

RIJKSINSTITUUT VOOR
VOLKSGEZONDHEID EN MILIEHYGIENE
BILTHOVEN

Rapport nr. 609021 008

**Vergelijking bepaling minerale olie in sediment met
gaschromatografie en infraroodspectrometrie**

A.P.J.M. de Jong, E. van der Heeft, T. Visser

Augustus 1995

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne in het kader van project nr. 609021

VERZENDLIJST

- 1- 5 De hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne
6 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
- 7- 16 Regionaal Inspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne,
Zuid-Holland
- 17 G. Ardon (DGM/DWL)
- 18 Dr. P. Frintrop (RIZA)
- 19 Drs. A. Govers (DGM/SVS)
- 20 Ing. R.J. Lahr (RIMH/ZH)
- 21 Ir. M. Oversluizen (RIMH/ZH)
- 22- 25 Ir. F.L. Schulting (KIWA)
- 26- 31 Ir. M.W.M. Tielemans (N.V. Duin waterbedrijf Zuid-Holland)
- 32 J. Warbout (Iwaco B.V.)
- 33 R. Welling (NNI)
- 34 Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie
- 35 Directie RIVM
- 36 Dr. F.J.J. Brinkmann
- 37 Dr. M. van Bruggen
- 38 F. Fortezza
- 39 Ir. J.J.G. Kliet
- 40 Dr. H.A. van 't Klooster
- 41 Ing. T. Knol-de Vos
- 42 Drs. A.K.D. Liem
- 43 Ing. P. Slingerland
- 44 Dr. R.W. Stephany
- 45 Ir. J.F.M. Versteegh
- 46 J.IJ. Wammes

47		Ir. H.J. van de Wiel
48		Dr. P. van Zoonen
49		Hoofd Voorlichting en Public Relations
50-	52	Auteurs
53-	54	Bibliotheek RIVM
55		Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
56-	75	Reserve exemplaren ten behoeve van Bureau Rapportenbeheer
76-	80	Reserve exemplaren

INHOUDSOPGAVE

	<u>Blz.</u>
Verzendlijst	2 - 3
Inhoudsopgave	4
Abstract	5
Samenvatting	6
1. Inleiding	7
2. Materialen en Methoden	9
3. Resultaten en Discussie	12
4. Conclusies	16
Referenties	17
Bijlage	
Figuur 1. GC-FID chromatogram van monster 1 (extract in Freon-113)	18

ABSTRACT

A comparative study has been carried out on the analysis of mineral oil in sediment and water samples by gas chromatography (GC) and infrared spectrometry (IR) according to the current standard methods NEN 5733 and 6675. In an application to sediment samples, results obtained with GC analysis were found to be about 20% higher compared to the IR method (range +6 to +32%). Causes for these differences were not found. Additionally, modifications to improve the performance of the NEN-procedures were investigated. Changes comprised (1) repeated removal of co-extracted dissolved organic carbon (DOC); (2) the use of pentane instead of Freon -113 as extraction solvent and (3) alkaline aqueous washing (back-extraction) of extracts to remove small to medium size acidic co-extractants. However, results obtained were not essentially different from those obtained with the standard method. Based on that, the following conclusions were drawn: (1) the present standard procedures can be considered as reliable methods for the analysis of mineral oil in water en sediment samples, (2) the performance of the GC and IR method is comparable in applications above the determination limit of the latter (0.2-.5 mg/kg); (3) improvement of the current standards cannot be achieved with relative simple means; (4) pentane is an acceptable alternative for Freon-113 and other halogenated hydrocarbons in case these solvents are banned for analytical use.

SAMENVATTING

Vergelijkend onderzoek is verricht naar de bepaling van minerale oliën in sediment en water met behulp van infraroodspectrometrie (IR) en gaschromatografie (GC) conform de NEN-voorschriften 5733 en 6675. Daarnaast zijn modificaties ter verbetering van deze methoden bestudeerd.

In een toepassing op sedimentmonsters met een gehalte van circa 0.5-1 g/kg ds, gaf de GC-bepaling gemiddeld een 20 % hoger resultaat (range 6-32%) dan IR. Oorzaken hiervoor zijn niet gevonden.

Veranderingen van de bestaande NEN voorschriften zijn uitgevoerd met betrekking tot (1) verwijdering van dissolved organic carbon (DOC) macromoleculaire co-extractanten; (2) gebruik van pentaan ter vervanging van gehalogeneerde koolwaterstoffen als extractiemiddel; (3) verwijdering van laag tot medium moleculaire polaire stoffen uit extracten door middel van terug-extractie in een verdunde loogoplossing.

Geen van de modificaties resulteerde in een significant ander resultaat dan behaald met de normmethode. Op grond hiervan wordt geconcludeerd dat: (1) de huidige voorschriften voorzien in een betrouwbare analyse van minerale olie in sediment en water; (2) de IR en de GC methode tot goed vergelijkbare resultaten leiden vanaf gehalten >0.2-0.5 mg/kg; (3) verbetering van de methoden gericht op verlaging van het risico op vals positieve resultaten niet met eenvoudige middelen kan worden bereikt; (4) pentaan als alternatief extractiemiddel kan worden gebruikt na een eventueel verbod op het gebruik van Freon-113 en ander gehalogeneerde koolwaterstoffen.

1 . INLEIDING

Voor de bepaling van minerale oliën in water- en grondmonsters zijn op dit moment twee methoden in gebruik, namelijk met behulp van infraroodspectrometrie (IR) en met gaschromatografie (GC). De analyseprocedures voor beide technieken zijn vastgelegd in twee NEN-voorschriften; NEN 5733 beschrijft de IR en GC-analyse in grond [1] en NEN 6675 de IR-analyse in watermonsters [2]. De IR analyse is de oudste en meest toegepaste methode. De laatste tijd wint de GC methode aan populariteit in het bijzonder voor de analyse van laag gecontamineerde monsters zoals in drink- en oppervlakte water [3]. In principe bestaat er geen voorkeur voor een van beiden technieken. In beide methoden vindt eerst extractie van de oliefractie uit het monster plaats met Freon-113, gevolgd door zuivering van het extract, gericht op de verwijdering van DOC componenten (dissolved organic carbon). De zuivering bestaat uit een behandeling met Florisil ter eliminatie van humuszuren en gerelateerde stoffen.

Op termijn, zal het gebruik van Freon-113 en andere gehalogeneerde koolwaterstoffen bij analysemethoden worden verboden (Staatscourant nr 241, 15 december 1993 pg 9).

De meetprincipes van de IR en de GC-methode verschillen sterk. Bij IR vindt detectie plaats op basis van de absorpties van de alkyl C-H -rekvibraties in het gebied tussen 3200 en 2700 cm^{-1} . De bepalingsgrens van de IR-methode ligt met de huidige Fourier-transform instrumenten op circa 0.2 mg/L overeenkomend met 10 $\mu\text{g/L}$ en 50 $\mu\text{g/kg}$ in het oorspronkelijke water-, respectievelijk grondmonster [4]. De meting heeft een integrerend karakter, dat wil zeggen dat alle (koolwater)stoffen die in dit gebied absorberen proportioneel bijdragen aan het signaal, en dus aan het kwantitatieve resultaat. De gevoeligheid van de bepaling neemt hierdoor toe, maar in principe is geen onderscheid te maken naar de aard en oorsprong van de betreffende stoffen.

De GC-methode biedt op dit punt betere mogelijkheden. Bij deze techniek vindt een scheiding plaats van de componenten. Het grote aantal componenten binnen de groep van minerale oliën resulteert echter in een complex chromatogram (figuur 1, bijlage).

Het chromatografische patroon is afhankelijk van de aard en de oorsprong van de minerale olie en bevat derhalve ook kwalitatieve informatie. De extractie is echter matig selectief en de GC-detectie a-specifiek voor minerale oliën. De bijdrage van niet-minerale is moeilijk te onderscheiden in het complexe chromatogram zodat er ook bij deze techniek een reëel gevaar bestaat op vals positieve kwantificering.

Belangrijke criteria aan een adequate analytische bepalingsmethode zijn kort samen te vatten als: (1) de gevoeligheid en lineariteit van de methode moeten overeenkomen met het concentratieniveau in de monsters, en (2) de methode moet voldoende specifiek en selectief zijn. Dit laatste houdt onder meer in, dat de aanwezigheid van andere dan de te bepalen componenten geen of een verwaarloosbare invloed mag hebben op het resultaat. Onder de methode wordt zowel de monstervoorbewerking (isolatie en zuivering) als de instrumenteel-analytische bepaling verstaan. Naarmate de monstervoorbewerking of de bepaling minder selectief is zal deze functie door het andere deel van de methode moeten worden verzekerd, zodanig dat een bepaald acceptabel minimum wordt bereikt. Als genoemd, bestaat er een gevaar bij zowel de IR- als de GC-methode dat interferenties onopgemerkt blijven. Doel van dit onderzoek was (i) een vergelijking van resultaten van deze twee methoden in een toepassing op de bepaling van minerale oliën in sediment, (ii) het opsporen van mogelijke kritische punten in bestaande voorschriften en (iii) het formuleren van voorstellen ter verbetering hiervan.

2. MATERIALEN EN METHODEN

Monsters

Drie sedimentmonsters afkomstig van het RIZA, eerder geanalyseerd in het kader van een ringonderzoek.

Chemicaliën

Florisil (Merck, Darmstadt, Duitsland) 60-100 mesh; hexadecaan (p.a., Merck), n-pentaaan (p.a., Merck), Freon-113 (Lichrosolv-kwaliteit, Merck), Natriumsulfaat (p.a., Merck) en Talc (p.a. Merck) werden gebruikt als ontvangen.

Referentiestandaarden

De referentiestandaard voor de GC bepaling bestond uit een oplossing van 0.4495 g referentiemateriaal (RIVM-LOC-001) in 50 ml hexaan.

Een oplossing van hexadecaan in Freon-113, concentratie van 188/mg/L, werd gebruikt voor de controle van de transmissieschaal van de IR-spectrometer.

Vorbewerking en extractie.

Analyses van de sedimentmonsters zijn uitgevoerd volgens het NEN voorschrift 5733 voor grond [1]. Daarnaast zijn vergelijkende experimenten uitgevoerd ten aanzien van de extractievloeistof (pentaan i.p.v. Freon-113) en het effect van herhaald zuiveren van de extracten met Florisil. De opwerking geschiedde als volgt.

(1) Sedimentmonsters (circa 200 g) werden gedroogd in een exsiccator boven P_2O_5 , versneden met watervrij natriumsulfaat (200 g) en talc poeder (50 g) en fijngemalen in een agaat-mortier. Deelmonsters hiervan (30 g) werden geëxtraheerd met Freon-113 (3 x 30 ml) dan wel met n-pentaaan (3x 30 ml). De extracten werden gefiltreerd over een glasvezelfilter, overgebracht in maatkolven van 100 mL en aangevuld tot de maatstreep.

(2) Aan de Freon-extracten werd 10 gram Florisil toegevoegd waarna krachtig werd geschud gedurende 30 minuten. Het supernatant werd gebruikt voor directe analyse met IR en verdere verbewerking t.b.v. de GC-bepaling. De behandeling met Florisil werd in parallele porties herhaald.

- (3) De pentaan-extracten werden gedroogd door voorzichtig indampen bij kamertemperatuur onder een zachte stikstofstroom. De residuen werden daarna weer opgelost in Freon-113 en op identieke wijze als voor de Freonextracten, behandeld met Florisil en geanalyseerd.
- (4) Als blanco is een mengsel van circa 12.5 gram natriumsulfaat en 2.5 gram talc op dezelfde wijze geprepareerd.
- (5) Behandeling van extracten voor GC-analyse. Aliquots (10 mL) van de extracten in Freon-113 zoals bereid voor de IR analyse werden ingedampt onder een stikstofstroom bij 50°C tot een volume van tussen 150 en 500 µL. Hiervan werd 2 µL geïnjecteerd
- (6) Wassen met loog. Aan het geconcentreerde extract van monster 1 werd 2 ml 0.1 N natronloog toegevoegd en gedurende 15 min geschud. Na verwijdering van de waterlaag werd deze behandeling herhaald. Vervolgens werd 2 µL uit de freonlaag geïnjecteerd op de GC kolom voor analyse.

Infraroodspectrometrie.

IR-analyses werden uitgevoerd op een Digilab FTS-40 FTIR spectrometer (Biorad Laboratories) uitgerust met een DTGS detector. Per spectrum werden 128 scans gemiddeld. De optische resolutie bedroeg 2 cm⁻¹. De weglengte van de meetcuve was 10 mm (kwarts HELMA 100-QX).

Compensatie voor achtergrondabsorptie van de meetcel en oplosmiddel en andere gebruikte middelen werd verkregen door subtractie van het spectrum van het blanco monster, zodanig dat de freon absorptie bij 31845 cm⁻¹ volledig werd gecompenseerd. Vervolgens werd voor de verschillspectra een 2-punts basislijncorrectie toegepast bij 3125 en 2750 cm⁻¹.

De concentratie aan minerale olie werd bepaald met behulp van de formule 8.5.1. uit NEN 5733 aan de hand van de extinkties van de bandmaxima bij circa 2958 en 2925 cm⁻¹ [1]. De bepalingen zijn in enkelvoud uitgevoerd.

Gaschromatografie.

GC analyses zijn uitgevoerd op een Hewlett Packard gaschromatograaf. De gaschromatografische kolom was een 10 m x 0.15 mm ID CPSil-5 kolom met een filmdikte van 0.1 µm. Monsters zijn geïnjecteerd met behulp van een zogenaamde vallende naald injector (Fa Koppens, Best). De injectortemperatuur was 300°C.

Helium was het dragergas met een gemiddelde lineaire snelheid door de kolom van ca 25 cm.s⁻¹. De temperatuurprogramma van de kolom was: begintemperatuur 65°C; opwarmingsnelheid van 10°C/min naar een eindtemperatuur van 320°C.

De respons werd bepaald uit het oppervlak onder het chromatogram vanaf t=5 min tot t=35 min. Dit gebied komt overeenkomt met het elutietraject van C10 tot C40.

Responsies werden gecorrigeerd voor de basislijn door middel van subtractie van het oppervlak van een blanco-analyse (2 µL hexaan). Kwantificering van responsies werden verkregen op basis van een ijklijn op basis van de analyse van bekende hoeveelheden van het referentiemateriaal.

Berekening concentratie voor GC methode.

De concentratie in monsters werd berekend volgens

$$C = (A_x / A_{ref}) \times C_{ref} \cdot V \cdot V_{tot} / V_{pip} \cdot m \cdot ft \cdot (ds)^{-1}$$

Hierin is: C, het gehalte olie in het monster (mg.kg⁻¹); A_x en A_{ref} het oppervlak onder de curve in resp. het monster en het referentiemonster; C_{ref}, de concentratie in het referentiemonster (mg.ml⁻¹); V, het volume van het geconcentreerde extract (mL); V_{pip}, de volume van het aliquot (mL); V_{tot} het totale volume van het monsterextract (mL); m, de hoeveelheid geëxtraheerd monstermateriaal (drooggewicht, kg); ds, het droge stofgehalte van het monster en ft, toeslagfactor volgens NEN 5730.

Het oppervlak onder de curve in het chromatogram werd bepaald door integratie van het totale elutiegebied boven een horizontaal getrokken basislijn.

3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

Tabel 1 toont de resultaten van de analyse van minerale olie in drie sediment monsters met de IR en GC methode. Resultaten betreffen twee sets van monsters (1) na extractie met Freon-113 (volgens NEN-voorschrift 5733) en (2) na opwerking met pentaan.

De GC-methode gaf gemiddeld wat hogere waarden te zien in vergelijking tot de IR methode. De verhouding varieerde tussen 1.06 en 1.32:1 met een gemiddelde van 1.2:1. De reden van dit -systematische- verschil kon niet worden achterhaald.

Tabel 1. Gehalte aan minerale olie in sediment monsters bepaald met GC en IR.

Monster	extractievloeistof	Concentratie [mg/Kg]		Ratio
		GC	IR	
1	Freon	1043	898	1.16
2	Freon	618	577	1.07
3	Freon	661	500	1.32
1	Pentaan	1200	992	1.21
2	Pentaan	736	599	1.23
3	Pentaan	648	525	1.23

Gaschromatografische analyse.

Als de meest kritische punten in de GC-methode zijn beschouwd de injectietechniek, de kwantificeringsmethode en de mogelijke aanwezigheid van interfererende stoffen.

Wat betreft de injectietechniek kan het grote kookpuntstraject voor de componenten in minerale olie aanleiding geven tot discriminatie van de hogere kokende componenten tijdens de injectie.

Tot de meest geschikte injectietechnieken voor dergelijke mengsels behoren de zogenaamde 'on column' injectietechniek, zoals in het NEN-voorschrift wordt aanbevolen en de hier gebruikte vaste stof injector (vallende naald). Het gebruik van andere injectietechnieken, zoals de split en splitless injectietechniek wordt nadrukkelijk afgeraden. Figuur 1 toont een voorbeeld van een chromatogram van de analyse van een sedimentmonster. Duidelijk te zien is dat het aantal componenten in het monster het scheidend vermogen van de kolom overschrijdt. Dit resulteert in een bultvormige piekprofiel met grote aantallen onvolledig en niet-gescheiden componenten. Het profiel ligt bij benadering tussen de normaal alkanen C10 en C40.

Dit tekort aan scheidend vermogen, vormt een beperking van de GC methode. In de eerste plaats bestaat er een onzekerheid omtrent het verloop van de basislijn. Volgens het NEN-voorschrift wordt het verloop hiervan bepaald uit de analyses van een blanco monster (oplosmiddel). Dit wordt van de respons afgetrokken (figuur 2) onder de aanname dat de basislijn onveranderlijk gelijk zal zijn in monster en blancobepaling.

Een tweede onzekerheid betreft responsgevoeligheid van de verschillende componenten voor detectie (FID). Compensatie hiervoor wordt verkregen door de vergelijking van de respons in de monsters met die in het referentiemonster (figuur 2). Het referentiemonster is relatief rijk aan lichte fracties in vergelijking tot de minerale olie in het sediment. De chromatogrammen illustreren een belangrijk voordeel van de GC methode ten opzichte van de IR methode. Het piekenprofiel van de GC methode biedt de mogelijkheid tot het opsporen van interferenties. Bij een bepaalde drempelwaarde zullen deze te zien gesuperponeerd op het chromatogram. Hiervoor kan bij de integratie worden gecorrigeerd.

Infraroodanalyse.

De aanwezigheid van interferenties is met behulp van de IR-methode moeilijk te achterhalen. De belangrijkste kwalitatieve informatie die verkregen kan worden is de verhouding tussen aromaten/niet aromaten in het monster.

Een abnormale verhouding kan aanleiding zijn tot nadere evaluatie van de oorsprong hiervan. Analooq aan de GC methode, zal ook bij de IR-bepaling de kans op interferentie zo klein mogelijk moeten worden gehouden door maximale selectiviteit/specificiteit te bewerkstelligen tijdens de extractie en zuivering.

Drie experimenten zijn uitgevoerd om hierin inzicht te verkrijgen; (1) verandering van het oplosmiddel, i.e., pentaan in plaats van Freon-113, (2) herhaald behandelen met het sorptiemiddel Florisil en (3) wassen van het extract met water met verhoogde pH (gericht op terugextractie van polaire (zure) stoffen). Doel van de vervanging van Freon-113 door pentaan was tweeledig. Ten eerste verhoging van de selectiviteit voor apolaire minerale oliën. Ten tweede het vaststellen van de geschiktheid van pentaan als alternatief voor gechlloreerde koolwaterstoffen als extractiemiddel met het oog op een mogelijk verbod op het gebruik van deze oplosmiddelen. De keuze voor pentaan is gebaseerd op de afwezigheid van zwaardere alkanen in het residu na indampen van grote hoeveelheden extractievloeistof. Pentaan kan bovendien gemakkelijk bij kamertemperatuur worden verdampt waarbij risico's op verdampingsverliezen van zwaardere oliecomponenten gering is.

Florisil staat bekend om de effectieve binding van polaire macromoleculen zoals humuszuren. Nagegaan werd of de effectiviteit van de voorgeschreven hoeveelheid voldeed.

Doel van uitwassen met loog was de selectieve verwijdering van carbonzure verbindingen. Geen van de modificaties gaven veranderingen in het kwantitatieve resultaat, noch wat betreft het GC-profiel. De selectiviteit van de bestaande methode moet derhalve als goed worden beschouwd en kan niet met eenvoudige middelen worden verhoogd. Het experiment met pentaan toont aan dat dit oplosmiddel een goed alternatief is voor Freon-113.

Onderzoek naar de bepalingsgrenzen van beide methoden is niet uitgevoerd, mede omdat de huidige norm-waarden met beide technieken worden gehaald. GC is weliswaar enkele orden van grootte gevoeliger dan IR in de analyse van enkelvoudige alkanen, maar door het integrerende karakter van de IR bepaling is het verschil in de (multi-componenten) analyse van minerale olie beperkt. Bovendien tonen de resultaten van de experimenten met de pentaanextractie aan dat indampen niet leidt tot waarneembare verliezen. Verlaging van de detectiegrenzen middels de injectie van grote volumina (GC) of andere manieren van voorconcentratie lijkt daarom, in elk geval voor minder vluchtige minerale oliën, eenvoudig haalbaar.

4. CONCLUSIES

De huidige methoden voor de kwantitatieve bepaling van mineralie olie in water en grond met behulp van infraroodspectrometrie (IR) en gaschromatografie (GC), zoals vastgelegd in de NEN voorschriften 6675 en 5573, voldoen goed. De kwantitatieve resultaten van beide methoden zijn vergelijkbaar.

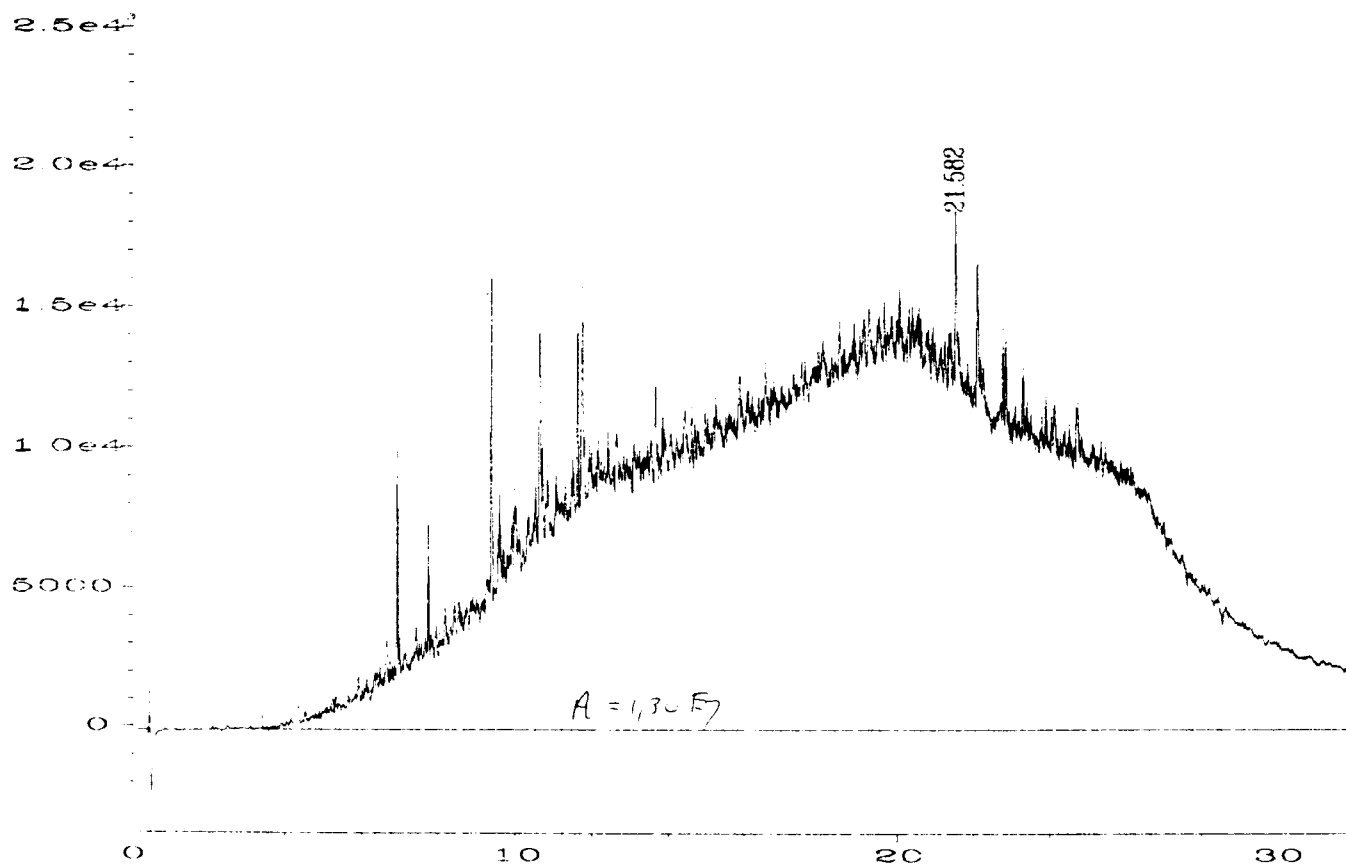
Verlaging van het risico op vals positieve resultaten kan niet met eenvoudige middelen worden bereikt. Een voordeel van de GC-methode is de kwalitatieve informatie die kan worden verkregen uit het chromatografische piekenprofiel. Pentaan is een bruikbaar alternatief voor Freon-113 als extractiemiddel en kan worden gebruikt na een eventueel verbod op het gebruik gehalogeneerde koolwaterstoffen.

Verlaging van de bepalingsgrenzen door voorconcentratie van de extracten is mogelijk.

REFERENTIES

1. NEN-methode 5733, Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond met behulp van infraroodspectrofotometrie en gaschromatografie, (1991), Nederlands Normalisatie-instituut, Delft
2. NEN methode 6675, Water, Bepaling van het gehalte aan minerale olie met behulp van infrarood-spectrofotometrie(1989), Nederlands Normalisatie-instituut, Delft
3. A.M. van Dijk-Looyaard, P.J.C.M. Janssen, P. Slingerland, T. Visser
RIVM rapport nr. 718614001, (1988)
Betekenis van de minerale olie parameter in drinkwater, 40 blz.
4. T. Visser en D. van Vuren
RIVM rapport nr. 748704047, (1993)
Experimentele en instrumentele aspecten van de infraroodspectrometrische bepaling van minerale olie in water en grond, 17 blz.

Bijlage



Figuur 1. GC-FID chromatogram van monster 1 (extract in Freon-113).