

*rivm*

Rapport 609350002/2007

M.H. Broekman | W.C. Hijman | M.R. Ramlal | C.J. Berkhoff | E. Dijkman

# Veldanalyse van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen in luchtstof

Ontwikkeling van in-situ meetmethoden

RIVM rapport 609350002/2007

**Veldanalyse van Polycyclische Aromatische  
Koolwaterstoffen in luchtstof**

Ontwikkeling van in-situmeetmethoden

M.H. Broekman, W.C. Hijman, M.R. Ramlal,  
C.J. Berkhoff, E. Dijkman

Contact: M.H. Broekman  
Centrum voor Inspectieonderzoek, Milieucalamiteiten en Drinkwater  
Marcel.Broekman@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de RIVM-directie in het kader van MAP  
SOR-project S/609350 'Ontwikkeling in-situmeetmethoden voor de calamiteitenbestrijding'.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Postbus 1, 3720 BA  
Bilthoven, telefoon: 030-274 91 11; fax: 030- 274 29 71



## Rapport in het kort

### Veldanalyse van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen in luchtstof

Het RIVM heeft een methode ontwikkeld om bij milieurampen snel te kunnen meten hoeveel polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) er in de lucht aanwezig zijn. PAK kunnen in bepaalde concentraties schadelijk zijn voor de gezondheid. Ze kunnen bij een brand gevormd worden en vrijkomen.

De methode maakt het mogelijk om de concentratie PAK in de lucht op locatie te meten en te rapporteren. Daardoor is binnen drie kwartier bekend of er gevaar is voor mens en milieu. Op deze manier kunnen lokale overheden die bij calamiteiten bij de hulpverlening zijn betrokken snel van informatie worden voorzien. Voorheen nam een dergelijke analyse enkele dagen in beslag.

Trefwoorden: veldanalyse, in-situ metingen, PAK, mobiel laboratorium, luchtanalyse, GC-MS, ultrasoon vloeistofextractie, brand, milieucalamiteit

## **Abstract**

### **Field analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in air particulate matter**

The National Institute for Health and Environment has developed a new method for the determination of the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in air. The method is suitable for fast measurements on site during environmental incidents.

PAH, from which some components are carcinogenic, are hazardous in the air when they exceed human health limiting values. These organic components are formed and released from fires.

The method is applicable for the measurement of the air concentration of particulate bounded PAH on the spot. The measurement results are reported within one hour to evaluate the risk of exposure for human and environment. The RIVM is capable to inform the local authorities on the spot of the environmental incident, whereas it took several days in the past.

Key words: fires, PAH, environmental incidents, field analysis, on-site measurements, emergency response, air analysis

# Inhoud

<b>SAMENVATTING</b>	<b>7</b>
<b>1. INLEIDING</b>	<b>9</b>
1.1 Doel	10
1.2 Projectbeschrijving	10
1.3 Leeswijzer	11
<b>2. IN-SITUMEETMETHODE PAK IN LUCHTSTOF</b>	<b>13</b>
<b>3. LITERATUURONDERZOEK</b>	<b>15</b>
<b>4. VERKENNENDE EXPERIMENTEN</b>	<b>19</b>
<b>5. VALIDATIE VAN DE ONTWIKKELDE METHODE</b>	<b>27</b>
<b>6. CONCLUSIE</b>	<b>33</b>
<b>LITERATUUR</b>	<b>35</b>
<b>BIJLAGE 1 Standaard RIVM-methode</b>	<b>39</b>
<b>BIJLAGE 2 Overzicht van geoptimaliseerde GC-MS-condities</b>	<b>59</b>
<b>BIJLAGE 3 Chromatogrammen van GC-MS-analyses</b>	<b>61</b>
<b>BIJLAGE 4 Interieur en exterieur mobile laboratorium</b>	<b>63</b>



## Samenvatting

In opdracht van de RIVM-directie heeft het Centrum voor Inspectieonderzoek, Milieucalamiteiten en Drinkwater in samenwerking met het Laboratorium Voor Milieumetingen een nieuwe methode ontwikkeld voor een snelle meting van de luchtconcentratie van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) die vrij kunnen komen bij een milieucalamiteit zoals een brand. Bij lokale hulpverleningsorganisaties en het bevoegde gezag is er behoefte aan snelle rapportages van metingen, zodat het risico kan worden beoordeeld en er tijdig maatregelen kunnen worden getroffen.

De nieuwe meetmethode is beschikbaar voor de Milieuongevallendienst (MOD) van het RIVM en kan worden toegepast voor het meten van stofgebonden PAK in de buitenlucht. De methode bestaat uit een luchtmonstering van de stofgebonden PAK op een voorgewogen filter. Na de monsterneming wordt het filter meteen overgedragen aan de analist in het mobiele laboratorium dat ter plaatse is gestationeerd. De voorbehandeling bestaat uit een ultrasone vloeistofextractie van het filter met tolueen om de PAK te ontsluiten en een zuivering van de extracten om de onopgeloste deeltjes (stofdeeltjes en filtermateriaal) in de extracten te verwijderen. De tolueenextracten zijn daarna geschikt voor analyse van de 16 EPA-PAK in het mobiele laboratorium met gaschromatografie gekoppeld aan massaspectrometrie.

Op basis van de validatie voldoen de prestatiekenmerken zoals juistheid, herhaalbaarheid selectiviteit, lineariteit van het meetgebied, blanco analyse en responstijd aan de wensen voor metingen bij calamiteitenbestrijding. Hierbij is de juistheid getoetst aan de hand van beschikbare referentiematerialen met bekende PAK-gehalten en een methodevergelijkend onderzoek van PAK-luchtmetingen bij een brand in Scheveningen. Het lineaire meetgebied van de PAK ligt in een acceptabele concentratiegebied van 5 tot 1500 nanogram per individuele PAK per kubieke meter. De selectiviteit en de blanco zijn goed, waarbij geen aanwijzingen zijn gevonden van interferenties. De bepalingsgrens van de meetmethode blijkt voldoende laag te zijn om de luchtconcentratie van stofgebonden PAK te kunnen kwantificeren.





# 1. Inleiding

De Milieugevallendienst (MOD) van het RIVM heeft een belangrijke taak in de landelijke ondersteuning van lokale rampenbestrijdingsorganisaties bij milieucalamiteiten. De MOD verzamelt informatie om het humane en ecotoxicologische risico van de blootstelling van de mens en het milieu aan schadelijke stoffen te beoordelen. Tot die informatie behoren ook de resultaten van metingen in effectgebieden. Bij een grootschalige brand meet de MOD bijvoorbeeld de concentratie van schadelijke stoffen in de lucht en de depositie van schadelijke stofdeeltjes op de bodem zoals gewassen in volkstuinen of graslanden in agrarische gebieden.

De gebruikelijke werkwijze is dat de MOD monsters neemt in het veld en deze meeneemt naar het RIVM voor een chemische analyse. Deze logistiek van monsternamen en analyse kost veel tijd, terwijl er grote behoefte is bij hulpdiensten en bestuurders aan snelle informatie om goede voorlichting te kunnen geven en eventuele maatregelen te kunnen treffen.

Zowel nationaal als internationaal heeft de snelle informatiebehoefte geleid tot een ontwikkeling om meer in-situ te kunnen meten. Met in-situ meten kan een deel van de boven beschreven logistieke problemen worden opgelost, wat tot een aanmerkelijke tijdswinst kan leiden. Er komt steeds meer apparatuur op de markt waarmee ter plaatse analyses kunnen worden gedaan. Deze ontwikkelingen zetten zich, onder invloed van de dreiging van terreuraanslagen met chemische en biologische wapens, in versneld tempo door. Vooral in de Verenigde Staten worden in hoog tempo nieuwe meetconcepten onderzocht, die tot een sterke strategiewijziging in het calamiteitenonderzoek kunnen leiden.

In 2004 heeft het Centrum voor Inspectieonderzoek, Milieucalamiteiten en Drinkwater (IMD) van het RIVM een inventarisatie gemaakt van de (veranderingen in de) behoeften van de klanten van IMD. Daarbij zijn zowel veldmeetmethoden als analysemethoden in het laboratorium meegenomen. De inventarisatie heeft zijn weerslag gekregen in een interne notitie, getiteld 'Gissen is missen' (M.H. Broekman). Uit de inventarisatie van relevante stoffen, methoden, technieken en toepassingen blijkt dat het nuttig is een aantal in-situmethoden te ontwikkelen om bij calamiteiten adequaat te kunnen opereren. De meetmethoden die de MOD al geruime tijd gebruikt voor de analyse van diverse organische contaminanten bevatten vaak een uitvoerige procedure van extractie, zuivering en concentrering van de aangeleverde veldmonsters in het RIVM-laboratorium. Deze voorbehandeling kan zonder groot verlies in prestaties sterk vereenvoudigd worden. Verder zijn er mogelijkheden om andere detectietechnieken te gebruiken die beter voldoen aan de wensen van snelheid, selectiviteit, nauwkeurigheid en confirmatiedoelinden. De technologische ontwikkelingen zoals de beschikbaarheid van compacte en robuuste meetapparatuur, middelen en apparatuur voor de opwerking van de monsters en de beschikbaarheid van een mobiel laboratorium maken de weg vrij voor de ontwikkeling van nieuwe in-situmeetmethoden.

In het kader van het strategisch onderzoek van het RIVM heeft IMD in de tweede helft van 2004 een voorstel ingediend voor een project met een looptijd van twee jaren. De directie van het RIVM heeft het projectvoorstel 'Ontwikkeling van in-situmeetmethoden voor de calamiteitenbestrijding' goedgekeurd en opdracht gegeven voor de realisatie.

## 1.1 Doel

Het belangrijkste doel van dit project is dat het RIVM-meetmethoden ontwikkelt, waarmee de hulpdiensten en het bevoegde gezag bij milieucalamiteiten aanmerkelijk sneller dan voorheen geïnformeerd kunnen worden over de concentraties van schadelijke stoffen die bij een milieucalamiteit kunnen vrijkomen. De hulpdiensten kunnen dan sneller en vollediger geadviseerd worden over het risico van blootstelling van mensen en hun leefomgeving in het effectgebied.

Een bijkomend doel is dat de in-situmeetmethoden ook van nut zijn voor andere RIVM-taken. Dit is onder meer het ondersteunen van de VROM-Inspectie en andere overheden – zoals de Inspectie Verkeer en Waterstaat, provincies, gemeentes, regionale milieudiensten en de milieupolitie – bij handhavingsactiviteiten zoals inspectiecontroles van bedrijven en afvaltransporten.

## 1.2 Projectbeschrijving

De projectleiding is verzorgd door het Centrum voor Inspectieonderzoek, Milieucalamiteiten en Drinkwater van het RIVM. De RIVM-directie heeft na goedkeuring van het projectvoorstel opdracht gegeven dit project uit te voeren in het kader van het speerpunt programma 'Vernieuwing meetmethoden/SOR' het project S/609350 'Ontwikkeling van in-situmeetmethoden voor de calamiteitenbestrijding' met een looptijd van twee jaren.

In het goedgekeurde projectvoorstel zijn vier bepalingen geprioriteerd, waarvoor een in-situmeetmethode ontwikkeld zou moeten worden. Dit zijn:

- a) bepaling van de concentratie van stofgebonden PAK<sup>1</sup> in lucht;
- b) bepaling van de concentratie van aldehyden<sup>2</sup> in lucht;
- c) bepaling van het gehalte PAK in vaste stoffen;
- d) bepaling van de identiteit en gehalte van onbekende organische stoffen in vaste stoffen.

Op basis van het projectvoorstel is een onderzoeksplan uitgewerkt waarin onder andere de doelstelling, het resultaat, de activiteiten, de planning en de benodigde capaciteit en middelen zijn beschreven. Dit onderzoeksplan vormde de basis voor de realisatie van de in-situmeetmethoden. In dit plan is per meetmethode de onderstaande volgorde van activiteiten aangehouden.

- Bestuderen van de literatuur over bestaande mobiele methoden of methoden die mogelijk 'mobiel zijn te maken'.
- Bepalen welke methoden geschikt zijn, gelet op de criteria waaraan een methode voor het doel (vaststellen van concentraties of gehalten aan schadelijke stoffen bij milieucalamiteiten) moet voldoen. Deze criteria (meetnauwkeurigheid, detectielimiet, responsnelheid, uitvoerbaarheid in MOD-verband, aansluiting bij bestaande methoden of instrumenten, en dergelijke) zijn omschreven in de eerder genoemde notitie 'Gissen is missen'. Op grond hiervan wordt de meest geschikte methode gekozen.

---

<sup>1</sup> Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) betreft een stofgroep van meer dan honderd individuele PAK-componenten die gekenmerkt worden door twee of meer aan elkaar verbonden benzeenringen in de molecuulstructuur.

<sup>2</sup> Aldehyden zijn koolwaterstoffen die gekenmerkt worden door de aanwezigheid van de functionele (carbonyl)groep C=O in de molecuulstructuur. In dit onderzoek gaat de aandacht uit naar formaldehyde, acetaldehyde en acroleïne. Deze aldehyden zijn het meest toxisch en kunnen bij grootschalige branden worden gevormd.

- Uitvoeren van testen in het laboratorium met de gekozen methode.
- Uitvoeren van testen in het veld met de gekozen methode.
- Ontwikkelen en implementeren van een procedure om de mobiele meetmethode in te zetten bij milieucalamiteiten, passend in de bestaande MOD-procedures.
- Rapporteren van de methode in een RIVM-rapport.

Tijdens de uitvoeringsfase van het project bleek dat er voldoende literatuur en eigen kennis beschikbaar waren om snel de eerste laboratoriumexperimenten te kunnen starten. Het onderzoek naar een in-situmeetmethode voor de bepaling van stofgebonden PAK in lucht is succesvol gebleken. Helaas was er niet voldoende tijd om de gevalideerde methode ook als procedure al op te nemen in het standaardpakket van meetmethoden van de MOD van het RIVM.

### **1.3 Leeswijzer**

Hoofdstuk 1 van dit rapport geeft een toelichting van de achtergrond, de probleemstelling en het doel van het SOR-project ‘Ontwikkeling van in-situmeetmethoden voor de calamiteitenbestrijding’. In hoofdstuk 2 is uiteengezet wat PAK zijn en waaraan de nieuwe methode moet voldoen. De bevindingen van het literatuuronderzoek is verwoord in hoofdstuk 3. In hoofdstuk 4 en 5 zijn de experimentele onderzoeksresultaten van het verkennende onderzoek en de validatie van de meetmethode gepresenteerd. In hoofdstuk 6 staan de conclusies samengevat.



## 2. In-situmeetmethode PAK in luchtstof

De polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) worden bij milieu-incidenten zoals branden in de regel standaard door het RIVM gemeten. Deze stoffen ontstaan bij onvolledige verbranding van materialen waarin organische stoffen voorkomen. Te denken valt aan hout, kolen, fossiele brandstoffen, kunststoffen, synthetische bouwmaterialen en organische oplosmiddelen in verf en lijmproducten.

Bij blootstelling van mensen aan PAK kunnen risico's ontstaan op carcinogene, mutagene en teratogene gezondheidseffecten. Binnen de stofgroep staat benzo(a)pyreen bekend als een van de meest toxische stof. De molecuulstructuur van PAK-verbindingen bestaat uit twee of meer benzeenringen die met minimaal 2 koolstofatomen aan elkaar verbonden zijn. PAK hebben een lage oplosbaarheid in water, een lage dampspanning en een kookpunt variërend van 200 °C tot 450 °C.

In dit onderzoek worden 16 PAK-componenten onderzocht, die als representatief worden aangemerkt door het gezaghebbende instituut Environmental Protection Agency (EPA) gevestigd in de VS. Deze componenten staan bekend als de 16 EPA-PAK. In Bijlage 1 staat het voorschrift van de huidige RIVM-meetmethode voor de bepaling van de luchtconcentratie PAK gegeven. In dit voorschrift is in de bijlage een overzicht gegeven van de 16 individuele EPA PAK-verbindingen met hun molecuulstructuur.

### *Huidige meetmethode<sup>3</sup>*

De Milieuongevallendienst van het RIVM bemonstert de stofgebonden PAK in de lucht actief met behulp van een pomp (KleinfILTERgeräte) op een 1/4 filter. De gasvormige PAK bemonstert het RIVM op polyurethaan filters (PUF). De KleinfILTERgeräte registreert tijdens de monsterneming de hoeveelheid lucht die over de filters wordt geleid. De pomp is voorzien van een filterhouder waarmee naar keuze fijn stof (PM 10) of totaal stof (TSP) kan worden afgevangen. In het laboratorium worden de filters eerst teruggewogen en vervolgens met een geschikte organische vloeistof (aceton) onder invloed van microgolven met MASE<sup>4</sup> geëxtraheerd. Een afgemeten volume van het extract wordt ten slotte geanalyseerd met hogedruk vloeistofchromatografie en fluorescentiedetectie (HPLC-FLD). De identificatie geschiedt op basis van het verschil in retentie van de individuele PAK-componenten tijdens de chromatografie. De kwantificering van 15 EPA PAK<sup>5</sup> gebeurt aan de hand van PAK-standaardoplossingen in aceton. De concentratie van de 15 EPA PAK bepaalt het RIVM uit het aantal kubieke meters van de bemonsterde lucht en de instrumentele chemische analyse van de totaalsom van gasvormige en stofgebonden PAK. Deze meetmethode onderscheidt zich door goede prestaties op het punt van nauwkeurigheid (juistheid en precisie), selectiviteit en bepalingsgrens, maar schiet tekort in de responstijd over de periode vanaf de monsterneming tot de rapportage van de meetresultaten. De nieuwe meetmethode in dit onderzoek zal vooral als oogmerk hebben dat de responstijd sterk moet verbeteren, zonder dat dit ten koste gaat aan het prestatieniveau van de overige kenmerken.

### *In-situmeetmethode*

De meetmethode dient geschikt te zijn voor metingen tijdens milieu-incidenten, waarbij het ontstaan, de verspreiding en de blootstelling aan stofgebonden PAK een potentieel risico vormt. De prestatiewensen van de te ontwikkelen in-situmeetmethode dient dan ook aan dit

<sup>3</sup> De standaardmeetmethode van het RIVM staat beschreven in SOP LVM/AC/P452, zie Bijlage 1.

<sup>4</sup> MASE staat voor microwave assisted solvent extraction

<sup>5</sup> Met de HPLC-FLD kunnen 15 EPA PAK geanalyseerd worden. Omdat acenafteen de enige PAK-component is die geen fluorescentie-eigenschappen heeft, kan deze component niet worden gedetecteerd.

gebruikersdoel te voldoen. In het validatieonderzoek worden daarom de volgende prestatiekenmerken belangrijk geacht en vastgesteld:

- a) juistheid;
- b) het meetgebied (tussen 10 en 10000 nanogram per m<sup>3</sup> per individuele PAK);
- c) bepalingsgrens vanaf 10 nanogram per m<sup>3</sup> per individuele PAK;
- c) selectiviteit voor de 16 EPA-PAK;
- d) analysetijd en responstijd (binnen 1 uur vanaf ontvangst monster in het mobiele laboratorium);
- e) robuustheid (mate van ongevoeligheid van het meetresultaat in relatie tot de meetomstandigheden);
- f) uitvoerbaarheid in het mobiele laboratorium.

De meetmethode zal geschikt moeten zijn voor het meten van de concentratie van stofgebonden PAK in de rook van branden en de luchtkwaliteit op locaties bovenwinds van een brand. Verder moet de meetmethode geschikt zijn voor de analyse van de stofgebonden PAK in totaal stof en fijn stof van de rook. In dit onderzoek kiezen we niet voor insitumetingen van de totaalsom van gasvormige PAK en de stofgebonden PAK, omdat het grootste deel van de verschillende PAK-componenten vooral als stofgebonden PAK in de lucht vrijkomen bij branden. Verder beschikt het RIVM over een VOC-metmethode waarbij de luchtconcentratie van meest vluchtige gasvormige PAK, te weten naftaleen, aangetoond kan worden.

### 3. Literatuuronderzoek

Uit een onderzoek van publicaties van de laatste tien jaren (1995 tot 2005) zijn interessante in-situtechnieken toegepast voor de analyse van PAK in lucht. Hieronder volgt een aantal voorbeelden.

a) Photo Electric Aerosol Sensor

Dit apparaat blijkt geschikt te zijn voor in-situmetingen van stofgebonden PAK in aerosolen. Het meetapparaat werkt op basis van een UV-lamp bij een golflengte van 185 nm overeenkomend met 6,7 elektronvolt. Een pulserende laserstraal met een golflengte van 193 nm en een pulsenergie van 3 microjoule wordt door een meetcel gestuurd waar de UV-lamp ook op gericht is. Een passerend aerosoldeeltje met PAK veroorzaakt een verandering van de energiebalans (door fotonenemissie) die met de UV-lamp wordt geregistreerd in een verandering van het detectiesignaal (Niessner et al., 1990).

b) Thermo Desorption and Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy

De techniek betreft een desorptie van de opgevangen aerosolen met PAK in een thermodenuder bij 150 °C tot 200 °C, waarbij de vrijgekomen PAK in een flowcel door een pulserende laserstraal (met een golflengte van 337 nm en een pulsenergie van 70 microjoule) energie krijgen en terugvallen naar hun grondtoestand onder uitzending van fluorescentielicht. Dit licht is specifiek voor de individuele PAK-verbindingen. De techniek blijkt geschikt voor kwantitatieve PAK-metingen met een bepalingsgrens afhankelijk van de PAK-componenten tussen 100 en 1000 ng/m<sup>3</sup> (Pann et al., 2000).

c) Mobile Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization (REMPI) TOF-MS

Deze techniek is toegepast om gasvormige PAK in vlammen te kunnen meten. Opnieuw is een pulserende laserstraal toegepast om de PAK in ionen om te zetten, zodat ze geschikt zijn met TOF-MS te selecteren en te detecteren. Voor het ioniseren zijn laserstralen met 1 en 2 golflengte-instellingen gebruikt, waardoor nog meer selectiviteit kon worden bereikt. De techniek blijkt geschikt voor kwantitatieve metingen van de PAK. Zo is naftaleen aangetoond van 100 ppbv (parts per billion volume) tot 6000 ppbv en anthraceen van 5 tot 40 ppbv (Gittins et al., 1997).

d) Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS)

De time of flight secondary ion mass spectrometry is toegepast bij de analyse van PM<sub>2,5</sub> fijn stof bemonsterd in Salt Lake City. Het apparaat (TOF-SIMS IV, ION-TOF, Münster, Germany) genereert een 25 kv monoisotopisch <sup>69</sup>Ga primaire ionenstroom bij een onderdruk van 10<sup>-10</sup> mbar. Hierbij wordt een pulserende laagenergetische elektronenstroom gebruikt tussen de perioden waarin secundaire ionen worden verzameld, om te compenseren voor de lading van het monster. De secundaire massaspectra worden verkregen in de positieve en negatieve mode van het apparaat. Op basis van de massaspectra zijn zowel metalen, anorganische stoffen en organische stoffen aangetoond, zoals PAK en nitro-PAK. Deze techniek is samen met andere meettechnieken gecombineerd zoals XRF en FTIR. Vanwege de hoge resolutie van het apparaat konden de onderzoekers zeer gevoelig en selectief meten. De TOF-SIMS blijkt bij uitstek geschikt voor de analyse van de chemische samenstelling van fijn stof (Zhu et al., 2001).



De genoemde analysetechnieken zijn veelbelovend en innovatief, echter in het onderhavige onderzoek is als uitgangspunt gekozen om zoveel mogelijk de beschikbare analysetechnieken (in een mobiel laboratorium) te gebruiken.

Uit de wetenschappelijke literatuur en op grond van de aanwezige expertise en ervaring binnen het RIVM zijn twee mogelijkheden gevonden die in aanmerking komen voor dit project. Ze gaan uit van de situatie, dat de monsterneming van de luchtstof volgens de bestaande RIVM-methode gebeurt en dat de analyse van de afzonderlijke 16 EPA-PAK met GC-MS in het mobiele laboratorium kan worden uitgevoerd.

De keuze voor een GC-MS-analyse boven een HPLC-FLD-analyse is gemaakt, omdat de MOD over twee mobiele laboratoria beschikt die elk zijn uitgerust met een GC-MS-instrument. Verder is de keuze voor GC-MS gestoeld op de krachtige confirmatie-eigenschappen door de mogelijkheden van structuuropheldering en identificatie van de massaspectrometrische detectie van PAK en andere organische componenten. De grote selectiviteit door de combinatie van capillaire gaschromatografie en massaspectrometrie en de praktische toepasbaarheid bij veldmetingen maken GC-MS tot een heel geschikte analysetechniek voor in-situ metingen.

De chemische eigenschappen van de 16 EPA-PAK zijn op het punt van thermostabiliteit en vluchtigheid gunstig voor fractionering van de PAK met gaschromatografie. Het kookpunt van naftaleen tot indeno (1,2,3-cd) peryleén ligt tussen 215 °C en 500 °C. De meettijd van een GC-MS-analyse is vergeleken met een HPLC-FLD-analyse van de PAK naar verwachting gunstiger. In de literatuur zijn talrijke voorbeelden gevonden van het gebruik van de GC-MS-analysetechniek voor de bepaling van PAK in milieumatrices.

Bij het ontwikkelen van een geschikte in-situ meetmethode voor PAK is in de literatuur vooral aandacht besteed aan methoden en technieken om PAK in betrekkelijk korte tijd uit het bemonsterde luchtstof te kunnen ontsluiten. Dit onderdeel zal in het mobiele laboratorium uitgevoerd moeten worden.

Wij hebben voor het experimentele onderzoek twee ontsluitingstechnieken gekozen, die naar verwachting kansrijk zijn voor de extractie van de stofgebonden PAK in het mobiele laboratorium. De voorbeelden worden hieronder verder toegelicht.

#### *Vloeistofextractie*

Een zeer praktische methode is een éénmalige ultrasoonvloeistofextractie van (een deel van) het luchtstoffilter, gevolgd door split/splitless of grootvolume-injectie (op basis van Programmed Temperature Vaporizing, PTV), van het extract. Met ultrasoonextractie is het mogelijk om in relatief korte tijd (bijvoorbeeld 10 minuten) voldoende extractierendement te bereiken. Er zijn tal van onderzoeken, ook door het RIVM, gepubliceerd waarbij diverse vloeistofextractiemethoden zijn vergeleken. Bijvoorbeeld klassieke extractiemethoden zoals soxlet- en ultrasoonextractie en de nieuwe generatie van extractietechnieken zoals 'microwave assisted solvent extraction' (MASE), 'accelerated solvent extraction' (ASE) en 'supercritical fluid extraction' (SFE). Enkele onderzoeken tonen aan dat ultrasoonextractie van vooral middelzware tot zware PAK (dit zijn PAK met 3 tot 5 benzeenringen) vergeleken met soxletextractie van deze componenten vergelijkbare extractierendementen kunnen opleveren. Testen kunnen zich richten op de keuze van organische extractievloeistoffen, het volume hiervan, de extractietijd en de noodzakelijke opwerking van het extract voor GC-MS-analyse. De uitdaging is om de vloeistofextractie en de eventuele opwerking in een zo kort mogelijke tijd te realiseren, zodat het toepasbaar wordt voor in-situ metingen. De reden om af te zien van MASE en SFE is dat de apparatuur in praktische zin beperkingen oplevert in het mobiele laboratorium ten aanzien van de energievoorziening, de beschikbare werkruimte en de maximaal toelaatbare (totaal)massa. Interessante mogelijkheden biedt ASE. Verschillende leveranciers, die op dit terrein gespecialiseerd zijn, bieden geschikte apparaten aan voor de extractie van vastestofmonsters bij hoge temperatuur en hoge druk (Pressurized Solvent

Extraction, PSE). Ze zijn door hun compactheid en eenvoud geschikt voor toepassingen in een mobiel laboratorium. Deze techniek kan een goed alternatief zijn voor ultrasoonextractie.

### *Thermodesorptie*

Een andere methode is thermische desorptie van de PAK in de luchtstof. Het filter met luchtstof kan hiervoor in een thermodesorptiemodule van de GC-MS worden geplaatst, waarbij vervolgens de instrumentele analyse kan worden uitgevoerd. Bij een reversibele adsorptie van de PAK aan de matrix van de luchtstof kunnen de PAK door verhitting bij temperaturen tussen 300 °C en 400 °C desorberen van de matrix. De gasvormige PAK migreren vervolgens naar het begin van de analytische capillaire kolom en worden door de stationaire fase van de kolom bij een aanzienlijk lagere temperatuur vastgehouden. Hier vindt reconcentratie van de PAK plaats. De feitelijke injectie en de fractionering van de PAK gebeurt op het moment dat het temperatuurprogramma van de kolomoven start.

Er is een groot aantal publicaties verschenen over de analyse van PAK in vastestofmaterialen (sediment, grond, stofdeeltjes), waarbij thermodesorptie of curiepyrolyse is toegepast. Er is al ruime ervaring met deze extractie-/ontsluitingsmethode. Een goede basis voor het beproeven van de thermodesorptie en het definiëren van laboratoriumtesten voor de analyse van PAK (dampdruk <math> < 10^{-8}</math> mm Hg) in luchtstoffilters is de EPA-methode<sup>6</sup> 8275 A.

In het kort volgen hieronder de belangrijkste voor- en nadelen van beide ontsluitingsmethoden.

Voordelen ultrasoonvloeistofextractie:

- lage investeringskosten (ultrasoonbad);
- goede extractieopbrengst van de zware PAK-componenten;
- meervoudige analyse van hetzelfde extract mogelijk;
- extracten zijn geschikt voor GC-MS-analyse.

Nadeel is dat er extra voorzieningen nodig zijn, zoals elektriciteit en ruimte in het mobiele laboratorium voor het plaatsen van een ultrasoonbad en een afzuigkast om organische vloeistofdampen af te voeren.

Voordelen van thermodesorptie:

- geen substantieel verlies van de lichte PAK-componenten;
- zeer snelle en goed hanteerbare analyse;
- geen gebruik van organische vloeistoffen noodzakelijk;
- GC-MS-analyse van de PAK is mogelijk.

Nadeel is dat een heranalyse niet mogelijk is voor het geval dat er geen extra filter(deel) meer over is.

Het resultaat van het literatuuronderzoek is dat de PAK volgens onze verwachting met het GC-MS-meetinstrument in het mobiele laboratorium geanalyseerd kunnen worden. In het experimentele onderzoek moet uit twee mogelijkheden de meest geschikte methode gevonden worden voor de ontsluiting van de PAK in de luchtstoffilters.

De definities en het begrippenkader in NEN 7777 vormen de leidraad voor het beoordelen van de relevante prestatiekenmerken van de meetmethode.

---

<sup>6</sup> EPA-methode 8275A: Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/Gaschromatography/Mass spectrometry (TE/GC/MS)



## 4. Verkennende experimenten

In de eerste fase zijn door het RIVM verkennende experimenten uitgevoerd. Het onderzoek was gericht op het vinden van de optimale instelling van een groot aantal instrumentele parameters die betrekking hebben op de gaschromatografie en de massaspectrometrie. Daarna zijn laboratoriumexperimenten gedaan met thermodesorptie en ultrasoonextractie van verschillende luchtstoffilters en gecertificeerde materialen.

### 4.1 Middelen en apparatuur

Voor de experimenten zijn chemicaliën, hulpmiddelen en apparaten gebruikt volgens de kwaliteitseisen van het RIVM. Het gaat om de analytisch zuivere kwaliteit van chemicaliën en de specificatie eisen van hulpmiddelen en apparatuur.

De metingen zijn uitgevoerd met de Trace GC-MS van Thermo Finnigan. Het systeem is voorzien van een Autosampler AS800 van Carlo Erba. Het injectiegedeelte bestaat uit een temperatuur programmeerbare injector (PTV) in de 'splitless mode'. Een overzicht van de geoptimaliseerde GC-MS-condities is in de bijlage weergegeven.

#### *Keuze van verschillende massaspectrometrische scanmethoden*

Voor een GC-MS-analyse zijn er drie mogelijkheden om de PAK in de 'Electron Impact' (EI)<sup>7</sup> mode te detecteren:

- 'Full Scan-mode' (FS): PAK en andere stoffen zijn tegelijkertijd te meten.
- 'Selected Ion Monitoring-mode' (SIM): alleen PAK zijn te meten.
- Combinatie van de twee voorgenoemde scanmethoden.

Zowel de detectiegrenzen als de gevoeligheid<sup>8</sup> van de verschillende MS-scanmethoden zijn vastgesteld aan de hand van de minimale piekhoogte (3\*ruis) en de vergelijking van de piekhoogten van de individuele PAK-verbindingen. Hiervoor is een standaardoplossing van 16 EPA-PAK aan de hand van de drie genoemde scanmethoden gedetecteerd. Er is uitgegaan van een meetoplossing van 1 milliliter van een PAK-standaard, waarbij 1 microliter 'splitless' is geïnjecteerd.

De optimale keuze is de massaspectrometrische detectiemethode waarbij de PAK-componenten met een hoge gevoeligheid op een laag detectiegrensniveau gemeten kunnen worden en de identificatie van onbekende organische componenten ook mogelijk is. De detectie in de FS-mode levert deze prestaties, waarbij de SIM gecombineerd wordt. Een nadeel is dat de AMDIS-software van de GC-MS-meetapparatuur uitsluitend kan worden toegepast voor (automatische) interpretatie van chromatogrammen die niet uit een combinatie van scanmethoden is opgebouwd.

---

<sup>7</sup> De Electron Impact mode is een zogeheten harde ionisatiemethode om analytmoleculen te ioniseren. Hierbij ontstaan door de hoogenergetische ionenbron (fragmentatiepotentiaal dikwijls 70 eV) per analyt unieke fragmentatiepatronen van positief geladen molecuulionen van het analyt (ook wel moederpiek of 'parent peak') en zijn isotopen alsmede positieve fragmentionen en ongeladen deeltjes hiervan. Afhankelijk van de scanmethode van de MS kunnen selecties van de analytionen gemaakt worden zoals Full Scan en Selected Ion Monitoring.

<sup>8</sup> De grootheden detectiegrens en gevoeligheid zijn twee verschillende begrippen. Als het verband van de concentratie van de individuele PAK-analyten en de detectierespons kan worden voorgesteld met een lineair model ( $Y=a.X+b$ ) dan is de detectiegrens gelijk aan driemaal de standaarddeviatie van de Y-waarde bij  $X=0$  (intercept) gedeeld door de helling van de kalibratielij. De gevoeligheid (ofwel helling a) is gelijk aan de verandering van de detectierespons als gevolg van de verandering van de concentratie (Bron: J.Kragten)

Op basis van dit gegeven kozen wij voor GC-MS-metingen in de FS-mode, waarbij de ionen van de PAK worden geselecteerd.

## 4.2 Thermische desorptie

De eerste verkennende experimenten bij het vinden van de meest geschikte ontsluitingsmethode voor de analyse van stofgebonden PAK in luchtstof zijn gestart met thermische desorptie (TD). Hiervoor is een glasvezelfilter (Schleicher & Schuell Glasfaserpapiere type 6) verhit met behulp van een PTV (Optic). Dit is een temperatuur programmeerbare injector van het GC-gedeelte van de GC-MS. Het systeem is niet voor TD ontworpen, maar kan wel daarvoor toegepast worden.

Een deel van het bovengenoemde blanco filter (1/40) is in de voorgespoelde liner van de GC-MS gebracht. Hieraan is een bekende hoeveelheid PAK toegevoegd. Daarna is de liner opgewarmd tot 350 °C en zijn de gedesorbeerde PAK middels heliumgas op het begin van de analytische kolom gereconcentreerd. Dit is mogelijk door de capillaire analytische kolom op lage temperatuur te houden totdat de desorptie is afgerond. Vervolgens is de gaschromatografie en de daaropvolgende massaspectrometrische detectie gestart.

Het gehanteerde temperatuurprogramma van de TD (PTV) is een temperatuurstijging van 16 °C/min tot 350 °C bij een starttemperatuur van 50 °C. De massaspectrometrische detectie was ingesteld op FS-mode met scanbereik van 40 to 500 m/z.

De recovery is bepaald door de analyse van PAK-standaardoplossingen en de respons van de individuele PAK-componenten te vergelijken met die van de 'gespikte' blanco filter. Uit de vergelijking blijkt dat de recovery van alle PAK-componenten rond de 100% was.

In een volgend experiment is een praktijkmonster geanalyseerd op PAK volgens de bovengenoemde ontsluitingsmethode gevolgd door GC-MS-detectie. Het monster betreft een luchtstoffilter van het project 'PAK in luchtstof' (M/680400/05/DA) en dateert van 8 februari 2005. Circa 1/12 deel van het filter is na nauwkeurige verschilweging van het filter in een schone liner gestopt. De PAK-gehalten van dit filter zijn bekend op grond van het uitgevoerde onderzoek in bovengenoemd project. De ontsluiting van de PAK was toentertijd uitgevoerd met soxhletvloeiextractie. De gehalten van de PAK zijn met TD-GC-MS bepaald op basis van een kalibratiestandaard van 16 EPA-PAK. De uitkomsten van dit experiment staan vermeld in Tabel 1. In de tabel zijn de PAK-gehalten van het eerder uitgevoerde luchtstofonderzoek ook vermeld. In de laatste kolom is de procentuele verhouding van de PAK-gehalte van beide analysemethoden vergeleken.

Tabel 1. *Vergelijking thermische desorptie en soxhletextractie van een praktijkluchtstoffilter met stofgebonden PAK opgegeven in nanogram per filter.*

	Thermische desorptie	Soxhletextractie	Vergelijking
	ng/filter	ng/filter	%
Naftaleen	n.b.	n.b.	-
Acenaftyleen	2,2	n.b.	-
Acenaften	1,7	n.b.	-
Fluoreen	1,8	5,93	31
Fenanthreen	29,9	85,92	35
Antraceen	4,4	13,07	33
Fluorantheen	60,1	77,39	78
Pyreen	38,3	60,7	63
Benzo(a)anthraceen	34,4	26,57	129
Chryseen	75,7	62,31	121
Benzo(b)fluorantheen	68,7	74,98	92
Benzo(k)fluorantheen	28,5	27,23	105
Benzo(a)pyreen	57,9	33,36	174
Indeno(123cd)pyreen	49,3	51,14	96
Dibenzo(ah)anthraceen	6,3	6,99	90
Benzo(ghi)peryleen	10,3	54,55	19

n.b. niet bepaald

Over het geheel genomen blijken de PAK-gehalten redelijk tot goed overeen te komen met de PAK-gehalten (soxhlet extractie) van het eerder uitgevoerde onderzoek. Voor de lichte PAK zoals fluoreen, fenanthreen en antraceen zijn de recoveries aan de lage kant, circa 30-35%. Voor alle overige PAK zijn de recoveries met 63-129% goed. Een uitzondering vormt de recovery van benzo(a)pyreen en benzo(ghi)peryleen met respectievelijk 174% en 19%.

#### *Overige bevindingen*

Thermodesorptie van stofgebonden PAK in luchtstof lijkt als ontsluitingsmethode bruikbaar. Er vindt geen carry-over plaats en de desorptie is meestal voldoende effectief.

De bepalingsgrenzen van TD zijn aanzienlijk lager dan die van de 1 µl vloeistofinjectie. Er kan meer monstermateriaal worden geanalyseerd. In het geval van TD kan bij deze proefopzet 1/40 deel van een filter 'geïnjecteed' worden en in het geval van een 1 µl-injectie van 1 milliliter meetextract van 1/4 filter kan 1/4000 deel van een filter gehaald worden. Dit is een verschil van een factor 100 in het voordeel van de PAK-analyse met thermodesorptie. Er zijn ook enkele problemen geconstateerd. Uit de TD-GC-MS-analyse van blanco filters blijkt dat er veel verontreinigingen gedetecteerd worden. Deze verontreinigingen lijken afhankelijk van het type en de batch van de glasvezelfilters. Een belangrijke aanbeveling is om de filters voor gebruik te spoelen (refluxen).

Het RIVM concludeert dat de thermodesorptie een goede ontsluitingsmethode is voor de analyse van stofgebonden PAK op grond van de indicatieve vergelijkbaarheid met de soxhlet vloeistofextractiemethode van een praktijkmonster. De monsters kunnen zonder veel voorbehandeling direct in het GC-MS-systeem worden geplaatst voor meting van de PAK-gehalten van de filter. Dankzij een lagere bepalingsgrens zijn interferenten van het blanco filter beter zichtbaar. De filters moeten voor gebruik analytisch schoon zijn en vrij van interferenten. De thermodesorptiemodule op de GC-MS moet voldoende geschikt zijn om bescherming te bieden tegen vrijkomende verontreinigingen die de quadropool of andere onderdelen van de massaspectrometer zouden kunnen vervuilen.

### 4.3 Ultrasoonextractie (use)

Deze paragraaf geeft een toelichting op het verkennende experimentele onderzoek naar de mogelijkheden van ultrasoonvloeistofextractie om de stofgebonden PAK uit het luchtstof te kunnen ontsluiten. Wij zijn uitgegaan van de voorbehandeling van een 1/4 glasvezelfilter (Schleicher & Schuell Glasfaserpapiere type 6), dat geëxtraheerd dient te worden met het kleinst mogelijke volume van het extractiemiddel (1 ml oplosmiddel). Hiervan wordt 1 µl 'splitless' geïnjecteerd voor een GC-MS-analyse. Het voordeel van de behandeling van een 1/4 filter is de mogelijkheid om de resterende 3/4 filter te gebruiken voor noodzakelijk geachte heranalyses van PAK of andere stofgroepen in het laboratorium.

#### *Keuze extractiemethode en extractiemiddel en extractietijd*

Zoals uit de literatuur en de aanwezige expertise van het RIVM blijkt, is ultrasoonvloeistofextractie een gewaardeerde extractiemethode in de organisch analytische praktijk. De methode is snel en eenvoudig, ook in een mobiel laboratorium, uitvoerbaar. Er is een tweetal extractiemiddelen geselecteerd om de eerste extracties te beproeven, te weten toluen en een mengsel van dichloormethaan en isohexaan in een volumeverhouding van 1:1. Daarbij zijn de prestaties van de ultrasone vloeistofextractie bestudeerd bij een extractietijd van 30 minuten en 10 minuten.

#### *Monstermateriaal*

Monstermateriaal, dat vergelijkbaar is met luchtstof bemonsterd gedurende een calamiteit (brand), was tijdens het onderzoek niet voorhanden. Tijdens het experimentele onderzoek hadden zich geen branden voorgedaan, waarbij de MOD voor dit onderzoek extra monsters had kunnen nemen. Als testmaterialen zijn daarom de commercieel verkrijgbare, gecertificeerde materialen Urban Dust SRM1649a en Diesel Particulate Matter SRM2975 gebruikt. Verder waren filters beschikbaar die bemonsterd waren met luchtstof van de stedelijke achtergrond van Vlaardingen uit het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML). De gehalten aan PAK in deze materialen zijn laag in vergelijking met die op luchtstof afkomstig van branden. Bij branden is de bemonsterde hoeveelheid luchtstof meestal enkele milligrammen of soms minder dan 1 milligram. Bij de experimenten koos het RIVM daarom voor een grotere hoeveelheid monstermateriaal om met voldoende zekerheid de PAK-gehalten boven de aantoonbaarheidsgrens te kunnen meten.

Een ander belangrijk punt wat de beide testmaterialen afwijkend kan maken, is de hoeveelheid koolstof. De MOD heeft ervaring met het verschil in de chemische samenstelling van de luchtstof van branden door koolstof en de matrixeffecten die dat veroorzaakt op de ontsluiting en de analyse van de PAK. De hoeveelheid koolstof in het luchtstof bepaalt in sterke mate de adsorberende eigenschappen en daarmee de hechting van met name de zware PAK aan het materiaal. Van de beschikbare referentiematerialen bevat SRM2975 meer koolstof dan SRM1649a en heeft daardoor sterker adsorberende eigenschappen.

#### *Keuze extractiemiddel aan de hand van de recoveries van toegevoegde D-PAK*

De eerste extracties zijn op basis van ultrasoonvloeistofextractie in duplo uitgevoerd met een 1/4 deel van een filter waarop luchtstof van stedelijke (verkeer, industrie) achtergrond van Vlaardingen is bemonsterd. Aan de 1/4 filter is een standaard van 16 D-PAK (gedeutereerde PAK) toegevoegd. Voor het intrekken van de toegevoegde D-PAK is een periode van 30 minuten gehanteerd. Daarna zijn de gespikte filters 30 minuten geëxtraheerd met 1 ml van verschillende extractiemiddelen, te weten dichloormethaan/iso-hexaan mengsel en toluen. De volgende extracties zijn op vergelijkbare wijze in duplo uitgevoerd met gecertificeerde materialen SRM1649a en SRM 2975 (3 mg elk met een kwart van een blanco filter) waaraan

een standaard van D-PAK is toegevoegd. Na 30 minuten ‘intrekken’ is 30 minuten geëxtraheerd met 1 ml van de verschillende extractiemiddelen .  
De terugvindingpercentages van de toegevoegde D-PAK aan luchtstof zijn in Tabel 2 weergegeven.

*Tabel 2. Overzicht recovery van aan luchtstof toegevoegde D-PAK bij 30 minuten USE.*

Monstermateriaal	Dichloormethaan		Tolueen	
	lichte PAK	zware PAK	lichte PAK	zware PAK
Luchtstoffilters Vlaardingen	ca 70-100%	ca 70-100%	ca 80-100%	ca 80-90%
Urban Dust SRM1649a	ca 50-70%	ca 70-80%	ca 80-100%	ca 80-100%
Diesel Particulate Matter SRM2975	ca 50-70%	ca 3-40%	ca 80-100%	ca 10-50%
Brandrest XRF 20-10-03	ca 5-50%	ca 0-1%	ca 60-80%	ca 5-25%

Over het geheel genomen zijn de terugvindingspercentages van de extracties met tolueen beter dan die van dichloormethaan/isohexaan. Zo is de terugvinding van de lichte en zware PAK in de luchtstoffilters van ‘Vlaardingen’ en Urban Dust SRM 1649a en de terugvinding van de lichte PAK in Diesel Particulate Matter SRM 2975 bijzonder goed. De terugvinding van de zware PAK in SRM 2975 is met 10% tot 50% beduidend slechter. Het extractierendement van PAK in het brandrestmonster blijkt voor de lichte PAK met 60% tot 80% redelijk tot goed te scoren, terwijl dat van de zware PAK slecht is met 5% tot 25%.

*Verkorting van de extractietijd naar 10 minuten*

Er zijn extracties van 30 minuten en 10 minuten in duplo uitgevoerd met SRM1649a en SRM2975 (3 mg elk met een kwart van een blanco filter) waaraan een standaard van D-PAK is toegevoegd. Na een halfuur ‘intrekken’ is gedurende 10 minuten een ultrasone vloeistofextractie met 1 ml tolueen uitgevoerd.

De terugvinding van de toegevoegde D-PAK is in procenten weergegeven in Tabel 3.

*Tabel 3. Recoveries van aan SRM-materialen toegevoegde D-PAK na 10 minuten ultrasoonvloeistofextractie opgegeven in procenten.*

Monstermateriaal	Tolueen	
	vluchtige PAK	zware PAK
Urban Dust SRM1649a	ca 80-100%	ca 80-100%
Diesel Particulate Matter SRM2975	ca 80-90%	ca 10-50%

Na vergelijking van de extractierendementen in Tabel 2 en Tabel 3 blijkt dat bij een verkorting van de extractietijd van 30 naar 10 minuten de terugvindingen vergelijkbaar blijven. Dit betekent dat de voorbehandeling van de luchtstoffilters 20 minuten sneller kan, wat een belangrijke prestatie is voor toepassing van de meetmethode in het veld.

*Analyse van de PAK-gehalten in verschillende hoeveelheden SRM-materialen*

In Tabel 4 en Tabel 5 zijn de gehalten van de EPA PAK en een aantal andere PAK-componenten van gecertificeerde SRM-materialen weergegeven. Het gaat om de GC-MS-analyse van PAK waarbij een ultrasone vloeistofextractie van 10 minuten met tolueen aan vooraf is gegaan. In de tabellen staan de gemeten en de gecertificeerde PAK-gehalten bij een opwerking van 3 en 10 milligram luchtstof.



*Tabel 4. PAK-gehalten van de analyse van 3 milligram luchtstof na 10 minuten ultrasoonvloeistofextractie met toluen opgegeven in nanogram per milligram luchtstof.*

	SRM 1649a			SRM 2975		
	Meet waarde	Gecertificeerde waarde	Recovery %	Meet waarde	Gecertificeerde waarde	Recovery %
Fenanthreen	4,35	4,14	105	7,82	17,0	46
Anthraceen	0,39	0,43	91	9,15	0,038	24079
1-Methyl-fenanthreen	0,54			0,93	0,89	105
Fluorantheen	5,49	6,45	85	12,3	26,6	46
Pyreen	4,66	5,29	88	0,86	0,90	96
Benzo[a]anthraceen	3,13	2,21	142	0,93	0,32	291
Chryseen	3,62	3,049	119	4,02	4,56	88
Benzo[b]fluorantheen	6,66	6,45	103	4,91	11,5	43
Benzo[k]fluorantheen	7,42	1,91	389	1,55	0,678	229
Benzo(e)pyreen	4,15	3,09	134	1,80	1,11	162
Benzo[a]pyreen	2,70	2,509	108	0,98	0,052	1885
Peryleen	1,07	0,646	166	0,82	0,054	1519
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	4,04	3,18	127	1,22	1,4	87
Dibenzo[a,h]anthraceen	1,54	0,3	535	0,64	0,52	123
Benzo[g,h,i]peryleen	4,32	4,01	108	1,41	0,498	283

SRM 1649a is in enkelvoud geanalyseerd en SRM 2975 in tweevoud

*Tabel 5. PAK-gehalten van de analyse van 10 milligram luchtstof na 10 minuten ultrasoonvloeistofextractie met toluen opgegeven in nanogram per milligram luchtstof.*

	SRM 1649a			SRM 2975		
	Meet-waarde	Gecertificeerde waarde	Recovery %	Meet-waarde	Gecertificeerde waarde	Recovery %
Fenanthreen	3,57	4,14	86	9,89	17,0	58
Anthraceen	0,43	0,43	100	0,05	0,038	132
1-Methyl-fenanthreen	0,33			0,62	0,89	70
Fluorantheen	6,20	6,45	96	16,24	26,6	61
Pyreen	5,10	5,29	96	0,49	0,90	54
Benzo[a]anthraceen	2,58	2,21	117	0,14	0,32	44
Chryseen	4,72	3,049	155	5,18	4,56	114
Benzo[b]fluorantheen	7,50	6,45	116	3,49	11,5	30
Benzo[k]fluorantheen	2,83	1,91	148	0,35	0,678	52
Benzo(e)pyreen	3,45	3,09	112	0,27	1,11	24
Benzo[a]pyreen	2,89	2,509	115	0,13	0,052	250
Peryleen	0,99	0,646	153	0,16	0,054	296
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	4,80	3,18	151	0,24	1,4	17
Dibenzo[a,h]anthraceen	1,68	0,288	583	0,40	0,52	77
Benzo[g,h,i]peryleen	4,80	4,01	120	0,22	0,498	44

Opmerkingen voor Tabel 4 en 5:

- SRM1649a en SRM2975 zijn in tweevoud geanalyseerd.

Vier van de vijftien afzonderlijke PAK-componenten blijken bij de analyse van 3 milligram SRM 1649a een aanzienlijk hogere recovery (> 130%) op te leveren, vergeleken met de gecertificeerde waarde. De recovery van de overige PAK ligt in een gebied tussen 85% en 130%. Dit beeld wijkt op een enkele uitzondering niet af na analyse van 10 milligram van hetzelfde materiaal. Bij de analyse van PAK in 3 milligram SRM 2975 zijn zeven componenten met een te hoge recovery aangetoond en drie componenten met recovery lager dan 60%. Na analyse van 10 milligram is het beeld duidelijk anders en blijken slechts twee PAK-componenten een te hoge recovery te hebben, maar daar staat tegenover dat van acht componenten een recovery lager dan 60% is berekend. Het lijkt erop dat bij analyse van meer materiaal de recovery van de PAK bij analyse van SRM 1649a verbetert, doordat er meer componenten binnen het gebied van 85 tot 120% vallen. Bij de analyse van SRM 2975 zien we een beeld van minder extreme recoveries. De onderlinge verschillen in recoveries per individuele PAK-component zijn afgenomen en het gemiddelde van de recovery ligt rond de 60%. Hierbij zijn de meest extreme recoveries van benzo(a)pyreen en benzoperyleen niet meegenomen.

## 4.4 Conclusie

Op basis van de verkennende experimenten concludeert het RIVM dat een ontsluiting van de stofgebonden PAK in luchtstof zowel met thermodesorptie als ultrasoonvloeistofextractie gevolgd door een GC-MS-analyse in het mobiele laboratorium redelijk tot goede resultaten geeft. Ultrasoon vloeistofextractie blijkt een geschikte ontsluitingsmethode op basis van de eenvoud, de korte extractietijd van 10 minuten bij de voorbehandeling van de monsters, de beschikbare apparatuur en middelen en de goede extractierendementen van enkele praktijkmonsters en gecertificeerde SRM-materialen. Deze kwamen voor de lichte en zware PAK uit op 80 tot 100%. De extractierendementen zijn lager als de monsters veel koolstof bevatten. Er zijn aanwijzingen dat dit met de experimenten met referentiematerialen, die een relatief laag (SRM 1694a) en hoog (SRM 2975) koolstofgehalte bevatten, goed in beeld is gebracht. De thermodesorptie blijkt eveneens een geschikte methode te zijn. Vooral het ontbreken van een voorbehandeling met organische extractievloeistoffen pleit voor deze methode. Uit de verkennende experimenten tonen wij indicatief aan dat thermodesorptie van PAK in luchtstof vergeleken met soxletvloeistofextractie bevredigende prestaties levert. Zo blijken de recoveries van middelzware tot zware PAK tussen 63% en 129% te liggen. De lichte PAK lagen met recoveries tussen 30% en 35% aanzienlijk lager. In verband met het niet volledig realiseren van geplande vervolggexperimenten en de beschikbaarheid van de TD-GC-MS-meetinstrument is een finale beoordeling van deze ontsluitingsmethode niet mogelijk gebleken. Daarvoor in de plaats is meer tijd ingezet voor de vloeistofextractiemethode. Vanwege het belang van goede mogelijkheden van heranalyse is er een voorkeur voor USE. Heranalyse kan noodzakelijk zijn als de GC-MS-analyse is mislukt of als uit de eerste GC-MS-analyse blijkt dat er nog andere verdachte organische componenten worden gedetecteerd en geïdentificeerd, waarvoor een nauwkeurige kwantitatieve analyse gewenst is. In dat geval kan het extract op het RIVM of elders opnieuw worden geanalyseerd. In het geval van thermodesorptie van het filter is een heranalyse niet mogelijk, tenzij een deel van het filter wordt ontsloten. Binnen de MOD is het standaardprocedure om een deel van het filter in bewerking te nemen. Voor heranalyse laat een vloeistofextract zich eenvoudiger verdelen dan een filter.

Wij hebben de volgende analyseprocedure vastgesteld die voor validatie in aanmerking komt. Kort samengevat houdt de procedure in dat de luchtstof volgens de standaardmethode van de

MOD op filters wordt afgevangen. De stofgebonden PAK worden geanalyseerd door de luchtstoffilters na terugweging gedurende 10 minuten met toluen te extraheren op basis van ultrasoonvloestofextractie. Hiervoor knippen<sup>9</sup> wij een 1/4 filter, wegen dit terug en voegen 1 milliliter toluen toe waarin tevens een bekende concentratie D-PAK als interne standaard is toegevoegd. Uit het toluenextract wordt 1 microliter ‘splittless’ in de GC-MS geïnjecteerd. Extracten worden vooraf gefiltreerd met ultrafree CL-filters om de onopgeloste deeltjes die afkomstig zijn van de luchtstof of van het luchtstoffilter te scheiden van de meetoplossing. De detectie, identificatie en kwantificering gebeurt op basis van de GC-MS-analyse van een kalibratiestandaardoplossing van 16 EPA-PAK. Bij de kwantificering worden de bijdragen in de spreiding van genoemde processtappen beheerst door de bepaling van de recovery van de toegevoegde interne standaard D-PAK aan het extractiemiddel.

---

<sup>9</sup> In plaats van vooraf terugwegen kan het filter ook in vier gelijke delen worden gesplitst met een hiervoor speciaal te vervaardigen stamper. Het op deze wijze vooraf ‘knippen’ van het filter in vier gelijke delen is acceptabel als mag worden aangenomen dat het opgevangen stof gelijkmatig over het filteroppervlak is verdeeld, zodat voor het bepalen van de luchtconcentratie van fijn stof en totaal stof en stofgebonden contaminanten geen grote systematische fouten worden gemaakt.

## 5. Validatie van de ontwikkelde methode

In dit hoofdstuk volgt een toelichting van het onderzoek naar de validiteit van de in-situmeetmethode. Het gaat om de processtappen zoals de opwerking van de luchtstoffilters (ontsluiting/extractie) en de GC-MS-analyse van de PAK in de luchtstoffilters. Dit betekent dat de validatie geen betrekking heeft op methode van monsterneming. Deze blijft namelijk ongewijzigd.

Voor het validatieonderzoek zijn de prestatiekenmerken van belang die in hoofdstuk 2 van dit rapport zijn benoemd. De resultaten van de validatie wordt per prestatiekenmerk hierna besproken.

### 5.1 Juistheid en precisie

Voor het vaststellen van de afwijking van het gemeten PAK-gehalte en de ware waarde zijn de gecertificeerde materialen Urban Dust SRM1649a en Diesel Particulate Matter SRM2975 elk in vijfvoud geanalyseerd. Aan 10 mg gecertificeerd materiaal is 1 ml standaard D-PAK in toluen en een kwart van een glasvezelfilter toegevoegd. Gedurende 10 minuten is het materiaal op basis van ultrasoonvloeiextractie ontsloten. Het toluenextract is na filtratie over een ultrafree CL-filter geanalyseerd met de GC-MS in de meetwagen. Een blanco, bestaande uit een 1/4 filter en 1 ml standaard D-PAK in toluen, is op dezelfde manier als de SRM-materialen in vijfvoud geanalyseerd.

Verder is een gedroogd sedimentmonster (setoc 2005-3 samp 1) in vijfvoud geanalyseerd, zonder toevoeging van een 1/4 filter. Dit materiaal komt niet overeen met luchtstofmateriaal, maar is wel interessant om de extractie methode te beoordelen op afwijkende matrices. In Tabel 6, 7 en 8 zijn de gemeten PAK-gehalten, de standaarddeviaties, de relatieve standaarddeviaties, de gecertificeerde PAK-gehalten en de procentuele afwijkingen ten opzichte van de gecertificeerde PAK-gehalten vermeld.

*Tabel 6. PAK-gehalten (ng/mg) in SRM 2975, in vijfvoud geanalyseerd.*

PAK-component	Gemiddelde gehalte (ng/mg)	Standaard- deviatie (ng/mg)	RSD (%)	Certificaat gehalte (ng/mg)	Meting t.o.v. certificaat (%)
Fenanthreen	<b>10,8</b>	0,4	3,4	<b>17,00</b>	64
Fluorantheen	<b>17,6</b>	0,9	5,3	<b>26,60</b>	66
Chryseen	<b>5,4</b>	0,2	4,6	<b>4,56</b>	117
Benzo[b]fluorantheen	<b>6,9</b>	0,2	3,2	<b>11,50</b>	60

*Tabel 7. PAK-gehalten in het gecertificeerde materiaal SRM 1649a in vijfvoud geanalyseerd en opgegeven in nanogram per milligram.*

PAK-component	Gemiddelde gehalte (ng/mg)	Standaard deviatie (ng/mg)	RSD (%)	Certificaat gehalte (ng/mg)	Meting t.o.v. certificaat (%)
Fenanthreen	<b>2,6</b>	0,3	12,7	<b>4,14</b>	63
Fluorantheen	<b>5,0</b>	0,3	6,7	<b>6,45</b>	77
Pyreen	<b>3,8</b>	0,4	9,3	<b>5,29</b>	71
Benzo[a]anthraceen	<b>1,8</b>	0,2	11,1	<b>2,21</b>	79
Chryseen	<b>2,9</b>	0,2	5,7	<b>3,05</b>	97
Benzo[b]fluorantheen	<b>4,7</b>	0,3	5,9	<b>6,45</b>	73
Benzo(e)pyreen	<b>2,4</b>	0,2	6,8	<b>3,09</b>	77
Benzo[a]pyreen	<b>1,8</b>	0,1	7,5	<b>2,51</b>	71
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	<b>2,5</b>	0,4	15,1	<b>3,18</b>	79
Benzo[g,h,i]peryleen	<b>3,1</b>	0,3	10,2	<b>4,01</b>	76

*Tabel 8. PAK-gehalten in sedimentmonster Setoc 2005-3 samp 1, in vijfvoud geanalyseerd.*

PAK-component	Gemiddelde gehalte (ng/mg)	Standaard deviatie..	RSD (%)	Certificaat (ng/mg)	Meting t.o.v. certicaat (%)
Fenanthreen	<b>2,6</b>	0,3	10,9	<b>4,8</b>	53
Fluorantheen	<b>7,3</b>	0,2	3,3	<b>20,6</b>	36
Pyreen	<b>4,5</b>	0,4	9,0	<b>11,9</b>	37
Benzo[a]anthraceen	<b>3,6</b>	0,4	10,0	<b>6,3</b>	57
Chryseen	<b>4,1</b>	0,5	13,2	<b>7,0</b>	59
Benzo[b]fluorantheen	<b>4,9</b>	0,5	10,7	<b>6,8</b>	72
Benzo[k]fluorantheen	<b>2,4</b>	0,2	10,5	<b>3,2</b>	74
Benzo[a]pyreen	<b>2,9</b>	0,4	14,3	<b>4,8</b>	61
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	<b>3,3</b>	0,4	13,0	<b>4,6</b>	71
Benzo[g,h,i]peryleen	<b>3,5</b>	0,4	11,5	<b>4,2</b>	85

Uit de analyse van het gecertificeerde materiaal SRM 1649a blijkt dat de afwijking van het gemeten gehalte per PAK-component vergeleken met de etiketwaarde goed is. Over het geheel genomen wordt tussen 70% en 80% teruggevonden. Voor fenanthreen ligt de terugvinding met 63% iets lager en voor chryseen met 97% juist hoger.

Uit de analyse van het gecertificeerde materiaal SRM 2975 blijkt dat er vier van de tien PAK-componenten boven de bepalingsgrens konden worden gedetecteerd. Voor fenanthreen, fluorantheen en benzo(b)fluorantheen ligt de terugvinding vergeleken met de etiketwaarde op respectievelijk 64%, 66% en 60%. Voor chryseen is de terugvinding met 117% bijna tweemaal zo hoog. De gehalten van de overige componenten waren te laag.

De terugvinding van de gemeten PAK van het sectoc 2000-3 materiaal is vergeleken met de etiketgehalten redelijk tot goed. De lichtere PAK vertonen met percentages tussen 36% en 59% een lagere terugvinding dan de zware PAK met terugvindingspercentages tussen 72% en 85%.

Uit de berekende relatieve standaarddeviaties blijkt dat de analyseprocedure een zeer acceptabele spreiding vertoont. Deze ligt zonder onderscheid te maken in de afzonderlijke PAK-componenten en de geanalyseerde materialen tussen 3% en 15%.

Op basis van de recovery van de D-PAK in tabel 9 is te zien voor welke combinatie van PAK en matrix de (adsorptie)verliezen het grootst zijn. De recovery is bepaald door toevoeging van een interne standaard van D-PAK aan toluen voorafgaand aan de extractie. Bevat de luchtstof veel actieve koolstof dan zullen met name de zwaardere PAK gaan hechten en zullen de recoveries laag zijn. Dit is het geval bij SRM2975. Door correcties uit te voeren met de toegevoegde D-PAK zullen de gemeten PAK-gehalten in het materiaal minder van de ware waarde afwijken. Een besluit tot correctie hangt samen met de veronderstelling dat de adsorptie van de PAK aan luchtstof in praktijkmonsters overeenkomt met de binding van de toegevoegde D-PAK in het laboratoriummonster. Is dit niet het geval dan is een correctie niet zonder meer juist. Goede laboratoriumpraktijk is om bij recoveries lager dan 80% de gehalten te corrigeren voor het opgetreden verlies tijdens de analysegang. Dit moet echter per situatie worden beoordeeld. In de onderstaande tabel zijn de gemeten recoveries van D-PAK weergegeven.

*Tabel 9. Recoveries D-PAK in % verkregen bij de analyse van een blanco, SRM1649a, SRM2975 en Setoc-monster, elk in vijfvoud.*

	Blanco		SRM 1649a		SRM 2975		Sectoc 2005-3	
	Recovery	RSD %	Recovery	RSD %	Recovery	RSD %	Recovery	RSD %
d8-Naftaleen	110	5	112	2,4	111	3	103	3
d8-Acenaftyleen	104	7	105	2,4	102	3	99	5
d10-Acenaftteen	111	6	11	3,6	110	3	110	5
d10-Fluoreen	107	6	106	2,9	106	2	101	8
d10-Fenanthreen	93	4	102	0,9	102	3	95	1
d10-Anthraceen	87	7	98	2,4	96	1	85	1
d10-Fluorantheen	88	7	103	2,7	106	7	97	5
d10-Pyreen	94	6	108	2,4	100	2	97	3
d12-Benz[a]anthraceen	75	9	108	7,3	82	3	85	4
d12-Chryseen	78	6	100	5,6	80	4	88	5
d12-Benzo[b]fluorantheen	65	8	109	5,5	45	8	83	8
d12-Benzo[k]fluorantheen	66	7	110	6,2	45	8	76	11
d12-Benzo[a]pyreen	56	10	111	2,2	31	9	70	10
d12-Indeno[1,2,3-cd]pyreen	56	11	121	6,3	12	26	82	13
d14-Dibenzo[a,h]anthraceen	51	12	137	4,5	19	22	84	9
d12-Benzo[g,h,i]peryleen	56	7	120	4,9	9	27	82	10

## 5.2 Meetgebied, lineariteit en bepalingsgrens

Aan de hand van een gecertificeerde PAK-standaard SRM2260 (24 PAK-componenten) zijn standaardoplossingen op zeven verschillende concentratieniveaus bereid. Aan 1 ml van elk van de ijkpunten is 50 µl van een standaardoplossing met een concentratie van gedeutereerde PAK van circa 2 µg/ml per component in hexaan toegevoegd. Op basis van de analyses van de verschillende meetoplossingen is de lineariteit van het meetgebied van de PAK bepaald. Hiervoor is gebruikgemaakt van lineaire regressie (Calwer versie 3) om het verband tussen de gemeten concentraties en de detectierespons te bepalen.

Verder is een schatting gemaakt van de bepalingsgrens van de PAK op basis van het laagste concentratieniveau van de kalibratielijne. Bij de omrekening van de gemeten PAK concentraties in de meetoplossingen naar een luchtconcentratie is aangenomen dat 3 mg luchtstof is bemonsterd in 5 m<sup>3</sup> lucht.

Een overzicht van het lineaire meetgebied en de onderste bepalingsgrens is in Tabel 10 weergegeven.

*Tabel 10. Lineair meetgebied van PAK en onderste bepalingsgrens uitgedrukt in nanogram per kubieke meter (ng/m<sup>3</sup>).*

	Lineair meetgebied meetoplossing ng/ml	Onderste bepalingsgrens ng/m <sup>3</sup>	Bovenste bepalingsgrens ng/m <sup>3</sup>
Naftaleen	33 - 6600	6,6	1320
1-Methyl-naftaleen	33 -6550	6,6	1310
Bifenyl	33 -6584	6,6	1317
2,6-Dimethyl-naftaleen	33 -6560	6,6	1312
Acenaftyleen	32 -632	6,4	126
Acenafteen	34 -6820	6,8	1364
2,3,5-Trimethyl- naftaleen	29 -5840	5,8	1168
Fluoreen	33 -6538	6,6	1308
Fenanthreen	33 -329	6,6	66
Anthraceen	25 -4975	5,0	995
1-Methyl-fenanthreen	33 -6500	6,6	1300
Fluorantheen	33 -1650	6,6	330
Pyreen	33 -1647	6,6	329
Benzo[a]anthraceen	29 -286	5,8	57
Chryseen	33 -6620	6,6	1324
Benzo[b]fluorantheen	33 -1642	6,6	328
Benzo[k]fluorantheen	33 -6542	6,6	1308
Benzo(e)pyreen	33 -1642	6,6	328
Benzo[a]pyreen	30 -1483	6,0	297
Peryleen	25 -1242	5,0	248
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	29 -1458	5,8	292
Dibenzo[a,h]anthraceen	25 -1233	5,0	247
Benzo[g,h,i]peryleen	29 -1468	5,8	294

Uit het overzicht in Tabel 7 blijkt dat het lineair meetgebied per individuele PAK sterk verschilt. Dit geldt vooral voor de bovengrens. De bovengrens is voor benzo(a)anthraceen slechts een factor 10 hoger dan de ondergrens, terwijl voor een groot aantal licht- tot middelzware PAK een factor 200 is aangetoond. Daarmee is het lineaire meetgebied minder groot dan op voorhand is gewenst. De bepalingsgrens voldoet over het geheel genomen wel aan de prestatiewens van 10 nanogram per kubieke meter.

### 5.3 Selectiviteit

Volgens NEN 7777 wordt de selectiviteit gedefinieerd als *de afhankelijkheid van het meetresultaat van een andere grootte dan de meetgrootte* (concentratie van stofgebonden PAK in de lucht). Hierbij wordt zowel de grootte (interferent) bedoeld die het signaal zelf veroorzaakt als de grootte (matrix effect) die het signaal van de meetgrootte beïnvloedt. Op basis van de GC-MS-analyse van gecertificeerde referentiematerialen en enkele praktijkluchtstofmonsters blijkt dat er geen twijfel is aan de goede selectiviteit per individuele PAK. De selectiviteit is vooral gewaarborgd door de combinatie van de fractionering met gaschromatografie en de detectie en confirmatie met massaspectrometrie. Er zijn geen interferenties aangetoond. Wel blijkt de matrix, namelijk de

aanwezigheid van koolstof in luchtstof, van invloed te zijn op de extractierendement van PAK in luchtstof. Dit komt overeen met de verwachting. De kans op vals positieve of vals negatieve waarnemingen is nagenoeg uitgesloten, wat voor de beoogde toepassing van de in-situmeetmethode bij milieu-incidenten van groot belang is.

De beperking in de selectiviteit is het voorkomen van een groot aantal PAK-componenten, waarvan de 16 EPA-PAK slechts een fractie is. Deze PAK kunnen met een of meerdere componenten van de 16 EPA-PAK in gaschromatografische retentie samenvallen. Als de m/z-verhouding van massa en lading ook nog gelijk zijn, dan is de kans op een onjuiste uitspraak groot. De interpretatie van de gaschromatogrammen en de massaspectra van de individuele PAK-componenten is daarom belangrijk.

## 5.4 Robuustheid en analysetijd

Onder robuustheid wordt volgens NEN 7777 *de mate van ongevoeligheid van het meetresultaat verstaan voor afwijkingen in uitvoering, omstandigheden en hoedanigheid van materialen, zoals deze in de praktijk kunnen voorkomen.*

De robuustheid van de meetmethode is naar verwachting voldoende voor de beoogde toepassing. Dit is gebaseerd op de praktijkervaring van metingen tijdens milieucalamiteiten in het mobiele laboratorium, waarbij GC-MS-analyses in de afgelopen periode zijn uitgevoerd van gasvormige organische componenten. In de validatiefase zijn PAK-analyses uitgevoerd met de GC-MS-apparatuur in het mobiele laboratorium. Daaruit bleken geen omstandigheden die de metingen significant beïnvloeden. Onduidelijk is nog de feitelijke robuustheid van de in-situmeetmethode bij verschillende calamiteiten. Hiermee doelen wij op de monstervoorbehandeling in het mobiele laboratorium. De ultrasoonvloeistofextractie is vanwege de eenvoud en de compactheid technisch goed uitvoerbaar in het mobiele laboratorium, maar de kans op contaminatie van extractiemiddelen, monsters en standaarden kan kritisch zijn. Dit risico kan beheerst worden door de analyse van blanco's.

Door de relatief korte extractietijd is een analysetijd van 1 uur voor het eerste monster haalbaar vanaf het moment van ontvangst van een luchtstoffilter in het mobiele laboratorium tot de uitslag van een meting. Elk volgend monster kan tijdens de GC-MS-meting in behandeling worden genomen, zodat de uitslag na circa drie kwartier gerapporteerd kan worden. Aan de analyse van de monsters gaat een kalibratie van de GC-MS-apparatuur vooraf. Dit gebeurt aan de hand van de analyse van een standaardoplossing met een mengsel van 16 EPA-PAK.

## 5.5 Vergelijkend onderzoek

Op 15 augustus 2006 is een grote brand geweest in een visopslagloods in de haven van Scheveningen. De Milieuongevallendienst van het RIVM heeft tijdens de brand de vrijgekomen rook bemonsterd op 1/4 filters voor de bepaling van de luchtconcentratie aan fijn stof (PM10) en totaal stof (TSP). De bemonsterde filters zijn vervolgens op de chemische samenstelling onderzocht zoals het totaalgehalte van elementen, het dioxinegehalte en het gehalte van PAK. Deze gehalten zijn vervolgens omgerekend naar luchtconcentraties. Hiervoor zijn de filters elk in vier delen geknipt en gewogen. Van een luchtstoffilter is per stofgroep een 1/4 filter ontsloten en geanalyseerd. Voor de PAK zijn twee 1/4 filters per luchtstoffilter gereserveerd voor de bepaling van de luchtconcentratie van stofgebonden PAK conform de standaard MOD-meetmethode (LVM/AC/P452) en de nieuwe in-situmeetmethode.



De rookgassen en de daarin voorkomende stofdeeltjes zijn op twee locaties benedenwinds van de brand bemonsterd. Hierbij zijn per locatie een PM10- en een TSP-filter bemonsterd, zodat in totaal vier filters zijn bemonsterd.

In Tabel 11 is een overzicht gegeven van de gemeten luchtconcentratie van individuele PAK-componenten die met beide meetmethoden zijn bepaald. Als maat voor de vergelijkbaarheid is de verhouding van de luchtconcentratie bepaald met de in-situmeetmethode en met de off-situmeetmethode in procenten uitgedrukt. Een percentage van 50% betekent dus dat de gemeten luchtconcentratie bepaald met de in-situmeetmethode de helft is van die van de off-line meetmethode.

Tabel 11. Luchtconcentratie PAK bepaald met de MOD<sup>1</sup> (off-situ) en de in-situmeetmethode na ontsluiting en analyse van 1/4 luchtstoffilter volgens beide methoden

PAK-component	Fijn stof Op 150 meter van de brand			Totaal stof Op 300 meter van de brand			Fijn stof Op 300 meter van de brand		
	In-situ	Off-situ	Vergelijk	in-situ	Off-situ	Vergelijk	In-situ	Off-situ	Vergelijk
	ng / m <sup>3</sup>	ng / m <sup>3</sup>	%	ng / m <sup>3</sup>	ng / m <sup>3</sup>	%	ng / m <sup>3</sup>	ng / m <sup>3</sup>	%
Naftaleen	<36	<118		<5	<16		<2	<8	
Acenaftyleen	<15			<2			<1		
Acenafteen	<21	<163		<3	<22		<1	<11	
Fluoreen		<39			13			<3	
Fenanthreen	12,4	197	6	1,5	221	1	0,8	16	5
Antraceen	<11	44		<1	70		<0,7	4	
Fluorantheen	267	487	55	14	248	6	18	38	48
Pyreen	301	656	46	20	175	11	25	55	46
Benzo(a)anthraceen	212	359	59	32	89	35	35	57	61
Chryseen	287	389	74	51	94	54	50	62	80
Benzo(b)fluorantheen	328	317	103	51	58	88	48	45	105
Benzo(k)fluorantheen	133	110	121	28	25	113	25	20	123
Benzo(a)pyreen	145	319	45	27	64	42	30	57	53
Indeno(123cd)pyreen	167	243	69	37	56	67	31	51	62
Dibenzo(ah)anthraceen	47	43	109	4,7	6	78	3,7	5	80
Benzo(ghi)peryleen	166	224	74	40	55	71	37	49	76

1) De standaard MOD-meetmethode voor de bepaling van de luchtconcentratie stofgebonden PAK gebeurt met een MASE-ontsluiting met aceton en HPLC-FLD-analyse van het extract in het RIVM-laboratorium (off-situ)

De in-situmeetmethode blijkt redelijk tot goede resultaten te leveren, vergeleken met de huidige RIVM-meetmethode (off-situ). De berekende verhouding van de gemeten luchtconcentratie van de 10 individuele EPA PAK die met beide meetmethoden boven de bepalingsgrens zijn gemeten, ligt in percentages uitgedrukt in een gebied tussen grofweg 50 en 120%. De verschillen kunnen niet alleen verklaard worden door het verschil in de methodiek van ontsluiting en analyse, maar ook in andere actoren. De analyse van de ¼ filters met de nieuwe in-situmeetmethode is circa twee maanden later uitgevoerd. Het is niet uit te sluiten dat de gehalten van enkele PAK-componenten in de rookstof tijdens de conservering zijn afgenomen door aerobe (bio)degradatie of chemische reactie.

Opvallend is dat de in-situmeetmethode lagere bepalingsgrenzen haalt voor de gevallen waarbij van (lichte) PAK-componenten met beide methoden een bepalingsgrens is gemeten. Dit is aan te merken als een goede prestatie.

Uit dit vergelijkend onderzoek is geconstateerd, dat de in-situmeetmethode voldoende goede prestaties levert in het detecteren, identificeren en kwantificeren van middelzware tot zware EPA PAK, waarbij goede bepalingsgrenzen worden gehaald.

## 6. Conclusie

Het RIVM heeft een in-situmeetmethode ontwikkeld die geschikt is voor de bepaling van de luchtconcentratie van stofgebonden PAK bij milieu-incidenten zoals een grootschalige brand. De methode is geschikt om ter plaatse van een calamiteit de bemonsterde filters met lucht- of rookstof op PAK te analyseren. De methode is niet geschikt voor het meten van de gasvormige PAK.

### 6.1 Literatuuronderzoek

Uit onderzoek van de literatuur en de aanwezige kennis binnen het RIVM concluderen we, dat er veelbelovende innovatieve analysetechnieken beproefd zijn om PAK in-situ te kunnen meten. Om praktische redenen is ervoor gekozen om de beschikbare GC-MS-meetsystemen van het RIVM in de mobiele laboratoria te gebruiken voor de PAK-analyse.

Een verkennend experimenteel onderzoek was nodig om een keuze uit twee ontsluitingsmethoden, te weten thermodesorptie en vloeistofextractie, te kunnen maken. Hieruit bleek dat de ultrasoonvloeistofextractie met toluen goed aan de wensen voldeed, zoals mogelijkheden van heranalyse, goede extractierendement, snelle ontsluitingstijd en eenvoud van handeling. Verder bleek dat de GC-MS-analyse zeer geschikt is voor de detectie, identificatie en kwantificering van de 16 EPA-PAK in toluen als oplosmiddel.

### 6.2 Validatie

Op basis van de uitkomst van het verkennende onderzoek en de validatie is de volgende meetmethode vastgesteld, waarbij de nieuwe (analyse) processtappen van de meetmethode zijn gevalideerd.

Het RIVM bepaalt de luchtconcentratie van stofgebonden PAK tijdens een milieu-incident door luchtstof op een filter af te vangen. Het luchtstoffilter wordt direct na de monsterneming overgedragen aan de analist in het mobiele laboratorium ter plaatse van het milieuincident. De analist ontsluit 1/4 filter op basis van ultrasoonvloeistofextractie met 1 milliliter toluen waarin een bekende concentratie D-PAK is toegevoegd. Van het extract wordt na filtratie 1 microliter 'splitless' in de GC-MS geïnjecteerd. De 16 EPA-PAK worden gedetecteerd, geïdentificeerd en gekwantificeerd op basis van de GC-MS-analyse van een kalibratiestandaard van 16 EPA-PAK. Uit de gemeten PAK-concentraties van het extract berekent de analist vervolgens de luchtconcentratie van stofgebonden PAK en rapporteert hierover.

De juistheid is getoetst aan de hand van gecertificeerde referentiematerialen zoals 'Urban Dust' en 'Diesel Particulate Matter', maar ook enkele praktijkmonsters van luchtstof. Op enkele uitzonderingen na vinden we tussen 60 tot 90% van de individuele PAK terug vergeleken met de waarden van het certificaat.

Uit een vergelijkend onderzoek blijkt dat de analyse van luchtstoffilters van een grote brand in Scheveningen (15 augustus 2006) goede prestaties levert in het detecteren, identificeren en kwantificeren van middelzware tot zware EPA PAK. De bepalingsgrens bleek zelfs nog iets lager te liggen.

De precisie van de PAK-analyse in termen van de relatieve standaarddeviatie van vijfvoud analyses van gecertificeerde referentiematerialen is met 3% tot 15% goed.

De bovengrens van het lineair meetbereik ligt voor 11 van de 23 onderzochte PAK een factor 200 hoger dan de onderste bepalingsgrens. De overige PAK liggen een factor 50 of minder boven de ondergrens. Dit betekent dat niet voor alle PAK het gewenste lineaire meetbereik is gehaald, zodat de kans op een heranalyse van hooggeconcentreerde PAK-monsters groter is. De onderste bepalingsgrens blijkt te voldoen aan de wens van 10 nanogram per kubieke meter. Daarbij is aangenomen dat 3 milligram luchtstof in vijf kubieke meter lucht is bemonsterd. Dit zijn voor milieumetingen bij calamiteiten gebruikelijke hoeveelheden. De selectiviteit is goed. Dit blijkt uit de analyse van blanco's en uit de analyse van bovengenoemde materialen. Er zijn geen interferenties aangetoond. Wel blijkt de matrix van invloed te zijn. Dit is aangetoond bij de analyse van referentiematerialen met een verschillend koolstofgehalte. Volgens verwachting is de terugvinding van PAK lager in het materiaal dat meer koolstof bevat. Met de keuze van GC-MS als analysetechniek is de selectiviteit van de individuele PAK zonder twijfel goed.

De robuustheid van de meetmethode is naar verwachting voldoende. In de validatiefase zijn analyses uitgevoerd met de GC-MS-apparatuur in het mobiele laboratorium. Daaruit bleken geen omstandigheden die de metingen significant beïnvloeden. Onduidelijk is nog de feitelijke robuustheid van de in-situmeetmethode bij een minimum aantal verschillende calamiteiten.

De totale analysetijd van monstervoorbehandeling en GC-MS-analyse schat het RIVM op 1 uur voor het eerste monster en 45 minuten voor elk volgend monster. Dit is zeer acceptabel en komt tegemoet aan de wens van korte analysetijden.

Kort samengevat is de conclusie van dit onderzoek, dat het RIVM geslaagd is om een in-situmeetmethode voor de bepaling van PAK in luchtstof te ontwikkelen. De methode gaat uit van de bestaande methode van monsterneming. Nieuw is de éénmalige ultrasone vloeistofextractie van de PAK in de luchtstoffilters met toluen en de GC-MS PAK-analyse in het mobiele laboratorium. De methode is beperkt tot de meting van stofgebonden PAK die vooral vrijkomen bij een brand. Dit zijn over het algemeen de meest toxisch-relevante verbindingen, waarvan de benzo(a)pyreen als meest toxisch bekend staat.

## Literatuur

- Beiner K, Montero L, Winkler U, Bouer C, Popp P; Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate matter  
*Chromatographia*, 2003, 57, 219-224
- Berset JD, Ejem M, Holzer R, Lischer P; Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples  
*Analytica Chimica Acta*, 1999, 383, 263-275
- Bodzek D, Luks-Betlej K, Warzecha L; Determination of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air samples from the upper Silesia region of Poland  
*Atmospheric Environment*, 1993, 27A, 759-764
- Buco S, Moragues M, Doumenq P, Noor A, Mille G; Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by Curie point pyrolysis coupled to chromatography-mass spectrometry, an alternative to conventional methods  
*Journal of Chromatography A*, 2004, 1026, 223-229
- Budzinsky H, Baumard P; Internal standard quantification method and gas chromatography-mass Spectrometer (GC-MS) a reliable tool for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) quantification in natural matrices  
*Analusis*, 1997, 25, 246-252
- Burtscher H, Balensperger U, Bukowiecki N, Cohn P, Hüglin C, Mohr M, Matter U; Separation of volatile and non-volatile aerosol fraction by thermodesorption: instrumental development and applications  
*Journal of Aerosol Science*, 2001, 32, 427-442
- Davies AN, Fobbe R, Kuckuk, Nolte J; On-line flash thermodesorption-GC-MS determination of PCB in sewage sludge  
*Fresenius J Anal Chem*, 2001, 371, 855-858
- Dupeyron S, Dudermei P, Couturier D, Guarini P, DELatter J; Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils: A comparison between focused microwave assisted extraction, supercritical fluid extraction, subcritical solvent extraction, sonication and soxhlet techniques  
*J. Environ. Anal. Chem*, 1998, 73(3), 191-210
- Eiguren-Fernandez A, Miguel AH, Jaques PA, Sioutas C; Evaluation of a Denuder-MOUDI-PUF sampling system to measure the size distribution of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere  
*Aerosol Science and Technology*, 2003, 37, 201-209
- EPA; Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS) Method 8275A, revision 1 December 1996
- Faure P, Landais P; Rapid contamination screening of river sediments by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS) and thermodesorption GC-MS (TdGC-MS)  
*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, 57, 187-202
- Gittins CM, Castaldi MJ, Senkan SM.; Real-time Quantitative analysis of combustion-generated polycyclic aromatic hydrocarbons by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of Flight Mass Spectrometry  
*Anal Chem*, 1997, 69, 286-293
- Guo H, Lee SC, Ho KF, Wang XM, Zou SC.; Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong  
*Atmospheric Environment*, 2003, 37, 5307-5317

- Kragten J; Statistiek voor de chemische praktijk  
Vakgroep Analytische Scheikunde UVA, 1992
- Leeuw JW, Leer de EWB, Sinninghe Damste JS, Schuyl PJW; Screening of anthropogenic compounds in polluted sediments and soils by flash evaporation/pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry  
Anal. Chem., 1986, 58, 1852-1857
- Magin DF; Preparation and gas chromatographic characterization of benzyloximes and p-nitrobenzyloximes of short-chain (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>) carbonyls  
Journal of Chromatography, 1979, 178, 219-227
- Medina-Vera M; Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry used for screening polycyclic aromatic hydrocarbons by desorption from sediment  
Journal of analytical and Applied Pyrolysis, 1996, 36, 27-35
- Mennen MG; Resultaten van metingen door de milieuongevallendienst bij branden  
Bilthoven, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en milieu. RIVM rapportnr. 609100002/2002
- Mooibroek D en Hoogerbrugge R; CALWER 3.0 Revision 1,2. A user friendly spreadsheet program for calibration using weighted regression.  
Bilthoven, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en milieu. RIVM User's Guide (LACS345), January 2004
- Munoz-Olivas R; Screening analysis: an overview of methods applied to environmental, clinical and food analyses  
Trends of Analytical Chemistry, 2004, 23, 203-216
- NEN; Nederlandse norm NEN 7777, Milieu – Prestatiekenmerken van meetmethoden juli 2003
- Niessner R, Hemmerich B, Wilbring P; Aerosol photoemission for quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in simple mixtures adsorbed on carbonaceous and sodium chloride aerosols  
Anal. Chem., 1990, 62, 2071-2774
- Niessner R, Wilbring P; Ultrafine particles as trace catchers for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: The photoelectric aerosol sensor as a tool for in-situ sorption and desorption studies  
Anal. Chem., 1989, 61, 708-714
- Panne U, Knoller A, Kotzick R, Niessner R; On-line and in-situ detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on aerosols via thermodesorption and laser-induced fluorescence spectroscopy  
Fresenius J Anal Chem, 2000, 366, 408-414
- Pleil, Vette AF, Johnson BA, Rappaport SM; Air levels of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons after the World Trade Center disaster  
Environmental Sciences, 101, 11685-11688
- Ramos L, Vreuls JJ, Brinkman UA; Miniaturised pressurised liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil sediment with subsequent large volume injection-gas chromatography  
J Chromatography A, 2000, 891(2), 275-286
- RIVM; Projectbeschrijving - Ontwikkeling van mobiele meetmethoden voor de calamiteitenondersteuning  
Projectnummer: S/609350, oktober 2005
- RIVM; De (sporen)analyse van 15 polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) in diverse matrices, SOPnr LAC/M452/03, 2004
- Robbat A; Environmental applications of thermal extraction cone penetrometry and ultrafast Gas Chromatography/Mass Spectrometry  
Field analytical chemistry and technology, 2001, 5(1-2), 60-68

- Saim N; Dean JR, Abdullah MP, Zakaria Z; Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction  
Journal of Chromatography A, 1997, 791, 361-366
- Wormann H, Hoffmann A; Trace Analysis of PAH's and PCB's in soil through On-line direct thermal desorption  
Global Analytical Solutions GERSTEL
- Zheng M, Fang M; Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong  
Water, Air and Soil Pollution, 2000, 117, 175-189
- Zhu Y, Olson N, Beebe TP; Surface chemical characterization of 2,5 µm particulates (PM<sub>2,5</sub>) from air pollution in Salt Lake City using TOF-SIMS, XPS, and FTIR  
Environmental Science and Technology, 2001,35, 3113-3121



## **Bijlage 1: Standaard RIVM-meetmethode**





SOP LAC/M452/03  
 16 pagina's  
 Datum: 13 juli 2004

## Inhoudsopgave

	Hoofdstuk	pagina
1	Doel en toepassingsgebied	1
2	Principe	1
3	Materialen	1
3.1	Chemicaliën	1
3.2	Referentiestoffen en oplossingen	2
3.3	Apparatuur en benodigdheden	2
4	Opslag van monsters	3
5	Analysemethoden	3
5.1	Extractiemethoden	3
5.2	Cleanup methoden	5
5.3	RPLC-FLD-analyse	6
6	Kwaliteitscriteria	8
6.1	Algemeen	8
6.2	Blanco bepaling	8
6.3	Voortgang analyse bij problemen	8
7	Opmerkingen	9
8	Referenties	9
	Tabel 1, Namen en structuren van de PAKs	10
	Figuur 1, Schematische weergave van de GPC-opstelling	11
	Figuur 2, Schematische weergave van het vetorgel	12
	Figuur 3, RPLC-FLD analyse van de werkstandaard van 15 PAKs	13
	Bijlage I, Snelle analysemethode in geval van calamiteiten	14
1	Doel van de snelle analysemethode	14
2	Principe	14
3	Analysemethode	14
3.1	MASE	14
3.2	RPLC-FLD-analyse	14
4	Kwaliteitscriteria	15
4.1	Algemeen	15
4.2	Blanco bepaling	16
	Figuur 4, Snelle RPLC-FLD analyse van de PAK-werkstandaard	16

SOP	LAC/M452/03
Pagina.:	1 van 16
Datum:	13 juli 2004

---

## **De (sporen)analyse van 15 polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) in diverse matrices**

### **1 Doel en toepassingsgebied**

Deze SOP beschrijft in beknopte vorm de verschillende extractiemethoden die, in combinatie met hogedruk-vloeistofchromatografie-fluorescentie-detektie (RPLC-FLD) als instrumentele analysetechniek, worden toegepast in het kader van vooral spoedeisend (inspectie) onderzoek voor de analyse van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) in diverse matrices.

Wat de analieten betreft gaat het om 15 van de 16 EPA PAKs genoemd in Tabel 1. De PAKs zijn naftaleen, acenafteen, fluoreen, fenantreen, antraceen, fluoranteen, pyreen, benzo(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, dibenzo(ah)antraceen, benzo(ghi)peryleen en indeno(123cd)pyreen.

Gebaseerd op recente en te verwachten onderzoeksvragen gaat het in deze SOP om zeer uiteenlopende matrices zoals grond, biologische monsters (vetarm en vetrijk), gras en groenten, gedroogde zuidvruchten, depositie monsters (veegmonsters), Poly Urethaan Foam (PUF) filters en luchtstoffilters (bemonstering luchtstof), asresten en/of hierop gelijkende monstermaterialen.

De onderste analysegrens wordt mede bepaald door (i) de wens van de opdrachtgever, (ii) het type matrix en (iii) de beschikbare hoeveelheid monstermateriaal.

In de Bijlage wordt een snelle analysemethode beschreven welke kan worden toegepast wanneer men, in geval van calamiteiten, zo snel mogelijk over de resultaten van de geanalyseerde monsters wil beschikken. Hierbij gaat het om een indicatie van benzo(a)pyreen en een vijftal andere PAK met een hoge carcinogene potentie.

### **2 Principe**

Afhankelijk van het type matrix wordt een extractiemethode toegepast, eventueel gevolgd door een cleanup-methode. Als extractiemethode kan worden toegepast (i) mechanische extractie of staande extractie met een organische vloeistof, (ii) MASE (microwave assisted solvent extraction), (iii) Ultra-Turrax extractie, (iv) reflux-extractie en (v) extractie gebaseerd op verzeping.

Voor de cleanup zijn kolomchromatografie over aluminiumoxide beschikbaar en twee instrumentele technieken t.w. (i) gelpermeatie chromatografie (GPC) en (ii) normal-phase vloeistof chromatografie (NPLC). Na extractie en eventueel cleanup worden de (eventueel geconcentreerde) extracten instrumenteel geanalyseerd met RPLC-FLD.

### **3 Materialen**

*De hieronder vermelde chemicaliën en oplosmiddelen zijn niet nader gespecificeerd. De controle van geschiktheid vindt plaats middels de analyse van zgn chemikaliënblanko's. Dit zijn analyses waarbij het achtergrondsignaal gemeten wordt van een analysegang zonder monster. Hierbij geldt dat in het chromatogram op de plaats van de analieten geen signaal boven de vastgestelde onderste analysegrens aanwezig mag zijn. Afwijkingen hiervan worden vermeld in de rapportage.*

#### **3.1 Chemicaliën (exclusief verzeping)**

- 3.1.1 Dichloormethaan
- 3.1.2 iso-hexaan en cyclohexaan
- 3.1.3 Petroleum ether (kpt. 40-60°C)

---

SOP	LAC/M452/03
Pagina.:	2 van 16
Datum:	13 juli 2004

---

- 3.1.4 Aceton
- 3.1.5 Acetonitril
- 3.1.6 Isopropylalcohol (IPA)
- 3.1.7 Water van HPLC-kwaliteit
- 3.1.8 n-Butanol
- 3.1.9 Natriumsulfaat
- 3.1.10 Aluminiumoxide basisch, Alumina-B, Super I, of gelijkwaardig. Aktiveer de aluminiumoxide gedurende 16 uur bij 150°C. Laat het adsorbens afkoelen in een exsiccator. Desactiveer door aan 89 gram aluminiumoxide 11 ml water toe te voegen. Meng het geheel door goed schudden in glazen fles met stop tot alle klonten zijn verdwenen en homogeniseer hierna 16 uur op een rolapparaat.

### 3.2 Referentiestoffen en oplossingen

Stockoplossing referentiestoffen: 16 PAKs in acetonitril, SRM 1647.

De 16 PAKs worden geleverd in afgesloten ampullen, als mengsel in acetonitril; deze ijkmengseloplossingen worden als stockoplossing gebruikt.

Achter de code SRM 1647 volgt een toevoeging van een letter hetgeen afhankelijk is van de batch/datum van aanmaak. De concentraties van de individuele componenten zijn afhankelijk van de batch. Deze concentraties en de nauwkeurigheid hiervan worden weergegeven op bijgeleverde certificaten.

I.S.-mix: mengsel van twee Interne Standaarden, t.w. 6-methylchryseen en D12-benzo(k)fluoranteen, met een concentratie per analiet van ca 500 ng/ml in een geschikt oplosmiddel (meestal aceton).

Gebruik IS-mix voor extracties: van de IS-mix wordt, eventueel na verdunning, een volume van 100-1000 µl toegevoegd aan de matrix. De hoeveelheid hiervan wordt afgestemd op het eindvolume van de extractievloeistof (eventueel na concentratie), zodanig dat de eindconcentratie van elk van de IS ca 5 ng/ml is. De toegevoegde IS-mix laat men voorafgaande aan de extractie ca 30 min intrekken in de matrix.

Standaardoplossing: een verdunning uit de stockoplossing in aceton.

Werkoplossing: de standaardmengseloplossing, met hierin de beide Interne Standaarden in een concentratie van ca 5 ng/ml elk, die wordt gebruikt bij de analyse van series monsters ter identificatie en kwantificering.

*Bereiding standaardoplossing: 1.0 ml uit ampul SRM 1647 wordt overgebracht in een (amberkleurige) maatkolf van 25 ml en op volume gebracht met aceton.*

*Voor de bereiding van de werkoplossing wordt uit bovenstaande standaardoplossing 2.5 ml in een amberkleurige maatkolf van 100 ml gepipetteerd; hier wordt 1.0 ml IS-mix aan toe gevoegd en op volume gebracht met aceton. Als leidraad geldt, op basis van de laatst gebruikte batch ampullen, dat hierin de concentratie van naftaleen 20 ng/ml bedraagt (voor de bereiding van deze verdunning kunnen uiteraard andere volume eenheden worden gebruikt).*

*In principe zijn deze oplossingen, indien bewaard in de koelkast, tenminste 2 jaar houdbaar.*

### 3.3 Apparatuur en benodigdheden

- 3.3.1 Schudmachine voor mechanische extracties
- 3.3.2 Centrifuge voor buizen van 100 ml
- 3.3.3 Ultra-Turrax extractieapparaat.
- 3.3.4 MASE apparaat

---

SOP	LAC/M452/03
Pagina.:	3 van 16
Datum:	13 juli 2004

---

- 3.3.5 Reflux-extractie opstelling
- 3.3.6 Kuderna Danish indampapparaat
- 3.3.7 GPC opstelling (zie Fig. 1)
- 3.3.8 Vetorgel, NPLC-opstelling (zie Fig. 2)
- 3.3.9 RPLC-FLD opstelling uitgerust met een binaire gradiënpomp, autosampler, een fluorescentie detector (FLD) met de mogelijkheid tot de programmering in de tijd van tenminste 7 golflengteparen (excitatie/emissie), een kolomoven thermostateerbaar op een temperatuur van 20°C, een 250x4.6 mm ID LC-kolom gepakt met Vydac C18, 5 µm, 300 Å met daarvoor altijd geplaatst een guard column gepakt met hetzelfde materiaal en een chromatografie datasysteem voor de verwerking en opslag van data.
- 3.3.10 Waterbad

#### 4 Opslag van de monsters

De te onderzoeken monsters dienen koel (ca 5°C) en in het donker opgeslagen te worden. Niet-droge monsters moeten maximaal 2 weken na binnenkomst geëxtraheerd worden. Dierlijk- of humaan materiaal wordt bewaard in de diepvries (ca -20°C).

#### 5 Analysemethoden

##### 5.1. Extractiemethoden

###### 5.1.1 *Mechanisch schudden*

Toepassing voor o.a. *grond, sediment, gras, groente*. Weeg 5 gram materiaal (al of niet gedroogd) af in een centrifuge buis. Voeg toe IS-mix en 20 ml aceton. Reduceer bij volumineus materiaal de afgewogen hoeveelheid of vergroot het volume van de extractievloeistof. Schud gedurende 30 min. op de schudmachine en centrifugeer indien nodig vervolgens gedurende ca 3 min. Breng de aceton over een trechter met daarin een plukje watten, over in een maatkolf van 50 of 100 ml. Herhaal de extractie met 20 ml aceton en voeg deze toe aan de aceton van de eerder uitgevoerde extractie. Vul aan tot 50 of 100 ml met aceton. Injecteer hiervan 25 µl in het RPLC-FLD systeem. Vermeld in de rapportage of de gehalten gebaseerd zijn op nat of gedroogd materiaal.

###### 5.1.2 *Staande extractie*

Toepassing voor (gedroogde) zuidvruchten zoals *dadels, vijgen en rozijnen*. Weeg ca 25 gram van het monster af in een erlenmeyer met ingeslepen stop van 100 ml. Voeg toe IS-mix en 50 ml van een mengsel dichloormethaan-cyclohexaan (50:50; v/v). Sluit de erlenmeyer en schud de inhoud flink gedurende 1 minuut. Voer een staande extractie uit gedurende 1 nacht. Breng hierna 1 ml over in een glazen puntbuis, voeg 100 µl n-butanol toe en verwijder de extractie vloeistof m.b.v. verwarming middels een waterbad en een stikstofstroompje. Los hierna met een geschikt volume aceton het residu op. Injecteer hiervan 25 µl in het RPLC-FLD systeem.

###### 5.1.3 *Reflux extractie*

Toepassing voor sterk-PAK-absorberende matrices zoals *koolstofmaterialen (bijv. asresten) en vaste luchtstofdeeltjes (bijv. diesel particulates), eventueel inclusief filters*. Plaats een prop watten in het glazen buisje van het refluxapparaat. Breng in de glazen buis een kwartsfiltertje zodanig dat er een kuiltje is waarin het monstermateriaal (10-100 mg) kan worden afgewogen. Voeg IS-mix toe en dek het materiaal af met een pluk watten en duw het geheel onder in het buisje.

---

SOP	LAC/M452/03
Pagina.:	4 van 16
Datum:	13 juli 2004

---

Reflux gedurende 1 nacht met ca. 100 ml van het mengsel dichloormethaan-cyclohexaan (50:50; v/v). Voeg aan het verkregen extract 100 µl n-butanol toe en verwijder het oplosmiddel. Los het residu op in een geschikt volume aceton. Injecteer hiervan 25 µl in het RPLC-FLD systeem.

Opmerking: Indien niet het gehele filter gebruikt mag worden voor de analyse van PAKs wordt er een gedeelte van het filter genomen. Voor het knippen van het luchtstoffilter moet er gebruik gemaakt worden van een keramische schaar en een plastic pincet (om de eventuele analyse van zware metalen in het resterende luchtstoffilter mogelijk te maken).

Weeg het totale luchtstoffilter, knip er een gedeelte af en breng dit over in het glazen buisje van het refluxapparaat (zie boven). Weeg het resterende luchtstoffilter (het verschil in gewicht is de massa van het in behandeling genomen gedeelte van het luchtstoffilter). Indien gewenst kunnen op deze manier de gehalten PAKs per luchtstoffilter worden vermeld.

#### 5.1.4 MASE (microwave assisted solvent extraction)

Toepassing voor o.a. PUF-filters, luchtstoffilters en veegmonsters (watten, papier). Breng het te analyseren monster of een afgewogen deel ervan over in een MASE-extractiebuis. Voeg de IS-mix toe en in geval van PUF-filters 40 ml aceton en plaats op het PUF-filter twee glazen flesjes zodat bij het sluiten van de MASE-extractiebuis het filter volledig onder de extractievloeistof staat. Extraheer voor de overige matrices met 20 ml aceton. Voer de extractie uit gedurende 10 min bij 115°C.

Indien nodig filtreer na MASE de oplossing over gewassen watten en/of pas het volume aan (verdunnen). Injecteer hiervan 25 µl in het RPLC-FLD systeem.

#### Opmerkingen:

- MASE is geschikt voor veel matrices en zal veelal geschikt zijn voor niet genoemde matrices of kan een goed alternatief zijn voor de in deze SOP genoemde extractietechnieken.
- De MASE extracten van de luchtstoffilters en de veegmonsters kunnen eveneens gebruikt worden voor analyse op dioxinen.

#### 5.1.5 Ultra Turrax extractie

Toepassing voor vochtige biologische materialen met een vetgehalte lager dan ca 5% zoals *worm en niet-vette vis*. Breng een hoeveelheid van 1-2 g monster in een glazen centrifugebuis, voeg IS-mix toe en 10 ml cyclohexaan en 9 ml isopropylalcohol (IPA). Macereer met de Ultra Turrax de oplossing gedurende 2 min. Voeg toe 10 ml water en macereer 1 min. Centrifugeer de oplossing (ca 3000 rpm) gedurende 3 min. Breng de organische fase via een trechter met natriumsulfaat over in een Kuderna Danish (KD) apparaat. Voor de (optionele) vetbepaling moet de gecalibreerde glazen buis met toevoeging van enkele kooksteentjes vooraf gewogen worden. Voeg toe 10 ml IPA-cyclohexaan (13:87; v/v) aan de matrix in de buis en macereer gedurende 1 min. Centrifugeer de buis gedurende 3 min en voeg hierna de organische oplossing toe aan de organische fase in het KD-indampapparaat. Spoel de natriumsulfaat na met ca. 10 ml cyclohexaan. Concentreer de oplossing met het KD-apparaat geplaatst op een waterbad met een temperatuur ingesteld op ca. 100°C.

Verwijder het restant oplosmiddel m.b.v. een stikstofstroompje. Weeg voor de vetbepaling hierna opnieuw de buis. (Opmerking: vanwege het residu vet is toevoegen van n-butanol als 'holder' niet nodig). Los het residu op in 2 ml petroleum ether. Injecteer hiervan voor de cleanup 200 µl in het GPC systeem (zie Fig. 1 en paragraaf 5.2).

#### 5.1.6 Oplossen in iso-hexaan

Toepassing voor plantaardige vetten en oliën, zoals *zonnebloemolie, olijfolie, boter en vetzuren*.

Weeg 0.45 gram materiaal af in een maatkolf van 10 ml, voeg IS-mix (oplossing in iso-hexaan) toe en breng deze op volume met iso-hexaan. Injecteer 500 µl op de silica kolom van het vetorgel (zie Fig. 2 en paragraaf 5.2).

---

SOP	LAC/M452/03
Pagina.:	5 van 16
Datum:	13 juli 2004

---

### 5.1.7 Verzeping (op basis van Referentie 8.3)

Toepassing voor vetachtige monsters, zoals *vlees, vis, vetten* en met *olie en/of zwavelverbindingen verontreinigde grond*. Middels een alkalische hydrolyse van de matrix, worden de vetten verzeept en zwavelverbindingen afgebroken. Breng een hoeveelheid monster (1-5 g) in rondbodemkolf en voeg de IS-mix toe. Voeg daarna toe KOH pellets (5 g voor grond en 10 g voor biologisch materiaal), 100 ml methanol en enkele kooksteentjes. Plaats hierop een koeler en reflux m.b.v. een verwarmingsmantel de inhoud gedurende twee uur. Filtreer na afkoeling de oplossing over een Whatman 113 v filter (of gelijkwaardig) in een 250 ml scheitrechter.

Extraheer de inhoud door schudden met twee keer 50 ml n-pentaaan, waarbij de pentaan eerst gebruikt wordt voor het spoelen van de rondbodemkolf. Na scheiding wordt de pentaanfase opgevangen en de waterige fase opnieuw geëxtraheerd met 100 ml n-pentaaan. De samengevoegde pentaanextracten worden gedroogd over natriumsulfaat en geconcentreerd tot ca. 4 ml m.b.v. een KD-indampapparaat. Na toevoeging van 100 µl n-butanol wordt de pentaanfase weggedampt en het residu opgelost in een geschikt volume aceton. Indien noodzakelijk, kan het geconcentreerde pentaanextract gezuiverd worden middels kolomchromatografie over aluminiumoxide (zie 5.2.3). *Alternatieve verzepingsmethode: zie Referentie 8.4.*

## 5.2 Cleanup methoden

De (optioneel) toe te passen geautomatiseerde cleanup methoden staan schematisch weergegeven in Fig. 1 (GPC) en Fig. 2 (NPLC). De keuze van de methode is in grote mate afhankelijk van het percentage vet van het monstermateriaal. Globaal geldt dat voor monsters met minder dan 5% vet GPC wordt toegepast. Voor monsters met een hoger vetpercentage en zeker voor plantaardige oliën en vetten wordt NPLC toegepast. Beide methoden beogen een scheiding tussen de meegeëxtraheerde vetten en analieten. De grootte van de op te vangen fractie, met daarin de te analyseren PAKs, kan worden bepaald door de analyse van een oplossing met relatief hoge concentraties aan analieten en UV-detectie.

Voor de analyse van met name grond(slib)monsters met een hoge achtergrondstoring kan kolomchromatografie over aluminiumoxide als zuivering worden toegepast.

### 5.2.1 GPC (zie Fig. 1)

Start de LC-pomp op met een flow van 0.2 ml/min en verhoog de flow naar 1 ml/min middels stappen van 0.2 ml/min, zodat de drukopbouw op de GPC-kolom geleidelijk verloopt. Haal met de autosampler 300 µl uit de vial en injecteer deze in de 200 µl loop van de injectiekraan. Injecteer vervolgens de inhoud van de loop op de GPC-kolom. Stuur de eerste 10 ml eluens (dichloormethaan fractie 0-10 min) van de kolom naar 'waste' en vang vervolgens 6 ml op in een gecalibreerde buis. Voeg aan de opgevangen fractie toe 100 µl n-butanol en een paar kooksteentjes. Plaats de buis in een bekglas met warm water (ca 60°C) dat op een heet waterbad (ca. 90°C) geplaatst is. Concentreer de vloeistof tot een volume van ca. 0.5 ml middels zachtjes koken. Indien nodig reduceer de snelheid van indampen met een stikstofstroompje. Verwijder handmatig het restant dichloormethaan voorzichtig m.b.v. een stikstofstroompje, zodat alleen een residu n-butanol overblijft. Los het residu op in een geschikt volume (meestal 0.5, 1 of 2 ml) aceton.

Opmerking: Vetbepaling is ook mogelijk door na GPC (i) het vooraf gewogen autosamplerflesje (= gewicht G1) te 'decappen', (ii) de open vial gedurende 1 nacht over in de zuurkast te plaatsen, en (iii) het flesje opnieuw te wegen (= gewicht G2).

Uitgaande van een oplossing van 1.0 ml waarin zich G gram monstermateriaal bevindt, komt het vetgehalte (VG in %) overeen met:

$$VG = \{(G2-G1)/G \times 10/7\} \times 100\%$$

SOP LAC/M452/03  
 Pagina.: 6 van 16  
 Datum: 13 juli 2004

### 5.2.2 Vetorgel (zie Fig. 2)

Stel de flow op de silicakolom in op 1 ml/min en conditioneer voor aanvang van de eerste analyse de kolom met iso-hexaan (of vervanger, zie opm 7.3) gedurende ca. 20 min. Injecteer 500 µl monsteroplossing overeenkomend met 45 mg vet/olie per ml iso-hexaan.

Vang de fractie vanaf tijdstip 1 min. tot tijdstip 5 min. op. Voeg toe 100 µl n-butanol en enkele kooksteentjes. Verwijder de iso-hexaan voorzichtig door te verwarmen op het waterbad en m.b.v. een stikstofstroompje. Los het residu op in een geschikt volume (meestal 0.5; 1 of 2 ml) aceton. Injecteer hiervan 25 µl in het RPLC-FLD systeem.

### 5.2.3 Chromatografie over aluminiumoxide

Deze methode gaat uit van een grondextract opgelost in 1 ml petroleum ether (PE) of een oplosmiddel van gelijkwaardige polariteit. Breng in de chromatografiebuis (230 x 6 mm ID) een propje kwartswol, 2 g gedesactiveerde aluminiumoxide en ca. 0.5 g natriumsulfaat. Bepaal vooraf het volume PE dat nodig is om de PAKs van de kolom te elueren. Breng het extract op de kolom en spoel na met 3 x 1 ml PE. Elueer met het benodigde volume PE. Voeg aan het opgevangen eluaat 100 µl n-butanol toe en verwijder de PE fase m.b.v. verwarming (ca. 40 °C) en een stikstofstroompje.

## 5.3 RPLC-FLD-analyse

### 5.3.1 RPLC-FLD condities

Voer de instrumentele analyse uit met behulp van een binaire gradiënt elutie (flow 1.0 ml/min) m.t.v. onderstaande schema's voor elutie en golflengteprogrammering.

Schema gradiënt:

Stap	Tijd (min)	% A (acetonitril)	% B (water)
1	0	40	60
2	5	40	60
3	35	100	0
4	55	100	0
5	56	40	60
6	60	40	60

Schema golflengteprogrammering:

Stap	Tijd (min)	$\lambda_{ex}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	PAK
1	0.0	275	325	naftaleen
2	19.2	253	333	acenafteen, fluoreen
3	22.7	250	375	fenantreen, antraceen
4	25.6	263	420	fluorantheen, pyreen
5	29.5	270	382	benzo(a)antraceen, chryseen, 6-methylchryseen (IS)
6	35.8	297	417	benzo(b)fluorantheen, D12-benzo(k)fluorantheen (IS), benzo(k)fluorantheen, benzo(a)pyreen, dibenzo(ah)antraceen, benzo(ghi)peryleen



SOP	LAC/M452/03
Pagina.:	7 van 16
Datum:	13 juli 2004

7	43.5	302	506	indeno(123-cd)pyreen
---	------	-----	-----	----------------------

De tijden waarop de golflengten veranderd moeten worden zijn afhankelijk van de exacte samenstelling van de mobiele fase, de temperatuur en de performance van de LC-kolom. Het is dus mogelijk dat deze tijden enigszins aangepast moeten worden.

### 5.3.2 In gebruikname RPLC-FLD methode

LC-systeem wordt opgestart met een standaardinjectie. Deze wordt visueel beoordeeld en het PAK-patroon moet overeenkomen met standaardinjecties van voorgaande series. Dat wil zeggen, alle 15 PAKs moeten aanwezig zijn en geen opvallende verschillen in gevoeligheid vertonen. In geval van twijfel moet overleg plaatsvinden met onderzoeksleider.

Bij een discontinuïteit in gebruik van de opstelling van meer dan twee maanden of na vervanging van de detectorlamp dient de opstelling opnieuw te worden gecontroleerd op rechtevenredigheid. De rechtevenredigheid van het RPLC-FLD-systeem wordt gecontroleerd door injectie van twee verschillende standaardoplossingen bestaande uit de werkoplossing en een standaard met minimaal 5x verschil in concentratie t.o.v. van de werkoplossing. De afwijking van de responsfactor tussen beide metingen moet kleiner zijn dan 10 %. De responsfactor is hierbij piekhoogte (omgerekend voor een zelfde gevoeligheids-instelling) gedeeld door de concentratie.

Een voorbeeld van de RPLC-FLD analyse van een werkoplossing is afgebeeld in Fig. 3.

### 5.3.3 Analyse monsterextracten

Injecteer bij de LC-analyse minimaal één werkoplossing per serie van maximaal 5 monsters. De afwijking in retentie en piekhoogte van twee opeenvolgende standaarden of van alle tijdens de analyseserie geanalyseerde standaarden mag hierbij niet meer bedragen dan respectievelijk 2.5 en 10 %. Indien de piekhoogte van het monsterextract buiten het lineaire meetgebied valt wordt een verdunning gemaakt van het monsterextract dat opnieuw (instrumenteel) geanalyseerd wordt. Voor een positieve identificatie van de analieten op grond van de retentietijd mag de retentie van de analieten in het monsterextract niet meer dan  $\pm 2.5$  % afwijken (conform EU richtlijn 2002/657/EC) van de retentie van de analieten van een standaardoplossing.

Ook dient de piekvorm van de analiet (breedte en tailing) in standaardoplossing en monsterextract met elkaar overeen te komen. Controle hiervan geschiedt op basis van een visuele inspectie van het chromatogram.

Kwantificering van de analieten in de oplossing vindt plaats middels éénpuntscalibratie. Hierbij wordt het signaal van een piek in het monsterextract vergeleken met de qua retentietijd overeenkomende piek van de werkoplossing die zich in het lineaire gebied bevindt.

Tevens wordt de respons(en) van de toegevoegde interne standaarden gecontroleerd.

Voor het juist functioneren van een IS mag er in het chromatogram van het monster geen signaal op de plaats van een IS zijn. Hiervoor is echter geen garantie, zodat met name bij een verhoogd signaal de oorzaak een onderliggende storende component kan zijn. Als vuistregel geldt dat de recovery van de IS (meestal is dit D12-benzo(k)fluoranteen) moet liggen tussen de 80 en 120%. Bij een lagere waarde (< 80%) in één of meerdere monsters van een meetserie worden voor alle monsters van deze serie de gehalten van de PAKs voor het verlies van de IS gecorrigeerd.

Een recovery van de IS groter dan 120% kan veroorzaakt worden door een onderliggende storing. Een indicatie hiervoor is een afwijking van de verhouding tussen de piekhoogtes van de beide IS welke overeen moet komen met die van de werkoplossing (afwijking < 15%). Bij een juiste verhouding wordt bij een overschrijding van de recovery (> 120%) in monsters, ook hier in alle monsters van de meetserie de concentraties van de PAK gecorrigeerd. Indien de verhouding niet

---

SOP	LAC/M452/03
Pagina.:	8 van 16
Datum:	13 juli 2004

---

goed is, wordt geen correctie toegepast. Van deze afwijking wordt wel melding gemaakt in de rapportage.

In de praktijk wordt de onderste analysegrens van een PAK meestal bepaald door het achtergrondsignaal(en) van de betreffende matrix. Het te halen niveau van de onderste analysegrens van de analiet wordt dan ook vastgesteld op basis van een chromatograminspectie van de analyse van een monsterextract.

Uit de resultaten van analyses van PAKs bij ringonderzoek SETOC is gebleken dat voor acenaften vaak Z-scores >2 worden verkregen. Analyse van deze PAK in sedimentmonsters wordt daarom niet uitgevoerd.

*Vanwege de diversiteit van de combinaties matrix/extractie/cleanup is de weergave in deze SOP van de formules voor de berekening van gehalten niet zinvol. In elk onderzoek is er altijd middels een collegiale toets een onafhankelijke controle van de berekening van een opgegeven gehalte.*

Met uitzondering van de lucht- en/of depositiemonsters worden de gehalten van de individuele PAKs in de monsters gerapporteerd als ng PAK per gram aangeboden product (ng/g). Voor lucht en depositie(veeg)monsters worden de gehalten van de individuele PAKs gerapporteerd als het absolute aantal ng PAK aanwezig in het aangeboden monster of in ng/m<sup>3</sup>.

## **6 Kwaliteitscriteria**

### 6.1 Algemeen

In geval van calamiteiten ontbreekt veelal de aanlevering van blanco monstermateriaal. Mede door het feit dat achtergrond concentraties van PAKs vrijwel altijd aanwezig zijn in o.a. milieumonsters is de validatie van een toegepaste methode middels recovery-experimenten op geschikt monstermateriaal niet altijd goed mogelijk.

Dit betekent bijvoorbeeld voor de analyse van filters met luchtstof dat er geen referentie cq blanco oefenmateriaal aanwezig is. Borging van de analyseresultaten berust dan op het juist uitvoeren van de analyse van monsterextracten (zie 5.3).

Controle van de juistheid van de analysemethode is er door (i) het gebruik van SRM standaardoplossingen van de PAKs, (ii) het meedoen aan ringonderzoeken en indien mogelijk, (iii) het analyseren van SRMs (bijv. SRM 1650, dieselparticulate matter t.b.v. luchtstofanalyses). Voor een matrix waarin de achtergrondconcentratie aan PAKs gewoonlijk laag is en die tevens beschikbaar is (bijv. zonnebloemolie) wordt een validatie uitgevoerd met recovery experimenten. Als vuistregel geldt dat er voor kortlopende (meestal eenmalige) onderzoeken twee recoveries op een gewenst niveau uitgevoerd worden indien de voorbereiding en analyse van de te onderzoeken monsters binnen twee dagen verricht kunnen worden. De waarden van de recoveries moeten, eventueel met correctie middels IS, liggen tussen de 70-120%. Bij afwijking hiervan wordt overlegd met de onderzoeksleider.

### 6.2 Blanco bepaling

Bepaal de blanco waarde van (i) de chemicaliën en indien aanwezig (ii) een blanco monster, door hiermee de gehele analyse uit te voeren. Als in het chromatogram van de blanco bepaling interfererende pieken aanwezig zijn op de plaatsen van de analieten kan overwogen worden de analyses te verrichten met toepassing van correctie voor het "blanco" signaal. Dergelijke correcties zullen in de rapportage worden vermeld.

---

SOP	LAC/M452/03
Pagina.:	9 van 16
Datum:	13 juli 2004

---

### 6.3 Voortgang analyse bij problemen

Het is mogelijk dat aan de onder paragrafen 6.1 - 6.2 genoemde eisen niet kan worden voldaan. Indien binnen de beschikbare tijd problemen niet kunnen worden opgelost dient overleg gepleegd te worden met de onderzoeksleider. Afwijkingen komen in de rapportage tot uitdrukking.

## **7 Opmerkingen**

- 7.1 Bij calamiteiten kan de concentratie PAKs behoorlijk hoog zijn. Aanbevolen wordt om in geval van verdenking (info kleur en geur) in eerste instantie verdunde extracten te injecteren.
- 7.2 Het gebruik van de IS-mix dient met name om te corrigeren voor (onverwachte) verliezen t.g.v. adsorptie van PAKs aan het (onbekende) monstermateriaal. Indien bekend is dat dit soort verliezen niet optreden bij te analyseren (bekende) matrices is het gebruik van de IS-mix facultatief.
- 7.3 Bij de cleanup methode m.b.v. vetorgel is hexaan (vermeld in voorgaande versies van deze SOP) vanwege toxische eigenschappen vervangen door iso-hexaan.  
Bij de ultra-turrax methode en de reflux-extractiemethode is hexaan vervangen door cyclohexaan. Uit de resultaten van het Quasimeme ringonderzoek (PAKs in biota) blijkt dat dit bij de ultra-turrax methode geen effect heeft op de resultaten.  
Bij testen op SRM 1650 is gebleken dat de extractie-efficiëntie voor de zwaardere PAKs bij gebruik van dit extractiemiddel lager (ca 20%) is dan bij gebruik van hexaan. Als de opbrengsten onvoldoende zijn moet worden terug gegaan naar het gebruik van hexaan totdat een beter alternatief is gevonden.
- 7.4 Analyse van PAKs is ook mogelijk met GC/MS. Dit kan (facultatief) toegepast worden voor het verkrijgen van extra informatie omtrent identificatie en concentraties (semi-kwantitatief) van PAKs in extracten.
- 7.5 De in 5.3.1 genoemde RPLC scheidingscondities zijn op basis van de toegepaste apparatuur en het gebruik van de genoemde mobiele en stationaire fase. Verandering hierin leidt tot andere condities, die vermeldt worden in het logboek van de uitvoerende analist.

## **8 Referenties**

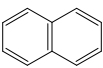
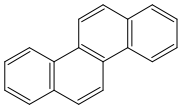
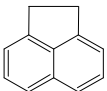
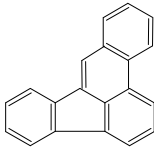
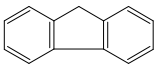
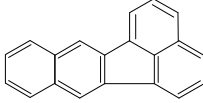
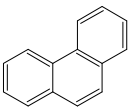
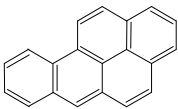
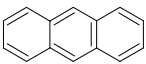
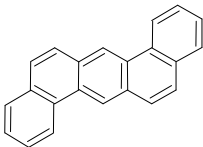
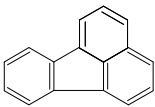
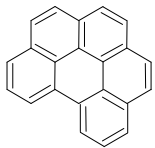
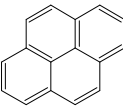
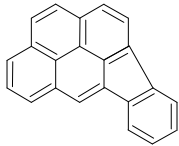
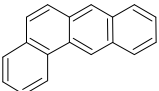
- 8.1 D. Mooibroek, R. Hoogerbrugge, B.H.G. Stoffelsen, E. Dijkman, C.J. Berkhoff, E.A. Hogendoorn, *Comparison of various extraction techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in worms*, J. Chromatogr. A 975 (2002) 165-173.
- 8.2 C.J. Berkhoff, E. Dijkman, E.A. Hogendoorn, *Rapid screening on selected PAHs in air dust samples from fire catastrophe emissions*, in preparation (2004).
- 8.3 C.A. Kelly, R.J. Law and H.S. Emerson, "Methods of analysing hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in marine samples", Aquatic Environment Protection Analytical Methods, Number 12, CEFAS, Lowestoft, 2000.
- 8.4 W. Traag, L.A.P. Hoogenboom, G. v.d. Weg, A.J. Baars, T. Schouten, *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in animal feeds, animal fats, vegetable oils/fats, fatty acids*, RIKILT Report 2001.006, 2001, Wageningen, The Netherlands.

SOP LAC/M452/03  
Pagina.: 10 van 16  
Datum: 13 juli 2004

---

SOP LAC/M452/03  
 Pagina.: 11 van 16  
 Datum: 13 juli 2004

*Tabel 1. Namen en structuren van de PAKs*

Naam PAK	Structuur	Naam PAK	Structuur
Naftaleen		Chryseen	
Acenafteen		Benzo(b)fluorantheen	
Fluoreen		Benzo(k)fluorantheen	
Fenantreen		Benzo(a)pyreen	
Antraceen		Dibenzo(ah)antraceen	
Fluorantheen		Benzo(ghi)peryleen	
Pyreen		Indeno(123cd)pyreen	
Benzo(a)antraceen			

SOP LAC/M452/03  
Pagina.: 12 van 16  
Datum: 13 juli 2004

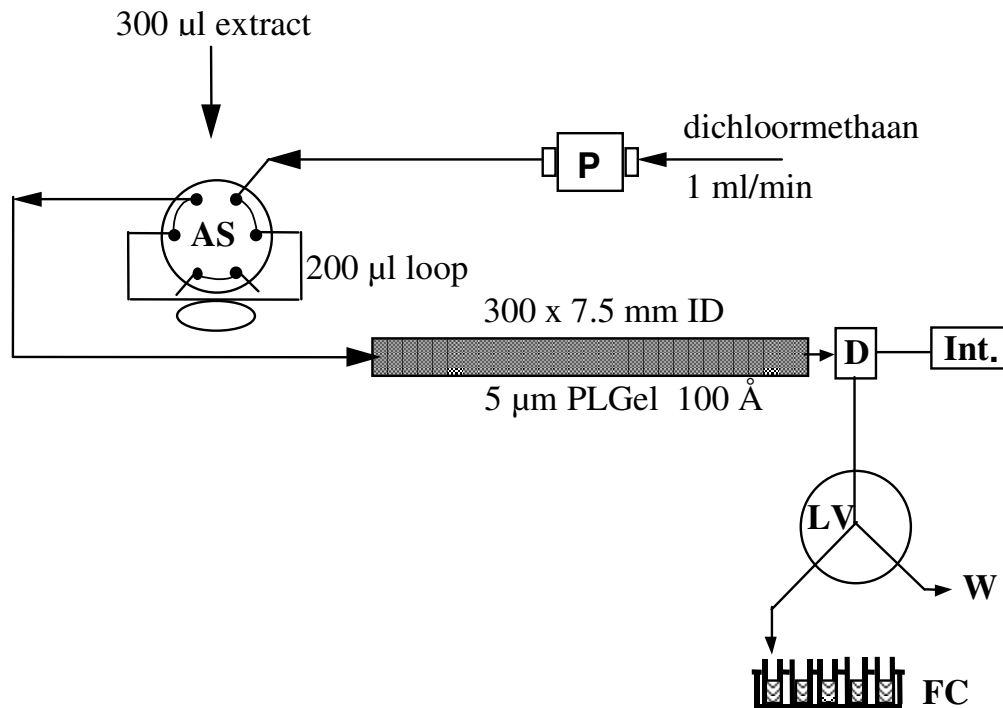


Fig. 1. Schematische weergave van de GPC-opstelling. AS = autosampler; P = HPLC pomp; D = UV detector (254 nm); Int = integrator of recorder; LV = drieweg-lagedrukschakelkraan; FC = fraktiecollector; W = waste (afval).

SOP LAC/M452/03  
 Pagina.: 13 van 16  
 Datum: 13 juli 2004

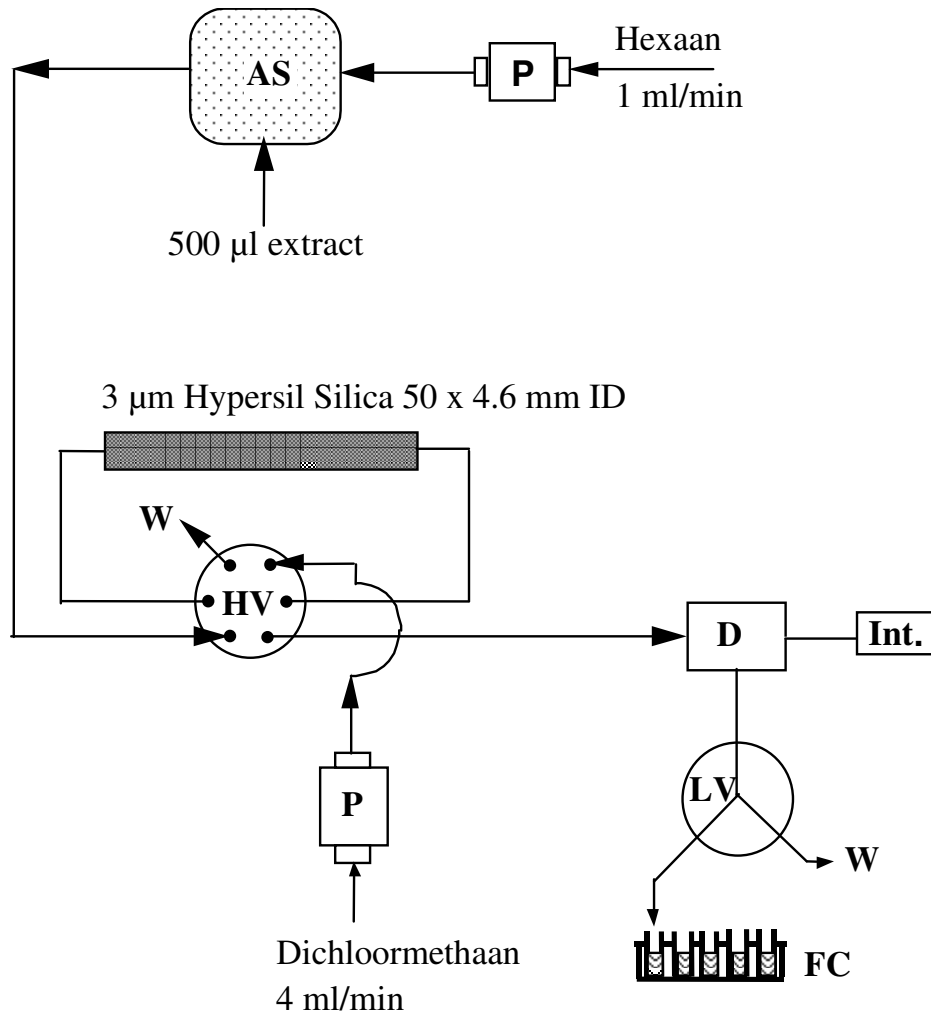
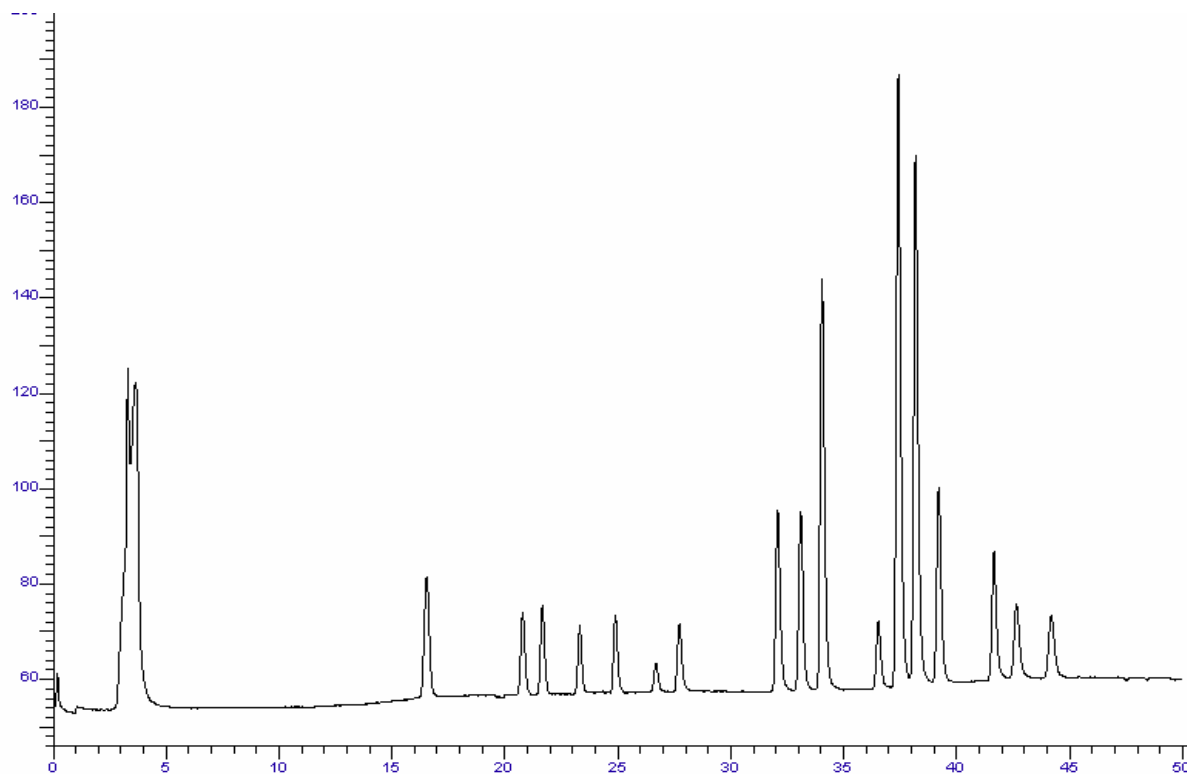


Fig. 2. Schematische weergave van het vetorgel. AS = autosampler (indicatief injectievolume); P = HPLC pomp; HV = zesweg hogedrukschakelkraan D = UV detector (214 nm); Int = integrator of recorder; LV = drieweg-lagedrukschakelkraan; FC = fraktiecollector; W = waste (afval).

SOP LAC/M452/03  
 Pagina.: 14 van 16  
 Datum: 13 juli 2004



Time (min)	PAH compound	Peak height	Concentration (ng/ml)	Ex/Em (nm)
16.54	Naphtalene	25469	20.13	275/325
20.79	Acenaphtene	17450	20.77	253/333
21.66	Fluorene	18746	4.75	253/333
23.32	Phenanthrene	14222	3.42	250/375
24.89	Anthracene	16355	0.79	250/375
26.68	Fluoranthene	6024	7.64	263/420
27.73	Pyrene	14102	8.47	263/420
32.08	Benzo[a]anthracene	38018	4.09	270/382
33.09	Chrysene	37586	3.67	270/382
34.05	6-Methylchrysene*	86272	5.02	270/382
36.53	Benzo[b]fluoranthene	13963	4.17	297/417
37.42	Benzo[k]fluoranthene-d <sub>12</sub> *	128393	5.12	297/417
38.19	Benzo[k]fluoranthene	111027	4.72	297/417
39.21	Benzo[a]pyrene	41177	4.91	297/417
41.65	Dibenzo[ah]anthracene	26921	3.54	297/417
42.65	Benzo[ghi]perylene	15717	3.68	297/417
44.19	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	13086	4.28	302/506

\*) interne standaarden

Fig. 3. RPLC-FLD analyse van de werkstandaard van 15 PAKs.



SOP LAC/M452/03  
 Pagina.: 15 van 16  
 Datum: 13 juli 2004

## Bijlage I. Snelle analysemethode in geval van calamiteiten.

### 1 Doel van de snelle analysemethode

Het verkrijgen van een snelle indicatie van de hoeveelheid benzo(a)pyreen en een vijftal andere PAKs met een hoge carcinogene potentie te weten benzo(a)anthraceen, benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorathleen, dibenzo(ah)anthraceen en indeno(1,2,3-cd)pyreen, in monsters afkomstig van calamiteiten (branden). Dit zijn meestal luchtstoffilters of depositiemonsters (veegmonsters).

### 2 Principe

De monsters worden geëxtraheerd met MASE met aceton als extractiemiddel, waarna de extracten zonder verdere voorbewerking instrumenteel worden geanalyseerd met een verkorte uitvoering van de gebruikelijke RPLC-FLD methode.

### 3 Analysemethode

#### 3.1 MASE (microwave-assisted solvent extraction)

Toepassing voor luchtstoffilters en veegmonsters (watten, papier), met dezelfde monstervoorbewerking als bij de analyse van de 16 EPA-PAKs.

Breng het te analyseren monster of een afgewogen deel ervan over in een MASE-extractiebuis. Voeg de IS-mix toe, laat dit ca 30 minuten intrekken om te checken of het te onderzoeken materiaal sterk adsorberende eigenschappen heeft. Extraheer de matrices met 20 ml aceton gedurende 10 minuten bij 115°C.

Filtreer, indien nodig, na MASE de oplossing over gewassen watten en/of pas het volume aan (verdunnen). Injecteer hiervan 25 µl in het RPLC-FLD systeem.

#### 3.2 RPLC-FLD-analyse

##### 3.2.1 *RPLC-FLD condities*

Voer de instrumentele analyse uit (zie Hoofdstuk 3 punt 3.3.9 voor RPLC-FLD opstelling) met behulp van een isocratische elutie met 100% acetonitril (flow 1.0 ml/min) en volgens onderstaand schema voor golflengteprogrammering.

*Schema golflengteprogrammering:*

Stap	Tijd (min)	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	PAK
1	0.0	367	408	benzo(a)anthraceen, benzo(b)fluorantheen, D12-benzo(k)fluorantheen (IS), benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen
2	8.3	297	417	dibenzo(a,h)anthraceen
3	10.0	302	506	indeno(123cd)pyreen

---

SOP	LAC/M452/03
Pagina.:	16 van 16
Datum:	13 juli 2004

---

De tijden waarop de golflengten veranderd moeten worden zijn afhankelijk van de exacte samenstelling van de mobiele fase, de temperatuur en de performance van de LC-kolom. Het is dus mogelijk dat deze tijden enigszins aangepast moeten worden.

### 3.2.2 *In gebruikname snelle RPLC-FLD methode*

Het LC-systeem wordt opgestart met een injectie van de werkoplossing (zie Hoofdstuk 3 punt 3.2). Deze wordt visueel beoordeeld en het PAK-patroon moet overeenkomen met standaardinjecties van voorgaande series. Dat wil zeggen, alle bovengenoemde 7 PAKs moeten aanwezig zijn en geen opvallende verschillen in gevoeligheid vertonen. In geval van twijfel moet overleg plaatsvinden met de onderzoeksleider.

De rechtevenredigheid van het RPLC-FLD-systeem wordt gecontroleerd door injectie van twee verschillende standaardoplossingen bestaande uit de werkoplossing en een standaard met minimaal 5x verschil in concentratie t.o.v. van de werkoplossing. De afwijking van de responsfactor tussen beide metingen moet kleiner zijn dan 10 %. De responsfactor is hierbij piekhoogte (omgerekend voor een zelfde gevoeligheidsinstelling) gedeeld door de concentratie.

Een voorbeeld van de snelle RPLC-FLD analyse van een werkoplossing is afgebeeld in Fig. 4.

### 3.2.3 *Analyse monsterextracten*

Injecteer bij de LC-analyse minimaal één werkoplossing per serie van maximaal 5 monsters. De afwijking in retentie en piekhoogte van alle tijdens de analyseserie geanalyseerde werkstandaarden mag hierbij niet meer bedragen dan respectievelijk 5 en 10 %. Indien de piekhoogte van een PAK in het monsterextract buiten het lineaire meetgebied valt wordt het extract verdund en opnieuw (instrumenteel) geanalyseerd.

Voor een positieve identificatie van de analieten op grond van de retentietijd mag de retentie van de analieten in het monsterextract niet meer dan  $\pm 5$  % afwijken van de retentie van de analieten van een standaardoplossing.

Kwantificering van de analieten in de oplossing vindt plaats middels éénpuntscalibratie. Hierbij wordt het signaal van een piek in het monsterextract vergeleken met de qua retentietijd overeenkomende piek van de werkoplossing die zich in het lineaire gebied bevindt.

Tevens wordt de respons van de toegevoegde interne standaard D12-benzo(k)fluorantheen gecontroleerd. Als vuistregel geldt dat de recovery van de IS moet liggen tussen de 80 en 120%. Omdat het bij deze snelle analysemethode om een indicatie van de gehalten gaat worden geen correcties toegepast bij afwijkende recoveries voor de IS. Van een afwijking wordt wel melding gemaakt in de rapportage.

Bij vuile monsterextracten kan het noodzakelijk zijn na analyse van een monsterextract een analyse van alleen aceton uit te voeren om verstoring van het volgende chromatogram te voorkomen.

Een juiste integratie van dibenzo(ah)anthraceen wordt bemoeilijkt door matrix interferentie, waardoor de gehalten de helft of soms wel een factor 10 lager kunnen zijn dan de waarden gemeten met de bestaande methode.

Voor lucht- en/of depositiemonsters worden de gehalten van de individuele PAKs gerapporteerd als ng PAK per m<sup>3</sup> lucht of ng PAK aanwezig in het aangeboden monster.

## 4 **Kwaliteitscriteria**

### 4.1 Algemeen

Controle van de juistheid van de analysemethode is er door het analyseren van o.a. SRM 1649a Urban Dust.

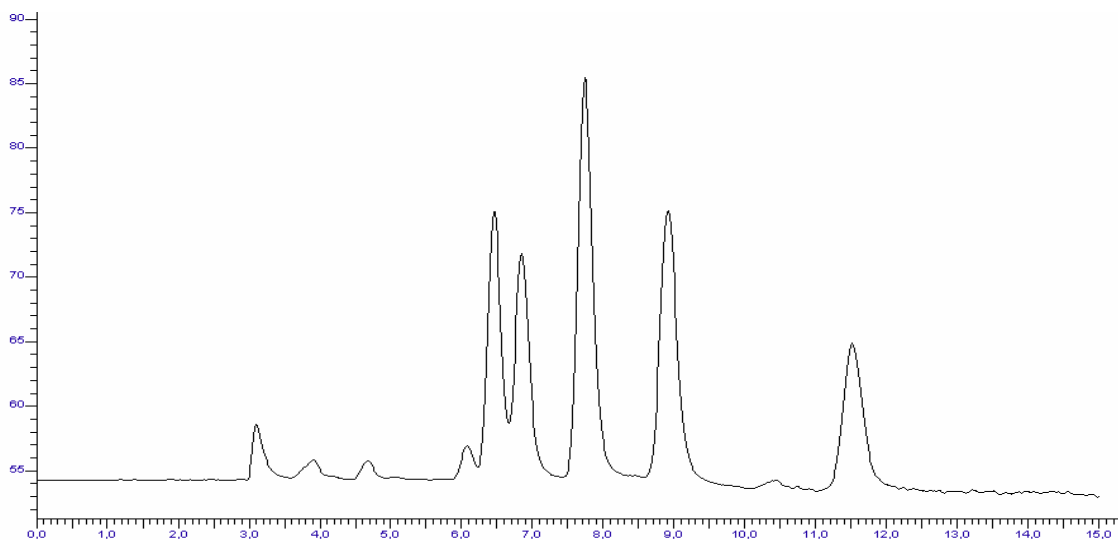
Geprint geldig tot 14 dagen na: 29-06-06

SOP LAC/M452/03  
 Pagina.: 17 van 16  
 Datum: 13 juli 2004

Door de compactheid van het chromatogram is de kans op interferenties groter. Mede daardoor is de spreiding in de analyseresultaten verkregen met de snelle methode een factor 2 à 3 hoger dan bij de bestaande methode. Voor dibenzo(ah)anthraceen is de spreiding nog groter door een combinatie van het vaak lage gehalte en matrix interferentie.

#### 4.2 Blanco bepaling

Bepaal de blanco waarde van (i) de chemicaliën en indien aanwezig (ii) een blanco monster, door hiermee de gehele analyse uit te voeren. Als in het chromatogram van de blanco bepaling interfererende pieken aanwezig zijn op de plaatsen van de analieten kan overwogen worden de analyses te verrichten met toepassing van correctie voor het “blanco” signaal. Dergelijke correcties zullen in de rapportage worden vermeld.



Time (min)	PAH compound	Peak height	Concentration (ng/ml)	Ex/Em (nm)
3.91	Fluoranthene	1418	7.64	367/408
4.67	Benzo[a]anthracene	1364	4.09	367/408
6.08	Benzo[b]fluoranthene	2670	4.17	367/408
6.46	Benzo[k]fluoranthene-d <sub>12</sub> *	20951	5.12	367/408
6.85	Benzo[k]fluoranthene	17661	4.72	367/408
7.74	Benzo[a]pyrene	31475	4.91	367/408
8.91	Dibenzo[ah]anthracene	21369	3.54	297/417
11.51	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	11491	4.28	302/506

\*) internal standard

Fig.4. Snelle RPLC-FLD analyse van de PAKs werkstandaard.

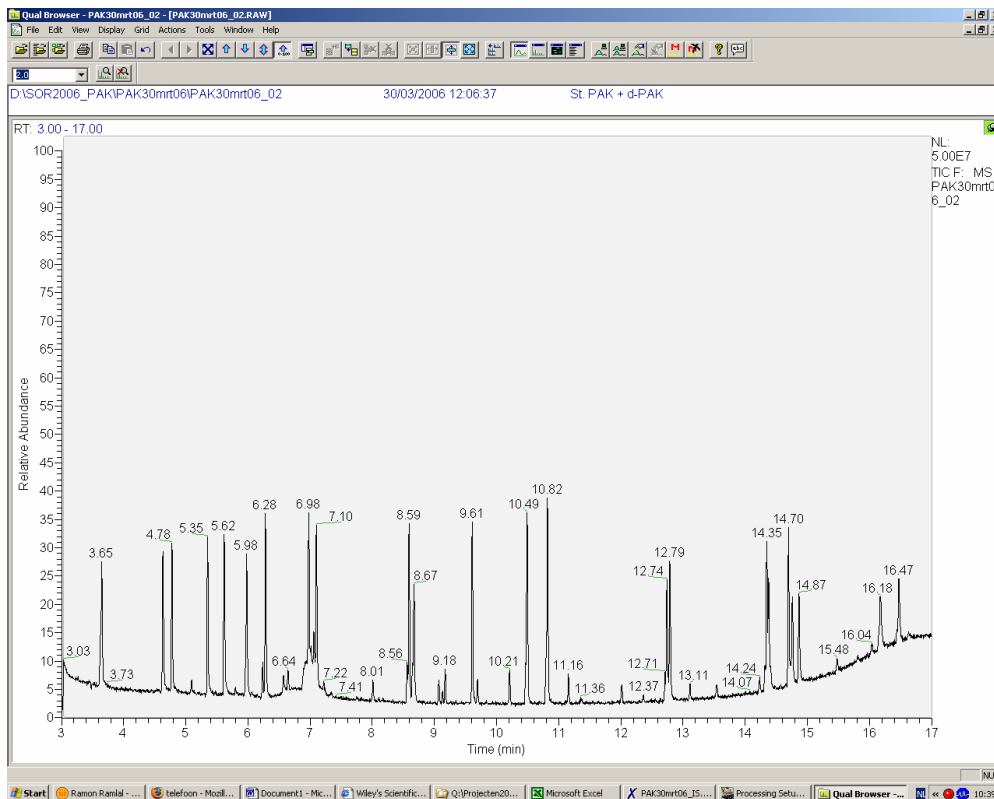
## Bijlage 2: Overzicht van geoptimaliseerde GC-MS- condities

### GC-MS-methode voor PAK

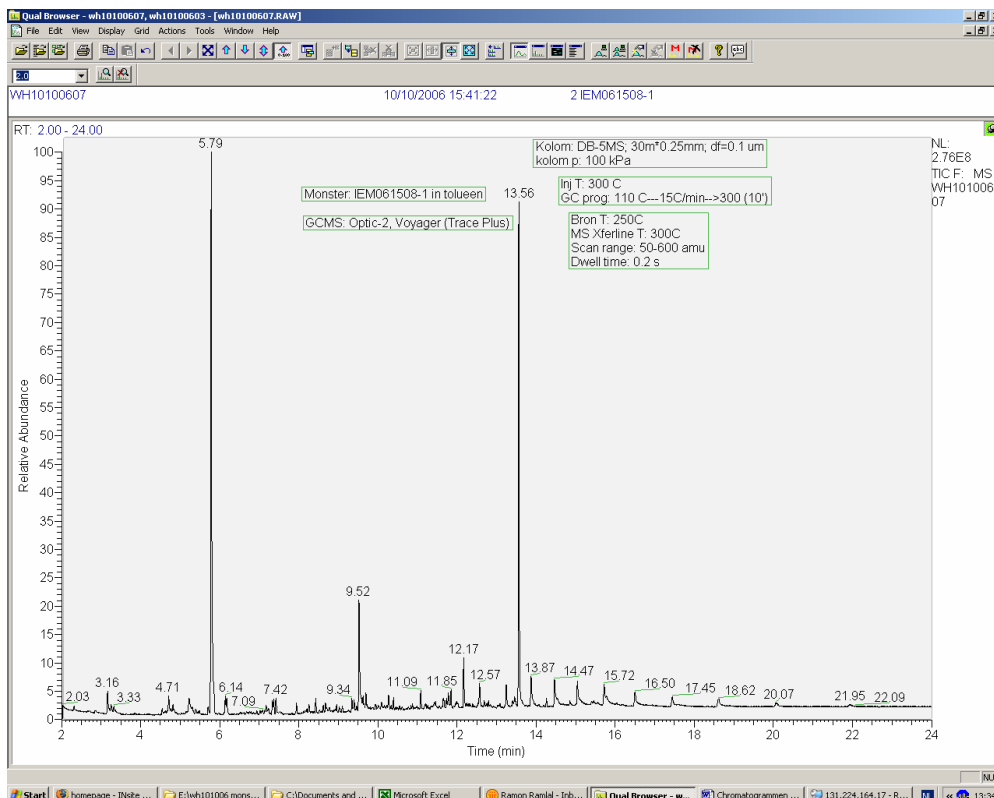
PAK-analyse met behulp van GC-MS
Kolom: RTX-1, 30m * 0.25mm; df=0.25 um
Autosampler (AS800)
Sample volume: 1 uL
Air volume: 1 uL
Injection delay : 0 sec
Pull out delay: 0 sec
injection speed: 100 uL/sec
Pull-up speed: 3 uL/sec
Sample cleans: 3
Pull-ups pumps: 3
Pull-ups volume: 2 uL
Pull-ups delay: 3 sec
Pre-injection washes: 5
Pre-injection volume: 3 uL
Pre-injection solvent: A = toluen
Post-injection washes: 5
Post-injection volume: 5 uL
Post-injection solvent: A = toluen
GC (Trace 2000)
Programma: 110 °C(2') ---15 °C/min---> 300 °C(10')
Injector temperatuur: 300 °C
Injector mode: CT splitless
Splitless time: 0.75 min.
Splitflow: 30 mL/min
Kolomflow: 1 mL/min (constant flow)
MS (Trace)
Ionisatie mode: EI
Brontemperatuur: 250 °C
Interfacetemperatuur: 300 °C
Scanrange: 50 - 600 amu
Scantime: 0.2 sec
Multiplier: 300 V



## Bijlage 3: Chromatogrammen van GC-MS-analyses



Chromatogram van standaardoplossing van 16 d-PAK (circa 100 ng/ml per component) en 24 PAK NIST SRM 2260 (circa 500 ng/ml) in toluen



Chromatogram van PAK in PM10 (code IEM 061508-1)



## Bijlage 4: Interieur en exterieur mobiel laboratorium



Foto 1: Interieur mobiel laboratorium ML2, GC-MS Trace 2000 Thermo Finnigan

Bron: RIVM



Foto 2: Exterieur mobiel laboratorium ML2

Bron: RIVM



**RIVM**

Rijksinstituut  
voor Volksgezondheid  
en Milieu

Postbus 1  
3720 BA Bilthoven  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)