

Afdeling Organische Contaminanten

1986-02-27

RAPPORT 86.33 Pr.nr. 404.0421

Onderwerp: Bepalen van de metaboliet methyl-  
isothiocyanaat van het grondontsmettings-  
middel metannatrium, gebruikmakend van  
Tenax-adsorbtie gevolgd door thermische  
desorbtie/koudeval injectie.

Verzendlijst: directeur, directie VKA, sektorhoofd, afdeling OCON,  
bibliotheek (2x), projectleider, projectbeheer, cir-  
culatie, IOB (3x).



RAPPORT 86.33

Pr.nr. 404.0421

Project: Omvang en betekenis van de emissie van grondontsmettingsmiddelen naar de lucht.

Onderwerp: Bepalen van de metaboliet methylisothiocyanaat van het grondontsmettingsmiddel metamnatrium, gebruikmakend van Tenax-adsorbtie gevolgd door thermische desorbtie/koudeval injectie.

Bijlage: 1 (intern analysevoorschrift A 438)

Voorgaand verslag: Rapport 86.02

---

Doel:

Nagaan in hoeverre de mogelijkheid bestaat om, uitgaande van de gaschromatografische en bemonsteringsomstandigheden voor dichloorpropeen, methylisothiocyanaat samen met dichloorpropeen te bepalen, gebruikmakend van Tenax-adsorptie gevolgd door thermische desorbtie/koudeval injectie.

Samenvatting/conclusie:

Uitgaande van de in rapport 86.02 (5.1) besproken en vastgestelde gaschromatografische en bemonsteringsomstandigheden is aan de hand van experimenten vastgesteld dat de grondontsmettingsmiddelen 1,3-dichloorpropeen en methylisothiocyanaat met succes gelijktijdig zijn te bepalen. Gebruikmakend van de Tenax-adsorbtiemethode gevolgd door thermische desorbtie/koudeval-injectie zijn beide componenten simultaan te bepalen in een concentratiegebied van 0,1 - 10,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bij een relatieve luchtvochtigheid >70% en een bemonsteringsvolume van 1 l; maximale flow 50 ml/min.

De recovery in het genoemde concentratiegebied bedraagt voor dichloorpropeen >80% en voor methylisothiocyanaat 60 - 80%.

---

Verantwoordelijk : ir L.G.M.Th. Tuinstra ✓  
Medewerker/samensteller: Th.C.H. van Neer ia ~~TD~~  
Projectleiders : dr ir M. Leistra en ir L.G.M.Th. Tuinstra

## 1. Inleiding

Naar aanleiding van de resultaten, verkregen bij de praktijkmonsters die genomen zijn tijdens de ontsmettingsperiode in 1985, werd geconcludeerd dat getracht moest worden de detectiegrens voor de bepaling van methylisothiocyanaat te verlagen.

Van de monsters uit genoemde periode (n=210) bleek bij 87%, zijnde 183 monsters, het gehalte aan MITC kleiner te zijn dan de toen geldende bepalingsgrens van  $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . (5,1 ; 5,2).

De meest voor de hand liggende manier om de bepalingsgrens te verlagen is voor de bepaling over te gaan van de koolstofadsorbtie methode (5.2) op de Tenax-adsorbtie methode (5.3). Hierdoor wordt een vloeistofdesorbtiestap, en dus een verdunning van het bemonsterde materiaal, overgeslagen met als gevolg een verlaging van de bepalingsgrens.

## 2. Gaschromatografische omstandigheden

### 2.1 Algemeen:

Bij de experimenten werd uitgegaan van de "ideale" gaschromatografische omstandigheden zoals vastgesteld voor dichloorpropeen (5.1).

Kort samengevat zijn deze omstandigheden:

\* Gaschromatograaf; kolom: CP Sil 5 CB

laagdikte:  $1,3 \mu\text{m}$

lengte: 25 m

kolomdiameter inwendig : 0,32 mm

uitwendig: 0,45 mm

draaggas: helium

lineaire gassnelheid: ca 25 cm/sec

make-up gas: ECD argon-methaan

NPD waterstof en lucht

temperatuur: injektor;  $250^\circ\text{C}$

detector; ECD  $330^\circ\text{C}$

NPD  $290^\circ\text{C}$

oven:  $40^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 240^\circ\text{C}$

\* Thermodesorptie koudeval injector (TCT) (Chrompack):

draaggas : helium  
capillair : CP Sil 5 CB  
inwendige diameter 0,5 mm  
laagdikte 1,3  $\mu$ m  
voorcoelen: 3 min. met vloeibare stikstof tot een  
temperatuur van ca. - 110°C.  
desorbctie : 10 min  
desorptietemperatuur 250°C.  
injectie : 5 min  
injectie temperatuur 200°C.  
splitter : 20 ml/min

Aan de hand van een behoorlijk aantal injecties, standaarden zowel als monsters, is vastgesteld dat voornoemde gaschromatografische omstandigheden goed voldoen om dichloorpropeen en methylisothiocyanaat gelijktijdig te bepalen.

## 2.2. Lineariteit

Uit voorgaande experimenten (5.1) is reeds gebleken dat methylisothiocyanaat, in tegenstelling tot dichloorpropeen, een lineair gedrag vertoont.

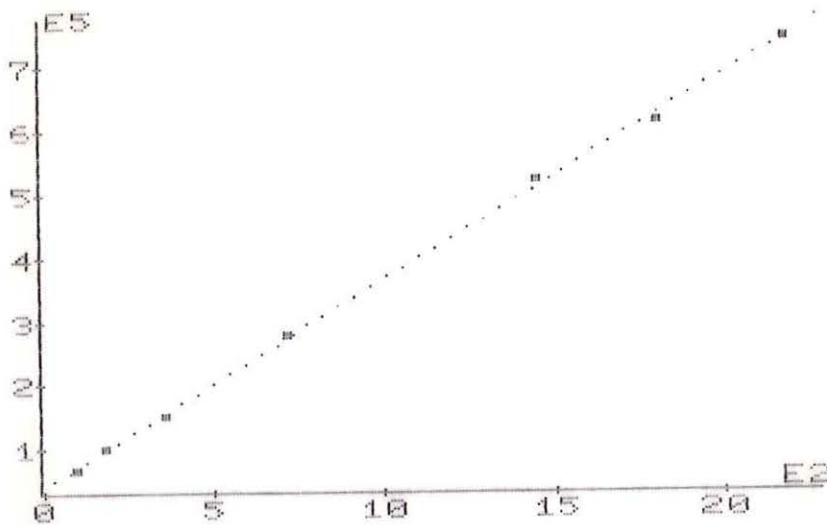
Om na te gaan of dit ook het geval is indien gebruik wordt gemaakt van een TCT-injector is een aantal standaarden van verschillende concentraties geïnjecteerd (zie tabel 1).

Tabel 1. Standaarden ijklijn MITC.

Injectie hoeveelheid (pg)	Piekrespons (counts)
90	66370
180	99550
360	153325
720	277982
1440	520500
1800	612530
2160	743522



Zoals zichtbaar is in figuur 1 gedraagt de ijkcurve van methylisothiocyanaat zich ook lineair te gedragen bij gebruik van een TCT-injector.

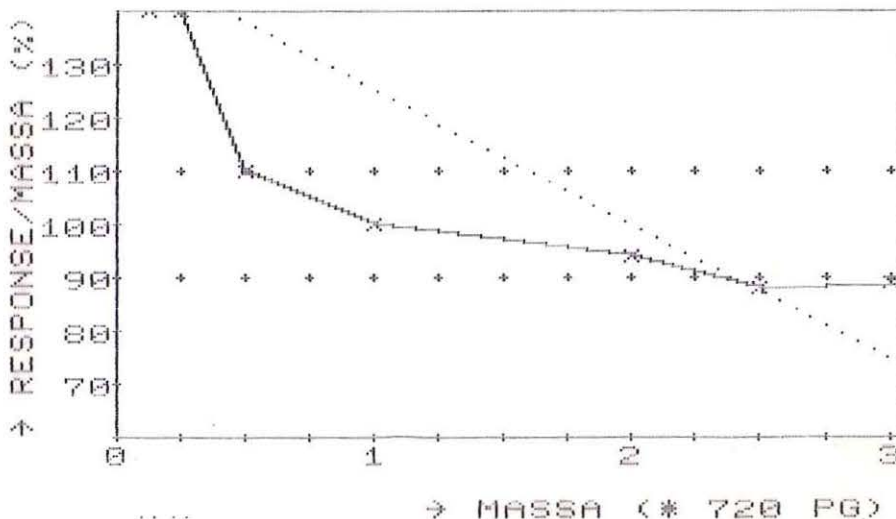


Figuur 1. IJkcurve methylisothiocyanaat.

Op de x-as staat de injectiehoeveelheid in  $\text{pg} \times 10^2$ , op de y-as staat de bijbehorende piekrespons in counts  $\times 10^5$ .

Zetten we echter de relatieve respons/massa (%) uit tegen de netto geïnjecteerde hoeveelheid MITC (in pg) dan blijkt dat bij injecties beneden 300 pg MITC toch afwijkingen kunnen optreden van het lineaire gedrag. Met andere woorden gehalten in de range van  $0,1 - 0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dienen met enige terughoudendheid bekeken te worden. In figuur 2 is bedoeld curve weergegeven.

r/m % is de relatieve response/massa tov de normale standaard (720 pg)

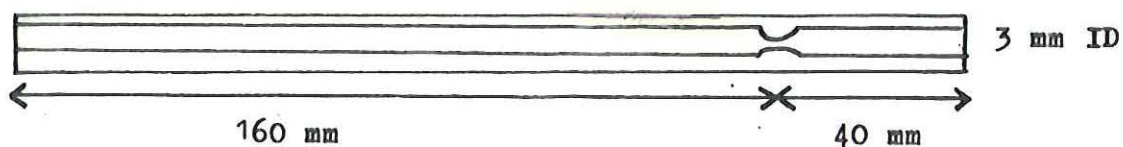


Figuur 2

### 3. Gedrag methylisothiocyanaat op tenax

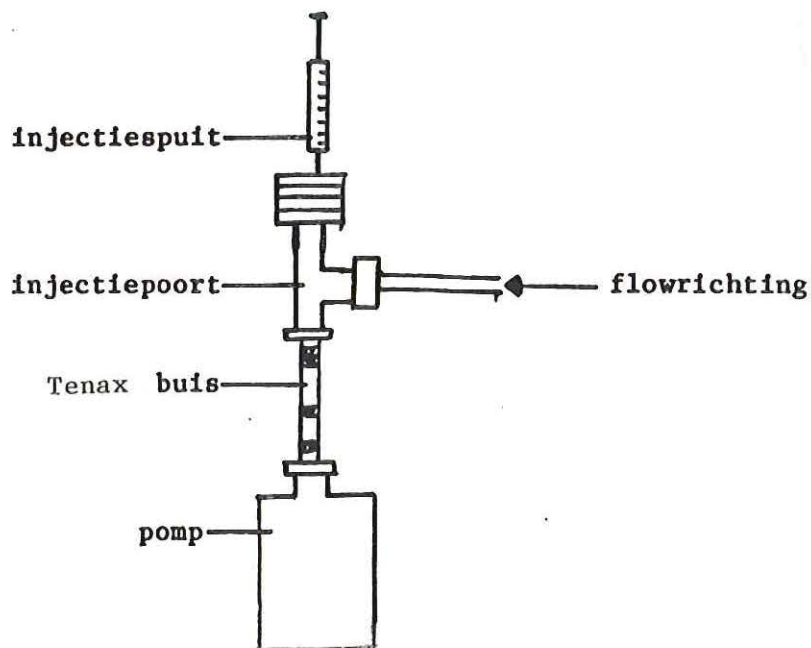
#### 3.1. Algemeen

Voor de experimenten wordt gebruik gemaakt van een glazen buisje (zie figuur 3) gevuld met 90 mg Tenax (2.6-diphenyl-p-phenylene oxide), aan weerszijden afgesloten met een plukje glaswol.



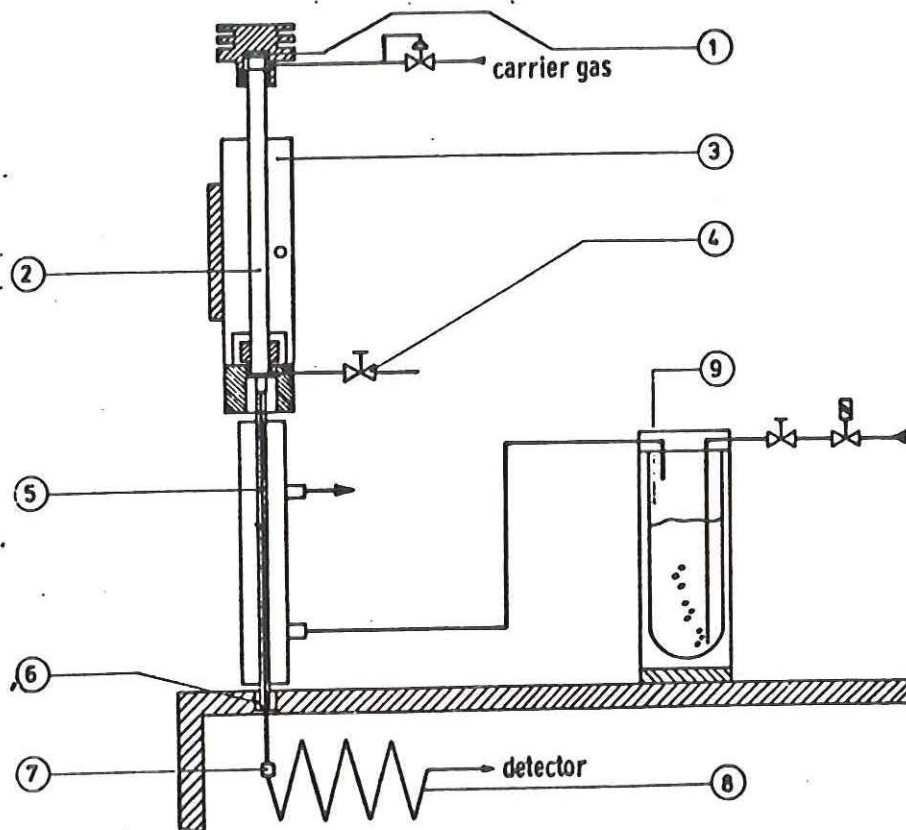
Figuur 3

De buizen worden gespiked m.b.v. een opstelling zoals weergegeven in figuur 4. Hierbij wordt een hoeveelheid standaardoplossing (oplosmiddel acetone) in de luchtstroom, die door de buis gaat, gebracht en aldus aan de Tenax geadsorbeerd.



figuur 4.

Om de geadsorbeerde componenten van de Tenax buis te desorberen en in te vangen in een zogenaamde koudeval, waarna injectie kan plaatsvinden in een gaschromatograaf (GC), wordt gebruik gemaakt van een systeem dat in figuur 5 schematisch is weergegeven.



Figuur 5. Schematische voorstelling van de thermische desorptie koudeval injector op een GC.

1. injectiepoort
2. monsterbuis
3. desorptieoven
4. splitter
5. capillaire koudeval
6. injectiepoort GC
7. verbinding splitter, koudeval capillair en GC capillair
8. GC capillair
9. stikstof Dewar-vat



De TCT-injector werd ingesteld op de waarden zoals vastgesteld voor de bepaling van dichloorpropeen (5.1), en wel:

Voorkoelen : 1 min tot een temp. van minstens -65°C  
 Desorptie : 10 min bij 250°C  
 Injectie : 5 min bij 200°C  
 Splitter : 20 ml/min  
 Lineaire gassnelheid: ca 25 cm/sec

### 3.2. Recovery

#### 3.2.1. Laboratoriumomstandigheden (temp. + 20°C; relatieve luchtvochtigheid (RH) <40%)

M.b.v. de in figuur 4 weergegeven opstelling worden Tenax buizen bemonsterd met verschillende concentraties methylisothiocyanaat en dichloorpropeen.

De hoeveelheid doorgezogen lucht bedroeg telkens ca 1 l; flow ca. 50 ml/min.

De gemiddelde resultaten zijn samengevat in tabel 2.

Conclusie: Recovery MITC 60-80%.

Tabel 2. Recovery onder laboratoriumomstandigheden.

Bemonsterde hoeveelheid			Theoretische concentratie			Recovery		
Z-dichl.pr.	E-dichl.pr.	MITC	Z-dichl.pr.	E-dichl.pr.	MITC	Z-dichl.pr.	E-dichl.pr.	MITC
(pg)			(µg/m <sup>3</sup> )			(%)		
109	119	90	0,11	0,12	0,09	88	92	63
436	476	360	0,44	0,48	0,36	94	96	79
1744	1904	1440	1,74	1,90	1,44	98	97	80
2616	2856	2160	2,62	2,86	2,16	97	97	75
5232	5712	4320	5,23	5,71	4,32	91	91	81
10464	11424	8640	10,46	11,42	8,64	87	85	77
13080	14280	10800	13,08	14,28	10,80	91	90	71
15696	17136	12900	15,70	17,14	12,96	82	87	69

#### 3.2.2. Veld-omstandigheden (temp 0 - 4°C; RH >70%).

De bij 3.2.1 besproken experimenten zijn onder veld-omstandigheden herhaald om de eventuele invloed van de luchtvochtigheid op de adsorptie van methylisothiocyanaat aan tenax te bekijken.

Bij eerder uitgevoerde experimenten is namelijk gebleken dat een hoge RH de adsorptie van dichloorpropeen aan Tenax negatief beïnvloedt (5.1).

De resultaten van de experimenten onder veldomstandigheden zijn echter vergelijkbaar met de resultaten van de experimenten onder lab-omstandigheden.

Conclusie: Ook onder veld-omstandigheden geeft MITC een recovery van 60 - 80%.

De gemiddelde resultaten zijn samengevat in tabel 3.

Tabel 3. Recovery onder veld-omstandigheden.

Bemonsterde hoeveelheid			Theoretische concentratie			Recovery		
Z-dichl.pr.	E-dichl.pr.	MITC	Z-dichl.pr.	E-dichl.pr.	MITC	Z-dichl.pr.	E-dichl.pr.	MITC
(pg)			$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$			%		
109	119	90	0,11	0,12	0,09	85	84	67
436	476	360	0,44	0,48	0,36	87	89	69
1744	1904	1440	1,74	1,90	1,44	93	95	68
2616	2856	2160	2,62	2,86	2,16	92	96	77
5232	5712	4320	5,23	5,71	4,32	95	100	79
10464	11424	8640	10,46	11,42	8,64	95	94	65
13080	14280	10800	13,08	14,28	10,80	90	95	71
15696	17136	12900	15,70	17,14	12,96	91	89	69

### 3.3. Doorbraakvolume

Om de eventuele doorbraak van methylisothiocyanaat onder de gekozen bemonsteringsomstandigheden vast te stellen, zijn twee in serie geplaatste Tenax-buizen m.b.v. de in figuur 4 weergegeven opstelling bemonsterd (gespiked) met 10800 pg MITC.

Het bemonsterde luchtvolume bedroeg 1 l terwijl de flow  $\pm$  50 ml/min was. De bemonsterde hoeveelheid MITC komt dus overeen met 10,80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Tijdens het bemonsteren varieerde de temperatuur van  $-4^\circ\text{C}$  tot  $+5^\circ\text{C}$  terwijl de RH schommelde tussen 30% en 87%.

In geen enkel geval kon in de secundaire buis MITC worden aangetoond.

### 3.4. Stabiliteit en bewaring

Om na te gaan hoe lang een Tenax-buis bewaard kan worden zonder dat er verliezen optreden van MITC, is een bewaarproef gedaan. Tien Tenax-buizen bemonsterd met 10800 pg MITC (= 10,80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  MITC) zijn afgedopt in een koelkast opgeslagen bij  $4^\circ\text{C}$ .

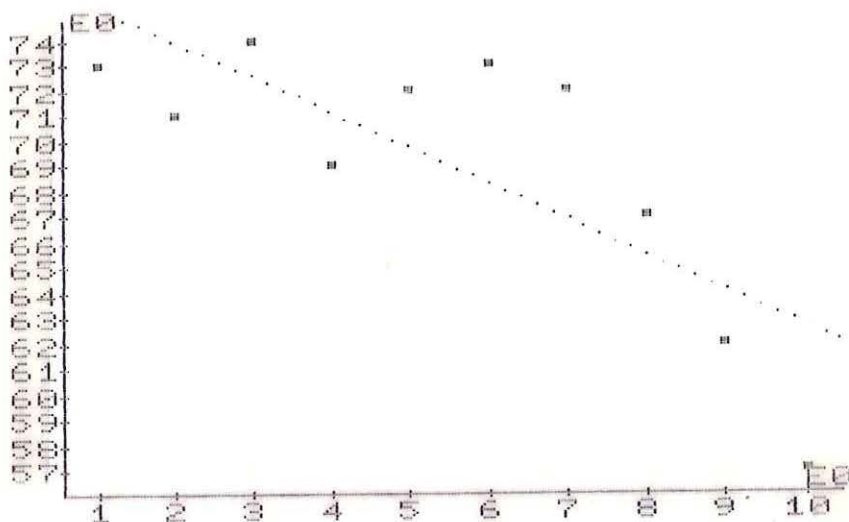
Tot en met zeven dagen bewaring blijft de recovery constant terwijl daarna een lichte daling van het recoverypercentage optreedt.

Opmerking: Bij geen enkel geanalyseerd monster traden stoorpieken op met een gelijke retentietijd als die van MITC.

De resultaten van dit experiment staan vermeld in tabel 4.  
In figuur 6 zijn deze resultaten grafisch weergegeven.

Tabel 4. Resultaten bewaarproef.

Aantal bewaardagen	Recovery %
1	73
2	71
3	74
4	69
5	72
6	73
7	72
8	67
9	62
10	57



Figuur 6. Resultaten bewaarproef.

Op de x-as staat de bewaartijd in dagen,  
op de y-as staan de bijbehorende recoveries in %.

#### 4. Samenvatting/conclusie

Uitgaande van de in rapport 86.02 (5.1) besproken en vastgestelde gaschromatografische en bemonsteringsomstandigheden is aan de hand van experimenten vastgesteld dat de grondontsmettingsmiddelen 1,3-dichloorpropeen en methylisothiocyanaat met succes gelijktijdig zijn te bepalen. Gebruikmakend van de Tenax-adsorbtiemethode gevolgd door thermische desorbtie/koudeval-injectie zijn beide componenten simultaan te bepalen in een concentratiegebied van 0,1 - 10,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bij een relatieve luchtvochtigheid >70% en een bemonsteringsvolume van 1 l; maximale flow 50 ml/min.

De recovery in het genoemde concentratiegebied bedraagt voor dichloorpropeen >80% en voor methylisothiocyanaat 60 - 80%

#### 5. Literatuur

5.1. Het ontwikkelen van een bepalingsmethode voor de grondontsmettingsmiddelen 1,3-dichloorpropeen en methylisothiocyanaat.

L.G.M.Th. Tuinstra, A.E. Ebbers, Th.C.H. van Neer  
RIKILT rapport 86.02.

5.2. Intern Analysevoorschrift nr A403 (F93), L.G.M.Th. Tuinstra, A.E. Ebbers, Th.C.H. van Neer, 3e oplage (1985-12-19).

5.3. Intern Analysevoorschrift nr. A438 (F95), L.G.M.Th. Tuinstra, A.E. Ebbers, Th.C.H. van Neer, 1e oplage (1985-12-10).