylether sulfosuccinate	415	124 ⁷	
SS MEE C14	disodium tetradecylether sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C4:C4	sodium diisobutyl sulfosuccinate	455	170 ⁷	
SS DE C5:C5	sodium dipentyl sulfosuccinate	<25	< 10	
SS DE C6:C6	sodium dihexyl sulfosuccinate	350	110 ⁷	
SS DE cC6:cC6	sodium dicyclohexyl sulfosuccinate	1290	461 ⁷	
SS DE C8:C8	sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate	66	32 ⁷	
SS DE C12:C12	sodium didodecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C12:C13	sodium dodecyl/tridecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C13:C13	sodium ditridecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C13:C14	sodium tridecyl/tetradecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SS DE C14:C14	sodium ditetradecyl sulfosuccinate	<25	< 1	
SSM ME C16	disodium hexadecyl sulfosuccinamate	305	336	
SSM ME C18	disodium octadecyl sulfosuccinamate	206	361	1183
SSM ME C18:1	disodium oleyl sulfosuccinamate	352	329	
LAS C10	sodium decylbenzene sulfonate (linear)	<25	< 115	
ABS C10	sodium decylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	
LAS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (linear)	<25	52 (< 115)	
ABS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	
LAS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)	826	414	
ABS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	
LAS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (linear)	812	608	1015
ABS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	
LAS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (linear)	<25	202	
ABS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (branched)	<25	< 115	

HOOFDSTUK 7. MONITORING VAN AFVALWATERS

7.1. INLEIDING

Hierboven werden de methoden voor de bepaling van anionische en niet-ionogene surfactanten verder geoptimaliseerd en gevalideerd. Deze methoden werden opgenomen in ontwerp WAC-procedures. Er werd met het oog op de inbouw van voldoende selectiviteit gekozen voor analyse met accurate massa LC-MS. De methoden werden gevalideerd aan de hand van terugvindings- en reproduceerbaarheidsmetingen van een aantal geselecteerde RWZI en bedrijfseffluënten waaraan de surfactanten in gekende concentraties werden toegevoegd. Om een idee te krijgen van de brede inzetbaarheid/robustheid van de methoden werd voorgesteld om een monitoring uit te voeren waarbij reële effluënten van diverse industriële sectoren en RWZI's geanalyseerd worden op het voorkomen van de bovenstaande surfactanten. Deze monitoring zou toelaten om als referentielaboratorium de nodige expertise op te bouwen m.b.t. de bepaling van surfactanten, de interpretatie van de resultaten en de inschatting van mogelijke matrixinterferenties. Afhankelijk van de bekomen resultaten kunnen dan aanpassingen aan de meetcondities, parameterlijsten, kalibratie/kwantificatiewijzen en kwaliteitscontroles van de WAC-methoden wenselijk zijn.

7.2. ORGANISATIE

Deze monitoring werd in 2 campagnes uitgevoerd, met tussentijdse rapportering na de eerste campagne. De eerste campagne gebeurde in juni 2014, de daaropvolgende in maart 2015. Er werden telkens, in overleg met LNE (Rita Van Ham), een 25-tal bedrijven en RWZI's geselecteerd en bemonsterd. VITO bezorgde de recipiënten met conserveringsmiddel en stond in voor de ophaling van de monsters, voor zover ze niet door de LNE buitendiensten zelf aan VITO werden bezorgd. In de 1^{ste} campagne werden effluënten bemonsterd bij bedrijven uit West- en Oost-Vlaanderen, in de 2^{de} campagne uit de andere Vlaamse provincies. De selectie gebeurde o.b.v. specifieke detergent lozingsvoorwaarden, bedrijfsactiviteit en afvalwaterdebiet. De bemonsterde effluënten zijn in Tabel 19 opgelijst voor resp. de 1^{ste} en 2^{de} campagne.

De surfactantmetingen gebeurden telkens in duplo, uitgaande van 2 verschillende monsterflessen, wat toeliet de precisie van de methoden in te schatten. Ook werden er addities, van typische vertegenwoordigers van elke subgroep, aan de monsters gedaan om de terugvindingen (juistheid) te bepalen. Deze addities werden ook telkens in duplo gemeten, al dan niet op dezelfde dag.

Tabel 19: Overzicht van bemonsterde effluënten (geanonimiseerd)

Campagne juni 2014	

[illegible]

7.3. RESULTATEN VAN DE MONITORING

7.3.1. CAMPAGNE JUNI 2014

Niet-ionogene surfactanten

De gemiddelde waarden van de duplobepalingen zijn opgenomen in Tabel 20. De gerapporteerde gehalten betreffen de som van lineaire en vertakte isomeren, waar van toepassing. De herhaalbaarheden uit de duplobepalingen van de positieve monsters (zie gele velden voor waarden >bepalingsgrens) bedroegen 1-10%, wat een goed resultaat is. Voor effluent 3 werden in één van de duplomonsters wel surfactanten gedetecteerd, in het andere niet (contaminatie monsterfles?); veiligheidshalve werden hiervoor geen waarden opgenomen.

Uit Tabel 20 blijkt dat positieve effluënten in hoofdzaak alkoolethoxylaten bevatten, met tridecylalkoolethoxylaats (AEO C13) als belangrijkste vertegenwoordiger. Voor deze surfactant worden waarden tot 43 mg/L gemeten. De alkoolethoxylaten komen meestal groepsgewijs voor. Alkylfenoethoxylaten komen weinig voor, positieve resultaten, met een maximale concentratie van 0.45 mg/L, zijn er voor 2 effluënten en alleen voor APEO C16, APEO C7 en helaas ook APEO C9 (nonylfenoethoxylaats). In deze effluënten wordt ook cocamide DEA teruggevonden.

Anionische surfactanten

De gemiddelde waarden van de duplobepalingen zijn opgenomen in Tabel 21. De gerapporteerde gehalten betreffen de som van lineaire en vertakte isomeren, waar van toepassing. Voor sommige surfactanten werd een gestoord chromatogram waargenomen (het betrof lage concentraties), zodat geen uitsluitsel over de aanwezigheid kon worden gegeven. Deze werden gerapporteerd als ND. Voor AS_C14 geldt een verhoogde rapporteergrens omwille van een verhoogd achtergrondsignaal. Voor effluent 8 werden voor sommige surfactanten grote verschillen tussen beide flessen gemeten; de resultaten zijn als indicatief te beschouwen. De herhaalbaarheden uit de duplobepalingen van de positieve monsters (zie gele velden voor waarden >bepalingsgrens) zijn veel minder goed dan voor de niet-ionogene surfactanten; deze bedroegen 5-30%. De hoge waarden resulteerden van de soms sterk afwijkende waarden tussen 2 duplobepalingen.

De meest gedetecteerde anionische surfactanten zijn de alkylsulfaten en de alkylbenzeensulfonaten. Voor deze laatste worden de hoogste waarden teruggevonden, tot 2.5 mg/L in effluent 22 (de waarde van 7 mg/L voor effluent 8 is onder voorbehoud). Bemerkt dat de surfactanten groepsgewijs voorkomen. Sulfosuccinaten komen nauwelijks voor in de onderzochte effluënten, α -olefinsulfonaten worden wel teruggevonden.

7.3.2. CAMPAGNE MAART 2015

Niet-ionogene surfactanten

De gemiddelde waarden van de duplobepalingen zijn opgenomen in Tabel 22. De gerapporteerde gehalten betreffen de som van lineaire en vertakte isomeren, waar van toepassing. De herhaalbaarheden uit de duplobepalingen van de positieve monsters (zie gele velden voor waarden >bepalingsgrens) bedroegen, m.u.v. AEO C15, 1-12%, wat een goed resultaat is. De hogere herhaalbaarheid van 25% voor AEO C15 komt voort van een sterk afwijkend duploresultaat voor effluent 6. Verhoogde rapporteergrenzen gelden voor AEO C12, AEO C13 en APEO C8 wegens geheugeneffecten op het meetinstrument. Deze blancobijdragen nemen toe in de tijd, wellicht

door accumulatie van surfactanten in het systeem a.g.v. veelvuldige injectie van verontreinigde monsters en standaarden.

Uit de resultaten blijkt opnieuw dat alkoolethoxylaten de belangrijkste groep vormen. Hoge waarden werden gemeten voor effluent 6, effluent 10 en effluent 16. In deze effluenten werd resp. 7 mg/l AEO C10, 50 mg/L AEO C12 en 85 mg/L AEO C13 teruggevonden. De alkoolethoxylaten komen groepsgewijs voor. Alkylfenoethoxylaten werden nauwelijks gedetecteerd, behalve in effluent 4 (1 mg/L) en effluent 10 (1.6 mg/L). Cocamide DEA wordt in 2 effluenten teruggevonden, cocamide MEA in één enkel effluent, echter wel in hoge concentratie (2.5 mg/L).

Anionische surfactanten

De gemiddelde waarden van de duplobepalingen zijn opgenomen in Tabel 23. De gerapporteerde gehalten betreffen de som van lineaire en vertakte isomeren, waar van toepassing. De herhaalbaarheden uit de duplobepalingen van de positieve monsters (zie gele velden voor waarden >bepalingsgrens) bedroegen 2-9%, wat een goed resultaat is. Waarom voor de campagne van juni 2014 geen goede herhaalbaarheden werden bekomen en voor maart 2015 wel, is onduidelijk.

Voor een aantal surfactanten gelden verhoogde rapporteergrenzen wegens belangrijke geheugeneffecten op het meetinstrument a.g.v. herhaalde injectie van verontreinigde monsters en standaarden. Deze geheugeneffecten nemen toe in de tijd en stellen vooral voor de anionische surfactanten een probleem, aangezien hiervoor een 10-maal lagere milieukwaliteitsnorm (MKN) geldt dan voor de niet-ionogene surfactanten (resp. 0.1 mg/l en 1 mg/l). Voor een aantal anionische surfactanten geldt immers dat de bepalingsgrens $\geq 0.5 \cdot \text{MKN}$; een betrouwbare bepaling van deze surfactanten op het niveau van de MKN is m.a.w. niet mogelijk. Bemerk dat het vooral de meest voorkomende anionische surfactanten zijn die het grootste blancoprobleem geven ⁽¹⁾.

De surfactanten komen groepsgewijs voor. Zowel alkylethersulfaten, α -olefinsulfonaten, alkylsulfaten als alkylbenzeensulfonaten werden teruggevonden in een aantal effluenten. De alkylbenzeensulfonaten zijn de belangrijkste groep met gehalten tot 4 mg/L. Sulfosuccinaten werden niet teruggevonden in de onderzochte effluenten, m.u.v. SS DE C8:C8 in één enkel effluent en in een lage concentratie. Deze groep van surfactanten wordt, met het oog op de vereenvoudiging van de methode, beter uit de methode verwijderd.

⁽¹⁾*Opmerking:* Wijzigingen in de injectie/spoel procedure van de LC-injectie-automaat brachten geen oplossing voor het blancoprobleem. Blanco's en standaardoplossingen werden ook geïnjecteerd op een ander toestel, maar een vergelijkbaar blancoprobleem werd waargenomen. Vermoed wordt dat de loopvloeistof die op de toestellen gebruikt wordt (voor diverse analyses), geringe hoeveelheden surfactanten bevat. Deze accumuleren bij de begingradiënt (met hoog % water) aan het begin van de analytische kolom ofwel blijven ze "hangen" in de transfertubing. Bij toenemend percentage solvent in de gradiënt zouden de surfactanten dan vrijgesteld worden met als resultaat de hoge blancowaarden.

7.4. MATRIXADDITIES: HERHAALBAARHEDEN EN TERUGVINDINGEN

7.4.1. CAMPAGNE JUNI 2014

Niet-ionogene surfactanten

In Tabel 24 zijn de terugvindingen samengevat die bekomen werden voor de met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluenten; de additiehoeveelheid bedroeg resp 0.5 mg/L. AEO C13

ontbrak in de additiestandaard; hiervoor werden geen waarden opgegeven. Daarnaast werden voor een aantal surfactanten en voor sommige effluënten afwijkende waarden gemeten die het gevolg zijn van een te lage additiehoeveelheid in vergelijking met het oorspronkelijke gehalte. Uit de tabel blijkt dat de terugvindingen weinig afhankelijk zijn van de samenstelling van het effluent. De terugvindingen zijn aan de lage kant, ze bedragen 50-60%. De globale herhaalbaarheden uit de duplobepalingen zijn wel goed; de waarden variëren van 7 tot 15%.

In Tabel 25 zijn de terugvindingen samengevat die bekomen werden voor de met 2 mg/L niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten. Uit de tabellen blijkt andermaal dat de terugvindingen weinig afhankelijk zijn van de samenstelling van het effluent. De terugvindingen zijn iets hoger dan voor de lage additie, nl. 55-70%. De globale herhaalbaarheden uit de duplobepalingen zijn opnieuw goed; de waarden variëren van 2 tot 8%. De lage terugvindingswaarden doen vermoeden dat mogelijk de additie-oplossing niet correct werd aangemaakt.

Anionische surfactanten

In Tabel 26 zijn de terugvindingswaarden opgenomen voor effluënten geaddeerd met anionische surfactanten in een concentratie van 0.5 mg/L. Voor LAS/ABS C12 zijn er enkele afwijkende waarden omwille van een te lage additie in vergelijking met het oorspronkelijke gehalte.

Uit de tabel blijkt dat voor de meeste surfactanten de terugvindingen weinig afhankelijk zijn van de samenstelling van het effluent, of m.a.w. de matrixinvloed is gering. Uitzondering hierop is AES C12, met terugvindingen variërend van 14 tot 139%. De gemiddelde terugvindingen zijn wel afhankelijk van het type surfactant, ze variëren van 36 tot 206%. De 200% terugvinding voor AS C8 komt mogelijk voort van een abusievelijke dubbele additie. Problematisch is de lage terugvinding voor LAS/ABS C12 (gemiddeld 36%); dit is de belangrijkste anionische surfactant en hiervoor wordt geen aanvaardbare terugvinding bekomen.

De globale herhaalbaarheden uit de duplobepalingen zijn ook minder goed dan voor de niet-ionogene surfactanten. De waarden variëren van 2 tot 35% afhankelijk van de surfactant, a.g.v. enkele sterk afwijkende resultaten.

De terugvindingswaarden in Tabel 27 voor effluënten geaddeerd met anionische surfactanten op het niveau van 1 mg/L vertellen een analoog verhaal. De terugvindingen zijn afhankelijk van de surfactant; er is echter meer variatie i.f.v. het effluent dan bij de 0.5 mg/L additie. De gemiddelde terugvindingen variëren van 32 tot 158%, met opnieuw een te lage terugvinding voor LAS/ABS C12 en een te hoge voor AS C12.

De globale herhaalbaarheden zijn niet goed, ze bedragen 9 tot 38%; voor een aantal effluënten is er een sterke afwijking tussen duplowaarden.

7.4.2. CAMPAGNE MAART 2015

Niet-ionogene surfactanten

In Tabel 28 zijn de terugvindingen samengevat die bekomen werden voor de met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten; de additiehoeveelheid bedroeg resp 0.5 mg/L. Voor een aantal surfactanten en voor sommige effluënten afwijkende waarden gemeten die het gevolg zijn van een te lage additiehoeveelheid in vergelijking met het oorspronkelijke gehalte. Uit de tabel blijkt dat de terugvindingen doorgaans weinig afhankelijk zijn van de samenstelling van het effluent, of m.a.w. er is weinig matrixinvloed op het signaal. De terugvindingen zijn gelegen tussen

61-128%, m.u.v. AEO C18. De globale herhaalbaarheden uit de duplobepalingen zijn goed; de waarden variëren van 1 tot 9%.

In Tabel 29 zijn de terugvindingen samengevat die bekomen werden voor de met 2 mg/L niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluenten. Uit de tabellen blijkt andermaal dat de terugvindingen weinig afhankelijk zijn van de samenstelling van het effluent. De terugvindingen zijn vergelijkbaar met deze van de lage additie, nl. 66-113%, behalve AEO_C18 (36%). De globale herhaalbaarheden uit de duplobepalingen zijn opnieuw goed; de waarden variëren van 2 tot 8%.

Anionische surfactanten

In Tabel 30 zijn de terugvindingswaarden opgenomen voor effluenten geaddeerd met anionische surfactanten in een concentratie van 0.5 mg/L. Een aantal effluenten zijn weergegeven met een grijze achtergrond; voor deze effluenten werd in de meetreeks van de duplobepaling een verhoging van het massaspectrometrische signaal vastgesteld. Een reden voor deze signaalversterking kan niet gegeven worden; het hypothekeert wel de robuustheid van de methode. Door de signaalversterking zijn de terugvindingen voor deze effluenten overschat. Dit resulteert in te hoge globale terugvindingen, met waarden tot 160%, en onaanvaarbare herhaalbaarheden van 22 tot 38%. Wanneer de probleemeffluenten niet in rekening worden gebracht zijn de terugvindingen wel goed; de gemiddelde terugvindingen zijn gelegen tussen 75 en 125%, m.u.v. AS C13 (135%), SS DE C4:C4 (34%) en SS DE C8:C8 (64%). De herhaalbaarheden zijn kleiner dan 5%, behalve voor SS MEE C12 (14%).

Uit de tabel (niet-gearceerde effluenten) blijkt dat voor de meeste surfactanten de terugvindingen weinig afhankelijk zijn van de samenstelling van het effluent, of m.a.w. de matrixinvloed is gering. Uitzondering hierop is LAS/ABS C12, met terugvindingen variërend van 40 tot 223%. Dit is problematisch aangezien dit de belangrijkste anionische surfactant is.

De terugvindingswaarden voor effluenten geaddeerd met anionische surfactanten op het niveau van 1 mg/L zijn opgenomen in Tabel 31. Ook hiervoor geldt dat voor nagenoeg de helft van de effluenten een ongewenste signaalverhoging zich voordeed, waardoor enerzijds de terugvindingen overschat zijn en de herhaalbaarheden minder goed (10-23%). Weglating van deze waarden leidt tot meer aanvaardbare terugvindingen, maar soms toch nog te sterk afwijkende: voor 7/13 surfactanten geldt een goede terugvinding van 75-125 %, voor 3/13 bedraagt de terugvinding 125-135 %, voor 2/13 40-75% en voor één slechts 38%. Dit is minder goed dan voor het 0.5 mg/l concentratieniveau. De globale herhaalbaarheden uit de duplobepalingen zijn bij weglating van de probleemeffluenten wel goed, ze bedragen 2 tot 8%.

Uit de tabel (niet-gearceerde effluenten) blijkt andermaal dat voor de meeste surfactanten de terugvindingen weinig afhankelijk zijn van de samenstelling van het effluent. Uitzondering hierop is opnieuw LAS/ABS C12, met terugvindingen variërend van 36 tot 138%. Het is onduidelijk vanwaar die variatie van de terugvinding vandaan komt; vastgesteld wordt wel dat er vooral voor de alkylbenzeensulfonaten er ernstige schommelingen zijn in het blancosignaal en dit met een toenemende trend. Het toestel lijkt meer en meer vervuild te geraken.

7.5. BESLUIT MONITORING

O.b.v. de monitoringstudie kunnen de volgende besluiten getrokken worden:

- Surfactanten kunnen selectief en specifiek gedetecteerd worden in de onderzochte effluenten. De bepaling is meestal goed reproduceerbaar, zowel voor de niet-geaddeerde als de geaddeerde monsters. De herhaalbaarheden zijn het best voor de niet-ionogene surfactanten

goed, voor de anionische surfactanten treden soms afwijkende duplowaarden op die resulteren in een verhoogde herhaalbaarheid.

- De terugvindingen van de addities zijn meestal onafhankelijk van de samenstelling van het effluent, zodat aangenomen mag worden dat matrixeffecten minimaal zijn.
- De (gemiddelde) terugvindingen wijken soms af en zijn soms variabel in de tijd. De oorzaak van de variatie is onduidelijk. Afwijkende terugvindingen zijn een gevolg van de kalibratiewijze (gebruik van referentieverbindingen), maar niet altijd. Mogelijk spelen de oppervlakte-actieve eigenschappen van de surfactanten een rol, met vorming van micellen, monolagen, afzetting aan materiaalwand etc., waardoor de homogene verdeling in de oplossing en de representatieve deelmonsterneming mogelijk niet gegarandeerd is. Problematisch zijn de terugvindingswaarden voor LAS/ABS C12. Het is essentieel, met het oog op de verbetering van de juistheid, om (een) geschikt(e) QC-monster(s) mee te nemen doorheen de analysereeksen.
- Sulfosuccinaten werden niet (of zelden) teruggevonden in de onderzochte effluenten. Ze kunnen, met het oog op de vereenvoudiging van de procedure, best weggelaten worden.
- De blankowaarden zijn, inzonderheid voor een aantal relevante anionische surfactanten, te hoog; zij hypothekeren de betrouwbaarheid van de bepaling en resulteren in te hoge rapporteergrenzen voor toetsing aan lozingsvoorwaarden. Een oplossing voor het blanco probleem dient gevonden te worden en de betrouwbaarheid van de bepaling dient opnieuw aangetoond te worden vooraleer WAC/IV/A/020 in voege kan treden.
- Het voorkomen van ongewenste signaalversterking stelt de robuustheid van de methode in vraag. Frequentie herkalibratie, bv. om de 10 monsters, dient dit op te vangen.
- Alle monsters dienen minstens in duplo bepaald te worden
- Bij positieve monsters dient, voor zover geschikte standaarden ter beschikking zijn, de kwantificatie te gebeuren a.d.h.v. standaardadditie, dit om te corrigeren voor mogelijke matrixinvloeden.

In bijlage F zijn o.b.v. de bovenstaande verbeter suggesties een aantal wijzigingen aangebracht aan WAC/IV/A/021. Deze wijzigingen zijn in het rood aangeduid.

Tabel 20: Monitoringresultaten voor niet-ionogene surfactanten (campagne juni 2014)

Monster	AEO_C10 µg/l	AEO_C11 µg/l	AEO_C12 µg/l	AEO_C13 µg/l	AEO_C14 µg/l	AEO_C15 µg/l	AEO_C16 µg/l	AEO_C18 µg/l	APEO_C10 µg/l	APEO_C11 µg/l	APEO_C12 µg/l	APEO_C13 µg/l	APEO_C14 µg/l
Effluent 1	< 25	< 25	< 25	27	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 2	< 25	< 25	< 25	29	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 3	< 25	< 25	< 25	<25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 4	81	28	195	8013	46	47	95	127	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 5	<25	< 25	191	2666	42	39	35	<25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 6	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 7	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 8	90	95	6795	8446	6218	6953	192	840	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 9	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 10	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 11	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 12	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	51	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 13	3053	31	468	39463	405	16820	189	253	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 14	< 25	< 25	< 25	53	< 25	<25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 15	< 25	< 25	< 25	56	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 16	< 25	< 25	< 25	36	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 17	< 25	< 25	< 25	32	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 18	< 25	< 25	< 25	<25	< 25	< 25	< 25	99	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 19	< 25	< 25	< 25	<25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 20	< 25	< 25	< 25	<25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 21	< 25	< 25	< 25	31	< 25	< 25	< 25	< 25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 22	891	364	14954	43305	1137	23824	227	<25	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
CV % =	34,0	5,8	1,0	9,6	10,4	5,6	3,9	1,8					

Monster	APEO_C15 µg/l	APEO_C16 µg/l	APEO_C17 µg/l	APEO_C18 µg/l	APEO_C19 µg/l	APEO_C6 µg/l	APEO_C7 µg/l	APEO_C8 µg/l	APEO_C9 µg/l	Cocamide_DEA µg/l	Cocamide_MEA µg/l	Cocamide_MIPA µg/l
Effluent 1	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 2	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 3	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 4	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 5	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 6	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 7	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 8	< 40	72	< 40	< 40	< 40	< 40	452	< 40	< 40	56	< 40	< 40
Effluent 9	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 10	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 11	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 12	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 13	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 14	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 15	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 16	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 17	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 18	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 19	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 20	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 21	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Effluent 22	< 40	213	< 40	< 40	< 40	< 40	286	< 40	58	95	< 40	< 40
CV % =		4,0					2,6		5,7	0,9		

Tabel 21: Monitoringresultaten voor anionische surfactanten (campagne juni 2014)

µg/L	AS_C8	AS_C10	AS_C12	AS_C13	AS_C14	AS_C15	AS_C16	AS_C17	AS_C18	AS_C18:1	AES_C12	AES_C13	AES_C14	SS_DE_C4:C4	SS_DE_C5:C5
Effluent 1	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 2	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 3	131	<10	343	<20	979	<20	<10	<30	<10	<10	344	ND	107	<10	<10
Effluent 4	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 5	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 6	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 7	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 8	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 9	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 10	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 11	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 12	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 13	<20	23	86	72	289	<20	<10	<30	<10	<10	85	ND	ND	<10	<10
Effluent 14	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 15	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 16	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 17	<20	<10	<10	42	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 18	127	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 19	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 20	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 21	<20	<10	<10	<20	<100	<20	<10	<30	<10	<10	<10	ND	ND	<10	<10
Effluent 22	<20	<10	106	71	357	<20	<10	<30	<10	<10	109	ND	ND	<10	<10
	5,1	13,3	29,0	9,1	30,1						20,7		15,6		

µg/L	SS_DE_C6:cC6	SS_DE_C6:C6	SS_DE_C8:C8	SS_DE_C12:C12	SS_DE_C12:C13	SS_DE_C13:C13	SS_DE_C13:C14	SS_DE_C14:C14		SS_MEE_C12	SS_MEE_C12	SSM_ME_C18
Effluent 1	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 2	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 3	<10	<10	80	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 7	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 8	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 9	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 11	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 12	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 13	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 14	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 15	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 16	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 17	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 18	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 19	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 21	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
Effluent 22	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		ND	ND	<10
			14,6									

µg/L	SSM_ME_C18	SSM_ME_C18	LAS/ABS_C10	LAS/ABS_C11	LAS/ABS_C12	LAS/ABS_C13	LAS/ABS_C14	AOS_C14	AOS_C16
Effluent 1	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 2	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 3	<20	<10	230	222	847	430	<10	1087	<40
Effluent 4	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 5	<20	<10	733	353	1842	795	<10	<40	<40
Effluent 6	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 7	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 8	<20	<10	1735	1112	6858	3538	26	487	<40
Effluent 9	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 10	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 11	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 12	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 13	<20	<10	120	102	370	172	<10	<40	<40
Effluent 14	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 15	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 16	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 17	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 18	<20	<10	48	<10	90	33	<10	<40	<40
Effluent 19	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 20	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 21	<20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<40	<40
Effluent 22	<20	<10	991	502	2484	1202	<10	264	<40
			15,1	8,9	30,4	21,6	17,8	31,5	

Tabel 22: Monitoringresultaten voor niet-ionogene surfactanten (campagne maart 2015)

µg/L	AEO_C10	AEO_C11	AEO_C12	AEO_C13	AEO_C14	AEO_C15	AEO_C16	AEO_C18	APEO_C10	APEO_C11	APEO_C12	APEO_C13	APEO_C14	APEO_C15
Effluent 1	<25	<25	63	94	35	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 2	<25	<25	66	89	33	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 3	51	<25	1129	767	655	43	27	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 4	104	<25	567	295	349	232	480	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 5	<25	<25	59	86	33	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 6	6876	<25	131	4676	44	112	73	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 7	<25	<25	60	85	31	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 8	<25	<25	66	94	34	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 9	3882	28	77	1535	33	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 10	<25	<25	50508	1462	429	<25	480	120	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 11	<25	<25	122	100	31	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 12	<25	<25	73	91	33	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 13	<25	<25	67	86	31	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 14	<25	<25	67	89	33	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 15	<25	<25	69	89	33	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 16	110	95	11376	84520	22848	29570	685	35	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 17	<25	<25	60	122	45	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 18	<25	<25	67	113	38	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 19	<25	<25	73	134	44	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Effluent 20	<25	<25	63	116	36	<25	<25	<25	<40	<40	<40	<40	<40	<40
Geheugeneffecten														
CV % =	8,1	2,1	5,2	6,6	12,0	25,8	8,3	12,0						

µg/L	APEO_C16	APEO_C17	APEO_C18	APEO_C19	APEO_C6	APEO_C7	APEO_C8	APEO_C9	Cocamide_DEA	Cocamide_MEA	Cocamide_MIPA
Effluent 1	<40	<40	<40	<40	<40	<40	162	<40	<40	<40	<40
Effluent 2	<40	<40	<40	<40	<40	<40	163	<40	<40	<40	<40
Effluent 3	<40	<40	<40	<40	<40	<40	230	<40	169	<40	<40
Effluent 4	<40	<40	<40	<40	<40	<40	1004	<40	<40	<40	<40
Effluent 5	<40	<40	<40	<40	<40	<40	166	<40	<40	<40	<40
Effluent 6	<40	<40	<40	<40	<40	<40	125	<40	<40	<40	<40
Effluent 7	<40	<40	<40	<40	<40	<40	160	<40	<40	<40	<40
Effluent 8	<40	<40	<40	<40	<40	<40	166	<40	<40	<40	<40
Effluent 9	<40	<40	<40	<40	<40	<40	153	<40	<40	<40	<40
Effluent 10	<40	<40	<40	<40	<40	<40	1570	<40	<40	2534	<40
Effluent 11	<40	<40	<40	<40	<40	<40	163	<40	<40	<40	<40
Effluent 12	<40	<40	<40	<40	<40	<40	165	<40	<40	<40	<40
Effluent 13	<40	<40	<40	<40	<40	<40	161	<40	<40	<40	<40
Effluent 14	<40	<40	<40	<40	<40	<40	161	<40	<40	<40	<40
Effluent 15	<40	<40	<40	<40	<40	<40	163	<40	<40	<40	<40
Effluent 16	<40	<40	<40	<40	<40	<40	187	79	42	<40	<40
Effluent 17	<40	<40	<40	<40	<40	<40	121	<40	<40	<40	<40
Effluent 18	<40	<40	<40	<40	<40	<40	160	<40	<40	<40	<40
Effluent 19	<40	<40	<40	<40	<40	<40	159	<40	<40	<40	<40
Effluent 20	<40	<40	<40	<40	<40	<40	133	<40	<40	<40	<40
CV % =							1,7	0,8	3,2	1,9	

Tabel 23: Monitoringresultaten voor anionische surfactanten (campagne maart 2015)

µg/L	AES_C12	AES_C13	AES_C14	AOS_C14	AOS_C16	AS_C10	AS_C12	AS_C13	AS_C14	AS_C15	AS_C16	AS_C17	AS_C18	AS_C18:1	AS_C8
Effluent 1	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 2	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 3	<50	77	542	340	200	<5	128	286	291	<5	52	7	10	<5	176
Effluent 4	418	623	378	446	320	19	790	1763	343	<5	84	<5	10	<5	83
Effluent 5	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 6	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	307
Effluent 7	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 8	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 9	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	126
Effluent 10	1076	29	311	1015	83	6	1044	108	779	<5	22	32	<5	<5	15
Effluent 11	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 12	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 13	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 14	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 15	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 16	348	51	226	934	344	<5	344	190	717	<5	90	<5	122	<5	6
Effluent 17	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 18	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 19	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 20	<50	<10	<40	<150	<20	<5	<50	<40	<100	<5	<5	<5	<5	<5	482
CV % =	3,8	3,3	3,0	3,2	9,2	5,9	3,2	3,7	2,8	-	5,9	-	8,8	-	6,5

µg/L	LAS/ABS_C10	LAS/ABS_C11	LAS/ABS_C12	LAS/ABS_C13	LAS/ABS_C14	SS_DE_C12:C12	SS_DE_C12:C13	SS_DE_C13:C13	SS_DE_C13:C14	SS_DE_C14:C14	SS_DE_C4:C4
Effluent 1	<20	<50	<50	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 2	<20	<50	<50	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 3	493	1369	1414	906	13	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 4	131	419	403	308	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 5	<20	<50	<51	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 6	2647	4406	2371	1194	35	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 7	<20	<50	<50	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 8	<20	<50	<50	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 9	1574	1639	533	122	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 10	32	108	104	60	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 11	<20	<50	<50	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 12	37	101	106	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 13	<20	<50	<50	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 14	<20	<50	<50	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 15	21	66	77	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 16	153	598	655	458	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 17	42	114	125	53	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 18	43	120	131	55	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 19	25	75	84	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 20	35	84	89	<40	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
CV % =	2,7	2,1	3,8	3,3	3,8	-	-	-	-	-	-

µg/L	SS_DE_C5:C5	SS_DE_C6:C6	SS_DE_C8:C8	SS_DE_cC6:cC6	SS_MEE_C12	SS_MEE_C14	SSM_ME_C16	SSM_ME_C18	SSM_ME_C18:1
Effluent 1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 8	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 9	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 11	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 12	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 13	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 14	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 15	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 16	<5	<5	42	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 17	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 18	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 19	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Effluent 20	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
CV % =	-	-	2,3	-	-	-	-	-	-

Tabel 24: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten (campagne juni 2014, additie 0.5 mg/L)

gemiddelde recovery LAAG (500 ug/L)								
Monster	AEO_C12	AEO_C13	AEO_C16	AEO_C18	APEO_C12	APEO_C8	APEO_C9	Cocamide_MIPA
Effluent 1	62	-	59	48	48	53	49	57
Effluent 2	76	-	74	60	62	67	62	71
Effluent 3	78	-	71	46	53	68	60	67
Effluent 4	79	-	61	38	53	60	53	63
Effluent 5	*	-	59	46	52	55	51	61
Effluent 6	56	-	58	47	47	52	48	56
Effluent 7	52	-	64	50	53	58	53	61
Effluent 8	*	-	64	*	53	58	55	61
Effluent 9	72	-	64	49	53	57	54	62
Effluent 10	69	-	65	52	55	59	54	65
Effluent 11	65	-	65	51	52	56	53	63
Effluent 12	61	-	65	49	54	55	51	62
Effluent 13	*	-	55	35	47	64	63	63
Effluent 14	62	-	65	50	52	54	51	61
Effluent 15	54	-	69	55	56	59	55	66
Effluent 16	52	-	62	48	51	54	49	60
Effluent 17	45	-	60	47	48	51	47	57
Effluent 18	41	-	45	35	42	47	41	52
Effluent 19	40	-	49	41	41	46	43	52
Effluent 20	50	-	63	49	51	57	52	62
Effluent 21	51	-	65	50	54	57	53	63
Effluent 22	*	-	60	53	47	67	63	66
* additie laag tov conc in effluent								
Gemiddelde	59	-	62	48	51	57	53	61
CV % =	15,1	-	8,3	9,8	7,5	7,9	7,3	7,1

Tabel 25: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten (campagne juni 2014, additie 2 mg/L)

gemiddelde recovery HOOG (2 mg/L)								
Monster	AEO_C12	AEO_C13	AEO_C16	AEO_C18	APEO_C12	APEO_C8	APEO_C9	Cocamide_MIPA
effluent 1	70	-	73	57	62	68	60	65
effluent 2	69	-	73	55	60	65	58	65
effluent 3	70	-	*	57	60	71	62	67
effluent 4	64	-	73	55	60	68	59	66
effluent 5	45	-	78	57	64	70	62	34
effluent 6	66	-	69	57	58	65	58	62
effluent 7	68	-	74	58	63	70	62	67
effluent 8	*	-	*	68	63	70	63	67
effluent 9	71	-	73	56	63	69	62	66
effluent 10	72	-	76	60	64	72	62	70
effluent 11	70	-	76	59	63	70	62	68
effluent 12	70	-	73	58	64	67	61	66
effluent 13	59	-	72	56	58	72	67	67
effluent 14	71	-	75	59	63	68	61	67
effluent 15	68	-	78	61	65	72	64	69
effluent 16	61	-	66	52	56	62	55	61
effluent 17	57	-	65	50	54	60	52	58
effluent 18	54	-	60	47	52	59	52	60
effluent 19	59	-	65	50	55	62	55	62
effluent 20	58	-	66	50	56	62	55	62
effluent 21	61	-	69	53	58	64	57	64
effluent 22	*	-	67	52	51	67	57	63
* additie laag tov conc in effluent								
Gemiddelde	64	-	71	56	60	67	59	63
CV % =	2,8	-	3,1	7,5	2,4	2,7	2,5	2,0

Tabel 26: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met anionische surfactanten geaddeerde effluenten (campagne juni 2014, additie 0.5 mg/L)

Terugvindingen LAAG (500 µg/L)													
%	AS_C8	AS_C10	AS_C12	AS_C13	AS_C17	AES_C12	SS_DE_C4:C4	SS_DE_C5:C5	SS_DE_cC6:cC6	SS_DE_C6:C6	SS_DE_C8:C8	SS_MEE_C12	LAS/ABS_C12
Effluent 1	203	69	8	35	36	17	57	78	82	65	38	58	38
Effluent 2	199	69	54	67	31	60	56	78	84	65	21	62	20
Effluent 3	241	73	85	45	32	93	57	78	81	64	87	74	*
Effluent 4	201	70	74	71	34	78	57	81	83	67	28	70	31
Effluent 5	198	67	75	75	34	79	56	76	79	64	28	70	*
Effluent 6	202	66	80	73	35	85	55	76	80	63	21	54	21
Effluent 7	199	61	50	64	45	58	56	82	85	55	34	29	36
Effluent 8	225	72	132	56	40	139	59	79	82	67	31	70	*
Effluent 9	208	72	12	40	41	21	58	82	84	71	43	71	45
Effluent 10	209	71	57	70	46	63	59	82	86	59	39	39	41
Effluent 11	197	70	12	35	55	20	56	80	88	66	56	49	47
Effluent 12	195	70	4	34	38	14	55	82	90	68	44	55	42
Effluent 13	149	84	88	61	34	95	57	83	95	70	43	57	*
Effluent 14	195	71	14	41	50	22	55	81	87	68	48	55	40
Effluent 15	193	64	49	59	46	53	56	83	84	53	37	42	38
Effluent 16	204	71	38	50	49	46	58	83	87	70	50	61	43
Effluent 17	204	73	29	54	53	37	57	85	88	70	36	64	31
Effluent 18	284	74	51	61	51	56	58	86	87	73	31	58	58
Effluent 19	209	75	46	63	48	51	58	85	88	73	37	57	33
Effluent 20	204	73	56	71	43	61	57	85	88	71	33	63	25
Effluent 21	209	73	57	70	50	61	58	83	85	70	34	53	26
Effluent 22	213	76	123	83	43	124	58	83	88	72	34	70	*
*additie laag tov oorspronkelijk gehalte in monster													
Gemiddelde	206	71	54	58	42	61	57	81	85	67	39	58	36
CV% =	11,4	7,4	35,0	23,5	21,2	26,7	2,5	2,8	4,7	15,2	33,4	33,2	23,1

Tabel 27: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met anionische surfactanten geaddeerde effluenten (campagne juni 2014, additie 1 mg/L)

Terugvindingen HOOG (1000 µg/L)													
%	AS_C8	AS_C10	AS_C12	AS_C13	AS_C17	AES_C12	SS_DE_C4:C4	SS_DE_C5:C5	SS_DE_cC6:cC6	SS_DE_C6:C6	SS_DE_C8:C8	SS_MEE_C12	LAS/ABS_C12
Effluent 1	102	50	45	52	20	48	31	60	58	58	10	55	9
Effluent 2	126	60	51	62	30	53	36	71	70	69	24	71	23
Effluent 3	203	66	130	74	48	131	46	72	77	61	56	62	*
Effluent 4	138	64	71	74	38	72	39	76	78	71	27	84	31
Effluent 5	65	54	39	58	28	39	24	59	44	73	15	65	*
Effluent 6	91	59	82	80	22	79	30	68	68	73	15	64	23
Effluent 7	187	62	46	62	41	48	47	76	82	60	40	60	44
Effluent 8	132	66	126	75	39	126	37	70	70	73	32	76	*
Effluent 9	190	63	56	65	27	53	48	71	78	64	19	59	18
Effluent 10	137	59	42	65	38	42	39	72	73	67	36	57	42
Effluent 11	122	25	23	34	27	29	30	49	57	31	26		20
Effluent 12	190	73	54	57	45	57	50	86	93	72	41	68	38
Effluent 13	190	83	96	87	48	98	47	61	33	95	40	92	139
Effluent 14	163	68	32	41	41	35	44	76	81	66	37	45	38
Effluent 15	188	56	49	57	40	56	47	69	79	50	35	44	35
Effluent 16	184	64	62	67	35	62	46	72	78	63	23	50	16
Effluent 17	184	67	45	54	40	49	46	74	80	63	37	58	37
Effluent 18	212	63	17	33	45	23	44	71	81	59	43	58	65
Effluent 19	166	63	20	31	41	25	43	69	76	58	38	53	36
Effluent 20	170	61	22	33	39	26	42	69	71	57	38	58	34
Effluent 21	163	60	39	47	36	42	42	68	74	57	34	54	31
Effluent 22	178	63	90	68	39	94	45	70	72	61	37	62	*
										*additie laag tov oorspronkelijk gehalte in monster			
Gemiddelde	158	61	56	58	37	59	41	70	71	64	32	62	38
CV% =	24,9	9,3	38,5	21,6	14,2	33,1	17,4	10,3	9,7	12,6	26,8	20,5	23,9

Tabel 28: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten (campagne maart 2015, additie 0.5 mg/L)

gemiddelde recovery LAAG (500 ug/L)								
Monster	AEO_C12	AEO_C13	AEO_C16	AEO_C18	APEO_C12	APEO_C8	APEO_C9	Cocamide_MIPA
Effluent 1	108	57	62	33	111	129	101	102
Effluent 2	103	53	56	32	102	119	95	95
Effluent 3	*	*	62	32	102	133	101	96
Effluent 4	*	99	*	35	110	*	102	102
Effluent 5	111	56	59	29	110	126	102	103
Effluent 6	141	*	71	29	110	123	90	101
Effluent 7	109	55	59	31	114	131	104	105
Effluent 8	116	60	63	32	119	134	109	108
Effluent 9	120	*	59	32	115	128	106	104
Effluent 10	*	*	*	60	109	*	94	101
Effluent 11	82	69	59	31	110	125	102	101
Effluent 12	113	55	63	34	113	131	106	103
Effluent 13	112	55	62	33	115	131	105	105
Effluent 14	118	58	66	36	124	138	113	113
Effluent 15	116	57	65	34	122	136	113	112
Effluent 16	*	*	*	42	101	135	123	106
Effluent 17	100	60	61	32	106	111	92	101
Effluent 18	113	62	61	33	113	132	107	106
Effluent 19	115	61	65	35	122	134	109	110
Effluent 20	104	52	65	32	99	116	98	102
* additie laag tov concentratie in effluent								
Gemiddelde	111	61	62	34	111	128	104	104
CV % =	7,8	3,7	3,8	8,6	1,9	1,4	1,8	1,1

Tabel 29: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met niet-ionogene surfactanten geaddeerde effluënten (campagne maart 2015, additie 2 mg/L)

gemiddelde recovery HOOG (2000 µg/l)								
Monster	AEO_C12	AEO_C13	AEO_C16	AEO_C18	APEO_C12	APEO_C8	APEO_C9	Cocamide_MIPA
Effluent 1	89	52	54	30	95	110	89	86
Effluent 2	101	60	61	33	110	126	100	97
Effluent 3	*	*	63	34	116	137	104	101
Effluent 4	*	82	87	38	119	*	110	106
Effluent 5	105	63	63	36	116	134	104	102
Effluent 6	114	*	65	35	114	135	100	101
Effluent 7	103	62	58	34	112	128	102	101
Effluent 8	106	64	64	36	116	131	105	103
Effluent 9	113	*	60	34	109	129	101	96
Effluent 10	*	*	83	43	113	*	100	100
Effluent 11	113	65	60	34	111	128	102	100
Effluent 12	114	67	68	39	123	140	115	109
Effluent 13	107	62	63	36	113	132	103	102
Effluent 14	108	65	67	37	116	133	105	103
Effluent 15	107	63	62	38	116	131	106	102
Effluent 16	*	*	*	39	112	132	109	103
Effluent 17	93	59	61	36	105	113	90	97
Effluent 18	105	65	62	37	113	130	104	101
Effluent 19	109	66	66	38	119	136	109	104
Effluent 20	99	58	63	38	103	122	97	100
* additie laag tov concentratie in effluent								
Gemiddelde	105	64	65	36	113	129	103	101
CV % =	2,3	3,2	4,5	7,3	2,4	2,9	3,2	1,8

Tabel 30: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met anionische surfactanten geaddeerde effluënten (campagne maart 2015, additie 0.5 mg/L)

Terugvindingen LAAG (500 µg/L)													
%	AS_C8	AS_C10	AS_C12	AS_C13	AS_C17	AES_C12	SS_DE_C4:C4	SS_DE_C5:C5	SS_DE_C6:cC6	SS_DE_C6:C6	SS_DE_C8:C8	SS_MEE_C12	LAS/ABS_C12
Effluent 1	162	140	159	146	130	139	51	149	156	146	75	109	47
Effluent 2	239	179	298	420	159	219	67	189	198	184	92	142	250
Effluent 3	302	203	215	199	178	232	77	233	242	218	102	163	378
Effluent 4	274	227	237	227	200	249	87	249	266	238	114	180	69
Effluent 5	365	275	449	282	236	461	102	306	326	295	140	249	187
Effluent 6	110	102	110	112	110	110	33	104	106	106	63	60	45
Effluent 7	95	95	108	107	108	108	30	98	101	102	60	63	38
Effluent 8	105	98	124	113	110	124	31	98	100	101	61	80	89
Effluent 9	121	110	118	123	121	118	38	112	118	118	67	84	53
Effluent 10	140	105	109	116	115	109	34	107	110	112	63	80	45
Effluent 11	100	96	104	111	107	103	30	97	99	100	59	73	40
Effluent 12	114	104	145	266	112	145	31	102	105	104	61	79	171
Effluent 13	136	103	106	117	113	106	34	106	110	109	61	86	223
Effluent 14	111	108	114	124	118	114	35	109	112	111	64	81	42
Effluent 15	135	125	198	136	131	198	37	123	127	130	72	107	104
Effluent 16	116	111	118	127	125	119	36	112	115	115	66	83	47
Effluent 17	101	103	114	117	116	114	32	104	105	108	62	77	39
Effluent 18	106	102	129	117	113	129	31	102	105	105	65	80	90
Effluent 19	121	111	117	124	124	117	37	115	118	120	65	82	52
Effluent 20	138	101	114	115	113	108	33	104	107	106	61	73	43
Gemiddelde	155	130	159	160	132	156	44	136	141	136	74	102	73
Gemiddelde (11-20)	118	107	126	135	117	125	34	107	110	111	64	82	85
CV% =	37,9	31,1	33,1	26,6	22,1	31,6	38,6	35,1	36,0	32,1	24,8	34,0	21,9
CV% (11-20) =	3,0	4,4	3,7	5,0	4,7	3,4	3,7	3,6	3,9	4,1	3,1	14,2	2,6

Tabel 31: Terugvindingen en herhaalbaarheden voor met anionische surfactanten geaddeerde effluënten (campagne maart 2015, additie 1 mg/L)

Terugvindingen HOOG (1000 µg/L)													
%	AS_C8	AS_C10	AS_C12	AS_C13	AS_C17	AES_C12	SS_DE_C4:C4	SS_DE_C5:C5	SS_DE_C6:C6	SS_DE_C6:C6	SS_DE_C8:C8	SS_MEE_C12	LAS/ABS_C12
Effluent 1	126	108	126	117	115	110	37	108	113	110	63	79	36
Effluent 2	140	108	161	202	111	129	36	109	112	110	61	80	107
Effluent 3	144	111	126	119	113	110	38	115	119	116	62	93	138
Effluent 4	124	109	126	118	114	110	36	111	116	112	62	78	36
Effluent 5	124	109	164	117	113	146	35	110	113	113	63	88	59
Effluent 6	131	109	126	117	113	114	37	110	112	111	63	74	37
Effluent 7	118	109	127	118	114	112	36	110	113	112	62	72	35
Effluent 8	136	119	148	133	129	139	39	118	123	122	71	91	68
Effluent 9	144	122	139	131	124	121	43	130	134	131	68	86	44
Effluent 10	168	128	140	133	127	129	43	132	137	133	69	86	41
Effluent 11	131	115	130	121	117	116	39	116	121	118	64	-	37
Effluent 12	143	115	165	208	114	146	38	118	122	118	63	75	109
Effluent 13	154	123	135	129	118	117	42	130	136	130	66	91	146
Effluent 14	135	119	134	125	116	117	40	122	128	123	64	90	36
Effluent 15	138	121	176	126	114	168	40	124	129	125	65	103	61
Effluent 16	175	145	155	149	130	135	53	154	162	151	74	110	44
Effluent 17	152	137	152	141	126	137	47	145	151	147	70	105	40
Effluent 18	195	170	201	180	158	185	58	177	188	180	80	143	87
Effluent 19	215	187	193	189	166	194	68	200	209	197	93	145	58
Effluent 20	208	140	148	142	129	154	57	156	163	152	73	108	44
Gemiddelde	150	125	149	141	123	134	43	130	135	131	68	95	63
Gemiddelde (1-10)	135	113	138	131	117	122	38	115	119	117	64	83	60
CV% =	16,7	17,2	13,8	14,7	10,6	17,1	19,1	18,6	19,8	17,7	10,8	23,1	10,8
CV% (1-10) =	5,5	6,2	4,1	4,3	2,3	7,8	6,4	7,0	7,6	6,3	2,6	10,5	2,1

HOOFDSTUK 8. BESLUIT

In dit onderzoek werd de mogelijkheid van de aanwending van **UPLC-accurate massa-MS** geëvalueerd voor de bepaling van niet-ionogene, anionische en kationische surfactanten. De keuze van deze meettechniek was ingegeven door de volgende mogelijke voordelen:

- Een eenvoudige bepalingmethode: het monster wordt verdund met een gelijke hoeveelheid acetonitrile, gefiltreerd of gecentrifugeerd voor verwijdering van zwevend materiaal en vervolgens rechtstreeks geïnjecteerd in de LC-am-MS
- De specifieke en selectieve (interferentievrije) detectie van de surfactanten o.b.v. de exacte massa en de retentietijd

De beperkingen van de methode waren vooraf bekend:

- De beperkte beschikbaarheid van standaarden; een geselecteerde lijst van courante surfactanten werd opgesteld
- De beperkte zuiverheid van de standaarden: de kwantificatie zou daarom gebeuren o.b.v. de responsfactoren van goed gedefinieerde referentieverbindingen
- Het niet ter beschikking zijn van interne standaarden: mogelijke signaalonderdrukking a.g.v. matrix dient daarom opgevolgd.

Van de geselecteerde surfactanten werden de **LC-am-MS karakteristieken** bepaald. Voor bijna alle surfactanten konden specifieke MS condities gevonden worden die een selectieve detectie toelaten. Uit het LC-MS onderzoek kon opnieuw de complexe samenstelling van een groot deel van de surfactanten vastgesteld worden; surfactanten zijn dikwijls een mengsel van verbindingen met verschillende ketenlengtes en structuurisomeren (lineair versus vertakt). De kwantificatie gebeurt daarom relatief t.o.v. een goed gekarakteriseerde verbinding. Het bekomen gehalte is dus niet noodzakelijk correct, maar is methode-bepaald, of m.a.w. vergelijkbare interlaboratoriumresultaten zullen bekomen indien de laboratoria zich houden aan het kwantificatievoorschrift.

Uit het **validatie-onderzoek** bleek dat de bepaling reproduceerbaar kan gebeuren, dit zowel voor de anionische als niet-ionogene surfactanten. Voor de kationische surfactanten werden grotere maar aanvaardbare spreidingen bekomen, m.u.v. de hoge keten dialkyldimethylammoniumzouten (de bepaling hiervan is daarom indicatief). De juistheid was globaal goed voor de anionische surfactanten en voor de meeste niet-ionogene en kationische surfactanten. Voor een aantal surfactanten werden in sommige monsters afwijkende terugvindingen bekomen. Mogelijk worden betere waarden bekomen door kwantificatie a.d.h.v. standaardadditie.

Houdbaarheidstesten tonen aan dat surfactanten minstens 10 dagen houdbaar zijn in drink-, grond- en oppervlaktewater en in RWZI effluenten. Over de houdbaarheid in industriële effluenten kan geen uitspraak gedaan worden; de houdbaarheid hangt af van de chemische en microbiële samenstelling en deze is gerelateerd met de wijze en mate van afvalwaterzuivering.

O.b.v. de uitgevoerde **interlaboratoriumvergelijking** kon besloten worden dat de in de watermonsters aanwezige surfactanten goed teruggevonden werden door beide laboratoria. Vals

positieven zijn voor de niet-ionogene surfactanten afwezig zodat de methode als selectief kan beschouwd worden. Bij de anionische waren wel enkele vals positieve en vals negatieve resultaten. Tussen de gehalten gerapporteerd door de laboratoria waren soms systematische afwijkingen die een gevolg zijn van verschillen in kalibratiecoëfficiënten bekomen bij de kalibratie. Een controle op de juistheid van de kalibratie-oplossingen a.d.h.v. een QC standaard is essentieel voor het bekomen van vergelijkbare waarden.

De **monitoring** van industriële effluënten leert dat surfactanten selectief en specifiek gedetecteerd worden in de afvalwaters. De bepaling is meestal goed reproduceerbaar; ze zijn het best voor de niet-ionogene surfactanten, voor de anionische surfactanten treden soms afwijkende duplowaarden op. De terugvindingen van de addities zijn meestal onafhankelijk van de samenstelling van het effluent. De (gemiddelde) terugvindingen wijken soms af en zijn soms variabel in de tijd. Problematisch zijn de terugvindingswaarden voor LAS/ABS C12. De blancowaarden zijn voor een aantal relevante anionische surfactanten te hoog; zij resulteren in te hoge rapporteergrenzen voor toetsing aan lozingsvoorwaarden.

O.b.v. het bovenstaande kan besloten worden dat de voorgestelde WAC-methode (**WAC/IV/A/021**) geschikt is voor de bepaling van geselecteerde niet-ionogene surfactanten in effluënten. Deze surfactanten zijn de alkoolethoxylaten, alkylfenoethoxylaten en alkanolamides. De methode kan op termijn uitgebreid worden met andere niet-ionogene surfactanten. Volgende wijzigingen worden, met het oog op de verbetering van de robuustheid van de methode, aan de WAC methode aangebracht. Alle monsters dienen minstens in duplo bepaald te worden. Om ongewenste wijzigingen in toestelgevoeligheid op te vangen dient een frequente herkalibratie te gebeuren (om de 10 of minder monsters). Bij positieve monsters dient, voor zover geschikte standaarden ter beschikking zijn, de kwantificatie te gebeuren a.d.h.v. standaardadditie, dit om te corrigeren voor mogelijke matrixinvloeden. Een geschikt QC-monster dient meegenomen te worden doorheen de analysereeksen ter controle van de juistheid. Aandachtspunt blijft de juistheid van de bepaling van surfactanten waarvoor geen standaarden beschikbaar zijn maar die wel gedetecteerd worden en vervolgens gekwantificeerd worden a.d.h.v. van een responsfactor bekomen voor een referentieverbinding met vergelijkbare structuur. Deze responsfactor is niet noodzakelijk correct voor de te bepalen surfactant zodat de bepaling als semi-kwantitatief te beschouwen is. Ook is er, bij gebrek aan een eigenlijke standaard, geen mogelijkheid om te corrigeren voor mogelijke matrixinvloeden; er is immers geen standaardadditie mogelijk. Aangenomen wordt dat bij strikte toepassing van de procedure de bepaling van de surfactanten in de laboratoria tot hetzelfde resultaat zal leiden; het resultaat is m.a.w. methode-bepaald (niet noodzakelijk 100% juist maar wel reproduceerbaar). Een QC-monster dient dit te borgen. VITO zal o.b.v. zuivere standaarden een QC-monster aanmaken.

Voor anionische surfactanten is het besluit dat de ontwerp **WAC/IV/A/020** toelaat om de geselecteerde verbindingen specifiek te detecteren in industriële effluënten (sulfosuccinaten werden niet teruggevonden in de onderzochte effluënten en kunnen weggelaten worden uit de methode). De betrouwbaarheid van de methode is echter onvoldoende gewaarborgd; de juistheid en reproduceerbaarheid zijn soms te sterk afwijkend. Problematisch zijn de geheugeneffecten op het meetapparaat, waarvoor een oplossing dient gevonden te worden. De hoge blancowaarden hebben immers een impact op de bepalingsgrens en komen de reproduceerbaarheid en juistheid van de bepaling niet ten goede. Een technische oplossing voor de geheugenproblemen werd nog niet gevonden. Voorstel is om voor de bepaling van anionische surfactanten de MBAS methode, die redelijk betrouwbaar lijkt, als referentiemethode te kiezen, dit in afwachting van een meer robuuste LC-MS methode. In geval van twijfel rond het MBAS resultaat kan het al of niet aanwezig zijn van anionische surfactanten (semi-kwantitatief) nagegaan worden m.b.v. de LC-am-MS methode.

Voor de kationische surfactanten blijft **WAC/IV/A/022** die reeds geruime tijd in gebruik is, van toepassing.

BIJLAGE A: VALIDATIE MEETRESULTATEN VOOR ANIONISCHE SURFACTANTEN

Bijlage A: Validatie meetresultaten voor anionische surfactanten

DAG 1									
	Standaard	2-ethyl-hexyl_sulfate	Cetyl-stearyl_sulfate	decyl_sulfate	Di-2-ethylhexyl_sulfosuccinate	Di-amyln_sulfosuccinate	Dicyclohexyl_sulfosuccinate	Dihexyl_sulfosuccinate	Di-isobutyl_sulfosuccinate
	Surfactanten	AS C8 (vertakt)	AS C16 + AS C18	AS C10	SS DE C8:C8	SS DE C5:C5	SS DE cC6:cC6	SS DE C6:C6	SS DE C4:C4
Sample ID	Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-AN-blank	niet-geaddeerd	0	6	0	4	0	0	3	0
Staal 2-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	0	0	0	0	0
Staal 3-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	0	0	0	0	0
Staal 4-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	0	0	0	0	0
Staal 5-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	0	0	0	0	0
Staal 6-AN-blank	niet-geaddeerd	6	9	0	8	0	0	0	0
Staal 7-AN-blank	niet-geaddeerd	69	11	0	4	0	0	0	0
Staal 8-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	0	0	0	1074	0
Staal 1-AN-Laag-A	additie laag	62	60	57	54	61	49	57	63
Staal 1-AN-Laag-B	additie laag	70	70	63	60	67	58	67	70
Staal 1-AN-Laag-C	additie laag	63	62	56	49	58	50	55	62
Staal 2-AN-Laag-A	additie laag	80	81	71	76	76	67	74	83
Staal 2-AN-Laag-B	additie laag	71	77	61	65	67	58	64	74
Staal 2-AN-Laag-C	additie laag	83	92	74	67	76	71	75	86
Staal 3-AN-Laag-A	additie laag	72	68	57	63	64	58	65	70
Staal 3-AN-Laag-B	additie laag	67	68	55	58	60	50	60	67
Staal 3-AN-Laag-C	additie laag	77	78	61	64	69	60	67	77
Staal 4-AN-Laag-A	additie laag	55	70	55	61	62	53	61	62
Staal 4-AN-Laag-B	additie laag	69	84	66	70	71	62	71	72
Staal 4-AN-Laag-C	additie laag	67	82	69	72	73	61	70	71
Staal 5-AN-Laag-A	additie laag	75	81	68	71	74	66	75	83
Staal 5-AN-Laag-B	additie laag	82	88	72	72	78	68	78	89
Staal 5-AN-Laag-C	additie laag	74	81	61	69	69	61	71	78
Staal 6-AN-Laag-A	additie laag	398	891	82	424	86	65	122	299
Staal 6-AN-Laag-B	additie laag	372	743	78	417	90	62	118	302
Staal 6-AN-Laag-C	additie laag	363	805	85	391	89	60	125	293
Staal 7-AN-Laag-A	additie laag	296	695	218	342	234	97	225	203
Staal 7-AN-Laag-B	additie laag	292	557	213	337	235	104	263	172
Staal 7-AN-Laag-C	additie laag	347	818	252	364	297	124	334	257
Staal 8-AN-Laag-A	additie laag	61	65	54	62	56	54	-14	55
Staal 8-AN-Laag-B	additie laag	74	81	63	72	65	64	156	67
Staal 8-AN-Laag-C	additie laag	67	70	60	64	62	58	6	59
Staal 1-AN-Hoog-A	additie hoog	399	387	401	372	419	402	376	429
Staal 1-AN-Hoog-B	additie hoog	418	423	417	421	454	447	412	457
Staal 1-AN-Hoog-C	additie hoog	435	449	426	416	464	431	405	457
Staal 2-AN-Hoog-A	additie hoog	369	385	376	394	400	375	359	406
Staal 2-AN-Hoog-B	additie hoog	340	375	363	346	373	347	344	380
Staal 2-AN-Hoog-C	additie hoog	401	406	393	403	421	384	365	426
Staal 3-AN-Hoog-A	additie hoog	383	382	391	355	398	373	362	414
Staal 3-AN-Hoog-B	additie hoog	427	432	430	406	441	406	398	448
Staal 3-AN-Hoog-C	additie hoog	417	415	406	399	432	389	384	428
Staal 4-AN-Hoog-A	additie hoog	333	348	334	336	359	326	331	362
Staal 4-AN-Hoog-B	additie hoog	397	409	391	399	426	378	390	421
Staal 4-AN-Hoog-C	additie hoog	404	429	378	394	406	400	397	413
Staal 5-AN-Hoog-A	additie hoog	359	395	377	360	396	363	384	401
Staal 5-AN-Hoog-B	additie hoog	396	427	380	374	428	388	380	420
Staal 5-AN-Hoog-C	additie hoog	382	409	389	403	418	397	376	439
Staal 6-AN-Hoog-A	additie hoog	1114	3371	424	1032	502	393	509	990
Staal 6-AN-Hoog-B	additie hoog	1234	2841	439	1112	518	407	529	1120
Staal 6-AN-Hoog-C	additie hoog	1274	3471	470	1072	502	401	565	1030
Staal 7-AN-Hoog-A	additie hoog	1231	3019	919	1206	1210	639	955	1130
Staal 7-AN-Hoog-B	additie hoog	1191	2839	1010	1156	1230	716	1050	1120
Staal 7-AN-Hoog-C	additie hoog	1121	2619	1150	1186	1230	657	1000	1040
Staal 8-AN-Hoog-A	additie hoog	359	432	354	406	383	364	466	382
Staal 8-AN-Hoog-B	additie hoog	368	387	372	368	377	355	566	370
Staal 8-AN-Hoog-C	additie hoog	374	416	404	400	400	356	476	371

Bijlage A: Validatie meetresultaten voor anionische surfactanten

DAG 1								
	Standaard	Di-octyl_sulfosuccinate	Disodium_laur eth_sulfosuccinate	Disodium_talloyl_sulfosuccinate	Di-tridecyl_sulfosuccinate	dodecylbenzenesulfonate_(br)	dodecylbenzenesulfonate_(lin)	lauryl_sulfate
	Surfactanten	SS DE C8:C8	SS MEE C12 + SS MEE C14	SSM ME C16 + SSM ME C18 + SSM ME C18:1	SS DE C12:C12 + SS DE C12:C13 + SS DE C13:C13 + SS DE C13:C14	ABS C10 + ABS C11 + ABS C12	LASC10 + LAS C11 + LAS C12	AS C12
Sample ID	Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-AN-blank	niet-geaddeerd	4	3	184	22	5	0	18
Staal 2-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	189	17	3	0	16
Staal 3-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	106	10	0	0	14
Staal 4-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	29	1	0	0	10
Staal 5-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	36	1	0	0	11
Staal 6-AN-blank	niet-geaddeerd	8	0	413	3	8	217	101
Staal 7-AN-blank	niet-geaddeerd	4	0	821	19	13	215	139
Staal 8-AN-blank	niet-geaddeerd	0	1044	45	1	0	0	36
Staal 1-AN-Laag-A	additie laag	57	57	-130	64	48	68	45
Staal 1-AN-Laag-B	additie laag	63	66	-146	89	57	99	49
Staal 1-AN-Laag-C	additie laag	51	54	-122	69	50	131	43
Staal 2-AN-Laag-A	additie laag	80	73	-128	87	62	99	64
Staal 2-AN-Laag-B	additie laag	68	64	-156	93	59	105	47
Staal 2-AN-Laag-C	additie laag	71	74	-131	100	72	161	56
Staal 3-AN-Laag-A	additie laag	66	64	-52	81	53	63	52
Staal 3-AN-Laag-B	additie laag	60	59	-72	81	55	86	45
Staal 3-AN-Laag-C	additie laag	67	66	-50	98	63	139	48
Staal 4-AN-Laag-A	additie laag	63	61	37	102	58	77	57
Staal 4-AN-Laag-B	additie laag	74	70	22	110	69	111	63
Staal 4-AN-Laag-C	additie laag	76	69	43	116	71	147	57
Staal 5-AN-Laag-A	additie laag	74	74	31	99	63	82	61
Staal 5-AN-Laag-B	additie laag	76	77	9	109	70	110	60
Staal 5-AN-Laag-C	additie laag	72	69	10	92	67	137	52
Staal 6-AN-Laag-A	additie laag	445	120	767	546	218	454	142
Staal 6-AN-Laag-B	additie laag	437	115	607	617	203	506	118
Staal 6-AN-Laag-C	additie laag	409	122	627	614	193	692	115
Staal 7-AN-Laag-A	additie laag	358	221	309	550	140	226	140
Staal 7-AN-Laag-B	additie laag	353	258	82	554	138	318	130
Staal 7-AN-Laag-C	additie laag	382	328	359	633	115	508	158
Staal 8-AN-Laag-A	additie laag	65	-14	11	157	51	75	65
Staal 8-AN-Laag-B	additie laag	75	156	15	171	65	122	73
Staal 8-AN-Laag-C	additie laag	67	6	17	184	57	135	63
Staal 1-AN-Hoog-A	additie hoog	390	370	192	461	351	448	333
Staal 1-AN-Hoog-B	additie hoog	441	406	628	602	394	560	349
Staal 1-AN-Hoog-C	additie hoog	436	399	211	668	360	565	335
Staal 2-AN-Hoog-A	additie hoog	413	354	147	496	343	512	304
Staal 2-AN-Hoog-B	additie hoog	362	339	354	492	326	483	290
Staal 2-AN-Hoog-C	additie hoog	422	360	110	574	358	557	341
Staal 3-AN-Hoog-A	additie hoog	372	356	234	495	332	445	301
Staal 3-AN-Hoog-B	additie hoog	425	392	383	612	381	485	354
Staal 3-AN-Hoog-C	additie hoog	418	379	230	566	360	556	358
Staal 4-AN-Hoog-A	additie hoog	352	326	331	493	327	407	305
Staal 4-AN-Hoog-B	additie hoog	417	385	526	600	372	554	396
Staal 4-AN-Hoog-C	additie hoog	413	391	347	582	365	559	342
Staal 5-AN-Hoog-A	additie hoog	376	379	331	498	346	490	327
Staal 5-AN-Hoog-B	additie hoog	391	374	407	546	374	566	340
Staal 5-AN-Hoog-C	additie hoog	421	370	312	551	380	595	345
Staal 6-AN-Hoog-A	additie hoog	1072	499	4027	2717	886	1363	484
Staal 6-AN-Hoog-B	additie hoog	1162	519	4887	3097	971	1613	546
Staal 6-AN-Hoog-C	additie hoog	1122	554	3947	3127	929	1653	523
Staal 7-AN-Hoog-A	additie hoog	1256	940	4189	3191	745	1195	643
Staal 7-AN-Hoog-B	additie hoog	1206	1030	4839	3351	615	1305	607
Staal 7-AN-Hoog-C	additie hoog	1246	985	4279	3391	601	1345	663
Staal 8-AN-Hoog-A	additie hoog	425	466	314	754	324	443	302
Staal 8-AN-Hoog-B	additie hoog	386	556	340	961	347	448	334
Staal 8-AN-Hoog-C	additie hoog	418	466	279	971	337	498	300

Bijlage A: Validatie meetresultaten voor anionische surfactanten

DAG 1								
	Standaard	n-octyl_sulfate	Oleyl_sulfate	Na_lauryl_mon oether_sulfate	Sec_heptadecyl l_sulfate	Tridecyl_ether _sulfate	tridecylbenzen e_sulfonate	tridecyl_sulfate
	Surfactanten	AS C8	AS C18:1	AES C12 + AES C14	AS C17	AES C13	ABS C13	AS C13
Sample ID	Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	24	2	3	0	0
Staal 2-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	22	0	0	0	0
Staal 3-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	20	0	0	0	0
Staal 4-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	15	0	0	0	0
Staal 5-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	16	0	0	0	0
Staal 6-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	112	1	25	140	0
Staal 7-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	150	0	0	154	0
Staal 8-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	43	0	0	0	0
Staal 1-AN-Laag-A	additie laag	57	55	47	58	43	58	56
Staal 1-AN-Laag-B	additie laag	64	64	52	69	46	73	61
Staal 1-AN-Laag-C	additie laag	56	61	46	53	44	73	55
Staal 2-AN-Laag-A	additie laag	76	64	67	67	57	71	72
Staal 2-AN-Laag-B	additie laag	65	66	50	69	52	66	63
Staal 2-AN-Laag-C	additie laag	79	81	59	73	65	91	78
Staal 3-AN-Laag-A	additie laag	64	57	55	60	49	52	61
Staal 3-AN-Laag-B	additie laag	58	59	48	56	48	51	58
Staal 3-AN-Laag-C	additie laag	66	70	50	66	58	73	68
Staal 4-AN-Laag-A	additie laag	56	62	61	59	51	53	59
Staal 4-AN-Laag-B	additie laag	68	71	68	66	57	68	71
Staal 4-AN-Laag-C	additie laag	69	82	61	72	62	82	76
Staal 5-AN-Laag-A	additie laag	74	69	66	67	60	65	70
Staal 5-AN-Laag-B	additie laag	76	79	64	73	62	74	74
Staal 5-AN-Laag-C	additie laag	67	70	56	67	58	75	70
Staal 6-AN-Laag-A	additie laag	145	138	148	793	224	300	192
Staal 6-AN-Laag-B	additie laag	143	150	125	792	206	299	181
Staal 6-AN-Laag-C	additie laag	143	139	121	841	209	304	186
Staal 7-AN-Laag-A	additie laag	97	147	150	694	256	220	309
Staal 7-AN-Laag-B	additie laag	119	160	136	693	251	221	313
Staal 7-AN-Laag-C	additie laag	156	196	168	824	264	369	386
Staal 8-AN-Laag-A	additie laag	46	62	69	96	49	50	61
Staal 8-AN-Laag-B	additie laag	59	72	78	91	59	72	74
Staal 8-AN-Laag-C	additie laag	56	60	67	132	54	72	67
Staal 1-AN-Hoog-A	additie hoog	450	415	354	370	366	422	394
Staal 1-AN-Hoog-B	additie hoog	504	477	371	401	416	471	444
Staal 1-AN-Hoog-C	additie hoog	510	446	355	482	396	433	439
Staal 2-AN-Hoog-A	additie hoog	412	392	322	379	356	392	382
Staal 2-AN-Hoog-B	additie hoog	384	384	308	333	350	396	378
Staal 2-AN-Hoog-C	additie hoog	453	424	361	402	376	435	415
Staal 3-AN-Hoog-A	additie hoog	424	397	318	346	352	380	379
Staal 3-AN-Hoog-B	additie hoog	484	453	376	375	406	437	431
Staal 3-AN-Hoog-C	additie hoog	460	440	380	402	391	429	428
Staal 4-AN-Hoog-A	additie hoog	395	356	323	331	323	365	349
Staal 4-AN-Hoog-B	additie hoog	466	447	419	389	393	430	421
Staal 4-AN-Hoog-C	additie hoog	448	440	364	394	379	438	416
Staal 5-AN-Hoog-A	additie hoog	395	388	348	359	355	411	384
Staal 5-AN-Hoog-B	additie hoog	423	446	362	387	391	453	418
Staal 5-AN-Hoog-C	additie hoog	442	436	367	401	393	464	425
Staal 6-AN-Hoog-A	additie hoog	686	701	512	4019	1075	1370	861
Staal 6-AN-Hoog-B	additie hoog	684	842	576	4109	1225	1570	1010
Staal 6-AN-Hoog-C	additie hoog	717	813	554	4389	1215	1510	995
Staal 7-AN-Hoog-A	additie hoog	672	1100	684	4480	1550	1236	1750
Staal 7-AN-Hoog-B	additie hoog	739	1310	648	4500	1670	1406	1850
Staal 7-AN-Hoog-C	additie hoog	743	1050	705	4290	1710	1206	1840
Staal 8-AN-Hoog-A	additie hoog	387	360	320	549	326	365	369
Staal 8-AN-Hoog-B	additie hoog	390	385	354	555	336	381	396
Staal 8-AN-Hoog-C	additie hoog	394	392	318	727	349	396	392

Bijlage A: Validatie meetresultaten voor anionische surfactanten

DAG 2									
	Standaard	2-ethyl-hexyl_sulfate	Cetyl-stearyl_sulfate	decyl_sulfate	Di-2-ethylhexylsul-fosuccinate	Di-amy_l_sulfosuccinate	Dicyclohexylsul-fosuccinate	Dihexylsul-fosuccinate	Di-isobutylsul-fosuccinate
	Surfactanten	AS C8 (vertakt)	AS C16 + AS C18	AS C10	SS DE C8:C8	SS DE C5:C5	SS DE cC6:cC6	SS DE C6:C6	SS DE C4:C4
Sample ID	Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-AN-blank	niet-geaddeerd	20	41	0	38	11	16	53	54
Staal 2-AN-blank	niet-geaddeerd	0	4	0	17	0	0	31	29
Staal 3-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	12	0	0	27	24
Staal 4-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	12	0	0	26	23
Staal 5-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	11	0	0	29	25
Staal 6-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	22	0	0	26	24
Staal 7-AN-blank	niet-geaddeerd	44	0	0	19	0	0	27	23
Staal 8-AN-blank	niet-geaddeerd	0	0	0	11	0	0	1079	24
Staal 1-AN-Laa-A	additie laag	41	27	41	33	44	42	34	41
Staal 1-AN-Laa-B	additie laag	50	36	48	39	50	45	38	46
Staal 1-AN-Laa-C	additie laag	54	44	56	38	52	46	41	46
Staal 2-AN-Laa-A	additie laag	79	81	60	66	71	69	67	84
Staal 2-AN-Laa-B	additie laag	89	88	69	71	78	80	74	90
Staal 2-AN-Laa-C	additie laag	84	86	70	69	73	73	71	86
Staal 3-AN-Laa-A	additie laag	66	63	40	54	53	59	57	74
Staal 3-AN-Laa-B	additie laag	76	84	56	66	64	65	68	82
Staal 3-AN-Laa-C	additie laag	64	74	48	59	54	53	60	72
Staal 4-AN-Laa-A	additie laag	59	78	51	67	61	61	67	75
Staal 4-AN-Laa-B	additie laag	61	84	56	71	63	66	69	78
Staal 4-AN-Laa-C	additie laag	65	85	60	69	64	66	70	80
Staal 5-AN-Laa-A	additie laag	71	81	53	66	61	65	66	80
Staal 5-AN-Laa-B	additie laag	74	87	60	70	67	67	72	88
Staal 5-AN-Laa-C	additie laag	78	88	60	73	66	67	73	86
Staal 6-AN-Laa-A	additie laag	342	231	52	327	66	57	96	229
Staal 6-AN-Laa-B	additie laag	343	454	58	372	70	57	105	232
Staal 6-AN-Laa-C	additie laag	349	470	55	385	67	57	100	229
Staal 7-AN-Laa-A	additie laag	337	341	203	317	224	107	230	203
Staal 7-AN-Laa-B	additie laag	349	448	237	336	247	114	238	205
Staal 7-AN-Laa-C	additie laag	334	443	242	346	283	115	259	219
Staal 8-AN-Laa-A	additie laag	58	67	42	62	52	60	-59	62
Staal 8-AN-Laa-B	additie laag	58	71	42	60	50	55	-29	59
Staal 8-AN-Laa-C	additie laag	63	74	45	63	51	58	1	63
Staal 1-AN-Hoog-A	additie hoog	402	393	406	339	414	379	324	385
Staal 1-AN-Hoog-B	additie hoog	429	445	453	355	438	386	356	402
Staal 1-AN-Hoog-C	additie hoog	421	379	432	359	407	384	328	384
Staal 2-AN-Hoog-A	additie hoog	392	414	379	343	409	374	348	382
Staal 2-AN-Hoog-B	additie hoog	390	440	388	359	393	360	339	382
Staal 2-AN-Hoog-C	additie hoog	421	470	422	354	419	378	362	404
Staal 3-AN-Hoog-A	additie hoog	401	396	395	341	392	361	327	385
Staal 3-AN-Hoog-B	additie hoog	425	405	422	350	404	372	347	403
Staal 3-AN-Hoog-C	additie hoog	419	394	401	355	400	366	329	390
Staal 4-AN-Hoog-A	additie hoog	381	421	388	359	388	355	338	382
Staal 4-AN-Hoog-B	additie hoog	395	427	406	393	394	361	349	385
Staal 4-AN-Hoog-C	additie hoog	385	425	401	371	378	356	340	368
Staal 5-AN-Hoog-A	additie hoog	388	392	388	332	385	344	335	385
Staal 5-AN-Hoog-B	additie hoog	391	429	397	360	392	351	346	384
Staal 5-AN-Hoog-C	additie hoog	387	436	400	361	386	369	327	380
Staal 6-AN-Hoog-A	additie hoog	1070	1560	410	988	404	336	410	803
Staal 6-AN-Hoog-B	additie hoog	1060	1810	383	1008	424	352	439	815
Staal 6-AN-Hoog-C	additie hoog	1180	1670	487	1068	411	335	407	891
Staal 7-AN-Hoog-A	additie hoog	1096	1620	915	1011	999	554	814	878
Staal 7-AN-Hoog-B	additie hoog	1146	1800	894	1041	1030	579	823	855
Staal 7-AN-Hoog-C	additie hoog	1196	1430	962	1051	1070	485	853	893
Staal 8-AN-Hoog-A	additie hoog	352	367	349	316	347	318	251	331
Staal 8-AN-Hoog-B	additie hoog	324	355	345	297	316	284	131	294
Staal 8-AN-Hoog-C	additie hoog	403	407	350	338	358	307	331	332

Bijlage A: Validatie meetresultaten voor anionische surfactanten

DAG 2								
	Standaard	Di-octyl_sulfosuccinate	Disodium_laur eth_sulfosuccinate	Disodium_talloyl_sulfosuccinate	Di-tridecyl_sulfosuccinate	dodecylbenzenesulfonate_(br)	dodecylbenzenesulfonate_(lin)	lauryl_sulfate
	Surfactanten	SS DE C8:C8	SS MEE C12 + SS MEE C14	SSM ME C16 + SSM ME C18 + SSM ME C18:1	SS DE C12:C12 + SS DE C12:C13 + SS DE C13:C13 + SS DE C13:C14	ABS C10 + ABS C11 + ABS C12	LASC10 + LAS C11 + LAS C12	AS C12
Sample ID	Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-AN-blank	niet-geaddeerd	40	53	426	163	14	27	15
Staal 2-AN-blank	niet-geaddeerd	17	32	316	45	0	0	0
Staal 3-AN-blank	niet-geaddeerd	13	27	166	9	0	0	0
Staal 4-AN-blank	niet-geaddeerd	12	27	181	0	0	0	0
Staal 5-AN-blank	niet-geaddeerd	12	30	158	0	0	0	0
Staal 6-AN-blank	niet-geaddeerd	23	26	1168	14	12	399	24
Staal 7-AN-blank	niet-geaddeerd	20	28	1358	114	3	569	55
Staal 8-AN-blank	niet-geaddeerd	12	1048	162	0	0	0	25
Staal 1-AN-Laag-A	additie laag	34	33	-272	-81	30	45	37
Staal 1-AN-Laag-B	additie laag	40	37	-301	-64	40	77	44
Staal 1-AN-Laag-C	additie laag	39	41	-276	-63	42	94	46
Staal 2-AN-Laag-A	additie laag	70	66	-175	67	60	85	63
Staal 2-AN-Laag-B	additie laag	75	72	-206	73	68	116	68
Staal 2-AN-Laag-C	additie laag	73	69	-185	69	69	122	60
Staal 3-AN-Laag-A	additie laag	56	56	-36	67	45	62	48
Staal 3-AN-Laag-B	additie laag	69	67	-55	88	60	103	58
Staal 3-AN-Laag-C	additie laag	62	59	-52	72	47	106	49
Staal 4-AN-Laag-A	additie laag	71	65	-28	95	56	107	56
Staal 4-AN-Laag-B	additie laag	75	67	-57	107	62	127	59
Staal 4-AN-Laag-C	additie laag	73	68	-32	113	64	145	60
Staal 5-AN-Laag-A	additie laag	69	65	-14	90	55	89	61
Staal 5-AN-Laag-B	additie laag	73	70	-41	95	64	99	61
Staal 5-AN-Laag-C	additie laag	76	70	-31	103	59	117	62
Staal 6-AN-Laag-A	additie laag	342	94	152	584	162	397	150
Staal 6-AN-Laag-B	additie laag	389	103	12	698	204	533	160
Staal 6-AN-Laag-C	additie laag	403	98	422	765	186	589	143
Staal 7-AN-Laag-A	additie laag	332	224	122	639	133	76	198
Staal 7-AN-Laag-B	additie laag	352	231	-78	653	155	187	207
Staal 7-AN-Laag-C	additie laag	362	252	442	785	162	248	226
Staal 8-AN-Laag-A	additie laag	65	-56	-10	128	46	96	64
Staal 8-AN-Laag-B	additie laag	63	-28	-35	143	40	108	59
Staal 8-AN-Laag-C	additie laag	66	2	-22	178	48	104	65
Staal 1-AN-Hoog-A	additie hoog	355	319	110	411	361	457	379
Staal 1-AN-Hoog-B	additie hoog	371	351	461	583	398	519	383
Staal 1-AN-Hoog-C	additie hoog	376	322	72	545	364	477	363
Staal 2-AN-Hoog-A	additie hoog	360	341	121	547	359	507	347
Staal 2-AN-Hoog-B	additie hoog	376	333	356	705	380	508	390
Staal 2-AN-Hoog-C	additie hoog	372	355	111	603	387	527	389
Staal 3-AN-Hoog-A	additie hoog	358	321	144	538	342	462	360
Staal 3-AN-Hoog-B	additie hoog	367	341	297	602	380	492	380
Staal 3-AN-Hoog-C	additie hoog	372	323	126	571	356	481	343
Staal 4-AN-Hoog-A	additie hoog	376	332	322	606	356	461	358
Staal 4-AN-Hoog-B	additie hoog	412	343	503	680	389	487	362
Staal 4-AN-Hoog-C	additie hoog	389	333	319	639	373	481	392
Staal 5-AN-Hoog-A	additie hoog	346	329	314	563	350	450	366
Staal 5-AN-Hoog-B	additie hoog	376	338	404	610	354	466	388
Staal 5-AN-Hoog-C	additie hoog	377	321	296	581	358	475	395
Staal 6-AN-Hoog-A	additie hoog	1037	402	3982	3226	713	1251	583
Staal 6-AN-Hoog-B	additie hoog	1057	430	4782	3636	776	1261	574
Staal 6-AN-Hoog-C	additie hoog	1117	399	4272	3816	803	1341	589
Staal 7-AN-Hoog-A	additie hoog	1060	803	3882	3406	603	871	733
Staal 7-AN-Hoog-B	additie hoog	1090	806	5402	3646	660	901	716
Staal 7-AN-Hoog-C	additie hoog	1100	835	4662	3966	669	921	786
Staal 8-AN-Hoog-A	additie hoog	330	252	286	805	309	409	365
Staal 8-AN-Hoog-B	additie hoog	311	132	277	830	275	380	348
Staal 8-AN-Hoog-C	additie hoog	353	332	254	938	308	400	355

Bijlage A: Validatie meetresultaten voor anionische surfactanten

DAG 2								
	Standaard	n-octyl_sulfate	Oleyl_sulfate	Na_lauryl_mon oether_sulfate	Sec_heptadecy l_sulfate	Tridecyl_ether _sulfate	tridecylbenzen e_sulfonate	tridecyl_sulfate
	Surfactanten	AS C8	AS C18:1	AES C12 + AES C14	AS C17	AES C13	ABS C13	AS C13
Sample ID	Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-AN-blank	niet-geaddeerd	62	48	15	24	55	95	60
Staal 2-AN-blank	niet-geaddeerd	39	4	0	0	38	72	38
Staal 3-AN-blank	niet-geaddeerd	35	0	0	0	34	63	33
Staal 4-AN-blank	niet-geaddeerd	34	0	0	0	33	65	32
Staal 5-AN-blank	niet-geaddeerd	34	0	0	0	33	55	32
Staal 6-AN-blank	niet-geaddeerd	34	0	23	0	55	273	53
Staal 7-AN-blank	niet-geaddeerd	34	0	54	0	47	323	45
Staal 8-AN-blank	niet-geaddeerd	35	0	26	0	36	55	36
Staal 1-AN-Laag-A	additie laag	37	7	40	36	22	36	30
Staal 1-AN-Laag-B	additie laag	44	15	47	44	28	70	38
Staal 1-AN-Laag-C	additie laag	39	23	49	45	34	102	43
Staal 2-AN-Laag-A	additie laag	73	71	66	70	49	69	64
Staal 2-AN-Laag-B	additie laag	81	80	72	82	57	106	74
Staal 2-AN-Laag-C	additie laag	80	74	62	79	59	125	74
Staal 3-AN-Laag-A	additie laag	66	51	50	52	42	63	56
Staal 3-AN-Laag-B	additie laag	75	77	60	69	54	92	68
Staal 3-AN-Laag-C	additie laag	67	65	51	63	48	128	60
Staal 4-AN-Laag-A	additie laag	69	67	58	63	52	81	67
Staal 4-AN-Laag-B	additie laag	70	73	61	74	55	109	72
Staal 4-AN-Laag-C	additie laag	72	81	63	74	57	143	73
Staal 5-AN-Laag-A	additie laag	73	69	64	65	53	83	68
Staal 5-AN-Laag-B	additie laag	75	77	64	72	59	107	74
Staal 5-AN-Laag-C	additie laag	75	77	65	76	60	146	75
Staal 6-AN-Laag-A	additie laag	114	106	161	845	144	297	143
Staal 6-AN-Laag-B	additie laag	115	122	171	865	155	376	156
Staal 6-AN-Laag-C	additie laag	108	128	155	873	148	473	138
Staal 7-AN-Laag-A	additie laag	120	138	212	775	212	198	295
Staal 7-AN-Laag-B	additie laag	114	179	222	879	250	327	333
Staal 7-AN-Laag-C	additie laag	116	183	242	873	255	411	348
Staal 8-AN-Laag-A	additie laag	57	60	67	73	45	79	58
Staal 8-AN-Laag-B	additie laag	58	52	62	87	44	95	56
Staal 8-AN-Laag-C	additie laag	63	56	69	137	44	120	59
Staal 1-AN-Hoog-A	additie hoog	359	400	399	376	321	385	349
Staal 1-AN-Hoog-B	additie hoog	377	479	405	414	359	463	388
Staal 1-AN-Hoog-C	additie hoog	384	423	384	441	321	449	365
Staal 2-AN-Hoog-A	additie hoog	353	430	365	380	327	396	355
Staal 2-AN-Hoog-B	additie hoog	342	479	397	401	338	453	371
Staal 2-AN-Hoog-C	additie hoog	385	459	410	440	342	430	390
Staal 3-AN-Hoog-A	additie hoog	350	424	380	370	322	393	350
Staal 3-AN-Hoog-B	additie hoog	370	453	400	399	345	436	377
Staal 3-AN-Hoog-C	additie hoog	372	455	361	417	324	448	365
Staal 4-AN-Hoog-A	additie hoog	348	438	377	393	327	399	349
Staal 4-AN-Hoog-B	additie hoog	374	466	382	401	349	449	382
Staal 4-AN-Hoog-C	additie hoog	359	458	413	409	335	446	376
Staal 5-AN-Hoog-A	additie hoog	338	425	386	385	326	402	354
Staal 5-AN-Hoog-B	additie hoog	346	457	394	380	338	443	373
Staal 5-AN-Hoog-C	additie hoog	347	444	416	398	330	455	373
Staal 6-AN-Hoog-A	additie hoog	466	686	616	4120	855	1287	713
Staal 6-AN-Hoog-B	additie hoog	489	707	606	4270	924	1417	759
Staal 6-AN-Hoog-C	additie hoog	479	720	624	4020	913	1497	746
Staal 7-AN-Hoog-A	additie hoog	456	1020	778	4200	1283	1047	1445
Staal 7-AN-Hoog-B	additie hoog	511	1160	757	4210	1313	1177	1525
Staal 7-AN-Hoog-C	additie hoog	519	1150	833	4520	1413	1307	1635
Staal 8-AN-Hoog-A	additie hoog	314	385	385	462	283	361	325
Staal 8-AN-Hoog-B	additie hoog	285	350	367	474	261	356	312
Staal 8-AN-Hoog-C	additie hoog	324	386	374	550	284	397	336

BIJLAGE B: VALIDATIE MEETRESULTATEN VOOR NIET-IONOGENE SURFACTANTEN

Bijlage B: Validatie meetresultaten voor niet-ionogene surfactanten

DAG 1													
Verbinding	AEO_C10	AEO_C11	AEO_C12	AEO_C13	AEO_C14	AEO_C15	AEO_C16	AEO_C18	APEO_C10	APEO_C11	APEO_C12	APEO_C13	APEO_C14
Kalibratiereferentie	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9
Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-NI-blank	17	18	33	16	37	20	18	19	48	48	48	48	48
Staal 2-NI-blank	17	17	34	28	37	20	18	19	48	48	48	48	48
Staal 3-NI-blank	17	17	33	26	36	20	18	19	48	48	48	48	48
Staal 4-NI-blank	17	17	33	16	35	19	18	19	48	48	48	48	48
Staal 5-NI-blank	243	560	7384	11255	719	75	17	17	289	237	522	354	194
Staal 6-NI-blank	16	18	44	18	38	17	16	17	48	48	48	48	48
Staal 1-NI-Laal-A	17	18	72	129	68	19	167	124	55	61	129	52	48
Staal 1-NI-Laal-B	17	18	71	138	65	19	163	124	55	61	128	52	48
Staal 1-NI-Laal-C	17	18	70	125	58	20	162	119	54	60	123	52	48
Staal 2-NI-Laal-A	18	19	74	127	52	20	165	113	55	60	116	51	48
Staal 2-NI-Laal-B	18	19	75	129	50	21	160	112	55	60	115	51	48
Staal 2-NI-Laal-C	18	19	73	129	51	20	156	108	55	59	113	51	48
Staal 3-NI-Laal-A	18	18	71	131	52	20	164	104	55	60	116	51	48
Staal 3-NI-Laal-B	18	18	71	123	51	20	152	100	54	59	112	51	48
Staal 3-NI-Laal-C	18	18	72	130	49	20	156	101	54	59	112	51	48
Staal 4-NI-Laal-A	18	18	71	129	51	20	161	107	55	60	116	51	48
Staal 4-NI-Laal-B	17	18	72	132	49	20	152	101	54	60	112	51	48
Staal 4-NI-Laal-C	17	18	71	129	49	20	157	102	54	60	113	51	48
Staal 5-NI-Laal-A	156	405	7400	11025	721	74	17	47	56	48	73	52	48
Staal 5-NI-Laal-B	153	390	7131	10933	702	71	22	47	56	48	71	49	48
Staal 5-NI-Laal-C	153	403	7277	11073	712	17	23	50	57	48	67	53	49
Staal 6-NI-Laal-A	17	17	139	220	56	17	157	117	55	65	126	49	48
Staal 6-NI-Laal-B	18	18	151	312	58	17	157	119	55	64	126	49	48
Staal 6-NI-Laal-C	19	21	171	477	66	17	154	115	55	65	122	49	48
Staal 1-NI-Hoog-A	27	24	684	1376	298	28	2267	1559	171	246	1035	105	59
Staal 1-NI-Hoog-B	27	24	681	1396	292	27	2191	1566	169	247	1025	104	59
Staal 1-NI-Hoog-C	27	24	676	1381	290	27	2202	1571	168	245	1004	102	59
Staal 2-NI-Hoog-A	27	24	687	1378	289	27	2207	1586	169	247	1014	103	59
Staal 2-NI-Hoog-B	27	24	686	1403	292	27	2172	1620	171	247	1026	105	59
Staal 2-NI-Hoog-C	27	24	671	1366	288	27	2155	1543	168	241	997	102	59
Staal 3-NI-Hoog-A	27	24	687	1420	305	27	2218	1656	172	253	1038	106	60
Staal 3-NI-Hoog-B	27	24	678	1434	301	27	2227	1637	173	252	1044	106	60
Staal 3-NI-Hoog-C	27	24	674	1391	302	27	2296	1602	170	250	1030	105	59
Staal 4-NI-Hoog-A	27	23	678	1378	296	27	2205	1635	169	244	1008	104	59
Staal 4-NI-Hoog-B	27	23	676	1368	284	27	2190	1643	168	241	1000	104	59
Staal 4-NI-Hoog-C	27	24	653	1366	293	27	2194	1669	168	246	1006	103	59
Staal 5-NI-Hoog-A	157	392	7181	11155	729	73	509	590	53	51	154	52	48
Staal 5-NI-Hoog-B	155	381	7016	11168	740	74	533	590	55	48	160	53	48
Staal 5-NI-Hoog-C	162	405	7433	11408	746	77	539	604	54	48	154	54	49
Staal 6-NI-Hoog-A	26	22	678	1403	280	18	1561	1223	165	272	881	97	59
Staal 6-NI-Hoog-B	27	27	687	1571	283	17	1622	1238	157	261	858	98	60
Staal 6-NI-Hoog-C	27	26	705	1514	301	19	1662	1312	161	276	903	102	61

DAG 1												
Verbinding	APEO_C15	APEO_C16	APEO_C17	APEO_C18	APEO_C19	APEO_C6	APEO_C7	APEO_C8	APEO_C9	Cocamide_DEA	Cocamide_MEA	Cocamide_MIPA
Kalibratiereferentie	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	Cocamide_DEA	Cocamide_MEA	Cocamide_MIPA
Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-NI-blank	48	48	48	48	48	48	48	51	50	20	-12	-1
Staal 2-NI-blank	48	48	48	48	48	48	48	51	49	20	-13	-1
Staal 3-NI-blank	48	48	48	48	48	48	48	51	49	19	-14	-1
Staal 4-NI-blank	48	48	48	48	48	48	48	51	49	19	-14	-1
Staal 5-NI-blank	99	85	89	156	48	48	48	53	146	21	-14	-1
Staal 6-NI-blank	48	48	48	48	48	48	48	51	48	19	1562	62
Staal 1-NI-Laal-A	48	49	55	48	51	48	48	120	103	107	80	83
Staal 1-NI-Laal-B	48	49	54	48	51	48	48	118	104	120	76	84
Staal 1-NI-Laal-C	48	49	53	48	50	48	48	119	102	122	79	72
Staal 2-NI-Laal-A	48	49	54	48	51	48	48	125	110	110	69	77
Staal 2-NI-Laal-B	48	49	54	48	50	48	48	122	108	119	73	83
Staal 2-NI-Laal-C	48	49	52	48	50	48	48	123	108	120	74	64
Staal 3-NI-Laal-A	48	49	53	48	50	48	48	125	110	107	86	60
Staal 3-NI-Laal-B	48	49	52	48	50	48	48	120	109	111	60	67
Staal 3-NI-Laal-C	48	49	52	48	49	48	48	120	108	113	62	54
Staal 4-NI-Laal-A	48	49	53	48	50	48	48	129	113	110	87	73
Staal 4-NI-Laal-B	48	49	52	48	49	48	48	126	109	111	90	80
Staal 4-NI-Laal-C	48	49	52	48	49	48	48	129	112	114	80	70
Staal 5-NI-Laal-A	49	64	81	154	48	48	48	74	57	97	32	26
Staal 5-NI-Laal-B	50	66	86	156	48	48	48	72	57	93	30	143
Staal 5-NI-Laal-C	48	65	92	162	48	48	48	72	60	90	30	136
Staal 6-NI-Laal-A	48	48	52	48	49	48	48	126	117	138	1588	122
Staal 6-NI-Laal-B	48	48	52	48	49	48	48	126	115	140	1609	130
Staal 6-NI-Laal-C	48	49	52	48	49	48	48	126	114	142	1628	176
Staal 1-NI-Hoog-A	50	73	164	54	131	53	52	1246	1128	1478	1269	1012
Staal 1-NI-Hoog-B	50	74	158	55	127	53	52	1220	1119	1417	1231	1001
Staal 1-NI-Hoog-C	50	73	161	54	129	53	52	1229	1122	1448	1228	1023
Staal 2-NI-Hoog-A	50	74	162	55	134	53	52	1263	1126	1465	1269	1060
Staal 2-NI-Hoog-B	50	74	158	55	128	54	52	1249	1118	1435	1230	1043
Staal 2-NI-Hoog-C	50	73	154	54	120	53	52	1200	1117	1400	1236	1075
Staal 3-NI-Hoog-A	50	74	163	55	137	54	52	1281	1150	1464	1286	1100
Staal 3-NI-Hoog-B	50	76	164	55	128	54	52	1268	1137	1453	1237	1003
Staal 3-NI-Hoog-C	50	74	163	55	132	53	52	1270	1142	1459	1243	1079
Staal 4-NI-Hoog-A	50	73	160	55	131	53	52	1235	1123	1443	1255	1045
Staal 4-NI-Hoog-B	50	73	161	55	134	53	52	1231	1134	1434	1221	1037
Staal 4-NI-Hoog-C	50	74	160	55	129	53	52	1252	1131	1460	1254	1094
Staal 5-NI-Hoog-A	48	67	102	157	57	48	48	380	219	997	707	719
Staal 5-NI-Hoog-B	48	66	98	152	58	48	48	384	216	969	692	682
Staal 5-NI-Hoog-C	48	67	106	155	57	48	48	391	225	974	700	711
Staal 6-NI-Hoog-A	48	73	128	48	84	52	52	1097	966	1505	2741	1327
Staal 6-NI-Hoog-B	48	74	123	48	84	52	51	1104	927	1503	2737	1263
Staal 6-NI-Hoog-C	48	75	125	48	93	52	52	1151	983	1540	2865	1380

Bijlage B: Validatie meetresultaten voor niet-ionogene surfactanten

DAG 2													
Verbinding	AEO_C10	AEO_C11	AEO_C12	AEO_C13	AEO_C14	AEO_C15	AEO_C16	AEO_C18	APEO_C10	APEO_C11	APEO_C12	APEO_C13	APEO_C14
Kalibratiereferentie	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	AEO_C12	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9
Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-NI-blank	14	14	34	58	32	17	14	15	43	43	43	43	43
Staal 2-NI-blank	14	14	34	54	31	16	14	14	43	43	43	43	43
Staal 3-NI-blank	14	14	33	59	33	16	14	14	43	43	43	43	43
Staal 4-NI-blank	14	14	31	57	31	16	14	14	43	43	43	43	43
Staal 5-NI-blank	224	504	6694	9961	640	62	13	14	290	212	486	307	173
Staal 6-NI-blank	14	19	145	330	40	13	13	14	45	44	45	43	43
Staal 1-NI-Laag-A	14	15	69	128	54	15	142	104	50	56	120	47	43
Staal 1-NI-Laag-B	14	15	78	179	56	16	153	111	50	58	128	47	43
Staal 1-NI-Laag-C	14	15	78	187	55	15	143	106	50	57	121	47	43
Staal 2-NI-Laag-A	14	15	69	120	48	16	142	98	50	55	113	47	43
Staal 2-NI-Laag-B	14	15	72	130	49	16	143	103	50	55	115	47	43
Staal 2-NI-Laag-C	14	15	66	117	45	17	135	96	49	54	108	46	43
Staal 3-NI-Laag-A	14	15	68	119	50	17	145	100	50	55	112	47	43
Staal 3-NI-Laag-B	14	15	70	120	48	17	146	100	50	55	112	47	43
Staal 3-NI-Laag-C	14	15	65	110	46	17	136	96	49	54	106	46	43
Staal 4-NI-Laag-A	14	15	68	121	50	17	149	99	50	55	112	47	43
Staal 4-NI-Laag-B	14	15	68	121	49	16	146	100	50	55	112	47	43
Staal 4-NI-Laag-C	14	14	63	108	45	17	136	94	49	54	107	46	43
Staal 5-NI-Laag-A	165	392	6727	10215	647	63	20	45	49	52	57	48	44
Staal 5-NI-Laag-B	159	393	6612	10096	638	63	17	48	50	51	57	48	45
Staal 5-NI-Laag-C	158	369	6196	9326	596	61	13	40	51	53	58	48	44
Staal 6-NI-Laag-A	14	17	169	356	57	14	140	103	50	59	129	44	43
Staal 6-NI-Laag-B	15	18	184	416	58	13	141	102	50	59	126	44	43
Staal 6-NI-Laag-C	15	17	177	390	54	14	121	91	50	58	114	44	43
Staal 1-NI-Hoog-A	23	20	653	1214	286	21	1936	1404	163	249	999	103	57
Staal 1-NI-Hoog-B	23	20	642	1211	282	21	1953	1409	161	246	981	103	57
Staal 1-NI-Hoog-C	22	19	613	1153	265	21	1780	1315	155	229	919	98	55
Staal 2-NI-Hoog-A	23	20	665	1274	296	21	1974	1446	168	256	1017	105	57
Staal 2-NI-Hoog-B	23	19	625	1196	275	21	1843	1421	160	240	952	101	56
Staal 2-NI-Hoog-C	23	20	618	1209	278	21	1813	1364	158	238	968	101	56
Staal 3-NI-Hoog-A	23	20	659	1234	286	22	1929	1436	166	253	1002	103	57
Staal 3-NI-Hoog-B	23	20	621	1163	272	22	1813	1372	157	235	951	101	56
Staal 3-NI-Hoog-C	22	20	607	1168	267	21	1745	1317	155	230	921	98	55
Staal 4-NI-Hoog-A	24	20	672	1265	286	21	1991	1529	168	253	1019	106	57
Staal 4-NI-Hoog-B	23	19	598	1179	272	21	1810	1396	156	234	941	100	56
Staal 4-NI-Hoog-C	23	19	623	1197	273	20	1869	1390	159	233	946	100	56
Staal 5-NI-Hoog-A	171	385	6700	10371	668	63	469	567	52	55	155	51	44
Staal 5-NI-Hoog-B	152	357	6089	9210	603	63	440	506	51	55	143	49	44
Staal 5-NI-Hoog-C	153	369	6220	9477	617	61	436	513	50	54	145	50	45
Staal 6-NI-Hoog-A	24	21	695	1385	285	14	1454	1174	160	277	913	93	53
Staal 6-NI-Hoog-B	22	21	646	1285	262	14	1312	1036	152	263	871	88	53
Staal 6-NI-Hoog-C	23	22	663	1370	257	14	1312	1038	150	260	852	88	54

DAG 2												
Verbinding	APEO_C15	APEO_C16	APEO_C17	APEO_C18	APEO_C19	APEO_C6	APEO_C7	APEO_C8	APEO_C9	Cocamide_DEA	Cocamide_MEa	Cocamide_MIPA
Kalibratiereferentie	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	APEO_C9	Cocamide_DEA	Cocamide_MEa	Cocamide_MIPA
Monstertype	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Staal 1-NI-blank	43	43	43	43	43	43	43	46	44	9	-19	-48
Staal 2-NI-blank	43	43	43	43	43	43	43	46	44	8	-20	-48
Staal 3-NI-blank	43	43	43	43	43	43	43	46	44	8	-20	-48
Staal 4-NI-blank	43	43	43	43	43	43	43	46	44	8	-20	-48
Staal 5-NI-blank	97	85	97	44	43	43	43	49	142	12	-20	9
Staal 6-NI-blank	43	43	43	43	43	43	43	45	44	71	963	11
Staal 1-NI-Laag-A	43	44	49	43	46	43	43	111	97	90	66	33
Staal 1-NI-Laag-B	43	44	49	43	46	43	43	114	102	107	89	36
Staal 1-NI-Laag-C	43	44	49	43	46	43	43	112	100	104	82	32
Staal 2-NI-Laag-A	43	45	48	43	46	43	43	116	100	91	77	29
Staal 2-NI-Laag-B	43	45	48	43	46	43	43	115	102	106	87	35
Staal 2-NI-Laag-C	43	45	48	43	45	43	43	113	97	100	81	28
Staal 3-NI-Laag-A	43	45	48	43	46	43	43	115	103	89	72	28
Staal 3-NI-Laag-B	43	45	48	43	46	43	43	114	103	100	79	32
Staal 3-NI-Laag-C	43	45	47	43	45	43	43	112	99	94	80	21
Staal 4-NI-Laag-A	43	45	49	43	45	43	43	120	103	94	79	31
Staal 4-NI-Laag-B	43	45	48	43	46	43	43	118	103	103	82	32
Staal 4-NI-Laag-C	43	45	47	43	45	43	43	119	97	98	83	25
Staal 5-NI-Laag-A	45	64	100	44	43	43	43	69	55	80	27	48
Staal 5-NI-Laag-B	45	66	98	44	43	43	43	69	54	75	22	42
Staal 5-NI-Laag-C	45	66	94	44	43	43	43	70	53	66	22	23
Staal 6-NI-Laag-A	43	43	47	43	45	43	43	121	111	157	1074	101
Staal 6-NI-Laag-B	43	43	47	43	46	43	43	123	109	160	1071	90
Staal 6-NI-Laag-C	43	43	45	43	45	43	43	119	106	150	947	81
Staal 1-NI-Hoog-A	45	70	149	50	120	49	48	1193	1103	1345	1287	1144
Staal 1-NI-Hoog-B	45	70	152	50	122	49	48	1195	1098	1316	1243	1100
Staal 1-NI-Hoog-C	45	68	142	49	112	48	48	1150	1037	1305	1257	1250
Staal 2-NI-Hoog-A	45	71	151	50	124	49	48	1257	1128	1400	1354	1228
Staal 2-NI-Hoog-B	45	70	153	49	124	49	48	1186	1064	1363	1323	1224
Staal 2-NI-Hoog-C	45	69	143	49	119	48	48	1173	1066	1338	1314	1296
Staal 3-NI-Hoog-A	45	71	146	50	123	49	48	1232	1107	1368	1387	1187
Staal 3-NI-Hoog-B	45	69	148	49	120	48	48	1145	1066	1321	1308	1222
Staal 3-NI-Hoog-C	45	69	142	49	117	48	48	1132	1028	1287	1274	1250
Staal 4-NI-Hoog-A	45	71	152	50	124	49	48	1256	1132	1638	1418	1356
Staal 4-NI-Hoog-B	45	70	146	49	122	48	48	1153	1045	1353	1335	1182
Staal 4-NI-Hoog-C	45	70	150	49	120	48	48	1152	1062	1324	1299	1274
Staal 5-NI-Hoog-A	45	70	114	44	56	44	43	388	224	862	669	711
Staal 5-NI-Hoog-B	44	69	110	44	52	44	43	362	202	749	618	614
Staal 5-NI-Hoog-C	43	71	107	44	51	44	43	372	207	765	603	631
Staal 6-NI-Hoog-A	43	66	120	43	85	48	47	1150	979	1468	2306	1466
Staal 6-NI-Hoog-B	43	64	115	43	89	47	47	1078	934	1345	2086	1393
Staal 6-NI-Hoog-C	43	63	118	43	92	48	47	1079	924	1389	2112	1370

BIJLAGE C: VALIDATIE MEETRESULTATEN VOOR KATIONISCHE SURFACTANTEN

Bijlage C: Validatie meetresultaten voor kationische surfactanten

DAG 1									
Monstertype	C12ADMBA µg/l	C14ADMBA µg/l	C16ADMBA µg/l	C18ADMBA µg/l	C12ATMA µg/l	C14ATMA µg/l	C16ATMA µg/l	C18ATMA µg/l	Benzeth µg/l
Staal 1-KAT-blank	3	3	4	8	2	3	4	9	3
Staal 2-KAT-blank	2	3	6	15	2	3	4	11	2
Staal 3-KAT-blank	2	2	5	10	2	2	3	9	2
Staal 4-KAT-blank	2	3	6	15	2	2	4	12	2
Staal 5-KAT-blank	2	3	5	9	2	2	4	9	2
Staal 6-KAT-blank	1	2	1	4	1	2	0	1	2
Staal 7-KAT-blank	2	2	1	3	1	2	0	1	1
Staal 8-KAT-blank	1	2	5	10	1	2	2	7	2
Staal 1-KAT-Laag-A	72	76	80	102	74	75	77	87	69
Staal 1-KAT-Laag-B	70	73	76	94	64	74	74	84	70
Staal 1-KAT-Laag-C	78	82	82	106	66	80	85	91	74
Staal 2-KAT-Laag-A	95	109	132	208	94	107	121	155	94
Staal 2-KAT-Laag-B	96	107	132	199	93	112	123	155	97
Staal 2-KAT-Laag-C	106	119	140	224	98	117	133	169	101
Staal 3-KAT-Laag-A	92	101	115	177	89	103	111	136	88
Staal 3-KAT-Laag-B	98	109	129	205	96	114	122	153	97
Staal 3-KAT-Laag-C	97	109	125	191	88	107	119	149	95
Staal 4-KAT-Laag-A	100	114	133	217	106	117	126	162	102
Staal 4-KAT-Laag-B	103	116	136	213	94	112	129	166	101
Staal 4-KAT-Laag-C	111	126	147	231	100	121	138	176	104
Staal 5-KAT-Laag-A	97	105	128	196	101	119	117	151	94
Staal 5-KAT-Laag-B	97	108	131	198	98	123	122	151	95
Staal 5-KAT-Laag-C	103	118	138	211	96	117	129	159	100
Staal 6-KAT-Laag-A	76	79	58	70	93	56	43	57	61
Staal 6-KAT-Laag-B	73	77	59	67	95	58	43	51	62
Staal 6-KAT-Laag-C	78	82	65	71	97	57	47	58	67
Staal 7-KAT-Laag-A	70	77	74	64	83	34	46	73	46
Staal 7-KAT-Laag-B	69	77	80	66	82	36	49	75	46
Staal 7-KAT-Laag-C	71	79	84	67	85	36	51	78	47
Staal 8-KAT-Laag-A	98	123	151	180	88	99	122	166	100
Staal 8-KAT-Laag-B	101	123	157	183	92	99	122	165	99
Staal 8-KAT-Laag-C	100	125	152	185	92	98	122	163	99
Staal 1-KAT-Hoog-A	369	373	382	500	404	418	401	407	373
Staal 1-KAT-Hoog-B	384	390	397	526	416	451	417	431	370
Staal 1-KAT-Hoog-C	380	376	380	469	335	419	373	379	368
Staal 2-KAT-Hoog-A	444	457	476	658	450	500	510	557	435
Staal 2-KAT-Hoog-B	457	485	491	670	499	501	543	572	459
Staal 2-KAT-Hoog-C	480	490	512	681	478	550	530	562	465
Staal 3-KAT-Hoog-A	416	419	448	609	446	452	449	527	411
Staal 3-KAT-Hoog-B	430	446	457	637	421	473	478	512	410
Staal 3-KAT-Hoog-C	426	449	461	619	418	476	475	511	416
Staal 4-KAT-Hoog-A	425	441	482	680	467	485	495	538	423
Staal 4-KAT-Hoog-B	433	464	479	695	462	520	485	551	421
Staal 4-KAT-Hoog-C	443	463	493	672	447	499	522	539	428
Staal 5-KAT-Hoog-A	428	447	469	662	444	520	497	541	428
Staal 5-KAT-Hoog-B	435	454	476	678	444	486	510	548	434
Staal 5-KAT-Hoog-C	445	454	471	670	459	504	493	521	421
Staal 6-KAT-Hoog-A	287	280	269	326	382	222	166	257	262
Staal 6-KAT-Hoog-B	289	284	276	332	395	227	172	272	267
Staal 6-KAT-Hoog-C	291	283	286	323	399	228	170	257	261
Staal 7-KAT-Hoog-A	267	287	404	312	346	158	200	371	208
Staal 7-KAT-Hoog-B	272	304	416	321	347	163	191	370	210
Staal 7-KAT-Hoog-C	279	288	404	301	338	171	188	383	208
Staal 8-KAT-Hoog-A	414	435	491	618	393	435	401	480	418
Staal 8-KAT-Hoog-B	434	459	500	635	438	452	422	493	421
Staal 8-KAT-Hoog-C	421	460	487	640	439	419	403	487	417

Bijlage C: Validatie meetresultaten voor kationische surfactanten

DAG 1								
Monstertype	C10DADMA µg/l	C12DADMA µg/l	C14DADMA µg/l	C16DADMA µg/l	C18DADMA µg/l	C12 isoquin µg/l	C12Pyr µg/l	C16Pyr µg/l
Staal 1-KAT-blank	3	6	7	8	44	5	3	7
Staal 2-KAT-blank	3	9	21	18	24	5	2	9
Staal 3-KAT-blank	3	7	12	11	92	4	2	7
Staal 4-KAT-blank	3	9	19	14	40	5	2	9
Staal 5-KAT-blank	3	6	12	9	56	4	2	9
Staal 6-KAT-blank	2	3	10	7	0	4	2	4
Staal 7-KAT-blank	2	2	17	22	0	4	1	2
Staal 8-KAT-blank	2	5	11	14	573	4	2	8
Staal 1-KAT-Laag-A	80	73	80	62	63	87	62	90
Staal 1-KAT-Laag-B	76	68	72	57	8576	85	56	87
Staal 1-KAT-Laag-C	87	81	81	49	-1	95	70	94
Staal 2-KAT-Laag-A	121	142	198	208	473	138	88	153
Staal 2-KAT-Laag-B	123	141	194	191	453	137	91	155
Staal 2-KAT-Laag-C	131	160	219	223	322	141	89	169
Staal 3-KAT-Laag-A	110	125	156	122	1817	126	85	133
Staal 3-KAT-Laag-B	119	142	186	173	1606	141	94	150
Staal 3-KAT-Laag-C	119	135	166	132	1940	133	83	149
Staal 4-KAT-Laag-A	123	152	206	209	1138	144	92	165
Staal 4-KAT-Laag-B	124	148	200	180	1649	148	95	163
Staal 4-KAT-Laag-C	135	165	227	213	1226	155	101	179
Staal 5-KAT-Laag-A	117	137	180	168	1808	133	98	152
Staal 5-KAT-Laag-B	119	137	187	167	1566	134	89	151
Staal 5-KAT-Laag-C	125	152	205	187	1937	141	105	164
Staal 6-KAT-Laag-A	72	69	137	85	665	115	69	85
Staal 6-KAT-Laag-B	69	67	129	71	638	114	70	80
Staal 6-KAT-Laag-C	76	70	133	85	768	120	70	87
Staal 7-KAT-Laag-A	104	90	197	194	1097	107	58	93
Staal 7-KAT-Laag-B	110	94	204	200	824	110	58	91
Staal 7-KAT-Laag-C	108	102	207	213	935	111	59	97
Staal 8-KAT-Laag-A	123	131	184	291	4659	127	87	176
Staal 8-KAT-Laag-B	121	137	189	300	4514	134	83	176
Staal 8-KAT-Laag-C	120	136	179	238	4664	129	86	173
Staal 1-KAT-Hoog-A	406	373	375	394	0	485	355	435
Staal 1-KAT-Hoog-B	416	402	411	471	31	493	355	471
Staal 1-KAT-Hoog-C	389	369	359	428	2214	453	327	432
Staal 2-KAT-Hoog-A	481	475	508	673	3101	561	430	565
Staal 2-KAT-Hoog-B	515	506	536	705	3791	589	442	599
Staal 2-KAT-Hoog-C	519	519	558	775	3445	581	402	591
Staal 3-KAT-Hoog-A	448	443	491	659	4937	522	382	508
Staal 3-KAT-Hoog-B	479	481	524	706	5339	546	408	543
Staal 3-KAT-Hoog-C	472	472	506	655	6000	516	388	545
Staal 4-KAT-Hoog-A	480	501	570	856	4601	538	413	552
Staal 4-KAT-Hoog-B	483	511	586	908	5447	548	433	572
Staal 4-KAT-Hoog-C	487	511	574	823	4998	553	405	575
Staal 5-KAT-Hoog-A	475	494	563	880	6591	542	380	558
Staal 5-KAT-Hoog-B	494	502	572	847	7313	575	441	568
Staal 5-KAT-Hoog-C	487	506	568	814	6632	535	395	581
Staal 6-KAT-Hoog-A	272	290	421	411	3888	393	271	287
Staal 6-KAT-Hoog-B	273	310	433	422	3840	401	278	292
Staal 6-KAT-Hoog-C	272	303	420	395	3966	403	268	294
Staal 7-KAT-Hoog-A	420	401	535	845	3085	359	241	317
Staal 7-KAT-Hoog-B	402	409	539	876	3077	361	247	322
Staal 7-KAT-Hoog-C	411	425	522	858	2617	366	238	323
Staal 8-KAT-Hoog-A	423	465	520	1018	11398	523	383	532
Staal 8-KAT-Hoog-B	454	490	550	1051	11190	525	383	551
Staal 8-KAT-Hoog-C	430	461	527	1002	10792	509	354	538

Bijlage C: Validatie meetresultaten voor kationische surfactanten

DAG 2									
Sample Type	C12ADMB µg/l	C14ADMB µg/l	C16ADMB µg/l	C18ADMB µg/l	C12ATMA µg/l	C14ATMA µg/l	C16ATMA µg/l	C18ATMA µg/l	Benzeth µg/l
Staal 1-KAT-blank	4	3	5	9	2	3	4	8	2
Staal 2-KAT-blank	4	3	6	12	2	3	4	9	2
Staal 3-KAT-blank	3	3	5	11	1	2	3	8	2
Staal 4-KAT-blank	3	3	6	14	1	3	4	9	2
Staal 5-KAT-blank	3	3	5	9	1	3	3	5	2
Staal 6-KAT-blank	3	1	1	2	1	2	1	0	2
Staal 7-KAT-blank	4	2	1	2	1	2	0	0	1
Staal 8-KAT-blank	3	4	5	7	1	3	4	5	2
Staal 1-KAT-Laag-A	74	83	86	127	73	87	85	93	76
Staal 1-KAT-Laag-B	74	82	81	125	77	79	83	91	76
Staal 1-KAT-Laag-C	63	67	66	97	73	80	70	73	67
Staal 2-KAT-Laag-A	86	99	112	207	95	103	110	135	89
Staal 2-KAT-Laag-B	89	100	111	210	92	100	111	134	88
Staal 2-KAT-Laag-C	87	97	106	193	93	103	105	128	89
Staal 3-KAT-Laag-A	82	97	103	191	93	104	103	126	85
Staal 3-KAT-Laag-B	86	96	103	192	93	102	103	126	86
Staal 3-KAT-Laag-C	82	93	98	180	85	105	102	117	87
Staal 4-KAT-Laag-A	88	102	115	223	88	115	113	140	91
Staal 4-KAT-Laag-B	88	97	106	203	93	106	110	133	89
Staal 4-KAT-Laag-C	89	102	115	214	89	110	111	138	95
Staal 5-KAT-Laag-A	90	102	117	221	104	109	112	136	90
Staal 5-KAT-Laag-B	88	100	109	209	88	102	110	130	88
Staal 5-KAT-Laag-C	86	100	110	206	91	102	109	131	88
Staal 6-KAT-Laag-A	59	63	39	51	88	50	26	35	56
Staal 6-KAT-Laag-B	59	61	40	50	85	49	28	37	51
Staal 6-KAT-Laag-C	60	63	44	53	84	50	29	38	53
Staal 7-KAT-Laag-A	69	76	55	49	76	37	21	49	43
Staal 7-KAT-Laag-B	67	77	55	59	73	37	21	52	44
Staal 7-KAT-Laag-C	69	77	58	52	73	38	22	52	44
Staal 8-KAT-Laag-A	84	105	114	129	88	89	98	113	87
Staal 8-KAT-Laag-B	86	104	117	144	88	89	100	120	88
Staal 8-KAT-Laag-C	85	102	109	137	85	88	95	111	87
Staal 1-KAT-Hoog-A	361	366	349	514	417	389	355	375	352
Staal 1-KAT-Hoog-B	361	375	366	545	381	415	387	418	360
Staal 1-KAT-Hoog-C	327	329	313	437	350	384	298	321	340
Staal 2-KAT-Hoog-A	408	437	459	687	433	464	462	536	399
Staal 2-KAT-Hoog-B	401	428	454	692	412	497	461	550	407
Staal 2-KAT-Hoog-C	394	414	457	654	381	433	424	533	403
Staal 3-KAT-Hoog-A	404	438	439	650	419	487	489	534	397
Staal 3-KAT-Hoog-B	406	430	447	657	390	446	426	513	389
Staal 3-KAT-Hoog-C	390	393	431	621	424	453	410	510	392
Staal 4-KAT-Hoog-A	414	443	466	696	383	457	453	539	411
Staal 4-KAT-Hoog-B	407	429	468	706	370	492	451	559	402
Staal 4-KAT-Hoog-C	389	417	464	665	408	462	438	543	404
Staal 5-KAT-Hoog-A	413	424	446	679	433	483	474	533	402
Staal 5-KAT-Hoog-B	420	433	476	717	417	460	494	534	403
Staal 5-KAT-Hoog-C	379	422	429	646	378	505	443	527	408
Staal 6-KAT-Hoog-A	226	234	212	272	331	184	113	202	223
Staal 6-KAT-Hoog-B	227	229	203	282	332	184	112	197	218
Staal 6-KAT-Hoog-C	226	227	205	267	319	177	112	195	215
Staal 7-KAT-Hoog-A	231	273	314	270	290	152	103	293	177
Staal 7-KAT-Hoog-B	226	265	323	298	289	148	99	301	183
Staal 7-KAT-Hoog-C	236	266	315	287	290	147	105	296	183
Staal 8-KAT-Hoog-A	391	424	455	530	363	399	362	428	390
Staal 8-KAT-Hoog-B	373	397	433	521	421	406	339	432	380
Staal 8-KAT-Hoog-C	378	392	448	527	367	369	333	418	377

Bijlage C: Validatie meetresultaten voor kationische surfactanten

DAG 2								
Sample Type	C10DADMA µg/l	C12DADMA µg/l	C14DADMA µg/l	C16DADMA µg/l	C18DADMA µg/l	C12 isoquin µg/l	C12Pyr µg/l	C16Pyr µg/l
Staal 1-KAT-blank	4	6	11	17	71	4	3	7
Staal 2-KAT-blank	4	7	19	35	48	5	3	9
Staal 3-KAT-blank	3	7	17	28	105	4	2	7
Staal 4-KAT-blank	3	8	23	40	61	4	3	8
Staal 5-KAT-blank	3	5	15	28	136	4	2	7
Staal 6-KAT-blank	1	2	7	8	0	3	2	1
Staal 7-KAT-blank	2	2	11	32	0	3	2	1
Staal 8-KAT-blank	3	4	8	35	411	4	2	7
Staal 1-KAT-Laag-A	90	80	117	148	171	109	63	106
Staal 1-KAT-Laag-B	87	77	0	150	4411	108	64	103
Staal 1-KAT-Laag-C	74	64	90	94	68	87	53	84
Staal 2-KAT-Laag-A	107	124	244	292	654	136	78	143
Staal 2-KAT-Laag-B	110	125	229	280	694	134	84	145
Staal 2-KAT-Laag-C	108	119	222	240	375	135	83	138
Staal 3-KAT-Laag-A	106	120	204	231	1411	125	75	131
Staal 3-KAT-Laag-B	104	112	203	242	1331	126	80	133
Staal 3-KAT-Laag-C	103	112	201	216	1018	127	73	131
Staal 4-KAT-Laag-A	114	133	246	286	1095	147	86	146
Staal 4-KAT-Laag-B	110	120	210	229	1261	132	83	137
Staal 4-KAT-Laag-C	111	129	242	259	1054	138	80	145
Staal 5-KAT-Laag-A	112	132	260	302	1329	139	80	146
Staal 5-KAT-Laag-B	111	124	231	266	1022	131	75	141
Staal 5-KAT-Laag-C	108	125	239	265	1158	133	83	138
Staal 6-KAT-Laag-A	45	55	126	141	755	104	56	44
Staal 6-KAT-Laag-B	46	50	119	131	638	104	56	45
Staal 6-KAT-Laag-C	47	56	135	138	628	107	54	48
Staal 7-KAT-Laag-A	54	74	174	235	826	108	47	43
Staal 7-KAT-Laag-B	58	74	177	233	786	109	46	43
Staal 7-KAT-Laag-C	54	72	190	234	789	110	46	45
Staal 8-KAT-Laag-A	99	87	155	265	2078	129	75	145
Staal 8-KAT-Laag-B	101	95	170	279	1872	126	71	148
Staal 8-KAT-Laag-C	99	88	164	276	1868	129	72	143
Staal 1-KAT-Hoog-A	384	350	421	403	-12	486	345	440
Staal 1-KAT-Hoog-B	400	376	476	458	114	493	335	461
Staal 1-KAT-Hoog-C	342	287	364	396	1455	472	293	387
Staal 2-KAT-Hoog-A	450	502	609	643	1819	572	369	554
Staal 2-KAT-Hoog-B	459	493	629	661	2088	553	406	557
Staal 2-KAT-Hoog-C	431	449	589	635	1914	557	344	537
Staal 3-KAT-Hoog-A	442	481	593	606	3140	545	376	553
Staal 3-KAT-Hoog-B	444	463	592	610	3327	549	355	551
Staal 3-KAT-Hoog-C	418	423	527	526	3081	536	335	500
Staal 4-KAT-Hoog-A	435	512	625	670	3189	543	403	578
Staal 4-KAT-Hoog-B	452	497	657	723	2848	578	379	567
Staal 4-KAT-Hoog-C	438	466	594	619	2520	550	339	538
Staal 5-KAT-Hoog-A	447	499	616	659	3465	538	375	547
Staal 5-KAT-Hoog-B	465	531	666	739	3676	565	406	579
Staal 5-KAT-Hoog-C	431	444	580	609	2925	566	352	528
Staal 6-KAT-Hoog-A	189	259	436	402	1904	365	230	186
Staal 6-KAT-Hoog-B	191	253	426	373	2150	357	230	184
Staal 6-KAT-Hoog-C	191	238	414	352	1652	360	228	178
Staal 7-KAT-Hoog-A	235	364	523	606	1672	345	195	191
Staal 7-KAT-Hoog-B	229	344	526	607	1453	340	201	187
Staal 7-KAT-Hoog-C	237	373	512	581	1386	350	193	193
Staal 8-KAT-Hoog-A	398	392	538	722	4305	510	356	529
Staal 8-KAT-Hoog-B	379	367	510	659	4185	523	345	497
Staal 8-KAT-Hoog-C	376	367	495	628	3976	526	328	485

BIJLAGE D: INSTRUCTIES VOOR PROEFRONDE

PROEFRONDE SURFACTANTEN december 2013

Instructies

Beste,

- Voor de uitvoering van de proefronde worden u de onderstaande oplossingen en waters aangeboden. Het betreft voor elke surfactantgroep een kwalitatieve standaard voor de implementatie van de instrumentele methode, een kwantitatieve standaard voor de aanmaak van de kalibratiereeks, additiestandaarden voor aanmaak van de te analyseren monsters en watermonsters waaraan de additie dient te gebeuren.

Niet-ionogene surfactanten

- *Mengstandaard 1:* mengstandaard van ca 20 mg/l in methanol voor het vastleggen van de retentietijdsgebieden met volgende verbindingen:
 - AEO C12
 - AEO C13
 - AEO C16
 - AEO C18
 - APEO C8
 - APEO C9
 - APEO C12
 - cocamide MEA
 - cocamide DEA
 - cocamide MIPA
- *Mengstandaard 2:* mengstockstandaard voor aanmaak kalibratiereeks, in methanol, met volgende verbindingen en concentraties in mg/l:

AEO C12	115
APEO C9	202
cocamide MEA	231
cocamide DEA	232
cocamide MIPA	206

- Gefiltreerd oppervlaktewater 1 L
- *Mengstandaard 3:* standaard in methanol voor additie aan oppervlaktewater: addeer 1 ml oplossing aan 100 ml van het oppervlaktewater
- *RWZI effluent* (huishoudelijk afvalwater), 1 L
- *Mengstandaard 4:* standaard in methanol voor additie aan RWZI effluent: addeer 1 ml oplossing aan 100 ml van het huishoudelijk afvalwater
- *Industrieel effluent* 1 L
- *Mengstandaard 5:* standaard in methanol voor additie aan industrieel effluent: addeer 1 ml oplossing aan 100 ml van het effluent

Anionische surfactanten

- *Mengstandaard 6:* mengstandaard van ca 150 mg/l in methanol voor het vastleggen van de retentietijdsgebieden met volgende verbindingen:
 - Dodecylbenzene sulfonaat (lineair)
 - Dodecylbenzene sulfonaat (vertakt)
 - Tridecylbenzene sulfonaat (vertakt)
 - 2-Ethylhexyl sulfaat
 - Decyl sulfaat (lineair)
 - Lauryl sulfaat (lineair)
 - Tridecyl sulfaat (vertakt)
 - Cetyl-stearyl sulfaat (lineair)
 - Sec. heptadecyl sulfaat (vertakt)
 - Oleyl sulfaat (lineair)
 - Lauryl ether sulfaat (lineair)
 - Tridecyl ether sulfaat (vertakt)
 - Di-isobutyl sulfosuccinaat
 - Di-pentyl sulfosuccinaat
 - Dihexyl sulfosuccinaat
 - Dicyclohexyl sulfosuccinaat
 - Di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat
 - Ditridecyl sulfosuccinaat (vertakt)
 - Talloyl sulfosuccinamaat (lineair)
 - Lauryl ether sulfosuccinaat (lineair)
- *Mengstandaard 7:* mengstockstandaard voor aanmaak kalibratiereeks, in methanol, met volgende verbindingen en concentraties, in mg/l:

Dodecylbenzene sulfonaat (lin)	194
2-Ethylhexyl sulfaat	194
Decyl sulfaat (lineair)	200
Lauryl sulfaat (lineair)	191
Tridecyl sulfaat (vertakt)	209
Cetyl-stearyl sulfaat (lineair)	208
Sec. heptadecyl sulfaat (vertakt)	190
Lauryl ether sulfaat (lineair)	198
Di-isobutyl sulfosuccinaat	202
Di-pentyl sulfosuccinaat	201
Dihexyl sulfosuccinaat	198
Dicyclohexyl sulfosuccinaat	200
Di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat	200
Ditridecyl sulfosuccinaat (vertakt)	194
Talloyl sulfosuccinamaat (lineair)	196
Lauryl ether sulfosuccinaat (lineair)	200

- Gefiltreerd oppervlaktewater 1 L (zie boven)
- *Mengstandaard 8:* standaard in methanol voor additie aan oppervlaktewater: addeer 1 ml oplossing aan 100 ml van het oppervlaktewater

- *RWZI effluent* (huishoudelijk afvalwater), 1 L (zie boven)
- *Mengstandaard 9*: standaard in methanol voor additie aan RWZI effluent: addeer 1 ml oplossing aan 100 ml van het huishoudelijk afvalwater

- *Industrieel effluent* 1 L (zie boven)
- *Mengstandaard 10*: standaard in methanol voor additie aan industrieel effluent: addeer 1 ml oplossing aan 100 ml van het effluent

- Addeer voor de aanmaak van de monsters de voorgeschreven hoeveelheid additie-oplossing aan het water en analyseer de monsters nog op dezelfde dag.

- Gebruik de bijgevoegde Excel invulbladen voor het meedelen van de resultaten en gebruikte methode. Graag electronisch doorsturen ten laatste 31.01.2014.

- Indien bijkomende inlichtingen gewenst zijn kan gerust contact opgenomen worden met ondergetekende.

Vriendelijke groeten

G. Vanermen

tel 014/335018

guido.vanermen@vito.be

BIJLAGE E: WAC/IV/A/020 – SPECIFIEKE BEPALING VAN ANIONISCHE SURFACTANTEN IN WATER MET LC-MS (ONTWERP)

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de extractie, zuivering en analyse van de meest voorkomende anionische surfactanten, met name:

- lineaire en vertakte alkylbenzeensulfonaten (**LAS** en **ABS**) met alkylketenlengte van C10 tot C14
- lineaire en vertakte alkylsulfaten (**AS**) met alkylketenlengte van C8 tot C18,
- alkylethersulfaten (**AES**) met alkylketenlengte van C12 tot C14 en met 1 tot 8 ethoxylaateenheden
- Sulfosuccinaat mono-etheresters (**SS MEE**), sulfosuccinaat di-esters (**SS DE**) en sulfosuccinamaat mono-esters (**SSM ME**) met alkylketenlengte van C4 tot C18

De methode is toepasbaar op drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater vanaf een concentratie van 25 µg/l.

Opmerking: α-olefine sulfonaten (**AOS**) met alkylketenlengte van C14 en C16 kunnen met de methode gedetecteerd worden; een betrouwbare kwantificatie is echter in afwachting van zuivere standaarden niet mogelijk.

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 massaspectrometrische detectie. Het gehalte aan anionische 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:
 - o een LC-systeem (hoge druk of ultra hoge druk) met injectie-automaat, vloeistofpomp, gethermostatiseerde kolom en ontgassingseenheid
 - o een hoge resolutie massaspectrometer, time-of-flight (TOF) of Fourier Transform, met electrospray interface
 - o 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
- Ammoniumacetaat: bv. Merck 99,999 %
- Stockstandaarden van bovenvermelde anionische surfactanten: vaste en vloeibare producten van ChemService of andere leveranciers; maak hiervan oplossingen in methanol/water voor het vastleggen van de retentietijdsgebieden; voorbeelden van beschikbare standaarden, gewoonlijk met natrium als tegenion, zijn hieronder gegeven. Bemerk dat deze standaarden soms geen unieke verbinding bevatten maar samengesteld zijn uit analoge verbindingen met verschillende ketenlengte.
 - o Dodecylbenzene sulfonaat (lineair)
 - o Dodecylbenzene sulfonaat (vertakt)
 - o Tridecylbenzene sulfonaat (vertakt)
 - o 2-Ethylhexyl sulfaat
 - o Decyl sulfaat (lineair)
 - o Lauryl sulfaat (lineair)
 - o Tridecyl sulfaat (vertakt)
 - o Cetyl-stearyl sulfaat (lineair)
 - o Sec. heptadecyl sulfaat (vertakt)
 - o Oleyl sulfaat (lineair)
 - o Lauryl ether sulfaat (lineair)
 - o Tridecyl ether sulfaat (vertakt)
 - o Di-isobutyl sulfosuccinaat
 - o Di-pentyl sulfosuccinaat
 - o Dihexyl sulfosuccinaat
 - o Dicyclohexyl sulfosuccinaat
 - o Di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat
 - o Ditridecyl sulfosuccinaat (vertakt)
 - o Talloyl sulfosuccinamaat (lineair)
 - o Lauryl ether sulfosuccinaat (lineair)
- Kalibratiestockstandaardoplossingen: maak van onderstaande surfactanten en uitgaande van de zuivere producten een verdunning in methanol van 200 mg/l, uitgedrukt als anion, zonder tegenion.
 - o Dodecylbenzene sulfonaat (lin)
 - o 2-Ethylhexyl sulfaat
 - o Decyl sulfaat (lineair)
 - o Lauryl sulfaat (lineair)
 - o Tridecyl sulfaat (vertakt)
 - o Cetyl-stearyl sulfaat (lineair)
 - o Sec. heptadecyl sulfaat (vertakt)
 - o Lauryl ether sulfaat (lineair)
 - o Di-isobutyl sulfosuccinaat
 - o Di-pentyl sulfosuccinaat
 - o Dihexyl sulfosuccinaat
 - o Dicyclohexyl sulfosuccinaat
 - o Di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat
 - o Ditridecyl sulfosuccinaat (vertakt)
 - o Talloyl sulfosuccinamaat (lineair)
 - o Lauryl ether sulfosuccinaat (lineair)
- Kalibratiewerkstandaarden: maak uitgaande van de stockstandaardoplossing een reeks verdunningen met concentraties lopende van ca 50 tot 2500 µg/l in methanol/water

- Kalibratiecontrolestandaard: deze bevat de bovenstaande surfactanten in een concentratie van ca 1 mg/l in methanol/water
Opm.: De kalibratiewerkstandaarden zijn maximaal 1 maand houdbaar.
- Additiestockstandaardoplossing: zie kalibratiestockstandaardoplossing

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 anionische 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: De bepaling van anionische surfactanten met deze LC-MS methode is voldoende gevoelig, zodat dat er geen nood is aan opconcentreren.

7. LC-MS METING

7.1 LC-CONDITIES

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

Van de monsterextracten wordt typisch 10 µl in de LC-MS geïnjecteerd.

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

Een voorbeeld van een geschikte kolom is Acquity UPLC BEH C18, 100*2.1 mm, 1.7 µm.

De kolomtemperatuur bedraagt 40°C.

De samenstelling van de gradiënt is:

A= Milli Q water + 4mM NH₄Ac

B= acetonitrile

De gradiënt is als volgt geprogrammeerd:

Time min	A%	B%	Flow ml/min
0,0	70	30	0,4

9	1	99	0.4
11	1	99	0,4
11,1	70	30	0,4
15	70	30	0,4

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

7.2 MS-CONDITIES

De ionisatie gebeurt via electrospray, met acquisitie van de gevormde ionen in negatieve 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 gasflow rate: 60 ml/min
Aux gas flow rate: 30 ml/min
Spray voltage: 3000 V
Capillary temp.: 350°C
Capillary voltage: -65 V
Tube lens voltage: -135 V
Skimmer voltage: -25 V

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 lineair dodecylbenzeen sulfonaat, lineair lauryl sulfaat, lineair lauryl ether sulfaat en vertakt ditridecyl sulfosuccinaat opgenomen in bijlage 2. Binnen elke surfactantgroep gebeurt de scheiding van anionische surfactanten op een omgekeerde fase kolom op basis van de ketenlengte. Vertakte alkylketens vertonen minder retentie dan lineaire ketens, onverzadigde alkylketens elueren sneller dan verzadigde.

Tabel 1: m/z waarden voor anionische surfactanten

	<i>verbinding</i>	<i>synoniemen</i>	<i>retentietijd (min)</i>	<i>m/z-waarden van vrije anionen [M-Na]⁻ of [M-2Na+H]⁻</i>	<i>kwantificatie tov</i>	<i>standaard</i>
1	AOS C14	a-olefin sulfonate C14	4.74, 3.88	275.16863, 293.1792	(1)	
2	AOS C16	a-olefin sulfonate C16	5.78, 4.92	303.19994, 321.2105	(1)	
3	AES C12	sodium lauryl ether sulfate, sodium dodecyl ether sulfate (linear)	4.55, 5.15, 5.42, 5.59, 5.7, 5.79, 5.85, 5.91, 5.95	265.1479, 309.17412, 353.20033, 397.22654, 441.25276, 485.27898, 529.30519, 573.33141, 617.35762	3/6	sodium dodecyl ether sulfate (linear)*
4	AES C13 branched	sodium tridecyl ether sulfate (branched)	4.31, 4.94, 5.25, 5.42, 5.57, 5.66, 5.78, 5.83	279.16355, 323.18977, 367.21598, 411.24219, 455.26841, 499.29463, 543.32084, 587.34705	3/6	sodium dodecyl ether sulfate (linear)*
5	AES C13 linear	sodium tridecylether sulfate (linear)	5.1, 5.67, 5.95, 6.12, 6.23, 6.31, 6.37	279.16355, 323.18977, 367.21598, 411.24219, 455.26841, 499.29463, 543.32084, 587.34705	3/6	sodium dodecyl ether sulfate (linear)*
6	AES C14	sodium myristyl ether sulfate, sodium tetradecyl ether sulfate (linear)	5.6, 6.17, 6.44, 6.6, 6.71, 6.78, 6.84, 6.9, 6.92	293.1792, 337.20542, 381.23163, 425.25785, 469.28406, 513.31028, 557.33649, 601.36271, 645.38892	3/6	sodium dodecyl ether sulfate (linear)*
7	AS C8	sodium octyl sulfate, sodium 2-ethylhexyl sulfate (branched)	2,19	209,08530	7	sodium 2-ethylhexyl sulfate
8	AS C10 linear	sodium decyl sulfate (linear)	3,46	237,11660	8	sodium decyl sulfate (linear)
9	AS C12 linear	sodium dodecyl sulfate, sodium lauryl sulfate (linear)	4,61	265,14790	9	sodium dodecyl sulfate (linear)
10	AS C12 branched	sodium dodecyl sulfate, sodium lauryl sulfate (branched)	4,15	265,14790	9	sodium dodecyl sulfate (linear)
11	AS C13 branched	sodium tridecyl sulfate (branched)	4,35	279,16355	10	sodium tridecyl sulfate (branched)
12	AS C14 linear	sodium tetradecyl sulfate (linear)	5,68	293,17920	10	sodium tridecyl sulfate (branched)
13	AS C14 branched	sodium tetradecyl sulfate (branched)	4,75	293,17920	10	sodium tridecyl sulfate (branched)
14	AS C15 branched	sodium pentadecyl sulfate (branched)	5,14	307,19485	10	sodium tridecyl sulfate (branched)
15	AS C16 linear	sodium hexadecyl sulfate, sodium cetyl sulfate (linear)	6,68	321,21050	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**
16	AS C16 branched	sodium hexadecyl sulfate, sodium cetyl sulfate (branched)	5,45	321,21050	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**
17	AS C17 branched	sodium sec-heptadecyl sulfate (branched)	5,79	335,22615	17	sodium sec-heptadecyl sulfate (branched)
18	AS C18 linear	sodium octadecyl sulfate, sodium stearyl sulfate (linear)	7,59	349,24180	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**
19	AS C18 branched	sodium octadecyl sulfate, sodium stearyl sulfate (branched)	6,18	349,24180	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**
20	AS C18:1	sodium oleyl sulfate (linear)	6,99	347,22615	15/18	sodium cetyl-stearyl sulfate (linear)**

Tabel 1: m/z waarden voor anionische surfactanten (vervolg)

	verbinding	synoniemen	retentietijd (min)	m/z-waarden van vrije anionen [M-Na]⁻ of [M-2Na+H]⁻	kwantificatie tov	standaard
21	SS MEE C12	disodium laureth sulfosuccinate, disodium dodecylether sulfosuccinate	3.21, 3.64, 3.95, 4.17, 4.36, 4.51, 4.62, 4.72	365.16395, 409.19016, 453.21638, 497.24259, 541.2688, 585.29502, 629.32123, 673.34745	21	disodium dodecylether sulfosuccinate***
22	SS MEE C14	disodium tetradecylether sulfosuccinate	4.13, 4.55, 4.87, 5.1, 5.43, 5.54	393.19525, 437.22146, 481.24768, 525.27389, 569.30011, 613.32632	21	disodium dodecylether sulfosuccinate***
23	SS DE C4:C4	sodium diisobutyl sulfosuccinate	1,87	309,10135	23	sodium diisobutyl sulfosuccinate
24	SS DE C5:C5	sodium diamyl sulfosuccinate, sodium dipentyl sulfosuccinate	3,04	337,13265	24	sodium dipentyl sulfosuccinate
25	SS DE C6:C6	sodium dihexyl sulfosuccinate	3,62	365,16395	25	sodium dihexyl sulfosuccinate
26	SS DE cC6:cC6	sodium dicyclohexyl sulfosuccinate	2,83	361,13265	26	sodium dicyclohexyl sulfosuccinate
27	SS DE C8:C8	sodium dioctyl sulfosuccinate, sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate	5,58	421,22655	27	sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate
28	SS DE C12:C12	sodium didodecyl sulfosuccinate	8,38	533,35175	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
29	SS DE C12:C13	sodium dodecyl/tridecyl sulfosuccinate	8,56	547,36740	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
30	SS DE C13:C13	sodium ditridecyl sulfosuccinate	8,71	561,38305	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
31	SS DE C13:C14	sodium tridecyl/tetradecyl sulfosuccinate	8,83	575,39875	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
32	SS DE C14:C14	sodium ditetradecyl sulfosuccinate	8,98	589,41435	29/30/31	sodium ditridecyl sulfosuccinate****
33	SSM ME C16	disodium cetyl sulfosuccinamate, disodium hexadecyl sulfosuccinamate	4,64	420,24253	33/34/35	disodium talloyl sulfocinnamate*****
34	SSM ME C18	disodium stearyl sulfosuccinamate, disodium octadecyl sulfosuccinamate	5,52	448,27383	33/34/35	disodium talloyl sulfocinnamate*****
35	SSM ME C18:1	disodium oleyl sulfosuccinamate	4,89	446,25818	33/34/35	disodium talloyl sulfocinnamate*****

Tabel 1: m/z waarden voor anionische surfactanten (vervolg)

	<i>verbinding</i>	<i>synoniemen</i>	<i>retentietijd (min)</i>	<i>m/z-waarden van vrije anionen [M-Na]⁻ of [M-2Na+H]⁻</i>	<i>kwantificatie tov</i>	<i>standaard</i>
36	LAS C10	sodium decylbenzene sulfonate (linear)	4,55	297,15299	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
37	ABS C10	sodium decylbenzene sulfonate (branched)	4,1	297,15299	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
38	LAS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (linear)	5,01	311,16864	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
39	ABS C11	sodium undecylbenzene sulfonate (branched)	4,58	311,16864	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
40	LAS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)	5,51	325,18429	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
41	ABS C12	sodium dodecylbenzene sulfonate (branched)	5,02	325,18429	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
42	LAS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (linear)	5,99	339,19994	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
43	ABS C13	sodium tridecylbenzene sulfonate (branched)	5,36	339,19994	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
44	LAS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (linear)	6,47	353,21559	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****
45	ABS C14	sodium tetradecylbenzene sulfonate (branched)	5,87	353,21559	36/38/40	sodium dodecylbenzene sulfonate (linear)*****

- (1) geen geschikte standaarden beschikbaar, alleen kwalitatieve bepaling
 * kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor alle ethoxymeren van AES C12 en AES C14
 ** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor AS C16 en AS C18
 *** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor alle ethoxymeren van SS MEE C12 en SS MEE C14
 **** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor SS DE C12:C13, SS DE C13:C13 en SS DE C13:C14
 ***** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor SS ME C16, SS ME C18 en SS ME C18:1
 ***** kalibratie adhv de gesommeerde integratiewaarden voor LAS C10, LAS C11 en LAS C12

7.3 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

Extraheer voor elke surfactant uit tabel 1 het overeenstemmende ionchromatogram op basis van de exacte massa.

De anionische surfactant wordt positief geïdentificeerd indien de signaal-ruisverhouding groter is dan 6 en indien de retentietijd van de LC-piek overeenkomstig is met deze afgeleid o.b.v. de standaarden en de retentietijdsgegevens van tabel 1.

Bepaal van elke geïdentificeerde piek de oppervlakte.

Ga voor de kalibratiestandaarden op dezelfde manier te werk.

Opmerking: Voor alkylether sulfaten (AES) en alkylether sulfosuccinaten (SS MEE) dienen alle pieken van de ethoxymeer reeks (zie bv. chromatogram natrium lauryl ether sulfaat in bijlage 2) geïntegreerd en gesommeerd te worden.

7.4 KALIBRATIE EN KWANTIFICATIE

De kwantificatie gebeurt met de externe standaardmethode, waarbij de gehalten van de gedetecteerde anionische surfactanten berekend worden aan de hand van de uit de kalibratiereeks bekomen kalibratiecoëfficiënten. In tabel 1 is aangegeven welke verbinding gekalibreerd wordt t.o.v. welke surfactantstandaard.

Opmerkingen:

Wegens het niet steeds beschikbaar zijn van zuivere standaarden worden m.b.t. de kalibratie en kwantificatie de volgende benaderingen toegepast:

- Decyl sulfaat bevat gewoonlijk een kleine fractie dodecyl sulfaat; dodecyl sulfaat kan ook tetradecyl, hexadecyl en octadecyl sulfaat bevatten; deze worden niet in rekening gebracht
- Voor de bepaling van hexadecyl sulfaat en octadecyl sulfaat wordt gebruik gemaakt van de de kalibratiegegevens bepaald a.d.h.v. de gesommeerde piekoppervlakten bekomen voor deze verbindingen
- Voor de bepaling van de alkylether sulfaten wordt gebruik gemaakt van de kalibratiegegevens bepaald a.d.h.v. de gesommeerde piekoppervlakten van de AES C12 en AES C14 ethoxymeerreeksen
- Voor de bepaling van de alkylether sulfosuccinaten wordt gebruik gemaakt van de kalibratiegegevens bepaald a.d.h.v. de gesommeerde piekoppervlakten van de SS MEE C12 en SS MEE C14 ethoxymeerreeksen
- Voor de bepaling van C12 tot C14 diester sulfosuccinaten wordt gebruik gemaakt van de kalibratiegegevens bepaald a.d.h.v. de gesommeerde piekoppervlakten van SS DE C12:C13, SS DE C13:C13 en SS DE C13:C14
- Voor de bepaling van de alkylbenzeen sulfonaten wordt gebruik gemaakt van de kalibratiegegevens bepaald a.d.h.v. de gesommeerde piekoppervlakten bekomen voor LAS C10, LAS C11 en LAS C12.

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:

$$A_i = aC_i + b$$

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 berekening van de kalibratiecurve gebeurt bij elke analysereeks. Om een aantal monsterinjecties (bv. 6) wordt de geldigheid van de kalibratierechte gecontroleerd door injectie van een kalibratiecontrolestandaard.

7.5 GEHALTE VAN DE SURFACTANTEN IN HET WATERMONSTER

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)

Het totaal gehalte anionische surfactanten wordt tenslotte berekend door de sommatie van de gehalten van de gedetecteerde surfactanten:

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

Opmerkingen:

- 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 signaal van de surfactanten beïnvloed zijn door coëlutie met matrixcomponenten waarbij meestal ionisatiesuppressie maar soms ook ionisatieversterking optreedt. Een controle op de aanwezigheid van matrixeffecten kan gebeuren met behulp van standaardadditie (zie ook

hieronder 8.7 matrixadditie). Aan het monsterextract worden a.d.h.v. de additiestockstandaard gekende hoeveelheden surfactanten aan het monster toegevoegd in de verwachte concentratie(s) en de terugvindingen worden bepaald o.b.v. de gemeten oppervlakten bekomen met en zonder additie. De terugvindingen moet gelegen zijn tussen 70-130%. In het andere geval dient voor de terugvinding gecorrigeerd te worden of wordt in het rapport aangegeven dat het gehalte mogelijk overschat resp. onderschat is.

8. KWALITEITSCONTROLE

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 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit kan geverifieerd worden aan de hand van de waargenomen scheiding in het chromatogram van lineair dodecylbenzeensulfonaat dat een mengsel is van C10 tot C13 homologen. De pieken behorend tot de homologen dienen bijna tot de basislijn gescheiden te zijn (zie chromatogram in bijlage 2).

Alternatief kan de kolomkwaliteit opgevolgd worden aan de hand van een voor een surfactantenpaar berekend scheidingsgetal.

8.3 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 kleinste meetbare concentratie bepaald, gedefinieerd als:

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

met

DL(instr)	= de instrumentele detectielimiet in µg/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 µg/l

De instrumentele detectielimieten moeten van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrenzen kunnen gehaald worden. Een streefwaarde is 25 µg/l voor elke surfactant.

8.4 CONTROLE OP DE KALIBRATIE

Om een welbepaald aantal monsters 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 20% afwijken van de werkelijke concentraties.

8.5 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.

8.6 CONTROLEMONSTER

Om de terugvinding en de reproduceerbaarheid te controleren wordt op regelmatige basis een controlemonster geanalyseerd. Dit is bij voorkeur een gecertificeerd materiaal (indien beschikbaar), maar er mag ook gebruik gemaakt worden van een gedopeerd monster. De terugvindingen moeten gelegen zijn tussen 70% en 130%. De gehalten kunnen opgetekend worden in controlekaarten en de opgetekende waarden kunnen getoetst worden aan de voor controlekaarten geldende criteria.

8.7 DUPLOBEPALING

Op regelmatige basis wordt een monster in 2-voud opgewerkt en gemeten. De bekomen gehalten mogen niet meer dan 20% van mekaar afwijken.

8.8 MATRIXADDITIE

Op regelmatige basis wordt aan een deel van een watermonster 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%.

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 anionische surfactanten

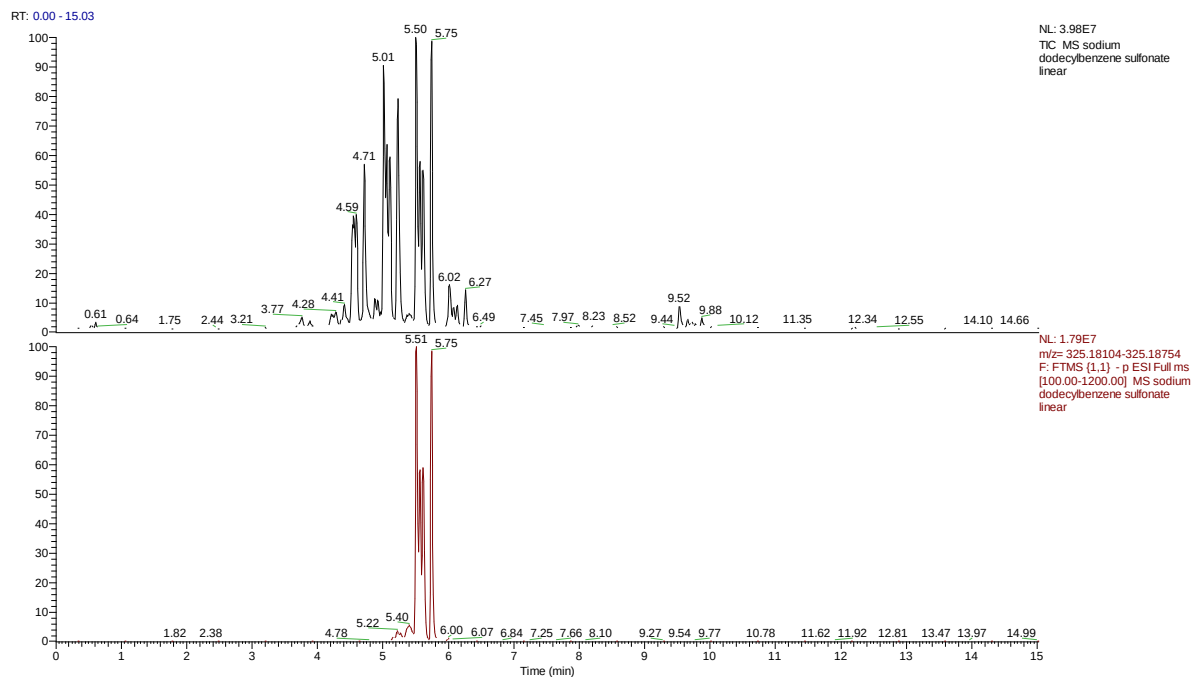
Meetoplossingen in 50/50 MeOH/water, in µg/l

Surfactant	St 1	St 2	St 3	St 4	St 5
Dodecylbenzeen sulfonaat (lineair)	2650	560	268	133	52
2-Ethylhexyl sulfaat	2411	509	244	121	47
Decyl sulfaat (lineair)	2566	542	259	129	50
Lauryl sulfaat (lineair)	2537	536	256	127	49
Tridecyl sulfaat (vertakt)	2492	526	252	125	48
Cetyl-stearyl sulfaat (lineair)	2446	517	247	123	48
Sec. heptadecyl sulfaat (vertakt)	2348	496	237	118	46
Lauryl ether sulfaat (lineair)	2670	564	270	134	52
Di-isobutyl sulfosuccinaat	2751	581	278	138	54
Di-pentyl sulfosuccinaat	2460	520	249	124	48
Dihexyl sulfosuccinaat	2678	566	271	135	52
Dicyclohexyl sulfosuccinaat	2855	603	289	143	56
Di-2-ethylhexyl sulfosuccinaat	2707	572	274	136	53
Ditridecyl sulfosuccinaat	2563	541	259	129	50
Talloyl sulfosuccinamaat	2640	558	267	133	51
Lauryl ether sulfosuccinaat	2732	577	276	137	53

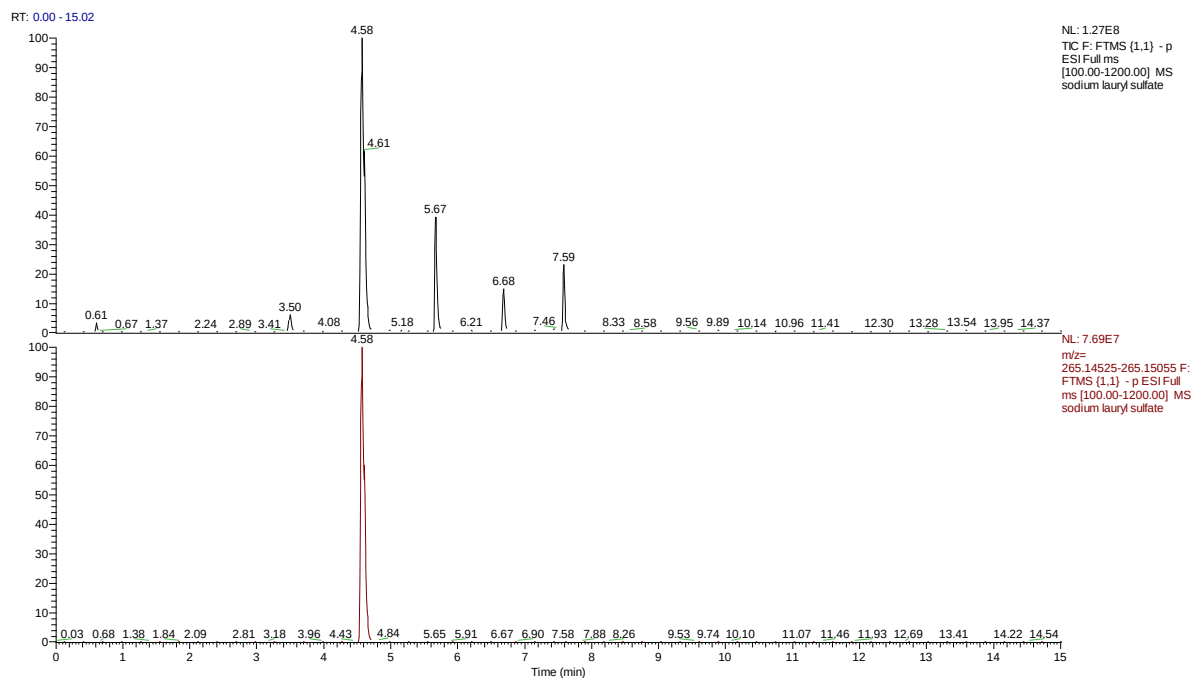
BIJLAGE 2:

Chromatogrammen (*total ion* en *extracted ion*) voor standaardoplossingen van anionische surfactanten

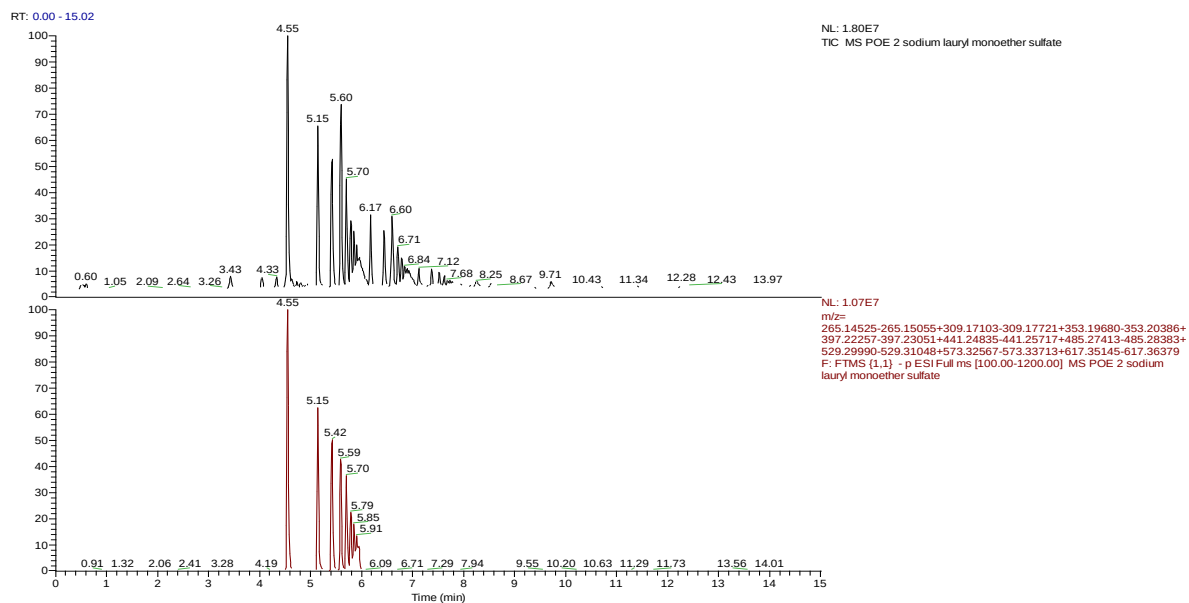
Natrium dodecylbenzeen sulfonaat (lineair)



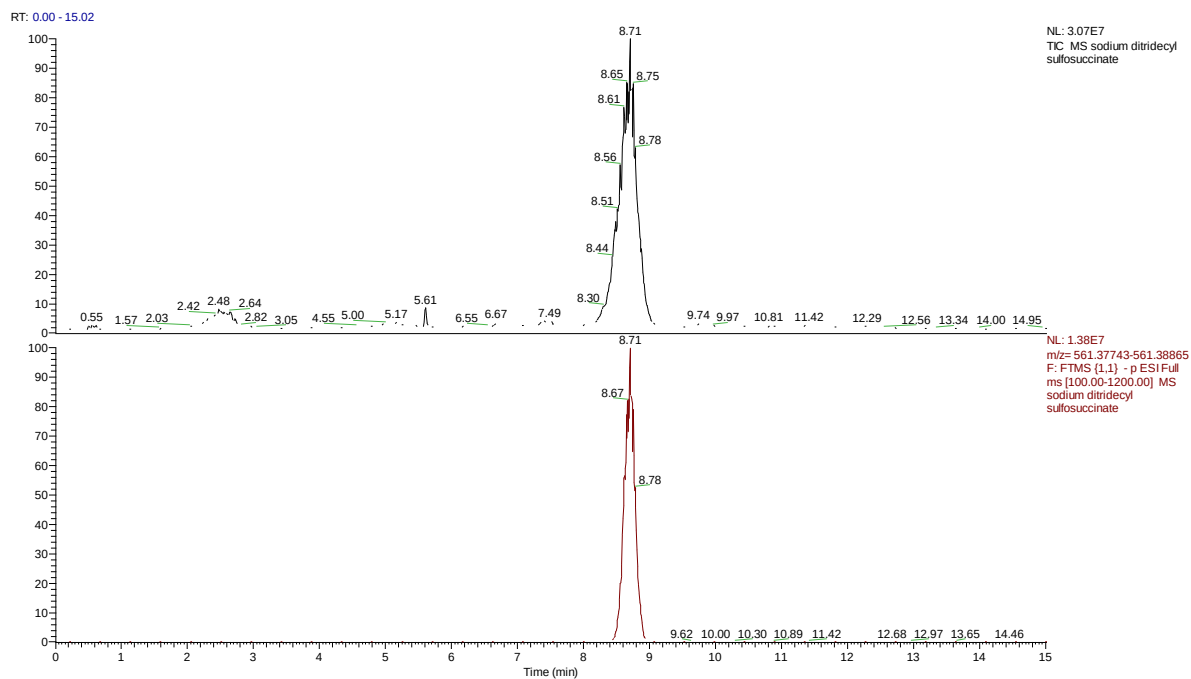
Natrium lauryl sulfaat (lineair)



Natrium laurylether sulfaat

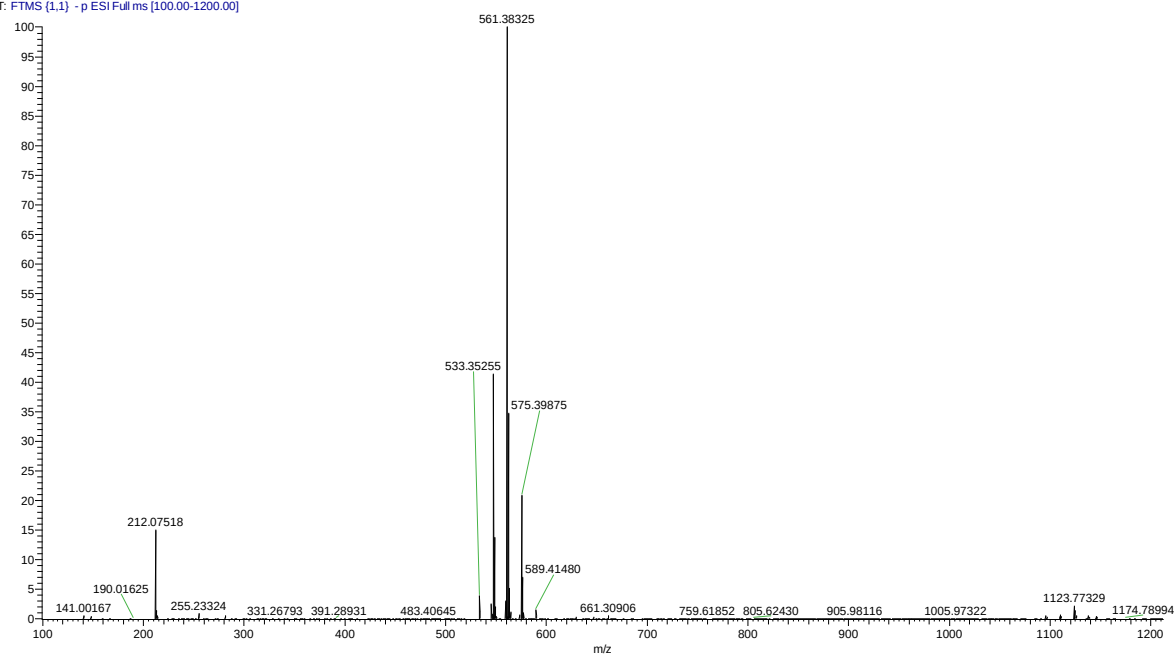


Natrium ditridecyl sulfosuccinaat



MS spectrum van ditridecyl sulfosuccinaat

sodium ditridecyl sulfosuccinate #721-814 RT: 8.21-9.07 AV: 94 NL: 3.12E6
T: FTMS (1.1) -p ESI Full ms [100.00-1200.00]



BIJLAGE F: WAC/IV/A/021 – SPECIFIEKE BEPALING VAN NIET-IONOGENE SURFACTANTEN IN WATER MET LC-MS (ONTWERP)

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

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

- alkoholethoxylaten (AEO)
- alkylfenoethoxylaten (APEO)
- alkanolamides

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

Opmerking:

- de meest voorkomende AEO zijn C10 tot C16 alcoholen met 0 tot 9 ethyleenoxide-eenheden; een AEO is steeds een mengsel van polyethoxylaatzetbindingen met verschillende polymerisatiegraad; een C13-EO₁₂ bv. staat voor een tridecylalkohelethoxylaatzet 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 polyethoxylaatzetbindingen met verschillende polymerisatiegraad; een C9P-EO₁₂ bv. staat voor een nonylfenoethoxylaatzet met gemiddelde polymerisatiegraad 12
- de meest voorkomende alkanolamides zijn cocamide monoethanolamide (MEA), diethanolamide (DEA) en monoisopropanolamide (MIPA); cocamide is een mengsel van verzadigde even C8 tot C18 vetzuuramides
- 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:
 - o een LC-systeem (hoge druk of ultra hoge druk) met injectie-automaat, vloeistofpomp, gethermostatiseerde kolom en ontgassingseenheid
 - o een hoge resolutie massaspectrometer, time-of-flight (TOF) of Fourier Transform, met electrospray interface
 - o 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
- Kalibratiestockstandaardoplossingen: maak uitgaande van de zuivere producten van AEO C12, APEO C9, cocamide MEA, cocamide DEA en cocamide MIPA een verdunning van 200 mg/l in methanol
- Kalibratiewerkstandaarden: maak uitgaande van de bovenstaande stockstandaardoplossingen een reeks verdunningen met concentraties lopende van ca 50 tot 2500 µg/l in methanol/water 1/1 (zie voorbeeld in bijlage 1)
- 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 C12, AEO C13, AEO C16, AEO C18, APEO C8, APEO C9, APEO C12, cocamide MEA, cocamide DEA en cocamide MIPA een verdunning van 200 mg/l in methanol
- QC referentiestockoplossing; dit is een door VITO ter beschikking gestelde onafhankelijke standaardoplossing in methanol die AEO C12, AEO C13, AEO C16, AEO C18, APEO C8, APEO C9, APEO C12, cocamide MEA, cocamide DEA en cocamide MIPA bevat in een concentratie van 200 mg/L.
- QC-referentiemonster: maak uitgaande van de QC-referentie stockoplossing een verdunning in 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 dat er geen nood is aan opconcentreren.

6. LC-MS METING

6.1 LC-CONDITIES

Geschikte LC-instellingen zijn 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. Er wordt geen splitter gebruikt; het volledige injectievolume gaat rechtstreeks naar de massaspectrometer.

De LC-analyse gebeurt 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 40°C.

De samenstelling van de gradiënt is:

A = water + 20 mM NH₄Ac+0.1% azijnzuur

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

De gradiënt is 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 toegevoegd om de vorming van NH₄⁺-adducten van AE en APE te bevorderen.

6.1 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 gasflow 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, overeenkomende 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

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, 216.19581, 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
cocamide MIPA	mengsel	2.62, 4.59, 6.42, 7.89, 9.08, 10.05	202.18016, 230.21146, 258.24276, 286.27406, 314.30536, 342.33666
APEO C6	C ₆ H ₁₃ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	6,67	328.24883, 372.27504, 416.30125, 460.32746, 504.35367, 548.37988, 592.40609, 636.4323, 680.45851, 724.48472, 768.51093, 812.53714, 856.56335, 900.58956, 944.61577, 988.64198
APEO C7	C ₇ H ₁₅ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	7,21	342.26449, 386.2907, 430.31691, 474.34312, 518.36933, 562.39554, 606.42175, 650.44796, 694.47417, 738.50038, 782.52659, 826.5528, 870.57901, 914.60522, 958.63143, 1002.65764
APEO C8	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	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 ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	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
APEO C10	C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	8,58	384.31147, 428.33768, 472.36389, 516.3901, 560.41631, 604.44252, 648.46873, 692.49494, 736.52115, 780.54736, 824.57357, 868.59978, 912.62599, 956.6522, 1000.67841, 1044.70462
APEO C11	C ₁₁ H ₂₃ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	8,89	398.32713, 442.35334, 486.37955, 530.40576, 574.43197, 618.45818, 662.48439, 706.5106, 750.53681, 794.56302, 838.58923, 882.61544, 926.64165, 970.66786, 1014.69407, 1058.72028
APEO C12	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	9,28	412.34279, 456.369, 500.39521, 544.42142, 588.44763, 632.47384, 676.50005, 720.52626, 764.55247, 808.57868, 852.60489, 896.6311, 940.65731, 984.68352, 1028.70973, 1072.73594
APEO C13	C ₁₃ H ₂₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	9,56	426.35845, 470.38466, 514.41087, 558.43708, 602.46329, 646.4895, 690.51571, 734.54192, 778.56813, 822.59434, 866.62055, 910.64676, 954.67297, 998.69918, 1042.72539, 1086.7516
APEO C14	C ₁₄ H ₂₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	9,92	440.37411, 484.40032, 528.42653, 572.45274, 616.47895, 660.50516, 704.53137, 748.55758, 792.58379, 836.61, 880.63621, 924.66242, 968.68863, 1012.71484, 1056.74105, 1100.76726
APEO C15	C ₁₅ H ₃₁ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	10,18	454.38977, 498.41598, 542.44219, 586.4684, 630.49461, 674.52082, 718.54703, 762.57324, 806.59945, 850.62566, 894.65187, 938.67808, 982.70429, 1026.7305, 1070.75671, 1114.78292
APEO C16	C ₁₆ H ₃₃ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	10,39	468.40543, 512.43164, 556.45785, 600.48406, 644.51027, 688.53648, 732.56269, 776.5889, 820.61511, 864.64132, 908.66753, 952.69374, 996.71995, 1040.74616, 1084.77237, 1128.79858
APEO C17	C ₁₇ H ₃₅ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	10,94	482.42109, 526.4473, 570.47351, 614.49972, 658.52593, 702.55214, 746.57835, 790.60456, 834.63077, 878.65698, 922.68319, 966.7094, 1010.73561, 1054.76182, 1098.78803, 1142.81424
APEO C18	C ₁₈ H ₃₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	11,34	496.43675, 540.46296, 584.48917, 628.51538, 672.54159, 716.5678, 760.59401, 804.62022, 848.64643, 892.67264, 936.69885, 980.72506, 1024.75127, 1068.77748, 1112.80369, 1156.8229
APEO C19	C ₁₉ H ₃₉ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	11,61	510.45241, 554.47862, 598.50483, 642.53104, 686.55725, 730.58346, 774.60967, 818.63588, 862.66209, 906.6883, 950.71451, 994.74072, 1038.76693, 1082.79314, 1126.81935, 1170.84556
AEO C10	C ₁₀ H ₂₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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 C15	C ₁₅ H ₃₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	10,06	378.35847, 422.38468, 466.41089, 510.4371, 554.46331, 598.48952, 642.51573, 686.54194, 730.56815, 774.59436, 818.62057, 862.64678, 906.67299, 950.6992, 994.72541, 1038.75162
AEO C15 branched	C ₁₅ H ₃₁ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	9,2	378.35847, 422.38468, 466.41089, 510.4371, 554.46331, 598.48952, 642.51573, 686.54194, 730.56815, 774.59436, 818.62057, 862.64678, 906.67299, 950.6992, 994.72541, 1038.75162
AEO C16	C ₁₆ H ₃₃ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	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 ₂ CH ₂) _n OH	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

6.3 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
- 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

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 ethoxylaatketenlengtes (>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

6.4 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 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:

$$A_i = aC_i + b$$

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 berekening van de kalibratiecurve gebeurt bij elke analysereeks. Om een aantal monsterinjecties (bv. 6) wordt de geldigheid van de kalibratierechte gecontroleerd door injectie van een kalibratiecontrolestandaard.

6.5 GEHALTEN VAN DE SURFACTANTEN IN HET WATERMONSTER

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 µg/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)

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 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 signaal van de surfactanten beïnvloed zijn door coëlutie met matrixcomponenten waarbij meestal ionisatiesuppressie maar soms ook ionisatieversterking optreedt. Een controle op de aanwezigheid van matrixeffecten kan gebeuren met behulp van standaardadditie (zie ook hieronder 8.7 matrixadditie). Aan het monsterextract worden a.d.h.v. de additiestockstandaard gekende hoeveelheden surfactanten aan het monster toegevoegd in de verwachte concentratie(s) en de terugvindingen worden bepaald o.b.v. de gemeten oppervlakten bekomen met en zonder additie. De terugvindingen moet gelegen zijn tussen 70-130%. In het andere geval dient voor de terugvinding gecorrigeerd te worden of wordt in het rapport aangegeven dat het gehalte mogelijk overschat resp. onderschat is.

7. KWALITEITSCONTROLE

7.1 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.

7.2 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 kleinste meetbare concentratie bepaald, gedefinieerd als:

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

met

DL(instr)	= de instrumentele detectielimiet in µg/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 µg/l

De instrumentele detectielimieten moeten van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrenzen kunnen gehaald worden. Een streefwaarde is 50 µg/l voor elke surfactant.

7.3 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.**

7.4 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.

7.5 CONTROLEMONSTER

Om de terugvinding en de reproduceerbaarheid te controleren wordt **elke meetreeks het QC referentiemonster** geanalyseerd. ~~Dit is bij voorkeur een gecertificeerd materiaal (indien beschikbaar), maar er mag ook gebruik gemaakt worden van een gedopeerd monster.~~ De

terugvindingen moeten gelegen zijn tussen 75% en 125%. De gehalten ~~kunnen worden opgetekend worden~~ in controlekaarten en de opgetekende waarden ~~kunnen worden getoetst worden~~ aan de voor controlekaarten geldende criteria.

7.6 DUPLOBEPALING

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

7.7 MATRIXADDITIE

~~Op regelmatige basis wordt~~ Aan een deel van ~~een~~ het watermonster 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~~). Bij afwijkende terugvindingen dient het gehalte bepaald te worden a.d.h.v. standaardadditie.

6. 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.

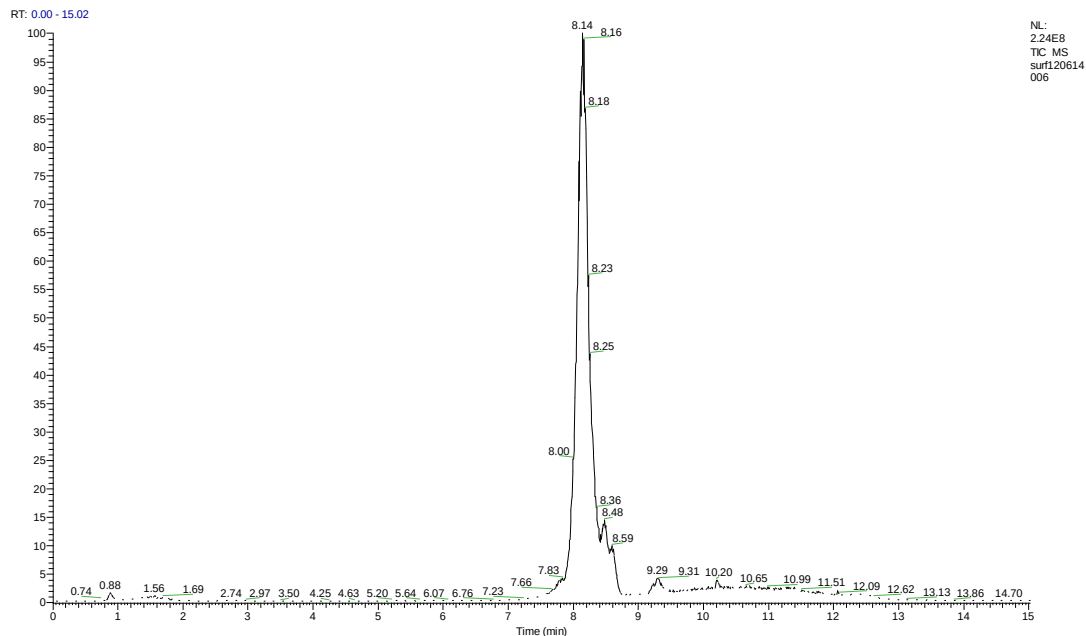
BIJLAGE 1: Voorbeeld van kalibratiereeks voor niet-ionogene surfactanten

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

Surfactant	St1	St2	St3	St4	St5
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

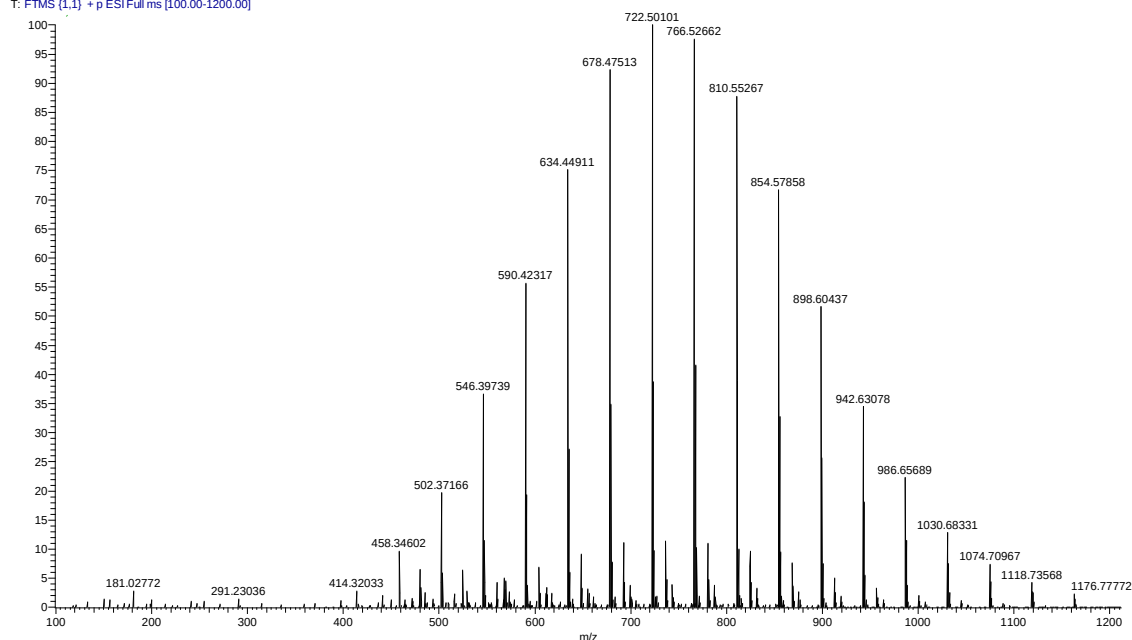
BIJLAGE 2:

Chromatogram en MS spectrum voor een standaardoplossing van nonylfenoethoxylaate (APEO C9)

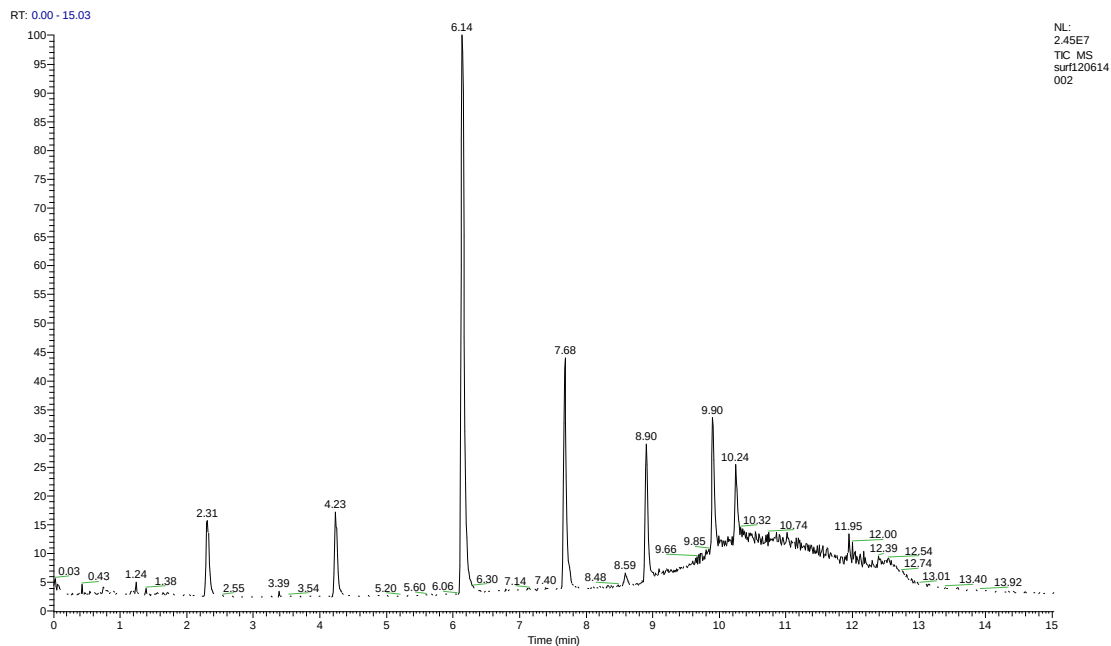


MS spectrum (NH_4^+ -adducten)

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]



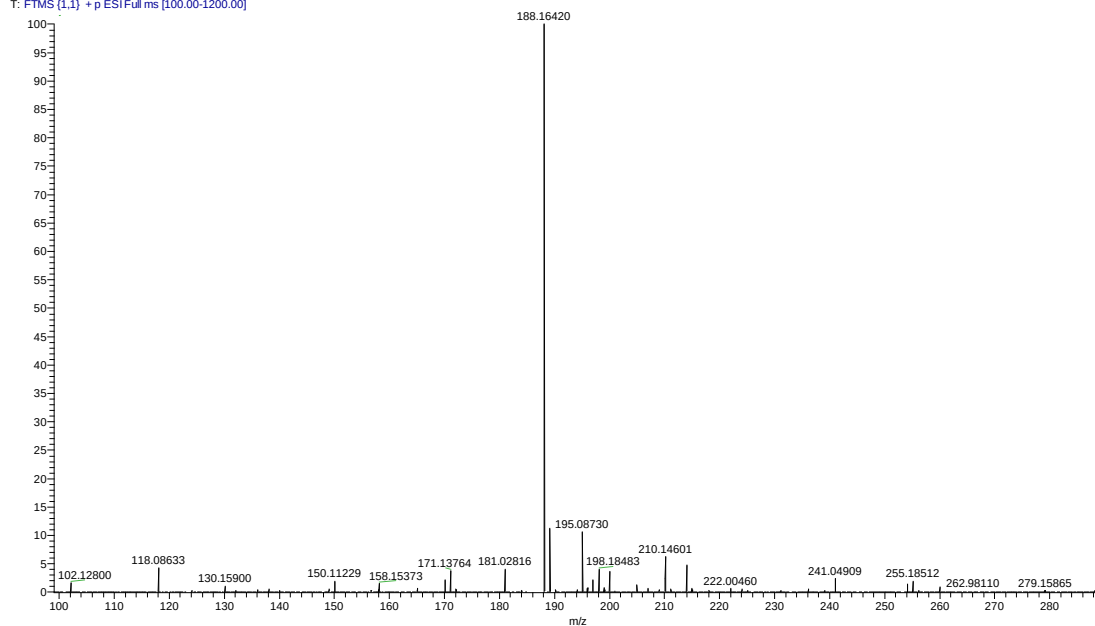
Chromatogram en MS spectra voor een standaardoplossing van cocamide MEA



MS spectra

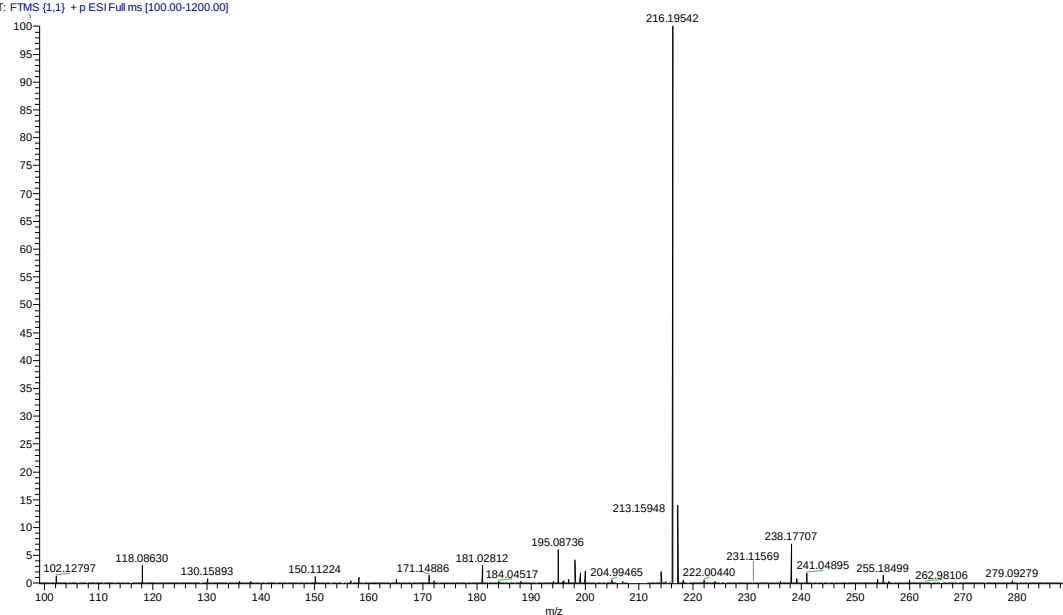
$C_8H_{15}ONH(CH_2CH_2OH)$

surf120614002 #192-212 RT: 2.18-2.41 AV: 21 NL: 4.98E5
T: FTMS (1.1) + p ESI Full ms [100.00-1200.00]



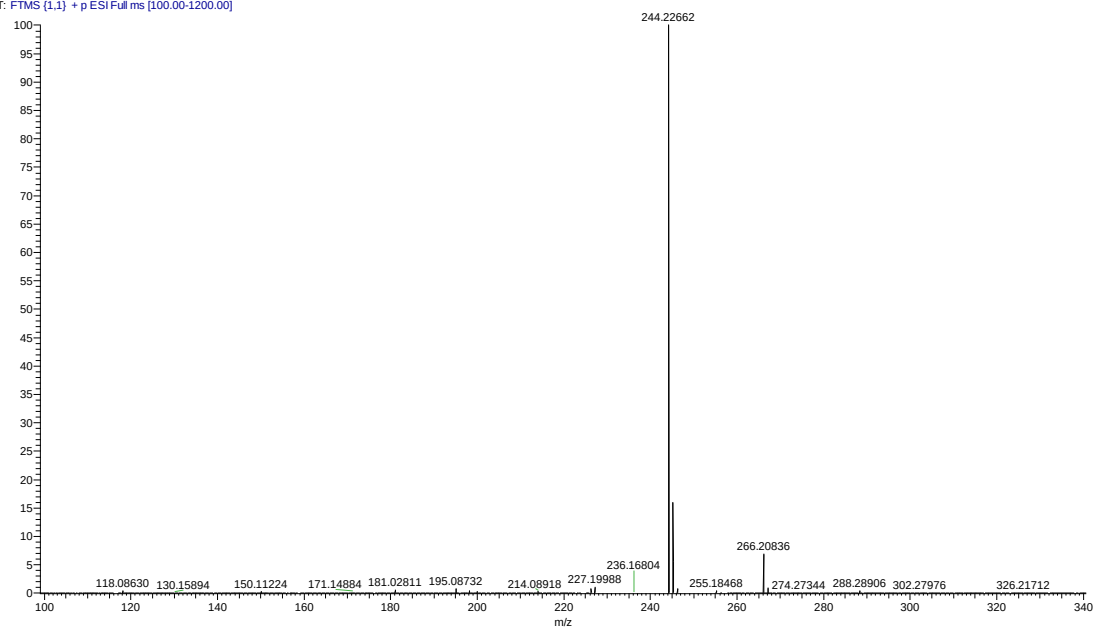
$C_{10}H_{19}ONH(CH_2CH_2OH)$

surf120614002 #366-377 RT: 4.16-4.29 AV: 12 NL: 7.24E5
T: FTMS (1.1) + p ESI Full ms [100.00-1200.00]



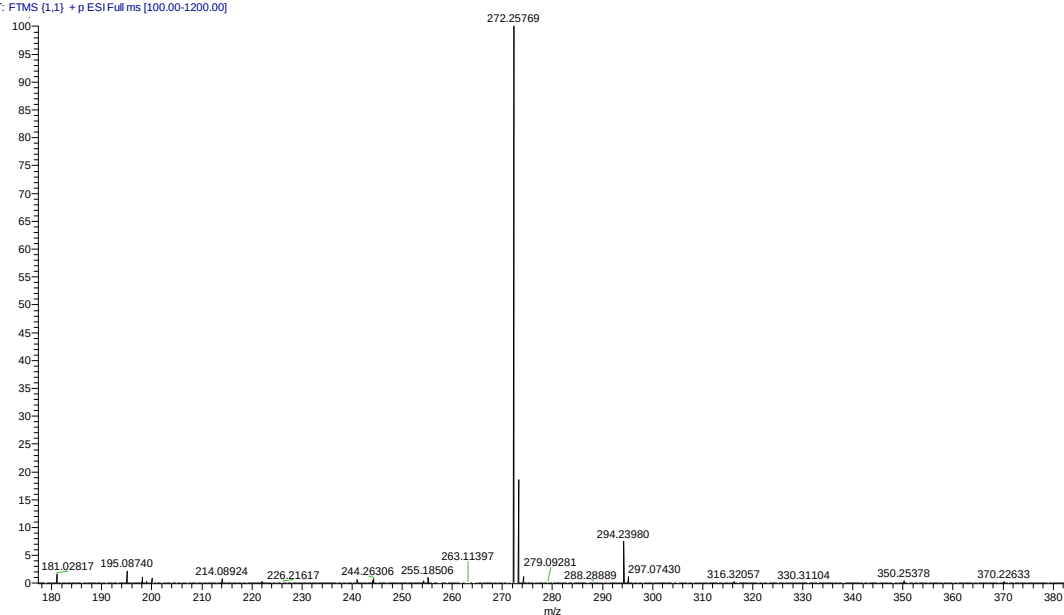
$C_{12}H_{23}ONH(CH_2CH_2OH)$

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]



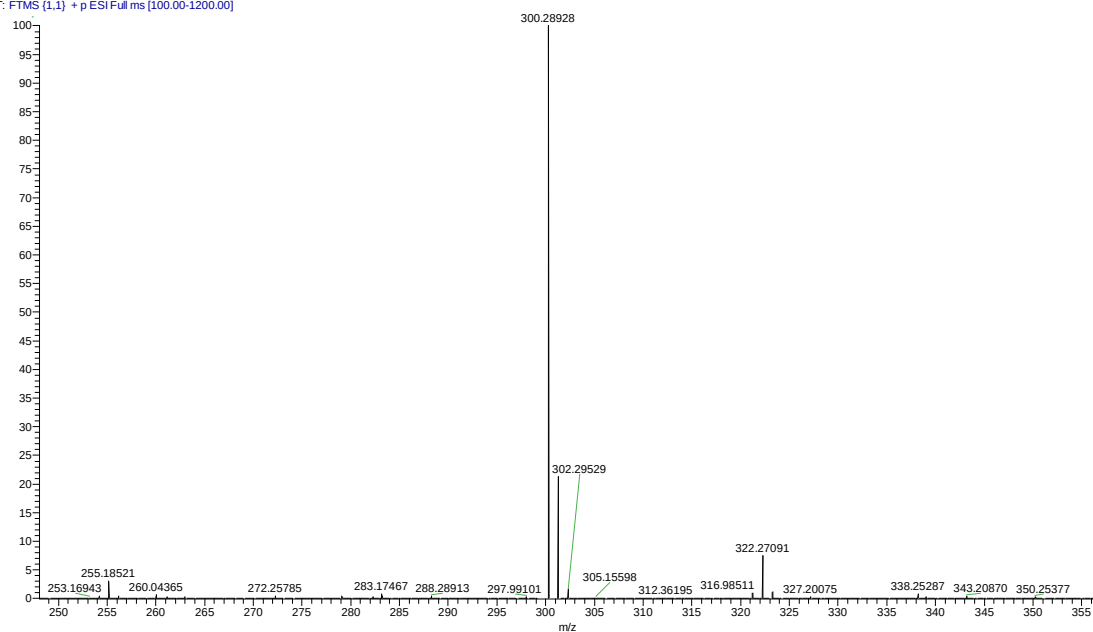
$C_{14}H_{27}ONH(CH_2CH_2OH)$

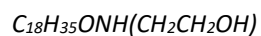
surf120614002 #668-683 RT: 7.58-7.73 AV: 16 NL: 1.71E6
T: FTMS (1.1) + p ESI Full ms [100.00-1200.00]



$C_{16}H_{31}ONH(CH_2CH_2OH)$

surf120614002 #779-792 RT: 8.83-8.97 AV: 14 NL: 8.89E5
T: FTMS (1.1) + p ESI Full ms [100.00-1200.00]





surf120614002 #870-877 RT: 9.86-9.93 AV: 8 NL: 1.55E6
T: FTMS (1.1) + p ESI Full ms [100.00-1200.00]

