

NN31545.1192

NOTA 1192

april 1980

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

DE ANALYSE VAN OLIECOMPONENTEN
IN WATER MET BEHULP VAN XAD-HARS
EN GASCHROMATOGRAFIE

C.J. v.d. Berg

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

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

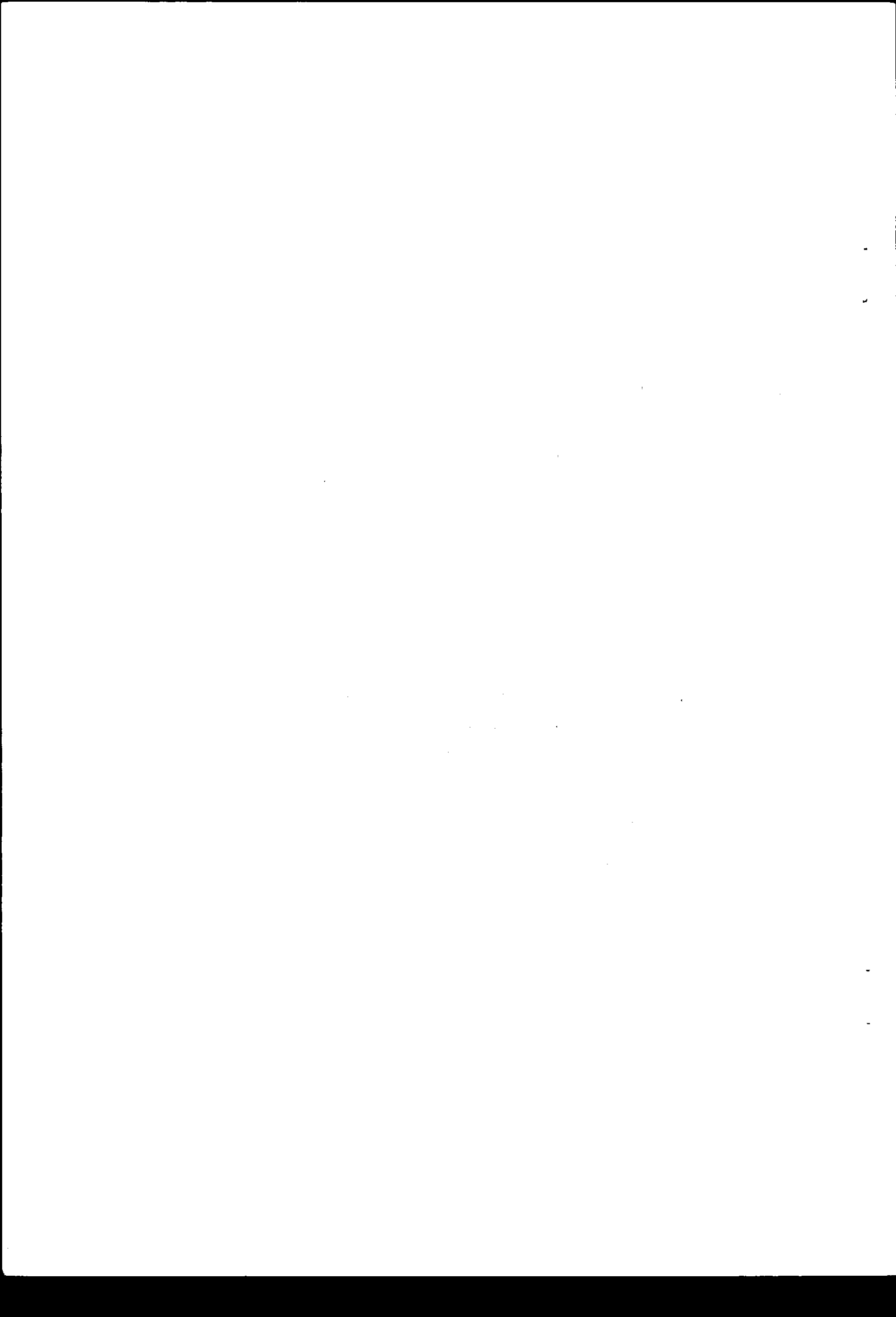
Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

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

ISBN 151244-02

I N H O U D

	blz.
VOORWOORD	
1. INLEIDING	1
2. GASCHROMATOGRAFISCHE TECHNIEK	3
2.1. Gaschromatografische analyse	3
2.2. Gebruikte apparatuur	3
2.3. Macro-injectie methode	4
3. ISOLATIETECHNIEKEN	8
3.1. Extractieprocedure	8
3.2. Kolomprocedure	8
4. RESULTATEN EN DISCUSSIE	10
4.1. Optimale omstandigheden voor kolomprocedure	10
4.2. Vergelijking extractie- met kolommethode	11
4.3. Bepaling van oppervlakte van chromatogrammen	18
5. TROUBLESHOOTING	21
6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	23
7. LITERATUUR	24
BIJLAGE	25



VOORWOORD

Dit verslag is geschreven voor het stagejaar van de HBO-A opleiding chemische richting van de STOVA (Stichting Tot Opleiding Van Analisten) te Wageningen.

De stageperiode is doorgebracht op het waterkwaliteitslaboratorium van het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (afgekort ICW) te Wageningen.

Dit verslag is door het instituut tevens als nota uitgegeven. Het onderzoekprogramma van het instituut is van uiteenlopende aard. De hoofdafdeling Waterkwaliteit houdt zich bezig met de kwaliteit van grond-, oppervlakte- en afvalwater in de land- en tuinbouwgebieden in ons land, en met de eventuele schadelijke gevolgen van dit water op het milieu.

Het "Waterkwaliteitslaboratorium" houdt zich bezig met de analyses van dat water. Deze monsters worden geanalyseerd op verschillende organische en anorganische bestanddelen. De bepalingen gebeuren veelal met behulp van titrimetrische- en colorimetrische technieken, atomaire absorptie spectrometrie, gas- en vloeistofchromatografie.

In dit verslag wordt het onderzoek beschreven dat door mij is verricht op het laboratorium en is mede tot stand gekomen dankzij J. Harmsen die mij tijdens de stage heeft begeleid.

1. INLEIDING

Bij opslag en transport van olieprodukten vinden ongevallen plaats en komt olie in het milieu terecht. Hierbij bestaat het gevaar dat het grondwater wordt verontreinigd. Het ICW wordt in toenemende mate betrokken bij onderzoek naar olieverontreinigingen.

Dit is aanleiding geweest om de bestaande analysetechniek verder te ontwikkelen zodat er meer en betere informatie wordt verkregen over de mate van verontreiniging.

Door de complexe samenstelling van de olie is het moeilijk om exacte informatie te krijgen. Olie bestaat hoofdzakelijk uit apolaire stoffen. In water lossen echter de polaire delen van de olie beter op dan de apolaire delen. Zou er alleen worden gekeken naar de apolaire stoffen, bijvoorbeeld de alkanen, dan wordt slechts een klein deel van de door het olie veroorzaakte verontreiniging bepaald. Ook bij extractie met een organisch oplosmiddel worden alleen die componenten bepaald die met dat extractiemiddel kunnen worden geëxtraheerd.

Bij extractie kunnen ook andere stoffen worden geïsoleerd die uit een andere bron dan olie komen. Dit laatste komt bijvoorbeeld tot uiting bij ftalaten (LAARMAN en andere, 1978). Deze kunnen worden geïntroduceerd door plastics (bijvoorbeeld van grondwaterstandsbuizen).

Het introduceren van stoffen kan zoveel mogelijk worden beperkt door de weg tussen monstername en de analyse zo kort mogelijk te maken. Een geschikter methode kan zijn om het watermonster over een XAD-hars te leiden zodat de organische bestanddelen aan de hars worden geadsorbeerd (DE GROOT, 1979). De adsorptie is relatief zwak, zodat de geadsorbeerde stoffen weer gedesorbeerd kunnen worden met een apolair oplosmiddel en dan gaschromatografisch kunnen worden bepaald. Met deze methode is het in principe mogelijk de isolatie van de organische stoffen al in het veld te doen, zelfs onder in de grondwater-

standsbuis. Naar de geschiktheid van XAD-harsen voor de isolatie van organische stoffen van water is onderzoek gedaan. De resultaten staan in deze nota vermeld.

Bij de gaschromatografische bepaling zijn ook enkele verbeteringen ingevoerd met betrekking tot het gebruik van een capillair kolom en het injectiesysteem: het macro-injectiesysteem. Deze verbeteringen staan eveneens in deze nota beschreven.

2. GASCHROMATOGRAFISCHE TECHNIEK

2.1. Gaschromatografische analyse

Het grondbeginsel van de gaschromatografische scheiding is de verdeling van een monster tussen twee fasen, namelijk de stationaire- en mobiele fase. De stationaire fase in het systeem is een visceuze hoogkokende vloeistof. De mobiele fase is een inert gas, meestal N_2 , dat over het vloeistof oppervlak wordt geleid. Om te voorkomen dat de stationaire fase door de mobiele fase wordt meegevoerd, hecht men de stationaire fase aan een inert dragermateriaal. Bij een capillaire kolom vindt dit plaats aan de kolomwand.

De gaschromatografie wordt enkel voor stoffen gebruikt die bij werktemperatuur vluchtig zijn.

2.2. Gebruikte apparatuur

Als gaschromatograaf is de Packerd-Becker 417 gebruikt. Deze is uitgerust met een vlam-ionisatie detector (FID) en met een macro-injectie apparaat.

De glazen capillaire kolom Wall Coated Open Tubular (WCOT) heeft een binnendiameter van 0,23 mm en is gevuld met het apolaire polydimethylsiloxaan, CP-sil-5.

De voorkolom van het macro-injectie (Hfdst. 2.3.) met een binnendoorsnede van 4 mm en een lengte van 10 cm, is gevuld met 5% OV-1 op chromosorb W AW-DMCS 80-100 mesh. Er is geïnjecteerd met een 10 μ l SGE-injectiespuit.

De pieken zijn geregistreed op een recorder en de oppervlakte is bepaald met behulp van de integrator Packerd Minigrator model 602. Bij een ingewikkeld gaschromatogram is de geheugencapaciteit van de integrator te klein en wordt er verkeerd geïntegreerd. In zo'n geval is er gebruik gemaakt van een planimeter (AHREND 373). Zie ook hoofdstuk 4.3.

2.3. Macro-injectiemethode

2.3.1. Vergelijking macro-injectie met de splitter injectie

Voor het bepalen van organische bestanddelen in een monster blijkt een capillaire kolom een betere scheiding te geven dan een gepakte kolom, omdat het aantal schotels veel groter is.

Een nadeel is echter dat veel minder op de capillaire kolom kan worden gebracht: 0,1 μ l tegen 5 μ l. Om toch een grotere hoeveelheid en daardoor nauwkeuriger te kunnen injecteren wordt vaak gebruik gemaakt van een splitter (fig. 1). Hierbij wordt het grootste deel van het geïnjecteerde volume vóór de kolom weggeleid, slechts een klein deel komt op de kolom terecht. Het nadeel van deze techniek is dat hij niet geschikt is voor sporenanalyses, omdat ook het grootste deel van de te bepalen stoffen wordt weggeleid.

Dit probleem kan worden opgelost door gebruik te maken van de door Noordsij (1979) ontwikkelde macro-injectie techniek. Het essentiële kenmerk van de macro-injectie is dat op een kolommetje voor de capillaire kolom een scheiding wordt gemaakt tussen oplosmiddel en de daarin opgeloste componenten. Het oplosmiddel wordt na de scheiding afgevoerd, waarna de te analyseren stoffen op de capillaire kolom worden gebracht. Op de capillaire kolom komt dus geen oplosmiddel (fig. 1) De injectiehoeveelheid kan enkele tientallen microliters zijn, terwijl geen beperkingen gelden aangaande het type oplosmiddel. Het oplosmiddel komt immers niet in contact met de capillaire kolom.

2.3.2. Werkwijze macro-injectie

Een monster, bestaande uit een oplosmiddel met daarin de opgeloste componenten, wordt via een septum geïnjecteerd in een gepakte voor-kolom van circa 10 cm lengte (fig. 2).

Op deze kolom vindt de scheiding plaats tussen het oplosmiddel en de overige componenten. Door de overdruk van het make-up gas is de gasstroom in de capillaire kolom tegengesteld aan de normale stromingsrichting. Hierdoor wordt voorkomen dat er aan het begin van de capillaire kolom een vorm van splitting optreedt, waardoor een gedeelte van het oplosmiddel op de capillaire kolom terecht komt. Het oplosmiddel wordt via de geopende kraan A afgevoerd en aldaar verbrand

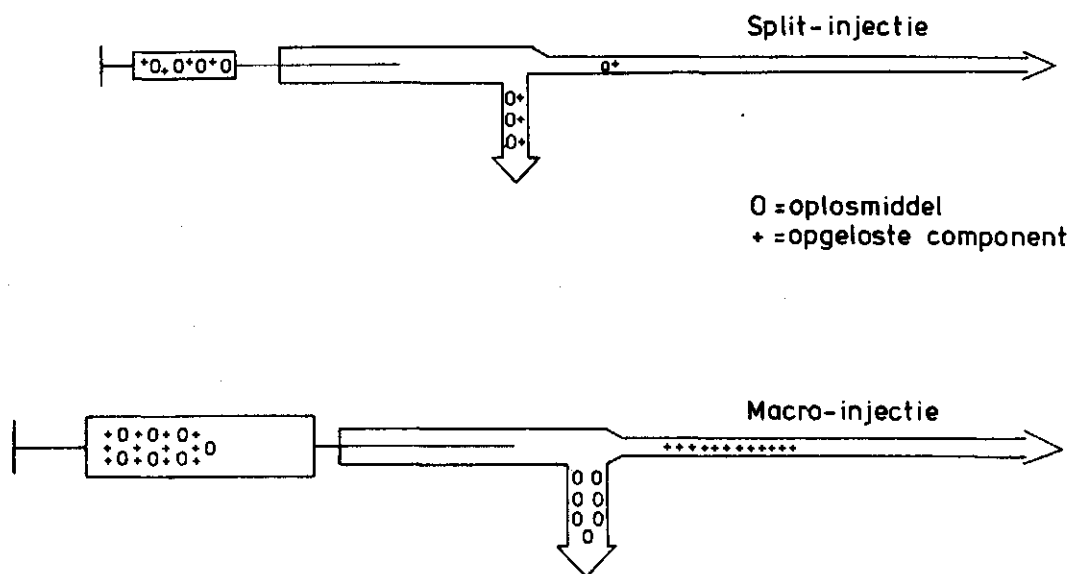


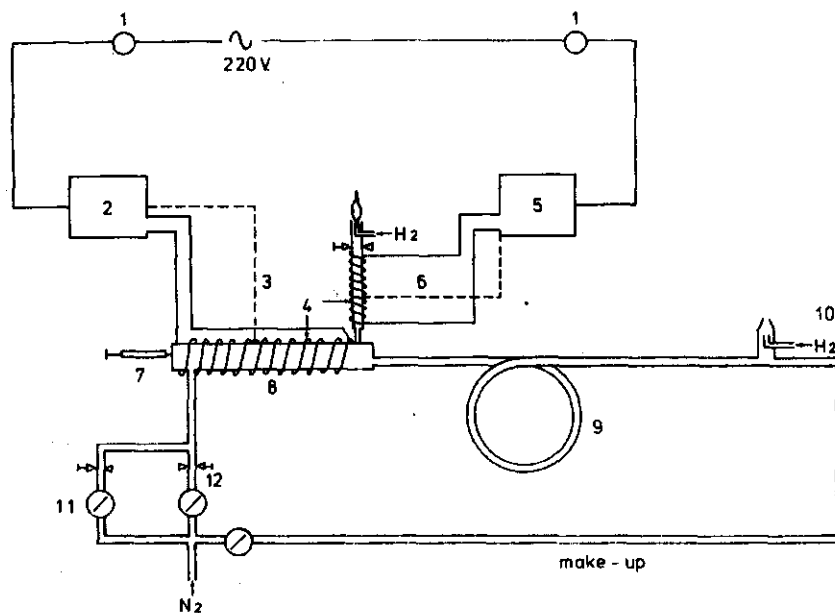
fig. 1. Injectietechnieken op een capillaire kolom (naar Noordsij, 1979)

(fig. 3). Het make-up gas wordt bij een capillaire kolom gebruikt om er voor te zorgen dat de gassnelheid in de detector hoog genoeg is.

Nadat het oplosmiddel de voorkolom heeft verlaten wordt de kraan A gesloten, waardoor het draaggas in de gewenste richting stroomt. De voorkolom wordt verwarmd tot 300°C , waardoor de daarop geadsorbeerde componenten gedesorbeerd en in de capillaire kolom ingevoerd worden. Omdat de capillaire kolom op een lage temperatuur van circa 30°C is, zullen de componenten direct in de eerste schotels oplossen. Dit kan in feite worden vergeleken met een gewone injectie, maar nu is er veel meer van de te bepalen componenten op de kolom gekomen.

Voor de instelling van de gassnelheid zijn twee regelingen nodig die parallel geschakeld zijn. Eén regeling (kraan A, fig. 3) die zorgt voor een goede gassnelheid van 30 ml/min door de voorkolom tijdens de scheiding van de componenten en oplosmiddel.

De tweede regeling zorgt voor een zodanige druk dat de snelheid



- | Elektrischdeel | Gasdeel |
|--------------------------|--|
| 1. aan-uitschakelaars | 7. injectiespuit |
| 2. thermostaat voorkolom | 8. voorkolom |
| 3. thermokoppel | 9. capillair kolom |
| 4. verwarmingslint | 10. detector |
| 5. capillair thermostaat | 11. regeling gassnelheid voorkolom |
| 6. temperatuurvoeler | 12. regeling gassnelheid capillair kolom |

fig. 2. Opbouw injectiesysteem

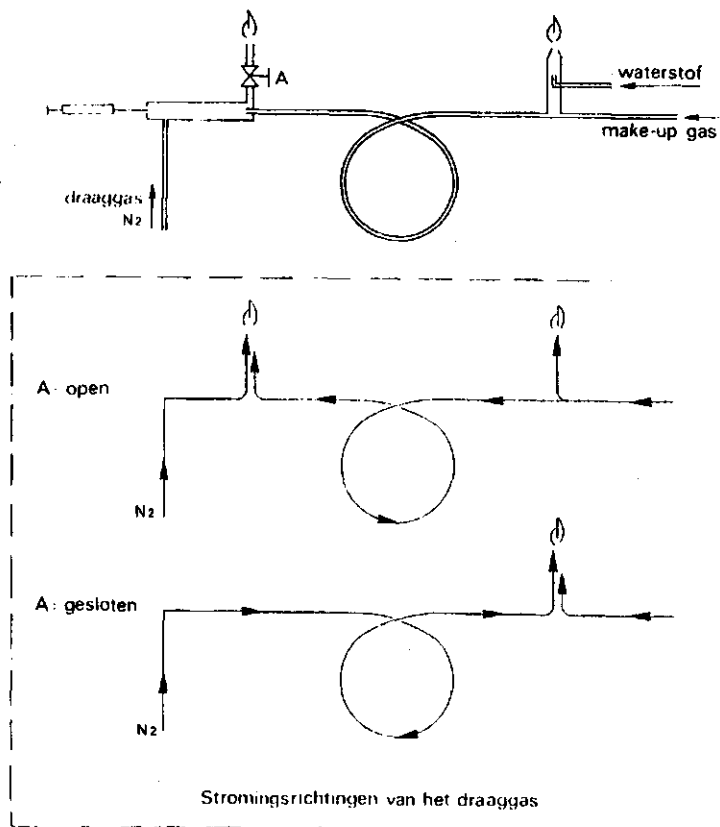


fig. 3. Principe macro-injectie op capillaire kolom (naar Noordsij, 1979). A = afsluiter naar vlamdetector

in de capillaire kolom gedurende de analyse 0,5 ml/min is. Hiervoor is een druk nodig van 0,8 atmosfeer.

Ter illustratie van de mogelijkheden van een capillaire kolom met macro-injectie is het chromatogram weergegeven van huisbrandolie opgelost in hexaan (HBO-I).

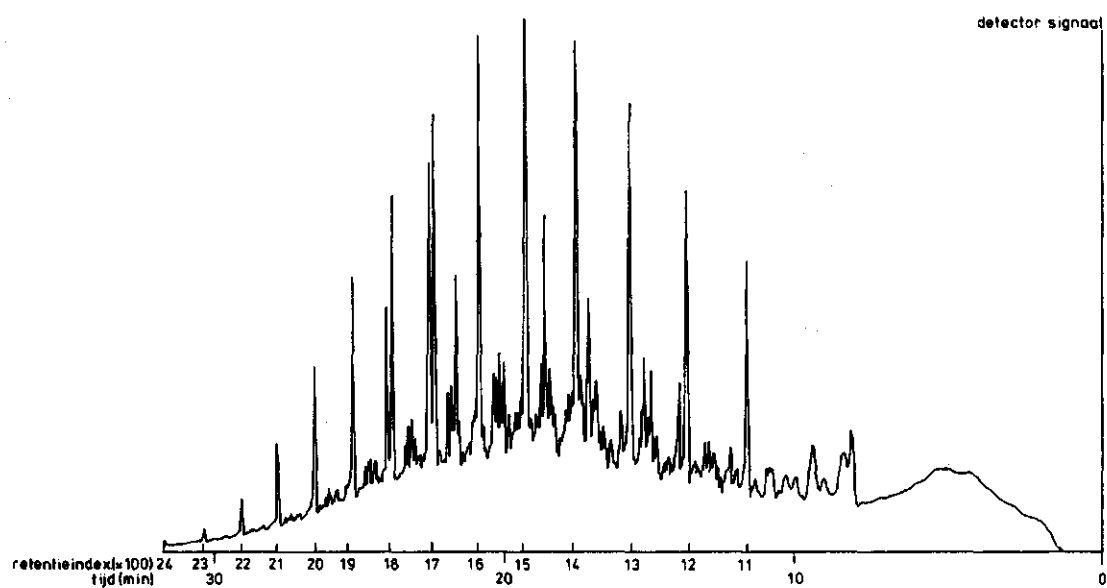


fig. 4. Gaschromatogram van een standaard oplossing van HBO-I in n-hexaan

3. ISOLATIETECHNIKEN

3.1. Extractieprocedure

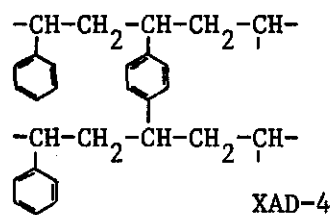
Om het oliegehalte in watermonsters te bepalen, dient de olie uit deze monsters geëxtraheerd te worden. Het monster wordt hiertoe enkele malen met een kleine hoeveelheid hexaan uitgeschud (v. GESTEL, 1979). Van het verkregen extract kan dan met behulp van gaschromatografie het oliegehalte worden bepaald.

3.2. Kolomprocedure

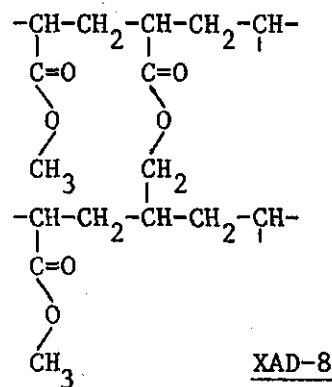
Een andere methode is om het monster over een macroporeuze hars te leiden. Als hars lijkt XAD (KEITH, 1976) uitermate geschikt te zijn omdat dit de eigenschap bezit een breed scala van organische bestanddelen te adsorberen. Deze kunnen dan weer gedesorbeerd worden met een apolair oplosmiddel. Het verkregen extract wordt dan geanalyseerd met een gaschromatograaf.

Amberlite XAD-4 is een synthetische gecross-linked polystyreen polymeer, waarvan de groepen inactief zijn gemaakt. Het heeft een groot macromoleculair fysische poreusheid, met een grote opnamecapaciteit.

De adsorptie geschiedt via Van der Waals-krachten daar het hars tamelijk apolair is. De desorptie gebeurt dan ook met een apolair oplosmiddel.



Amberlite XAD-8 verschilt met XAD-4 omdat deze is opgebouwd uit een propionzuurester polymeer zodat deze wat polairder is en daardoor ook meer polaire stoffen kan adsorberen.



De beide harsen zijn van te voren bij volledige gehydrateerde toestand doorgeleid met 1% Na_2CO_3 en 5% NaCl-oplossing om de hars tegen bacteriën te beschermen (BDH, 1977).

Een mengsel van gelijke delen XAD-4 en XAD-8 bleek volgens de Groot (1979) het beste te voldoen als kolomvulling.

Voor het uitzoeken van de kolomprocedure is steeds uitgegaan van 1 l water verzadigd aan olie. Dit monster werd door een kolom met een doorsnede van 1 cm, welke gevuld is met een mengsel van de harsen XAD-4 en XAD-8 (1:1), geleid.

Het watermonster is op de volgende manier gemaakt. Er werd uitgegaan van 10 ml huisbrandolie op 1 l water. Dit werd enige dagen geroerd. Na de genoemde contacttijd werd het olie-watermengsel in een scheitrechter gebracht. Toen de oliefase zich had afgescheiden van de waterfase, werd de waterfase afgetapt en over een papierfilter geleid. Filtratie is nodig om eventuele achtergebleven kleine oliedruppeltjes uit de waterfase weg te vangen. Het was niet mogelijk om elke keer hetzelfde monster te maken, omdat de hoeveelheid die oplost afhankelijk is van de roertijd.

In bijlage I is het voorschrift gegeven van de hier gebruikte analyse methode.

4. RESULTATEN EN DISCUSSIE

4.1. Optimale omstandigheden voor kolom-procedure

In eerste instantie is onderzocht met wat voor oplosmiddel de organische componenten van de hars gedesorbeerd kunnen worden. Daartoe is een olieverzadigd watermonster over een kolom geleid. Deze kolom is achtereenvolgens geëluëerd met ether, hexaan, chloroform, methanol en warme methanol. Elutie met ether is voldoende, want in de andere fracties worden gehalten gevonden die te verwaarlozen zijn ten opzichte van het gehalte van de etherfractie (kleiner dan 1^o/oo).

Er is bepaald bij wat voor snelheid, en met welke hoeveelheid aan hars, het watermonster doorgeleid moet worden om een zo groot mogelijk rendement te krijgen. Om dit te onderzoeken is steeds uitgegaan van 1 l water verzadigd aan olie en is met verschillende doorleidsnelheden en hoeveelheden hars het oliegehalte bepaald. De resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Effect van doorleidsnelheid en hoeveelheid hars op het gevonden oliegehalte

Doorleidsnelheid : 2 ml/min.		2 g hars XAD-4, XAD-8	
hoeveelheid hars XAD-4, XAD-8	gehalte mg/l	doorleidsnel- heid	gehalte mg/l
0,5 g	3,90	1 ml/min	4,96
1,0 g	4,62	2 ml/min	4,85
2,0 g	4,85	3 ml/min	4,43
2,5 g	3,68	4,5 ml/min	3,71

Uit de tabel blijkt dat de optimale omstandigheden om een watermonster over een kolom te leiden zijn: 2 g hars met een snelheid van 1-2 ml/min. Om vlot te kunnen werken is gekozen voor de snelheid van 2 ml/min.

Indien de desorptie niet volledig gebeurt, kan bij een volgende

analyse iets van het eerste monster meekomen. Daarom kan het watermonster het beste over een opnieuw gevuld kolommetje worden geleid. Om alle verontreinigingen van de hars uit de kolom te krijgen is deze steeds van te voren geconditioneerd door deze achtereenvolgens met ether, ethanol en demi-water door te leiden.

4.2. V e r g e l i j k i n g e x t r a c t i e - m e t k o l o m - m e t h o d e

Er is onderzocht of de kolomprocedure naast de extractieprocedure kan worden gebruikt. Hiertoe is het oliegehalte van water, verzadigd aan olie, volgens deze beide methoden bepaald. Er is tevens gekeken naar het oliegehalte wanneer het water 10, 20 en 30 keer is verdund. In alle gevallen is uitgegaan van 1 l monster.

Tabel 2. Vergelijking extractie-met kolomprocedure bij verschillende verdunningen () verdunning x gehalte

Oliegehalte mg/l		
monster	extractie	kolom
1 0 x verdund	10,4	11,0
2 0 x verdund	10,2	12,1
3 10 x verdund	0,75 (7,5)	1,16 (11,6)
4 20 x verdund	0,40 (8,0)	0,57 (11,4)
5 30 x verdund	0,28 (8,4)	0,46 (13,8)

Uit tabel 2 blijkt dat de gehalten, verkregen bij de kolomprocedure, iets hoger liggen dan bij extractie-procedure. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de kolommethode een iets groter rendement geeft dan de extractie-methode. Dit komt vooral tot uiting bij de verdunde oplossingen.

Bij zeer lage oliegehalten ($< 0,5 \text{ mg.l}^{-1}$) worden beide methoden minder nauwkeurig door een klein oppervlak van het chromatogram. Dit kan worden opgelost door een grotere hoeveelheid monster te nemen.

Om wat meer te weten te komen over het rendement van verschillende groepen stoffen zijn de extracten, verkregen bij extractie- en kolom-methode, in drie fracties gescheiden. Genomen is monster 1 van tabel 2. Hiertoe is het extract op een silicagel kolom gebracht en doorgespoeld met achtereenvolgens hexaan, benzeen en chloroform-methanol (1:1), waardoor respectievelijk de alifatische-, de aromatische koolwaterstoffen en de deels geoxydeerde (meer polaire) organische stoffen worden gescheiden (HARMSSEN, 1977). In de drie verkregen extracten is het oliegehalte bepaald. De resultaten staan vermeld in tabel 3.

In de figuren 5 en 6 zijn de chromatogrammen gegeven van de extracten van kolom- en extractie-methoden. In de figuren 7 tot en met 12 van de extracten na scheiding op een silicagel kolom.

Uit de resultaten blijkt dat met beide methoden dezelfde stoffen worden geïsoleerd. De gehalten en chromatogrammen komen immers goed met elkaar overeen. Alleen de chromatogrammen van de n-hexaanfractie, (fig. 7 en 8) die verkregen zijn na scheiding op een silicagel kolom, verschillen onderling iets. Dit verschil kan zijn veroorzaakt door colloïdaal oplossen van de olie, omdat het chromatogram van fig. 7 er net zo uitziet als dat van de standaard HBO-I (fig. 4). Als fig. 4 wordt vergeleken met de andere chromatogrammen, is te zien dat de opgeloste oliecomponenten anders zijn samengesteld dan de oorspronkelijke olie.

De hoofdcomponent van olie, de alifaten, vormt slechts een klein deel van de in water opgeloste hoeveelheid olie. Ook de aromatische fractie van olie is niet erg goed oplosbaar. De polaire fractie lost goed op, gezien het grote aandeel van deze fractie. Uit het totale percentage van de fracties blijkt, dat bij scheiding over een silicagel kolom, er slechts weinig verlies optreedt.

Tabel 3. Verdeling van de opgeloste oliecomponenten over drie fracties

Monster	Aard van de olie componenten	Extractie		Kolom	
		Oliegehalte mg/1	Percentage van het oliegehalte	Oliegehalte mg/1	Percentage van het oliegehalte
Olie oplossing in water		10,4	100	11,0	100
n-hexaanfractie	alifaten	0,2	2,1	0,3	3,0
benzeenfractie	aromaten	1,1	11,5	1,1	11,1
chloroform-methanolfractie	polaire stoffen	8,3	86,5	9,4	94,9
Totaal in fractie		9,6	92,3	9,8	89,1

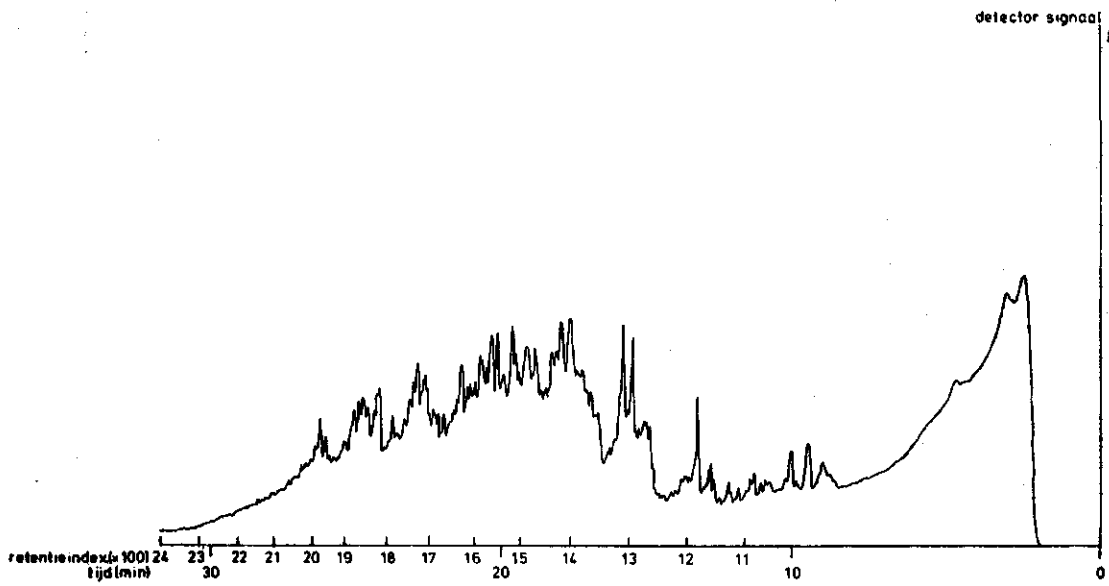


Fig. 5. Gaschromatogram van n-hexaanextract van een oplossing van HBO-I in water

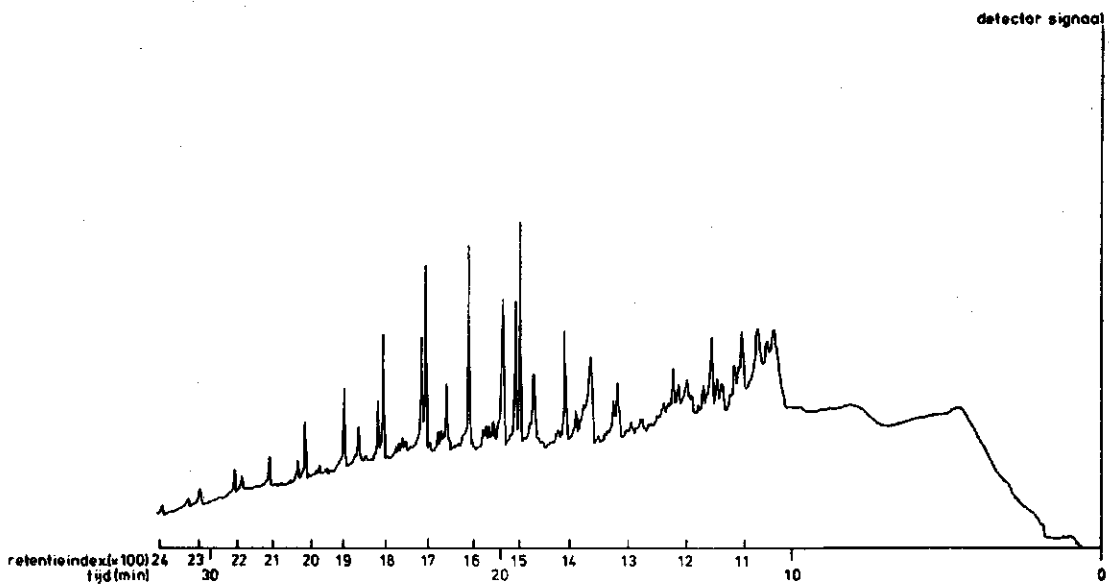


Fig. 7. Gaschromatogram van n-hexaanfractie van de oplossing van HBO-I in water na scheiding op een silicagelkolom; van hexaanextract

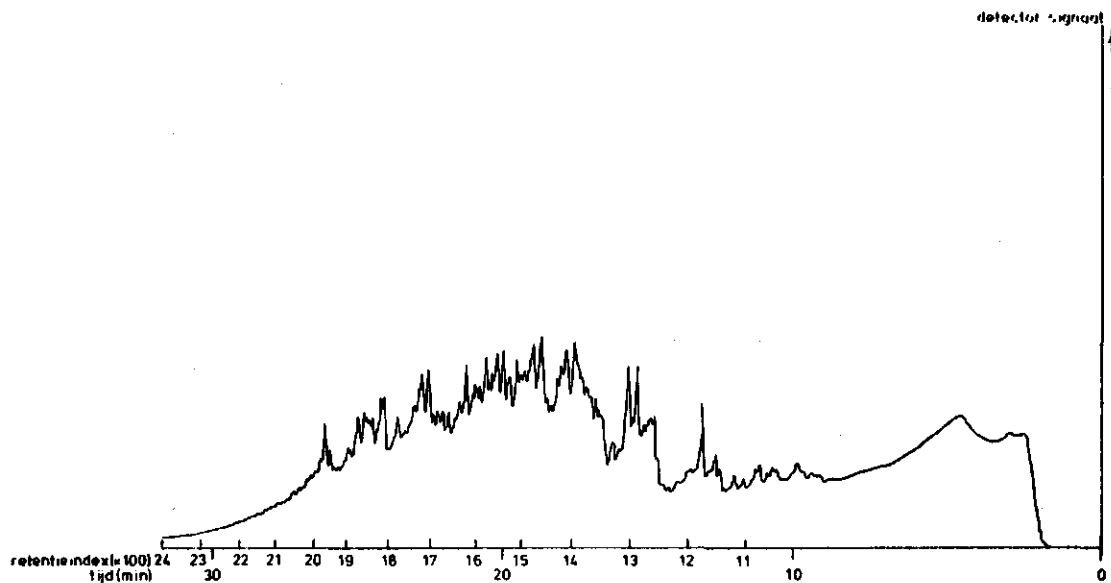


Fig. 6. Gaschromatogram van etherextract van een oplossing van HBO-I in water na desorptie van een XAD-kolom

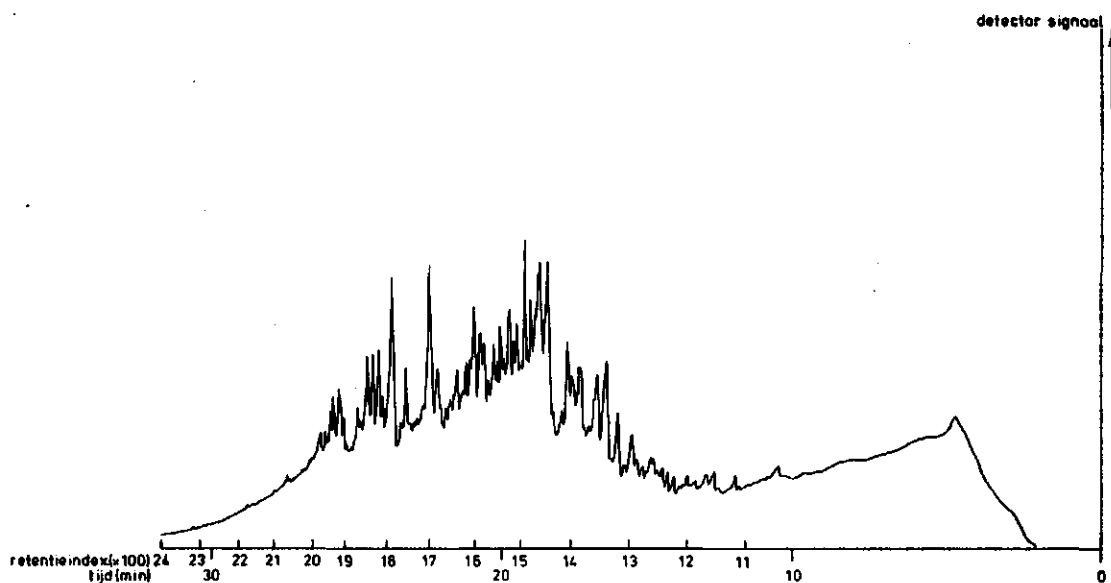


Fig. 8. Gaschromatogram van n-hexaanfractie van de oplossing van HBO-I in water na scheiding op een silicagelkolom; van etherextract

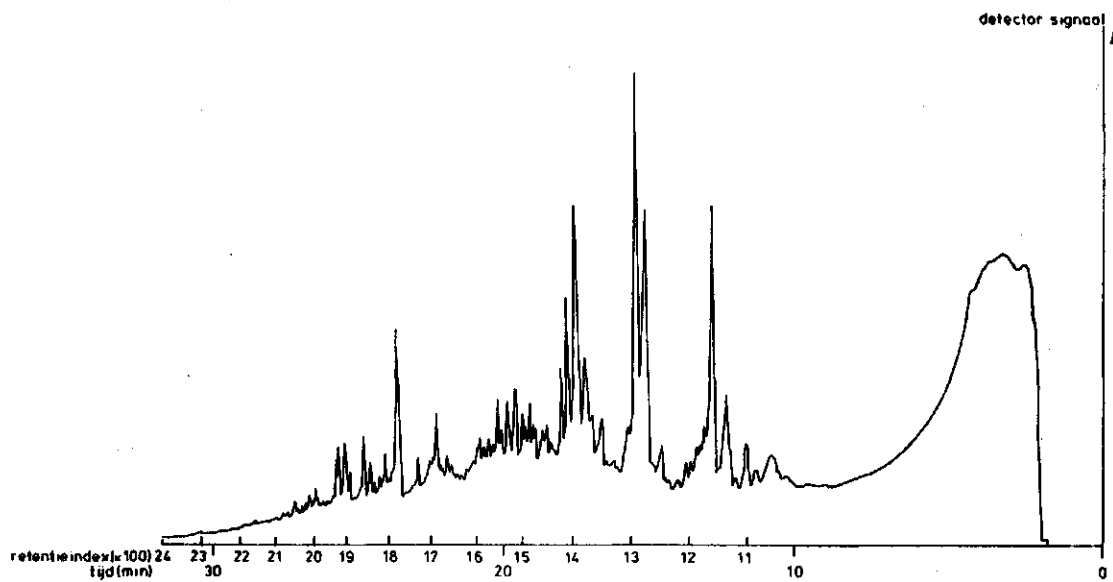


Fig. 9. Gaschromatogram van benzeenfractie van de oplossing van HBO-I in water na scheiding op een silicagelkolom; van hexaanextract

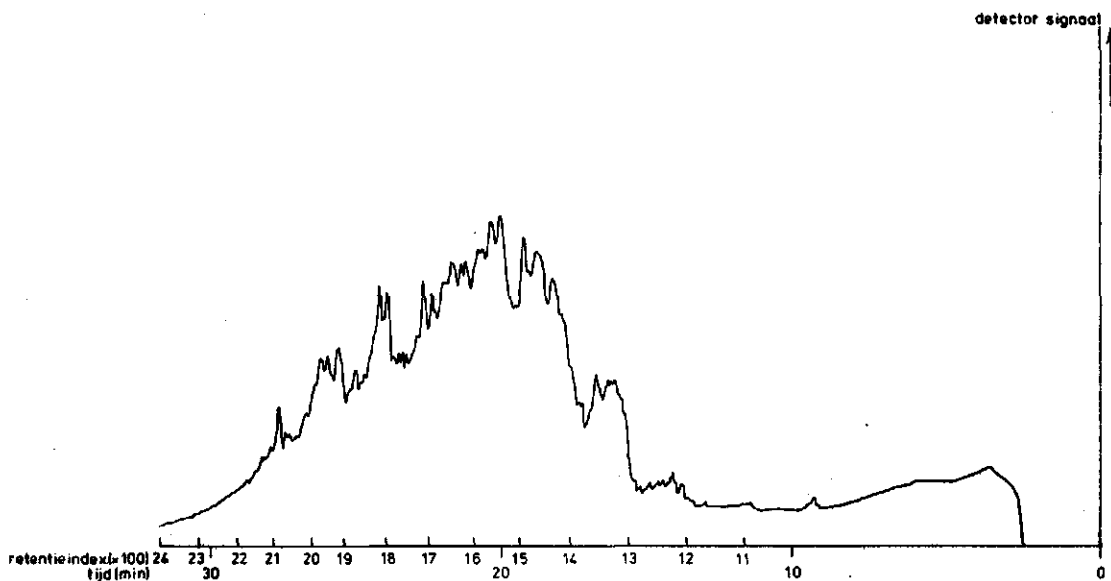


Fig. 11. Gaschromatogram van chloroform-methanolfractie van de oplossing HBO-I in water na scheiding op een silicagelkolom; van hexaanextract

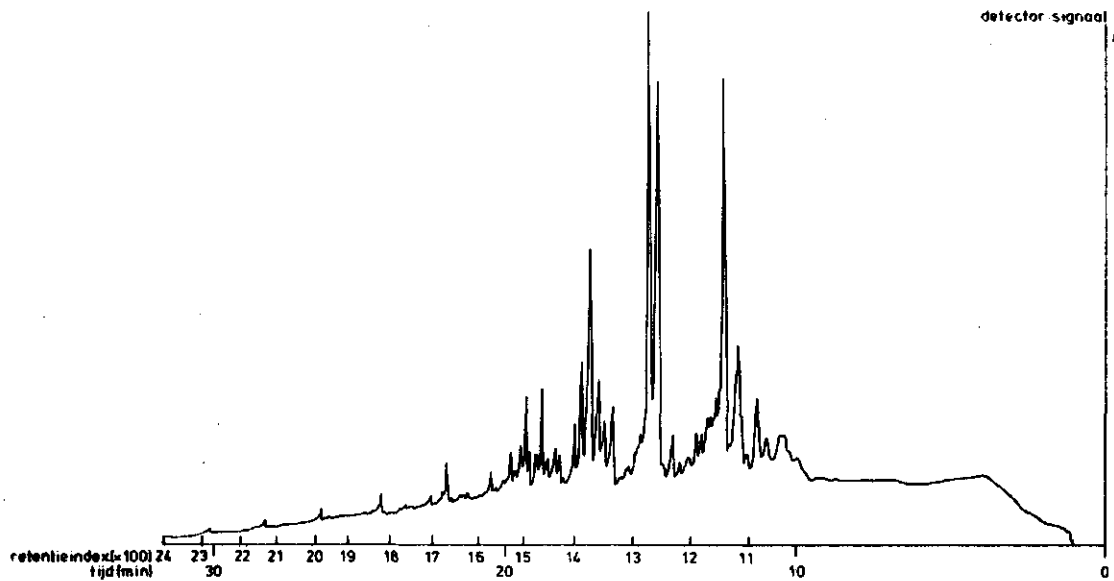


Fig. 10. Gaschromatogram van benzeenfractie van de oplossing van HBO-I in water na scheiding op een silicagelkolom; van etherextract

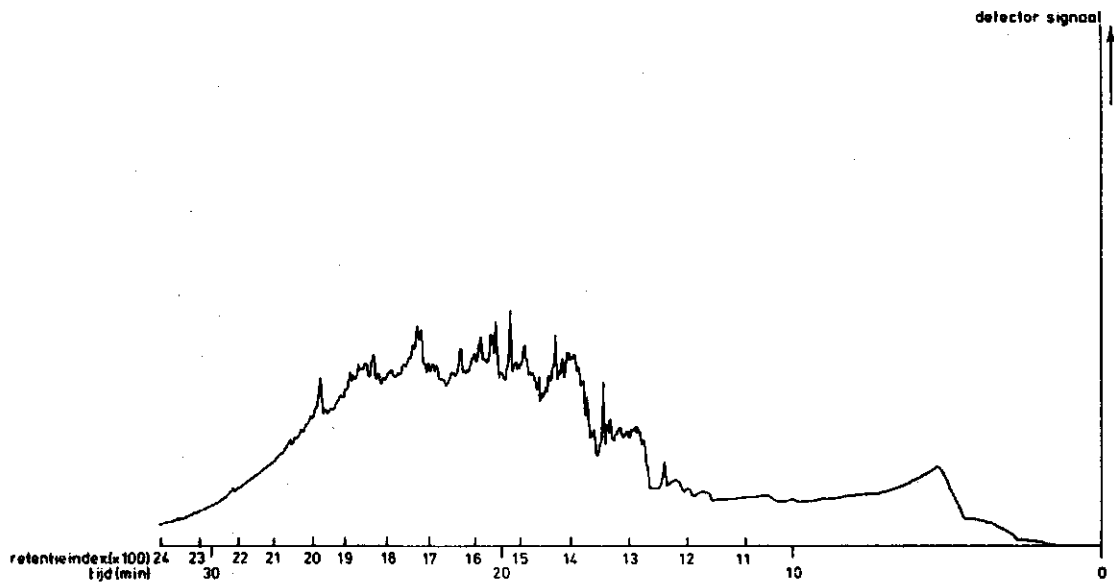


Fig. 12. Gaschromatogram van chloroform-methanolfractie van de oplossing van HBO-I in water na scheiding op een silicagelkolom; van etherextract

4.3. B e p a l i n g v a n o p p e r v l a k t e v a n c h r o - m a t o g r a m m e n

De gehalten van de fracties worden bepaald aan de hand van de verkregen chromatogrammen. De oppervlakten van deze chromatogrammen worden bepaald met een integrator of planimeter. Met een integrator kan de totale oppervlakte worden gemeten. Hierbij wordt door de integrator een denkbeeldige basislijn getrokken en alles boven deze basislijn gemeten (fig. 13a). Door de vele pieken in het chromatogram is het niet mogelijk alle pieken afzonderlijk te meten, daar de gebruikte integrator slechts een beperkte geheugencapaciteit heeft.

Het oppervlakte van fig. 13a kan gemakkelijk worden gecorrigeerd door er de gearceerde driehoek bij op te tellen. Trekt de integrator de basislijn te hoog (fig. 13b) dan is correctie niet meer mogelijk en moet een planimeter worden gebruikt. Het oppervlak kan altijd, mits de pieken niet van het papier aflopen, met een planimeter worden bepaald.

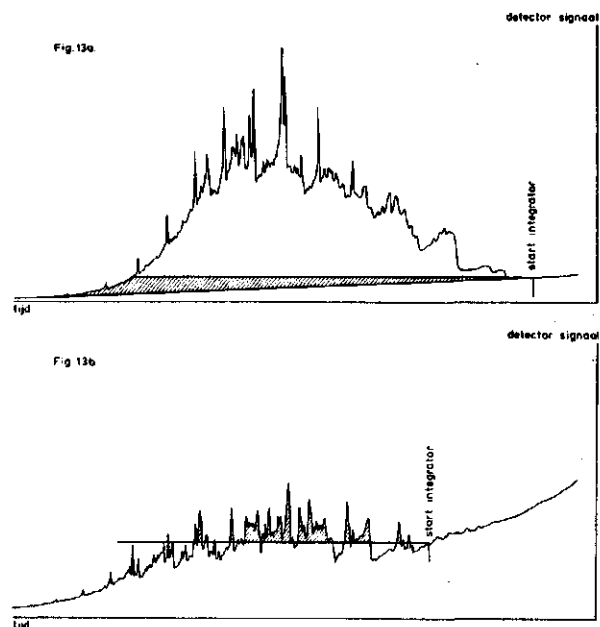


fig. 13. Meting oppervlakte chromatogram met de integrator

- a. Meting van integrator is gemakkelijk te corrigeren door gearceerde deel erbij op te tellen
- b. Basislijn is door integrator te hoog getrokken, correctie niet mogelijk

Bij het bepalen van de oliegehalten in de monsters moet steeds als eerste een HBO-I oplossing in water als standaard worden geïnjecteerd, omdat de oppervlakten van de monsters worden gecorreleerd aan de oppervlakte van deze standaard.

Er is nagegaan of de manier van oppervlaktemeting effect heeft op het oliegehalte. Hiertoe zijn oppervlakten van de standaarden bepaald met de integrator en met de planimeter (tabel 4).

Tabel 4. Oppervlakte bepaling van chromatogrammen

Oppervlakte van standaard HBO-I		
integrator	planimeter	$f = \frac{O_{\text{integrator}}}{O_{\text{planimeter}}} \times 10^5$
538379,6	0,622	8,66
607300,5	0,636	9,54
576568,6	0,628	9,18
622586,7	0,652	10,02
604899,5	0,635	9,53
Gemiddeld	: $\bar{x} = 9,39$	
standaardafwijking	: $s = 0,50$	

Uit tabel 4 volgt dat de oppervlakten, gemeten met de integrator, meer variëren dan de oppervlakten gemeten met de planimeter. Een deel van de variatie wordt veroorzaakt, doordat de metingen op verschillende dagen zijn verricht. De grotere variatie van de integrator wordt veroorzaakt, doordat de integrator de basislijn vaak op een verkeerd moment vaststelt. De correctie wordt dan moeilijk. De oppervlakte, gemeten met de planimeter, varieert veel minder en verdient daarom de voorkeur.

Er is verder gekeken of bij gebruik van een planimeter verschillende personen eenzelfde oliegehalte zouden vinden. Hiertoe zijn de oppervlakten van een chromatogram van HBO-I en één van een monster door een aantal personen gemeten. De resultaten zijn weergegeven in tabel 5.

Tabel 5. Bepaling oppervlakte van chromatogrammen met een planimeter

Oppervlakte bepaald met een planimeter			
persoon	HBO-I	M	$f = \frac{O_{\text{HBO-I}}}{O_{\text{M}}}$
A	0,631	0,609	1,04
B	0,597	0,566	1,06
C	0,599	0,561	1,07
D	0,622	0,590	1,05
E	0,593	0,574	1,03

Gemiddeld : $\bar{x} = 1,05$

Standaard afwijking : $s = 0,02$

Uit tabel 5 blijkt dat er verschil is in oppervlakte gemeten door verschillende personen. Wordt, echter, gekeken naar de verhouding van de twee oppervlakten, dan vallen de verschillen weg. Dus wanneer er een oppervlakte wordt bepaald van een monster en deze wordt gecorrigeerd aan HBO-I, dan moet van deze standaard ook het oppervlakte worden bepaald door dezelfde persoon.

5. TROUBLESHOOTING

Problemen, die bij dit onderzoek zijn voorgekomen, belemmerden soms wel enkele dagen een voortzetting van het onderzoek en om dit in de toekomst te voorkomen zijn hierbij de moeilijkheden beschreven.

T e k l e i n e p i e k e n i n c h r o m a t o g r a m

- lekkage van verbinding tussen capillaire kolom en macro-injectiesysteem
- lekke soldeerverbinding in macro-injectiesysteem
- verstopte injectienaald
- verkeerde gevoeligheid.

G r o t e " b u l t " i n c h r o m a t o g r a m

- defecte thermostaat, waardoor de voorkolom te hoog wordt verhit
- te hoge concentratie aan olie, waardoor de kolom te hoog wordt belast en pieken gaan samenvallen (minder injecteren of verdunnen).
Bijvoorbeeld van HBO-I (4 g per liter hexaan) mag je maximaal 10 µl injecteren. Dit komt overeen met een absolute hoeveelheid olie van 0,04 mg.

B r e d e p i e k e n i n c h r o m a t o g r a m

- te hoge concentratie aan olie (zie ook grote "bult")
- verkeerde gassnelheden in capillaire kolom
- te lage snelheid make-up gas
- bij injectie is de capillair- en voorkolom niet voldoende afgekoeld tot circa 30°C.

G r o t e o p l o s m i d d e l p i e k

- te kleine gassnelheid in voorkolom
- te vroeg schakelen: bij hoog kokend oplosmiddel later schakelen dan bij een laag kokend oplosmiddel, ether → 30 seconden
methanol → 50 seconden

Er mag pas worden geschakeld als duidelijk een vlam gesignaleerd is

en deze weer is gedoofd. Er moet altijd naar gestreefd worden om een zo klein mogelijk oplosmiddelpiek te krijgen. Een grote oplosmiddelpiek is zeer schadelijk voor een capillaire kolom.

6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Olie-analyses kunnen op verschillende manieren worden verricht. Maar door de complexe samenstelling van olie zal geen enkele methode dezelfde uitkomst geven.

Een capillaire kolom geeft betere informatie dan een gepakte kolom. Bij dit onderzoek is gewerkt met een gaschromatograaf die uitgerust is met een capillaire kolom en een verbeterd injectiesysteem: macro-injectie. Gezien de gaschromatogrammen is er een goede scheiding verkregen. Daarom voldoet deze techniek erg goed.

Bij de kolommethode worden de organische bestanddelen uit een watermonster aan een XAD-hars geadsorbeerd en dan weer gedesorbeerd met ether. Een voordeel van deze methode is, dat de kolommen in grondwaterstandsbuizen kunnen worden gehangen, zodat het watermonster veel minder in contact komt met het buismateriaal en slangen. Uit dit materiaal kunnen weekmakers (ftalaten) vrijkomen die de verdere bepaling storen.

Bij vergelijking van de kolom- met de extractmethode liggen de rendementen bij de kolommethode circa 10% hoger. Bij lagere oliegehalten neemt de onnauwkeurigheid toe. Dit kan worden opgelost door een grotere hoeveelheid monster te nemen. Na opsplitsing van de geïsoleerde stoffen in alifaten, aromaten en meer polaire stoffen, was de alifatische fractie de kleinste fractie: 2,5% en de meer polaire stoffen de grootste fractie: 90%. Deze laatste fractie lost dus het beste op in water. De chromatogrammen van de twee methoden kwamen goed overeen, behalve die van de alifaatfracties verschilden onderling. Dit verschil wordt vermoedelijk veroorzaakt door colloïdaal oplossen van de olie. Omdat het alifaatchromatogram er exact zo uitziet als dat van HBO-I is het om die reden moeilijk om ze onderling te vergelijken.

Bij de bepaling van de oppervlakten voldoet de integrator in een aantal gevallen niet, de planimeter geeft dan betere resultaten. Er wordt een systematische fout gemaakt wanneer het oppervlak met een planimeter door verschillende personen wordt uitgevoerd. Als, echter, zowel het monster als de standaard door eenzelfde persoon wordt gemeten valt de systematische fout weg.

7. LITERATUUR

- BDH, 1977. Ion exchange resins. Brunshwig chemie BV, Amsterdam.
- GESTEL, C.A.M. van, 1979. Transport en afbraak van olie in bodem- en grondwater (2). ICW nota 1119.
- GROOT, R. de, 1979. Een methode voor een snelle semi-kwantitatieve bepaling van gaschromatografeerbare organische stoffen in oppervlaktewater. (Tijdschrift voor watervoorziening en afvalwater H₂O nr. 15.)
- HARMSSEN, J., 1977-2. Onderzoek naar opgeloste organische stoffen in het perkolatiewater van de vuilstort Ambt-Delden. ICW nota-1010.
- KEITH, H.L., 1976. Identification & Analysis of Organic Pollutants in water. Ann Arborscience. Ann Arbor.
- LAARMAN, E., ing. B. van der WEERD, J. HARMSSEN en dr. J. HOEKS. Kwaliteit van grondwater en oppervlakte in de omgeving van de vuilstortplaats "Koegorspolder" (Gemeente Terneuzen). ICW nota 1085.
- MUYLAERT, J.M., 1979. Gaschromatografische analyse van vluchtige amines in watermonsters. ICW nota 1120.
- NOORDSIJ, A., 1979. Macro-injectie op capillaire kolommen. (Tijdschrift voor watervoorziening en afvalwater H₂O nr. 8.)

BIJLAGE 1. VOORSCHRIFT OLIE BEPALING MET BEHULP VAN EEN KOLOM GEVULD
MET XAD-HARS

Een voorwaarde voor exacte bepaling van oliegehalten in water is dat elk contact met plastics of rubber vermeden moet worden. Stoffen uit plastics en rubber, vooral ftalaten, lossen goed op in water. Dit leidt tot een vertekend beeld van het chromatogram. Dus een verstoring van de bepaling.

- Maak kolom goed schoon en droog
- Breng 2 g mengsel hars XAD-4 en XAD-8 in de kolom
- Dek de hars af met een propje glaswol
- Conditioneer de kolom: doorleiden met achtereenvolgens 10 ml ether, 10 ml ethanol, 10 ml demi-water om alle verontreinigingen eraf te krijgen
- Bevestig slang aan de kolom
- Plaats de kolom in het monster 1 l (fig. 14)
- Leidt door met een snelheid van 2 ml/min
- Haal de slang van de kolom en spoel het uiteinde schoon met hexaan
- Bevestig de kolom boven een scheidtrechter
- Elueer met 30 ml ether circa 1 druppel/seconde
- Scheidt de waterlaag af
- Damp extract in tot 0,5 ml in een Kuderna-Danisch apparaat
- Injecteer 5 µl van het extract in de gaschromatograaf
- Neem als standaard een oplossing van HBO-I in hexaan (3962 mg/l).

B e r e k e n i n g v a n o l i e g e h a l t e

$$\frac{O_m \times att_m \times V_{ext} \times V_{inj\ HBO} \times St}{O_{st} \times att_{st} \times V_{inj} \times a} = \dots \dots \dots \text{mg olie/l}$$

- Hierin is: O_m = oppervlakte chromatogram van het monster
 att_m = attenuation gaschromatograaf bij bepaling monster
 V_{ext} = volume-extract van het monster in ml
 $V_{inj\ HBO}$ = injectiehoeveelheid standaard HBO-I in µl

- s_t = hoeveelheid opgeloste HBO-I in hexaan in mg/l
 (3962 mg/l)
- O_{st} = oppervlakte chromatogram van de standaard
- att_{st} = attenuation gaschromatograaf bij bepaling standaard
- V_{inj} = injectiehoeveelheid monster in μ l
- a = uitgangsvolume monster in ml.

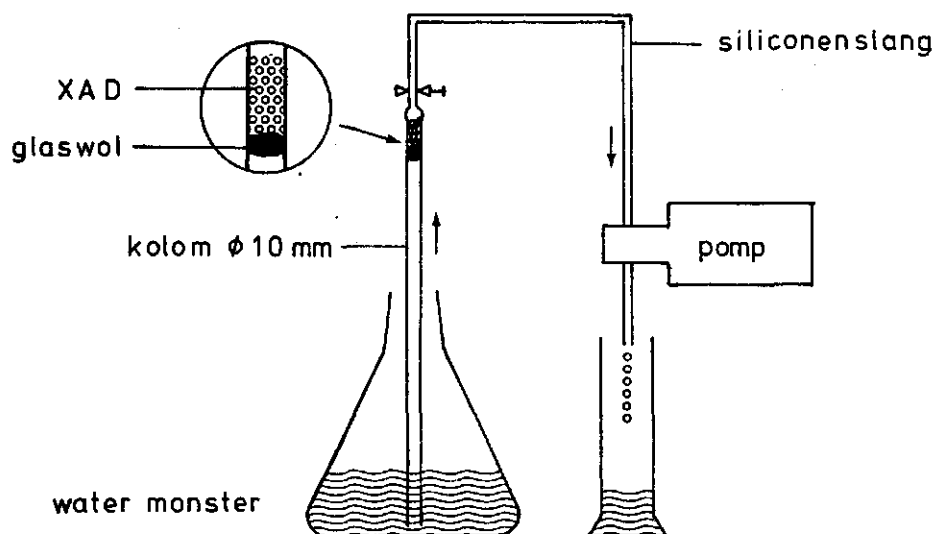


Fig. 14. Proefopstelling voor de olie bepaling met XAD-hars

BIJLAGE 2. MACRO-INJECTIE-APPARAAT

Het macro-injectie-apparaat bestaat uit een roestvrijstalen buis waar de passende glazen voorkolom via een septumhouder wordt ingeschoven (fig. 15). De gasweerstand RW tussen de glaswand en de stalen buiswand is mede door het grote aanrakingsoppervlak groot ten opzichte van de inwendige kolomweerstand RK. Hierdoor zal, ondanks het feit dat de voorkolom niet door middel van pakkingen of iets dergelijks is bevestigd, toch het grootste deel van het draaggas door en niet langs de voorkolom stromen. De glazen voorkolom is zeer gemakkelijk uitwisselbaar, waardoor het mogelijk is de voorkolom qua type vulling snel aan te passen aan het type monster dat geanalyseerd moet worden.

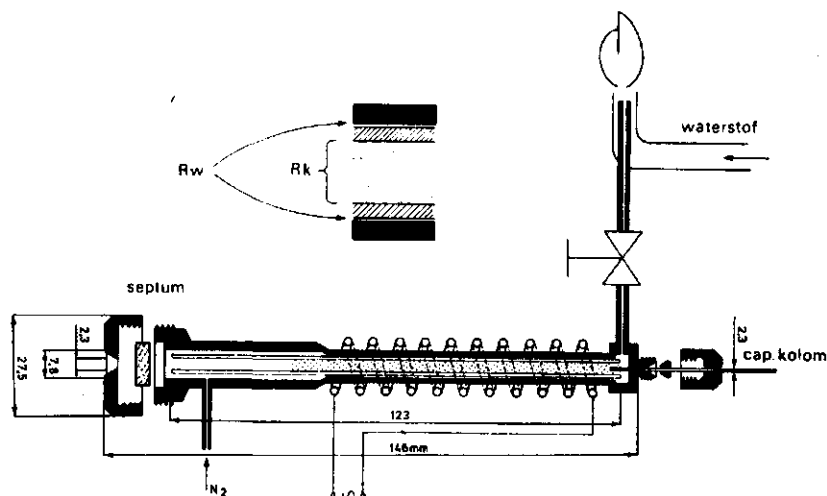


Fig. 15. Macro-injectie-apparaat (naar Noordsij, 1979)

RW = stromingsweerstand tussen glazen en stalen wand

RK = stromingsweerstand van de kolom

De opbouw van het macro-injectiesysteem is mede tot stand gekomen dankzij de hulp van de heren Fransen, Ruisch en Spits.

BIJLAGE 3. OMSTANDIGHEDEN VAN GASCHROMATOOGRAAF EN INTEGRATOR

gaschromatograaf	Packerd Becker 417
detector	FID
kolom	WCOT 0,23 mm x 24,5 m, gevuld met apolaire dimethylsiloxaan, CP-sil-5
dragergas capillair kolom	N ₂ 0,5 ml/min
temperatuur	kolom 30°C gedurende 5 min, dan naar 250°C met 8°C min ⁻¹ detector 260°C
druk capillair	0,8 atmosfeer
make-up gas	N ₂ (30 ml/min)
gas door voorkolom	N ₂ (30 ml/min)
schakeltijden	afhankelijk van oplosmiddel na circa 30 seconden (kraan A fig. 3)
temperatuur macro-injectie	afvoer oplosmiddel 60°C voorkolom na schakeltijd + 10 seconden op 300°C
papiersnelheid	10 mm/min
range	100
attenuation	circa 4 (afhankelijk van concentratie in monster)
integrator	Packerd-Minigrator model 602
instelling	30PW - 20SS - 5BL - 60TP - 1T3 - 500T6 1T3 = start temperatuurprogrammering 500T6 = start integrator

Verklaring overige parameters integrator zie nota 1120 (Muylaert, 1979)