

Project 513.0009

Ontwerpen van (multi)residumethoden voor de opsporing en identificatie van milieucontaminanten.

Projectleider: W.A. Traag

Rapport 95.13

februari 1996

herziene versie

ONTWIKKELEN VAN METHODEN VOOR DE BEPALING VAN DIVERSE BESTRIJDINGSMIDDELEN EN OVERIGE ORGANISCHE STOFFEN IN GROND

W.A. Traag, J. Harmsen*, P.v.d. Spreng en A. Boekestein.

afdeling: Instrumentele Analyse

* SC-DLO, afdeling milieuchemie

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

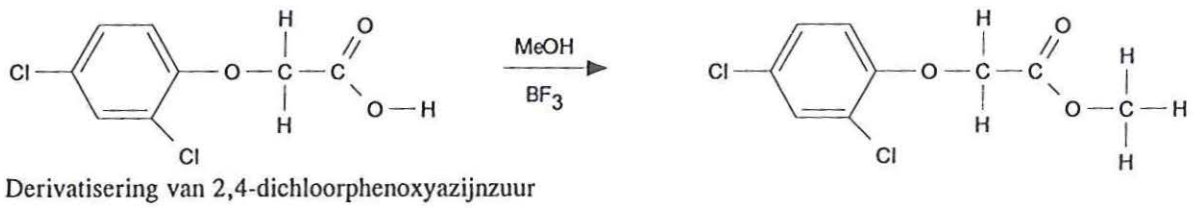
Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 0317-475400

Telefax 0317-417717

Erratum RIKILT-DLO rapport 95.13

De derivatiseringsreactie op bladzijde 13 van dit rapport is helaas foutief afgedrukt. In onderstaande figuur is de correcte reactie weergegeven



Copyright 1996, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)
Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur RIKILT-DLO

directeur SC-DLO

auteur(s)

programmaleiders (2x)

in- en externe communicatie (2x)

bibliotheek RIKILT-DLO (3x)

bibliotheek SC-DLO (1x)

EXTERN:

Novem BV (drs. R. Wismeijer)

Ministerie van VROM (drs. E.P.Th. Ruwiel)

Alcontrol (drs. H. Janssens)

Intron (dhr. W. Klarenaar)

NNI (ir. R. Welling)

RIZA (drs. P.C.M. Frintrop)

Pelt en Hooykaas BV (ir. M. van Kampen)

RIVM (mw. drs. G. Rood, dhr. H. Wammes)

SC-DLO (drs. J. Harmsen)

ABSTRACT

Ontwerpen van (multi)residumethoden voor de opsporing en identificatie van milieucontaminanten.
Projectleider: W.A. Traag

Development of multi(residue)methods for the determination of several pesticides and remaining organic compounds in soil (in Dutch)

Report 95.13

February 1996
revised version

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)
P.O. Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands.

For the determination of pesticides and organic compounds in soil in connection with the future Construction Materials Act two methods have been developed. The first method describes the determination of semi-volatiles after extraction with an organic solvent and the second method describes the determination of volatile compounds using a Purge and Trap system after extraction with methanol. In both methods gaschromatography-mass spectrometry is used for final analysis. The developed methods have to be considered as screeningsmethods. As both methods are based on mass-spectrometry the obtained dataset can be used for confirmation purposes.

25 pages 14 references

Keywords: multi-analysis; soil contamination; pesticides; organic compounds; GC-MS

VOORWOORD

Het onderzoek is uitgevoerd in de periode van juli 1994 tot november 1994 in het kader van het toekomstig Bouwstoffenbesluit in opdracht van de Nederlandse Onderneming Voor Energie en Milieu "NOVEM" en werd begeleid door een commissie bestaande uit:

Dhr. drs. P.C.M. Frintrop	RIZA
Dhr. drs. H. Janssens	Alcontrol
Dhr. ir. M. van Kampen	Pelt en Hooykaas b.v.
Dhr. W. Klarenaar	Intron
Dhr. H. Wammes	RIVM
Dhr. ir. R. Welling	NNI
Dhr. drs. R. Wismeijer	NOVEM
Mw. drs. G. Rood	RIVM
Dhr. drs. E. P. Th. Ruwiel	Ministerie VROM

Gezien het beperkte tijdsbestek is gekozen voor een beperkt aantal componenten. De resultaten van dit onderzoek hebben inmiddels geleid tot twee vervolgstudies te weten Novem project 104 en Novem project 105. De in dit rapport beschreven voorschriften worden in NOVEM project 104 gevalideerd voor meerdere componenten in grond en in bouwstoffen. In Novem project 105 wordt de mogelijkheid tot verbetering van de ontwikkelde methoden bestudeerd.

De in dit rapport beschreven voorschriften zijn inmiddels opgenomen in de regelgeving.

Een verslag van een workshop waarin onder meer de resultaten van het uitgevoerde onderzoek zijn besproken alsmede het vervolgonderzoek is gegeven in bijlage 3

INHOUD	<u>blz</u>
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 APPARATUUR EN STANDAARDEN	8
2.1 Configuratie apparatuur	8
2.2 Standaarden	9
2.3 Gebruikte gronden	9
3 MEETMETHODIEK	10
3.1 Optimalisering gaschromatografische/massaspectrometrische parameters	10
3.2 Dataverwerking	10
4 EXPERIMENTEN	12
4.1 Analysemethodiek	12
4.2 Derivatisering herbiciden	13
4.3 Meting chloorfenolen en chloornitrobenzenen	14
4.4 Optimalisatie extractiemethode	14
4.5 Validatie ontwikkelde methode voor matig vluchtige componenten	16
4.6 Analyse vluchtige componenten	18
4.7 Validatie ontwikkelde methode voor vluchtige componenten	18
5 RELATIE TERUGVINDING EN STOF- EN BODEMEIGENSCHAPPEN	19
5.1 Vluchtige componenten	19
5.2 Matig vluchtige componenten	21
6 DISCUSSIE	23
7 CONCLUSIES	24
8 AANBEVELINGEN	25
LITERATUUR	26
FIGUREN 1-7	29-34
TABELLEN 4-15	37-44
BIJLAGEN	
Bijlage 1	Bepaling van het gehalte aan vluchtige organische stoffen in grond (...)
Bijlage 2	Bepaling van het gehalte van diverse matig vluchtige bestrijdingsmiddelen en overige organische stoffen in grond (...)
Bijlage 3	Kort verslag workshop GCMS-voorschriften

SAMENVATTING

Voor de bepaling van diverse bestrijdingsmiddelen en overige organische stoffen in grond zijn screeningsmethoden ontwikkeld waarbij de feitelijke meting plaats vindt met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie. Het doel van het onderzoek was om uitgaande van de algemene literatuur en aan de hand van bestaande voorschriften en NEN-normen methoden te ontwikkelen waarmee zoveel mogelijk van de in het Bouwstoffenbesluit genoemde componenten gemeten kunnen worden. De ontwikkelde methodiek dient beschouwd te worden als een screeningsmethode met mogelijkheden tot simultane confirmatie voor een groot aantal componenten.

Voor de bepaling in grond van bestrijdingsmiddelen en organische componenten, met aan de te bepalen pesticiden gelijke fysisch-chemisch eigenschappen, zijn een aantal extractiemethoden geschikt. Op grond van de factoren tijdsduur en verbruik aan milieu belastende chemicaliën is gekozen voor het continu in contact brengen van het te extraheren monster met het extractiemiddel. Het gebruik van de "Ultra Turrax" levert in korte tijd een optimaal contact op tussen oplosmiddel en matrix.

Voor de bepaling van vluchtige componenten is de "Purge en Trap" techniek toegepast. Voor het vrijmaken van deze vluchtige componenten uit grond is gekozen voor een extractie in twee stappen. Na extractie met methanol worden de componenten uit het oplosmiddel geëxtraheerd met de "Purge and Trap" techniek.

Voor het screenen van grond op de eventuele aanwezigheid van matig vluchtige bestrijdingsmiddelen en organische stoffen is de ontwikkelde methode getoetst en bruikbaar bevonden voor een breed scala van componenten.

De ontwikkelde "Purge and Trap" techniek is goed geschikt gebleken voor de bepaling van apolaire componenten. Voor het bepalen van polaire verbindingen is de ontwikkelde methode minder geschikt. De terugvinding neemt af bij toenemende polariteit.

()

()

1 INLEIDING

In het kader van het toekomstig Bouwstoffenbesluit (1) dienen een groot aantal componenten bepaald te worden in verschillende grondsoorten. Hierbij gaat het om een aantal bestrijdingsmiddelen en een aantal organische contaminanten. Het doel van het onderzoek is een beperkt aantal methoden te ontwikkelen voor het screenen van grond op de aanwezigheid van zoveel mogelijk van de in het Bouwstoffenbesluit genoemde componenten. Aangezien er in het algemeen geen voorinformatie is betreffende de aard en hoeveelheid van componenten, is ervoor gekozen een universeel detectiesysteem te gebruiken waarmee de te onderzoeken grond op een groot aantal componenten gescreend kan worden. Voor de analyse van residuen van (vluchtige) milieukritische componenten is gaschromatografie-massaspectrometrie (GC-MS) algemeen aanvaard als de meest geëigende "detectie-methode".

Na een identificatie van de eventueel aanwezige componenten wordt een kwantificatie uitgevoerd waarna bij eventuele overschrijding van de gestelde norm een confirmatie uitgevoerd dient te worden. Voor het beoordelen van de kwaliteit van grond zijn een aantal, in de algemene literatuur (2) beschreven, analysemethoden, onder ander NEN-normen, voorhanden, die ontwikkeld zijn voor één of een zeer beperkt aantal component(en). Deze methodieken zijn zowel tijdrovend als beperkt in capaciteit. Met name methoden voor vluchtige componenten ontbreken nog grotendeels of zijn zeer beperkt qua matrix en qua te onderzoeken componenten. In dit onderzoek is getracht uit de veelheid van specifieke methoden elementen te selecteren waarmee het gestelde doel, zij het met een aantal onvolkomenheden, grotendeels kan worden bereikt.

Met name bij de extractie speelt de interactie component-matrix, die bepaald wordt door onder meer de fysisch/chemische eigenschappen van de component in relatie tot de eigenschappen van de matrix, een belangrijke rol. Gekozen is dan ook voor een extractiemiddel en methode die een groot scala van componenten met uiteenlopende polariteit en oplosbaarheid kan vrijmaken. De keerzijde bij de gevolgde strategie is dat er, waarschijnlijk grondsoort-afhankelijk, mogelijk interfererende componenten mee geëxtraheerd worden waardoor de meting verstoord kan worden.

Door het toepassen van een zeer gevoelige massaspectrometer is het zeer wel mogelijk om op het gewenste niveau componenten te detecteren in een gecompliceerde matrix zonder dat er een additionele opzuivering plaats hoeft te vinden. Wel moet er rekening gehouden worden met het optreden van vals-positieve resultaten waardoor in geval van relatief hoge waarden een confirmatie via aanvullend onderzoek nodig is om te komen tot een juiste classificatie van het onderhavige monster.

De ontwikkeling van het GC/MS-deel van de methode bestaat onder meer uit het creëren van een database binnen het GC/MS data-systeem waarmee na automatisering een eerste screening kan worden uitgevoerd op grondextracten die zijn geïntroduceerd in het GC/MS systeem. In deze database worden per component criteria vastgelegd die betrekking hebben op o.a. de relatieve retentietijd, het massaspectrum, de signaal/ruis-verhouding en de ionen voor kwantificering.

Een automatische procedure zorgt voor een vergelijking van bovengenoemde (per component) vastgestelde gaschromatografische en massaspectrometrische criteria met de spectra van de componenten in het monster. De met deze GC/MS-identificatie gevonden pesticiden kunnen in dezelfde screeningsprocedure worden gekwantificeerd op grond van eerder vastgestelde parameters

bij de kalibratie van het GC/MS systeem. Voor de extractiemethodiek is gekozen om gedurende een korte tijd het extractiemiddel zeer intensief op het te onderzoeken monster te laten inwerken door middel van de zogenaamde "Ultra Turrax"-methode. Om de ontwikkelde methode te valideren op inzetbaarheid bij het uitvoeren in de praktijk, is een uitgebreid validatieonderzoek noodzakelijk. In dit onderzoek zijn de ontwikkelde methoden beperkt binnen één laboratorium getoetst.

2 APPARATUUR EN STANDAARDEN

2.1 Configuratie apparatuur

Het bij dit onderzoek gebruikte massaspectrometrische systeem bestaat uit een Finnigan GC-autosampler, een Varian 3400 gaschromatograaf, uitgerust met een Finnigan A200S autosampler, gekoppeld aan een Ion Trap massaspectrometer, MAGNUM versie (Finnigan Mat, San Jose, Californië).

Het geïntegreerde datasysteem en de aansturing van de GC-MS zijn geïnstalleerd op een COMPAQ 486 personal computer (4 Mbyte RAM, 220 Mbyte harddisk).

De analyse van de matig vluchtige componenten is uitgevoerd op een J & W DB5 kolom (L=30m, i.d.=0,25mm, df=0,12 μ m), waarbij de injectie van 2 μ l splitloos is uitgevoerd. Als dragergas is helium toegepast, met een lineaire gassnelheid van ongeveer 35 cm/s. Het temperatuurprogramma van de kolomoven is geoptimaliseerd voor het verkrijgen van een adequate scheiding (zie bijlage 2). De temperatuur van de transferline was 260°C en die van het manifold was 220°C.

De ionisatie vond plaats met electron impact (EI) gebruikmakend van "autoionization control" (AGC). De data-acquisitie vond plaats vanaf 4 minuten; elke 1,1 s (4 μ scans) werd het massaspectrum van m/z 60 - m/z 500 geregistreerd.

Voor het bepalen van de vluchtige componenten is de ITS massaspectrometer uitgebreid met een "Purge and Trap" systeem (Chrompack, Middelburg). De analyse van de vluchtige componenten is uitgevoerd op een J & W DB624 kolom (L=30m, i.d.=0,25mm, df=1,2 μ m) en op een CP-SIL-5CB kolom (L=50m, i.d.=0,32mm, df=1,2 μ m). Als dragergas is helium toegepast, met een lineaire gassnelheid van ongeveer 30 cm/s respectievelijk 25 cm/s. De temperatuur en gassnelheidinstelling van het "Purge and Trap" systeem zijn beschreven in bijlage 1.

Het temperatuurprogramma van de kolomoven is geoptimaliseerd voor het verkrijgen van een adequate scheiding (zie bijlage 1) de temperatuur van de transferline= 220°C en van het manifold= 220°C. De ionisatie vond plaats met electron impact (EI) gebruikmakend van "autoionization control" (AGC). De data-acquisitie vond plaats direct na injectie van het "Purge and Trap" systeem en elke 1,1 s (4 μ scans) werd het massaspectrum van m/z 35 - m/z 300 geregistreerd.

2.2 Standaarden

De gebruikte pesticide-standaarden zijn of afkomstig uit de voorraad RIKILT-standaarden of voor het onderzoek aangeschaft. De semivluchtige componenten zijn opgenomen in ethylacetaat of isoöctaan en de vluchtige componenten zijn opgenomen in methanol (zie bijlage 1 en 2)

Als interne c.q. controle-standaarden werden een aantal gelabelde polycyclische aromaten gebruikt (zie bijlage 1 en 2).

2.3 Gebruikte gronden

Bij de ontwikkeling van de methode is uitgegaan van een grond waarin weinig adsorptie te verwachten is door afwezigheid van organische stof en lutum (beiden < 0,1%). De keuze is hierbij gevallen op metselzand. Alhoewel dit geen goed gedefinieerd materiaal is, is het te verwachten dat resultaten met metselzand reproduceerbaar zijn. Alternatieven als een lichte zandgrond zijn wisselender qua samenstelling dan metselzand.

Bij de terugvindingsexperimenten is gebruik gemaakt van een zandmonster en van een kleimonster. Om een indruk te hebben van een eventuele verlaagde terugvinding is hier juist gekozen voor een relatief hoog organisch stof gehalte. Een tweede criterium was de afwezigheid van verontreinigingen. De zandgrond is afkomstig van het SC-DLO-proefferrein Sinderhoeve in Renkum en wel van een deel van het terrein waarvan bekend was dat er geen bestrijdingsmiddelen zijn gebruikt. Het is een haarpodzolgrond, op de bodemkaart van Nederland weergegeven als gHd30. Tot ca. 1900 lag hier de Renkumse Heide.

De kleigrond is afkomstig van het Hemmense bos. De grond is ontstaan door sedimentatie van Rijnsediment. Sediment van na de industriële revolutie (ca. 1870) bevat diverse verontreinigingen. Om deze reden is gekozen voor een wat oudere afzetting waarvan tevens bekend was dat er geen "verontreinigende" activiteiten op hebben plaatsgevonden. Zoals de naam al zegt, is het nu een bos. De grond is bemonsterd nadat eerst de strooisellaag is verwijderd.

In de bodemkaart van Nederland is deze grond omschreven als een kalkloze ooivaaggrond, zware zavel en lichteklei, met als code Rd90A. Enkele bodemkenmerken van de beide gronden staan weergegeven in tabel 1.

Tabel 1: Bodemkenmerken van de zand en de kleigrond, die gebruikt zijn voor de terugvindingsexperimenten

	Zand	Klei
Herkomst	Sinderhoeve	Hemmense bos
Gloeiverlies %	7,0	5,4
pH	5,1	5,4

3 MEETMETHODIEK

Alvorens experimenten uitgevoerd konden worden, is met behulp van de standaarden het meetsysteem geoptimaliseerd. In eerste instantie is dit gedaan met de te bepalen pesticiden aangezien dit de grootste groep componenten is met uiteenlopende chemisch/fysische eigenschappen en vervolgens met de vluchtige organische contaminanten.

3.1 Optimalisering gaschromatografische/massaspectrometrische parameters

Van de te bepalen pesticiden is een mengsel gemaakt om het gaschromatografische systeem te optimaliseren. Uitsluitend is gekeken naar de invloed van het temperatuurprogramma van de oven. Er is in deze studie niet gekeken naar invloeden van de injector- en "interface" temperatuur. Dit impliceert dat in het uitgevoerde onderzoek niet gekeken is naar mogelijke degradatieproducten van bepaalde organofosforverbindingen zoals dichloorvos. Het temperatuurprogramma voor de gaschromatograaf waarmee de beste resultaten werden verkregen is schematisch weergegeven in figuur 1. De massaspectrometrische parameters zijn weergegeven in figuur 2.

3.2 Dataverwerking

De database van het meetsysteem bestaat uit twee verschillende "bibliotheken" waarin de parameters van de te onderzoeken componenten zijn vastgelegd.

Deze twee bibliotheken zijn globaal als volgt te onderscheiden.

- De "**Library File**" (=LF) is een bibliotheek voor de identificatie van onbekende componenten aan de hand van gedetecteerde pieken in het reconstructed ion chromatogram (RIC). Met deze identificatieprocedure wordt een massaspectrum van een piek in het monster geïdentificeerd met behulp van gegevens in de bibliotheek. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van algemene bibliotheken welke gegevens kunnen bevatten van meer dan 100.000 componenten of van in eigen beheer gemaakte bibliotheken welke bijvoorbeeld gegevens bevatten van enkele honderden bestrijdingsmiddelen.
- De "**Quantitation Calibration File**" (=QCF) is een bibliotheek die wordt gebruikt voor de automatische screening en kwantificering van een set van geselecteerde pesticiden. Met deze zogenaamde "Target Compound Analysis" wordt met behulp van de QCF de

aanwezigheid of afwezigheid van een discreet aantal componenten in een monster bepaald. Om screening op de te bepalen componenten zo efficiënt mogelijk te laten verlopen, worden de gaschromatografische retentietijd en de massaspectrometrische gegevens, te weten de gevormde ionen en de relatieve intensiteit van deze ionen, opgeslagen in het opsporingsalgoritme.

In de database van het meetsysteem zijn dergelijke gegevens, voor elke component, gecombineerd in de zgn. "Quantitation Calibration File" (= QCF).

Van de te bepalen componenten zijn afzonderlijk de volgende, voor de opsporingsprocedure relevante, gegevens vastgelegd in de QCF.

- Een gereduceerd massaspectrum: de m/z-waarden van de 16 belangrijkste ionen in het massaspectrum met de bijbehorende relatieve intensiteiten.
- De retentietijd van de component.
- Het window waarbinnen de retentietijd van de bewuste component zou moeten vallen (indien deze in het geïnjecteerde monster aanwezig is).
- De mate waarin het in de QCF vastgelegde massaspectrum (16 m/z-waarden) moet overeenstemmen met het geregistreerde massaspectrum alvorens een positieve identificatie zal plaatsvinden (FIT-waarde).
- Een ondergrens voor de signaal/ruis-verhouding voor een positieve identificatie.

In de "Quantitation Calibration File" zijn, naast bovengenoemde identificatiegegevens, een aantal grootheden vastgelegd die gebruikt worden om een gehalte te berekenen nadat een component positief bevonden is. Deze gegevens bestaan per component uit o.a.:

- Parameters m.b.t. de wijze waarop de integratie moeten worden uitgevoerd.
- Eén of meerdere (kwantificerings)ionen uit het massaspectrum die wordt/worden gebruikt om de absolute respons van deze component te meten (uitgedrukt in piekhoogte of piekoppervlakte).
- Een calibratiecurve met de relatieve respons vs het gehalte (b.v. mg/kg) waarbij eventueel een correctie voor één of meerdere interne standaarden kan plaatsvinden.

Bij de opzoekprocedure met de QCF wordt per component het spectrum uit de QCF met slechts een klein deel (ongeveer 2 %) van de opgenomen spectra (rond de te verwachten retentietijd) vergeleken. Er wordt steeds één gereduceerd massaspectrum vergeleken met een klein aantal van de totaal geregistreerde massaspectra. De mate van betrouwbaarheid en daaraan gerelateerd de kans op valspositieve of valsnegatieve resultaten worden bepaald door de ingestelde parameters. Wordt bijvoorbeeld de FIT-waarde te laag gesteld, dan wordt bij een aanzienlijke afwijking van het spectrum van een component in een monster ten opzichte van het referentiespectrum toch een positieve identificatie gegeven, vaak ten onrechte.

Het pesticidenmengsel (zie bijlage 2) is onder de geoptimaliseerde omstandigheden gemeten en de retentietijd en massaspectrometrische parameters zoals hierboven besproken, zijn opgeslagen in QCF NOVEMPES.

Naast deze zogenaamde "Target Compound Analysis" welke in dit onderzoek is gevolgd, waarbij specifiek naar een aantal gedefinieerde componenten wordt gekeken, is het ook mogelijk om de identiteit van andere componenten te achterhalen. Dit vindt plaats door de spectra van de gaschromatografische pieken te vergelijken met een bibliotheek, de zogenaamde "Library File".

De "Library File" wordt in feite alleen gebruikt voor het identificeren van gevonden pieken in het

reconstructed ion chromatogram (RIC) en bevat geen restricties die worden opgelegd door te verwachten retentietijden e.d. zoals bij de QCF. Deze bibliotheek is in feite bedoeld als een naslagwerk dat kan worden geraadpleegd indien er twijfel bestaat over de identiteit van een gevonden component. De LF bevat derhalve ook spectra van componenten waarop niet gescreend wordt maar die eventueel wel als piek in het RIC zouden kunnen voorkomen.

Voor het verwerken van de (gedurende het onderzoek verkregen) data worden de opzoekprocedures, vastgelegd in de QCF's NOVEMPES, NOVEMHER EN NOVEMFEN. Vervolgens worden de geanalyseerde monsters automatisch geïnterpreteerd aan de hand van één van de QCF's. Elk monster wordt ontrafeld aan de hand van de gegevens in de QCF waarbij dus rond een bepaalde retentietijd de spectra van de pieken in het monster vergeleken worden met de massaspectrometrische gegevens van de referentiestandaarden. Na een positieve bevinding voor een bepaalde component wordt het gehalte berekend door vergelijking van het gemeten oppervlak van het/de kwantificeringsion(en) met het oppervlak van de eerder geanalyseerde standaard(en), eventueel gecorrigeerd voor een interne standaard. In het uitgevoerde onderzoek is het gehalte steeds berekend ten opzichte van een standaardmengsel met een concentratie van 1 ng/ μ l. Het oppervlak van de kwantificeringsion(en) is gecorrigeerd voor de interne standaard Phenantrene(d8) dat steeds voor injectie, dus na de opwerking, is toegevoegd. Er vindt dus geen correctie plaats voor eventuele verliezen tijdens de opwerking, wel voor verandering in de gevoeligheid van het meetsysteem.

Door een automatische dataverwerkingsprocedure "TRACKER", waarmee bovengenoemd proces voor meerdere monsters sequentieel wordt uitgevoerd, kunnen een aantal rapporten worden gegenereerd. Er wordt een chromatogram gegenereerd met daarin aangegeven welke componenten positief geïdentificeerd zijn alsmede het gehalte en additionele informatie (figuur 3).

Naast deze identificatie en kwantificerings-stap in de software procedure is confirmatie van de geïdentificeerde componenten mogelijk. Het spectrum in het monster wordt vergeleken met het spectrum in een standaard. In tegenstelling tot bij de eerdere vergelijking wordt nu niet het gereduceerde spectrum als vergelijking gebruikt maar het volledige spectrum. Wanneer de beide spectra niet meer afwijken van elkaar dan een vooraf gedefinieerd percentage dan wordt een positieve confirmatie afgegeven. Figuur 4 is een voorbeeld van een positieve confirmatie van mecoprop. Wanneer het onderzochte monster een controlemonster met een bekende concentratie is, kan direct een "accuracy" rapport worden gegenereerd (figuur 5). Naast bovengenoemde rapporten zijn er nog een aantal rapporten welke hier verder niet besproken worden.

4 EXPERIMENTEN

4.1 Analysemethodiek

Bij het ontwikkelen van analysemethoden voor grondmonsters is het isoleren van de te bepalen componenten de eerste stap (3,4,5,6). Bij deze stap is het doel de te bepalen component op kwantitatieve wijze te onttrekken aan de matrix. De fysisch-chemische eigenschappen van enerzijds de matrix en anderzijds de component(en) bepalen welke methode het meest geschikt is.

Op grond van een aantal fysische grootheden zoals polariteit, kookpunt en dampspanning kan op voorhand al een keuze gemaakt worden wat de meest geëigende aanpak is. Componenten vluchtiger dan naftaleen kunnen het best in de gasfase bepaald worden.

Voor de overige componenten dient als eerste stap een extractie met een organisch oplosmiddel te

worden uitgevoerd waarbij op grond van onder andere de uitgevoerde literatuurstudie, in dit onderzoek gekozen is, voor een extractie met aceton gedurende een korte tijd waarna het systeem grond/aceton nogmaals wordt geëxtraheerd met een mengsel van dichloormethaan en petroleumether. Na deze extractie is voor een aantal componenten, met name de polaire herbiciden, een derivatisering noodzakelijk.

Aansluitend wordt een gaschromatografische-massaspectrometrische meting uitgevoerd. Bij het uitgevoerde onderzoek zijn, naast gegevens uit de algemene literatuur, de procedures zoals vastgelegd in een aantal NEN-voorschriften (7,8,9,10) zover mogelijk gevolgd.

De stof hexachloorbutadiëen ligt op de grens van vluchtig en matig vluchtig en is daarom bij beide methodieken meegenomen. Gezien de vluchtigheid van hexachloorbutadiëen zal deze stof vermoedelijk met beide methoden kritisch blijken te zijn.

Van dichloorvos is bekend dat het gemakkelijk onder invloed van injector en kolomtemperatuur kan ontleden; mogelijk zal deze stof om bovengenoemde redenen eveneens kritisch blijken te zijn.

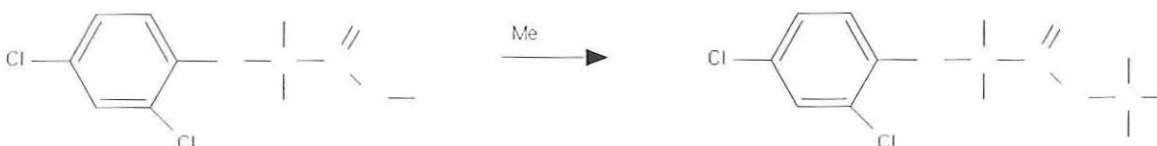
Van alle gemeten standaarden zijn de gaschromatografische retentietijden en massaspectrometrische parameters opgeslagen.

4.2 Derivatisering herbiciden

Naast de bepaling van pesticiden is het ook noodzakelijk om een aantal herbiciden te analyseren. Alvorens de herbiciden met het gaschromatografische-massaspectrometrische systeem gemeten kunnen worden is het noodzakelijk om de polaire herbiciden door middel van een chemische reactie om te zetten in componenten met voldoende vluchtige eigenschappen.

Voor het uitvoeren van deze noodzakelijke derivatisering zijn er een aantal mogelijkheden. In het kader van dit onderzoek is gekozen voor het vormen van methylderivaten met als reactiemengsel borontrifluoride in methanol.

Voor dit systeem is gekozen omdat deze snel en weinig arbeidsintensief is. Hieronder is de reactie van 2,4-dichloorphenoxyazijnzuur gegeven. Van de te bepalen herbiciden is een mengsel gemaakt en dit mengsel is gederiviseerd met de hierboven beschreven methode en vervolgens gemeten.



Derivatisering van 2,4-dichloorphenoxyazijnzuur

Ter controle van de derivatiseringsopbrengst is tevens een standaard 2,4-dichloorphenoxyazijnzuur methylester gemeten en het oppervlak van deze component is vergeleken met het oppervlak van de gederiviseerde verbinding. Aangezien er nauwelijks verschil was tussen deze oppervlakken kon geconcludeerd worden dat de derivatisering kwantitatief was.

Aangenomen is dat de derivatisering voor de overige herbiciden, gezien de respons van deze componenten ten opzichte van 2,4-dichloorphenoxyazijnzuur, eveneens kwantitatief is. Opgemerkt moet worden dat de vergelijking tussen de gederiviseerde verbinding en de commercieel verkrijgbare methylester slechts éénmaal uitgevoerd is. De gaschromatografische en massaspectrometrische parameters zijn opgeslagen in QCF NOVEMBER.

4.3 Meting chloorfenolen en chloornitrobenzenen

Voor het onderzoek is het tevens noodzakelijk om chloorfenolen en chloornitrobenzenen te kunnen meten. De aanwezige componenten zijn individueel geanalyseerd. Uit deze metingen bleek dat sommige componenten een, op de gebruikte kolom, gelijke retentietijd hadden. Om deze reden werd van de aanwezige componenten een mengsel gemaakt van die componenten die of gaschromatografisch of massaspectrometrisch gescheiden zijn. Een aantal isomeren bleken noch gaschromatografische noch massaspectrometrisch gescheiden te zijn en zijn daarom niet meegenomen. De gaschromatografische en massaspectrometrische parameters zijn opgeslagen in QCF NOVEMFEN.

4.4 Optimalisatie extractiemethode

De eerste experimenten zijn uitgevoerd met schoon zand met een laag gehalte aan organische stof. Het doel van dit experiment was na te gaan of het voorgestelde protocol (namelijk intensieve extractie met een "Ultra Turrax") werkbaar was.

Alvorens de extractie uit te voeren is het monster bevochtigd met water om de bereikbaarheid van het organische oplosmiddel te vergroten. Bij de extractie met aceton van zowel polaire als apolaire componenten is de vervolgstap van groot belang (6,11). Na de extractie met aceton kan een partitie plaats vinden met een mengsel van dichloormethaan en hexaan of petroleumether. De apolaire componenten gaan relatief gemakkelijk over naar de organische fase terwijl een gedeelte van de polaire componenten (onder andere sommige herbiciden en fenolen) in de waterige fase achterblijven. In principe zijn er twee mogelijkheden om de analysegang na de extractie te vervolgen waarbij een keuze gemaakt moet worden om te werken met één fase of met twee fasen.

Het twee-fasensysteem sluit aan bij NEN-methoden voor onder andere de bepaling van polycyclische aromatische koolwaterstoffen, polychloorbifenylen en organochloor-bestrijdingsmiddelen. Het voordeel van dit systeem is dat een lagere achtergrond wordt verkregen door de verwijdering van aceton waarin de meer polaire componenten zich bevinden. In feite is er dus sprake van een cleanup. Bij dit systeem uitgaande van twee fasen wordt het extract uitgeschud met water; er ontstaan dan twee fasen, een waterige fase, en een organische fase. Bij de verwijdering van de waterige fase verdwijnt ook het merendeel van de herbiciden.

Een ander benadering, het zogenaamde één-fasesysteem, is om het in het extract aanwezige water te binden aan bijvoorbeeld natriumsulfaat waarna één organische fase ontstaat welke zowel de polaire als de apolaire componenten bevat.

Beide benaderingen zijn elk uitgevoerd op één monster zand dat gespiked was met pesticiden en herbiciden op een niveau van 1 mg/kg. De apolaire pesticiden worden in beide systemen kwantitatief terug gevonden alhoewel de recovery voor de laat eluerende componenten, onder ander azinfos-methyl en azinfos-ethyl, in het één fase systeem laag is. De recovery voor de meeste pesticiden bedraagt circa 60% tot 80% terwijl van de beide azinfos-componenten de terugvinding in de orde van grootte van 30 % is.

Bij toepassing van het twee fasen systeem wordt een aanzienlijk hogere recovery voor deze twee azinfos-componenten gevonden, namelijk circa 75 %. Opvallend is dat het chromatogram van het

monster opgewerkt met het twee fasen systeem minder achtergrond bevat. Polaire, van nature in het monster aanwezige componenten worden door het uitschudden met water verwijderd. In beide chromatogrammen kunnen de toegevoegde componenten probleemloos worden geïdentificeerd m.a.w de opzuivering voor de bepaling van de apolaire pesticiden is in dit monster niet nodig. De polaire herbiciden worden voornamelijk teruggevonden wanneer de extractie plaatsvindt volgens het één fase systeem. Wanneer het extract uitgeschud wordt met water wordt alleen 2,4 D gedeeltelijk teruggevonden. De terugvinding van 2,4-D bedraagt slechts circa 10 %.

Nagegaan is of de terugvinding bij het één fase systeem, voor azinfos-methyl en ethyl, verhoogd kan worden door een tweede extractie uit te voeren. Bij een éénmalig experiment werden in de tweede fractie slechts enkele procenten aangetroffen van zowel azinfos-methyl als azinfos-ethyl. Kennelijk wordt azinfos gebonden of ingesloten ten gevolge van het toevoegen van natriumsulfaat of het signaal van de massaspectrometer wordt ten gevolge van de matrix onderdrukt.

Om dit nader te onderzoeken en om vast te stellen of er een zekere invloed is van de matrix, is het experiment herhaald. Ook is een monster opgewerkt waarbij een hoeveelheid azinfos-methyl en azinfos-ethyl op een niveau overeenkomend met 1 mg/kg aan het eindextract zijn toegevoegd.

Behalve een monster is er ook een blanco opgewerkt, dat wil zeggen de gehele procedure is gevolgd, waarbij de azinfos-methyl en azinfos-ethyl is toegevoegd aan water (tabel 2).

Tabel 2. Extractierendement van azinfos-methyl en azinfos-ethyl

EXPERIMENT	TERUGVINDING (%)
Standaardprocedure 1° extractie	40
Standaardprocedure 2° extractie	2,5
Grond plus spike na extractie	87
Blanco plus spike voor extractie	25

Uit het experiment kunnen een aantal conclusies getrokken worden. In de eerste plaats is een tweede extractie niet zinvol; slechts een spoortje wordt teruggevonden.

Verder is het direct duidelijk dat het massaspectrometrische signaal niet of nauwelijks onderdrukt wordt door de matrix, immers van het aan het extract toegevoegde azinfos-methyl en ethyl wordt meer dan 80% terug gevonden. Daar ook in de blanco-chemicaliën de terugvinding laag is, lijkt de hierboven genoemde verklaring dat er insluiting plaats vindt, aannemelijk.

Alvorens het monster geëxtraheerd wordt dient het monster bevochtigd te worden, althans wanneer het een droog monster is zoals in geval van metselzand, om de toegankelijkheid voor het organische oplosmiddel te verhogen. Of bevochtigen van veldvochtige monsters ook nodig is, is niet onderzocht. Er is geen onderzoek uitgevoerd of de hoeveelheid toegevoegd water van belang is, wel is gekeken of het toevoegen van NaCl of NH₄Cl invloed heeft op het extractierendement of op de hoeveelheid aanwezig achtergrondsignaal. Het bleek dat toevoeging van 0,2 N NH₄Cl voor de meeste componenten een iets hogere terugvinding geeft dan puur water of een verzadigde NaCl-oplossing.

Voor een screeningsmethode is vooral de breedte van de methodiek van belang, dat wil zeggen de methode moet geschikt zijn voor een groot aantal verschillende componenten met uiteenlopende fysisch/chemische eigenschappen. De minst arbeidsintensieve methode waarmee een groot aantal componenten geëxtraheerd worden, is de aanpak volgens het één fase systeem, alhoewel de terugvinding voor sommige componenten laag is. Een nadeel is de mogelijke interferentie met organische componenten uit de matrix. Echter daar de te ontwikkelen methode het doel heeft monsters snel te kunnen screenen op een breed scala aan componenten, lijkt de gekozen methode het best te voldoen.

De ontwikkelde methode is getoetst door 9 monsters zand te spiken op niveau van 1 mg/kg en deze monsters te onderwerpen aan de ontwikkelde methode. De resultaten van acht monsters (één monsters was een uitbijter) zijn in tabel 4 gegeven.

De resultaten zijn conform verwachting goed voor de meeste componenten m.u.v de later eluerende azinfos-methyl en azinfos-ethyl, hetgeen ook te verwachten was.

4.5 Validatie ontwikkelde methode voor matig vluchtige componenten

De ontwikkelde methode is getoetst in twee grondsoorten (zand en klei) welke zijn geselecteerd door SC-DLO op twee niveaus met als testcomponenten een aantal pesticiden en herbiciden. De niveaus zijn respectievelijk 0,33 en 5,0 mg/kg. Tevens is de methode op beperkte schaal getest met chloorfenolen en chloor-nitrobenzenen op een niveau van 0,33 mg/kg.

Voor het spiken van de monsters zijn van de pesticiden en herbiciden nieuwe oplossingen gemaakt te weten:

Spike-oplossing voor niveau 5 mg/kg

- PESA1 = pesticiden oplossing met concentratie van 100 µg/ml per component
- HERA1 = herbiciden oplossing met concentratie van 100 µg/ml per component

Spike oplossing voor niveau 0,33 mg/kg

- PESA2 = pesticiden oplossing met concentratie van 5 µg/ml per component
- HERA2 = herbiciden oplossing met concentratie van 5 µg/ml per component
- FENOA2 = fenolen oplossing met concentratie van 5 µg/ml per component

Volgens onderstaand schema zijn de te onderzoeken monsters gespiked en na schudden, om de te onderzoeken componenten zo goed mogelijk te verdelen over het monster, zijn deze monsters gedurende 60 uur bewaard bij 20°C om het oplosmiddel af te dampen en de componenten te incuberen.

NIVEAU 5 mg/kg

10 monsters zand	+ 750 μ l PESA1	+ 750 μ l HERA1	code A1 t/m A10
10 monsters klei	+ 750 μ l PESA1	+ 750 μ l HERA1	code B1 t/m B10

NIVEAU 0,33 mg/kg

10 monsters zand	+ 1000 μ l PESA2	+ 1000 μ l HERA2	code C1 t/m C10
10 monsters klei	+ 1000 μ l PESA2	+ 1000 μ l HERA2	code D1 t/m D10
5 monsters zand	+ 1000 μ l FENOA2		code E1 t/m E5
5 monsters klei	+ 1000 μ l FENOA2		code F1 t/m F5

BLANCO

2 monsters zand			code G1 en G2
2 monsters klei			code H1 en H2

Na opwerking volgens de beschreven methodiek zijn de monsters in drie series geanalyseerd met het GC-MS-systeem. In de eerste serie zijn de pesticiden gemeten. Voorafgaand aan de 44 te onderzoeken monsters is een ijklijn gemeten. In de tweede serie zijn de 44 monsters geanalyseerd op de aanwezigheid van de herbiciden ook weer voorafgegaan door een ijklijn.

Tenslotte zijn de 10 monsters welke gespiked waren met chloorfenolen en chloor-nitrobenzenen geanalyseerd.

De metingen zijn automatisch verwerkt met de in 3.2 beschreven methode voor dataverwerking.

De resultaten van het uitgevoerde experiment gaven met name voor de monsters gespiked op een niveau van 5 mg/kg slechte resultaten te zien. Dat wil zeggen recoveries zijn laag en wisselend.

De resultaten van deze metingen zijn vermeld in tabel 5 voor de grond g1 en in tabel 6 voor grond g2. Alvorens de overige resultaten te verwerken zijn de resultaten van de experimenten op een niveau van 5 mg/kg bestudeerd.

De vraag was of de lage recoveries veroorzaakt werden door een sterke binding van de componenten aan de grond of werd één en ander veroorzaakt door het gebruikte meetsysteem c.q. meetmethode. In eerste instantie werd gekeken naar het lineaire gedrag van de componenten. Voor de meeste componenten is er een goed lineair verband over het gehele meetbereik (0,1 ng/ μ l tot 5 ng/ μ l).

Voor een aantal componenten ontstond er een afwijkend spectrum voor het hoge niveau.

Het spectrum van bijvoorbeeld diazinon wijkt bij analyse van 10 ng sterk af. In figuur 6 zijn de twee spectra te zien 2 ng (6a) en 10 ng (6b). Het afwijkende spectrum bij analyse van 10 ng diazinon is waarschijnlijk te wijten aan protonering ten gevolge van de relatief grote hoeveelheid diazinon (zelf inducerende chemische ionisatie). Uiteraard heeft dit belangrijke consequenties voor enerzijds de identificatie en anderzijds de kwantificatie. Voor wat betreft de identificatie bestaat er een grote kans dat de automatische zoekprocedure deze component, ten onrechte, niet als diazinon identificeert. Eén en ander hangt af hoe het gereduceerde spectrum, in het monster, nog overeenkomt met het gereduceerde referentiespectrum in de "Quantitation Calibration Files" NOVEMPES. In het geval dat de procedure deze component nog identificeert, wordt in ieder geval een lagere "FIT" gevonden hetgeen zou kunnen betekenen dat het resultaat verworpen wordt. Voor wat betreft de kwantitatieve

aspecten zijn de consequenties direct te zien. Ten gevolge van de protonering ontstaat er een verminderde fragmentatie; onder andere gaat de basepiek m/z 179 nu naar slechts circa 50 %; ook het molecuulion m/z 304 gaat over naar het pseudo molecuulion m/z 305. Afhankelijk van de keuze van de/het kwantificeringsion(en) zal er een foutief gehalte berekend worden.

Een tweede probleem dat bij de bestudering van de resultaten naar voren kwam, was de afname qua gevoeligheid van de massaspectrometer. De respons van de interne standaard phenantrene(d_8) welke na opwerking voor injectie aan iedere standaard en ieder monster wordt toegevoegd, nam sterk af in de tijd. In figuur 7 is deze afname van de respons grafisch uitgezet.

Alhoewel het kwantificeringsalgoritme corrigeert voor de respons van de interne standaard kunnen er toch vraagtekens bij de gevolgde procedure worden geplaatst. Immers de vraag is of deze sterke afname van de respons ook en in gelijke mate van toepassing is voor de te bepalen componenten.

Naar aanleiding van boven genoemde fenomenen zijn de monsters nogmaals geanalyseerd, echter de hoog gecontamineerde monsters nu na verdunning. Voor die series waar een heranalyse is uitgevoerd is dit vermeld in de desbetreffende tabel (i.v.m. een apparaatstoring konden niet alle monsters opnieuw geanalyseerd worden).

De resultaten van het uitgevoerde validatie-onderzoek zijn gegeven in tabel 5 t/m 15.

Aangetekend moet worden dat in een aantal monsters bij de heranalyse sommige componenten niet meer bepaald konden worden ten gevolge van interferenties, vermoedelijk veroorzaakt door het laten staan van de monsters gedurende de meettijd (weekeinde) bij kamertemperatuur in een flesje waaruit reeds was geïnjecteerd.

4.6 Analyse vluchtige componenten

Onder vluchtige componenten worden in het algemeen die componenten bedoeld welke een oplosbaarheid in water hebben kleiner dan 2% en een kookpunt van maximaal 200°C (definitie).

Voor de analyse van vluchtige componenten is gekozen voor aansluiting bij NEN-norm 5732 waarbij extractie met methanol de eerste stap is gevolgd door een analyse van de componenten in de gasfase. Een aliquot van het methanolextract wordt aan een hoeveelheid water toegevoegd en vervolgens vindt extractie van deze waterfase plaats door het "extractiegas" helium door het water te leiden (purge). Vervolgens vindt concentratie plaats door de geëxtraheerde componenten in te vangen in een met vloeibaar stikstof gekoelde koudeval gedurende een zekere tijd.

Vervolgens wordt de koudeval binnen enkele seconden verhit van -120°C tot 240°C en vindt de analyse plaats (thermische desorptie). Een voordeel van deze "Purge and Trap" methode is dat, door te kiezen voor een langere extractietijd, het rendement van de gemeten componenten verhoogd kan worden. Dit impliceert dat er zeer lage detectiegrenzen kunnen worden bereikt. Wel wordt er vervolgens slechts een aliquot van de totale hoeveelheid extractiemiddel gemeten.

4.7 Validatie ontwikkelde methode voor vluchtige componenten

Bij het ontwikkelen van de methoden voor vluchtige componenten is een systeem gebruikt waarbij het principe zoals beschreven in 4.6 is gehanteerd. Bij de in enkelvoud uitgevoerde experimenten werden

redelijke resultaten verkregen. Bij herhaalde experimenten, noodzakelijk voor de validatie, ontstonden er problemen. De problemen die zich voordeden bestonden uit een verminderde purge-flow na een aantal monsters, een sterke toename van de methanolpiek en wisselende rendementen.

Het ontstaan van deze problemen is uitvoerig besproken met collega's van "ALCONTROL" en uiteraard is er aanvullend onderzoek uitgevoerd.

Zeer vermoedelijk worden de problemen veroorzaakt door een aantal factoren: onder andere de temperatuur van het purge-vat, de purge-flow en het opnemen van het methanolextract in hetzelfde purge-vat zonder het daarin aanwezige water te verversen.

Om een redelijk rendement te krijgen voor een aantal kritische, goed in water oplosbare componenten is gekozen voor een vrij hoge temperatuur van het purge-vat, namelijk 95°C. Een gevolg van deze hoge purge-temperatuur is het verdampen van een relatief grote hoeveelheid water, waardoor de capaciteit van de condensor overschreden werd. Een gedeelte van het vrijkomende water dat niet ingevangen wordt in de condensor bevriest in de koude val en blokkeert en/of vermindert de purge-flow, waardoor het purgen stopt c.q. vermindert. Wanneer de koude val bijvoorbeeld bevriest, enkele minuten nadat een monster wordt geanalyseerd, dan zullen de in dat monster aanwezige componenten niet uit het water verdreven worden en er zal een zeer lage terugvinding worden gemeten.

Om praktische redenen werd het extractiemiddel methanol, voor alle monsters, steeds in het zelfde purge-vat gedaan zonder het water te verversen. Bij ieder monster zal er een relatieve hoeveelheid methanol uit het water gedreven worden en in het meetsysteem terecht komen. Na een aantal monsters is de absolute hoeveelheid methanol in het water dat in het purge-vat aanwezig is, behoorlijk hoog en zal er relatief meer methanol meegenomen worden, waardoor de analyse na enkele monsters geïnterfereerd wordt door een breed uitgesmeerde methanol-piek. Uiteraard is de purge-flow ook van belang. Naar aanleiding van ondermeer de gesprekken met collega's van "ALCONTROL" zijn een aantal experimenten uitgevoerd waarbij uitgegaan werd van een purge-temperatuur van 60°C en een flow van 10 ml/min en waarbij het water na ieder analyse werd verversed. Op deze wijze werden qua reproduceerbaarheid betere resultaten verkregen, echter nog niet voldoende voor een betrouwbare methode. Een beter alternatief in plaats van een koude val, is het gebruik van een trap gevuld met een adsorbens b.v Tenax.

Naar aanleiding van de tot nu toe behaalde resultaten met de ,in dit onderzoek, gebruikte "Purge and Trap" apparatuur is besloten om geen validatie uit te voeren daar de resultaten op voorhand al niet geschikt werden geacht.

5 RELATIE TERUGVINDING EN STOF- EN BODEMEIGENSCHAPPEN

5.1 Vluchtige componenten

De stofeigenschappen zijn bij twee stappen van de analyse van belang, te weten bij het purgen en bij de extractie.

In hoeverre een stof "purge-baar" is hangt af van de dampdruk van de betreffende stof in het purgevat. Een hoge dampdruk geeft een grote terugvinding en bij een zeer lage dampdruk zal niets uit het purgevat worden geblazen.

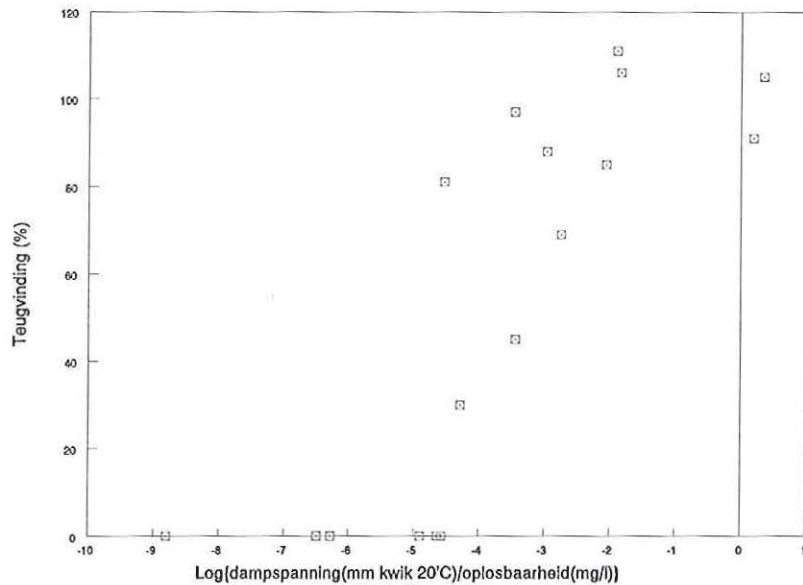
Voor een zuivere stof is de dampdruk boven die stof gelijk aan p^0 . Deze p^0 is afhankelijk van de temperatuur en wordt ook wel de fugaciteit f^0 genoemd. Bij ideaal gedrag is de dampdruk boven de oplossing ten gevolge van de opgeloste stof i , gelijk aan het produkt van de dampdruk van de zuivere stof i en de molfractie x_i .

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (1)$$

Indien er echter een minder polaire stof wordt opgelost in water, dan treden er afwijkingen op van ideaal gedrag. In de waterfase worden de opgeloste apolaire moleculen min of meer verdreven door de polaire watermoleculen, wat resulteert in een hogere dampdruk dan berekend wordt uit (1). De molfractie moet vermenigvuldigd worden met een correctiefactor γ_i om (1) geldig te doen zijn. In een verdunde oplossing is γ_i gelijk aan de reciproke waarde van de oplosbaarheid (uitgedrukt in molfractie).

$$p_i = x_i \gamma_i p_i^0 \quad (2)$$

Het bovenstaande is gebruikt bij de interpretatie van de terugvinding van de vluchtige componenten. Hiertoe is de terugvinding uitgezet tegen het quotient van de dampdruk en de oplosbaarheid (figuur 8). Dit is gedaan voor die componenten waarvoor zowel een dampdruk als een oplosbaarheid bekend waren (13,14). De waarden bij 20°C zijn gebruikt, alhoewel het purgen plaatsvindt bij 95°C. Bij deze temperatuur zijn echter de dampdruk en de oplosbaarheid meestal niet bekend. Figuur 8 laat zien dat de purge-rendementen goed zijn bij een logaritme van het vermelde quotient groter dan -3. Is deze waarde kleiner dan -5, dan wordt er niets gepurged door een zeer kleine waarde van de dampdruk van de betreffende stof in het purgevat. Rond -4 is er een overgangsgebied waarin het purge-rendement verbeterd zou kunnen worden door verlenging van de purge-tijd.



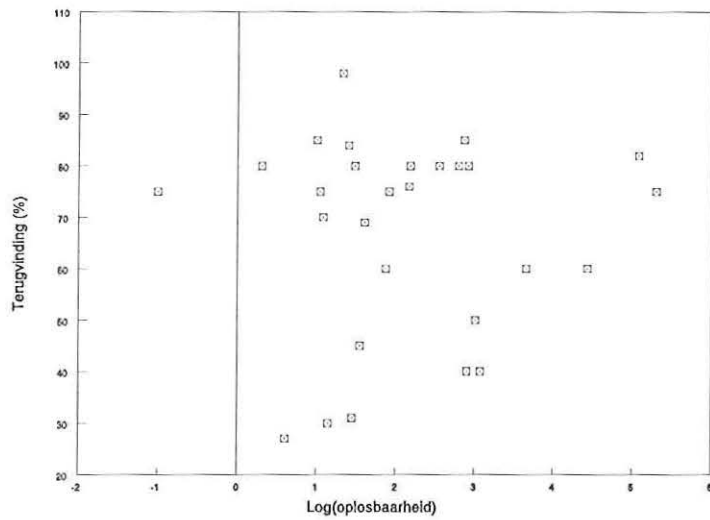
Figuur 8. De terugvinding van vluchtige componenten uitgezet tegen de logaritme van het quotiënt van de dampdruk in kPa en de oplosbaarheid in mg/l, beiden bij 20°C.

5.2. Matig vluchtige componenten

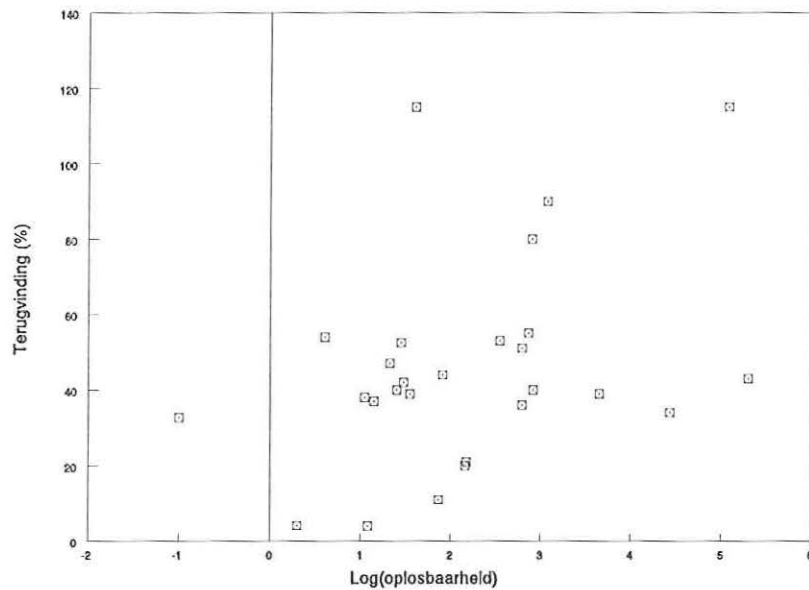
Voor de matig vluchtige componenten is de extractie de meest kritische stap. De verdelingscoëfficiënt tussen de gebruikte combinatie van oplosmiddelen en de grond moet zodanig zijn dat het grootste deel zich in het oplosmiddel zal bevinden. Uit de experimenten met het metselzand is gebleken dat de oplosmiddelcombinatie voor vrijwel alle componenten voldoet. Zelfs de polaire chloorfenolen geven nog een acceptabele terugvinding. Laag is echter de terugvinding van azinfos-methyl en azinfos-ethyl. Dit is vooral opmerkelijk omdat de terugvinding bij de zand en kleigrond hoger is. In 4.4 is hier een verklaring voor gegeven.

Zoals verwacht is de terugvinding bij de zand en kleigrond lager, t.g.v. de sterkere adsorptie aan de grond. Opvallend zijn de lage terugvindingspercentages van disulfoton en 4-chloor-3 methylfenol. Dit kan niet worden verklaard aan de hand van stof- of bodemeigenschappen. Een mogelijkheid, die niet onderzocht is, is de biologische omzetting na de additie.

Door de terugvinding uit te zetten tegen de oplosbaarheid, die omgekeerd evenredig is met de mate van adsorptie aan organische stof in de grond, is nagegaan of er een relatie is tussen de terugvinding en de mate van adsorptie (figuur 9 t/m 11).



Figuur 9 De terugvinding van matig vluchtige componenten (%) uitgezet tegen de oplosbaarheid (mg/l, 20°C) in metzelfand. Toevoeging 1 mg/kg

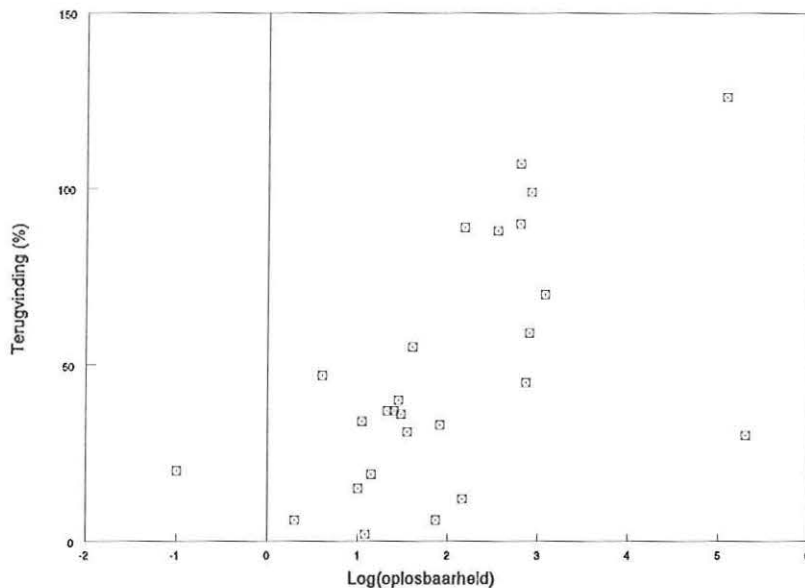


Figuur 10 De terugvinding van matig vluchtige componenten (%) uitgezet tegen de oplosbaarheid (mg/l, 20°C) in de zandgrond. Toevoeging 0,33 mg/kg

Op de vermelde uitzonderingen na is de terugvinding bij metzelfand goed (figuur 9). Over het volle bereik van oplosbaarheden zijn de percentages vergelijkbaar. Ook voor de zandgrond (figuur 10) geldt dat de terugvinding niet wordt beïnvloed door de mate van adsorptie (in de figuur weergegeven door

de oplosbaarheid). De meeste componenten hebben een recovery rond de 50%, de spreiding is echter groot.

In de kleigrond (figuur 11) lijkt het erop, dat de terugvinding voor de minder oplosbare componenten lager is, maar ook hier is de spreiding groot. Dit kan worden verklaard door het grotere specifieke oppervlak van de klei, niet alleen wat de minerale delen betreft, maar ook van de hierop aanwezige organische stof. De spreiding is echter te groot om dit als harde conclusie aan te merken.



Figuur 11 De terugvinding van matig vluchtige componenten (%) uitgezet tegen de oplosbaarheid (mg/l, 20°C) in kleigrond. Toevoeging 0,33 mg/kg

6 DISCUSSIE

Het doel van het onderzoek is het ontwikkelen van een screeningsmethode voor een groot aantal contaminanten. Een screeningsmethode dient eenvoudig te zijn m.b.t de uit te voeren werkzaamheden en bovendien snel. Het grote aantal componenten vraagt om een "brede" extractiemethode en sluit bij voorbaat een voor alle componenten perfecte techniek uit. Deze overwegingen zijn bepalend geweest voor de selectie van de methodiek.

Op grond van tijdsduur en verbruik aan milieu belastende chemicaliën is toepassing van de Soxhletmethode voor het uitvoeren van screeningsonderzoek minder wenselijk.

Toepassing van SFE lijkt theoretisch goed mogelijk, echter een kostbare investering is noodzakelijk. Het routinematig inzetten van SFE voor het screenen van grote series monsters is, met de huidige commercieel verkrijgbare apparatuur, kostbaar en tijdrovend en derhalve niet geschikt. Het gebruik van SFE sluit op dit moment ook niet aan bij de geldende NEN-normen.

Micro-stoomdestillatie heeft als grootste nadeel dat het proces tijdrovend is en beperkt in toepassingsgebied.

Het continu in contact brengen van de te extraheren monsters met een geschikt oplosmiddel is de optimale methode voor het gewenste screenings-onderzoek. Afhankelijk van de fysisch/chemische eigenschappen van de te bepalen componenten kan een oplosmiddel of een mengsel van oplosmiddelen geselecteerd worden om de extractie zo optimaal mogelijk uit te voeren.

In het algemeen kan het rendement verhoogd of in kortere tijd bereikt worden door het contact tussen monster en oplosmiddel te intensiveren. Dit kan plaats vinden door het geheel ultrasoon te trillen of krachtig te roeren door middel van een "Warring Blendor" of een "Ultra Turrax", waarbij het gebruik van de Ultra Turrax in zeer korte tijd voor de meeste componenten een hoog rendement oplevert.

Voor de bepaling van zeer vluchtige componenten is toepassen van de "Purge and Trap" techniek de beste methode. Een mogelijke aanpak voor het vrijmaken van gebonden componenten is een extractie in twee stappen. Na een extractie met een geschikt oplosmiddel wordt het oplosmiddel onderworpen aan de "Purge and Trap" techniek zoals ook beschreven wordt in NEN 5732.

De hier beschreven screeningmethodiek is bruikbaar voor een breed scala van componenten. Analytisch gezien, gebaseerd op addities, is het mogelijk een groot aantal componenten te isoleren en vervolgens met behulp van GC-MS te identificeren en te kwantificeren. Het gebruikte extractiemiddel (aceton, petroleumether en dichloormethaan) is voldoende "breed". De vluchtige componenten worden geëxtraheerd met behulp van methanol, waarna bij het purgen niet alle componenten gemeten kunnen worden. De niet meetbare componenten hebben in het purgevat een te kleine dampdruk; met name betreft dit de goed oplosbare componenten.

De hier gepresenteerde gegevens zijn te beperkt om van de methode de prestatiekenmerken vast te stellen zoals beschreven door Van de Wiel e.a. (12). Een aspect dat niet uit het oog verloren mag worden is de moeilijke extraheerbaarheid van bestaande verontreinigingen. Bekend is dat de terugvindbaarheid van toegevoegde verontreinigingen altijd groter is als er na twee dagen wordt geëxtraheerd, dan als de verontreiniging gedurende maanden of jaren in contact met de grond is geweest. Het extractierendement zou verhoogd kunnen worden door meerdere keren te extraheren. Noodzaak hiervan moet echter wel blijken, omdat een meer langdurige extractie afbreuk doet aan de snelheid van de screeningsmethode.

7 CONCLUSIES

Voor de analyse van matig vluchtige componenten is gekozen voor het continu in contact brengen van de te extraheren monsters met het oplosmiddel aceton, petroleum-ether, dichloormethaan. Het gebruik van de Ultra Turrax levert voor de meeste componenten in een zeer korte tijd een hoog rendement op.

Het toepassen van de "Purge and Trap" techniek levert voor het bepalen van vluchtige componenten goede resultaten voor apolaire componenten. Voor het bepalen van polaire verbindingen is de ontwikkelde methode minder geschikt. De terugvinding neemt af bij toenemende polariteit.

De extractie wordt uitgevoerd met methanol en vervolgens wordt een aliquot van de methanol onderworpen aan de "Purge and Trap" techniek.

Het invangen (trappen) van de vrijgemaakte componenten kan het beste op een absorbers plaatsvinden. Toepassen van een koudeval heeft vaak bevriezing van het water ten gevolge.

De ontwikkelde screeningmethode is bruikbaar voor een groot scala van componenten.

Na toevoegen van de geselecteerde componenten is het mogelijk deze te isoleren en vervolgens met behulp van GC-MS te identificeren en te kwantificeren.

Het gebruikte extractiemiddel (aceton, petroleumether en dichloormethaan) is voldoende "breed" d.w.z. componenten met een uiteenlopende polariteit kunnen uit de matrix geëxtraheerd worden. Hierdoor is het mogelijk om bijna alle gewenste componenten te meten.

De uit dit onderzoek resulterende methoden zijn in dit rapport weergegeven in bijlage 1 en bijlage 2.

8 AANBEVELINGEN

- De in dit rapport beschreven methoden zijn niet getoetst met behulp van verontreinigde monsters. Dit kan consequenties hebben voor de terugvinding. Met verontreinigde monsters moet worden nagegaan of de terugvinding voldoende is door bijvoorbeeld meervoudige extracties uit te voeren.
- Prestatiekenmerken van de methoden dienen te worden vastgesteld uitgaande van Van de Wiel e.a (12).
- Toepassingsmogelijkheden en beperkingen van deze methoden dienen te worden vastgesteld door meer grondsoorten te onderzoeken, bijvoorbeeld kalkrijke klei en veen. De in dit rapport beschreven voorschriften zullen in NOVEM project 104 gevalideerd worden voor meerdere componenten in grond en in bouwstoffen.
- De screeningsmethoden zijn niet geschikt voor vluchtige polaire stoffen. Hiervoor dient een aanvullende techniek te worden ontwikkeld.
- Alvorens het validatieonderzoek uitgevoerd kan worden is het van belang om de stabiliteit van de massaspectrometer te onderzoeken en indien noodzakelijk en mogelijk het systeem zodanig te modificeren c.q. in te stellen dat gedurende een lange tijd een stabiel meetsysteem wordt verkregen.
- Het is mogelijk de automatische zoekprocedure uit te breiden zodat ook andere milieukritische componenten geïdentificeerd kunnen worden.
- Onderzoek moet uitgevoerd worden om meer inzicht te krijgen in extractiemogelijkheden van milieukritische componenten uit grond. In Novem project 105 zal de mogelijkheid tot verbetering van de ontwikkelde methoden bestudeerd worden.

LITERATUUR

- 1 Bijlage 6, Behorend bij conceptcirculaire d.d. 28 april 1994, artnr. 2, Leidraad Bodembescherming 3° Nota Waterhuishouding en MilBoWa
- 2 W.A. Traag, J. Harmsen, P.v.d. Spreng, A. Boekestein, RIKILT-rapport 94.32
- 3 J. Sherma; Anal. Chem., 1989, vol 61, p. 153-165
- 4 J. Sherma; Anal. Chem., 1993, vol 65, p. 40-54
- 5 D. Sawyer; Research in Pesticides, Appendix B, Pesticide Analytical Manual (1987) vol I, II, Food and Drug Administration, Washington DC
- 6 M.A. Luke, J.E. Froberg, H.T. Masumoto
J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1975, vol 58, p. 1020-1026
- 7 BODEM: Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de "purgeand trap" methode en thermische desorptie NVN 5732
- 8 BODEM: Monstervoorbehandeling voor de bepaling van organische parameters in grond.
NVN 5730
- 9 BODEM: Bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen in waterbodem met behulp van gaschromatografie.
NEN 5718
- 10 BODEM: Bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen in grond. NEN 5734
- 11 J.J. Blaha, P.J.J. Jackson; J. Assoc. Off. Anal. Chem, 1985, vol 68, p. 1095-1099
- 12 H.J. van de Wiel, M.A.F.P. van Rooij, H. Janssens, Prestatiekenmerken voor meetmethoden, RIVM rapport 219101004, 1994
- 13 K. Verschueren, Handbook of environmental data on organic chemicals, second edition Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1983
- 14 C.R. Worthing & R.J. Hance, The Pesticide Manual, 9th edition, The British Crop Protection Council, 1991

FIGUREN

()

()

FIG 1: Temperatuurinstelling van de gaschromatograaf

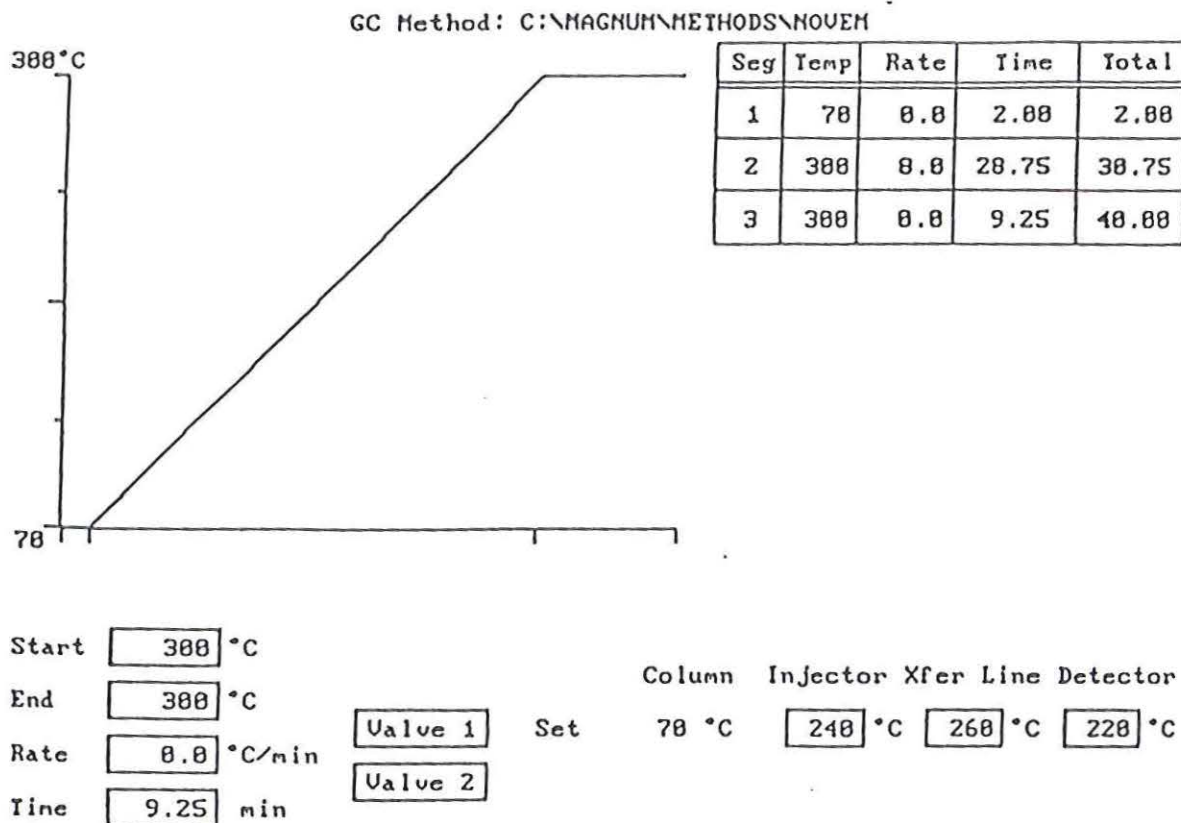


FIG 2: Acquisitiemethode

Acquisition Method: C:\MAGNUM\METHODS\NOUDEM
 Current Segment: 1 of 1

Mass range to amu Ioniz. mode EI CI
 Seconds/scan (3 uScans) Auto ion control ON OFF
 Acquire time minutes Cal gas ON OFF
 Fil/Mul delay seconds
 Peak threshold count(s)
 Mass defect amu/100amu
 Background mass amu

<Ctrl-S> - Select ioniz. mode
 <Ctrl-I> - Toggle ion control
 <Ctrl-C> - Cal gas toggle

PREVIOUS SEGMENT NEXT SEGMENT

FIG 3: Chromatogram en analyserapport van geïdentificeerde componenten.

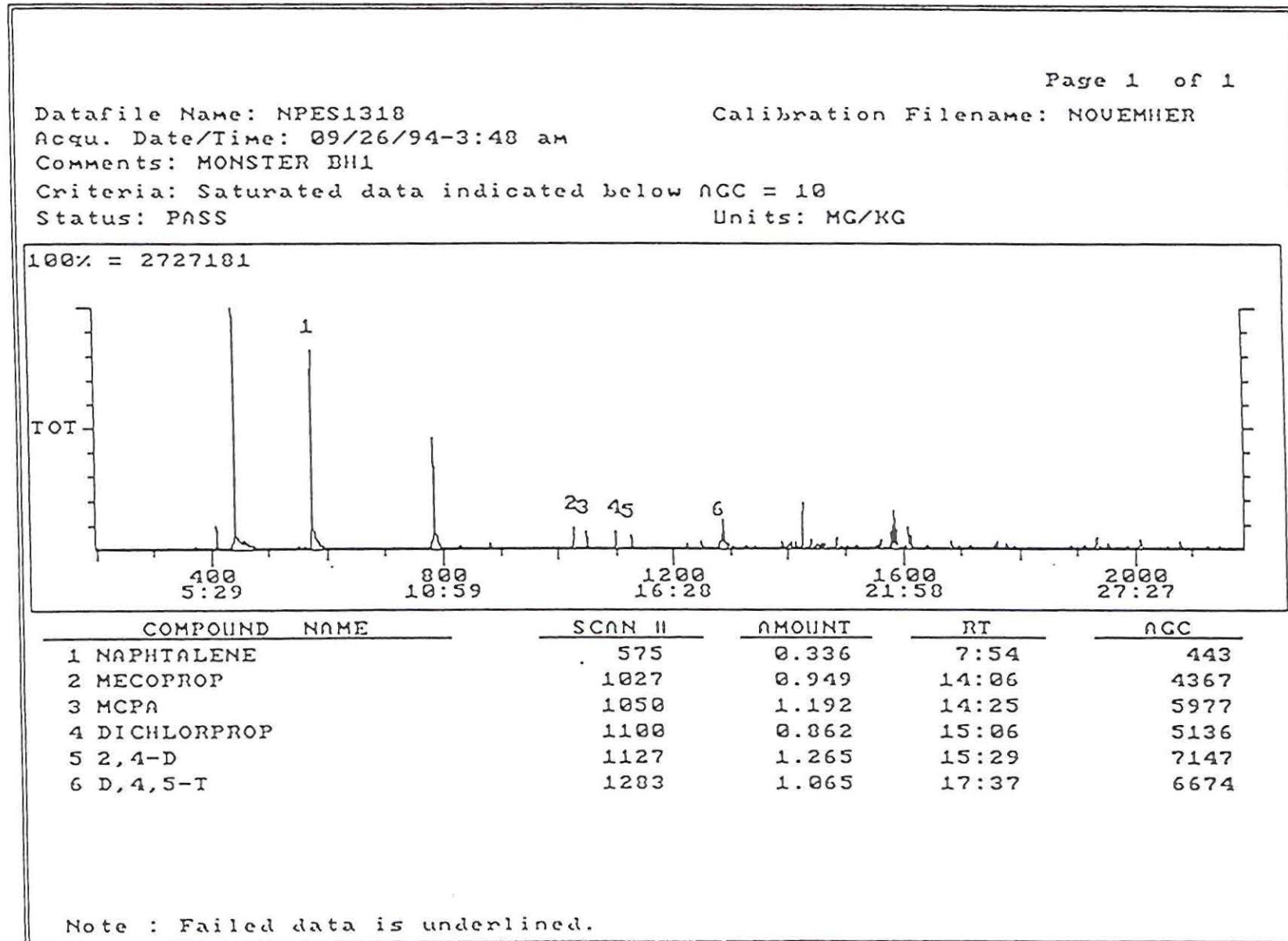


FIG 4: Confirmatie van een met de automatische procedure geïdentificeerde component.

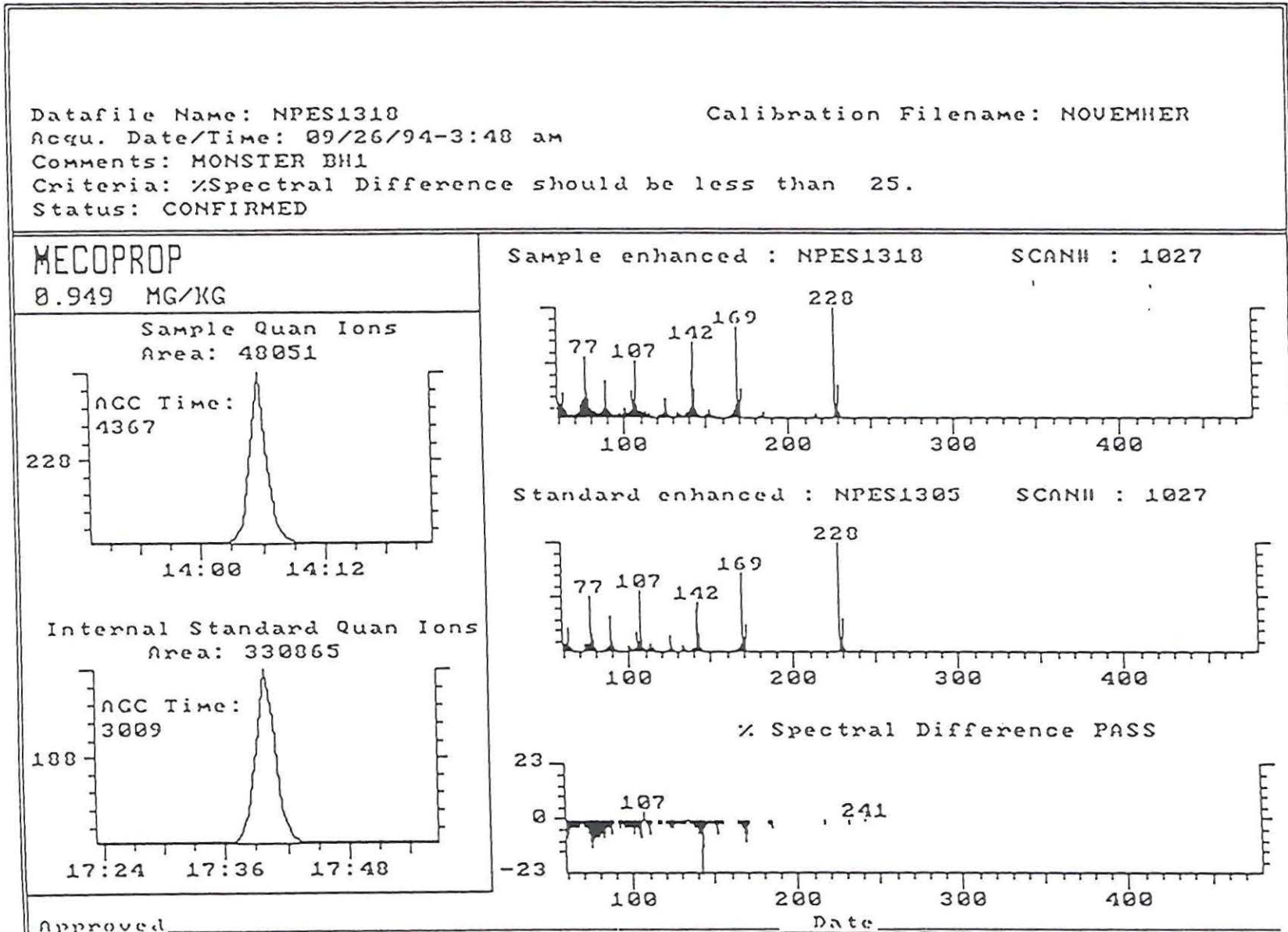


FIG 5: Rapport van een controlemonster

				Page 1 of 1			
Datafile Name: NPES1340				Calibration Filename: NOUEMHER			
Acqu. Date/Time: 09/26/94-8:26 pm							
Comments: MONSTER DH1							
Criteria: ACCURACY should be between 25 % and 150 %							
Status: PASS (# of compounds allowed out = 0)				Units: MG/KG			
		AMOUNT	AMOUNT			AMOUNT	AMOUNT
COMPOUND NAME	INJECTED	FOUND	ACCURACY	COMPOUND NAME	INJECTED	FOUND	ACCURACY
MECOPROP	0.330	0.334	101.2				
MCPA	0.330	0.311	94.2				
DICHLORPROP	0.330	0.282	85.5				
2,4-D	0.330	0.287	87.0				
D,4,5-T	0.330	0.270	81.8				
<p>Note : Failed data is underlined.</p>							

FIG 6a: Spectrum van 2 ng diazinon

Spectrum Plot C:\MAGNUM\NOUEM\NPES1283 Date: 09/23/94 19:43:27
Comment: ST MIX PESTICIDEN CONC. 1,0 NG/UL : DIAZINON SPECTRUM
Scan No: 1292 Retention Time: 17:45 RIC: 318196 Mass Range: 50 - 350
Peaks: 291 Base Pk: 179 Ioniz: 4181 us Int: 26725 100.00% = 26725

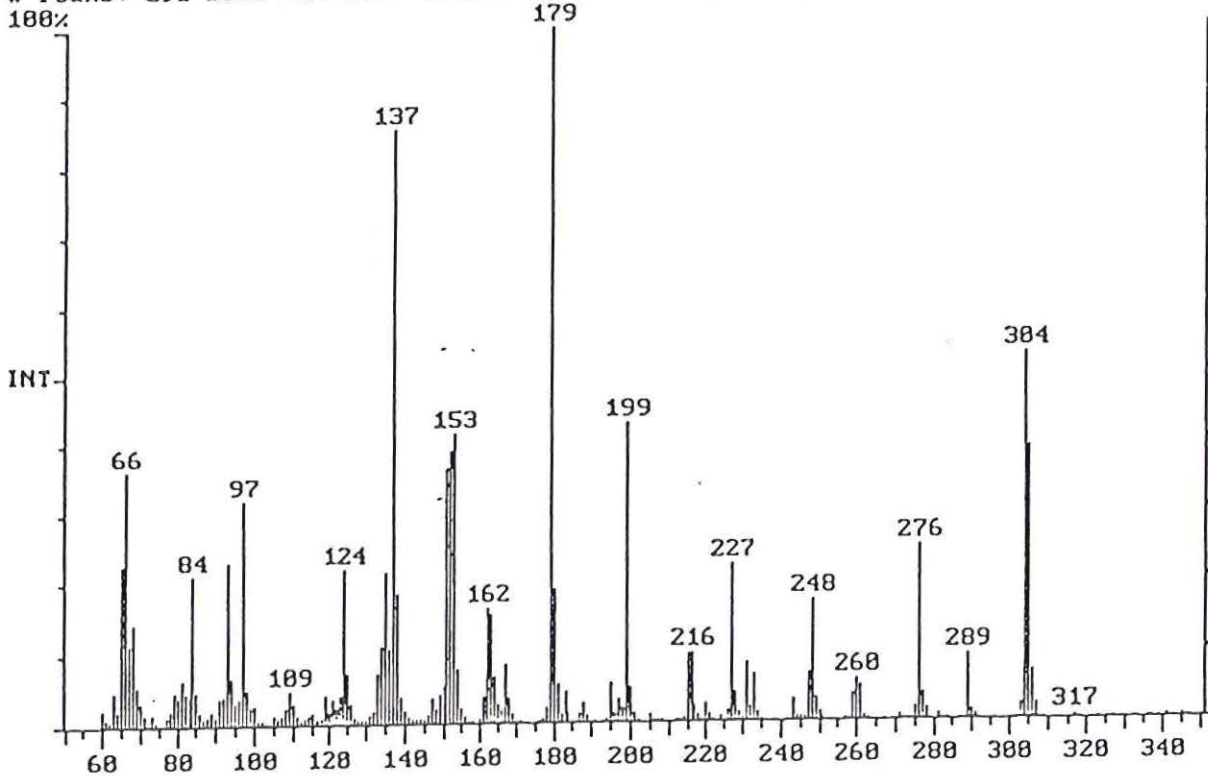


FIG 6b: Spectrum van 10 ng diazinon

Spectrum Plot C:\MAGNUM\NOUEM\NPES1285 Date: 09/23/94 21:13:58
Comment: ST MIX PESTICIDEN CONC. 5,0 NG/UL : DIAZINON SPECTRUM
Scan No: 1292 Retention Time: 17:45 RIC: 1248579 Mass Range: 50 - 350
Peaks: 321 Base Pk: 305 Ioniz: 847 us Int: 134622 100.00% = 134622

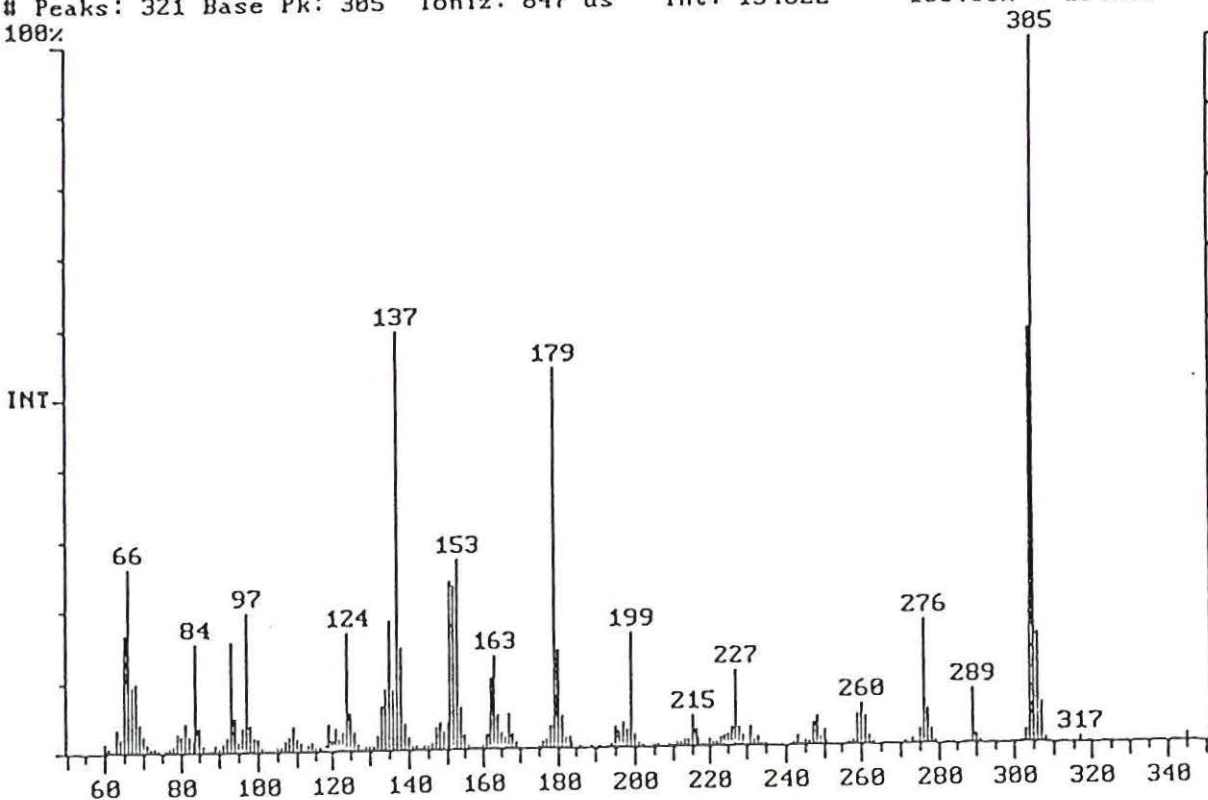
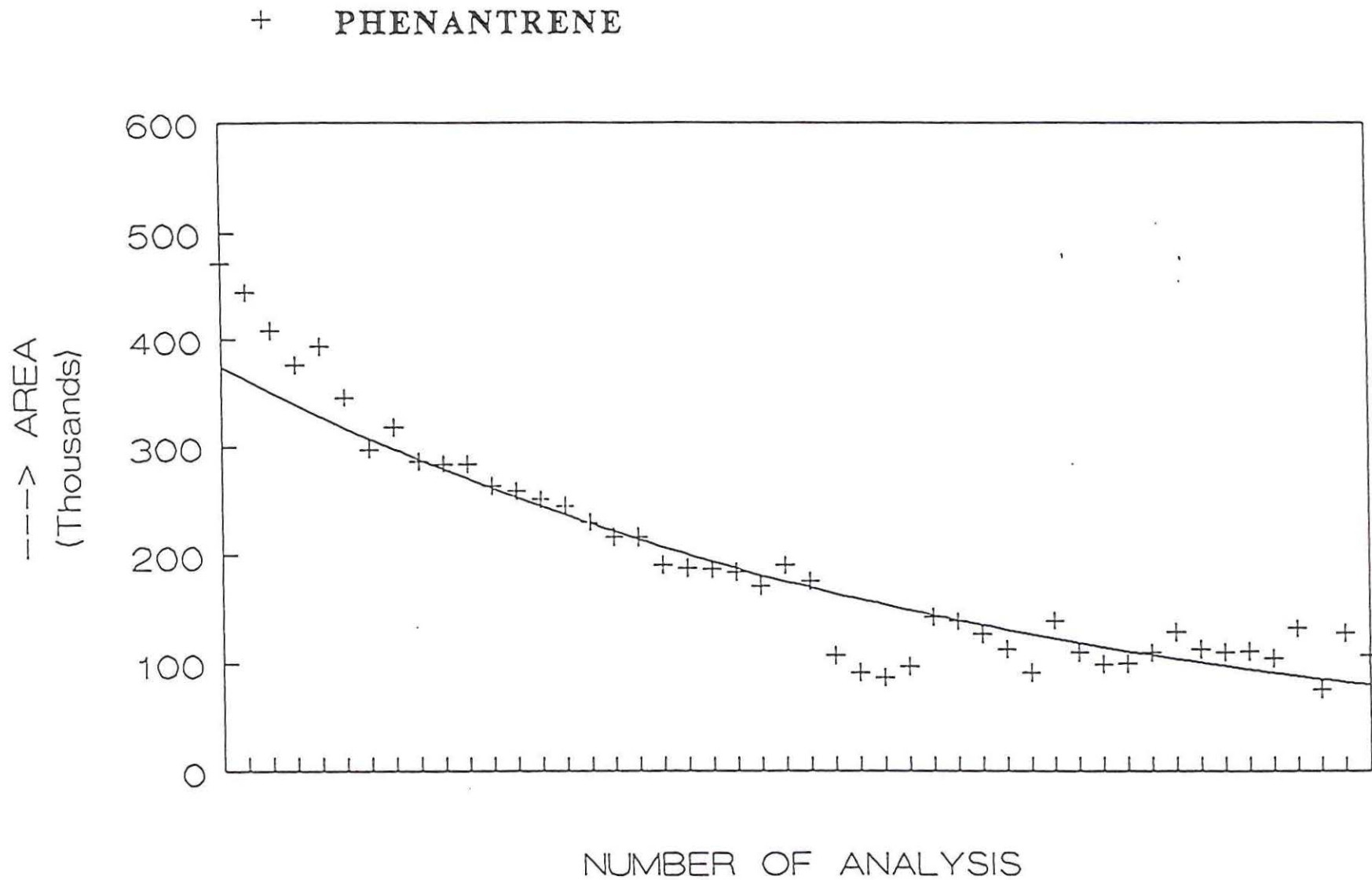


FIG 7: Afname van de respons in de tijd van interne standaard
Phenantrene(d8)



TABELLEN

()

()

Tabel 4 Recoveries in mg/kg van pesticiden in zand gespiked op een niveau van 1 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	gemiddelde	s.d	cv(%)
hexachloorbutadieen	0.79	0.83	0.81	0.86	0.80	0.76	0.75	0.82	0.80	0.034	4.22
dichloorvos	0.92	0.86	0.78	0.89	0.87	0.78	0.88	0.86	0.85	0.047	5.50
2-chloor-naftaleen	0.92	1.18	1.03	1.11	0.84	0.99	0.95	0.85	0.98	0.112	11.37
trichloorfon	0.80	0.77	0.77	0.90	0.79	0.86	0.82	0.81	0.82	0.042	5.13
dimelthoat	0.87	0.83	0.84	0.91	0.82	0.86	0.82	0.82	0.84	0.030	3.60
monolinuron	0.83	0.81	0.84	0.89	0.81	0.89	0.88	0.85	0.85	0.031	3.64
atrazine	0.83	0.77	0.79	0.87	0.77	0.81	0.82	0.78	0.80	0.031	3.88
diazinon	0.75	0.64	0.65	0.74	0.67	0.70	0.67	0.68	0.69	0.038	5.57
disulfoton	0.78	0.71	0.62	0.73	0.60	0.79	0.71	0.68	0.70	0.065	9.20
demeton-s-methylsulfon	0.78	0.74	0.70	0.81	0.68	0.78	0.78	0.73	0.75	0.044	5.83
fenitrothion	0.96	0.94	0.94	1.08	0.86	1.08	1.03	0.95	0.98	0.070	7.14
linuron	0.78	0.74	0.73	0.82	0.70	0.82	0.74	0.70	0.75	0.043	5.78
malathion	0.79	0.75	0.73	0.82	0.69	0.78	0.79	0.70	0.76	0.043	5.73
parathion-ethyl	0.68	0.73	0.74	0.77	0.71	0.82	0.82	0.75	0.75	0.047	6.28
chloordaan-y	0.68	0.73	0.74	0.77	0.71	0.82	0.82	0.75	0.75	0.047	6.28
triazofos	0.47	0.52	0.37	0.40	0.34	0.56	0.50	0.41	0.45	0.072	16.20
azinfos-methyl	0.32	0.42	0.27	0.25	0.21	0.41	0.36	0.28	0.31	0.070	22.47
azinfos-ethyl	0.26	0.37	0.23	0.21	0.17	0.35	0.30	0.24	0.27	0.065	24.36

Tabel 5 Recoveries in procenten van pesticiden in donkere grond (G1) gespiked op een niveau van 5 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	no9	no10	gemiddelde	s.d	cv(%)
hexachloorbutadieen *)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
dichloorvos *)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2-chloor-naftaleen	52.4	49.2	22.7	29.8	31.6	33.0	28.6	30.0	37.0	22.0	33.6	9.6	28.5
trichloorfon	93.0	92.0	73.4	64.5	62.1	63.8	62.9	64.1	69.3	64.3	70.9	11.2	15.9
dimethoaat	77.1	68.9	59.1	43.7	47.3	50.8	42.0	47.1	49.6	48.6	53.4	10.9	20.3
monolinuron	81.9	73.1	71.1	49.6	52.2	53.5	46.5	49.5	56.5	50.6	58.5	11.6	19.9
atrazine	73.0	60.1	65.7	37.0	43.6	45.5	37.9	42.0	42.8	41.5	48.9	12.0	24.5
diazinon	82.2	79.6	76.8	46.4	54.5	55.8	48.1	46.9	51.9	46.9	58.9	13.9	23.6
disulfoton *)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
demeton-s-methylsulfon	39.8	20.1	40.9	15.4	14.3	16.6	20.9	19.6	17.5	25.1	23.0	9.1	39.7
fenitrothion	80.5	64.5	73.3	40.3	50.1	50.0	43.5	46.5	52.0	48.8	55.0	12.6	23.0
linuron	70.1	49.3	68.4	32.4	38.2	43.5	35.0	38.5	40.0	41.2	45.7	12.6	27.5
malathion	53.9	42.7	51.5	27.6	31.1	35.0	28.2	33.5	33.1	35.5	37.2	8.7	23.5
parathion-ethyl	78.1	63.2	72.5	37.8	45.2	45.8	42.9	48.0	46.9	47.8	52.8	12.8	24.3
chloordaan-y	75.2	57.3	72.0	35.2	43.4	44.5	39.0	43.9	46.7	43.8	50.1	12.9	25.8
triazofos	38.1	16.8	71.0	9.8	14.9	17.8	12.9	16.4	14.9	17.1	23.0	17.6	76.4
azinfos-methyl	35.3	13.4	76.9	77.0	11.1	14.1	9.5	12.2	10.9	12.1	27.3	25.8	94.8
azinfos-ethyl	35.3	13.3	77.8	7.4	10.6	14.0	9.3	11.7	10.3	11.4	20.1	20.6	102.6

*) Component dient nog nader onderzocht te worden

Tabel 6 Recoveries in procenten van pesticiden in lichte grond (G2) gespiked op een niveau van 5 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	no9	no10	gemiddelde	s.d	cv(%)
hexachloorbutadien	2.0	1.8	1.3	2.0	1.2	.	.	1.7	1.8	1.5	1.3	0.71	53.5
dichloorvos	7.0	6.9	7.3	7.6	8.1			9.0	7.9	7.1	6.1	3.10	50.9
2-chloor-naftaleen	17.2	13.0	11.9	13.9	11.0			13.3	13.7	11.5	13.2	1.81	13.7
trichloorfon	54.6	54.3	64.7	63.2	61.2			75.1	69.6	60.7	62.9	6.59	10.5
dimethoaat	56.1	45.1	53.2	42.7	39.0			49.7	48.8	43.6	47.3	5.35	11.3
monolinuron	62.5	48.7	51.2	44.2	43.7			51.6	51.2	45.1	49.8	5.70	11.5
atrazine	56.2	38.6	46.1	34.8	33.3			36.9	40.0	37.9	40.5	6.94	17.2
diazinon	47.1	35.8	40.2	36.6	35.1			40.3	35.7	34.0	38.1	4.02	10.6
disulfoton	3.4	2.7	3.4	3.1	3.2			2.6	3.4	2.8	3.1	0.31	10.1
demeton-s-methylsulfon	21.3	18.7	30.0	21.8	18.0			26.3	26.8	31.3	24.3	4.72	19.4
fenitrothion	59.9	42.6	51.3	39.4	37.5			46.5	49.7	44.5	46.4	6.74	14.5
linuron	60.7	38.9	49.5	30.8	30.8			39.2	43.9	42.3	42.0	9.21	21.9
malathion	26.4	17.2	21.6	16.0	16.4			16.8	19.5	19.7	19.2	3.27	17.1
parathion-ethyl	58.1	42.0	50.2	37.9	35.9			42.1	50.8	45.2	45.3	6.91	15.3
chloordaan-y	56.7	40.4	48.8	36.0	34.8			42.3	45.8	43.1	43.5	6.62	15.2
triazofos	41.1	18.3	37.4	12.6	10.1			14.8	21.3	26.3	22.7	10.68	47.0
azinfos-methyl	36.3	14.2	31.9	9.0	6.9			10.5	15.3	18.9	17.9	10.07	56.3
azinfos-ethyl	35.1	12.9	32.8	9.0	6.8			10.3	14.2	18.0	17.4	10.09	58.0

* mislukt

Tabel 7 Recoveries in procenten van pesticiden in donkere grond (G1) gespiked op een niveau van 5 mg/kg
Heranalyse na verdunning

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	no9	no10	gemiddelde	s.d	cv(%)
hexachloorbutadien	12.0	10.6	0.8	8.8	9.9	9.5	7.6	7.9	12.0	4.8	8.39	3.256	38.80
dichloorvos	6.4	5.3	4.4	5.9	5.4	4.3	5.6	4.6	5.6	6.6	5.41	0.750	13.87
2-chloor-naftaleen	41.8	38.9	18.9	31.4	34.3	34.0	31.1	33.3	39.0	24.5	32.72	6.538	19.98
trichloorfon	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
dimethoaat	62.8	63.0	40.2	53.8	59.2	57.6	52.5	57.0	62.9	58.7	56.77	6.517	11.48
monolinuron	80.4	79.9	70.9	65.2	74.9	75.6	64.7	70.8	80.6	67.8	73.08	5.800	7.94
alrazine	73.6	74.7	63.2	59.7	69.9	69.9	60.0	67.5	74.8	67.0	68.03	5.356	7.87
diazinon	68.1	62.6	56.0	51.6	59.6	57.8	49.9	54.4	59.1	51.3	57.04	5.350	9.38
disulfoton	10.7	9.0	10.0	8.1	8.9	8.7	7.7	8.7	8.8	8.3	8.89	0.836	9.40
demeton-s-methylsulfon	73.0	51.1	73.2	66.1	71.0	34.7	77.8	54.8	63.9	57.4	62.30	12.384	19.88
fenitrothion	82.7	76.4	67.9	61.3	72.0	70.8	61.6	65.1	74.4	64.9	69.71	6.528	9.36
linuron	89.6	87.7	88.7	71.6	88.3	87.3	80.3	85.2	99.5	84.7	86.29	6.736	7.81
malathion	55.5	53.5	54.9	45.8	53.0	53.3	45.9	48.1	58.2	53.2	52.14	3.952	7.58
parathion-ethyl	79.6	72.3	68.1	57.0	61.9	65.3	61.3	62.4	72.9	59.9	66.07	6.687	10.12
chloordaan-a	74.8	66.0	60.6	55.8	63.3	63.5	54.6	59.2	69.2	60.2	62.72	5.802	9.25
chloordaan-y	78.1	65.2	60.5	54.8	68.4	60.0	59.3	60.6	72.0	59.7	63.86	6.697	10.49
triazofos	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
azinfos-methyl	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
azinfos-ethyl	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

-- geen resultaten ten gevolge van interferenties veroorzaakt door heranalyse

Tabel 8 Recoveries in procenten van pesticiden in donkere grond (G1) gespiked op een niveau van 0,33 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	no9	no10	gemiddelde	s.d	cv(%)
hexachloorbutadieen	2.9	3.9	5.5	*1	*1	*1	*1	*1	*1		1.2	2.0	160.0
dichloorvos	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1		--	--	--
2-chloor-naftaleen	47.8	61.1	63.6	57.9	16.9	37.1	37.6	61.2	51.8		43.5	20.0	46.0
trichloorfon	204.9	148.3	138.0	133.0	116.6	117.0	84.3	109.0	103.5		115.5	49.4	42.8
dimethoat	38.6	29.5	46.6	34.3	76.3	51.4	39.8	48.9	29.7		39.5	18.5	46.8
monolinuron	62.6	52.0	61.3	56.7	76.4	58.1	55.7	74.7	48.2		54.6	20.1	36.8
atrazine	38.0	35.4	42.9	33.7	86.0	46.9	47.5	56.9	35.3		42.3	20.4	48.2
diazinon	153.5	110.3	115.0	115.7	118.1	111.2	115.7	179.6	126.8		114.6	43.7	38.1
disulfoton	5.2	3.9	4.4	3.3	6.7	4.6	3.3	5.9	4.2		4.2	1.7	41.5
demeton-s-methylsulfon	53.9	62.8	49.6	39.5	*2	75.3	21.5	16.8	22.2		34.2	24.7	72.3
fenitrothion	40.4	36.0	44.0	34.4	117.0	58.9	46.3	58.6	38.2		47.4	27.9	58.9
linuron	34.6	33.7	39.8	31.8	129.9	50.0	39.2	52.5	33.3		44.5	31.5	70.8
malathion	22.8	17.2	18.1	16.9	48.8	20.7	19.5	22.8	15.0		20.2	11.4	56.3
parathion-ethyl	30.8	26.7	32.6	24.9	106.8	44.9	38.0	49.9	26.2		38.1	26.2	68.9
chloordaan-a	28.3	26.2	30.5	24.4	86.4	32.9	31.1	39.0	26.1		32.5	20.4	62.9
chloordaan-y	28.8	27.1	32.2	25.3	81.6	34.5	31.7	40.1	26.6		32.8	19.1	58.3
triazofos	44.5	33.0	38.3	25.0	97.3	54.3	38.3	38.0	19.6		38.8	24.1	62.0
azinfos-methyl	54.0	58.9	55.6	45.6	*2	87.3	44.3	45.9	28.7		42.0	25.3	60.2
azinfos-ethyl	58.5	54.2	60.2	45.1	*2	87.4	47.8	45.9	32.0		43.1	25.5	59.1

* = MISLUKT

*1 = GEHALTE KLEINER DAN DETECTIEGRENS

*2 = INTERFERENTIE

Tabel 9 Recoveries in procenten van pesticiden in lichte grond (G2) gespiked op een niveau van 0,33 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	no9	no10	gemiddelde	s.d	cv(%)
hexachloorbutadieen	6.5	5.8	9.6	6.2	5.6	5.1	8.1	4.8	3.7	*1	5.5	2.4	44.0
dichloorvos	11.8	14.9	21.6	19.9	9.8	15.1	20.0	13.9	18.0	2.4	14.7	5.5	37.0
2-chloor-naftaleen	29.7	31.7	37.8	29.6	27.7	27.5	40.0	23.8	34.5	0.1	28.2	10.5	37.1
trichloorfon	*2	*2	119.5	127.4	165.6	199.4	*2	74.2	*2	71.0	75.7	71.4	94.3
dimethoat	36.8	31.1	29.3	29.4	57.9	35.6	44.7	42.1	28.2	36.5	37.2	8.7	23.4
monolinuron	42.5	45.3	39.1	41.8	59.2	44.3	54.2	48.0	36.7	40.1	45.1	6.6	14.7
atrazine	32.0	31.4	31.3	31.7	49.4	30.1	36.9	38.0	29.7	48.1	35.9	6.9	19.4
diazinon	57.1	58.1	57.3	59.2	49.8	46.3	70.3	59.1	52.5	36.1	54.6	8.7	15.9
disulfoton	*1	1.5	*1	*1	*1	*1	2.2	*1	1.9	*1	--	--	--
demeton-s-methylsulfon	18.0	26.5	33.5	29.4	44.1	18.4	38.9	33.3	27.4	34.5	30.4	7.9	25.9
fenitrothion	34.4	32.9	32.2	33.4	52.9	35.1	40.3	40.1	24.9	46.9	37.3	7.6	20.4
linuron	25.6	24.7	24.9	26.0	57.2	31.4	28.7	35.2	21.6	58.5	33.4	12.8	38.2
malathion	12.1	11.5	11.9	12.4	14.9	8.0	12.3	10.0	11.0	18.8	12.3	2.7	22.3
parathion-ethyl	28.2	30.4	28.5	29.3	50.5	30.2	34.8	32.9	25.7	45.6	33.6	7.7	22.8
chloordaan-a	17.3	28.5	36.1	24.1	14.2	*2	13.6	14.3	13.1	14.9	17.6	9.4	53.2
chloordaan-y	7.6	10.7	19.1	19.8	12.7	*2	14.8	20.9	12.1	17.6	13.5	6.1	45.1
triazofos	14.5	13.6	28.2	19.8	63.6	23.1	32.7	22.5	25.3	67.5	31.1	18.1	58.2
azinfos-methyl	15.6	15.8	42.5	25.4	76.1	24.0	37.5	28.6	34.3	100.8	40.1	26.1	65.2
azinfos-ethyl	17.7	16.7	55.0	31.9	84.6	26.1	43.0	31.4	44.4	117.6	46.8	30.3	64.6

*1 = Gehalte kleiner dan detectiegrens

*2 = Interferentie

Tabel 10 Recoveries van herbiciden in donkere grond (G1) gespiked op een niveau van 5 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	no9	no10	gemiddelde	stdev.	vc (%)
mecoprop	20.5	12.9	24.8	19.3	15.4	19.5	18.5	17.3	21.1	24.3	19.4	3.5	17.9
mcpa	25.0	17.0	28.5	24.6	18.5	21.8	21.8	20.9	26.3	27.3	23.2	3.6	15.5
dichlorprop	18.1	11.6	21.7	17.6	12.5	17.3	16.4	14.5	18.5	21.2	16.9	3.2	18.6
2,4-D	25.8	17.5	29.6	24.6	18.9	23.1	23.0	21.4	28.0	26.2	23.8	3.6	15.3
2,4,5-T	22.7	14.1	28.2	21.6	16.2	21.6	20.9	18.9	23.0	26.2	21.3	4.0	18.8

Tabel 11 Recoveries van herbiciden in lichte grond (G2) gespiked op een niveau van 5 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	no9	no10	gemiddelde	stdev.	vc (%)
mecoprop	19.0	25.1	22.8	19.0	21.4	22.4	23.7	19.8	22.3	25.1	22.1	2.1	9.7
mcpa	23.8	31.4	30.2	22.4	24.5	27.9	28.7	24.6	25.2	27.1	26.6	2.8	10.5
dichlorprop	17.2	23.3	21.7	15.4	18.2	19.6	20.7	16.6	18.6	21.6	19.3	2.4	12.5
2,4-D	25.3	31.5	29.1	21.1	22.4	28.8	28.7	24.1	25.1	26.0	26.2	3.1	11.8
2,4,5-T	21.3	28.6	26.6	20.7	23.6	24.9	27.9	21.4	23.1	23.1	24.1	2.7	11.0

Tabel 12 Recoveries van herbiciden in donkere grond (G1) gespiked op een niveau van 0,33 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	no9	no10	gemiddelde	stdev.	vc (%)
mecoprop	48.8	52.4	44.8	45.2	50.0	53.9	57.3	50.0	52.1	59.1	51.4	4.4	8.6
mcpa	41.8	37.0	33.0	32.4	36.4	39.7	50.6	40.6	38.8	44.5	39.5	5.1	13.0
dichlorprop	53.3	53.6	49.1	49.4	51.5	53.6	57.0	52.4	52.1	56.4	52.8	2.4	4.6
2,4-D	40.6	31.5	30.6	32.7	33.3	33.0	45.8	37.9	33.6	39.1	35.8	4.6	12.9
2,4,5-T	20.9	20.3	17.0	12.4	19.1	21.5	29.7	20.0	19.4	25.5	20.6	4.4	21.3

Tabel 13 Recoveries van herbiciden in lichte grond (G2) gespiked op een niveau van 0,33 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	no6	no7	no8	no9	no10	gemiddelde	stdev.	vc (%)
mecoprop	101.2	126.1	67.6	93.9	114.2	113.0	107.0	127.0	106.7	111.5	106.8	16.2	15.2
mcpa	94.2	108.5	59.4	85.5	106.7	103.6	105.5	120.6	102.4	105.5	99.2	15.8	16.0
dichlorprop	85.5	94.8	62.7	80.6	95.2	93.6	88.8	102.7	87.6	93.0	88.5	10.3	11.7
2,4-D	87.0	100.9	53.6	73.3	100.3	93.6	91.8	115.2	93.9	91.8	90.1	15.8	17.6
2,4,5-T	81.8	94.5	40.9	69.1	87.6	83.3	80.3	104.8	78.8	78.2	79.9	16.0	20.0

Tabel 14 Recoveries van chloorfenolen en chloornitrobenzenen in donkere grond (G1) gespiked op een niveau van 0.33 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	gemiddelde	s.d	cv(%)
2,3 dichloorfenol	57.6	53.7	23.8	57.7	64.9	51.5	14.3	27.8
4-chloorfenol	*1	*1	*1	41.0	27.9	34.5	6.5	19.0
2,6-dichloorfenol	44.7	36.5	18.6	45.0	50.1	39.0	11.1	28.4
1-chloor-2-nitrobenzeen	6.9	79.1	13.1	78.5	81.1	51.7	34.1	66.0
4-chloor-3-methylfenol	11.0	8.6	6.8	14.3	14.1	11.0	3.0	27.0
2,3,5-trichloorfenol	93.2	87.9	56.6	100.5	110.1	89.7	18.1	20.2
2,3,4-trichloorfenol	87.6	75.3	52.8	88.7	95.8	80.0	15.1	18.9
1,2-dichloor-4-nitrobenzee	78.2	84.9	25.5	73.2	93.2	71.0	23.7	33.4
3,5-dichloorfenol	127.9	107.6	45.3	129.9	131.8	108.5	32.8	30.2
3,4-dichloorfenol	79.6	76.9	31.8	77.7	91.1	71.4	20.5	28.6
2,3,4,5-tetrachloorfenol	86.2	76.9	75.2	86.8	86.6	82.3	5.2	6.3
pentachloorfenol	32.0	28.2	59.7	32.1	31.4	36.7	11.6	31.6

Tabel 15 Recoveries van chloorfenolen en nitrobenzenen in lichte grond (G2) gespiked op een niveau van 0.33 mg/kg

component	no1	no2	no3	no4	no5	gemiddelde	s.d	cv(%)
2,3 dichloorfenol	39.6	43.3	34.7	21.2	31.2	34.0	7.6	22.4
4-chloorfenol	*1	*1	*1	*1	*1	--	--	--
2,6-dichloorfenol	*2	*2	*2	*2	*2			
1-chloor-2-nitrobenzeen	53.4	44.9	53.9	41.2	43.0	47.3	5.3	11.3
4-chloor-3-methylfenol	5.5	6.3	7.5	4.0	7.9	6.2	1.4	22.6
2,3,5-trichloorfenol	76.3	76.5	75.3	50.9	71.6	70.1	9.8	13.9
2,3,4-trichloorfenol	60.9	65.8	62.9	42.7	61.5	58.8	8.2	14.0
1,2-dichloor-4-nitrobenzee	53.1	57.7	60.1	34.1	46.2	50.2	9.4	18.6
3,5-dichloorfenol	103.5	85.4	95.3	59.6	90.9	86.9	14.9	17.1
3,4-dichloorfenol	38.4	44.9	43.0	34.4	47.8	41.7	4.8	11.4
2,3,4,5-tetrachloorfenol	77.7	80.8	77.3	66.8	75.3	75.6	4.7	6.3
pentachloorfenol	17.3	15.9	18.6	27.0	16.3	19.0	4.1	21.5

*1 = 4-chloorfenol valt samen met interne standaard naftaleen(d8)

*2 = interferentie

BIJLAGEN 1-3

De in deze bijlagen beschreven voorschriften zijn opgenomen in bijlage G van de Uitvoeringsregeling Bouwstoffenbesluit gepubliceerd als supplement SSC 95247 van de Staatscourant nummer 247 d.d. 20 december 1995.

Bijlage 1

Bepaling van het gehalte aan vluchtige organische stoffen in grond met behulp van een gaschromatografisch-massaspectrometrische screeningsmethode (GCMS-v).

1.1 Onderwerp en toepassingsgebied

Dit voorschrift beschrijft een screeningsmethode voor de kwalitatieve en kwantitatieve bepaling van de gehalten aan vluchtige organische stoffen in grond met behulp van de "purge and trap" techniek, thermische desorptie en gaschromatografie-massaspectrometrie. Het voorschrift is van toepassing op alle soorten grond, die worden bemonsterd, in het kader van het Bouwstoffenbesluit. De aantoonbaarheidsgrens van de methode is afhankelijk van de gebruikte apparatuur en methanolkwaliteit. Onder de in NVN 5732 vermelde omstandigheden is 0,05 mg/kg de aantoonbaarheidsgrens voor de individuele verbindingen op basis van droge stof (zie opmerking 1.2).

De aantoonbaarheidsgrens per component is weergegeven in tabel 1.1.

1.2 Beginsel

Van een veldvochtig grondmonster wordt het gehalte aan droge stof volgens NEN 5747 bepaald. Door middel van steekmonsters worden van een veldvochtig grondmonster analysemonsters volgens NVN 5730 genomen. Vervolgens wordt met methanol geëxtraheerd. Na centrifugeren wordt een gedeelte van het methanolextract in een purge-vat met water gebracht. De vluchtige verbindingen worden met helium uitgedreven en vervolgens in een "trap" ingevangen. De ingevangen verbindingen worden thermisch gedesorbeerd en door middel van een draaggasstroom naar een gaschromatograaf geleid. Voor de scheiding van de diverse verbindingen wordt een capillaire kolom met een apolaire immobiele fase gebruikt. De vluchtige organische stoffen worden met een massaspectrometer gedetecteerd. Identificatie vindt plaats door vergelijking van de retentietijden en de massaspectra. Kwantificatie vindt plaats door vergelijking van piekoppervlakten t.o.v. de toegevoegde interne standaarden met de overeenkomende grootheden van een extern standaardmengsel. Het rendement van de procedure is afhankelijk van de samenstelling van de onderzochte grond. Deze methode houdt geen rekening met een eventueel onvolledig extractierendement veroorzaakt door structuur en samenstelling van het grondmonster.

OPMERKING:

De beschreven extractie en purge methode is grotendeels ontleend aan NVN 5732. In tegenstelling tot NVN 5732 wordt gebruik gemaakt van een koude val in plaats van een adsorptiemiddel. De reden hiervan is dat voor een screeningsmethode bij voorkeur gebruik gemaakt dient te worden van "on-line" apparatuur. Toepassen van een adsorptiemiddel als beschreven in NVN 5732 is binnen dit voorschrift toegestaan.

1.3 Definities

Surrogaat:

Bekende hoeveelheid van een niet in het monster aanwezige stof, die wordt toegevoegd aan het analysemonster.

Interne standaard:

Bekende hoeveelheid van een niet in het monster aanwezige stof, die wordt toegevoegd aan het te meten extract.

1.4 Reagentia en hulpstoffen

Alle te gebruiken reagentia en hulpstoffen moeten van zodanige kwaliteit zijn dat de daarin aanwezige verontreinigingen niet leiden tot een significante verhoging van de analyseresultaten.

OPMERKING:

Zie voor gegevens voor veilig werken met chemicaliën de desbetreffende Chemiekaart [1].

1.4.1 Water

Het gebruikte water moet vrij zijn van vluchtige aromatische en gehalogeneerde koolwaterstoffen. Boilerwater van minimaal 80°C en 1 dag oud heeft doorgaans de vereiste kwaliteit. Indien dit niet het geval is, leid dan gedurende 30 min stikstof door het water met een debiet van 40 ml/min bij een temperatuur van 95°C.

1.4.2 Interne standaarden

1.4.2.1 Interne standaard

Kies twee interne standaarden die niet interfereren met de in het extract aanwezige verbindingen. Bijvoorbeeld:

Naam verbinding	CAS-nummer
Tolueen (d8)	2037-26-5
Tolueen (d5)	1603-99-2
Naftaleen (d8)	1146-65-2

1.4.2.2 Surrogaatstandaard

Kies een surrogaatstandaard die niet interfereert met de in het extract aanwezige verbindingen. Bijvoorbeeld:

Naam verbinding	CAS-nummer
Hexachloorbutadiëen (¹³ C4)	87-68-3

1.4.3 Vluchtige componenten

Zie tabel 1.1.

1.4.4 Methanol (CAS-nummer 67-56-1)

De gebruikte methanol mag van de te bepalen vluchtige organische stoffen niet meer dan 100 µg per component per liter bevatten.

OPMERKING:

Er is nog geen methanol gevonden die vrij is van storende vluchtige verbindingen. De meest geschikte kwaliteit tot nu toe is: Baker Instra-Analyzed 9077.

1.4.5 Vluchtige organische stoffen (2 mg/ml)

Weeg van de individuele standaardstoffen (1.4.3) een hoeveelheid van ongeveer 200 mg af met een nauwkeurigheid van 0,1 mg in een maatkolf van 100 ml waarin zich circa 20 ml methanol bevindt. Voeg zoveel methanol toe dat een eindconcentratie van 2 mg/ml verkregen wordt of vul aan tot de maatstreep.

OPMERKING

Houdt tijdens het afwegen de maatkolf zoveel mogelijk gesloten teneinde verdampingsverliezen te voorkomen. Het verdampingsverlies bedraagt circa 0,5 mg methanol per minuut.

1.4.6 Interne standaardoplossing (2 mg/ml)

Weeg van de interne standaard toluen (d5) en naftaleen (d8) (1.4.2.1) een hoeveelheid van ongeveer 200 mg af met een nauwkeurigheid van 0,1 mg in een maatkolf van 100 ml, waarin zich circa 20 ml methanol bevindt. Voeg zoveel methanol toe dat er een oplossing van 2 mg/ml wordt verkregen.

1.4.7 Surrogaat standaardoplossing (2 mg/ml)

Weeg van de surrogaat standaard hexachloorbutadiën (1.4.2.2) een hoeveelheid van ongeveer 200 mg af met een nauwkeurigheid van 0,1 mg in een maatkolf van 100 ml, waarin zich circa 20 ml methanol bevindt. Voeg zoveel methanol toe dat er een oplossing van 2 mg/ml wordt verkregen.

1.4.8 Mengstandaard vluchtige organische stoffen (10 µg/ml)

Breng 0,5 ml standaardoplossing (1.4.5) in een maatkolf van 100 ml en vul aan met methanol en meng.

1.4.9 Mengstandaard interne standaard toluen (d5) en naftaleen (d8) (1 µg/ml)

Breng 1 ml interne standaardoplossing (1.4.6) in een maatkolf van 100 ml en vul aan met methanol en meng. Breng vervolgens 5 ml hiervan in een maatkolf van 100 ml en vul aan met methanol.

1.4.10 Werkstandaard surrogaatstandaard hexachloorbutadiën (c5) (10 µg/ml)

Breng 0,5 ml standaardoplossing (1.4.7) in een maatkolf van 100 ml en vul aan met methanol en meng.

1.4.11 Calibratieoplossingen (0,2 µg/ml)

Breng 1 ml van de mengstandaard vluchtige organische stoffen (1.4.9) en 10 ml van de interne mengstandaard (1.4.10) en 1 ml van de surrogaat standaardoplossing (1.4.11) in een maatkolf van 50 ml en vul aan met methanol.

1.5 Toestellen en hulpmiddelen

Gebruikelijk laboratoriumglaswerk, vrij van storende componenten. Het te gebruiken glaswerk moet volgens de gebruikelijke reinigingsprocedure worden behandeld.

1.5.1 Purge and trap apparatuur

In de purge en trap apparatuur worden de vluchtige stoffen bij 95°C gepurged. In een condensor wordt zonodig het meekomende water weggevangen, waarna de vluchtige stoffen op een "trap" (koude val of adsorbens) worden vastgehouden. Door de trap snel te verhitten worden de vluchtige stoffen geïnjecteerd. De volgende specificaties kunnen van belang zijn:

- Een tot 95°C verwarmbaar purgevatje van ca. 10 ml met aansluiting voor purgegas met instelbaar draaggasdebiet van ca. 20 ml/minuut.
- Debietregeling voor de schoonspoelstap van ca. 20 ml/minuut.
- Een condensor voor invangen meekomend water, temperatuur ca. - 15°C, instelbaar met een nauwkeurigheid van 2°C.
- Een verwarmde glazen leiding, van purgevatje naar koude val.
- Een koude val welke met vloeibare stikstof gekoeld kan worden tot minimaal ca. -120°C en snel (binnen enkele seconden) verwarmd kan worden tot ca. 250°C. Bestaande uit een fused silica kolom gecoat met een apolaire fase, lengte ca. 25 cm, inwendige diameter 0,32 mm en een filmdikte van 5 µm.

- Een verwarmde leiding naar de gaschromatograaf, instelbaar tot 250°C.

1.5.2 Centrifuge

De centrifuge moet geschikt zijn voor centrifugebuizen van 200 ml, met een zodanige rotatiefrequentie dat de radiale versnelling 2000 tot 3000 maal de zwaarteveldsterkte (g) is.

1.5.3 Centrifugebuizen

Centrifugebuizen van 200 ml, glas of teflon (147 x 56 mm)

OPMERKING:

In verband met breuk verdient uit veiligheidsoverwegingen teflon de voorkeur.

1.5.4 Schudapparaat met horizontale beweging, 150 tot 300 slagen per minuut

Een schudapparaat met horizontale beweging met 150 tot 300 slagen per minuut. De combinatie van amplitude en schudfrequentie moet zo zijn dat een uniforme verdeling van monster in het oplosmiddel wordt verkregen.

1.5.5 Gaschromatograaf/massaspectrometer

Gaschromatograaf/massaspectrometer moet bestaan uit een gaschromatograaf en Autosampler en Personal Computer voor acquisitie en dataverwerking.

Massaspectrometer met "Electron Impact (EI)" ionisatie; minimaal scanbereik 60-500 amu.

Capillaire kolom met apolaire stationaire fase, l=50 m; i.d.= 0.32 mm en een filmdikte = 1.2 µm.

Gevoeligheid massaspectrometer:

Injectie van 100 pg toluen (d8) dient minimaal een signaal/ruis verhouding op te leveren van 10:1 voor het molecuulion m/z 98, wanneer de massaspectrometer gescand wordt van 35 tot 300 amu met een scansnelheid van 2 scans per seconde bij een gaschromatografische piekbreedte van 2 seconden op halve hoogte.

1.5.6 Injectiespuit

Inhoud van de spuit is 5 µl, afleesbaar op 0,1 µl.

1.5.7 Injectiespuit

Inhoud van de spuit is 50 µl, afleesbaar op 0,1 µl.

1.6 Monsterneming, monsterconservering en monstervoorbehandeling

1.6.1 Monsterneming

Neem grondmonsters volgens NEN 5743 met gebruikmaking van monsternemings-toestellen volgens NPR 5741. Voor alle monsters geldt dat blootstelling aan de lucht, ook tijdens de monsterneming, zoveel mogelijk moet worden vermeden. Vermijd het gebruik van kunststofmateriaal anders dan PTFE. Raadpleeg bij toetsing van partijen grond het interim protocol voor de toetsing van partijen grond (bijlage F van deze uitvoeringsregeling).

1.6.2 Monsterconservering en monstervoorbehandeling

Neem de monsters zo spoedig mogelijk in bewerking. De bewaartijd in het donker en bij 2-4°C, bedraagt ten hoogste 4 dagen, gerekend vanaf de monsterneming. Bepaal het gehalte aan droge stof (ds) van het veldvochtige grondmonster volgens NEN 5747.

1.7 Werkwijze

OPMERKING:

Vanuit de laboratoriumatmosfeer kan contaminatie optreden. Het verdient aanbeveling de bepaling uit te voeren in een ruimte met een geringe overdruk. In deze ruimte mogen de te bepalen componenten niet voor andere doeleinden, zoals het gebruik als oplosmiddel, worden toegepast.

1.7.1 Extractie

Weeg volgens NVN 5730, door middel van steekmonsters, 50 g veldvochtig analysemonster af in een afsluitbare centrifugebuis (1.5.3). Voeg 1 ml van de surrogaat standaardoplossing (1.4.10) toe. Voeg 50 ml methanol (1.4.5) toe en sluit de buis. Plaats de buis op een schudapparaat (1.5.4) en schud gedurende 30 min. Centrifugeer bij een zodanige rotatiefrequentie, dat de bovenstaande vloeistof helder is. Gewoonlijk is dit het geval bij een radiale versnelling van 2000 maal de zwaarteveldsterkte (g) (bij de meeste centrifuges is dit 3000 toeren) en een centrifugetijd van 10 minuten. Het helder extract wordt voor verdere analyse gebruikt (1.8.4).

1.8 Meting

1.8.1 Instellingen gaschromatograaf en massaspectrometer

Raadpleeg voor de grondslagen van de gaschromatografie NPR 6405. Stel de gaschromatograaf zo in dat uitgaande van onderstaande instelling een optimale scheiding wordt verkregen.

Temperatuur:

- Purge and trap leiding 220°C, Transfer line 260°C, Trap manifold 220°C,
- Oven programma:

Temp (°C)	Rate (°C/min)	Tijd (min)	Totaal (min)
35°C	0.0	4.00	4.0
130°C	3.0	31.66	35.66
220°C	25.0	3.60	39.26
220°C	0.0	20.00	59.26

Dragergas Helium, 1-2 ml/min

Scanbereik massaspectrometer: 35-300 amu
Scansnelheid massaspectrometer: 1,7 scans/s

1.8.2 Purge and trap

Breng 10 ml water (1.4.1) in een purgevatje. Injecteer 50 µl van het methanolextract plus 10 µl van de interne standaard (1.4.9) op de bodem van het purge-vat. Stel de apparatuur in uitgaande van de handleiding van de leverancier. Indien als trap gebruik wordt gemaakt van een koude val kunnen de instellingen weergegeven in 1.5.1 en onderstaande tijden als uitgangspunt worden gebruikt.

Precooltijd : 5 minuten
Purgetijd : 15 minuten
Injectietijd : 5 minuten

OPMERKING

*Gedurende de precooltijd worden de temperaturen zoals vermeld in 1.5.1 ingesteld.
Het purgen begint pas nadat deze temperaturen zijn bereikt.*

1.8.3 Calibratie

Analyseer de calibratieoplossing (1.4.11). Breng 10 ml water (1.4.1) in het purgevatje. Injecteer 50 μ l van de calibratieoplossing (1.4.11) op de bodem van het purgevatje. Voer de analyse uit zoals beschreven onder 1.8.1 en 1.8.2. Neem het gaschromatogram van de calibratiestandaard op. Bepaal aan de hand van dit gaschromatogram de retentietijden van alle vluchtige stoffen en de interne standaard en registreer dit samen met de massaspectrometrische grootheden te weten oppervlak(ken) kwantificeringsion(en) en relatieve intensiteiten identificatie ionen.

1.8.4 Meting monsters

Analyseer de extracten van de monsters (1.7.1). Breng 10 ml water (1.4.1) in het purgevatje. Injecteer 50 μ l van het monster extract (1.7.1) en 10 μ l van de interne standaardoplossing (1.4.10) op de bodem van het purgevatje. En voer de analyse uit zoals beschreven onder 1.8.1 en 1.8.2.

1.9 Resultaten

1.9.1 Identificatie

Bij de identificatie van een bepaalde component zijn er twee criteria waaraan voldaan moet worden voor een positieve identificatie, namelijk een gaschromatografisch criterium en een massaspectrometrisch criterium.

1.9.1.1 Gaschromatografisch criterium

De relatieve retentietijd (RRT) van de te bepalen component wordt gedefinieerd als de verhouding van de absolute retentietijd (RT) in seconden van de te bepalen analyt ten opzichte van de absolute retentietijd in seconden van de dichtstbijzijnde interne standaard (RT_{is}). Meet alle absolute retentietijden op basis van de kwantificeringsionen. Bereken de relatieve retentietijd, deze dient gelijk te zijn aan de RRT van de component in het standaardmengsel + of - $5s/RT_{is}$.

1.9.1.2 Massaspectrometrisch criterium

Van de piek in het monster wordt de relatieve intensiteiten van de drie grootste ionen (tabel 1.1) in het massaspectrum, na achtergrond correctie, berekend. Deze dienen een overeenstemmende intensiteitverhouding te hebben als de overéénkomende ionen van dezelfde component in de standaard. Dat wil zeggen, dat de identificatie positief is, als de fragmentionen uitgedrukt als fractie van het ion met de grootste intensiteit dezelfde intensiteitsverhouding ($\pm 30\%$ absoluut) hebben als de overéénkomstige fragmentionen van die component in de standaard.

Voor een ion met een relatieve intensiteit in het referentiespectrum van 50% mag de relatieve intensiteit van het overéénkomstige ion liggen tussen 20% en 80%.

Wanneer voldaan wordt aan bovenstaande criteria kan een positief resultaat worden afgegeven.

OPMERKING:

Aangezien de beschreven methode een screeningsmethode is en geen confirmatie methode worden niet de EG criteria betreffende de maximaal toegestane spreiding in ionintensiteit gehanteerd.

De kans op het voorkomen van valspositieve is bij de gevolgde methode aanwezig. Wanneer het gehalte van een positief geïdentificeerde component hoger is dan de toegestane tolerantie dan is vervolgonderzoek waarbij de EG criteria worden gehanteerd noodzakelijk. Eventueel kunnen de onderhavige analyseresultaten hiervoor gebruikt worden.

Bereken het gehalte aan vluchtige organische stoffen in grond (mg/kg) met behulp van de volgende formule:

Standaard 0,2 µg/ml calibratie

$$C_{m,a} = \frac{1}{RR_{as}} \times \frac{R_{e,a}}{R_{e,is}} \times \frac{m_{e,is}}{m} \times \frac{1}{ds} \times \left(1 + \frac{(1-ds) \times m}{50} \right)$$

$C_{m,a}$:	gehalte aan analyt a in het monster, in mg/kg.
$R_{e,a}$:	responsie van het kwantificeringsion van analyt a in het extract van het monster.
$R_{e,is}$:	responsie van het kwantificeringsion van de interne standaard in het extract van het monster.
$m_{e,is}$:	massa van de interne standaard toegevoegd aan het extract, in µg (= 10 µg).
m	:	massa van het in bewerking genomen monster, in g (= 50 g).
ds	:	het gehalte aan droge stof van het veldvochtige monster bepaald door drogen bij 105°C volgens NEN 5747 in kg/kg.

$1 + \frac{(1-ds) \times m}{50}$: correctiefactor voor de verdunning van de methanol met in het monster aanwezig water.

RR_{as}	:	relatieve responsie uitgedrukt als: $\frac{R_{s,a}}{R_{s,is}} \times \frac{C_{s,is}}{C_{s,a}}$
$R_{s,a}$:	responsie van het kwantificeringsion van analyt a in de standaardoplossing.
$R_{s,is}$:	responsie van het kwantificeringsion van de interne standaard in de standaardoplossing.
$C_{s,is}$:	gehalte van de interne standaard toluene (d5) en naftaleen (d8) in de standaardoplossing, in µg/ml (= 0,2 µg/ml).
$C_{s,a}$:	gehalte van analyt a in de standaardoplossing, in µg/ml (= 0,2 µg/ml).

Verifieer de juistheid van de responsie van de interne standaarden als volgt:

Bereken met onderstaande formule de relatieve responsieverhouding RRV:

$$RRV = \frac{R_{e,tol}}{R_{e,naf}} \times \frac{R_{s,naf}}{R_{s,tol}}$$

waarin:

RRV	:	relatieve responsieverhouding;
$R_{e,tol}$:	responsie van toluene (d5);
$R_{e,naf}$:	responsie van naftaleen (d8);
$R_{s,tol}$:	responsie van toluene (d5) in de werkstandaardoplossing;
$R_{s,naf}$:	responsie van naftaleen (d8) in de werkstandaardoplossing;

De theoretische waarde van de relatieve responsieverhouding RRV bedraagt 1,000. Indien $RRV = 1,00 \pm 0,05$ worden de interne standaarden beschouwd als

juist gekwantificeerd en wordt toluen (d5) als interne standaard gebruikt. Indien $RRV < 0,95$ of $RRV > 1,05$ moet het gaschromatogram worden gecontroleerd op een juiste kwantificering van beide interne standaarden. Let daarbij vooral op de piekvormen en piekbreedtes. Is de kwantificering juist uitgevoerd dan wordt voor $RRV < 1,05$ nog steeds toluen (d5) als interne standaard gebruikt. Indien $RRV > 1,05$ wordt naftaleen (d8) als interne standaard gebruikt.

1.10 Nauwkeurigheid

Van de onderzochte componenten is de aantoonbaarheidsgrens berekend volgens de methode gegeven door [3]. De berekende waarden zijn vermeld in tabel 1.1 en zijn gebaseerd op metingen op een niveau van 0,2 mg/kg.

Validatie zal plaats vinden in het kader van het Actieprogramma "Normalisatie en validatie van milieumeetmethoden 1993-1997".

1.11 Controle analysegang

Voor de controle van de gehele analysegang kunnen een aantal metingen uitgevoerd worden.

In deze paragraaf staat aangegeven welke procedures gevolgd kunnen worden en aan welke criteria minimaal moet worden voldaan.

1.11.1 Blanco

Voer de analyse vanaf 1.7.1 uit zonder grond in bewerking te nemen. Het resultaat van de blanco analyse mag per component niet hoger zijn dan 10% van het minimaal te rapporteren gehalte.

1.11.2 Surrogaatstandaard

Het terugvindingspercentage dient in ieder monster, afhankelijk van de component, minimaal 60% en maximaal 110% te bedragen.

1.11.3 Terugvinding van de te meten stoffen

1.11.3.1 Werkwijze

Weeg 50 gram metselzand af in een 200 ml centrifugebuis (1.5.3) voeg 1 ml van elk van de mengstandaard (1.4.8) toe en 1 ml van de surrogaat standaard (1.4.10) toe en voer de analyse uit vanaf 1.7.1.

De minimale vereiste recovery per component is vermeld in tabel 1.1.

1.12 Verslag

Het verslag moet tenminste de volgende gegevens bevatten:

- a) De gegevens die noodzakelijk zijn voor de identificatie van het onderzochte monster;
- b) Een verwijzing naar dit voorschrift;
- c) Een lijst van die stoffen die positief zijn geïdentificeerd met bijbehorende gehalte;
- d) De eventuele bijzonderheden, tijdens de bepaling waargenomen;
- e) Alle niet in dit voorschrift voorgeschreven handelingen, die het resultaat kunnen hebben beïnvloed.

1.13 Publicaties

- [1] Chemiekaarten, gegevens voor veilig werken met chemicaliën, tiende editie, uitgave Nederlands Instituut voor Arbeidsomstandigheden (NIA), Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie (VNCI) en Samson H.D. Tjeenk Willink, Alphen aan den Rijn (1994-1995).
- [2] F.P.J. Lamé, Een interim protocol voor de toetsing van partijen grond; TNO rapport R94/207, 1994.
- [3] H.J. van de Wiel, M.A.F.P. van Rooij, H. Janssens, Prestatiekenmerken voor meetmethoden, RIVM rapport nr. 219101004, november 1994.

Titels van vermelde normen:

NVN 5730	Bodem. Monstervoorbehandeling voor de bepaling van organische parameters in grond, november 1991.
ontwerp-NVN 5732	Bodem. Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en naftaleen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de "purge and trap" methode en thermische desorptie, januari 1994.
NPR 5741	Bodem. Boorsystemen en monsternemingstoestellen voor grond, sediment en grondwater, die worden toegepast bij bodemverontreinigingsonderzoek, februari 1994.
ontwerp-NEN 5743	Bodem. Monsterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van vluchtige verbindingen, november 1993.
NEN 5747	Bodem. Bepaling van het vochtgehalte en het gehalte aan droge stof van veldvochtige grond, augustus 1990.

Tabel 1.1 Identificatie- en kwantificeringsionen, aantoonbaarheidsgrens en terugvinding van de vluchtige componenten

Verbindingen	CAS-nummer	Kwantificerings-ion(en) (m/z)	Identificatie-ionen (m/z)	Aantoonbaarheidsgrens (mg/kg)	Terugvinding (%)
acrylonitril	107-13-1	NB	NB		
bifenyyl	92-52-4	154	152;153;154	0,05	30
bis(2-chloorisopropyl)ether	39638-32-9	45;121	39;41;45	0,05	30
catechol	120-80-9	NB	NB		
2-chloortolueen	95-49-8	91;126	63;91;126	0,01	80
3-chloortolueen	108-49-8	91;126	63;91;126	0,01	80
4-chloortolueen	106-43-4	91;126	63;91;126	0,01	80
p-cresol	106-44-5	NB	NB		
cyclohexanon	108-94-1	NB	NB		
1,2-dibroomethaan	106-93-4	107	107;108;109	0,01	80
dichloorpropanen (som) ¹	78-87-5, 142-28-9, 594-20-7, 78-99-9	--	GG	0,01	
1,3-dichloorpropeen	542-75-6	--	GG	0,05	
epichloorhydrine	106-89-8	--	GG	0,05	
fenol	108-95-2	NB	NB		
heptaan	142-82-5	57;71	41;43;57	0,05	80
hexachloorethaan	67-72-1	201	119;201;203	0,02	80
1-hydroxynaftaleen (α -Naftol)	90-15-3	NB	NB		
isopropylbenzeen	98-82-8	105	79;105;120	0,05	80
naftaleen	91-20-3	128	127;128;129	0,02	80
octaan	111-65-9	43;85	41;43;57	0,05	80
pyridine	110-86-1	79	50;52;79	0,1	50
resorcinol	108-46-3	NB	NB		
1,1,2,2-tetrachloorethaan	79-34-5	83	83;85;131	0,02	80
tetrahydrofuraan	109-99-9	NB	NB		
tetrahydrothiofeen	110-01-0	88	87;88;89	0,05	70
2,4,6-trifluoraniline	363-81-5	147	100;127;147	0,05	30
vinylchloride	75-01-4	62	35;62;64	0,05	70
hexachloorbutadieen (¹³ C4)	87-68-3	264	229;264;266	0,01	>60
naftaleen (d8)	1146-65-2	136	135;136;137		
tolueen (d5)	1603-99-2	96	95;96;97		

NB = Met beschreven methode niet bepaalbaar.

GG = Nog geen gegevens beschikbaar.

¹ = Onder dichloorpropanen (som) wordt verstaan de som van 1,2-dichloorpropanaan [78-87-5], 1,3-dichloorpropanaan [142-28-9], 1,1-dichloorpropanaan [78-99-9] en 2,2-dichloorpropanaan [594-20-7].

Bijlage 2

Bepaling van het gehalte van diverse matig vluchtige bestrijdingsmiddelen en overige organische stoffen in grond met behulp van een gaschromatografische-massaspectrometrische screeningsmethode (GCMS-mv).

2.1 Onderwerp en toepassingsgebied

Dit voorschrift beschrijft een screeningsmethode voor de extractie van matig vluchtige organische contaminanten en - bestrijdingsmiddelen (zie tabel 2.1) uit grond en de daaropvolgende identificatie en kwantificering van de componenten, eventueel na methylering, met behulp van een gaschromatograaf met massaspectrometrische detectie. Het voorschrift is van toepassing op alle soorten grond, die worden bemonsterd, in het kader van het Bouwstoffenbesluit. De aantoonbaarheidsgrens van de bestrijdingsmiddelen in grond varieert tussen 0,01 - 0,05 mg/kg. De aantoonbaarheidsgrens per component is weergegeven in tabel 2.1.

2.2 Beginsel

De grond wordt achtereenvolgens geëxtraheerd met aceton en een mengsel van petroleum-ether en dichloormethaan waarna het extract wordt gedroogd met en gefiltreerd over natriumsulfaat en gesplitst in twee aliquots.

Eén fractiegedeelte wordt geconcentreerd door indampen en na toevoeging van de interne standaarden geanalyseerd m.b.v. de gaschromatograaf-massaspectrometer. Het andere aliquot wordt drooggedampt en het residu wordt gemethyleerd met behulp van een oplossing van boortrifluoride-methanol. Het extract wordt na toevoeging van een interne standaard geanalyseerd op de gaschromatograaf-massaspectrometer. Het rendement van de procedure is afhankelijk van de samenstelling van de onderzochte grond. Deze methode houdt geen rekening met een eventueel onvolledig extractierendement veroorzaakt door structuur en samenstelling van het grondmonster.

2.3 Definities

Surrogaat: Bekende hoeveelheid van een niet in het monster aanwezige stof, die wordt toegevoegd aan het analysemonster.

Interne standaard: Bekende hoeveelheid van een niet in het monster aanwezige stof, die wordt toegevoegd aan het te meten extract.

2.4 Regentia en hulpstoffen

Alle te gebruiken reagentia en hulpstoffen moeten van zodanige kwaliteit zijn dat de daarin aanwezige verontreinigingen niet leiden tot een significante verhoging van de analyseresultaten.

OPMERKING

Zie voor gegevens voor veilig werken met chemicaliën de desbetreffende Chemiekaart [1].

2.4.1 Aceton

2.4.2 Petroleum ether 40-60°C

2.4.3 Dichloormethaan

2.4.4 Natriumsulfaat

Natriumsulfaat moet gedroogd zijn bij 150°C gedurende 16 uur.

2.4.5 Iso-oktaan p.a.

2.4.6 Natriumchloride

2.4.7 NaCl oplossing verzadigd

2.4.8 Ammoniumchloride

2.4.9 Ammoniumchlorideoplossing (0,2 N)

Weeg 10,70 g ammoniumchloride (2.4.8) af en breng dit over in een 1000 ml maatkolf. Vul aan met gedemineraliseerd water tot 1 liter en meng.

2.4.10 Boortrifluoride in methanol (20%)

WAARSCHUWING:

Boortrifluoride is een toxische verbinding. Het wordt dan ook afgeraden de boortrifluoride-methanoloplossing zelf uit boortrifluoride en methanol te bereiden.

2.4.11 PESTICIDEN, HERBICIDEN, CHLOORFENOLEN en CHLOORNITROBENZENEN standaarden (100 µg/ml) (zuiverheid minimaal 99%)

Weeg per component een hoeveelheid van ongeveer 10 mg stof af met een nauwkeurigheid van 0,1 mg in een weegschuitje en breng dit in een 100 ml maatkolf met stop. Voeg zoveel iso-oktaan p.a. (2.4.5) toe dat er een oplossing van 100 µg/ml wordt verkregen, of vul aan tot de maatstreep.

2.4.12 PAK (Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen) standaarden, gelabeled met deuterium (100 µg/ml)

Weeg een hoeveelheid van ongeveer 10 mg stof (Fenantreen (d10), Naftaleen (d8), Acenafteen (d10), Chryseen (d12)) af met een nauwkeurigheid van 0,1 mg in een weegschuitje en breng dit in een 100 ml maatkolf met stop. Voeg zoveel iso-oktaan p.a. (2.4.5) toe dat er een oplossing van 100 µg/ml wordt verkregen, of vul aan tot de maatstreep.

2.4.13 Surrogaat standaard oplossing

Breng 5 ml standaard oplossing Acenafteen (d10) (2.4.12) en 5 ml standaard oplossing Chryseen (d12) (2.4.12) in een maatkolf van 100 ml, vul aan met aceton (2.4.1) en meng. De concentratie bedraagt 5 µg/ml.

2.4.14 Interne standaard oplossing

Breng 5 ml standaard oplossing Naftaleen (d8) (2.4.12) en 5 ml standaard oplossing Fenantreen (d10) (2.4.12) in een 100 ml maatkolf, vul aan met aceton (2.4.1) en meng. De concentratie bedraagt 5 µg/ml.

2.4.15 Mengstandaard PESTICIDEN (zie tabel 2.1) bestrijdingsmiddelen (5 µg/ml)

Breng 5 ml van elke standaard oplossing PESTICIDEN (2.4.11) in een 100 ml maatkolf, vul aan met iso-oktaan p.a. (2.4.5) en meng.

2.4.16 Mengstandaard HERBICIDEN (zie tabel 2.1) bestrijdingsmiddelen (5 µg/ml)

Breng 5 ml van elke standaard oplossing HERBICIDEN (2.4.11) in een 100 ml maatkolf, vul aan met iso-oktaan p.a. (2.4.5) en meng.

2.4.17 Mengstandaard CHLOORFENOLEN en CHLOORNITROBENZENEN (zie tabel 2.1) (5 µg/ml)

Breng 5 ml van elke standaard oplossing CHLOORFENOLEN en CHLOORNITROBENZENEN (2.4.11) in een 100 ml maatkolf, vul aan met iso-oktaan p.a. (2.4.5) en meng.

2.4.18 Calibratieoplossing PESTICIDEN (1 µg/ml)

Breng 10 ml van de mengstandaard pesticiden (2.4.15) en 10 ml van de surrogaat standaardoplossing (2.4.13) en 10 ml van de interne standaardoplossing

(2.4.14) in een maatkolf van 50 ml en vul aan met iso-oktaan (2.4.5). De concentratie aan pesticiden bedraagt 1 µg/ml. De concentratie van de surrogaatstandaarden Acenafteen (d10) en Chryseen (d12) bedraagt eveneens 1 µg/ml. De concentratie van de interne standaarden Fenantreen (d10) en Naftaleen (d8) bedraagt eveneens 1 µg/ml.

2.4.19 Calibratieoplossing HERBICIDEN

Breng 10 ml van de mengstandaard herbiciden (2.4.16) en 10 ml van de surrogaatstandaardoplossing (2.4.13) en 10 ml van de interne standaardoplossing (2.4.14) in een maatkolf van 50 ml en vul aan met iso-oktaan. De concentratie aan herbiciden bedraagt 1 µg/ml. De concentratie van de surrogaatstandaarden Acenafteen (d10) en Chryseen (d12) bedraagt eveneens 1 µg/ml. De concentratie van de interne standaarden Fenantreen (d10) en Naftaleen (d8) bedraagt eveneens 1 µg/ml.

2.4.20 Calibratieoplossing CHLOORFENOLEN en CHLOORNITROBENZENEN

Breng 10 ml van de mengstandaard chloorfenolen en chloornitrobenzenen (2.4.17) en 10 ml van de surrogaatstandaardoplossing (2.4.13) en 10 ml van de interne standaardoplossing (2.4.14) in een maatkolf van 60 ml en vul aan met iso-oktaan (2.4.5). De concentratie aan chloorfenolen en chloornitrobenzenen bedraagt 1 µg/ml. De concentratie aan herbiciden bedraagt 1 µg/ml. De concentratie van de surrogaatstandaarden Acenafteen (d10) en Chryseen (d12) bedraagt eveneens 1 µg/ml. De concentratie van de interne standaarden Fenantreen (d10) en Naftaleen (d8) bedraagt eveneens 1 µg/ml.

2.5 Toestellen en hulpmiddelen

Gebruikelijk laboratoriumglaswerk, vrij van storende componenten. Het te gebruiken glaswerk moet volgens de gebruikelijke reinigingsprocedure worden behandeld.

2.5.1 Ultra Turrax mengstaafmixer met regelbare snelheid

2.5.2 Centrifuge buizen

Centrifugebuizen van 200 ml, glas of teflon (147 x 56 mm).

OPMERKING

In verband met breuk verdient uit veiligheidsoverwegingen teflon de voorkeur.

2.5.3 Gecalibreerde puntbuizen, 15 ml

2.5.4 Centrifuge

Centrifuge geschikt voor centrifugebuizen van 200 ml, met een zodanige rotatiefrequentie dat de radiale versnelling 2000 tot 3000 maal de zwaarteveldsterkte (g) is.

2.5.5 Glazen trechters

Glazen trechters met Ø = 10 cm.

2.5.6 Cultuurbuizen

Cultuurbuizen van 25 ml.

2.5.7 Platbodemkolven

Platbodemkolven van 200 ml met ingeslepen stop NS19/32.

2.5.8 Rotatiefilmverdamer met mechanische pomp

2.5.9 Afsluitbare injectieflesjes met teflon gecoate septa

2.5.10 Volumepipetten, instelbaar, gec calibreerd

2.5.11 Vortex mixer

2.5.12 Gaschromatograaf/massaspectrometer

Gaschromatograaf/massaspectrometer bestaande uit gaschromatograaf en Autosampler en Personal Computer voor acquisitie en dataverwerking.

Capillaire kolom met apolaire stationaire fase, l=30 m; i.d.= 0.25 mm en filmdikte = 0.25 μ m.

Massaspectrometer met "Electron Impact (EI)" ionisatie; minimale scanbereik 60-500 amu

Gevoeligheid massaspectrometer:

Injectie van 10 pg hexachloorbenzeen dient minimaal een signaal/ruis verhouding op te leveren van 10:1 voor het molecuulion m/z 284, wanneer de massaspectrometer gescand wordt van 100 tot 300 amu met een scansnelheid van 2 scans per seconde bij een gaschromatografische piekbreedte van 2 seconden op halve hoogte.

2.6 Monsterneming, monsterconservering en monstervoorbehandeling

2.6.1 Monsterneming

Neem de monsters volgens NEN 5742 met gebruikmaking van monsternemingstoestellen volgens NPR 5741. Raadpleeg bij toetsing van partijen grond het interim protocol voor de toetsing van partijen grond (bijlage F van deze uitvoeringsregeling).

2.6.2 Monsterconservering en monstervoorbehandeling

Neem monsters zo snel mogelijk, doch in ieder geval binnen 7 dagen na monsterneming, in bewerking. Bewaar de monsters in het donker bij 2-4°C. Verwijder handmatig de voor het onderzoek niet relevante, grove bestanddelen. Homogeniseer het monster door krachtig roeren. Bepaal vervolgens het gehalte aan droge stof van het monster volgens NEN 5747.

2.7 Werkwijze

2.7.1 Algemeen

De grond wordt, na bevochtiging met een ammoniumchlorideoplossing (2.4.9), geëxtraheerd met aceton (2.4.1) en vervolgens met petroleum-ether/dichloormethaan (2.4.2) waarna de organische fase wordt gedroogd met natriumsulfaat. Het extract wordt gefiltreerd over een natriumsulfaat filter en gesplitst in tweemaal 100 ml.

De fractie voor de bepaling van PESTICIDEN, CHLOORFENOLEN en CHLOORNITROBENZENEN wordt ingedampt tot 2 ml. Na toevoeging van de interne standaarden wordt geïnjecteerd en op de GC-MS en in fullscan mode geanalyseerd.

De fractie voor de bepaling van HERBICIDEN wordt ingedampt tot net droog en gemethyleerd met een boortrifluoride-methanol oplossing. Na 3 min koken wordt het residu geëxtraheerd met iso-oktaan en wordt de organische fase na toevoeging van de interne standaarden geïnjecteerd op de GC-MS en in fullscan mode geanalyseerd.

2.7.2 Voorzorgsmaatregelen

Bij de analyse van bestrijdingsmiddelen dient men beschermende kleding te dragen zoals bril, jas en handschoenen. De handelingen moeten zoveel mogelijk, maar dit geldt beslist voor de derivatisering van de herbiciden, in afzuigkasten worden uitgevoerd.

2.7.3 Analysemonster

Neem tweemaal 20 gram veldvochtige grond in bewerking.

2.7.4 Omschrijving procedure algemeen

Weeg (in duplo) 20 g veldvochtige grond af in een 200 ml centrifugebuis (2.5.2) en voeg 500 μ l surrogaatstandaard (2.4.13) toe. Voeg toe 10 ml 0,2 N ammoniumchloride oplossing (2.4.9) en zwenk dusdanig dat alle grond bevochtigd wordt. Voeg aan het grondmonster 30 ml aceton (2.4.1) toe en meng met behulp van de Ultra Turrax (2.5.1) gedurende 20 seconden. Voeg vervolgens toe 30 ml petroleum-ether (2.4.2) en 30 ml dichloormethaan (2.4.3). Meng wederom met de Ultra Turrax gedurende 60 seconden. Voeg toe 30 g gedroogd natriumsulfaat (2.4.4) en meng dit goed door de grond zodat er een korrelig geheel gevormd wordt met daarboven één (de organische) fase. Centrifugeer bij een zodanige rotatiefrequentie, dat de bovenstaande vloeistof helder is. Gewoonlijk is dit het geval bij een radiale versneling van 2000 maal de zwaarteveldsterkte (g) (bij de meeste centrifuges is dit 3000 toeren) en een centrifugetijd van 10 minuten. Combineer de extracten van de duplo analysemonsters door de organische fases te filteren over natriumsulfaat op glaswol via een trechter in een 200 ml maatcilinder. Spoel het residu in elke centrifugebuis na met 10 ml petroleum-ether en breng ook dit via het filter in de maatcilinder. Vul het extract aan tot 200 ml. Splits het extract in twee porties van 100 ml en breng over in 200 ml platbodemplaten (2.5.7).

2.7.5 Omschrijving vervolprocedure voor PESTICIDEN, CHLOORFENOLEN en CHLOORNITROBENZENEN

Damp het extract in aan de rotatiefilmverdamper tot \pm 5 ml en breng het residu over in een 15 ml gecalibreerde puntbuis (2.5.3). Damp in tot een volume kleiner dan 2 ml en voeg toe 0,5 ml interne standaard gelabelde PAK's Naftaleen (d8) en Fenanthreen (d10) (2.4.14). Vul aan tot 2,5 ml met iso-oktaan en meng op de Vortex mixer (2.5.11). Breng \pm 1 ml over een GC-flesje en sluit af (2.5.9).

2.7.6 Omschrijving vervolprocedure voor HERBICIDEN

Damp het extract in aan de rotatiefilmverdamper tot net droog. Breng in de kolf 5 ml boortrifluoride-methanol oplossing (2.4.10) en breng het geheel aan de kook. Laat de oplossing nog 3 min doorkoken waarbij de damp wordt gerefluxed m.b.v. een terugvloeikoeler. Voeg na afkoelen toe 2 ml iso-oktaan en 15 ml verzadigde natriumchloride oplossing (2.4.7) en schud krachtig. Breng het totale extract over in een 25 ml cultuurbuis en pipetteer de bovenste organische laag af in een 15 ml gecalibreerde puntbuis en voeg toe 0,5 ml interne standaard gelabelde PAK's Naftaleen (d8) en Fenanthreen (d10). Vul aan tot 2,5 ml met iso-oktaan en meng op de Vortex mixer. Breng het extract of een deel ervan over in een GC-vial en sluit af met een cap.

2.8 Meting

2.8.1 Instellingen gaschromatograaf en massaspectrometer

Optimaliseer de apparatuur en gebruik onderstaande instellingen als uitgangspunt.

Injecteer 2 μ l extract splitless op de capillaire kolom onder de volgende condities:

Temperatuur:

- Injectiepoort 240°C, Transfer line 260°C, Trap manifold 220°C,

- Oven programma:

Temp (°C)	Rate (°C/min)	Tijd (min)	Totaal (min)
80°C	0.0	2.00	2.00
300°C	8.0	27.50	29.50

Splitter open na 2 minuten; Splitvent 22 ml/min,
Dragergas Helium, 1-2 ml/min

Scanbereik massaspectrometer: 60-480 amu

Scansnelheid massaspectrometer: 1,2 scan/s

2.8.2 Calibratie

Injecteer de calibratieoplossing (2.4.18 of 2.4.19 of 2.4.20). Voer de analyse uit onder de condities vastgesteld in 2.8.1. Neem het gaschromatogram van de calibratiestandaard op. Bepaal aan de hand van dit gaschromatogram de retentietijden van alle matig vluchtige stoffen, de interne standaard en de surrogaat standaard en gebruik deze gegevens, samen met de massaspectrometrische grootheden te weten oppervlak(ken) kwantificeringsion(en) en gereduceerd spectrum, voor identificatie en kwantificatie.

2.8.3 Meting monsters

Injecteer de extracten van de monsters verkregen onder 2.7.5 of 2.7.6 . Voer de analyse uit onder de condities vastgesteld in 2.8.1.

2.9 Resultaten

2.9.1 Identificatie

Bij de identificatie van een bepaalde component zijn er twee criteria waaraan voldaan moet worden voor een positieve identificatie, namelijk een gaschromatografisch criterium en een massaspectrometrisch criterium.

2.9.1.1 Gaschromatografisch criterium

De relatieve retentietijd (RRT) van de te bepalen component wordt gedefinieerd als de verhouding van de absolute retentietijd (RT) in seconden van de te bepalen analyt ten opzichte van de absolute retentietijd in seconden van de dichtstbijzijnde interne standaard (RT_{is}). Meet alle absolute retentietijden op basis van de kwantificeringsionen. Bereken de relatieve retentietijd, deze dient gelijk te zijn aan de RRT van de component in het standaardmengsel + of - $5s/RT_{is}$.

2.9.1.2 Massaspectrometrisch criterium

Bereken van de piek in het monster de relatieve intensiteiten van de drie grootste ionen (tabel 2.1) in het massaspectrum, na achtergrond correctie berekend. Deze dienen een overeenstemmende intensiteitverhouding te hebben als de overéénkomende ionen van dezelfde component in de standaard. Dat wil zeggen, dat de identificatie positief is, als de fragmentionen uitgedrukt als fractie van het ion met de grootste intensiteit dezelfde intensiteitsverhouding ($\pm 30\%$ absoluut) hebben als de overéénkomstige fragmentionen van die component in de standaard.

Voor een ion met een relatieve intensiteit in het referentiespectrum van 50% mag de relatieve intensiteit van het overéénkomstige ion liggen tussen 20% en 80%.

Wanneer voldaan wordt aan bovenstaande criteria kan een positief resultaat worden afgegeven.

OPMERKING

Aangezien de beschreven methode een screenings methode is en geen confirmatie methode worden niet de EG criteria betreffende de maximaal toegestane spreiding in ionintensiteit gehanteerd.

De kans op het voorkomen van valspositieve is bij de gevolgde methode aanwezig. Wanneer het gehalte van een positief geïdentificeerde component hoger is dan de toegestane tolerantie dan is vervolgonderzoek waarbij de EG criteria worden gehanteerd noodzakelijk. Eventueel kunnen de onderhavige analyseresultaten hiervoor gebruikt worden.

2.9.2 Berekening gehalten

Bereken het gehalte aan bestrijdingsmiddelen in grond (mg/kg) met behulp van de volgende formule:

Standaard 1 µg/ml calibratie.

$$C_{m,a} = \frac{1}{RR_{as}} \times \frac{R_{e,a}}{R_{e,is}} \times \frac{m_{e,is}}{m} \times \frac{1}{ds}$$

$C_{m,a}$:	gehalte aan analyt a in het monster, in mg/kg.
$R_{e,a}$:	responsie van het kwantificeringsion van analyt a in het extract van het monster.
$R_{e,is}$:	responsie van het kwantificeringsion van de interne standaard in het extract van het monster.
$m_{e,is}$:	massa van de interne standaard toegevoegd aan het extract, in µg (= 2,5 µg).
m	:	massa van het in bewerking genomen monster, in g (= 20 g).
ds	:	het gehalte aan droge stof van het veldvochtige monster bepaald door drogen bij 105 °C volgens NEN 5747 in kg/kg.

RR_{as}	:	de relatieve responsie uitgedrukt als: $\frac{R_{s,a}}{R_{s,is}} \times \frac{C_{s,is}}{C_{s,a}}$
$R_{s,a}$:	responsie van het kwantificeringsion van analyt a in de standaardoplossing.
$R_{s,is}$:	responsie van het kwantificeringsion van de interne standaard in de standaardoplossing.
$C_{s,is}$:	gehalte van de interne standaard Naftaleen (d8) en Fenantreen (d10) in de standaardoplossing, in µg/ml (= 1 µg/ml).
$C_{s,a}$:	gehalte van analyt a in de standaardoplossing, in µg/ml (= 1 µg/ml).

Verifieer de juistheid van de responsie van de interne standaarden als volgt:

Bereken met onderstaande formule de relatieve responsieverhouding RRV:

$$RRV = \frac{R_{e,naf}}{R_{e,fen}} \times \frac{R_{s,fen}}{R_{s,naf}}$$

waarin:

RRV	:	relatieve responsieverhouding;
$R_{e,naf}$:	responsie van naftaleen;
$R_{e,fen}$:	responsie van fenantreen;
$R_{s,naf}$:	responsie van naftaleen in de werkstandaardoplossing;
$R_{s,fen}$:	responsie van fenantreen in de werkstandaardoplossing;

De theoretische waarde van de relatieve responsieverhouding RRV bedraagt 1,00. Indien $RRV = 1,00 \pm 0,05$ worden de interne standaarden beschouwd als juist gekwantificeerd en wordt naftaleen als interne standaard gebruikt. Indien $RRV < 0,95$ of $RRV > 1,05$ moet het gaschromatogram worden gecontroleerd op een juiste kwantificering van beide interne standaarden. Let daarbij vooral op de piekvormen en piekbreedtes.

Is de kwantificering juist uitgevoerd dan wordt voor $RRV < 1,05$ nog steeds naftaleen als interne standaard gebruikt. Indien $RRV > 1,05$ wordt fenantreen als interne standaard gebruikt.

2.10 Nauwkeurigheid

Van de onderzochte componenten is de aantoonbaarheidsgrens berekend volgens de methode gegeven door [3]. De berekende waarden zijn vermeld in tabel 2.1 en zijn gebaseerd op metingen op een niveau van 0,33 mg/kg.

Validatie zal plaats vinden in het kader van het Actieprogramma "Normalisatie en validatie van milieumeetmethoden 1993-1997".

2.11 Controle analysegang

Voor de controle van de gehele analysegang kunnen een aantal metingen uitgevoerd worden.

In dit hoofdstuk staat aangegeven welke procedures gevolgd kunnen worden en aan welke criteria minimaal moet worden voldaan.

2.11.1 Blanco

Voer de analyse vanaf 2.7.4 uit zonder grond in bewerking te nemen. Het resultaat van de blanco analyse mag per component niet hoger zijn dan 10% van het minimaal te rapporteren gehalte.

2.11.2 Surrogaat standaard

Het terugvindings-percentages dient in ieder monster, afhankelijk van de component, minimaal 40% en maximaal 110% te bedragen.

2.11.3 Terugvinding van de te meten stoffen

2.11.3.1 Werkwijze

Weeg 20 gram metselzand af in een 200 ml centrifugebuis (2.5.2) voeg 1 ml van elk van de mengstandaarden (2.4.15; 2.4.16; 2.4.17) toe en 1 ml van de surrogaat standaard (2.4.13) toe laat het oplosmiddel afdampen aan de lucht en voer de analyse uit vanaf 2.7.4.

De minimale vereiste recovery per component is vermeld in tabel 2.1.

2.12 Verslag

Het verslag moet tenminste de volgende gegevens bevatten:

- a) De gegevens die noodzakelijk zijn voor de identificatie van het onderzochte monster;
- b) Een verwijzing naar dit voorschrift;
- c) Een lijst van die stoffen die positief zijn geïdentificeerd met bijbehorende gehalte;
- d) De eventuele bijzonderheden, tijdens de bepaling waargenomen;
- e) Alle niet in dit voorschrift voorgeschreven handelingen, die het resultaat kunnen hebben beïnvloed.

2.13

Publicaties

- [1] Chemiekaarten, gegevens voor veilig werken met chemicaliën, tiende editie, uitgave Nederlands Instituut voor Arbeidsomstandigheden (NIA), Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie (VNCI) en Samson H.D. Tjeenk Willink, Alphen aan den Rijn (1994-1995).
- [2] F.P.J. Lamé, Een interim protocol voor de toetsing van partijen grond; TNO rapport R94/207, 1994.
- [3] H.J. van de Wiel, M.A.F.P. van Rooij, H. Janssens, Prestatiekenmerken voor meetmethoden, RIVM rapport nr. 219101004, november 1994.

Titels van vermelde normen:

- NPR 5741 Bodem. Boorsystemen en monsternemingstoestellen voor grond, sediment en grondwater, die worden toegepast bij bodemverontreinigingsonderzoek, februari 1994.
- NEN 5742 Bodem. Monsterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtige organische verbindingen en fysisch-chemische eigenschappen, juni 1991.
- NEN 5747 Bodem. Bepaling van het vochtgehalte en het gehalte aan droge stof van veldvochtige grond, augustus 1990.

Tabel 2.1 Identificatie- en kwantificeringsionen, aantoonbaarheidsgrens en terugvinding van de componenten

Verbinding	CAS-nummer	Kwantificerings-ion(en) (m/z)	Identificatie-ionen (m/z)	Aantoonbaarheidsgrens (mg/kg)	Terugvinding (%)
PAK's					
Acenafteen (d10)	15067-26-2	164	160;162;164		>40
Chryseen (d12)	1719-03-5	240	236;240;241		>40
Naftaleen (d8)	1146-55-2	136	135;136;137		
Fenantreen (d10)	1517-22-2	188	160;187;188		
BESTRIJDINGSMIDDELEN:					
2-Chloornaftaleen	91-58-7	162;164	127;162;164	0,10	90
Hexachloorbutadieën	87-68-3	225	190;225;227	0,03	75
Atrazine	1912-24-9	200	68;200;215	0,03	75
Azinfos-ethyl	2642-71-9	132;160	77;104;132	0,06	25
Azinfos-methyl	86-50-0	132;160	77;132;160	0,07	25
Chloordaan-alpha	57-74-9	375	373;375;376	0,04	75
Demeton-S-methylsulfon	17040-19-6	169	109;125;169	0,10	50
Diazinon	333-41-5	179	137;179;304	0,04	65
Dichloorvos	62-73-7	109;185	78;79;109	0,04	80
Dimethoat	60-51-5	125	87;93;125	0,03	80
Disulfoton	298-04-4	245;273	60;88;89	0,06	70
Fenitrothion	122-14-5	260;277	109;125;277	0,06	90
Linuron	330-55-2	160;248;250	60;61;62	0,04	75
Malathion	121-75-5	173;284	93;125;173	0,04	75
Monolinuron	1746-81-2	126;253	61;214;215	0,03	85
Parathion(-ethyl)	56-38-2	291	97;109;291	0,04	75
Triazofos	24017-47-8	285;314	77;161;162	0,07	40
Trichloorfon	52-68-6	109	79;82;109	0,04	75
CHLOORNITROBENZENEN:					
1-chloor-2-nitrobenzeen	88-73-3	157	75;99;157	0,2	50
1,2-dichloor-4-nitrobenzeen	99-54-7	191	109;145;191	0,2	60
HERBICIDEN :					
2,4-D	94-75-7	234*	199;234;236*	0,03	80
2,4,5-T	93-76-5	268;270*	233;235;270*	0,04	80
Dichloorprop	120-36-5	248*	162;164;248*	0,03	80
MCPA	94-74-6	214*	77;141;214*	0,03	80
Mecoprop	16484-77-8; 25333-13-15	228*	107;169;228*	0,03	80
CHLOORFENOLEN :					
4-Chloorfenol	106-48-9	128	65;128;130	0,1	60
4-Chloor-3-methylfenol	59-50-7	142	77;107;142	0,1	60
2,3-Dichloorfenol	576-24-9	162	63;126;162	0,1	50
2,6-Dichloorfenol	87-65-0	162	63;162;164	0,1	60
3,4-Dichloorfenol	95-77-2	162	160;162;164	0,2	40
3,5-Dichloorfenol	591-35-5	162	99;162;164	0,2	40
2,3,4-Trichloorfenol	15950-66-0	196	97;196;198	0,1	40
2,3,5-Trichloorfenol	933-78-8	196	160;196;198	0,1	40
2,3,4,5-Tetrachloorfenol	4901-51-3	232	230;232;234	0,1	40
Pentachloorfenol	87-86-5	266	264;266;268	0,1	30

* De kwantificerings- en identificatieionen van de herbiciden hebben betrekking op de gemethyleerde reactieproducten van genoemde componenten.

Kort verslag workshop GCMS-voorschriften

1. Inleiding m.b.t. doel van de workshop en de wensen van het beleid.

Doel van de workshop is:

Inhoudelijk overeenstemming te krijgen over de mogelijkheid om GCMS-voorschriften op te stellen voor het meten van zoveel mogelijk verschillende organische verbindingen in verschillende milieumatrices.

Aan de hand van de conclusie m.b.t. tot dit doel moet dan nader bezien worden hoe dit in concrete projecten in het kader van het actieprogramma normalisatie en validatie kan worden ondergebracht.

De randvoorwaarden van het beleid zijn daarbij als volgt:

- primaire doel van uit de directie bodem een voorschrift te ontwikkelen voor de analyse van de stoffen die voorkomen op de stoffenlijsten in het bouwstoffenbesluit. Deze lijsten zijn gebaseerd op de lijsten met streef- en interventiewaarden. Ook de nog in ontwikkeling zijnde interventiewaarden AmvB.
- secundaire doel is om bij de ontwikkeling van het voorschrift ook zoveel mogelijk rekening te houden met andere milieumatrices zoals bijvoorbeeld afvalstoffen en oppervlaktewater en drinkwater.
- Het beleid heeft behoeften aan zowel voorschriften die voor conformatie geschikt zijn als zogenaamde screeningsmethoden.

2. Inleiding over de resultaten van project 44

In de inleiding van Marcel van Leeuwen wordt kort aangegeven wat de resultaten zijn van project 44:

- Streven naar zoveel mogelijk multi-methoden maar het is ook noodzakelijk om voor een aantal bestrijdingsmiddelen specifieke methoden op te stellen. Dit komt kortweg neer op 8 multi methoden en 4 specifiek methoden.
- Voor het ontwikkelen van methoden beginnen bij de matrix water.
- In een vergelijk van de resultaten van het project 24 met die van 44 zo op papier de volgende conclusie getrokken (kunnen) worden m.b.t. de bruikbaarheid van de voorschriften van V24 voor bestrijdingsmiddelen:
 - een 11-tal bestrijdingsmiddelen kunnen zeer waarschijnlijk
 - van 11 andere bestrijdingsmiddelen is enige twijfel maar is het de moeite waard om het ook te proberen
 - voor 12-tal bestrijdingsmiddelen is het vrij zeker dat dit niet zal lukken.

In een bijlage bij dit verslag is aangegeven om welke bestrijdingsmiddelen het gaat.

3. Inleiding over de resultaten van project V24

In de inleiding van Wim Traag wordt kort uit de doeken gedaan hoe het voorschrift ontwikkelen is en wat daarbij de afwegingen waren.

- Gekozen om bij de extractie en opwerking te streven naar zo min mogelijk verschillende methoden. Dit heeft geleid tot twee verschillende extracties (purge en trap voor vluchtig) en een vloeistof-vloeistof extractie met twee verschillende opwerkingstrajecten.
- Gezien de haast van het project zijn de resultaten is er slechts beperkt geëxperimenteerd met naar slechts beperkt geldig. In een vervolg zou er onder meer gekeken moeten worden naar het valideren naar meer verschillende bodemtypen en nog meer stoffen.
- Weliswaar zijn nog slechts een beperkte set aan stoffen getoetst maar op basis van die resultaten en verdeling van de stoffen in de twee categorieën vluchtig/niet-vluchtig en polair/apolair lijkt de volgen-

de conclusie gerechtvaardigd. Alle verbindingen behalve de polair vluchtige zijn op dit moment goed te doen met de ontwikkelde voorschriften voor analyse, extractie en opwerking.

4. Discussie

Uit de discussie aan de hand van de voor de workshop opgestelde vragen kwam tot de volgende conclusies:

Voor vraag 1:

Bij het gebruik van (GCMS-)voorschriften is een duidelijke tweedeling te maken in zogenaamde screeningsvoorschriften en confirmatievoorschriften. Bij screeningsvoorschriften is het doel om op zoek te gaan naar zoveel mogelijk verbindingen die potentieel aanwezig kunnen zijn. Het is dus vooral een kwalitatief proces dat ten doel heeft de aanwezigheid van verbindingen aan te tonen. Dit betekent dat er gestreefd moet worden naar een zo laag mogelijk aantal vals negatieven.

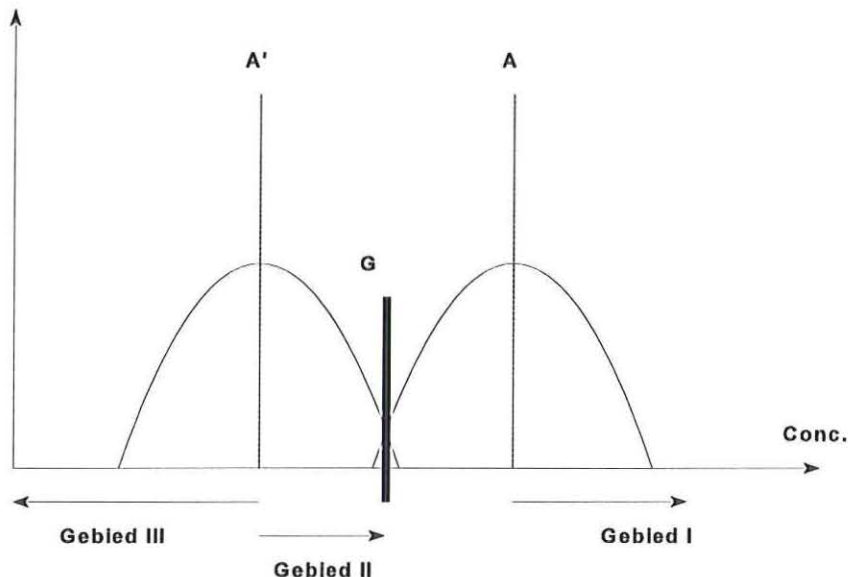
Bij confirmatievoorschrift is het streven aan te tonen dat de betreffende verbindingen ook een zeker betrouwbaarheid kwantitatief aanwezig is boven een bepaalde grenswaarde. De confirmatie volgt dus als bevestiging op de screeningsmethoden. Bij de confirmatie kan, afhankelijk van de betreffende situatie, zowel gebruik gemaakt wordt van dezelfde ruwe data die verkregen zijn bij de screening als van andere analyse technieken indien die voorhanden zijn. In alle gevallen zullen de ruwe data/resultaten op een andere manier bekeken en beoordeeld moeten worden, wil men een "harde" uitspraak willen doen over de gevonden concentratie en de overschrijding van een grenswaarde.

Als belangrijke kenmerken van een screeningsmethoden werden genoemd, de snelheid, de robuustheid en de al dan niet eindig zijn van de lijst met target-compounds die je er mee wilt aantonen.

Bij de nader uitwerking van de beoogde screeningsmethode werden de volgende eisen gesteld:

1. Er moet een eindige lijst met target-compounds worden opgesteld.
2. De ondergrens met betrekking tot stoffen die met de screeningsmethoden aangetoond kunnen worden wordt als volgt gedefinieerd: De terugvinding (recovery) moet $\geq 20\%$ op het niveau van de te toetsen grenswaarden (bijvoorbeeld interventiewaarden). De spreiding ($2s$) moet daarbij, op hetzelfde niveau, $\leq 20\%$ (relatieve standaarddeviatie).

Er blijkt dat er nog wel wat verschillende ideeën heersen met betrekking tot welke eisen er aan een confirmatiemethoden gesteld moeten worden dit hangt ook nauw samen met de ideeën over wat analytisch chemisch op dit praktisch/technisch haalbaar is. Wel is iedereen het over eens dat bij de confirmatiemethoden (en dus ook voor de screeningsmethoden) dat er per stof, afhankelijk van de concentratie waarin de stof in de matrix aanwezig is, verschillende grenzen zijn te definiëren m.b.t. de uitspraak die gedaan kan worden m.b.t. de betreffende stof een bepaalde wettelijke "grens"-waarde overschrijdt. (M.a.w.: de concentratie waarmee de betreffende stof aanwezig is in de matrix overschrijdt met een bepaalde zekerheid de wettelijke "grens"-waarde ligt). Dit wordt in onderstaand figuur weergegeven:



Daarbij is; G de relevante grenswaarde:

In het gebied I; rechts van A geldt:

Alle stofconcentraties die hierboven gevonden met de screeningsmethoden leiden tot een overschrijding van de grenswaarde. De concentratie zijn zo hoog dat confirmatie met een andere techniek niet nodig lijkt.

In het gebied II; tussen A' en A geldt:

Voor alle stoffen in dit gebied gevonden geldt dat er een nieuwe analyse moet worden uit gevoerd. Waarschijnlijk kan dit ook met GCMS maar de ruwe data zal opnieuw bekeken moeten worden met aangepaste randvoorwaarden of er moet een nieuwe analyse worden uitgevoerd waarbij er andere instellingen voor de GCMS worden gebruikt.

In het gebied III; links van A' geldt:

Dat, indien voorhanden, een alternatieve methode gezocht moet worden.

Opmerking: Bij bovenstaand indeling is er vanuit gegaan dat er een goede identificatie van de betreffende stoffen heeft plaatsgevonden.

Voor confirmatie methoden kan grotere specificiteit t.o.v. de screeningsmethoden gehaald worden door:

- specifiekere extractiemethoden toe te passen.
- additionele analysetechnieken toe te passen.

Voor vraag 1 b.

De wensen vanuit het beleid zijn eigenlijk tweeledig. Liefst een zo gevoelig mogelijke confirmatie methode (op streefwaardeniveau) ten behoeve van juridische onderbouwing van overtredingen en screeningsmethoden ter ondersteuning van de handhaving en als eerste stap naar het verkrijgen van juridisch hard bewijs.

Het beleid realiseert zich dat het op dit moment zowel technisch als praktisch niet mogelijk is om aan deze wensen tegemoet te komen. Waarschijnlijk zal ook in de praktijk er ook geen gebruik van gemaakt worden. Het is daarom waarschijnlijk het meest realistisch om te om zo gevoelig

mogelijk screeningsmethoden te ontwikkelen die vooral breed toepasbaar zijn. De brede toepasbaarheid gaat voor op de gevoeligheid. En daarnaast zoveel mogelijk specifiekere methoden te ontwikkelen die, zonodig, als confirmatie gebruikt kunnen worden.

Voor vraag 1c:

Op dit moment is het goed mogelijk brede screeningsmethoden te ontwikkelen die goed zullen werken op het niveau van interventiewaarden. Het streefwaarden niveau zal in veel gevallen niet lukken. Alternatieve gevoeliger confirmatiemethoden zijn waarschijnlijk maar zeer beperkt voorhanden. Op kort termijn zal GCMS (in diverse mode's) waarschijnlijk het enige alternatief blijven. Daarom kan voor bodem en afvalstoffen op de korte termijn gewerkt worden aan specifiekere extractiemethoden die op termijn dan zowel voor GCMS en HPLC technieken gebruikt kunnen worden.

Voor vraag 2:

De volgende milieumatrices meegenomen moeten worden:

- grond/bodem, waterbodem, grondwater, oppervlaktewater, drinkwater, afvalstoffen en bouwstoffen.

Opmerking:

In de afvalstoffenwetgeving weliswaar veel opener gedefinieerd betrekking tot de te meten stoffen.

Maar een voorschrift met een vast aantal target-compounds zou voor de uitvoering van afvalstoffenwetgeving bruikbaar zijn.

Voor vraag 3:

De lijst met verbindingen zou moet worden opgesteld op basis van de relevante regelgeving op het gebied van bodem, waterbodem, oppervlaktewater, drinkwater, afvalstoffen en bouwstoffen.

Voor vraag 4:

Er moet zoveel mogelijk gestreefd worden naar extractie voorschriften die breder toepasbaar zijn. Maar onderkent moet worden dat voor de screeningmethode naar een zo'n breed mogelijk voorschrift gestreefd moet worden en dat zou voor andere meetvoorschriften wel eens te breed kunnen blijken te zijn. Voor de confirmatie-methoden zal er naar meer specifieke extracties en opwerkingen gestreefd worden en dat zou in potentie kunnen overlappen met het ontwikkelen van extractievoorschriften voor ander analysemethoden zoals bijvoorbeeld het vervolg op project 44.

Voor vraag 5:

Het streven is om de scherpste eisen vanuit de regelgeving te halen. De grenzen verschillen per regelgeving nog al. Zo zijn bijvoorbeeld de streefwaarden voor bodem en grondwater analytisch-chemisch gesproken in een aantal gevallen erg laag. Er zal daarom gestreefd moeten worden naar voorschriften die zo laag mogelijk kunnen meten onder technisch haalbare condities. De methoden moeten uitvoerbaar blijven voor een gemiddeld "milieu"-laboratorium.

5. Aanvullende opmerkingen en suggesties:

Paul Frintrop wijst op een (methylerings)-reagens TMSH dat voor fenolische verbindingen zeer goede resultaten schijnt te leveren

Ad de Jong wijst op de mogelijke bruikbare informatie die een internationale werkgroep onderzoek aan strijdgassen kan leveren. Contact zou gelegd kunnen worden via TNO Prins Maurits Laboratorium.

6. Afspraken voor het vervolg:

- Eric Ruwiel schrijft een kort verslagje wat eerst nog becommentarieerd zal worden door Richard Welling, Joop Harmsen, René Wismeijer en Paul Frintrop en wat dan aan alle deelnemers verspreid zal worden.
- Eric Ruwiel schrijft met de hulp van Richard Welling, Joop Harmsen, René Wismeijer, Paul Frintrop, Rob Vreeken en Jan Danckers/Marcel van Leeuwen concept projectdefinities. Deze zullen dan op 2 maart besproken worden op een "traditioneel" aanscherpingsoverleg. Het is dan de bedoeling dat de definitieve projectdefinitie dan op 14 maart door de commissie Kwaliteit wordt besproken.