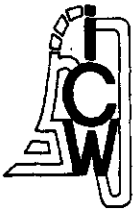


NN31545.1824

BIBLIOTHEEK  
STARINGOEBOUW

ICW nota 1824

december 1987



nota

— instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen —

DE INVLOED VAN KOLOMKEUZE EN DE WIJZE VAN INTEGREREN  
BIJ DE GASCHROMATOGRAPHISCHE BEPALING VAN "MINERALE OLIE"

M. Pennings

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-  
middelen, dus geen officiële publikaties.

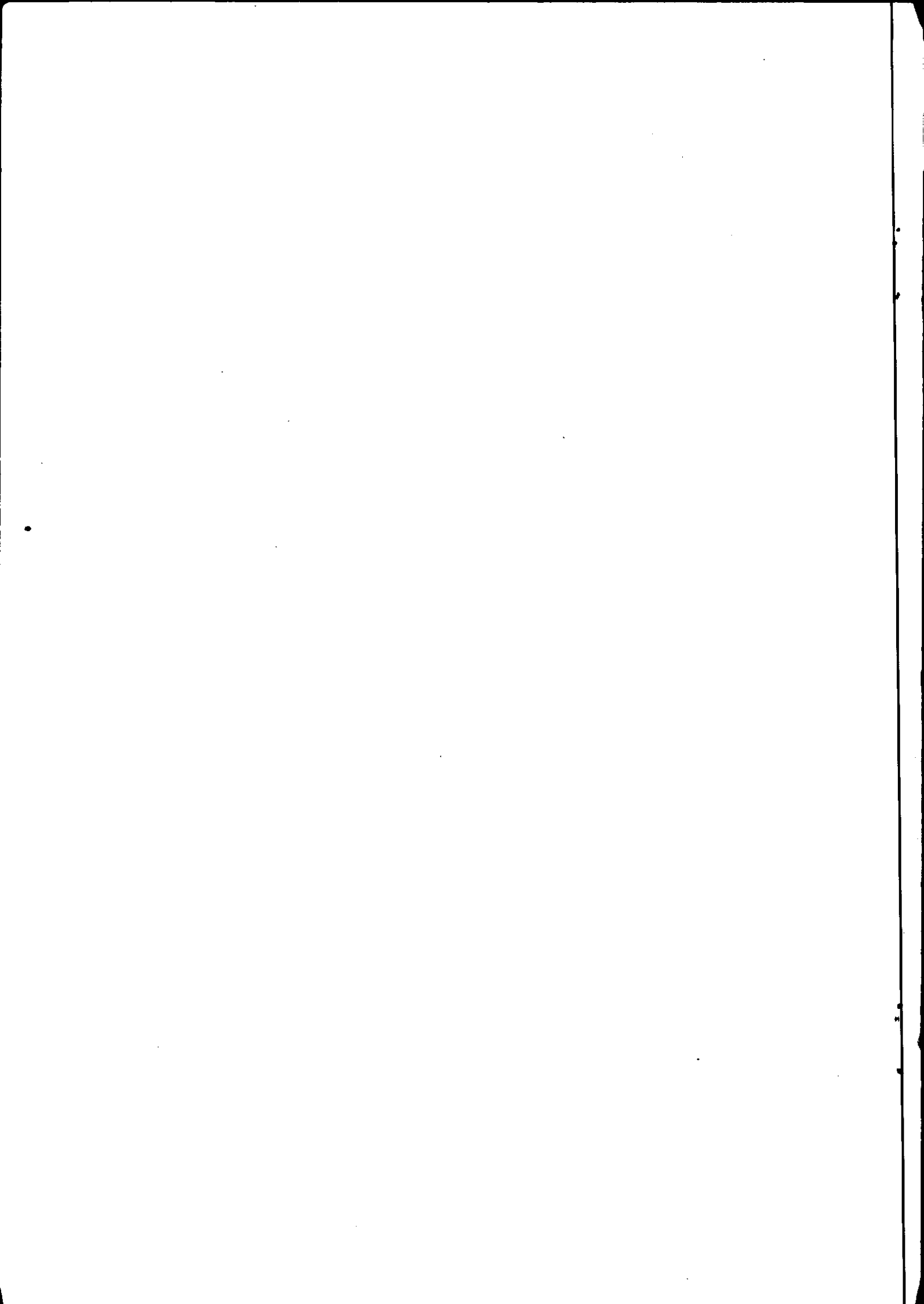
Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een  
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende  
discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen  
de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek  
nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut  
in aanmerking



157-260600 x

14 JAN. 1988



V O O R W O O R D

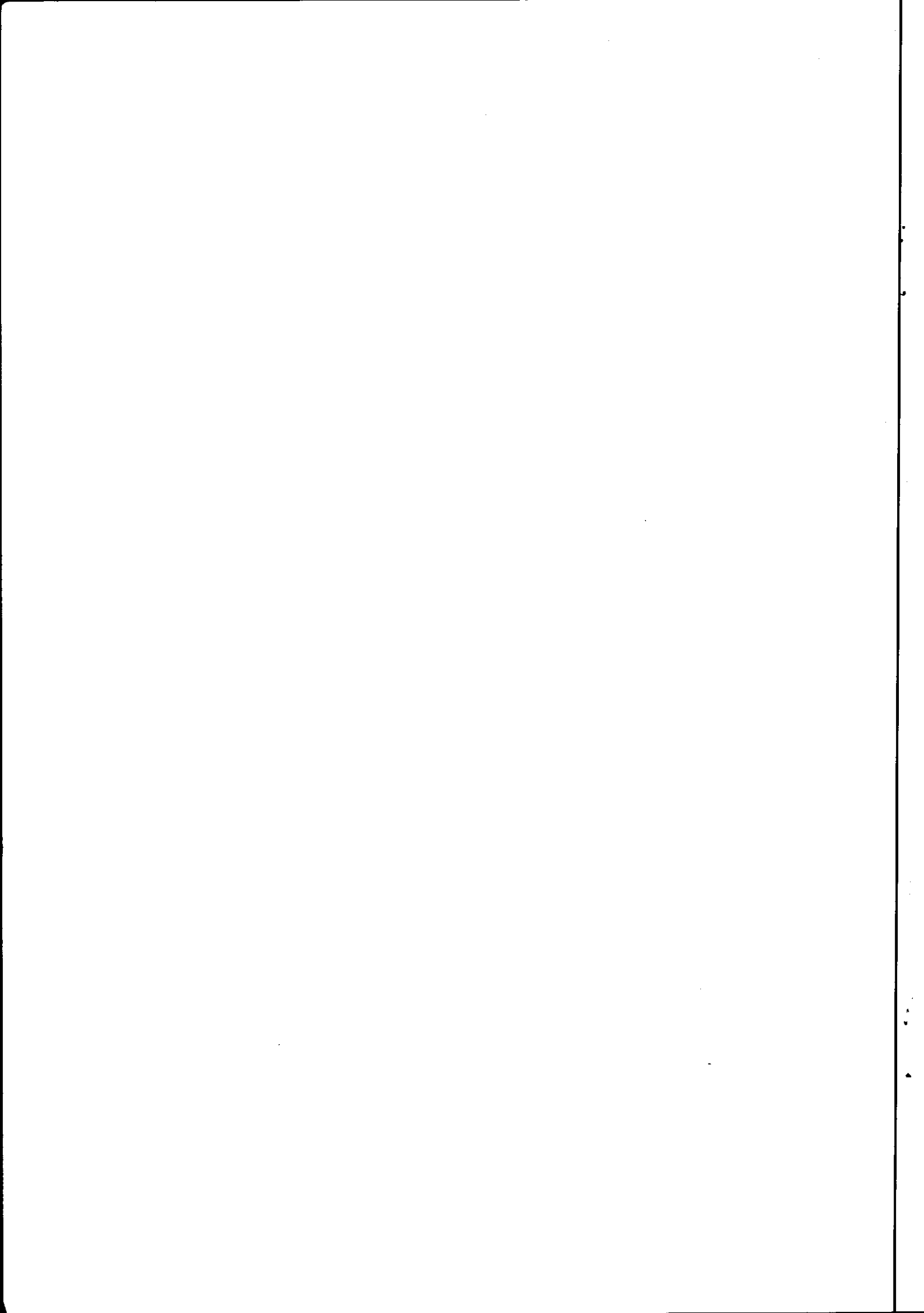
Tot op heden is er nog altijd een te ruime definitie voor "MINERALE" OLIE waar het de gaschromatografie betreft. Het is daarom beter om "olie" een nieuwe definitie te geven.

Definitie van "olie" (gaschromatografisch):

Mengsel van componenten met retentietijden die liggen tussen de retentietijden van de n-alkanen met 10 en 40 koolstof atomen.

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. TE GEBRUIKEN KOLOMMEN	2
3. WIJZE VAN INTEGREREN	4
3.1. Afspraken	4
3.2. Beperking van de bleeding	6
3.3. Voldoende injekteren	7
3.4. Begin en eindpunt niet te bepalen!	7
BIJLAGE 1	12



## 1. INLEIDING

Na aanleiding van het landfarming project te Wijster is het belangrijk om een goede representatieve olie-analyse methode te hanteren. Als de voorlopige praktijkrichtlijnen uit het boek bodembescherming 55B van het V.R.O.M. wordt gehanteerd blijken er toch te veel vrije factoren te zijn. Ook wordt er niet ingegaan op de wijze van integreren.

## 2. TE GEBRUIKEN KOLOMMEN

Bij de olie bepalingen op de gas-chromatograaf kan er van verschillende kolommen gebruik worden gemaakt. Die verschillende kolommen geven ieder hun eigen beeld.

Voor olie analyses dient een apolaire kolom te worden gebruikt. Verder is er de keus tussen gepakte, wide bore en capillaire kolommen, die in deze volgorde een betere scheiding en daardoor meer kwalitatieve informatie geven. De benodigde apparatuur en injectietechnieken worden echter in dezelfde volgorde ingewikkelder. Kwantitatief gezien leveren de drie kolommen, mits een goede integratie methode wordt gebruikt evenveel informatie. In figuur 1, 2 en 3 zijn drie chromatogrammen zichtbaar van respectievelijk een gepakte kolom, een wide bore kolom en een capillaire kolom. Specificaties over deze chromatogrammen zijn in Bijlage 1 vermeld.

In alle gevallen moet direkt worden geïnjecteerd. Split injectie kan "discriminatie" geven met name bij de zwaardere componenten waardoor dit deel van het oppervlak niet betrouwbaar meer is.

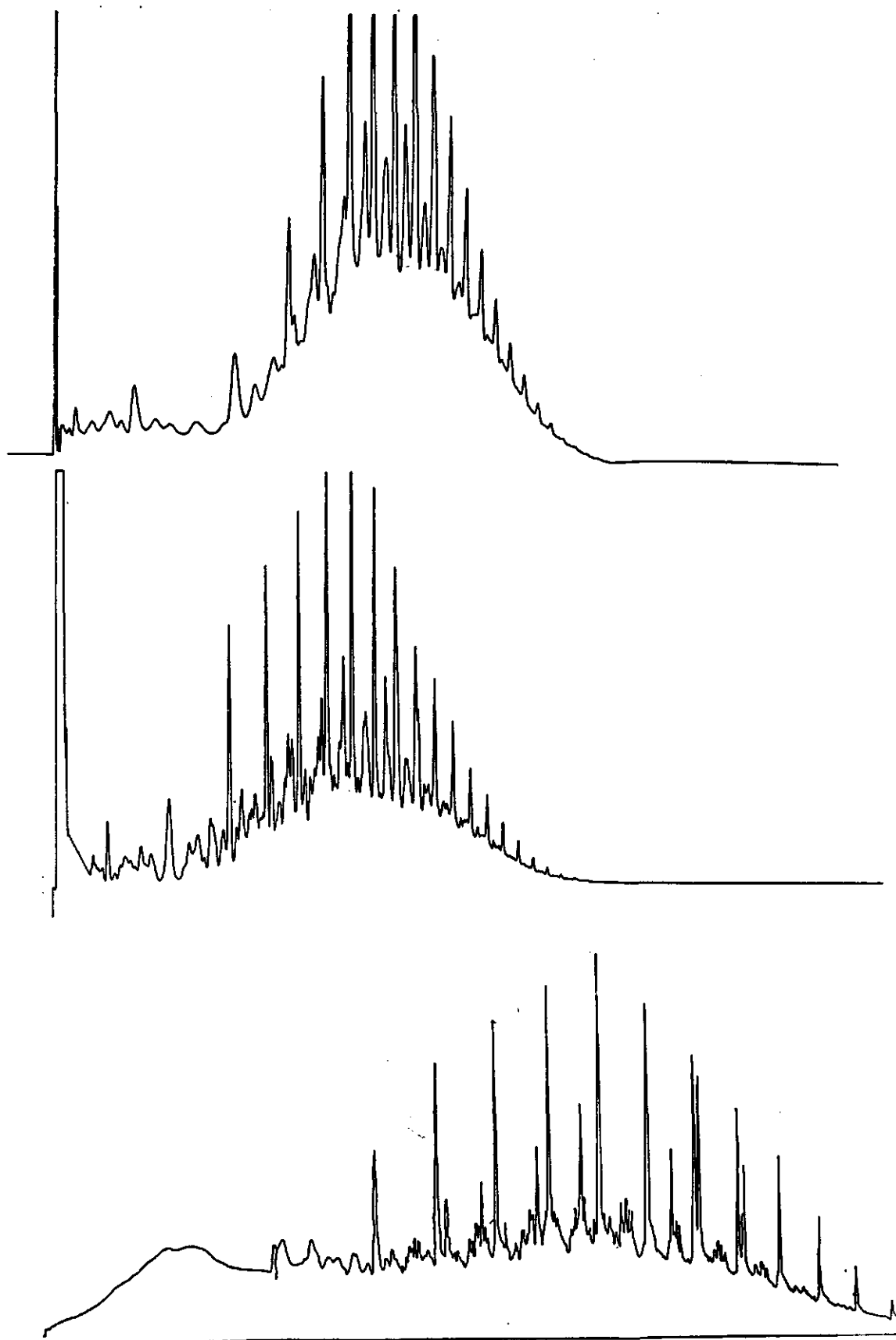


Fig. 1, 2 en 3 . 3 Chromatogrammen van huisbrandolie achtereenvolgens op de gepakte kolom, de wide bore kolom en de capillaire kolom. De bepalingsoomstandigheden zijn vermeld in bijlage 1



### 3. WIJZE VAN INTEGREREN

#### 3.1. Afspraken

Om een chromatogram op de juiste wijze te integreren moeten er enkele goede afspraken worden gemaakt:

- \* Om te beginnen wordt er van het chromatogram van het oliemonster het chromatogram van een blanco afgetrokken om bleeding als gevolg van de temperatuurprogrammering tegen te gaan (figuur 4, 5 en 6). Een blanco is de opname van het verloop van het detector signaal gedurende het temperatuurprogramma. Bij een blanco wordt niets geïnjekteerd.
- \* Vervolgens moet er een oppervlak afgebakend worden in het chromatogram.

Het beginpunt van deze lijn ligt in de buurt van de retentietijd van de n-alkaan met 10 koolstof-atomen (decaan kookpunt = 174.1°C).

In die buurt wordt het laagste punt opgezocht en als beginpunt voor de integratie gebruikt (figuur 4, 5 en 6).

Als eindpunt van de integratie wordt het einde van het chromatogram gebruikt. Dat eindpunt ligt voor de retentietijd van de n-alkaan met 40 koolstof-atomen (n-tetracontaan kookpunt = 525°C).

- \* Ook moet er voor een goede standaard worden gezorgd. Voorwaarde hiervoor is dat de standaard volledig tussen decaan en n-tetracontaan ligt. Zodat het geïntegreerde oppervlak van de standaard volledig overeenkomt met de afgewogen concentratie van de standaard. Een goed voorbeeld van zo'n standaard lijkt de RIZA-mix, dat is een mengsel van smeerolie (20W50) en uitgeblazen gasolie, referentie: de bepaling van minerale olie, door Francina Geschiere; Rijkswaterstaat, Dienst Binnenwateren/RIZA. Verder onderzoek zal uit moeten wijzen of de mix aan de gestelde voorwaarden voldoet.
- \* Het te integreren oppervlak moet voldoende groot en reproduceerbaar zijn. Wanneer er een chromatogram ontstaat dat een vrij vlak verloop heeft m.a.w. het geïntegreerde oppervlak is relatief klein is t.o.v. de variatie van de blanco dan is de invloed van het aftrekken van de blanco vrij groot.

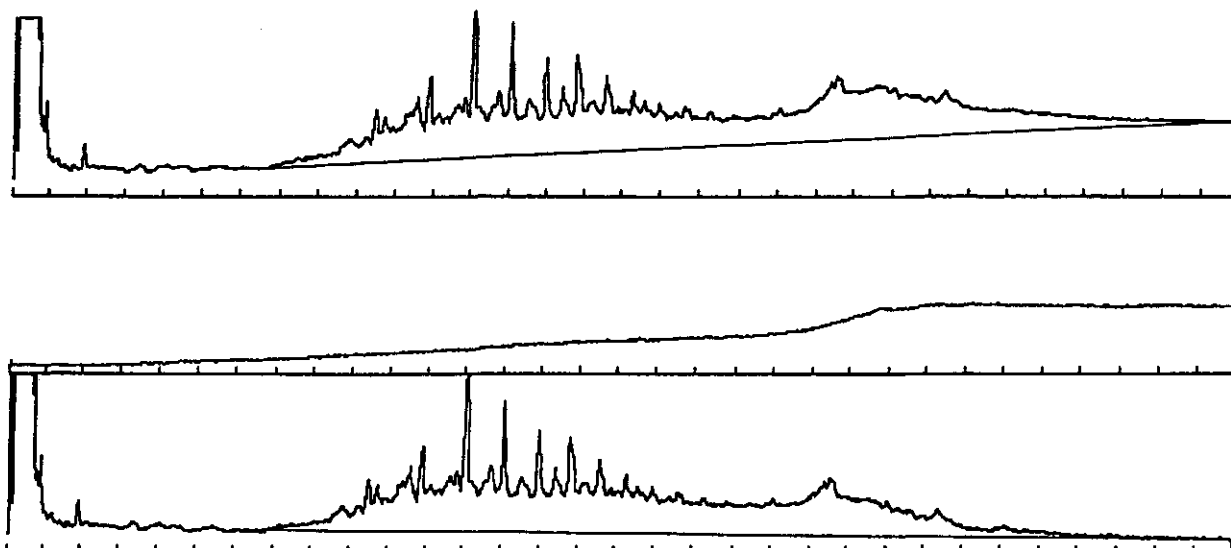


Fig. 4. Een monster uit het landfarmings-project uit Wijster zonder aftrek van het blanco signaal. Het geïntegreerde gebied heeft een oppervlakte van 19642930

Fig. 5. Het blanco signaal

Fig. 6. Het zelfde monster na aftrek van het blanco signaal. Het geïntegreerde gebied heeft een oppervlakte van 19034620.  
Het verschil in oppervlak tussen de twee chromatogrammen is 3%

Er moet dus voor gezorgd worden dat het geïntegreerde oppervlak groot is ten opzichte van de variatie van de blanco. Dit is te bewerkstelligen door de bleeding te beperken en/of voldoende monster te injecteren.

### 3.2. Beperking van de bleeding

Om bleeding van de vloeibare fase en het memory effect ten gevolge van hoogkokende componenten van voorgaande bepalingen zoveel mogelijk te voorkomen kan er na de bepaling een uitstook-programma volgen. Dat wil zeggen dat de kolom gedurende 5 minuten wordt verwarmd tot 325°C.

Op deze wijze verdampen de hoogkokende componenten waardoor ze in de daaropvolgen de bepalingen het chromatogram niet of nauwelijks beïnvloeden.

Dit is goed zichtbaar in figuur 7 en 8. In het eerste figuur zijn er 8 blanco's zichtbaar na elkaar genomen en na een dag injekteren van monsters. In het tweede figuur is het zelfde gedaan maar nu is er een uitstook programma aan de meting toegevoegd. het is duidelijk zichtbaar dat de blanco's met het uitstookprogramma beter reproduceerbaar zijn.

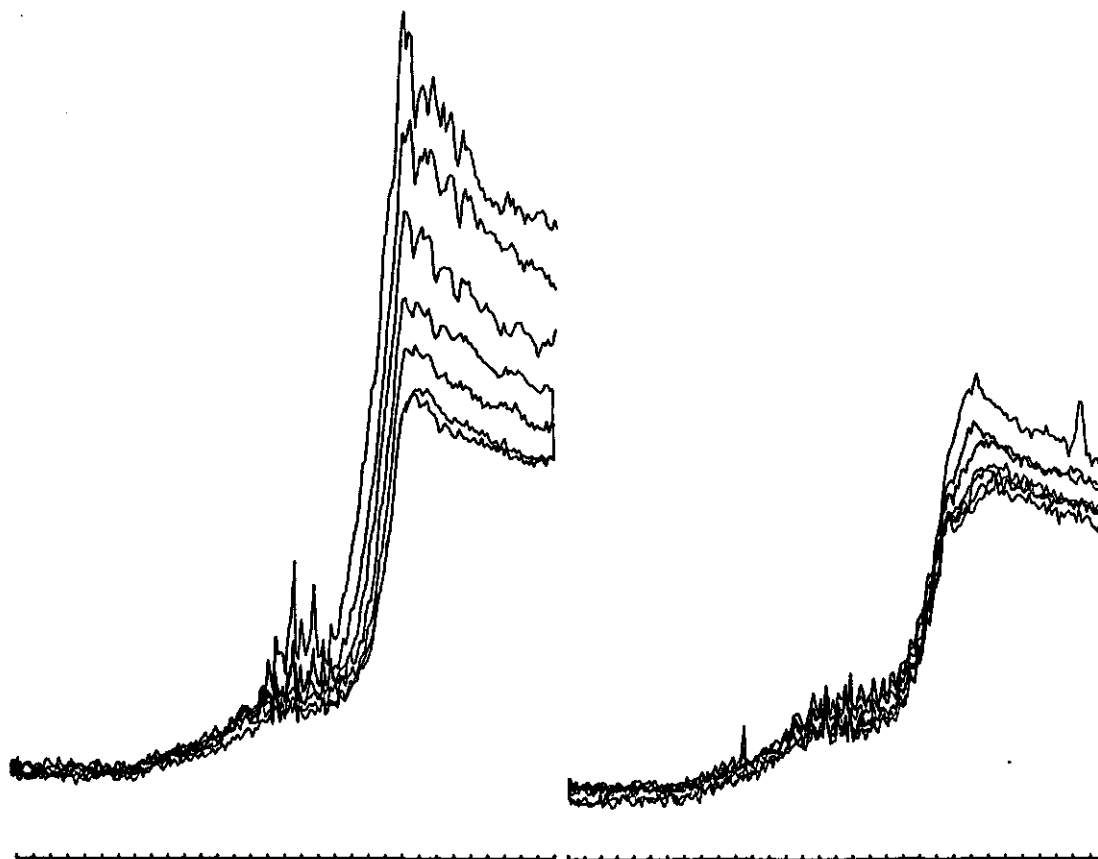


Fig. 7. 8 Blanco's zonder uitstook-programma

Fig. 8. 8 Blanco's met uitstook-programma

Ondanks dit uitstook-programma kunnen er hoogkokende componenten in de kolom achter blijven. Dit doet zich vooral in het begin van de kolom voor. Dit kan opgelost worden door bij capillaire en wide bore kolommen de eerst 10 à 15 cm vervangbaar te maken. Zodat wanneer dit gedeelte vuil is geworden dit makkelijk te vervangen is. Bij gepakte kolommen kan men in het begin van de kolom een klein propje glaswol aanbrengen dat eveneens, wanneer vervuild, makkelijk te vervangen is.

Ook de keuze van de kolom speelt een rol bij de hoeveelheid bleeding. Kolommen met een dunne filmdikte of klein percentage vloeibare fase geven over het algemeen minder bleeding.

### 3.3. Voldoende injekteren

Door meer te injekteren wordt het oppervlakte veroorzaakt door de olie groter, waardoor de variatie van het blanco signaal verwaarloosbaar wordt. Dit is zichtbaar in figuur 9 waarin twee standaarden zijn afgebeeld. De onderste lijn geeft de standaard weer waarvan 1 microliter is ingespoten zonder aftrek van de blanco en drie keer versterkt. De bovenste lijn geeft de standaard weer waarvan 3 microliter is ingespoten zonder de aftrek van de blanco en zonder versterking. Duidelijk is in de onderste lijn de bleeding door de temperatuur programmering zichtbaar.

Wordt er meer monster geïnjecteerd om een groter geïntegreerd oppervlak te verkrijgen ten opzichte van de variatie van de blanco dan is er weer een dikkere film of hoger percentage vloeibare fase nodig, wat in tegenstelling is met de voorwaarde voor minder bleeding.

### 3.4. Begin en eindpunt niet te bepalen!

Het kan voorkomen dat er is een monster veel stoffen voorkomen die 10 koolstof atomen bevatten waardoor het beginpunt van de integratie moeilijk te bepalen is. Een mogelijke oplossing voor dit probleem is de temperatuur programmering later in te zetten waardoor het chromatogram wat uitgerekt wordt. Ook kan een kolom met meer scheidend vermogen worden gebruikt. Echter in bodemonsters zal dit probleem zich zelden voordoen omdat deze stoffen makkelijk verdampen.

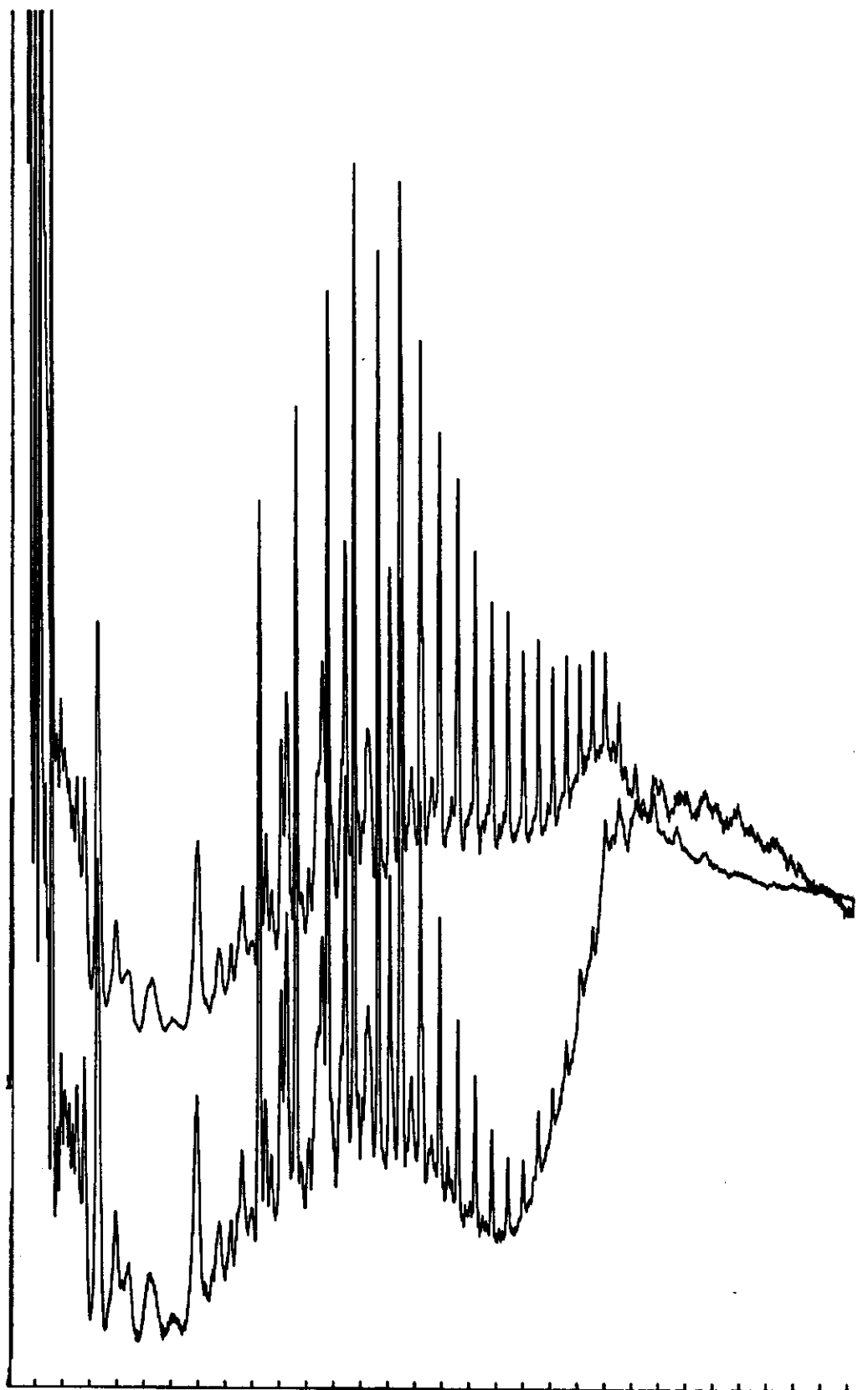


Fig. 9. 2 Standaarden, het bovenste chromatogram geeft de standaard weer waarvan 3 microliter is ingespoten. De onderste geeft de standaard weer waarvan 1 microliter is ingespoten. Deze lijn is 3 keer versterkt

Ook kunnen er zich problemen voordoen wanneer het eindpunt van de integratie niet te bepalen is. Dit kan voorkomen in monsters die "veel" hoogkokend component(residu) bevatten. Dit probleem wordt vaak zichtbaar wanneer de basislijn niet naar zijn nul-waarde terug loopt. Bij een dergelijk monster dient in de rapportage opgenomen te worden dat het monster hoogkokende componenten bevat en dat deze niet in het vermelde gehalte zijn opgenomen. In figuur 10 is dit geïllustreerd met chromatogrammen van kerosine, H.G.O. en residu . De basislijn van kerosine en H.G.O. zijn al recht aan het einde van het chromatogram terwijl de basislijn van residu nog steeds daalt. De gevoeligheid (oppervlakte/geïnjecteerde absolute hoeveelheid olie) is voor residu dan ook veel lager dan voor de andere oliesoorten (fig. 11). Soortgelijke resultaten werden gevonden door het RIZA, zoals zichtbaar is in figuur 12 (referentie: de kwantitatieve bepaling van minerale olie in sedimenten door Martin Sibum).

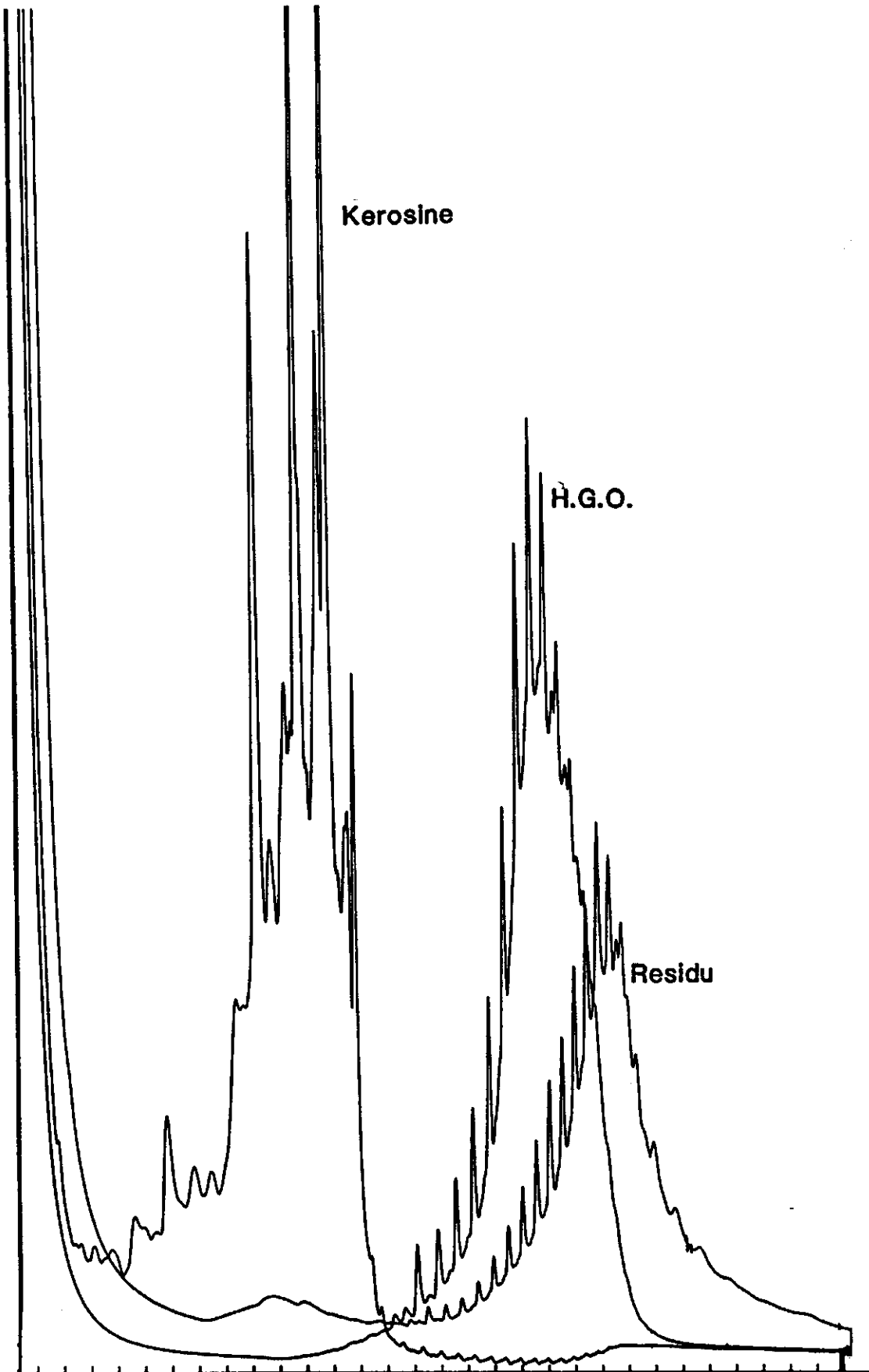


Fig. 10. Chromatogrammen kerosine, H.G.O en residu

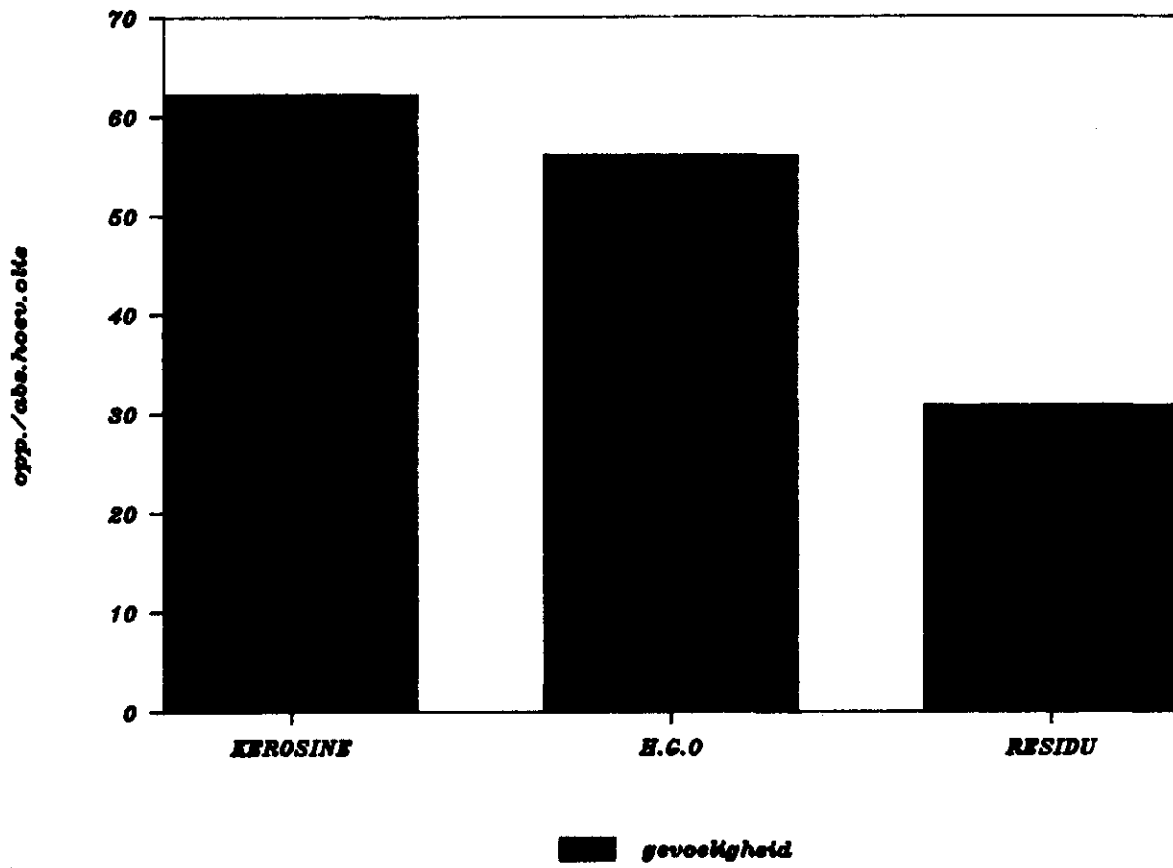


Fig. 11. Gevoeligheid van enkele oliesoorten bepaald door het ICW (Marcel Pennings)

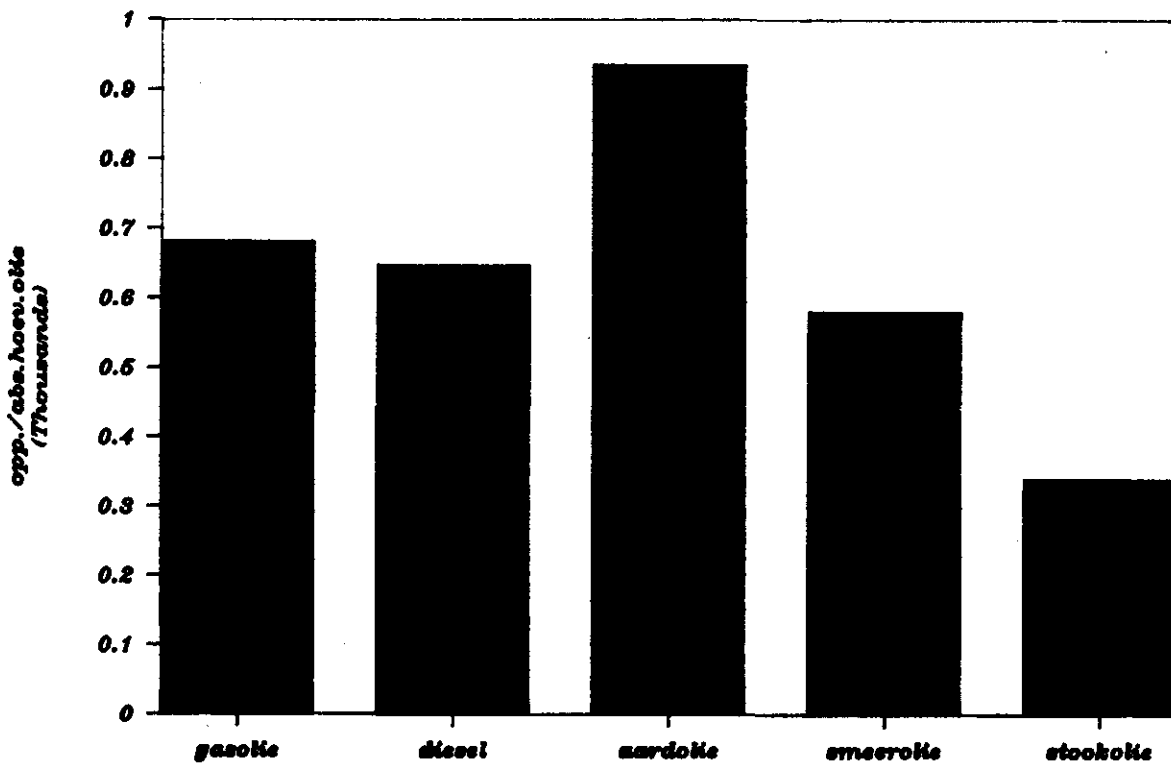


Fig. 12. Gevoeligheid van enkele oliesoorten bepaald door het RIZA (Martin Sibum)



## BIJLAGE 1.

## GEPAKTE KOLOM

## Specificaties behorende bij figuur 1

merk	: chrompack
kolom materiaal	: 5% OV1 chromosorb W AW-DMCS 80-100 mesh
kolom dimensies	: 1.80 M * 1/8 inch S.S.
max. isotherme temp.	: 300°C
draaggas	: stikstof
gas debiet	: 30 Ml/min
start temp.	: 65 oC gedurende 7 min.
temperatuur programma	: 65-300°C :15°C/min
totale tijd	: 32 min

## WIDE BORE KOLOM

## Specificaties behorende bij figuur 2

merk	: chrompack
kolom type	: WCOT Fused silica
kolom dimensie	: 10 M * 0.53 MM
vloeibare fase	: CP-SIL-5 CB
film dikte	: 1.30 µM
max. isotherme temp.	: 300°C
max. geprogrammeerde temp.	: 325°C
draaggas	: stikstof
gas debiet	: 10 Ml/min.
start temp.	: 65°C gedurende 7 min
temperatuur programma	: 65-300 oC :15°C/min
totale tijd	: 32 min

## CAPILLAIRE KOLOM

## Specificaties behorende bij figuur 3

merk : chrompack  
kolom type : WCOT Fused Silica  
kolom dimensie : 25 M \* 0.26 MM  
vloeibare fase : CP-SIL-5  
filmdikte : 0.14 micron.  
max. isotherm temp. : 300°C  
max. geprogrammeerde temp. : 325°C  
draaggas : stikstof  
gasdruk : 0.46 bar  
start temp. : 65°C gedurende 7 min  
temperatuur programma : 65-300°C :15°C/min  
injectie : macro-injectie 3 microliter

