

Projectnr.: 505.0070

Ontwikkelen van methoden voor het verrichten van identificaties c.q. confirmaties.

Projectleider: W.A. Traag

Rapport 92.30

juni 1992

HET ONTWIKKELEN VAN EEN METHODE VOOR DE SIMULTANE  
BEPALING VAN PLANAIRE CHLOORBIPHENYLEN EN POLYCHLOOR  
DIBENZO-P-DIOXINEN EN FURANEN IN MELK

W.A. Traag, drs. J.A. van Rhijn, dr. W. Kulik, P. van der Spreng, ir. L.G.M.Th. Tuinstra

Afdeling: Organische Contaminanten

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

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370-75400

Telex 75180 RIKIL

Telefax 08370-17717

Copyright 1992, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten.  
Overname van inhoud toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.

## VERZENDLIJST

### INTERN:

directeur

hoofden onderzoekafdelingen

projectleider

programmabeheer en informatieverzorging (2x)

circulatie

bibliotheek (3x)

### EXTERN:

- Dienst Landbouwkundig Onderzoek
- Directie Milieu, Kwaliteit en Voeding
- Directie Wetenschap en Technologie
- RIVM t.a.v. Dr. A.P.J.M. de Jong
- Ministerie van WVC, Rijks Keuringsdienst van waren, Amsterdam, Utrecht
- Begeleidingsgroep dioxinen (Ministerie VROM. dr. J.A. van Zorge (10x)
- Landbouw Universiteit, Wageningen (Prof. dr. J.H. Koeman)
- Haskoning, drs. M.T. de Kok

## ABSTRACT

A method is developed which allows for the simultaneous determination of planar chlorobiphenyls and dioxins in milk using isotope dilution and gaschromatography/high resolution mass spectrometry.

The method is based on gelpermeation chromatography, alumina clean-up and carbon chromatography. With respect to acquisition and data handling the method is highly automated allowing high sample throughput. Influence, mass spectrometric and gaschromatographic, of the planar chlorobiphenyls on the determination of the dioxins and vice versa is studied. Data on recovery, accuracy and reproducibility of results obtained with quality control samples are reported.

7 figures, 8 tables, 15 pages, 10 references

Keywords: dioxins, planars chlorobiphenyls, milk, mass spectrometry, isotope dilution.

## SAMENVATTING

Er is onderzoek uitgevoerd om de in 1990 ontwikkelde methode voor het zowel kwalitatief als kwantitatief bepalen van het dioxinegehalte in melkvet, uit te breiden naar de bepaling van de, qua molekuulstructuur, op de dioxinen gelijkende "planaire" PCB's. De dioxinemethode is qua opwerking en meting aangepast. Het gedrag van planaire PCB's in de diverse stappen bij de opwerkingsprocedure is vergeleken met het gedrag van de dioxinecomponenten. Ten gevolge van de platte structuur van de zogenaamde planaire PCB's, door ontbreken van chlooratomen op de ortho posities, is het fysisch gedrag in de diverse opwerkingsstappen vergelijkbaar met het gedrag van dioxinen. Het gaschromatografisch-massaspectrometrische gedrag van planaire PCB's ten opzichte van dioxinen is bestudeerd.

Gebleken is dat het mogelijk is om met voldoende gevoeligheid de PCB's simultaan met de dioxinen te meten mits het scheidend vermogen van de gebruikte gaschromatografische kolom hoog genoeg is. Een geringe afwijking van de door EPA voorgeschreven diagnostische ionen voorkomt het mogelijkerwijs optreden van interferentie op de pentachloordioxine ten gevolge van PCB169. De acquisitiemethode is uitgebreid met, voor (planaire) PCB's, karakteristieke ionen uit het moleculair cluster. Voor het uitwerken van de resultaten is, naar analogie met de dioxinen, een methode gemaakt uitgaande van een aantal spreadsheet programma's. De methode is getest op interferenties van PCB's op dioxine en vice versa voor zowel standaarden als monsters terwijl ook de herhaalbaarheid en de juistheid van de methode is getest.

INHOUD	BLZ
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	2
1 INLEIDING	5
2 MATERIAAL EN METHODE	5
2.1 Reagentia en apparatuur	5
2.2 Principe van de methode	5
3 UITGEVOERDE EXPERIMENTEN	6
3.1 Opzuiveringsprocedure	6
3.2 Gaschromatografisch-massaspectrometrische meting	7
3.3 Bereiding controlemonsters	11
3.4 Meting standaarden en controlemonsters	12
4 RESULTATEN	13
4.1 Standaarden	13
4.2 Controlemonsters	13
5 CONCLUSIE	13

( )

( )



## 1 INLEIDING

De in 1990 ontwikkelde methode voor de bepaling van polygechloreerde dibenzo-p-dioxinen en -furanen (PCDD/PCDF) in melk is in de afgelopen twee jaar toegepast voor wetenschappelijk onderzoek (1) en voor survey onderzoek. In de literatuur (2-6) verschenen in de afgelopen jaren een aantal artikelen met betrekking tot de aanwezigheid van een aantal zeer toxische PCB isomeren (planaire PCB's).

Van de 209 PCB congenereën zijn er drie isomeren waarvan de ruimtelijke structuur vergelijkbaar is met de structuur van dioxinen en diens gevolg hebben deze isomeren met dioxinen vergelijkbare toxische eigenschappen. Deze drie isomeren, te weten 3,4,3'4'-tetrachloorbiphenyl (CB 77), 3,4,5,3'4'-pentachloorbiphenyl (CB 126) en 3,4,5,3'4'5'-hexachloorbiphenyl (CB 169) zijn zowel op beide para- als op twee of meer meta-posities gesubstitueerd en bevatten geen chlooratomen op de ortho-posities. Door dit substitutiepatroon zijn deze isomeren in staat een met de structuur van 2,3,7,8-tetrachloordibenzo-p-dioxine (2,3,7,8-TCDD) overeenkomstige vlakke configuratie aan te nemen.

De toxiciteit van deze planaire PCB's is onderzocht door McFarland en Clarke (7) en blijkt van dezelfde orde te zijn als die van dioxinen. Om het begrip totale toxiciteit ten gevolge van dioxinen in mengsels te vereenvoudigen en om de gehalten in verschillende monsters te vergelijken is het concept van Toxiciteit Equivalentie Factoren (TEF) ontwikkeld (8,9). Hierbij wordt de toxiciteit van de verschillende dioxinen gerelateerd aan die van de meest toxische; 2,3,7,8-TCDD. De toxiciteit van een mengsel wordt berekend door de relatieve toxiciteit van de individuele componenten op te tellen. De TEF-waarden voor de dioxinen zijn internationaal geaccepteerd terwijl de TEF-waarden voor de planaire PCB's nog onderwerp van discussie zijn.

De gemeten gehalten aan deze planaire PCB's in biologische matrices zijn erg laag. Vergeleken met de niet planaire PCB's zijn de gehalten aan planaire PCB's ongeveer een factor 1000 lager en liggen daardoor in dezelfde orde grootte als de concentraties van dioxinen in dergelijke matrices. Derhalve is een uitgebreide clean-up procedure in combinatie met een groepsspecifieke scheiding tussen planaire en niet planaire PCB's noodzakelijk, omdat anders interferentie zal kunnen optreden.

Door een aantal onderzoekers (2-6) zijn opwerkingsmethoden voor de bepaling van planaire PCB's in biologische matrices beschreven waarvan met name de opzuiveringsprocedure vergelijkbaar is met die welke gebruikt wordt bij de opwerking voor

dioxine-analyses, waarbij de vereiste groepsspecifieke scheiding bewerkstelligd wordt op een koolkolom. Naar aanleiding van de gegevens uit de literatuur en de meetresultaten van het lopende dioxinenonderzoek ontstond de vraag in hoeverre het mogelijk is met de beschreven methode naast dioxinen, tegelijkertijd in dezelfde analysegang, planaire PCB's te analyseren.

In dit rapport is de ontwikkeling van een methode voor de simultane bepaling van dioxinen en planair PCB's beschreven. Aangezien de methode voor de bepaling van dioxinen reeds uitvoerig elders is gerapporteerd (1) wordt in dit rapport de aandacht gericht op die modificaties die nodig zijn om te komen tot een simultane bepaling van dioxinen en planaire PCB's. Het betrof modificaties aan een gedeelte van de opwerkingsmethode en de uiteindelijke meetmethode.

Tevens zijn de implicaties voor de gaschromatografisch-massaspectrometrische meting bestudeerd.

Ter borging van de kwaliteit van de dioxinenbepaling is een uitgebreide procedure beschreven waarbij ondermeer uitgegaan wordt van twee kwaliteitsmonsters. Voor de simultane bepaling van dioxinen en planaire PCB's is dit kwaliteitssysteem uitgebreid.

## 2 MATERIAAL EN METHODE

### 2.1 Reagentia en apparatuur

De gebruikte reagentia en apparatuur zijn uitvoerig elders beschreven (1).

### 2.2 Principe van de methode

Aan 150 ml van het te onderzoeken melkmonster wordt een bekende hoeveelheid gelabelde ( $^{13}\text{C}$ ) standaard toegevoegd van zowel dioxinen als planaire PCB's. In tabel 1 zijn zowel de te bepalen standaarden als de  $^{13}\text{C}$  gelabelde interne standaarden vermeld. Na incubatie wordt het vet kwantitatief uit het melkmonster geëxtraheerd volgens de procedure in the Official Methods of Analysis (OMA) (10). Maximaal 6 gram vet wordt opgelost in 30 ml ethylacetaat/cyclohexaan 1:1 v/v en hiervan wordt tweemaal 12,5 ml geïnjecteerd op een gelpermeatiesysteem. De dioxinen- en PCB bevattende fractie wordt uitgevangen, drooggedampt in aanwezigheid van 50  $\mu\text{l}$  dodecaan als keeper en opgenomen in hexaan. Aansluitend vindt een additionele zuivering plaats over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7%  $\text{H}_2\text{O}$ ). De van de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afkomstige fractie



wordt op een "graphitized carbon" kolom gebracht waarmee een groepsselectieve scheiding verkregen wordt tussen enerzijds de ortho-gesubstitueerde PCB's (elutie met dichloormethaan/cyclohexaan) en anderzijds de non-ortho gesubstitueerde PCB's en de dioxinen (elutie met tolueen). De non-ortho gesubstitueerde PCB fractie wordt ingedampt naar een volume kleiner dan 5 ml, de injectiestandaard (DCBE-C7 en DCBE-C14) wordt toegevoegd, het monster wordt aangevuld met hexaan tot 5 ml en vervolgens onderzocht met een gaschromatograaf voorzien van een Electron Capture Detector (GC-ECD).

De andere fractie waarin zich de dioxinen en planaire PCB's bevinden, wordt drooggedampt en opgenomen in 10  $\mu$ l tolueen, waaraan reeds de injectiestandaard ( $^{13}\text{C}$  1,2,3,4-TCDD) in een concentratie van 10 pg/ $\mu$ l is toegevoegd. Vervolgens wordt 2  $\mu$ l van dit extract onderzocht met de gaschromatograaf-massaspectrometer (GC-MS) bij een oplossend vermogen van ca. 10.000.

### 3 UITGEVOERDE EXPERIMENTEN

Om te komen tot een simultane methode is het gedrag van de te bepalen planaire PCB's in de diverse stappen van de opwerking bestudeerd. Tevens is het gaschromatografische gedrag alsmede het massaspectrometrische gedrag van de planaire PCB's t.o.v. de dioxinen onderzocht.

#### 3.1 Opzuiveringsprocedure

Voor het simultaan bepalen van planaire PCB's en dioxinen, is in vergelijking met de methode voor de bepaling van alleen dioxinen, slechts een geringe aanpassing nodig. De eerste stap van de opzuivering te weten de gelpermeatie-chromatografie (GPC) is getest door een standaardmengsel bevattende de drie planaire PCB's op de gelpermeatiekolom te injecteren. Het effluent van de GPC kolom werd gefractioneerd in fracties van elk 10 ml. Elke fractie werd vervolgens met behulp van een GC-ECD onderzocht. Het op deze wijze verkregen elutieprofiel van de GPC is grafisch uitgezet in fig 1.

De tweede stap in de opzuivering is de automatische "Solid Phase Extraction" (SPE) over een  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kolom. Deze stap is getest door de recovery van de planaire PCB's te bepalen onder de standaardcondities geldend voor de dioxineanalyse. De recovery van de planaire PCB's bedraagt onder die omstandigheden 80-100 %.

De derde stap, de groepsselectieve scheiding over een koolkolom, is de meest kritische stap. Om de elutie van de planaire PCB's te combineren met de elutie van dioxinen, wordt de koolkolom direct na het overschakelen van dichloormethaan/cyclohexaan (1:1 v/v), naar toluen, in de "backflush mode" geëluëerd.

Voor de bepaling van dioxinen vindt de omschakeling plaats na 30 minuten en de fractie vanaf 30 minuten tot 45 minuten wordt dan uitgevangen. Om het elutieprofiel van planaire PCB's op de koolkolom te onderzoeken is een standaardmengsel van de te bepalen planaire PCB's op de koolkolom geïnjecteerd en het elutieprofiel van 30 tot 45 minuten is onderzocht, door te fractioneren in fracties van 0,25 ml (zie fig 2).

Uit fig 2 blijkt dat de koolkolom tailing vertoont, hierdoor zou een lage recovery kunnen ontstaan alsmede cross-contaminatie naar een volgend monster. Onderzocht is in hoeverre de tailing onderdrukt kan worden door de kolom te elueren met andere oplosmiddelen. Onderzocht zijn achtereenvolgens tetrahydrofuraan, benzeen, xyleen en toluen + 1% mierenzuur. Geen van deze oplosmiddelen had een vermindering van de tailing tot gevolg. Om dit klaarblijkelijk onoplosbare probleem te ondervangen wordt tijdens de koolstofchromatografische opzuiveringsstap steeds een blanco opzuivering uitgevoerd tussen opvolgende monsters. Deze blanco's worden niet geanalyseerd en dienen uitsluitend om kruiscontaminatie te voorkomen.

### 3.2 Gaschromatografisch-massaspectrometrische meting

Alvorens de gaschromatografisch-massaspectrometrische analyse simultaan uitgevoerd kan worden dient de dioxinemethode zowel qua gaschromatografie als massaspectrometrie aangepast te worden. Om dit te kunnen doen moeten een aantal vragen worden beantwoord. In de eerste plaats moeten de massa's van de ionen in het moleculair cluster van de te bepalen PCB's bekend zijn. Tevens moet een selectie gemaakt worden welke ionen-paren gemeten gaan worden. Vervolgens moet de retentietijd van de te meten planaire PCB's bekend zijn om de diagnostische ionen in te passen in de acquisitie windows. Daarna kan worden vastgesteld of er gaschromatografische en/of massaspectrometrische interferentie optreedt. Aansluitend kan de gemodificeerde methode aan de hand van standaarden en controlemonsters getoetst worden met betrekking tot interferenties.

In tabel 2 is een listing gegeven van de te meten ionen wanneer in een monster alleen dioxinen moeten worden bepaald.

In tabel 3 zijn de ionen vermeld van het moleculair cluster van de planaire PCB's, zowel voor de natieve componenten als voor de  $^{13}\text{C}$  gelabelde analogi.

Voor de native componenten zijn tevens de  $^{13}\text{C}$  isotoopieken vermeld. Zoals uit tabel 2 blijkt is de acquisitie opgesplitst in vijf groepen al naargelang het aantal chlooratomen. Per groep worden alle componenten gemeten die eenzelfde aantal chlooratomen per molecuul bevatten.

Per component worden twee ionen uit het moleculaire cluster gemeten alsmede twee ionen uit het moleculaire cluster van de  $^{13}\text{C}$  gelabelde analoge standaarden. Ter correctie van het systeem ("Magnetic Drift") wordt een "lockmass" gemeten; een ion van perfluor-kerosene (PFK), waarvan continu een bepaalde hoeveelheid in de bron wordt binnengelaten. Deze "multigroup analysis" acquisitiemethode wordt geactiveerd op tijdbasis, waarbij de tijdstippen vooraf bepaald zijn aan de hand van een standaardmengsel van de te bepalen dioxine congenere in een concentratie van elk 10 pg/ $\mu\text{l}$ . Binnen een groep vindt meting van de geselecteerde ionen plaats door bij een constante magnetische veldsterkte, de versnelspanning te variëren met synchrone aanpassing van de voltages van de "Electro Static Analyzers" (ESA). Bij het overschakelen, van de ene groep naar de andere, wordt de sterkte van het magneetveld op een nieuwe, aangepaste waarde ingesteld.

Interferentie van de ene analyt op de andere (en omgekeerd) kan alleen optreden wanneer tegelijkertijd onvoldoende gaschromatografische scheiding en onvoldoende massaspectrometrisch verschil tussen de analyten optreedt. Daarom is nauwkeurige vaststelling van de retentietijden van alle analyten noodzakelijk. Om het retentiedrag van de planaire PCB's op de gebruikte capillaire gaschromatografische kolom te onderzoeken onder dezelfde omstandigheden als die welke bij de dioxinenanalyse worden gebruikt, wordt een mengsel van de drie planaire componenten geanalyseerd. Hiertoe is een acquisitiemethode gemaakt (code PCBWIN zie tabel 4) waarin gedurende de gehele analyse, per PCB component een ion wordt gemeten. Uit deze analyse is de retentietijd van de planaire PCB isomeren bekend en kan deze vergeleken worden met de retentietijd van de dioxinencomponenten die op dezelfde wijze bepaald kunnen worden.

In tabel 5 zijn de retentietijden vermeld van zowel de planaire PCB's als de dioxinen. Uit deze tabel blijkt dat PCB-77 ongeveer 2,5 minuten eerder elueert dan de eerst eluerende tetrachloor-dioxine component, er is dus voldoende gaschromatografische scheiding om de voor PCB-77 te meten ionen in een apart window te meten. Mede ten gevolge van het grote verschil in retentietijd treedt er bij PCB 77 geen interferentie op ten gevolge van een dioxine component en vice versa.

Problemen zouden kunnen ontstaan voor PCB-126 en PCB-169.

De gaschromatografische scheiding voor PCB-126 t.o.v. 2,3,7,8-TCDD bedraagt slechts 0,3 minuut, voor PCB-169 geldt dat de gaschromatografische scheiding problematisch kan zijn t.o.v. 1,2,3,7,8-PeCDD (fig. 3); het verschil in retentietijd is 0,3 minuut. Zou het verschil in retentietijd afnemen dan is het noodzakelijk dat er een massaspectrometrisch verschil is tussen de kritische componenten.

Weliswaar is er een nog geringer verschil in retentietijd tussen PCB 169 en 2,3,4,7,8-PeCDF (ca 0,1 minuut) maar de te meten massa's voor PCB 169 en 2,3,4,7,8-PeCDF verschillen ca. 20 amu en liggen daarmee dermate ver uit elkaar dat massaspectrometrische interferentie niet op kan treden.

In tabel 6 zijn voor deze kritische componenten de ionen uit de molecuulclusters vermeld. Een aantal ionen kunnen elkaar wederzijds beïnvloeden.

Massaspectrometrische interferenties kunnen ontstaan voor de volgende combinaties:

$^{12}\text{C}$  PCB-126 /  $^{12}\text{C}$  2,3,7,8-TCDD

$^{13}\text{C}$  PCB-126 /  $^{13}\text{C}$  2,3,7,8-TCDD

$^{12}\text{C}$  PCB-169 /  $^{12}\text{C}$  1,2,3,7,8-PeCDD

$^{13}\text{C}$  PCB-169 /  $^{13}\text{C}$  1,2,3,7,8-PeCDD

Voor de genoemde combinaties is het massaspectrometrisch verschil tussen de componenten zodanig gering dat het verhogen van de resolutie geen uitkomst biedt om de massaspectrometrische interferentie te voorkomen. Daarom is het bereiken van gaschromatografische scheiding tussen de genoemde componenten de enige wijze waarop deze componenten tegelijkertijd naast elkaar bepaald kunnen worden. Ter illustratie zijn in tabel 7 de overlappende ionen van de verbindingen uit tabel 6, welke massaspectrometrische interferentie kunnen veroorzaken cq ondervinden, apart genomen en de benodigde resolutie, om massaspectrometrische scheiding te verkrijgen, is berekend. De benodigde resolutie ligt in de orde van 40.000, bij een dergelijke resolutie kan niet voldoende signaal verkregen worden om analyses op residuniveau uit te voeren.

Ook is in tabel 6 en 7 aangegeven (\*) welke ionen van de dioxinen in de acquisitie gemeten worden en welke ionen van de PCB's.

- Interferentie van de PCB's op de bepaling van dioxinen.

Bestudering van tabel 6 en 7 wijst uit dat tengevolge van het meten van planaire PCB's, geen massaspectrometrische interferentie plaats vindt voor de in de acquisitiemethode geselecteerde ionen van 2,3,7,8-TCDD.

Ten gevolge van de aanwezigheid van PCB 169 kan echter wel interferentie optreden voor 1,2,3,7,8-PeCDD. Het  $[M]^+$  ion van PCB 169 interfereert het  $[M+4]^+$  ion van

PeCDD. De bijdrage van PCB 169 aan het signaal voor 1,2,3,7,8 PeCDD kan zeer aanzienlijk zijn, enerzijds simpelweg doordat er een grote hoeveelheid PCB 169 aanwezig is, anderzijds omdat de  $[M]^+$  piek van het chloor-isotoop cluster van PCB 169 een grote bijdrage levert aan het totale signaal. Deze interferentie zou voorkomen kunnen worden door in plaats van de  $[M+2]^+$  en  $[M+4]^+$  ionen uit het moleculair cluster van 1,2,3,7,8-PeCDD de  $[M]^+$  en  $[M+2]^+$  ionen te meten.

Dit houdt weliswaar in dat voor PeCDD afgeweken wordt van de EPA (Environmental Protection Agency) aanbevelingen m.b.t. diagnostische ionen, maar de consequenties zijn zeer gering; in theorie zal een gevoeligheidsverlies optreden van ca 2% ten gevolge van deze afwijking van de EPA aanbevelingen. Het gevoeligheidsverlies tengevolge van het meten van 4 extra ionen in hetzelfde window om de PCB's te kunnen meten is echter veel groter (ca 20%) en is verdedigbaar omdat de meting ook met deze verminderde gevoeligheid nog steeds een ruim voldoende lage detectiegrens heeft. Daarom zou de voorkeur gegeven moeten worden aan een zeer gering extra gevoeligheidsverlies ten gunste van een niet geïnterfereerde meting.

In dit verband moet worden opgemerkt dat de aanwezigheid van chloorbifenylen de bepaling van dioxinen en dan met name van 1,2,3,7,8-PeCDD, sowieso stoort. Ook als alleen de ionen van de dioxinen gemeten worden, dus in de separate bepaling van dioxinen, geeft de aanwezigheid van hexachloorbifenylen een bijdrage aan het signaal voor het  $[M+4]^+$  ion van PeCDD. Alleen daarom al is het aanbevelenswaardig dit ion te vervangen door het  $M^+$  ion van PeCDD.

- Interferentie van de dioxinen op de bepaling van PCB's

De te meten PCB isomeren 126 en 169 kunnen massaspectrometrisch geïnterfereerd worden door respectievelijk 2,3,7,8-TCDD en 1,2,3,7,8-PeCDD. Ook niet-diagnostische ionen kunnen de bepaling storen, zodat in tabel 6 en 7 niet alleen gelet moet worden op de met (\*) gemerkte ionen.

Om deze interferentie te kunnen onderdrukken is, zoals reeds opgemerkt, een oplosend vermogen groter dan 40.000 nodig. Deze interferentie kan alleen door het bereiken van gaschromatografische scheiding vermeden worden. De effecten zijn echter om drie redenen minder van belang dan wanneer de dioxinen geïnterfereerd zouden worden door de PCB's.

Ten eerste bevat een monster over het algemeen een hoger gehalte planaire PCB's dan dioxinen zodat de bijdrage van de dioxinen in verhouding tot het werkelijke gehalte PCB's gering is.

Ten tweede zijn de TEF factoren van de PCB's laag ten opzichte van die van de dioxinen zodat een door interferentie enigszins verhoogd PCB gehalte slechts in geringe mate doorwerkt in een hoger totaal TEQ gehalte.

Ten derde wordt de interferentie van dioxinen op de bepaling van de PCB's veroorzaakt door de  $[M+4]^+$  en  $[M+6]^+$  ionen uit het moleculair cluster van de dioxinen. De intensiteit van deze ionen uitgedrukt als percentage van de intensiteit van de hoogste piek uit het moleculair cluster (de  $[M+2]^+$  piek) is resp. 48% en 11% voor TCDD en 64% en 21% voor PeCDD (zie tabel 3), zodat de uiteindelijk bijdrage aan het PCB signaal navenant gering is.

Op grond van bovenstaande theoretische beschouwing, die geldt voor zowel de natieve als voor de  $^{13}\text{C}$  gelabelde verbindingen, kan geconcludeerd worden dat het simultaan meten van dioxinen en planaire PCB's geringe consequenties zal hebben voor de PCB meting, daar slechts de te meten PCB ionen geïnterfereerd kunnen worden door de aanwezigheid van dioxinen. Wanneer in afwijking van de EPA aanbevelingen voor PeCDD de niet geïnterfereerde ionen  $[M]^+$  en  $[M+2]^+$  gemeten worden, heeft e.e.a. geen consequenties voor de analyse van dioxinen.

Problemen treden niet op wanneer de gaschromatografische scheiding minimaal gelijk of beter is dan bij de tijdens dit onderzoek gebruikte kolom en omstandigheden. In monsters die een andere congenerpatroon bevatten dan melk kan echter interferentie verwacht worden, omdat behalve de 2,3,7,8-gesubstitueerde ook andere congenen aanwezig kunnen zijn.

Teneinde een en ander in de praktijk te kunnen toetsen is een acquisitiemethode opgesteld en een aantal standaarden (dioxinen en PCB's) alsmede enkele controlemonsters zijn geanalyseerd.

### 3.3 Bereiding controlemonsters

De kwaliteitsborging van de gemodificeerde methode berust op dezelfde principes als die welke bij de dioxinemethode tot nu toe werden gebruikt. Dit betekent dat de criteria zowel gaschromatografisch als massaspectrometrisch integraal overgenomen moeten worden in de dataverwerkingsprogramma's. Bij de dioxinenanalyse werd naast een blanco chemicaliën ook een monster botervet (code 3019) onderzocht waarvan een grote hoeveelheid voorradig is, alsmede een monster waaraan, na verwijderen van de dioxinen door middel van actieve kool, een bekende hoeveelheid dioxine is toegevoegd (code DECO). Het eerste controlemonster kan zonder meer

met de gemodificeerde methode meegenomen worden (uiteeraard na spiken met  $^{13}\text{C}$  PCB's). Aan het tweede controlemonster (DECO) moet naast een bekende hoeveelheid dioxinen (2 pg/gram vet voor de dioxinen isomeren, voor de octa's 4 pg/gram vet) ook een bekende hoeveelheid planaire PCB's worden toegevoegd. Uit de resultaten van een verkennende analyse bleek dat de toevoeging als volgt moest zijn: PCB 77 en 169 elk 5 pg/gram vet en PCB 126;10 pg/gram vet, de hoeveelheid  $^{13}\text{C}$  gelabelde PCB standaard werd, net als de hoeveelheid  $^{13}\text{C}$  dioxinen, vastgesteld op 10 pg/gram vet. Om de methode te toetsen werden zes controlemonsters en enkele blanco chemicaliën geanalyseerd.

### 3.4 Meting standaarden en controlemonsters

In tabel 8 zijn de acquisitieparameters voor de simultane meting van planaire PCB's en dioxinen gegeven, in totaal worden nu zes windows gemeten. Om deze methoden te toetsen is voor zowel de dioxinen als de PCB's een ijklijn opgenomen en aansluitend zijn de controlemonsters geanalyseerd.

De dataverwerking bij de analyse van dioxinen verloopt geautomatiseerd via een aantal spreadsheetprogramma's. In elk opgenomen window worden de ionenkanalen geïntegreerd d.m.v het programma "TRACES" en de gemeten retentietijd, piekoppervlak per ion en de piekhoogte worden automatisch weggeschreven in een tabel, de zgn "PEAKLIST". De bij elkaar behorende ionen, afkomstig uit een moleculair cluster worden geplot waarbij de bovenste twee plots afkomstig zijn van de natieve component(en) en de onderste twee plots van de  $^{13}\text{C}$  label(s), per window worden eerst de furaan ionen geplot en daarna de dioxinen.

In totaal worden na integratie een "PEAKLIST" en tien plots verkregen. Vervolgens wordt de "PEAKLIST" geïnterpreteerd met behulp van een target file. In een target file zijn, per component, de juiste retentietijden en de isotoopverhouding opgenomen alsmede de via de ijklijn bekende relatieve respons factoren, welke een maat zijn voor de hoeveelheid van een bepaalde component. De targetfile ontrafelt de "PEAKLIST" en bepaalt of er in het monster op de juiste retentietijd de juiste ionen met de juiste isotoopratio aanwezig zijn. De resultaten worden verzameld in een zgn "RESULTFILE". Om naast de dioxine resultaten ook de PCB resultaten te verkrijgen zou de bestaande methode voor de dioxinen dataverwerking uitgebreid moeten worden, waardoor in een "RESULTFILE" zowel de dioxinen als de PCB resultaten vermeld worden. Terwille van de overzichtelijkheid is besloten om voor de PCB's een aparte dataverwerkingsmethode te maken welke volkomen analoog is aan de dioxinen dataverwerkingsmethode.

## 4 RESULTATEN

### 4.1 Standaarden

De gemeten dioxine standaarden zijn uitgewerkt met de dioxinen data verwerkingsmethode. Ter illustratie zijn de plots van een standaard uit de ijklijn, welke 10 pg/ $\mu$ l per component bevat (octa's 20 pg/ $\mu$ l) bijgevoegd, zie fig. 4A t/m 4J.

Dezelfde procedure is gevolgd voor de PCB standaarden reeks, uiteraard met de PCB data verwerkingsmethode, zie fig. 5A t/m 5D voor de plots.

Tevens is de dioxinen standaard met de PCB methode uitgewerkt. In fig. 6A en 6B zijn alleen die plots afgedrukt waarvan de ionen mogelijk interferenties kunnen veroorzaken bij de bepaling van de PCB's. Fig. 6A, en 6B tonen aan dat de dioxinen een signaal geven wanneer de voor de PCB's karakteristieke ionen worden gemeten. Ditzelfde is ook gedaan voor de PCB standaard. Deze is met de dioxinen dataverwerkingsmethode verwerkt, zie fig. 7A en 7B. In fig. 7A is weliswaar in de onderste twee sporen een signaal te zien, maar dat is afkomstig van de in alle standaarden aanwezige "syringe standaard"; 1,2,3,4-<sup>13</sup>C-TCDD. Dit duidt dus niet op interferentie op de meting van de tetrachloordioxinen. Uit fig. 7B echter wordt duidelijk dat het [M+4]<sup>+</sup> ion van de pentachloordioxine een bijdrage aan het signaal zou kunnen krijgen ten gevolge van de aanwezigheid van hexachloorbifenylen.

### 4.1 Controlemonsters

De controle monsters zijn zowel met de dioxinen- als met de PCB data verwerkingsmethode uitgewerkt.

De resultaten zijn voor controlemonster 1 (QCS1) gegeven in tabel 9 en in tabel 10 voor controle monster 2 (QCS2).

## 5 CONCLUSIE

De ontwikkelde methode voldoet voor de simultane analyse van planaire PCB's en dioxinen in melk en biedt de mogelijkheid om meer analytische gegevens te verzamelen tegen nagenoeg gelijkblijvende kosten.

Voor de dioxinen wordt geen enkele interferentie geïntroduceerd door simultane meting mits één van de diagnostische ionen van PeCDD ([M+4]<sup>+</sup>) vervangen wordt



door het  $[M]^+$  ion. Een gering gevoeligheidsverlies voor de tetra- en penta-gesubstitueerde congenen moet en kan geaccepteerd worden. De meting van de PCB's zou enige interferentie kunnen ondervinden van de aanwezigheid van dioxinen.

Gaschromatografische scheiding kan echter bereikt worden. Bovendien zijn de interferenties in relatieve zin gering, zodat het totaal TEQ gehalte van een monster niet of nauwelijks zal veranderen ten gevolge van deze interferenties.

De capaciteit en de kosten van de methode zijn vergelijkbaar met de capaciteit en de kosten van de bepaling van alleen dioxinen.

## LITERATUUR

1. Rhijn, J.A. van, W.A. Traag, W. Kulik and L.G.M.Th. Tuinstra, *J. of Chromatogr.*, 595 (1992) 289-299.
2. Tanabe, S., N. Kannan, A. Subramanian, S. Watanabe and R. Tatsukawa, *Environ. Pollut.*, 47 (1987) 147-163.
3. Tanabe, S., N. Kannan, A.T. Wakimoto and R. Tatsukawa *Intern, J. Environ. Anal Chem*, 29 (1987) 199-213
4. Falandysz, J., N. Yamashita, S. Tanabe and R. Tatsukawa, *Z. Lebensm. Unters. Forschung*, 194 (1992) 120-123
5. Hong C.S., B. Bush and J. Xiao, *Ecotoxicol and environm. safety*, 23 (1992) 118-131.
6. Tuinstra, L.G.M.TH. , J.A. van Rhijn, A.H. Roos, W.A. Traag, R.J. van Mazijk and R.J.W. Kolkman, *J.High Resolut. Chromatogr.*, 13 (1990) 797-801.
7. Mc. Farland, V.A. and J.U. Clarke, *Environm. Health Perspect.*, 81 (1989) 225-239.
8. Zorge, J.A. van, J.H. van Wijnen, R.M.C. Theelen, K. Olie and M. van den Berg, *Chemosphere*, 19 (1989) 1881-1895.
9. J.H. van Zorge, *Persoonlijke mededeling*, september 1991.
10. Hebrich K. (editor), *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, Arlington, VA, 15th ed., 1990, sector 970.52.

TABEL 1: STANDAARDEN GEBRUIKT BIJ DE METHODE VOOR DE BEPALING VAN DIOXINEN EN PLANAIRE PCB'S

COMPONENT	
13C-3,4-3,4-PCB	(13C-CB-77)
3,4-3,4-PCB	(CB-77)
13C-1,2,3,4-TCDD	
13C-2,3,7,8-TCDF	
2,3,7,8-TCDF	
13C-2,3,7,8-TCDD	
2,3,7,8-TCDD	
13C-3,4,3,4,5-PCB	(13C-CB-126)
3,4,3,4,5-PCB	(CB-126)
13C-1,2,3,7,8-PeCDF	
1,2,3,7,8-PeCDF	
13C-2,3,4,7,8-PeCDF	
2,3,4,7,8-PeCDF	
13C-3,4,5,3,4,5-PCB	(13C-CB-169)
3,4,5,3,4,5-PCB	(CB-169)
13C-1,2,3,7,8-PeCDD	
1,2,3,7,8-PeCDD	
13C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	
13C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	
13C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	
13C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	
13C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	
13C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	
13C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	
13C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	
13C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	
13C-OCDD	
OCDF	
OCDD	

Tabel 2

Diagnostische ionen van de meting van dioxinen			
<u>Function 1</u>			
Type	SIR Voltage		
Start Time	24:30		
End Time	28:00		
Cycle time (ms)	670		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
1	303.9016	50	20
2	305.8987	50	20
3	315.9419	50	20
4	316.9824	20	20
5 (Lock)	316.9824	50	20
6	317.9389	50	20
7	319.8965	50	20
8	321.8936	50	20
9	331.9368	50	20
10	333.9339	50	20

<u>Function 2</u>			
Type	SIR Voltage		
Start Time	28:00		
End Time	32:30		
Cycle time	670		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
1	339.8597	50	20
2	341.8568	50	20
3	351.9000	50	20
4	353.8970	50	20
5	355.8546	50	20

Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
6	357.8517	50	20
7	366.9792	20	20
8 (Lock)	366.9792	50	20
9	367.8949	50	20
10	369.8919	50	20

<u>Function 3</u>			
Type	SIR Voltage		
Start Time	32:30		
End Time	38:00		
Cycle time (ms)	670		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
1	373.8207	50	20
2	375.8178	50	20
3	380.9760	20	20
4 (Lock)	380.9760	50	20
5	383.8642	50	20
6	385.8610	50	20
7	389.8156	50	20
8	391.8127	50	20
9	401.8559	50	20
10	403.8530	50	20

<u>Function 4</u>			
Type	SIR Voltage		
Start Time	38:00		
End Time	48:00		
Cycle time (ms)	670		

Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
1	407.7818	50	20
2	409.7788	50	20
3	417.8253	50	20
4	419.8220	50	20
5	423.7767	50	20
6	425.7737	50	20
7	430.9728	20	20
8 (Lock)	430.9728	50	20
9	435.8169	50	20
10	437.8140	50	20

Function 5			
Type	SIR Voltage		
Start Time	48:00		
End Time	59:00		
Cycle time (ms)	530		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
1	441.7428	50	20
2	443.7398	50	20
3	454.9728	20	20
4 (Lock)	454.9728	50	20
5	457.7377	50	20
6	459.7348	50	20
7	469.7780	50	20
8	471.7750	50	20

TABEL 3: IONEN CLUSTERS VAN DE DRIE PLANAIRE PCB COMPONENTEN ZOWEL NATIEF ALS 13C GELABELD

COMPONENT	ION	ABUNDANCE %	COMPONENT	ION	ABUNDANCE %
*****					
12C PCB-77	289.9224	77.67	13C PCB-77	301.9626	78.18
	290.9257	10.44		303.9597	100
	291.9195	100		305.9567	47.97
	292.9228	13.37		307.9538	10.23
	293.9166	48.48			
	294.9199	6.43			
	295.9139	10.56			
12C PCB-126	323.8834	62.22	13C PCB-126	335.9236	62.54
	324.8868	8.35		337.9207	100
	325.8805	100		339.9177	63.96
	326.8838	13.37		341.9148	20.45
	327.8776	64.45			
	328.8809	8.57			
	329.8748	20.87			
12C PCB-169	357.8444	51.9	13C PCB-169	369.8847	52.12
	358.8478	6.96		371.8817	100
	359.8415	100		373.8788	79.95
	360.8448	13.37		375.8758	34.09
	361.8386	80.43		377.8758	8.18
	362.8419	10.7			
	363.8358	34.6			
365.8329	8.42				

27

Tabel 4

Ionen van planaire PCB's, voor het bepalen van de retentietijden			
Function 1			
Type	SIR Voltage		
Start Time	10:00		
End Time	90:00		
Cycle time (ms)	670		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
1	291.9194	50	20
2	301.9626	50	20
3 (Lock)	316.9824	50	20
4	316.9824	20	20
5	325.8804	50	20
6	333.9339	50	20
7	335.9236	50	20
8	357.8517	50	20
9	359.8415	50	20
10	369.8846	50	20

TABEL 5: RETENTIETIJDEN (IN MINUTEN) VAN DE TE METEN COMPONENTEN

COMPONENT		RETENTIETIJD (MIN)
13C-3,4-3,4-PCB	(13C-CB-77)	22.34
3,4-3,4-PCB	(CB-77)	22.35
13C-1,2,3,4-TCDD		25.35
13C-2,3,7,8-TCDF		25.11
2,3,7,8-TCDF		25.12
13C-2,3,7,8-TCDD	*1	25.43
2,3,7,8-TCDD	*1	25.44
13C-3,4,3,4,5-PCB	*1 (13C-CB-126)	25.58
3,4,3,4,5-PCB	*1 (CB-126)	25.59
13C-1,2,3,7,8-PeCDF		28.33
1,2,3,7,8-PeCDF		28.34
13C-2,3,4,7,8-PeCDF	*2	29.15
2,3,4,7,8-PeCDF	*2	29.16
13C-3,4,5,3,4,5-PCB	*2 (13C-CB-169)	29.21
3,4,5,3,4,5-PCB	*2 (CB-169)	29.22
13C-1,2,3,7,8-PeCDD		29.36
1,2,3,7,8-PeCDD		29.37
13C-1,2,3,4,7,8-HxCDF		32.50
1,2,3,4,7,8-HxCDF		32.51
13C-1,2,3,6,7,8-HxCDF		33.00
1,2,3,6,7,8-HxCDF		33.01
2,3,4,6,7,8-HxCDF		33.48
13C-1,2,3,7,8,9-HxCDF		35.04
1,2,3,7,8,9-HxCDF		35.05
13C-1,2,3,4,7,8-HxCDD		33.57
1,2,3,4,7,8-HxCDD		33.58
13C-1,2,3,6,7,8-HxCDD		34.05
1,2,3,6,7,8-HxCDD		34.06
13C-1,2,3,7,8,9-HxCDD		34.39
1,2,3,7,8,9-HxCDD		34.39
13C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		38.09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		38.09
13C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		41.18
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		41.18
13C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		40.19
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		40.19
13C-OCDD		48.46
OCDF		49.11
OCDD		48.49

DE MET \*1 of \*2 GEMERKTE COMPONENTEN HEBBEN EEN ONDERLINGE  
KRITISCHE GC SCHEIDING



TABEL 6: IONENCLUSTERS VAN ENKELE QUA GC SCHEIDING CRITISCHE COMPONENTEN

12C PCB-126	12C-2,3,7,8-TCDD	13C PCB-126	13C-2,3,7,8-TCDD
*****			
	319.8965*		
	320.8999		
	321.8937*		
	322.8970		
323.8834*	323.8909		
324.8868	324.8941		
325.8805*	325.8882		
326.8838			
327.8776			
328.8809			
329.8748			
			331.9368*
			333.9339*
		335.9236*	335.9309
		337.9207*	337.9281
		339.9177	
		341.9148	
*****			
12C PCB-169	12C-1,2,3,7,8-PeCDD	13C PCB-169	13C-1,2,3,7,8-PeCDD
*****			
	353.8576		
	354.8609		
	355.8547*		
	356.8580		
	357.8518*		
357.8444*	358.8551		
358.8478	359.8490		
359.8415*			
360.8448			
361.8386			
362.8419			
363.8358			
365.8329			365.8978
			367.8949*
		369.8847*	369.8920*
		371.8817*	371.8891
		373.8788	
		375.8758	
		377.8758	

\*=DIAGNOSTISCH ION

TABEL 7: INTERFERENDE IONEN EN BENODIGDE RESOLUTIE VOOR MASSASPECTROMETRISCHE SCHEIDING

12C PCB-126	12C-2,3,7,8-TCDD	13C PCB-126	13C-2,3,7,8-TCDD
*****			
323.8834*	323.8909		
324.8868	324.8941		
325.8805*	325.8882		
		335.9236*	335.9309
		337.9207*	337.9280
12C PCB-169	12C-1,2,3,7,8-PeCDD	13C PCB-169	13C-1,2,3,7,8-PeCDD
*****			
357.8444*	357.8518		
358.8478	358.8551		
359.8415*	359.8490		
365.8329			365.8978
		369.8847*	369.8920*
		371.8817*	371.8891*

\*=DIAGNOSTISCH ION

Tabel 8

Diagnostische ionen van de gecombineerde metens van dioxinen en planaire PCB's			
<u>Function 1</u>			
Type	SIR: Voltage		
Start Time	20:00		
End Time	24:00		
Cycle time (ms)	390		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
1	289.9224	50	20
2	291.9194	50	20
3	301.9626	50	20
4	303.9597	50	20
5	316.9824	20	20
6 (Lock)	316.9824	50	20

<u>Function 2</u>			
Type	SIR Voltage		
Start Time	24:00		
End Time	27:00		
Cycle time (ms)	950		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
1	303.9016	50	20
2	305.8987	50	20
3	315.9419	50	20
4	316.9824	20	20
5 (Lock)	316.9824	50	20
6	317.9389	50	20
7	319.8965	50	20
8	321.8936	50	20

2+

Channel	Mass	Ch Time (ms)	I.ch Time (ms)
9	323.8834	50	20
10	325.8804	50	20
11	331.9368	50	20
12	333.9339	50	20
13	335.9236	50	20
14	337.9207	50	20

<u>Function 3</u>			
Type	SIR Voltage		
Start Time	27:00		
End Time	32:00		
Fast Time	On		
Number of channels	14		
Cycle time (ms)	950		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	I/ch Time (ms)
1	339.8597	50	20
2	341.8568	50	20
3	351.9000	50	20
4	353.8970	50	20
5	355.8546	50	20
6	357.8444	50	20
7	357.8517	50	20
8	359.8415	50	20
9	366.9792	20	20
10 (Lock) Sweepwid (Peaks)2.00 Stepsize (Peaks)0.02	366.9792	50	20
11	367.8949	50	20
12	369.8846	50	20
13	369.8846	50	20
14	371.8817	50	20

20

<u>Function 4</u>			
Type	SIR Voltage		
Start Time	32:00		
End Time (ms)	37:15		
Cycle time (ms)	670		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	l/ch Time (ms)
1	373.8207	50	20
2	375.8178	50	20
3	380.9760	20	20
4 (Lock) Sweepwid (Peaks)2.00 Stepsize (Peaks)0.02	380.9760	50	20
5	383.8642	50	20
6	385.8610	50	20
7	389.8156	50	20
8	391.8127	50	20
9	401.8559	50	20
10	403.8530	50	20

<u>Function 5</u>			
Type	SIR Voltage		
Start Time	37.15		
End Time	47.00		
Cycle time	670		
Channel	Mass	Ch Time (ms)	l/ch Time (ms)
1	407.7818	50	20
2	409.7788	50	20
3	417.8253	50	20
4	419.8220	50	20
5	423.7767	50	20
6	425.7737	50	20
7	430.9728	20	20
8 (Lock) Sweepid (Peaks)2.00 Stepsize (Peaks)0.02	430.9782	50	20
9	435.8169	50	20
10	437.8140	50	20

<b>Function 6</b>			
<b>Type</b>	<b>SIR Voltage</b>		
<b>Start Time</b>	47:00		
<b>End Time</b>	59:00		
<b>Cycle time Ms)</b>	530		
<b>Channel</b>	<b>Mass</b>	<b>Ch Time (ms)</b>	<b>l/ch Time (ms)</b>
1	441.7428	50	20
2	443.7398	50	20
3	454.9728	20	20
4 (Lock) Sweepwid (Peaks)2.00 Stepsize (Peaks)0.02	454.9728	50	20
5	457.7377	50	20
6	459.7348	50	20
7	469.7780	50	20
8	471.7750	50	20

30

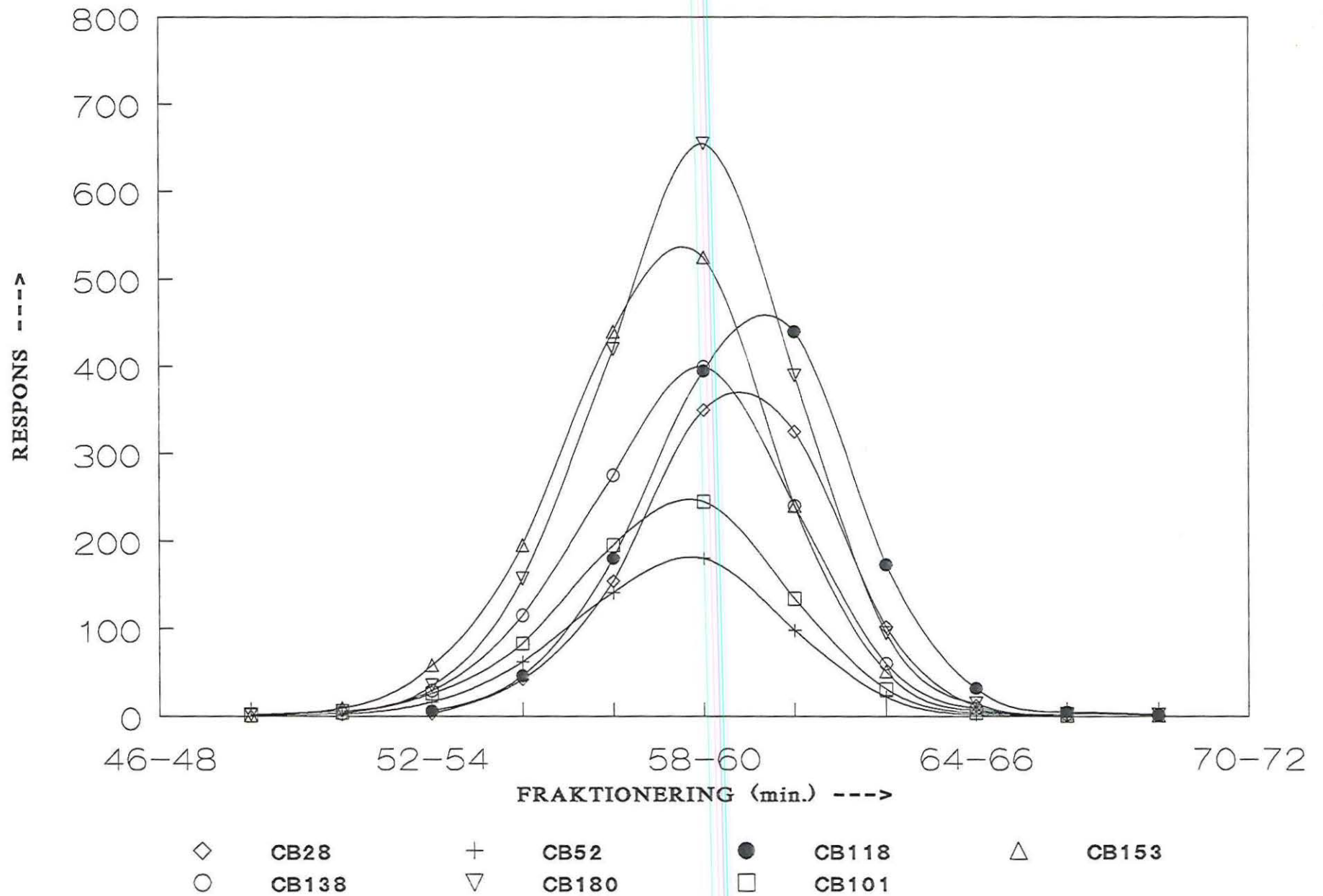
TABEL 9: RESULTATEN CONTROLE MONSTER 1 (QCS 1)

COMPONENT	GEHALTEN IN PG GRAM VET			JUISTHEID %	RECOVERY IN %		
	GEM	STD	V.C (%)		GEM	STD	V.C %
3,4-3'4-PCB (77)	6.53	0.42	6.4	131.4	43	9.9	23.4
3,4-3'4'5-PCB (126)	10.58	0.63	5.9	110.2	46	7.5	16.4
3,4,5-3'4'5-PCB (169)	4.70	0.33	6.9	94.7	43	19.2	44.4
GEHALTE IN PG TEQ/GRAM VET	1.24	0.3	2.8	110.9			

TABEL 10: RESULTATEN CONTROLE MONSTER 2 (QCS 2)

COMPONENT	GEHALTEN IN PG GRAM VET			JUISTHEID %	RECOVERY IN %		
	GEM	STD	V.C (%)		GEM	STD	V.C %
3,4-3'4-PCB (77)	4.43	0.58	13.1		48	14.0	29.1
3,4-3'4'5-PCB (126)	25.89	2.67	10.3		50	14.0	28.3
3,4,5-3'4'5-PCB (169)	5.34	1.54	28.9		39	16.7	43.5
GEHALTE IN PG TEQ/GRAM VET	2.66	0.27	10.3				

FIG 1: ELUTIEPROFIEL GPC KOLOM





**FIG 2: ELUTIEPROFIEL KOOL (PGC) KOLOM  
PLANAIRE PCB'S**

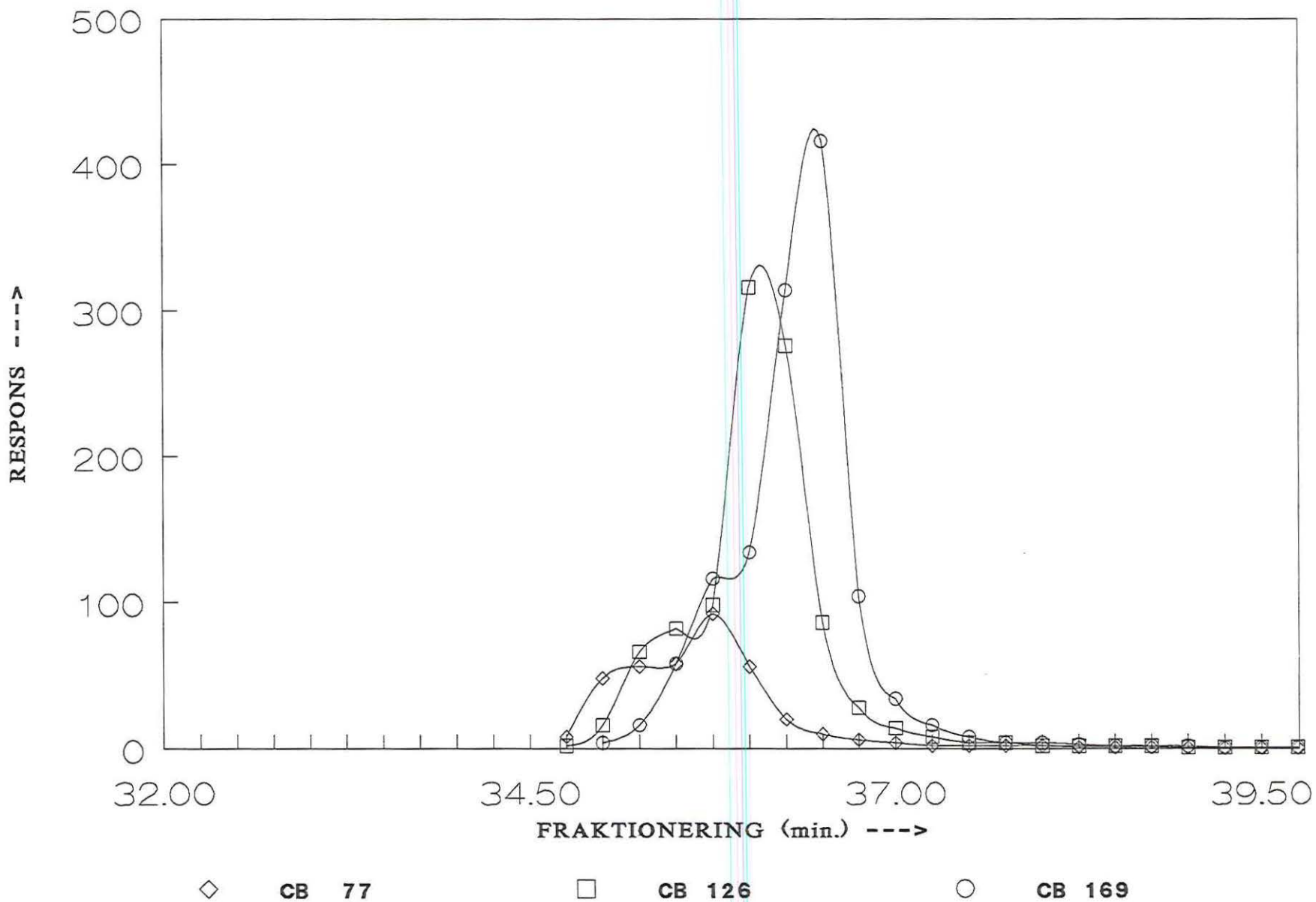


FIG 3: SCHEIDING TUSSEPCB-169

EN 1,2,3,7,8-PECDD

File:WT186 #1-312 Acq: 7-JUN-1992 16:56:31 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
F:3 357.8444 S:6,359.8415 S:8 Exp:DIOX\_PCB  
Sample#6

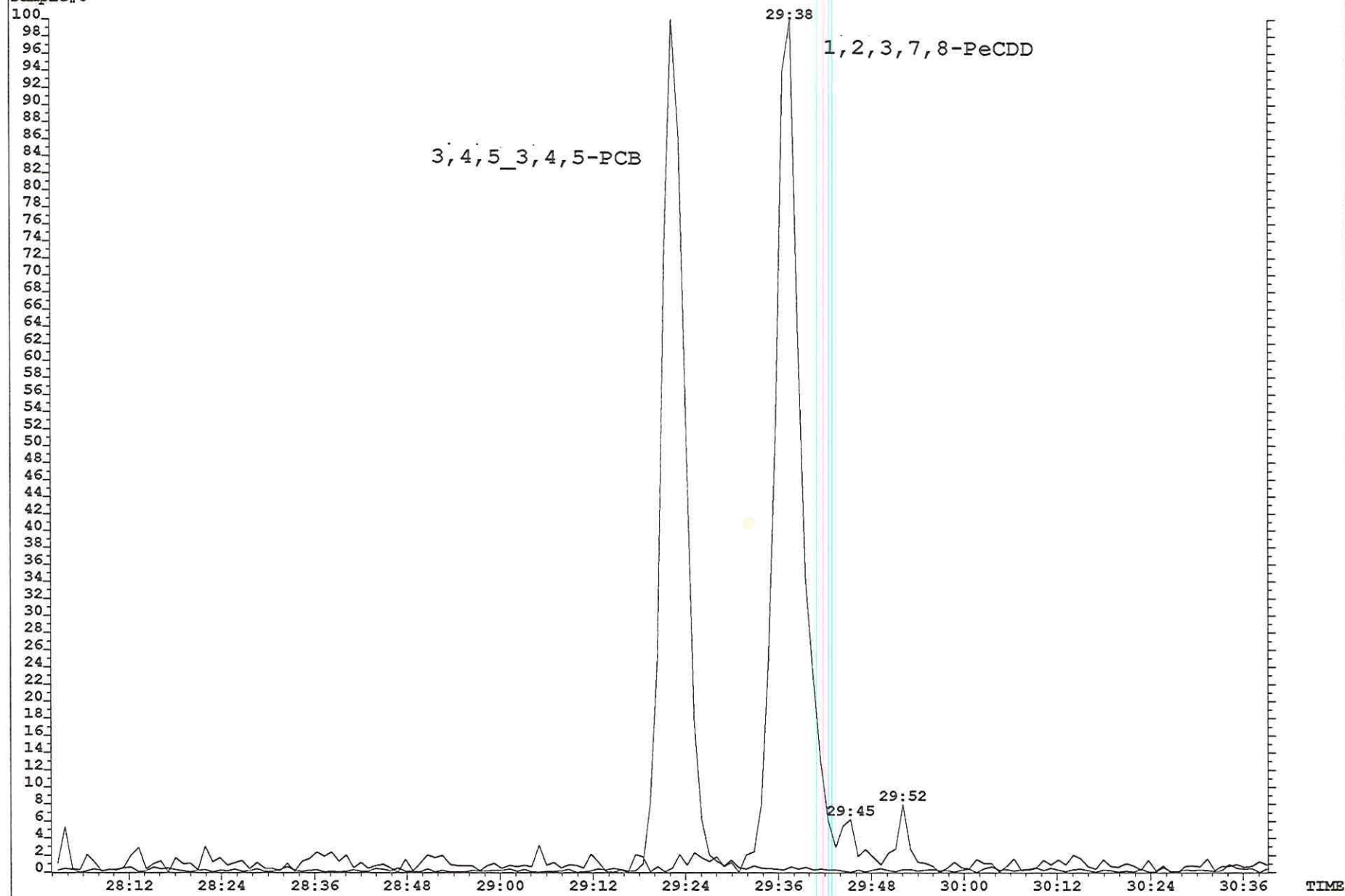
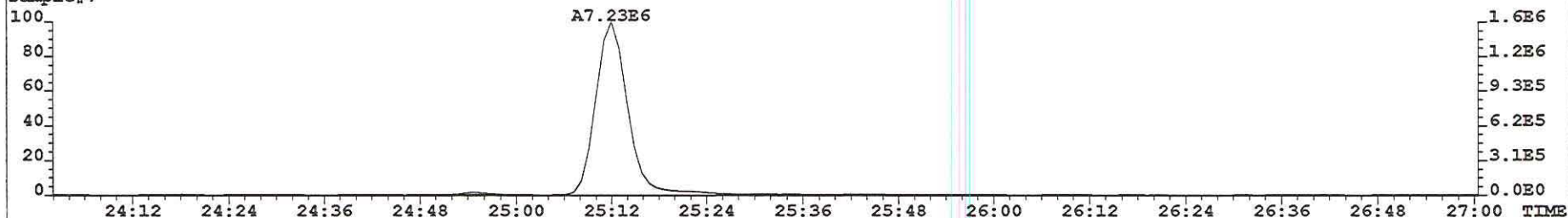
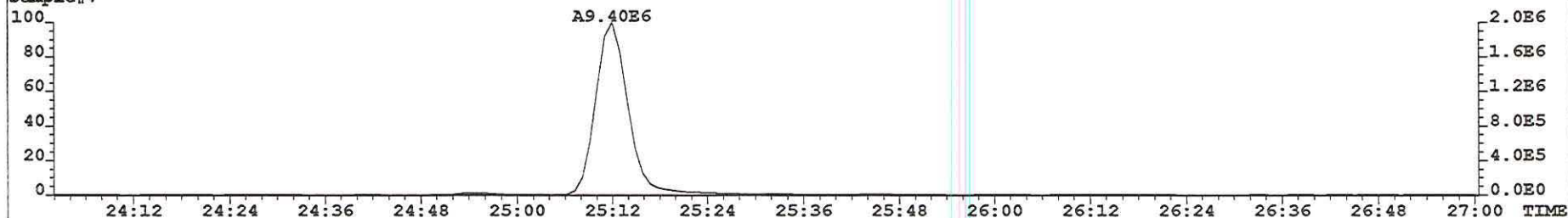


FIG 4A: TETRAFURANEN

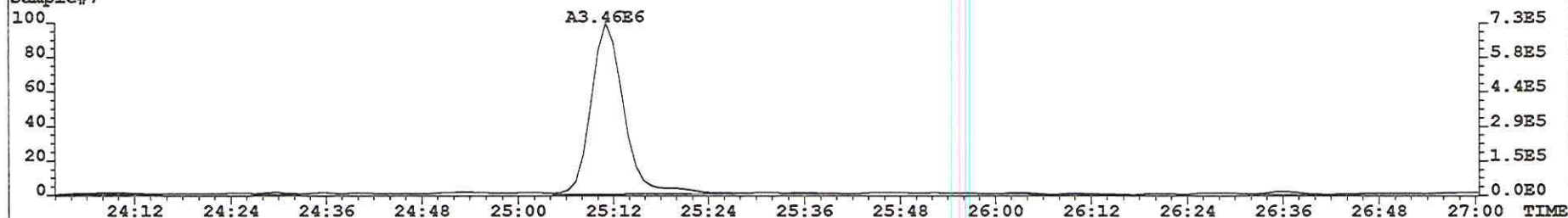
File:WT186 #1-187 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
303.9016 S:7 F:2 SMO(2,3) BSUB(128,15,-3.0) PKD(3,3,3,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7



File:WT186 #1-187 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
305.8987 S:7 F:2 SMO(2,3) BSUB(128,15,-3.0) PKD(3,3,3,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7



File:WT186 #1-187 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
315.9419 S:7 F:2 SMO(2,3) BSUB(128,15,-3.0) PKD(3,3,3,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7



File:WT186 #1-187 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
317.9389 S:7 F:2 SMO(2,3) BSUB(128,15,-3.0) PKD(3,3,3,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7

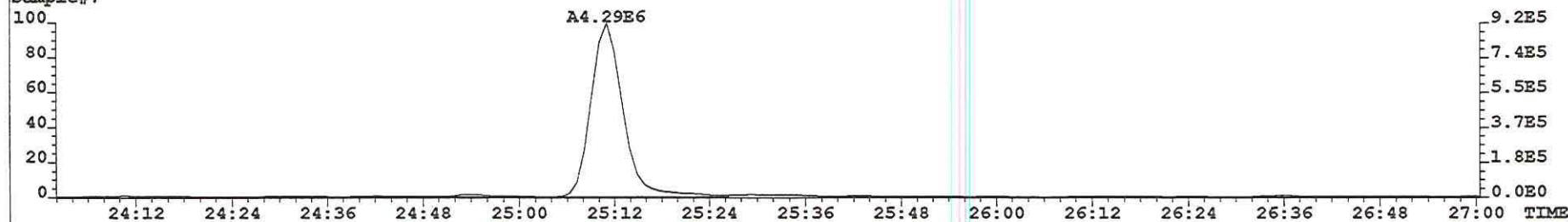


FIG 4B: TETRADIOXINEN

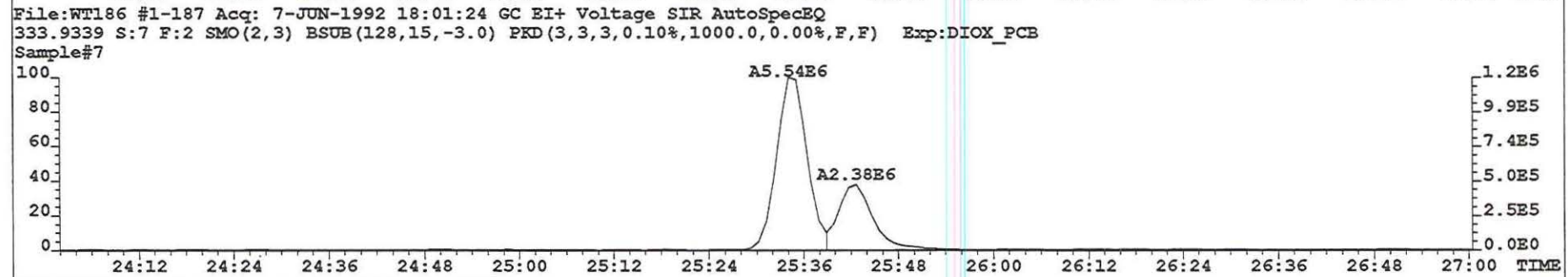
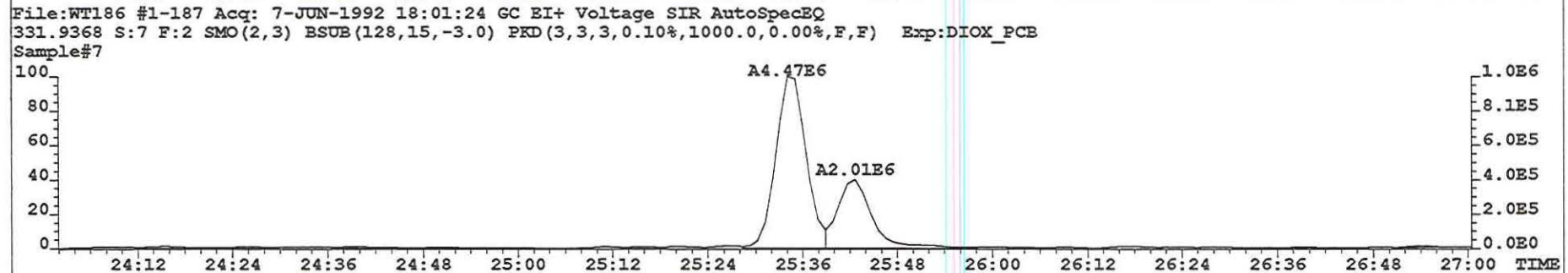
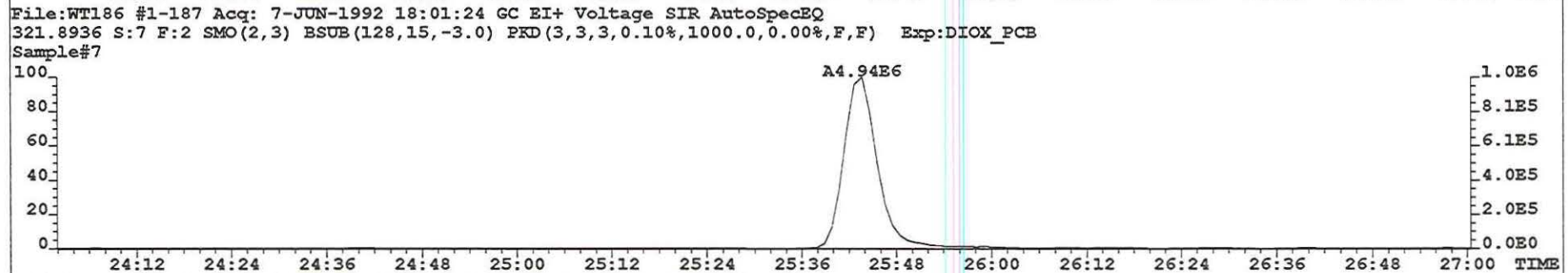
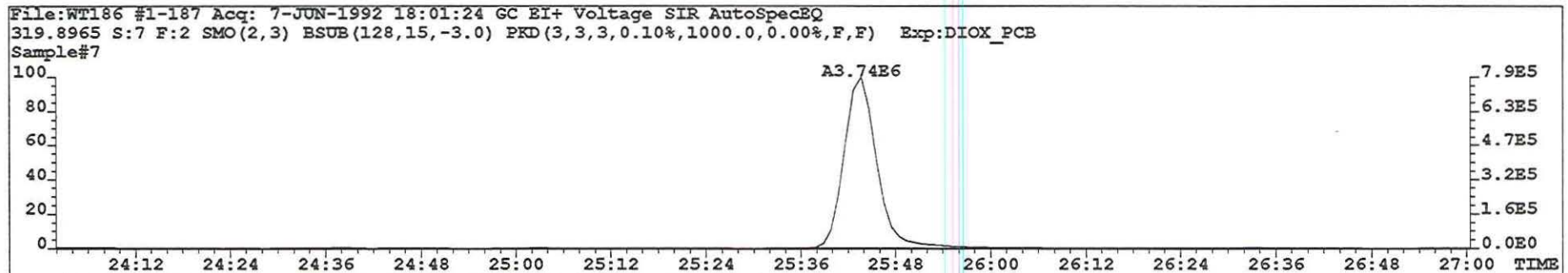


FIG 4C: PENTAFURANEN

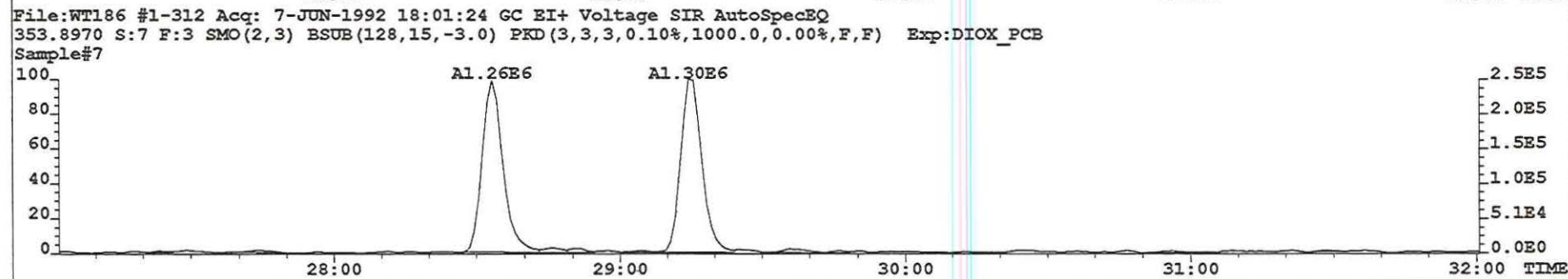
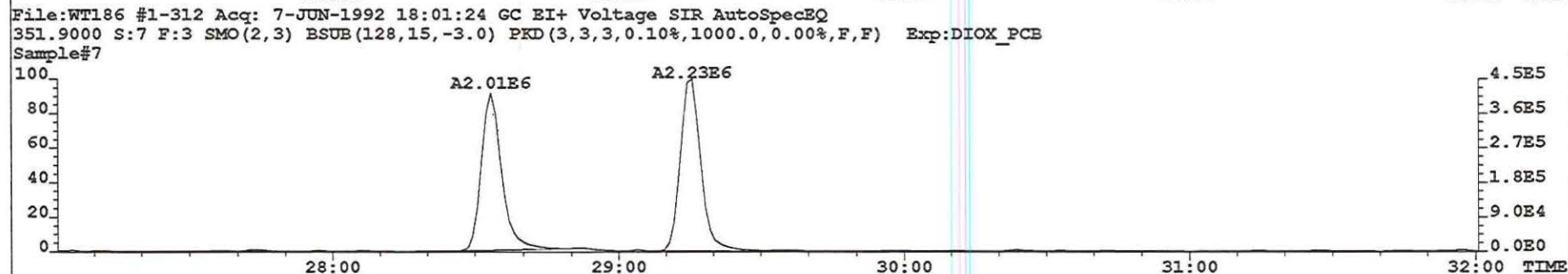
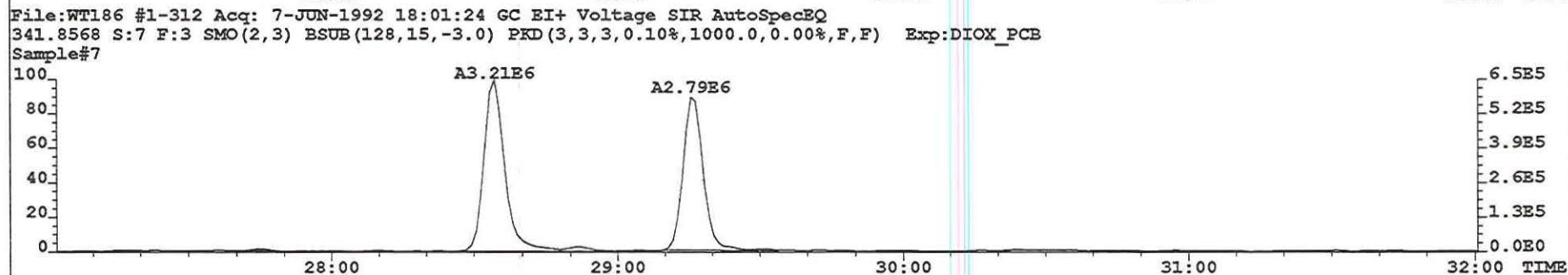
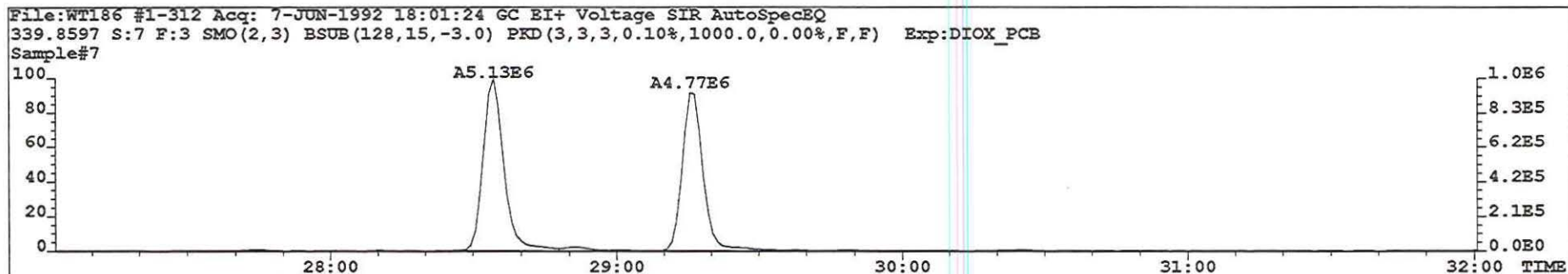


FIG 4D: PENTADIOXINEN

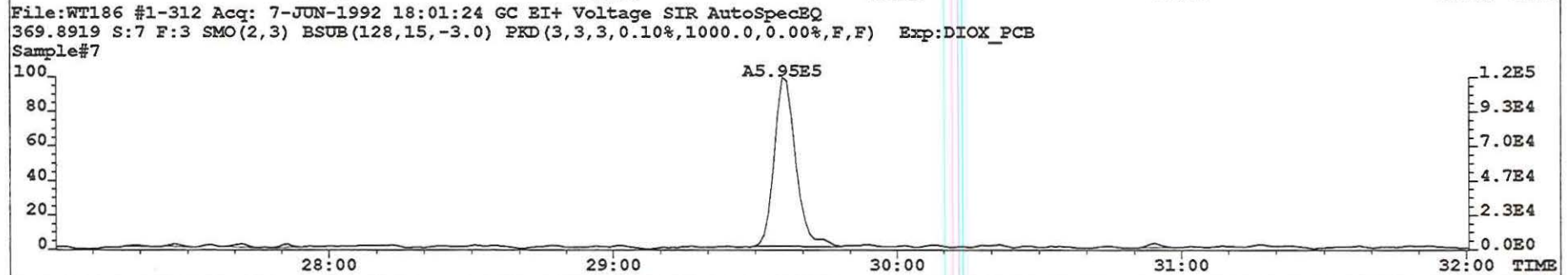
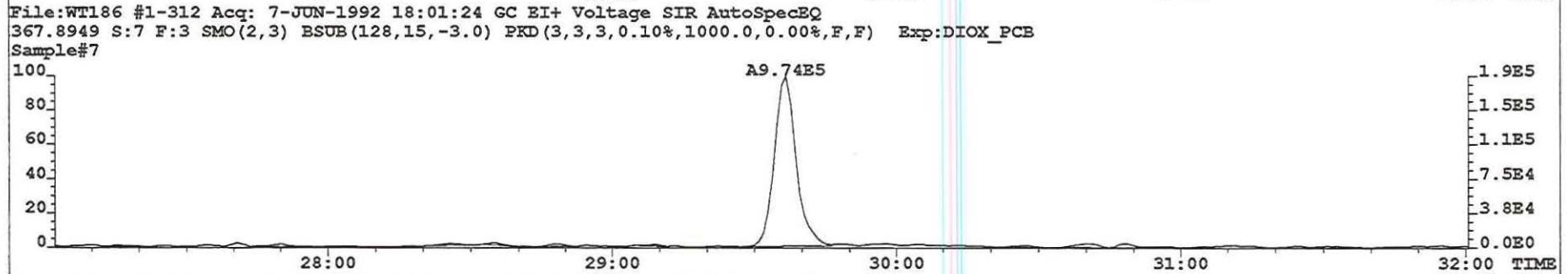
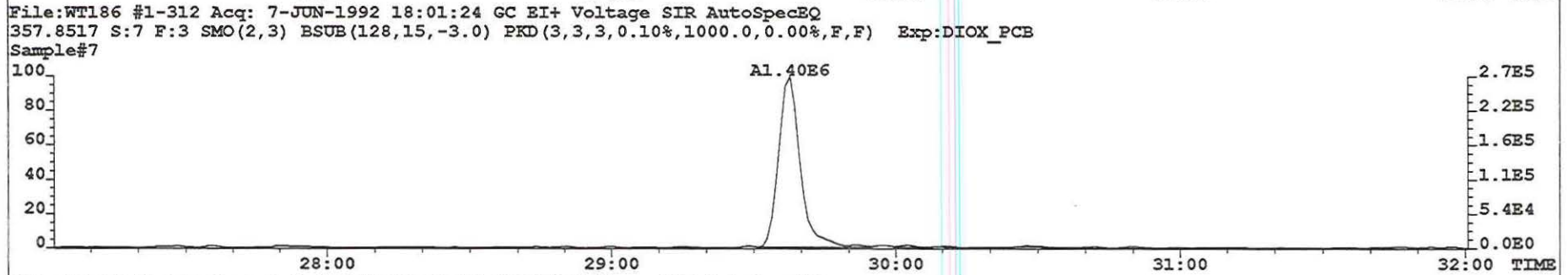
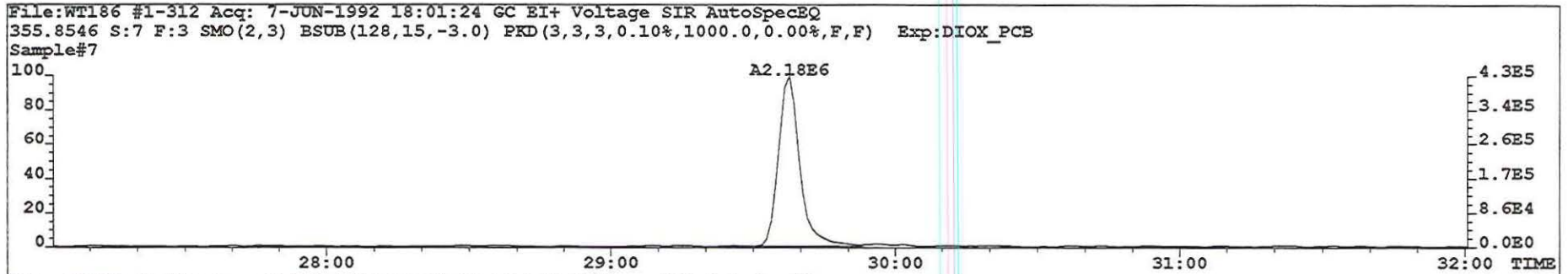
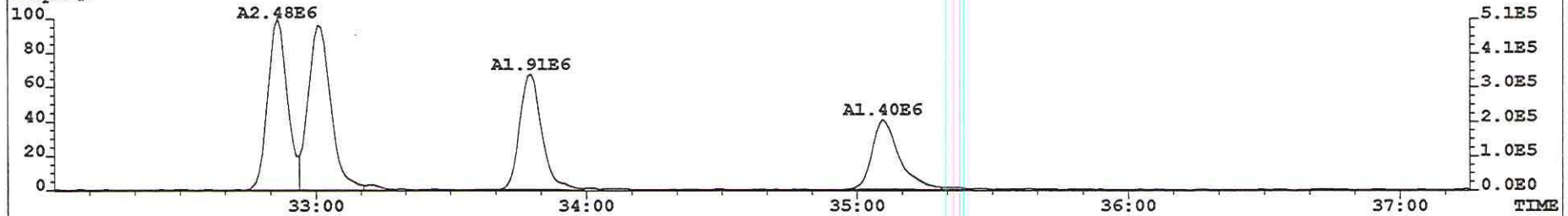
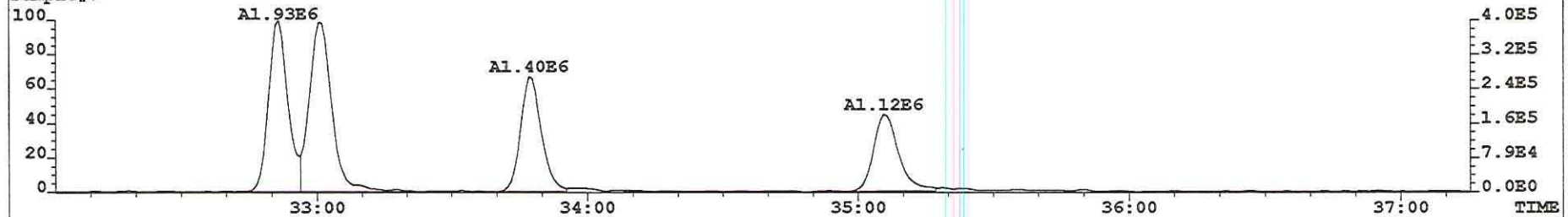


FIG 4E: HEXAFURANEN

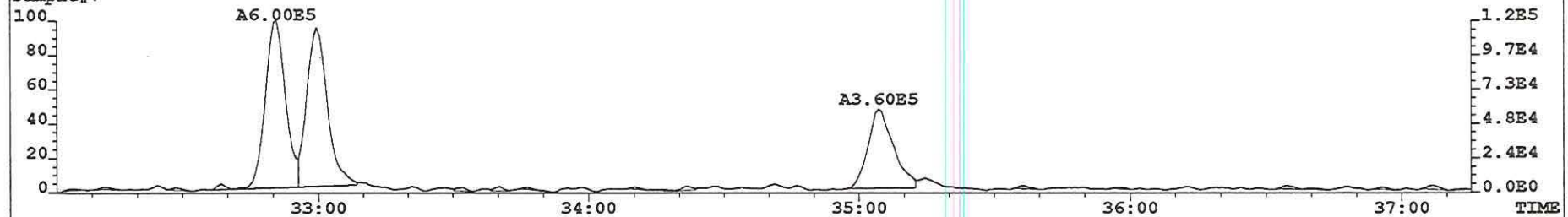
File:WT186 #1-463 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
373.8207 S:7 F:4 SMO(2,3) BSUB(128,15,-3.0) PKD(3,3,3,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7



File:WT186 #1-463 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
375.8178 S:7 F:4 SMO(2,3) BSUB(128,15,-3.0) PKD(3,3,3,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7



File:WT186 #1-463 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
383.8642 S:7 F:4 SMO(2,3) BSUB(128,15,-3.0) PKD(3,3,3,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7



File:WT186 #1-463 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
385.8610 S:7 F:4 SMO(2,3) BSUB(128,15,-3.0) PKD(3,3,3,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7

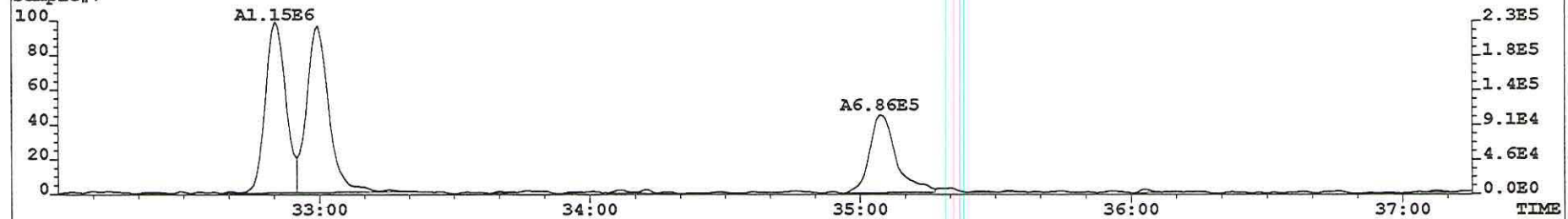


FIG 4F: HEXADIOXINEN

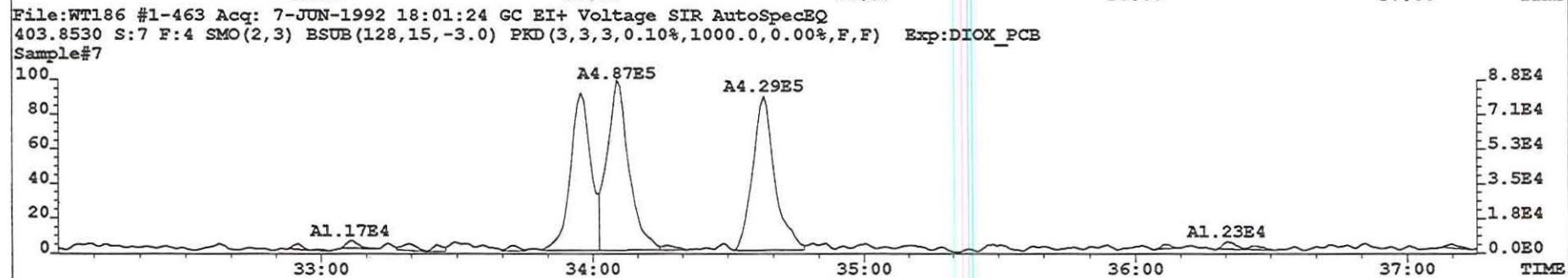
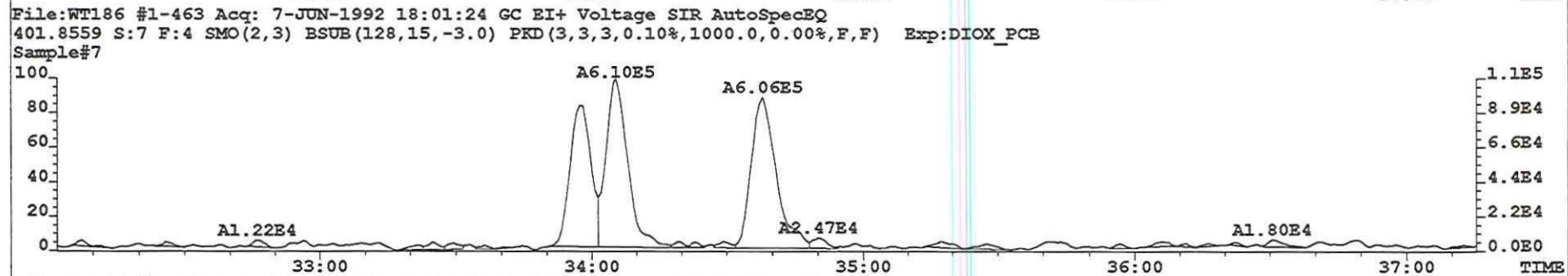
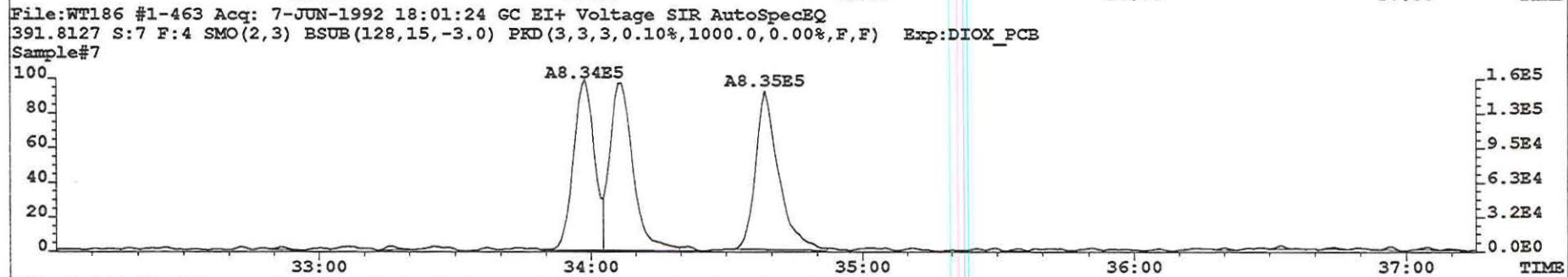
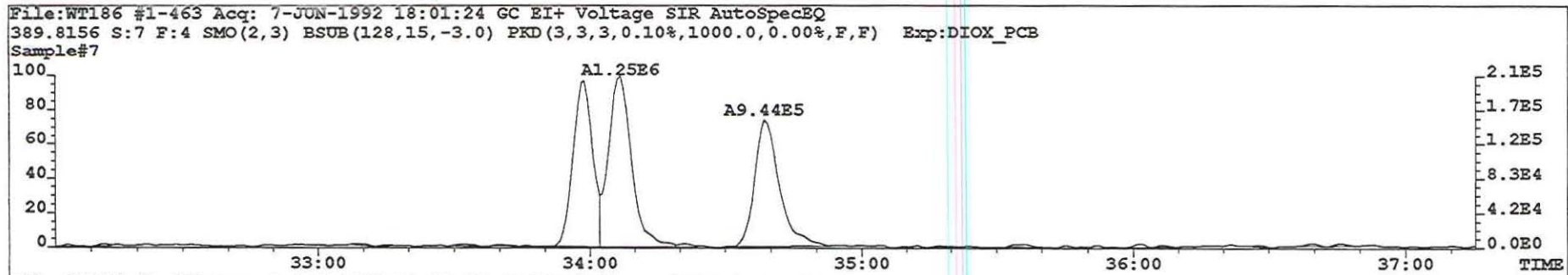
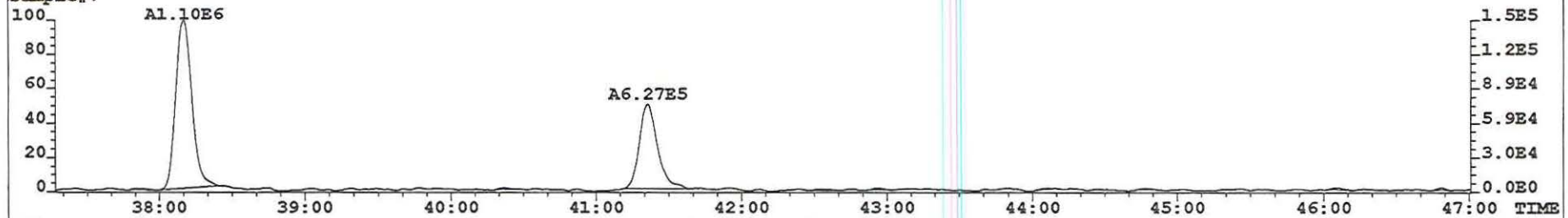


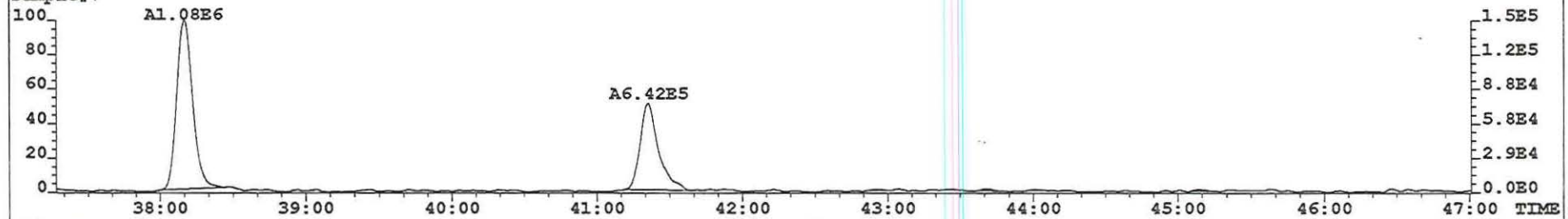


FIG 4G: HEPTAFURANEN

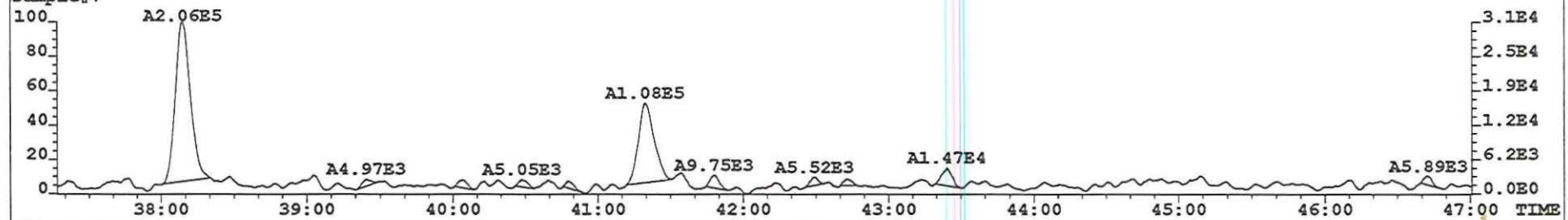
File:WT186 #1-862 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
 407.7818 S:7 F:5 SMO(2,5) BSUB(128,15,-3.0) PKD(5,3,5,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
 Sample#7



File:WT186 #1-862 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
 409.7788 S:7 F:5 SMO(2,5) BSUB(128,15,-3.0) PKD(5,3,5,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
 Sample#7



File:WT186 #1-862 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
 417.8253 S:7 F:5 SMO(2,5) BSUB(128,15,-3.0) PKD(5,3,5,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
 Sample#7



File:WT186 #1-862 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
 419.8220 S:7 F:5 SMO(2,5) BSUB(128,15,-3.0) PKD(5,3,5,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
 Sample#7

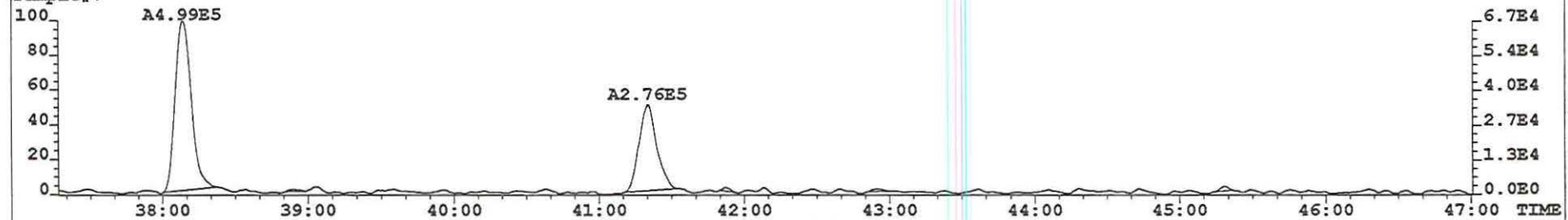


FIG 4H: HEPTADIOXINEN

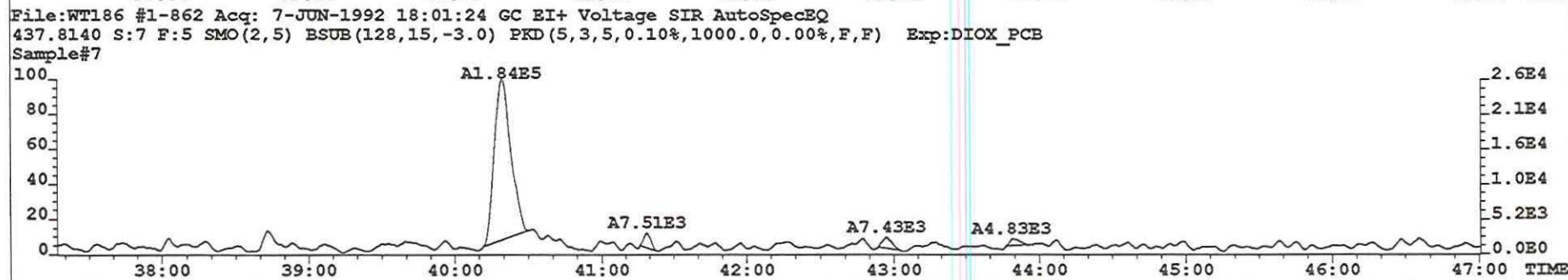
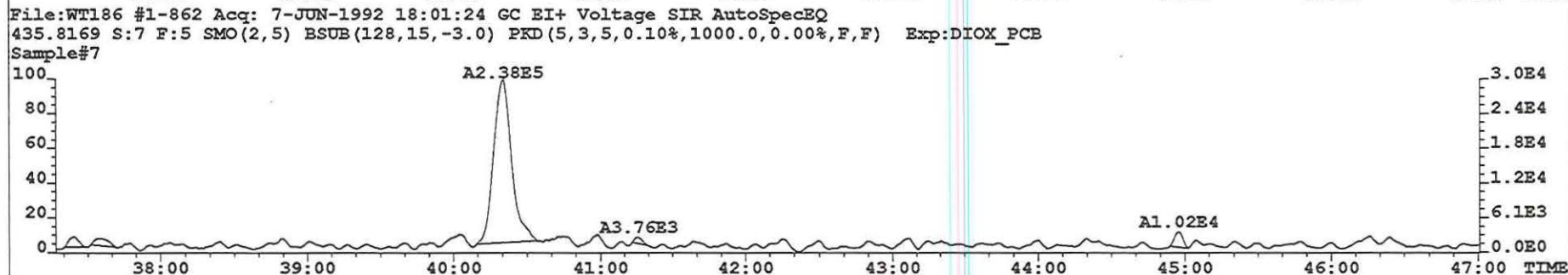
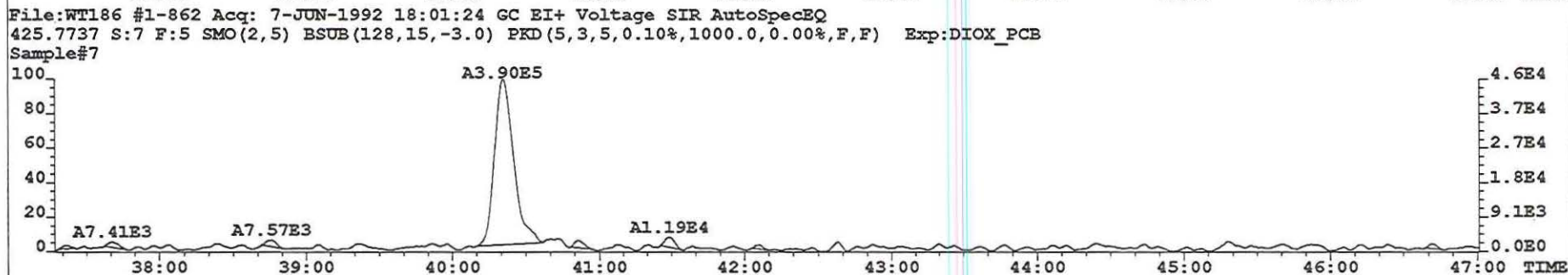
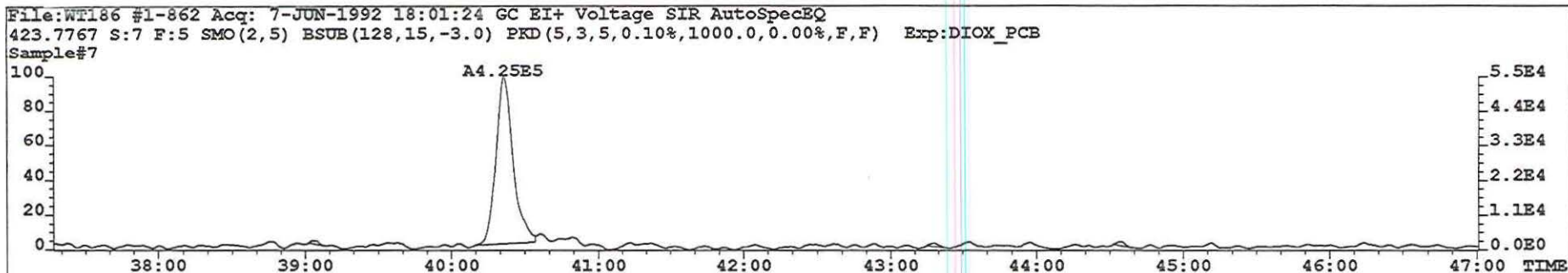
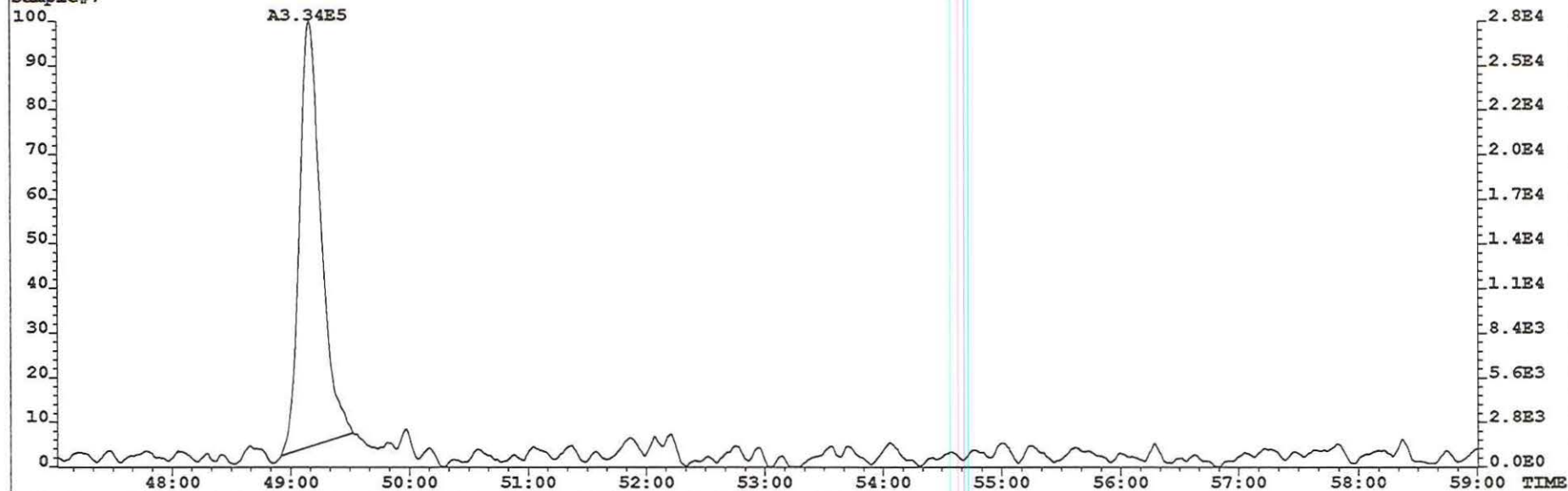


FIG 4I: OCTAFURANEN

File:WT186 #1-1338 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
441.7428 S:7 F:6 SMO(2,9) BSUB(128,15,-3.0) PKD(9,3,9,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7



File:WT186 #1-1338 Acq: 7-JUN-1992 18:01:24 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
443.7398 S:7 F:6 SMO(2,9) BSUB(128,15,-3.0) PKD(9,3,9,0.10%,1000.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#7

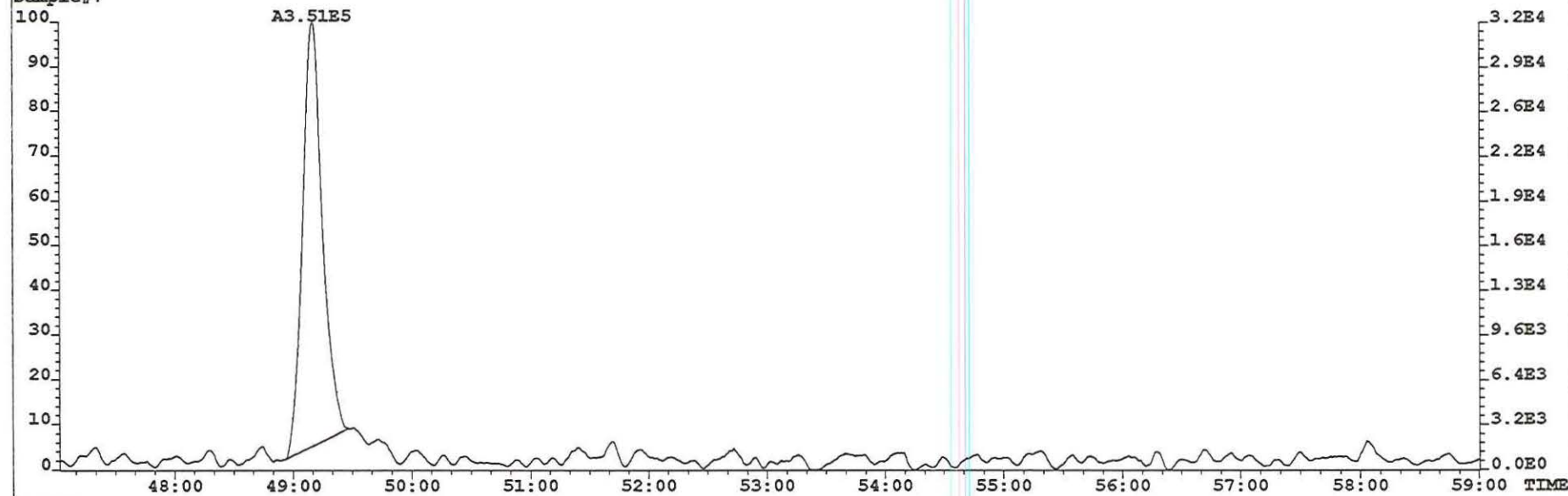


FIG 4J: OCTADIOXINEN

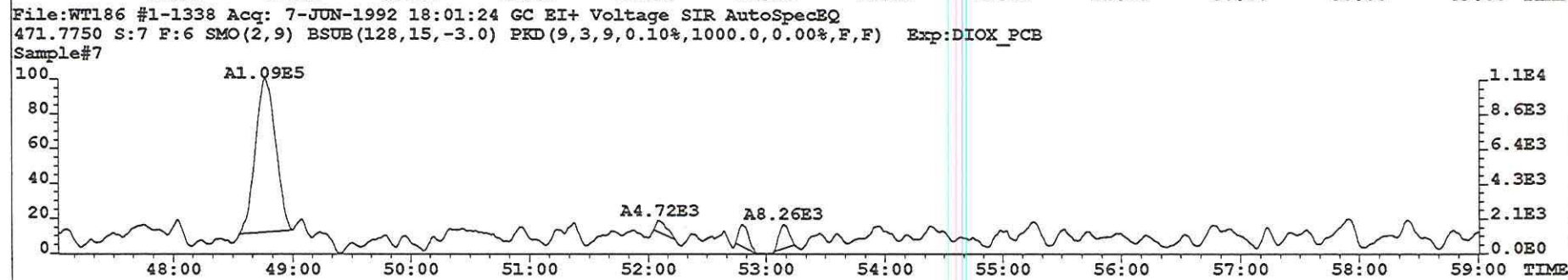
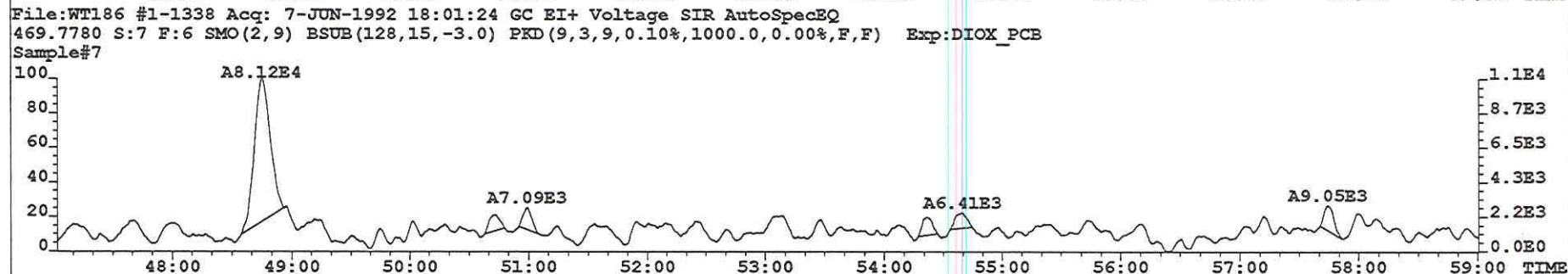
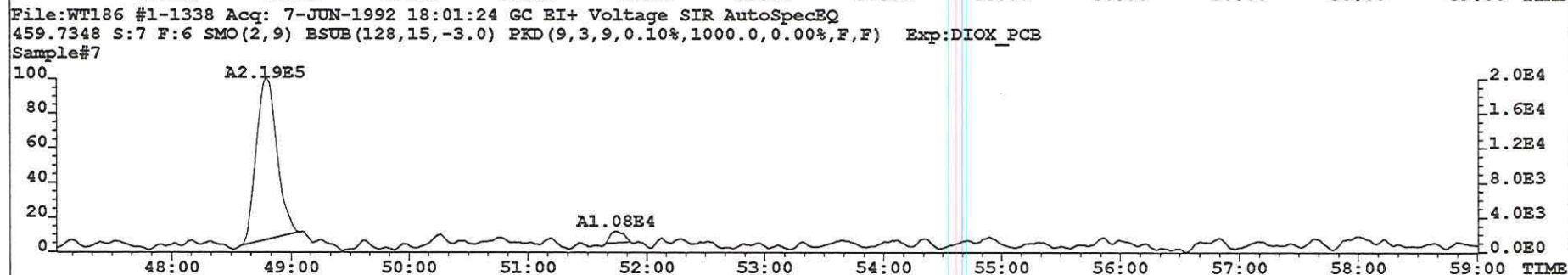
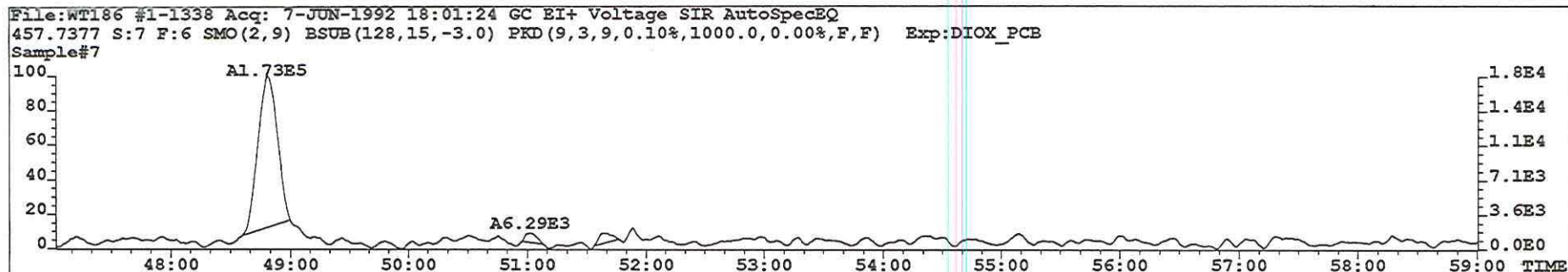


FIG 5A: PCB-77

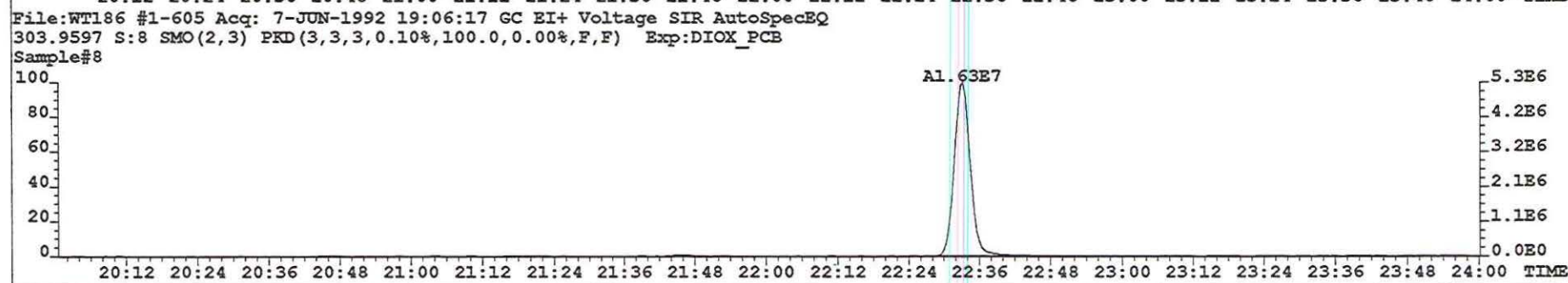
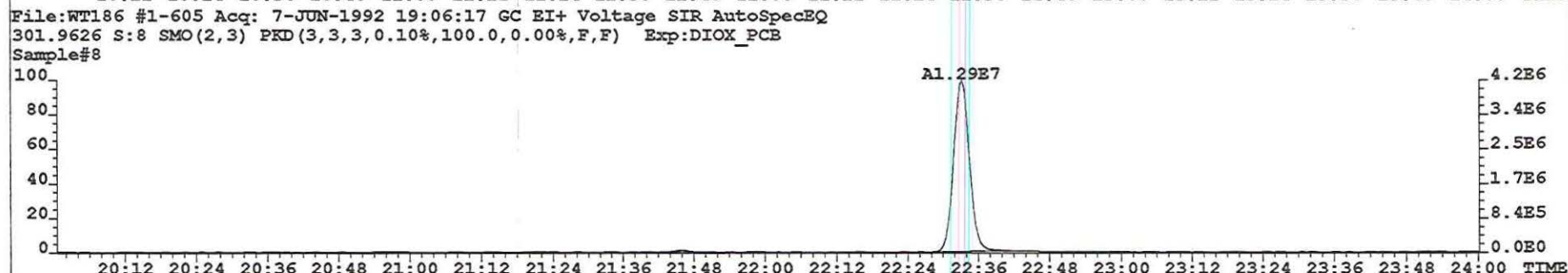
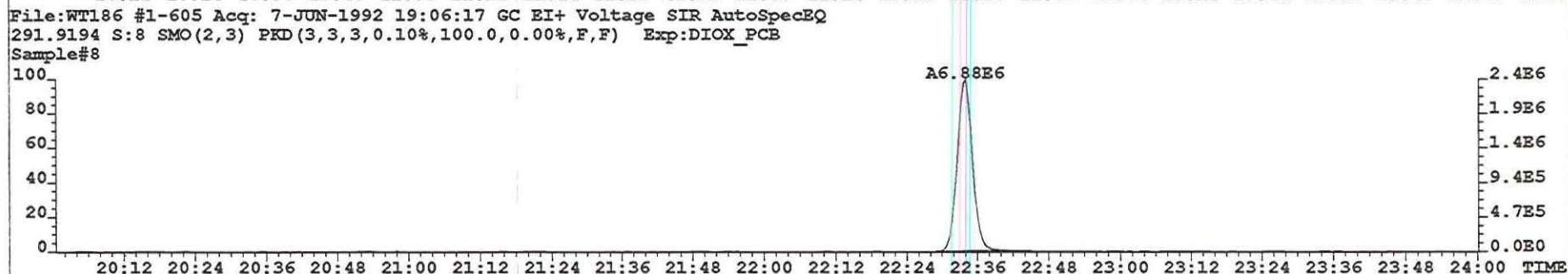
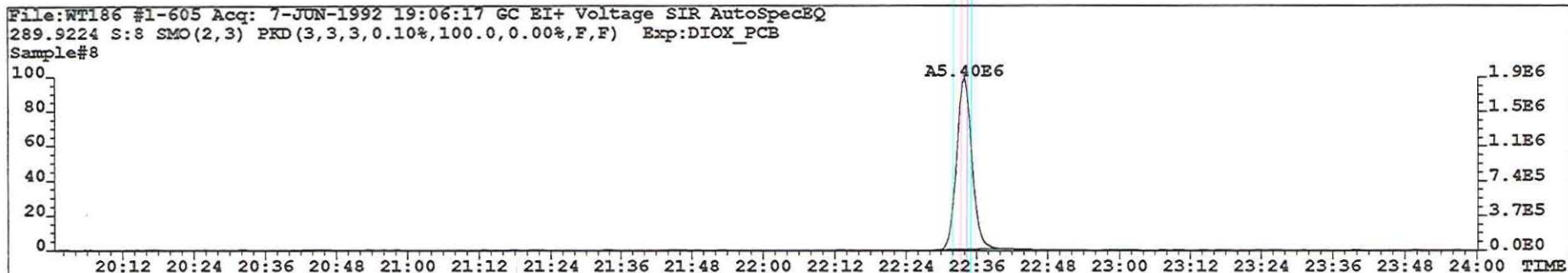
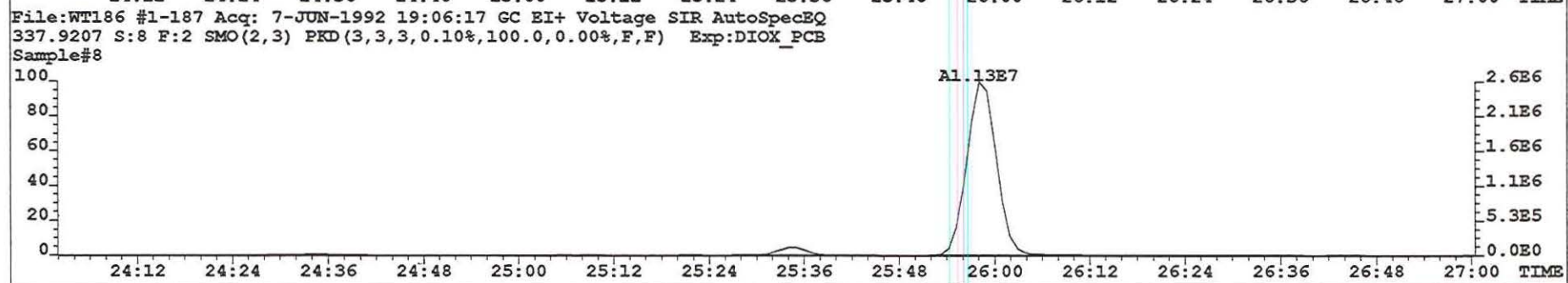
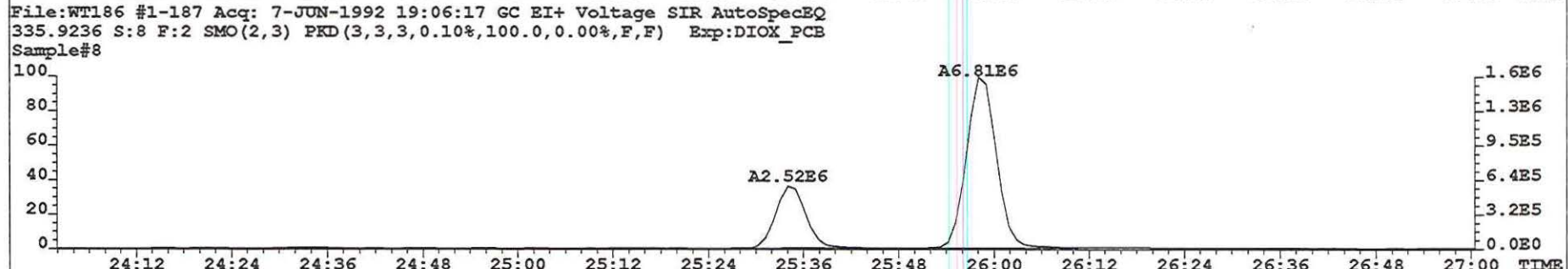
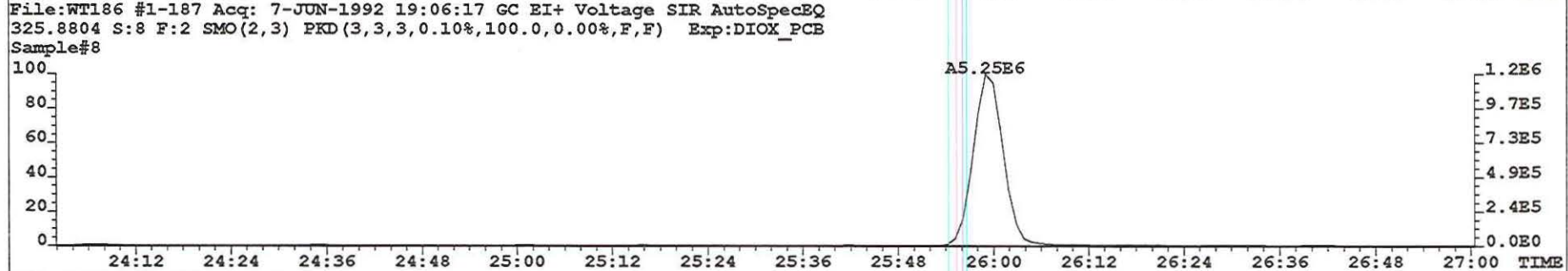
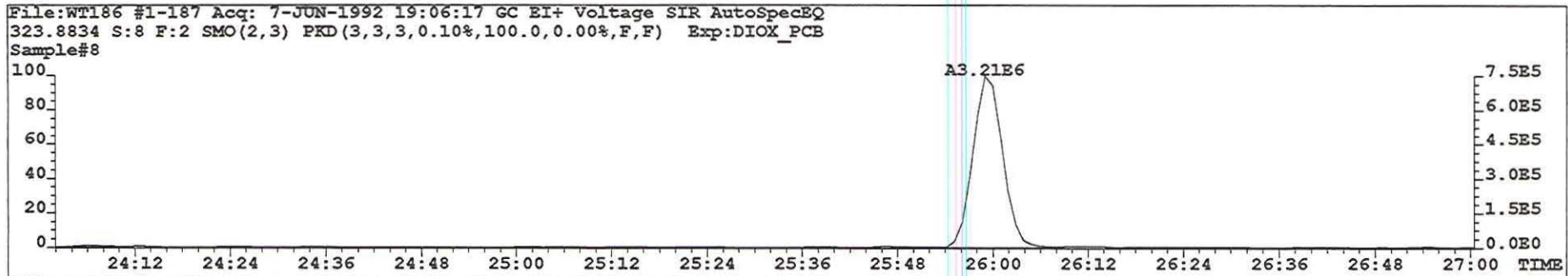


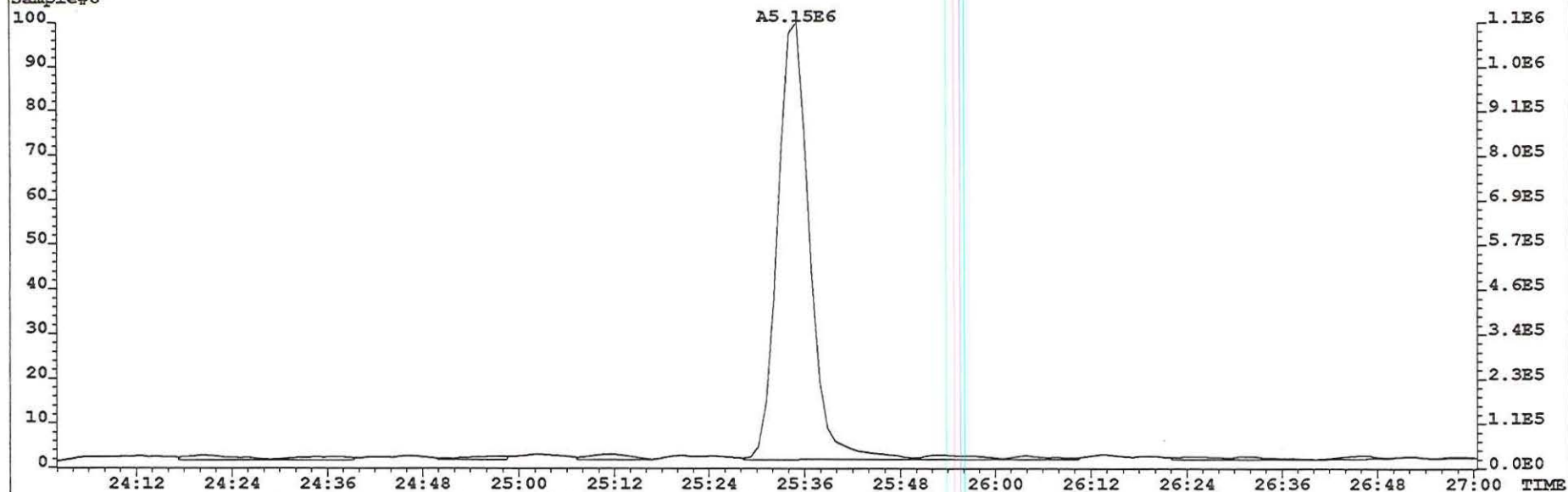
FIG 5B: PCB-126



917

FIG 5C: TETRADIOXINEN (I.S)

File:WT186 #1-187 Acq: 7-JUN-1992 19:06:17 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
331.9368 S:8 F:2 SMO(2,3) PKD(3,3,3,0.10%,100.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#8



File:WT186 #1-187 Acq: 7-JUN-1992 19:06:17 GC EI+ Voltage SIR AutoSpecEQ  
333.9339 S:8 F:2 SMO(2,3) PKD(3,3,3,0.10%,100.0,0.00%,F,F) Exp:DIOX\_PCB  
Sample#8

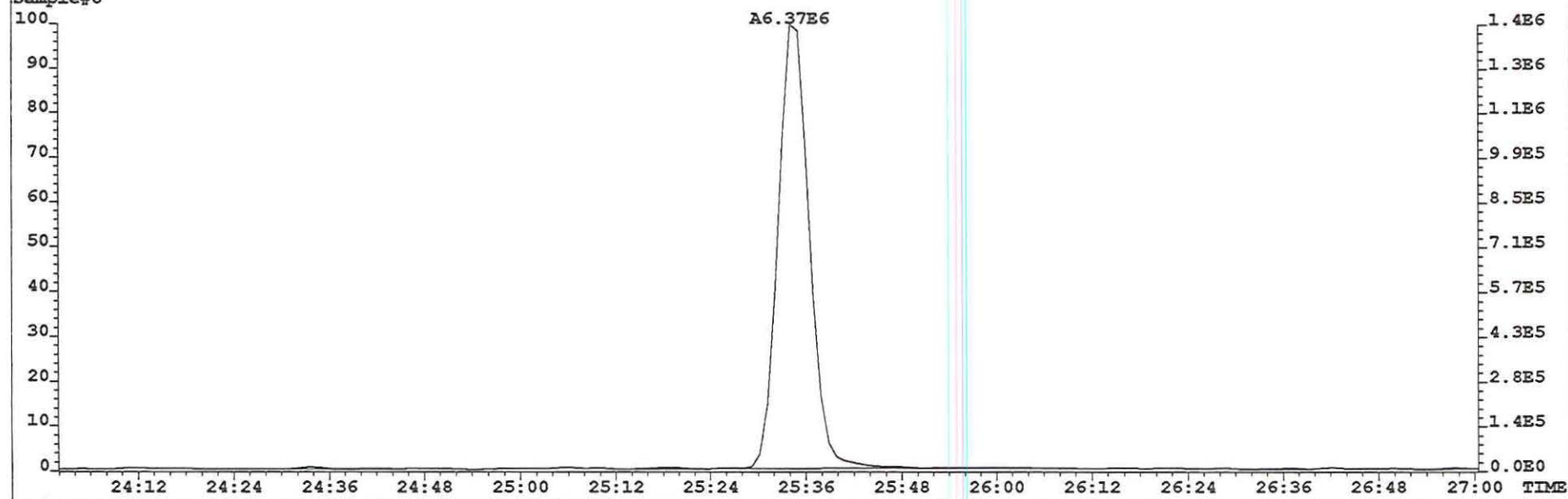


FIG 5D: PCB-169

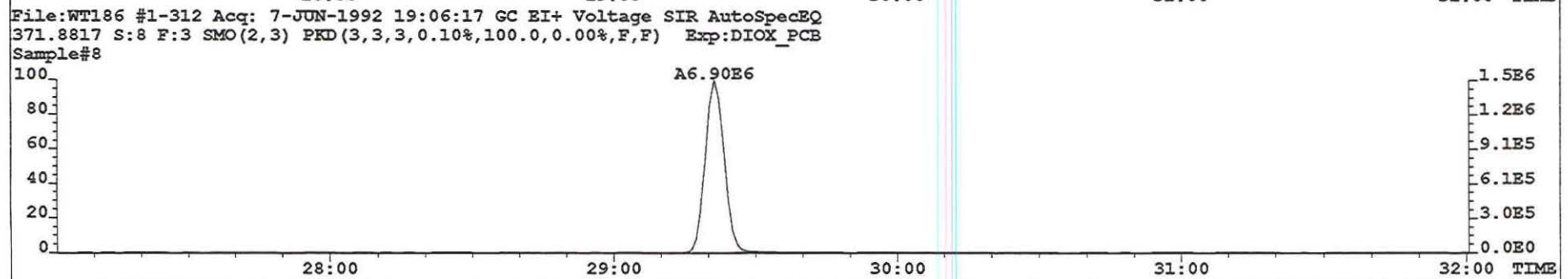
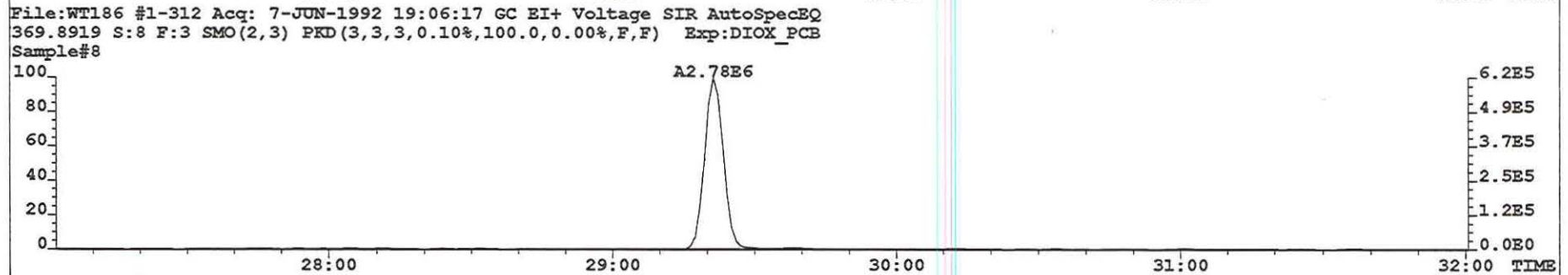
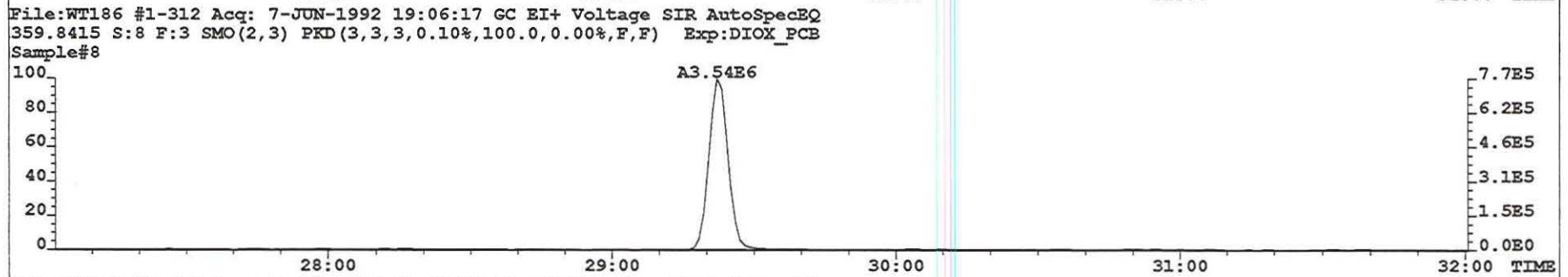
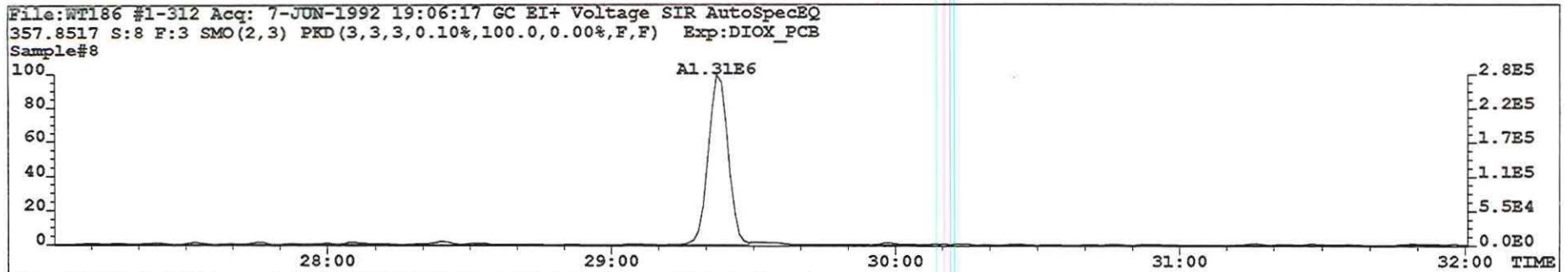




FIG 6A: SIGNAAL VAN TETRACHLOOROXINEN OP DE DIAGNOSTISCHE IONEN VAN PCB 126

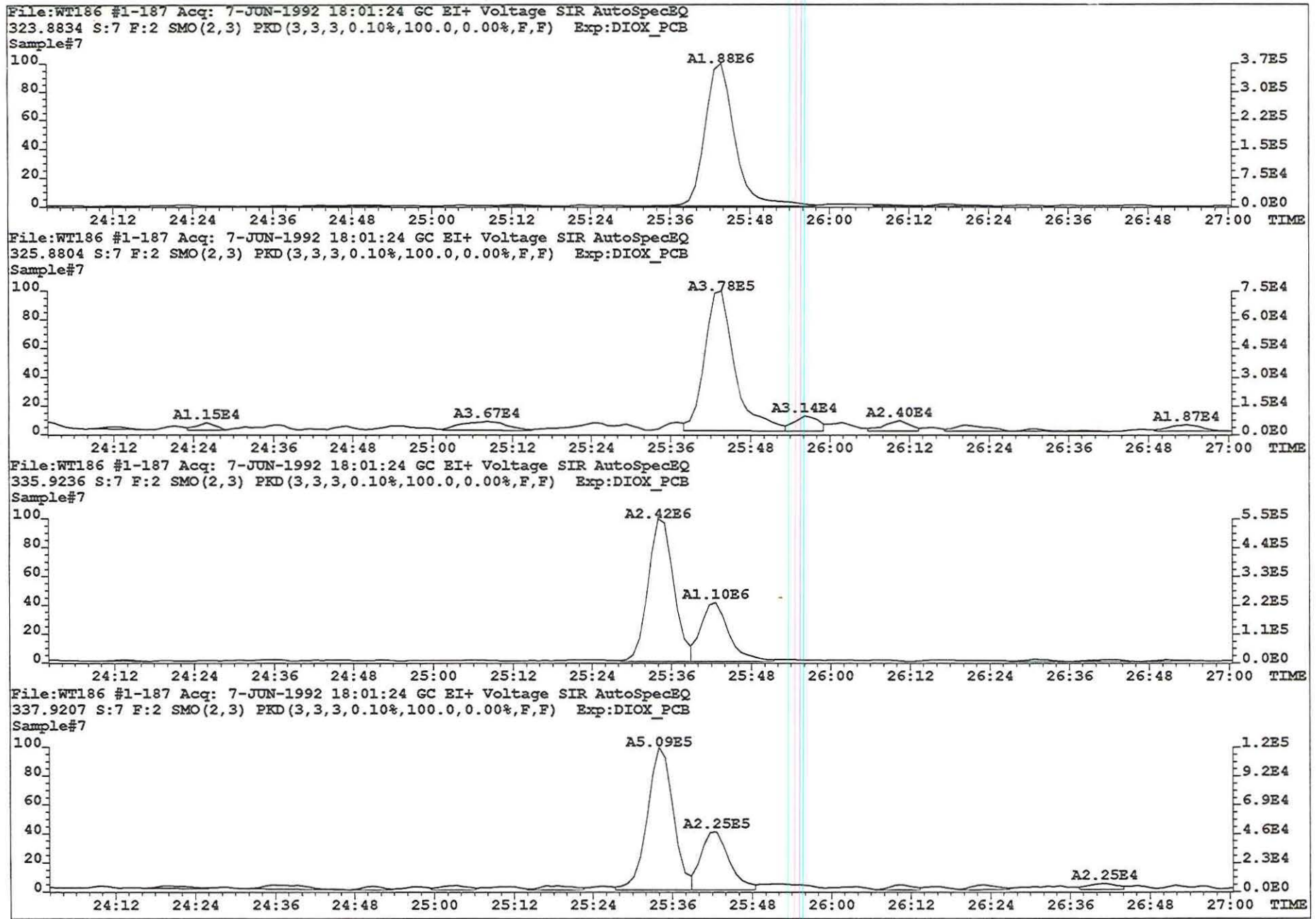


FIG 6B: SIGNAAL VAN PENTACHLOORDIOXINEN OP DE DIAGNOSTISCHE IONEN VAN PCB 169

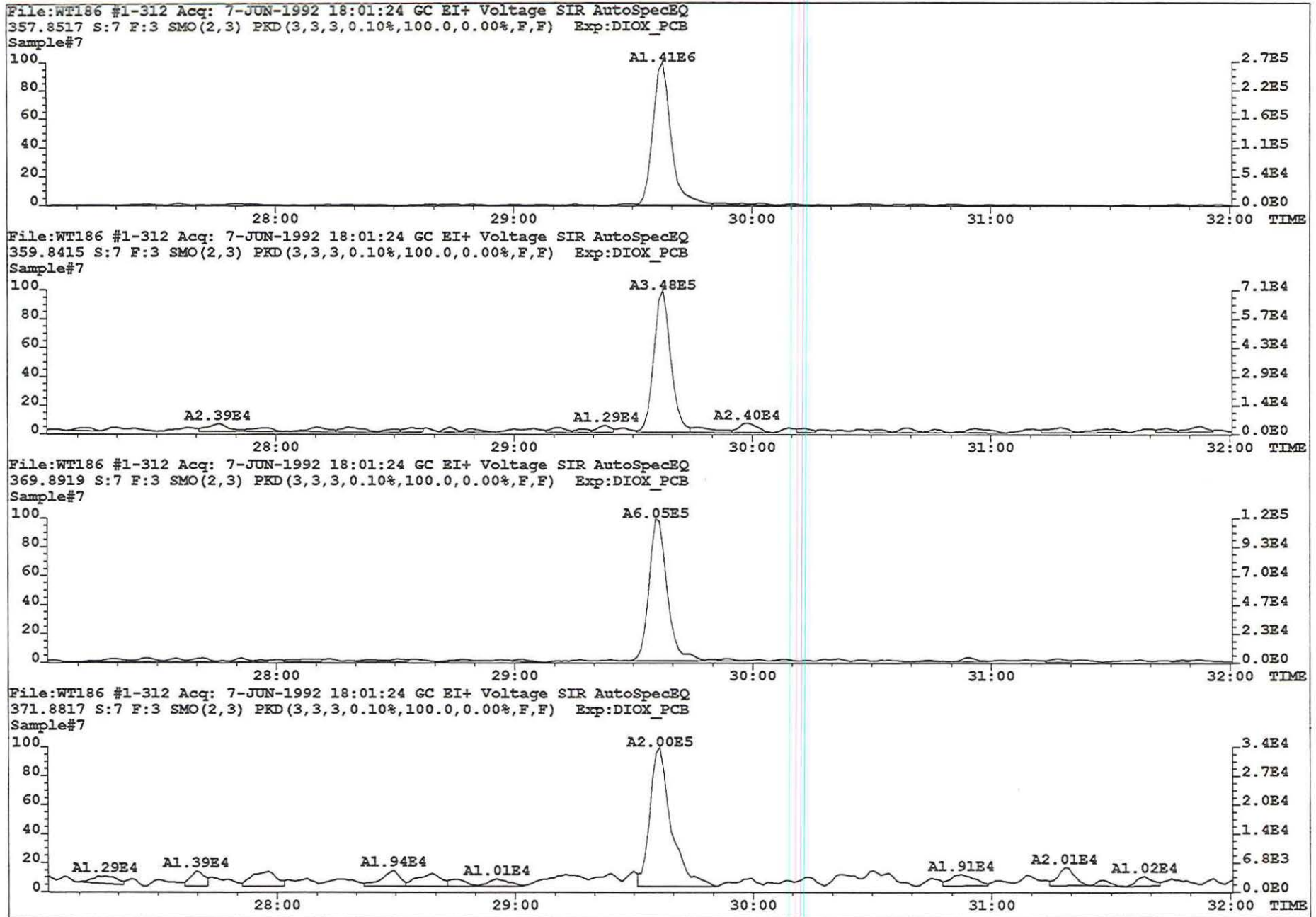
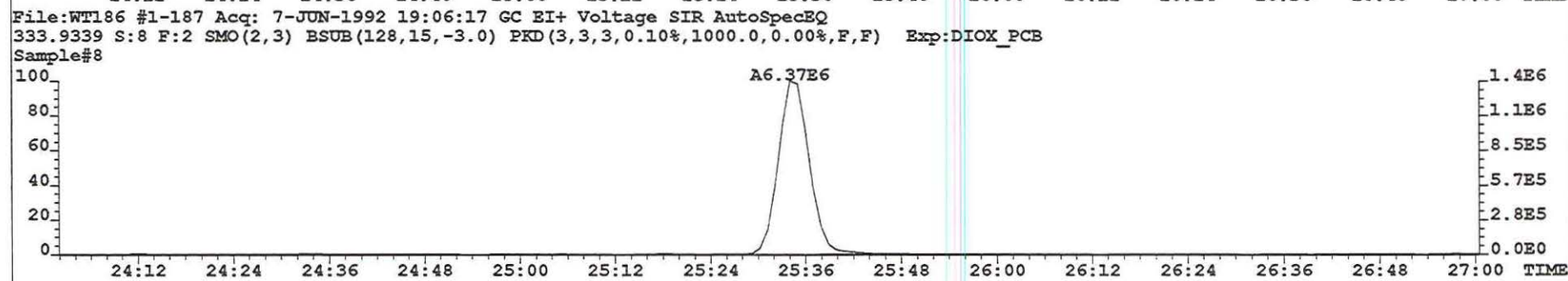
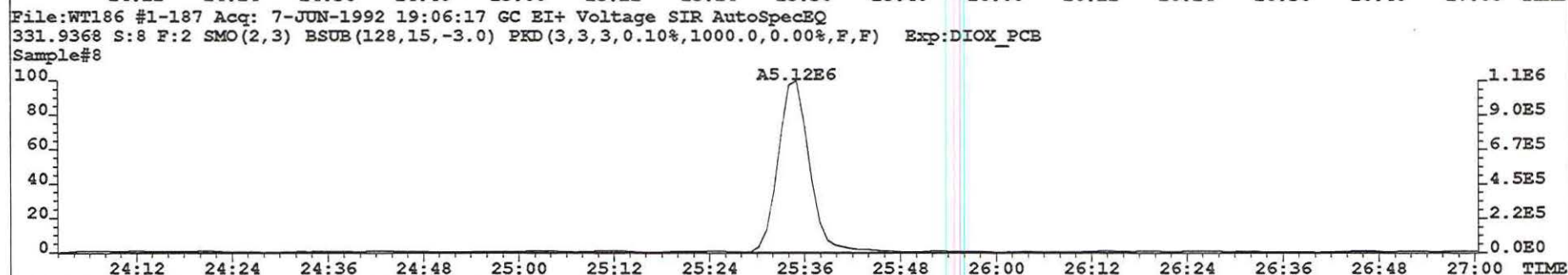
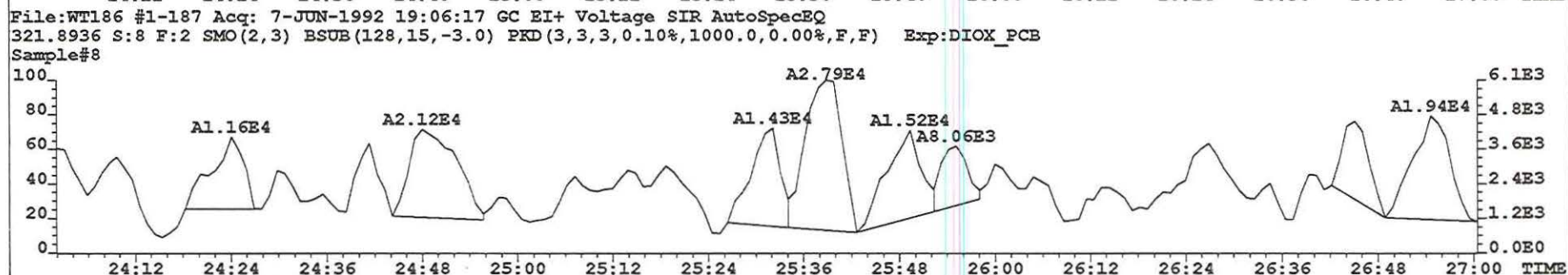
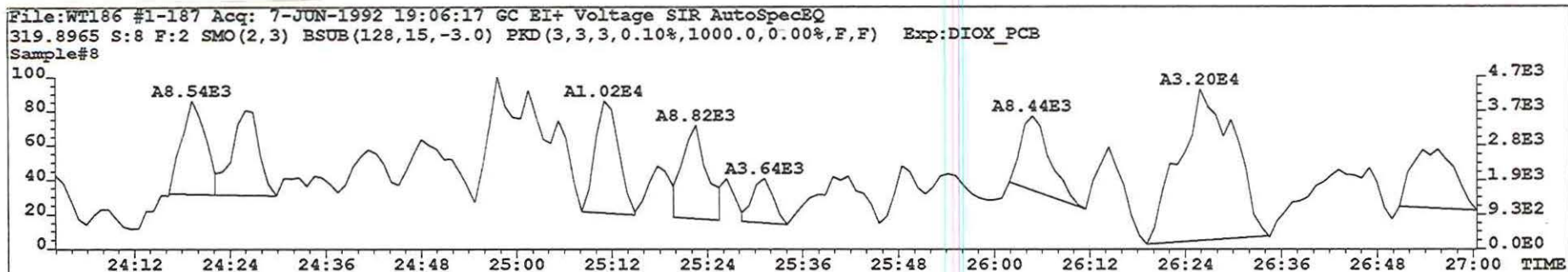


FIG 7A: SIGNAAL VAN PCB 126 OP DE DIAGNOSTISCHE IONEN VAN TETRACHLORO-DIOXINEN



15

FIG 7B: SIGNAAL VAN PCB 16 OP DE DIAGNOSTISCHE IONEN VAN PENTACHLOORDIOXINEN

