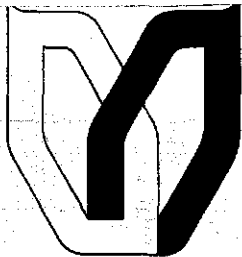


R.050
86.02



Afdeling Organische Contaminanten

1986-01-10

RAPPORT 86.02

Pr.nr. 404.0421

Onderwerp: Het ontwikkelen van een bepaling
methode voor de grondontsmetting
middelen 1,3-dichloorpropeen en
methylisothiocyanaat.

RIKILT

Bornsesteeg 45
6708 PD WAGENINGEN

Postadres: Postbus 230
6700 AE WAGENINGEN

Telefoon 08370 - 19110
Telex 75180 RIKIL

NN19959.86.02

R.050-86.02

Afdeling Organische Contaminanten

1986-01-10

RAPPORT 86.02

Pr.nr. 404.0421

Onderwerp: Het ontwikkelen van een bepalings-
methode voor de grondontsmettings-
middelen 1,3-dichloorpropeen en
methylisothiocyanaat.

Verzendlijst: directeur, directie VKA, sektorhoofd, afdeling OCON,
bibliotheek (2x), projectleider, projektbeheer,
circulatie.



8602

LN 958436

na

RAPPORT 86.02

Pr.nr. 404.0421

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

Onderwerp: Het ontwikkelen van een bepalingmethode voor de grondontsmettingsmiddelen 1,3-dichloorpropeen en methylisothiocyanaat.

Bijlagen: I en II.

Doel:

Ontwikkelen van een snelle bepalingmethode voor de grondontsmettingsmiddelen 1,3-dichloorpropeen en methylisothiocyanaat, bij voorkeur met een detectiegrens van minder $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Samenvatting/conclusie: De in dit verslag besproken experimenten hebben geleid tot de formulering van twee analyse-methoden, beide toepasbaar in een specifiek concentratiegebied.

De methode gebaseerd op adsorptie van dichloorpropeen aan Tenax, gevolgd door Thermische Desorptie/Koudeval Injectie, is toepasbaar in een concentratiegebied van $0,1-10,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bij een relatieve luchtvochtigheid $> 70\%$ en een bemonsteringsvolume van 1 ltr.; maximale flow 50 ml/min.

De methode gebaseerd op adsorptie van dichloorpropeen en methylisothiocyanaat aan actieve-kool gevolgd door vloeistofdesorptie is toepasbaar in een concentratiegebied vanaf $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bemonsteringsvolume 40 ltr.; maximale flow 40 ltr/hr).

De beide analyse-methoden staan beschreven in Intern Analysevoorschrift nr. A403 (F93) en Intern Analysevoorschrift nr. A438 (F95), welke als bijlage aan dit verslag zijn toegevoegd.

Verantwoordelijk : ir L.G.M.Th. Tuinstra

Medewerkers/Samenstellers: A.E. Ebbers en Th.C.H. van Neer ^{van}

Projectleiders : dr ir M. Leistra en ir L.G.M.Th. Tuinstra

1. Inleiding

In de land- en tuinbouw wordt op vrij grote schaal gebruik gemaakt van vluchtige grondontsmettingsmiddelen zoals dichloorpropeen en metam-natrium.

Per jaar wordt op ca. 50.000 ha grond een dosering van 150 l/ha dichloorpropeen en 300-400 l/ha metam-natrium toegepast. Metam-natrium wordt in de grond omgezet in de metaboliet methylisothiocyanaat.

Een deel van deze dosering diffundeert vanaf de injectiediepte naar het bodemoppervlak en komt vervolgens in de lucht terecht. Enkele eerste schattingen geven aan dat deze emissie van de grond naar de lucht kan variëren van enkele procenten tot meer dan de helft van de dosering, afhankelijk van o.a. de bodemgesteldheid en de klimatologische omstandigheden (7.1).

Van het verloop van de concentraties en de plaats in de onderste luchtlagen van deze middelen in de tijd, en hiermee samenhangend de blootstelling van mens, dier en plant aan deze middelen, is vrij weinig bekend. Hierdoor is het nog niet mogelijk om de betekenis van deze blootstelling te relateren aan toxicologische gegevens.

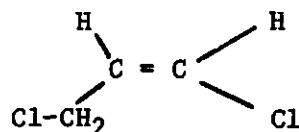
Voor de bepaling van vluchtige organische contaminanten in luchtmonsters wordt veelal gebruik gemaakt van adsorbtie aan een geschikt adsorbens gevolgd door vloeistofdesorbtie en gaschromatografische analyse.

Een van deze techniek afgeleide variant is adsorbtie van de vluchtige componenten aan een geschikt polymeer, b.v. Tenax, gevolgd door directe thermodesorbtie in een gaschromatograaf.

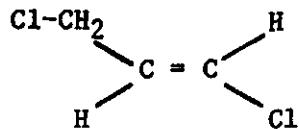
Beide genoemde technieken zijn genomen als basis voor de in dit verslag besproken bepalingmethode voor cis- en trans- 1,3-dichloorpropeen en methylisothiocyanaat (MITC).

1.1 Strukturformules

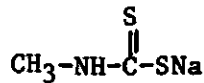
Z-1,3-dichloorpropeen



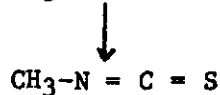
E-1,3-Dichloorpropeen



Metam-natrium



Methylisothiocyanaat
(M.I.T.C.)



1.1.2 Formuleringen

Dichloorpropeenmengsels bestaan in de meeste gevallen uit ca. 46% Z dichloorpropeen en 46% E-dichloorpropeen. Daarnaast bevat de formulering meestal nog 3-5% 1,2-dichloorpropan.

Metamnatrium is meestal geformuleerd als een waterige oplossing waarvan ca. 35% metamnatrium.

2. Gaschromatografisch gedrag

2.1 Kolomkeuze en Temperatuurprogrammering

2.1.1 Dichloorpropeen

Gezien de fysische karakteristieken van dichloorpropeen (7.2) werd in eerste instantie gekozen voor een Cp sil 5 Cb 0,11 µm kolom. Deze kolom leverde echter niet het gewenste resultaat, nl. de verblijftijd op de kolom was dusdanig kort dat er geen scheiding mogelijk was tussen dichloorpropeen en andere componenten. Daarom werd overgestapt op een Cp Wax 57 Cb 0,19 µm kolom. M.b.v. deze kolom konden redelijke resultaten worden verkregen, echter de retentietijd van dichloorpropeen bleef dermate kort dat van reproduceerbaarheid weinig sprake was. Om dit te ondervangen werd een kolom met een dikkere fase gemonteerd, en wel een Cp sil 5 Cb 1,2 µm wide-bore kolom (l=25 m, ID=0,32 mm). Met deze kolom werd voor dichloorpropeen goede scheiding van stoorspieken verkregen, zowel voor Z- als E-dichloorpropeen.

Uit literatuurgegevens (7.3) bleek dat CS₂ het meest geschikte oplosmiddel cq. desorbtiemiddel zou zijn bij de bepaling van dit soort componenten. Hiervan uitgaande werden de beste chromatografische resultaten verkregen bij een temperatuurprogramma zoals weergegeven in tabel 2.1.

2.1.2 MITC:

Uitgaande van de "ideale" gaschromatografische omstandigheden voor dichloorpropeen (zie 2.1.1) werd nagegaan in hoeverre de mogelijkheid aanwezig was om MITC (7.4) naast dichloorpropeen in één analyse-run te bepalen.

Uit diverse experimenten met standaarden bleek dat MITC zeer goed naast dichloorpropeen te bepalen was onder dezelfde omstandigheden, mits men de mogelijkheid had om een elektron-capture-detector (ECD) parallel te koppelen aan een stikstof-fosfor-detector (NPD), en wel om de volgende redenen:

- dichloorpropeen heeft op een ECD een goede respons terwijl MITC alleen op een NPD een goede respons geeft.
- dichloorpropeen heeft op een NPD bij de door ons gebruikte concentraties geen respons, terwijl MITC bij diezelfde concentraties geen respons geeft op een ECD.
- Een vlam-ionisatie-detector is niet bruikbaar vanwege zijn gevoeligheid voor het gebruikte oplosmiddel CS₂.
- Het later in gebruik genomen Aceton als desorbtiemiddel voor dichloorpropeen en MITC heeft bij gebruik van een FID een storende invloed op de piekvorm van de componenten, terwijl dit bij gebruik van een ECD en NPD niet het geval is.

Zowel de te gebruiken kolom als de gekozen temperatuurprogrammering (zie tabel 2.1) zijn voor dichloorpropeen + MITC goed werkbaar.

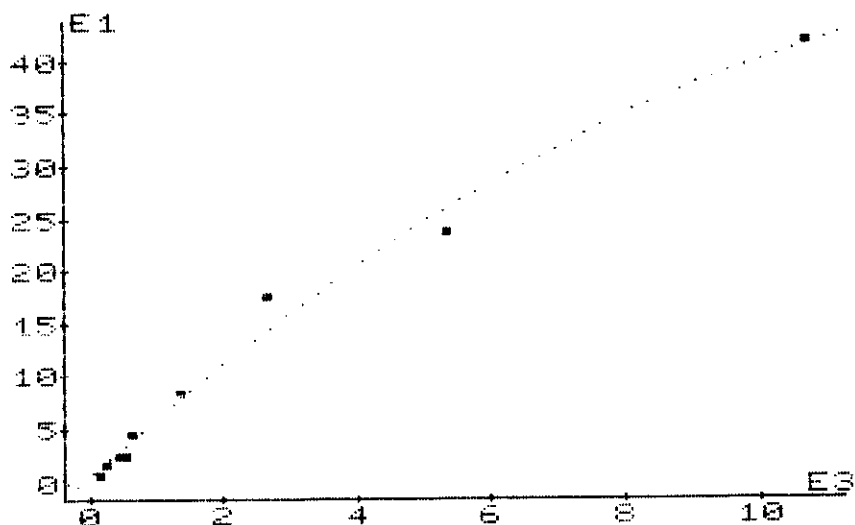
2.2 Lineariteit

2.2.1 Dichloorpropeen:

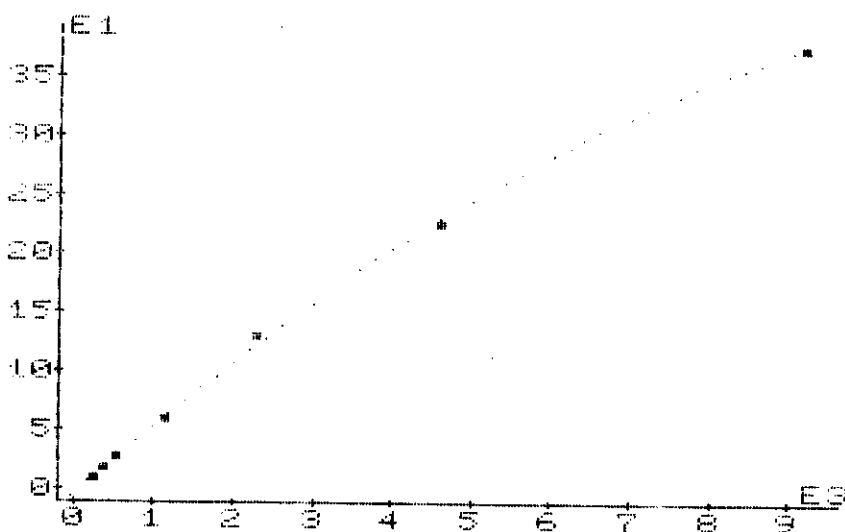
Om het verloop van de ijkcurve van zowel Z- als E-dichloorpropeen vast te stellen is een groot aantal standaarden van verschillende concentraties geïnjecteerd.

Een representatief deel van deze standaarden staat met de relevante gegevens vermeld in Tabel 2.2. Uit deze gegevens blijkt dat de ijkcurve van zowel cis- als trans- dichloorpropeen zich gedraagt als een polynoom van de tweede orde.

In figuur 2.1 en figuur 2.2 worden deze ijkcurves grafisch weergegeven.



figuur 2.1 IJkcurve Z-dichloorpropeen



figuur 2.3 IJkcurve E-dichloorpropeen

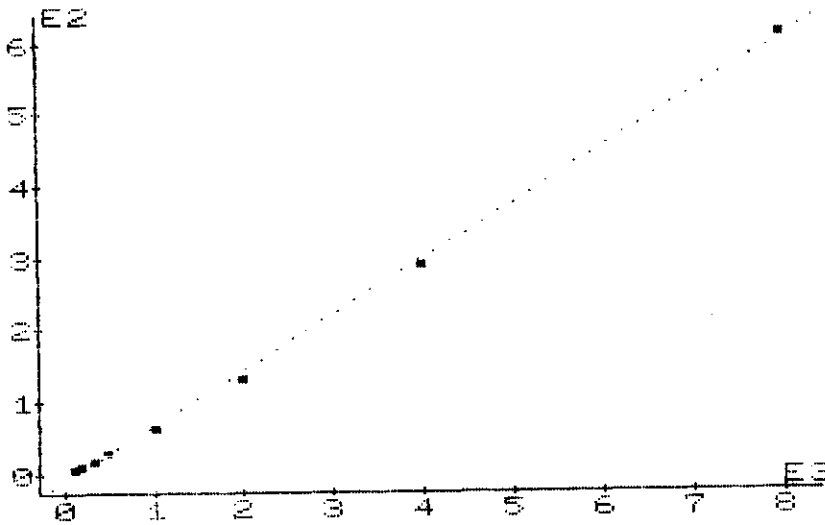
Op de x-as staan de injectie-hoeveelheden in $\mu\text{g} \times 10^3$, op de y-as staan de bijbehorende piekoppervlakken in $\text{mm}^2 \times 10^1$.

2.2.2 MITC:

Zoals reeds beschreven onder punt 2.1.2 is MITC in één run te bepalen samen met dichloorpropeen.

In tegenstelling tot dichloorpropeen gedraagt de ijkcurve van MITC zich lineair. Dit is zichtbaar in figuur 2.3.

De relevante gegevens, gebruikt bij deze curves staan vermeld in Tabel 2.3.



Figuur 2.3 IJkcurve MITC

Op de x-as staat de injectiehoeveelheid in pg x 10³, op de y-as staan de bijbehorende piekoppervlakken in mm² x 10².

2.3 Gevoeligheid (LDL)

Om een globale indruk van de gevoeligheid voor dichloorpropeen en MITC te krijgen in het voor de experimenten gebruikte gaschromatografisch systeem wordt de Lowest Detection Level bepaald m.b.v. de volgende formule:

$$\text{LDL} = \frac{2 \times \text{ruis (mm)} \times \text{geïnjecteerde hoeveelheid (pg)}}{\text{piekhoogte (mm)} \times \text{piekbreedte op halve hoogte (s)}} \times 100 = \dots \cdot 10^{-5} \text{pg/s}$$

Opmerkingen: - de recordersnelheid was 10 mm/s
- de gebruikte gegevens zijn dezelfde als die gebruikt voor ijkcurve en lineariteitscurve.

De resultaten staan vermeld in Tabel 2.4.

2.4 Stabiliteit standaardoplossingen

De stabiliteit van de standaardoplossingen, zowel met het oplosmiddel kooldisulfide als met oplosmiddel aceton, is niet als een specifiek experiment aan de orde geweest. Echter, gedurende de afgelopen twaalf maanden waarin bijna dagelijks injecties uit de standaardoplossingen plaatsvonden, is niet geconstateerd dat standaardoplossingen dramatisch in kwaliteit afnamen gedurende het gebruik in de tijd.

Hierbij dient dan wel in aanmerking genomen te worden dat:

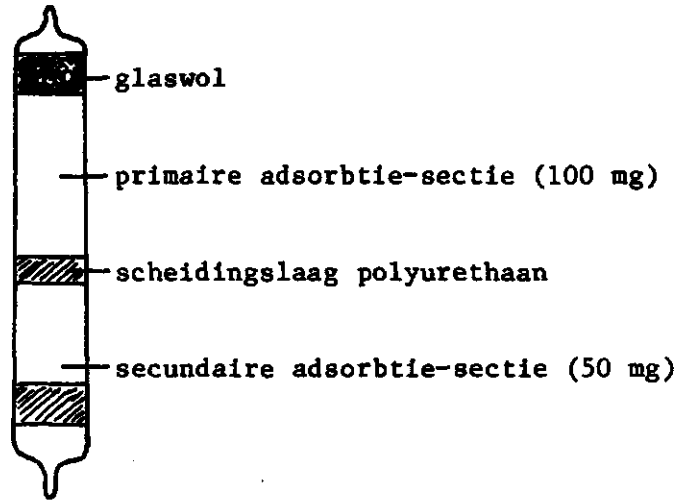
- a. regelmatig verse standaardoplossingen werden bereid (minimaal 1 maal per maand).
- b. de gebruikte standaardoplossing waaruit de werkoplossingen werden verdund constant in een koelkast werden bewaard.

3. Gedrag op kool

3.1 Algemeen

Voor de adsorbtie van vluchtige componenten in luchtmonsters wordt in veel gevallen gebruik gemaakt van actieve kool-buisjes (7.4). De koolbuisjes zijn veelal gestandaardiseerd en bevatten een primaire adsorbtiesektie van 100 mg en een tweede sektie van 50 mg. De twee sekties zijn gescheiden door polyurethaanschuim en worden door twee plukjes glaswol in de glasbuis op z'n plaats gehouden.

De glasbuis is aan beide zijden dicht gesmolten en bij gebruik worden de glaspunten eraf gebroken (zie figuur 3.1).



figuur 3.1

De drukval over de koolbuisjes mag bij bemonstering niet groter zijn dan 3 kPa bij de hoogste volumestroomdichtheid (7.3), om wegblazen van de kool te voorkomen.

De adsorbctie-kool kan van verschillende samenstelling zijn, de twee meest gebruikte soorten zijn actieve-kool op kokosnoot-basis en actieve-kool op petroleum-basis (aardolie-basis).

3.2 Keuze type actieve kool

Uit uitgevoerde blanco-experimenten is gebleken dat zowel bij kool op petroleumbasis als bij kool op kokosnootbasis géén interferenties optreden met de te bepalen componenten dichloorpropeen en methylisothiocyanaat.

Echter, op grond van literatuurgegevens (7.3) en uitgevoerde recovery experimenten is uiteindelijk gekozen voor gebruik van koolbuisjes op petroleumbasis.

In genoemde literatuur wordt nl. aangegeven dat de stof 1,2-dichloorpropan instabiel is op kool op kokosnootbasis, maar wel stabiel is op kool op petroleumbasis. Daar 1,2-dichloorpropan qua fysische eigenschappen overeenkomst vertoont met dichloorpropeen, zou dichloorpropeen ook wel eens instabiel kunnen zijn op kool op kokosnootbasis. Bovendien komt de stof 1,2-dichloorpropan in hoeveelheden van enkele procenten voor in het grondontsmettingsmiddel dichloorpropeen. Bij de eventuele bepaling van 1,2-dichloorpropan naast dichloorpropeen, in een later stadium, zou deze instabiliteit bovendien problemen kunnen opleveren.

Van meer doorslaggevende betekenis ten aanzien van de keuze voor kool op petroleumbasis waren echter de resultaten van enkele recoveryexperimenten, uitgevoerd met beide typen kool.

Hierbij werd op beide typen koolbuisjes een bepaalde hoeveelheid (500 ng) dichloorpropeen en MITC gebracht (zie figuur 3.4). Vervolgens werden de buisjes geopend en de kool (sectie 1 + sectie 2) werd in een monsterflesje gestort. Na desorptie met 1,0 ml gekoelde CS₂ werd uit de verkregen oplossingen 1 µl in de gaschromatograaf geïnjecteerd. Theoretisch werd dus een hoeveelheid van 500 pg dichloorpropeen en 500 pg MITC geïnjecteerd.

De resultaten van dit experiment staan vermeld in Tabel 3.1.

3.3 Desorptie

In eerste instantie is kooldisulfide (CS₂) gebruikt als desorptievloeistof omdat dit gebruikelijk is voor desorptie van actieve kool zoals uit literatuurgegevens blijkt (7.4). De recovery van dichloorpropeen van actieve kool is 80-90% en van methylisothiocyanaat ca. 60% als gebruik wordt gemaakt van CS₂ als desorptiemiddel.

Omdat CS₂-dampen giftig zijn en daarnaast nog licht ontvlambaar ook, moesten er allerlei veiligheidsvoorzorgen worden genomen bij gebruik hiervan zoals b.v. afzuiging van de automatische injector.

Een belangrijk punt hierbij is het explosiegevaar bij de gebruikte Auto Sampler van de Sigma 2000 Gaschromatograaf (Perkin Elmer). Naar aanleiding hiervan is gezocht naar een ander desorptiemiddel met minstens vergelijkbare resultaten. In de literatuur (7.3) is weleens gebruik gemaakt van het desorptiemiddel cyclohexaan/aceton (vol.% 85:15) voor desorptie van dichloorpropan. Voor dichloorpropeen blijkt dit desorptiemiddel goede resultaten te geven: een recovery van meer dan 90%. Voor methylisothiocyanaat is dit desorptiemiddel niet te gebruiken, omdat het op de NPD een interferentie geeft met de MITC-pek. Deze interferentie blijkt afkomstig te zijn van de cyclohexaan. Aceton alleen blijkt geen interferentie te geven en is daarnaast ook een uitstekend desorptiemiddel voor zowel dichloorpropeen als methylisothiocyanaat. Recoveries voor dichloorpropeen van actieve kool met acetone zijn meer dan 80%, voor methylisothiocyanaat 50-60%.

De recovery- en blanco-experimenten zoals beschreven onder 3.2 zijn opnieuw uitgevoerd met aceton als desorptiemiddel en gaven hetzelfde resultaat.

Bovendien kan door het gebruik van aceton als desorptiemiddel de initial-temperatuur van de gaschromatograaf verhoogd worden van 40°C naar 60°C, wat een aanmerkelijke verkorting van de analyse-run tot gevolg had.

3.4 Stabiliteit en bewaring

Uit experimenten is gebleken dat de stabiliteit van dichloorpropeen en methylisothiocyanaat op petroleumkool voor een periode van 4 dagen gewaarborgd is als de koolbuisjes bewaard worden bij 4°C. De tijd-bepalende component hierbij is dichloorpropeen, deze component blijkt na 4 dagen voor meer dan 10% naar de 2e sectie gediffundeerd te zijn. Methylisothiocyanaat blijkt na 10 dagen voor minder dan 5% te zijn gediffundeerd naar de 2e sectie (zie fig. 3.2).

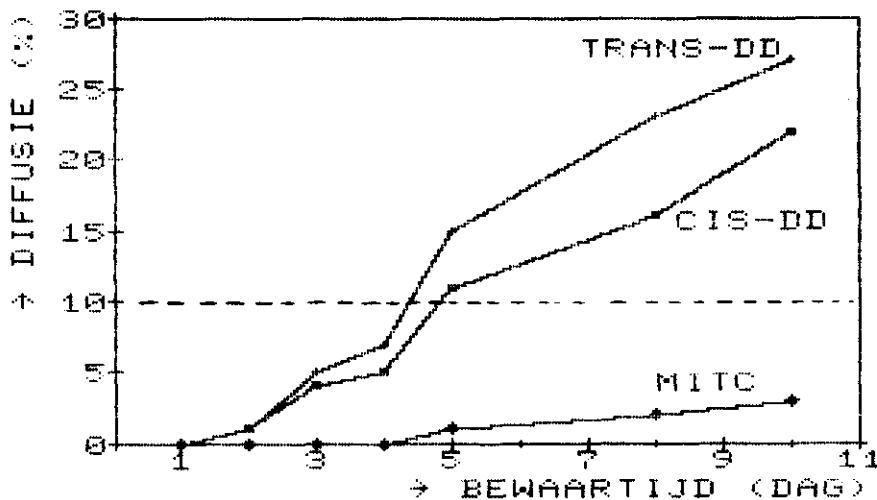
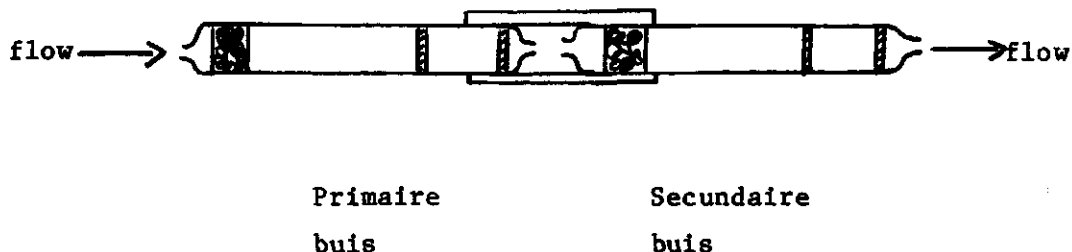


fig. 3.2 Mobiliteit van dichloorpropeen en MITC op petroleum-kool bij een bewaartemperatuur van 4°C. Opgebrachte hoeveelheid 2 µg.

Bovenstaande gegevens/resultaten zijn gebaseerd op het gebruik van één koolbuis waarvan sectie 1 en sectie 2 worden onderzocht. Echter, bij veldmetingen werd geconstateerd dat onder invloed van allerlei factoren er al vrij snel een doorbraak van meer dan 10% was van sectie 1 naar sectie 2.

Om de capaciteit van de bemonsteringsbuisjes te vergroten, en toch een controle op doorbraak te behouden, werd besloten om twee in serie geplaatste koolbuisjes te gebruiken bij bemonstering (zie fig. 3.3).



figuur 3.3

Een bijkomend voordeel van deze methode was bovendien dat door de vergroting van de capaciteit van de monsterbuisjes de bewaartijd van de buisjes ook iets langer kan zijn dan 4 dagen.

3.6 Doorbraakvolume

De bemonsteringstijd voor koolbuisjes wordt voornamelijk bepaald door de tijd waarin de koolbuis de componenten kwantitatief kan adsorberen. Daarnaast is natuurlijk van invloed de luchtvochtigheid, de concentratie van te bepalen componenten, de hoeveelheid kool in de buisjes enz.

Bekend is dat bij gelijkmatige flow organische componenten voor ca. 100% worden geadsorbeerd (4).

Door migratie of verzadiging van de actieve kool tijdens de monstername, kan doorbraak plaatsvinden naar de tweede sectie (cq. secundaire buis).

Variabelen die hierop van invloed (kunnen) zijn, zijn concentratie van de component(en), de flowsnelheid, de temperatuur, de vochtigheid, en het type koolstof. Het doorbraakvolume van dichloorpropeen en methylisothiocyanaat is bepaald d.m.v. de opstelling die in fig. 3.4 is weergegeven.

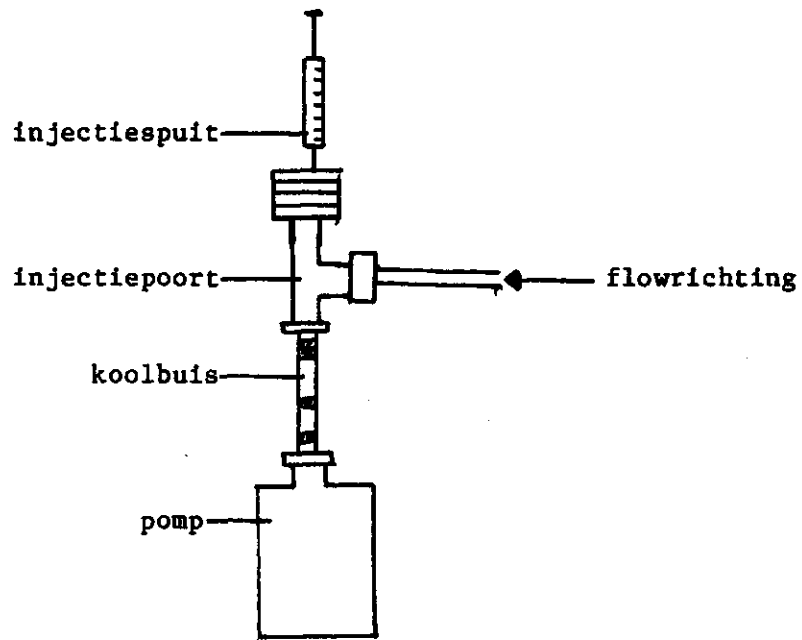


fig. 3.4

De eerste en tweede sectie worden gescheiden geanalyseerd. In fig. 3.5 zijn de resultaten uitgezet van dichloorpropeen en methylisothiocyanaat.

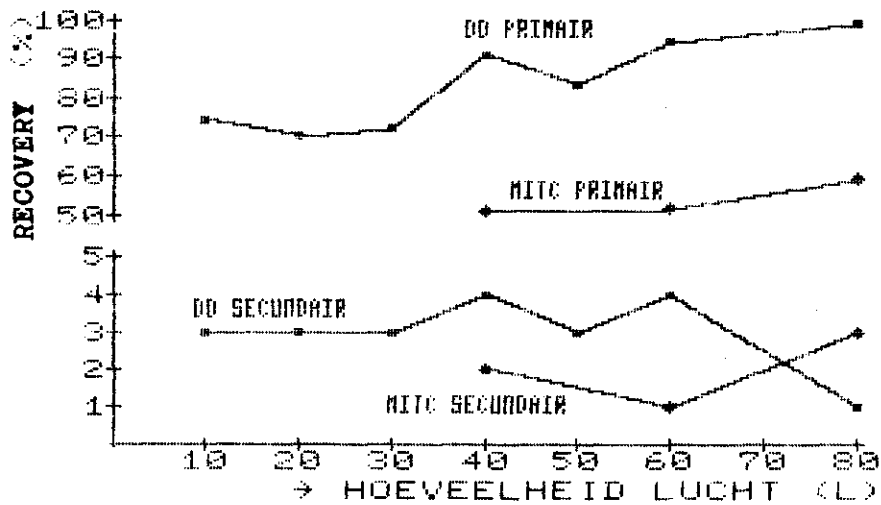


fig. 3.5 Mobiliteit van dichloorpropeen en MITC op petroleumkoolbuis onder invloed van verschillende monstervolumina (flow = 40 l/hr, monsterhoeveelheid 2 µg).

Uit praktische overwegingen en op grond van literatuurgegevens (7.4) is uiteindelijk gekozen voor een monstervolume van 40 liter. Als de flow verhoogd wordt en hetzelfde volume (40 l) gehandhaafd blijft, dan vindt geen versnelde doorbraak plaats (ingestelde flow's resp. 6, 60 en 120 l/hr). Ook onder extreem vochtige omstandigheden (96% R.H.) wordt geen versnelde doorbraak gevonden. Dit laatste is in overeenstemming met literatuurgegevens (7.4).

Als eerst 40 liter lucht (96% R.H.) door een koolbuis gezogen wordt en vervolgens weer 40 liter nadat ca. 2 µg monster is opgebracht, dan wordt ook geen versnelde doorbraak naar de tweede sectie gevonden (doorbraak 2%).

Wat betreft het type koolbuis, wordt verwezen naar paragraaf 3.2. Kosnootkoolbuis vertoont geen verschil met petroleumkoolbuis wat betreft doorbraakpercentage naar de tweede sectie. De recovery van deze koolbuis is voor de gebruikte componenten echter aanzienlijk lager.

Wat betreft de invloed van de temperatuur kan vermeld worden dat experimenten bij zowel kamertemperatuur (+ 25°C) als onder veldomstandigheden (+ 4°C) zijn uitgevoerd. Er zijn echter geen verschillen gevonden.

Uit veldexperimenten is gebleken dat in sommige gevallen 10% van de gevonden hoeveelheid dichloorpropeen in de tweede sectie wordt teruggevonden. Dit geeft nog eens aan dat het volume zeker niet verhoogd mag worden, al bevestigen experimenten onder lab.omstandigheden dit niet. Een monstervolume van meer dan 40 l kan alleen onder optimale omstandigheden worden gebruikt. De gevonden hoeveelheid component(en) in de tweede sectie zou bij de eerste sectie opgeteld kunnen worden als het percentage begrensd is (< 10%). Indien echter gebruik gemaakt wordt van twee koolbuisjes in serie, dan zal naar verwachting en door veldexperimenten bevestigd, minder in de tweede koolbuis terug te vinden zijn bij hetzelfde monstervolume (40 l). Ook de invloed van diffusie wordt verkleind (zie par 3.4).

4. Gedrag op Tenax

4.1 Algemeen

Naast de reeds eerder besproken adsorptie van vluchtige componenten aan kool, wordt in vele gevallen ook gebruik gemaakt van Tenax als

adsorbtiemiddel. Het voordeel van dit adsorbtiemiddel is dat directe thermische desorptie in een gaschromatograaf mogelijk is, waardoor vloeistof desorptie overgeslagen wordt met als gevolg een grotere gevoeligheid.

Tenax is een poreus polymeer van 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide, waarvan de fysische eigenschappen uitvoerig zijn onderzocht (7.5). Het belangrijkste voordeel van Tenax boven andere poreuse polymeren is de stabiliteit bij hoge temperatuur (max. 375°C) en de lage affiniteit voor waterdamp (7.6).

Tenax adsorptie buizen zijn in de handel verkrijgbaar, het is echter ook mogelijk om zelf deze buizen te vervaardigen en te vullen met dit materiaal. De glasbuis moet wel aan bepaalde voorwaarden voldoen, zoals diameter, lengte (i.v.m. thermodesorptieoven) en een restrictie (zie fig. 4.1).

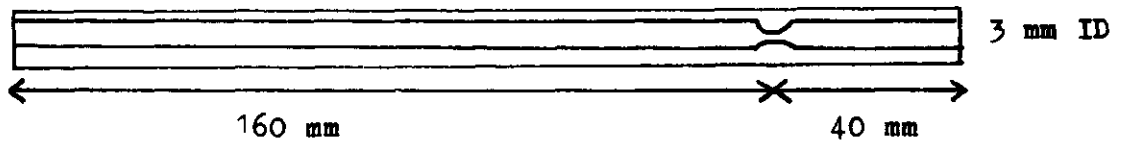


fig. 4.1

De glasbuis in fig. 4.1 kan met 90 mg Tenax gevuld worden, aan weerszijden moet een plukje glaswol geplaatst worden.

De drukval over de buis mag zeker niet te groot zijn maar in de praktijk wordt meestal met een lage flow gewerkt zodat nauwelijks problemen te verwachten zijn.

De experimenten die met Tenax-adsorptie buizen zijn uitgevoerd en de daarop volgende veldexperimenten zijn alleen op dichloorpropeen getest. De T.C.T. (Thermodesorptie Koudeval Injector) is nl. op een andere G.C. (PB 429) gemonteerd i.v.m. gelijktijdige monsternamen met koolbuisjes en Tenax buizen. De PB 429 is voorzien van een Electron-Capture Detektor en een Vlamionisatie Detektor waarmee methylisothiocyanaat niet (E.C.D.) of onvoldoende (F.I.D.) gedetekteerd kunnen worden.

4.2 Desorptie

Zoals reeds eerder is vermeld, wordt een Tenax buis veelal thermisch gedesorbeerd m.b.v. een Thermodesorptie Koudeval Injector (7.7, 7.8).

Vloeistofdesorptie is ook mogelijk maar wordt veel minder gebruikt (7.9).

Om de geadsorbeerde componenten van de Tenax buis te desorberen en in te vangen in een zogenaamde koudeval, waarna injectie kan plaatsvinden in een GC, wordt gebruik gemaakt van een systeem dat in fig. 4.2 schematisch is weergegeven.

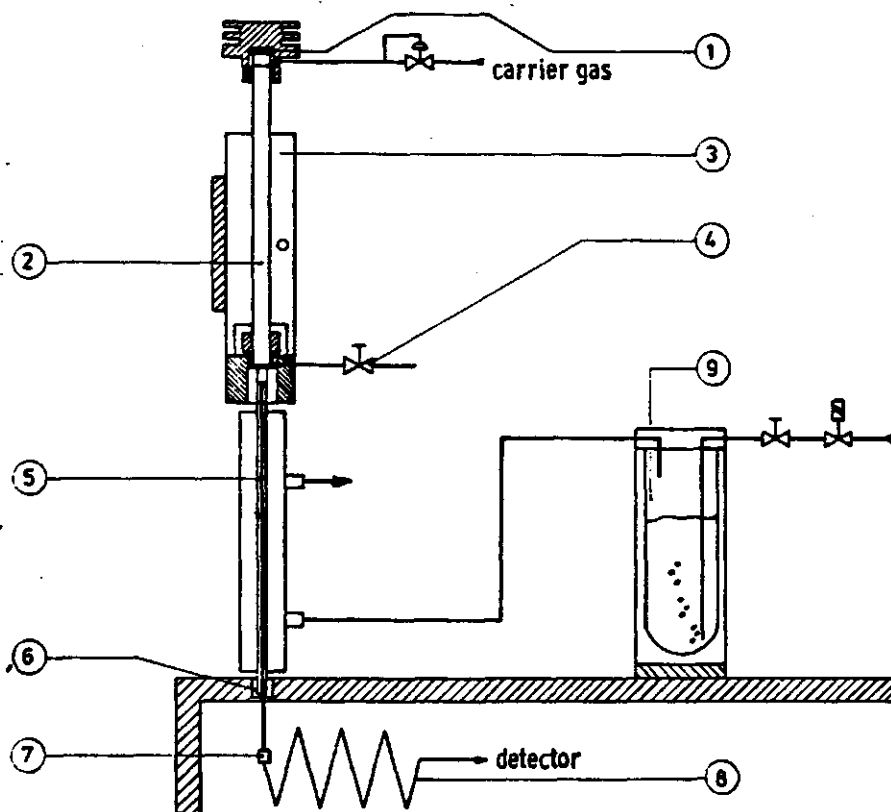


Fig. 4.2 Schematische voorstelling van de Thermische Desorptie Koudeval Injektor op een GC.

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

Voor snelle en automatische analyse van de vluchtige componenten d.m.v. thermodesorptie koudeval injector (TCT), wordt een draaggas (Helium) door de monsterbuis geleid die snel wordt opgewarmd d.m.v. een oven en vervolgens door een koudeval capillair waarin de vluchtige componenten verzameld worden. De koudeval wordt vervolgens heel snel verwarmd (25°C/s) om de verzamelde componenten naar de capillaire kolom van de GC te vervoeren. De splitter, het regelen van de temperaturen en tijden van de TCT en starten van het GC programma worden automatisch door het systeem uitgevoerd.

4.3 Efficiency van de TCT

Om de 'efficiency' van de TCT voor 1,3-dichloorpropeen na te gaan en de optimale condities te vinden zijn de parameters temperatuur en tijd van resp. de koudeval (invangen van de geadsorbeerde componenten) en de desorptieoven (desorberen van de geadsorbeerde componenten) en de splitter gevarieerd.

Een belangrijk punt is de temperatuur van de koudeval.

Een voldoende lage temperatuur is noodzakelijk om de componenten in de koudeval in te vangen. Voor 1,3-dichloorpropeen is een maximale temperatuur van -65°C nodig. Hogere temperaturen leiden tot verliezen van de geadsorbeerde componenten. Een langere werkingsduur van de koudeval leidt niet tot merkbare verliezen (max. 30 min.). (zie Tabel 4.1).

Een ander belangrijk punt is de temperatuur en de werkingsduur van de desorptie-oven. Een voldoende hoge temperatuur is nodig tijdens een bepaalde periode om de geadsorbeerde componenten van de Tenax te desorberen. Voor 1,3-dichloorpropeen is een temperatuur van 250°C voldoende en na een periode van 10 minuten zijn alle componenten gedesorbeerd (Tabel 4.2). Bij alle experimenten is de splitter van de TCT op 20 ml/min ingesteld, dat wil zeggen de flow door de Tenax buis bedroeg iets meer dan 20 ml/min. Variatie van deze flow blijkt geen of nauwelijks invloed te hebben op de efficiëntie van de TCT (zie tabel 4.2). Naar aanleiding van bovenstaande experimenten is gekozen voor de volgende instelling van de TCT:

Voorkoelen: 1 min tot een temperatuur van minstens -65°C.

Desorptie : tijd 10 min en temperatuur 250°C.

Injectie : 5 min bij 200°C.

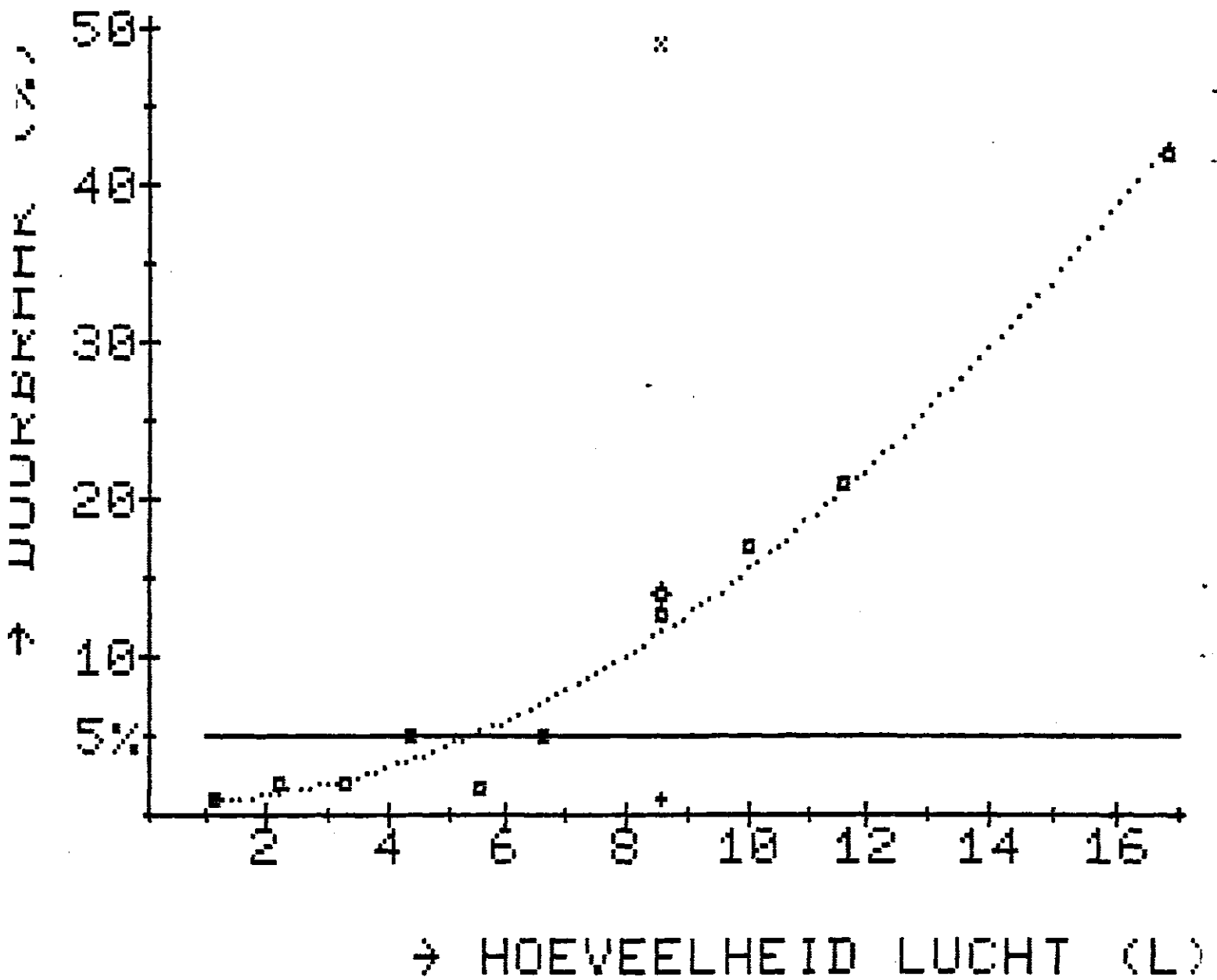
Splitter : 20 ml/min.

4.4 Doorbraakvolume

Om de orde van grootte van de bemonsteringscapaciteit van een Tenax-buisje na te gaan zijn lab. experimenten gedaan en is een bekende hoeveelheid dichloorpropeen in een luchtstroom op een 'primaire' buis gebracht. Een tweede buis ('secundair'), direkt achter de eerste buis geplaatst kan eventuele doorgeslagen hoeveelheden dichloorpropeen opvangen. Teneinde de praktijksituatie qua relatieve vochtigheid zo veel mogelijk te benaderen, is de doorgezogen lucht direkt van buiten gehaald ($T = \pm 20^{\circ}\text{C}$, RH is laag).

Aansluitend is met een flow van ca. 50 ml/min gedurende een bepaalde tijd lucht doorgezogen. Het blijkt dat de max. bemonsteringscapaciteit ca. 6 liter lucht bedraagt bij deze ingestelde flow. Een lagere flow van 20 ml/min geeft een hogere bemonsteringscapaciteit. Een hogere flow een lagere bemonsteringscapaciteit (zie fig. 4.3). Een lager opgebrachte hoeveelheid dichloorpropeen geeft eenzelfde doorbraakpercentage te zien (resp. 2 ng en 0,2 ng). Uitgaande van een detectiegrens van 100 pg dichloorpropeen, betekent dit dat de detectiegrens, ca. $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lucht bedraagt. De bovengrens wordt voornamelijk bepaald door de capaciteit van het gebruikte capillair in de koude val. Deze is experimenteel bepaald en bedraagt 10 ng. Dit betekent een bovengrens van ca. $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lucht welke uiteraard nog verhoogd kan worden door de hoeveelheid doorgezogen lucht te verminderen.

Uit later uitgevoerde veld-experimenten is echter gebleken dat bij een flow van 50 ml/min en bemonsteringstijd van 1 hr (monstervolume = 3 l) al in vele monsters een doorbraak te zien was van 20-25% naar de secundaire buis. Naar aanleiding hiervan zijn bovenstaande experimenten herhaald onder zoveel mogelijk gelijkwaardige veld-omstandigheden (hoge relatieve vochtigheid van 96-100%; primaire buis gespiked met $2 \mu\text{g}$ dichloorpropeen). Het doorbraakvolume is onder genoemde omstandigheden herhaald met een flow van 50 ml/min. De tijd is als variabele gekozen zodat er een variatie ontstaat in het monstervolume. In tabel 4.3 zijn de resultaten hiervan uitgezet. Het blijkt dat bij een toename van het monstervolume de doorbraak naar de secundaire buis toeneemt. Voor E-dichloorpropeen blijkt de doorbraak groter te zijn dan voor Z-dichloorpropeen.



Figuur 4.3 Doorbraakpercentage van Z-dichloorpropeen op Tenax-monsterbuisjes.

- , flow: 55,4 ml/min; 2 ng Z-dichloorpropeen opgebracht
- ⊕ , flow: 55,4 ml/min; 0,2 ng Z-dichloorpropeen opgebracht
- + , flow: 20 ml/min; 2 ng Z-dichloorpropeen opgebracht
- ✖ , flow: 100 ml/min; 2 ng Z-dichloorpropeen opgebracht

Verhoudingsgewijs blijkt er al na 0,75 ltr bemonsterde lucht een aantoonbare hoeveelheid dichloorpropeen in de secundaire buis aanwezig te zijn.

Uit sommige literatuurgegevens (7.6 en 7.10), en na communicatie met de heer F. Schulting (TNO, Delft) blijkt dat de vochtigheid normaliter een te verwaarlozen invloed heeft op de doorbraak (c.q. retentievolume) indien Tenax als adsorbens wordt gebruikt. Uit andere literatuurgegevens (7.9) blijkt echter voor enkele componenten het tegengestelde gevonden te zijn. Uit dit artikel blijkt dat 1,1,2,2,3-pentachloorpropan voor 21% en 1,3-dichloorpropeen zelfs voor 50% in de tweede sektie teruggevonden is bij gebruik van 200 mg Tenax-adsorptiebuisen, een hoge relatieve vochtigheid van 96,5% en een monstervolume van 10 liter (flow = 200 ml/min) (totale recovery was 93%). Andere chloorpropenen werden door de hoge vochtigheid niet beïnvloed. De versnelde doorbraak van 1,3-dichloorpropeen wordt toegeschreven aan een grotere vluchtigheid in vergelijking met andere chloorpropenen.

De temperatuur heeft volgens de literatuur (7.6) alleen invloed op het schotelgetal van de Tenax-adsorptiebuis. Retentietijden blijken te verdubbelen indien de temperatuur met 10°C verlaagd wordt. Lab.experimenten zijn bij 20°-25°C uitgevoerd en zodoende zal een lagere temperatuur, die bij veldexperimenten te verwachten is een gunstige uitwerking hebben, echter de meest bepalende factor blijft de R.H. zoals uit de experimenten is gebleken. De invloed van de flow op het doorbraakvolume is volgens de literatuur minimaal. De flow zou alleen invloed hebben op het schotelgetal van het adsorbens, en het blijkt dat een flow van 50 ml/min optimaal is voor de gebruikte vluchtige componenten (dichloormethaan, aceton en propylamine).

Bij onze experimenten blijkt ook de flow een kleine invloed te hebben op de doorbraak. De gebruikte flow's zijn 50, 25 en 12.5 ml/min (zie tabel 4.4 en fig. 4.5). Het monstervolume was 2,25 liter.

Bij gebruik van een primaire en een secundaire buis bij de bemonstering kan men, zoals uit de beschreven experimenten blijkt, uitgaan van een bemonsteringsflow van 50 ml/min en een hoeveelheid bemonsterde lucht van 1 ltr (bij een relatieve luchtvochtigheid van meer dan 70%).

N.B. Van de in tabel 4.3 en 4.4 uitgezette resultaten voor Z- en E-dichloorpropeen is de som van Buis A + Buis B niet constant door het polynomiale gedrag van de response van dichloorpropeen, hetgeen bij een toevoeging van 2 µg aan de buizen sterk tot uitdrukking komt in de gevonden resultaten.

4.5 Stabiliteit en bewaring

Om na te gaan hoe lang een Tenax-buisje bewaard kan worden zonder dat er verliezen optreden, is een bewaarproef gedaan. Tien Tenax-buisjes bemonsterd met 2 ng Z-dichloorpropeen zijn opgeslagen in een koelkast (4°C) en in een diepvries (-18°C).

De resultaten zijn tabel 4.5 uitgezet.

Na 7 dagen blijken er stoorpieken op de plaats van dichloorpropeen te verschijnen, waarschijnlijk ten gevolge van diffusie van buiten af. Na 8 dagen blijken deze stoorpieken niet bij buisjes, die in de diepvries bewaard zijn, te verschijnen. De recovery is na 4 dagen in de koelkast en 8 dagen in de diepvries vrijwel 100%.

Uit de literatuur (7.9) is bekend dat er na 5 dagen (4°C) een migratie kan zijn opgetreden van 30% voor 1,3-dichloorpropeen. De totale recovery werd ook hier niet beïnvloed door de bewaartijd.

Om een controle op eventuele doorslag te behouden worden zoals reeds genoemd bij veld-experimenten twee Tenax-buizen in serie gebruikt. Ook hier geldt weer hetzelfde als voor koolbuisjes; de capaciteit wordt vergroot, echter de bewaring wordt niet beïnvloed.

5. Veldexperimenten

Veldexperimenten waarbij luchtmonsters genomen zijn op 1.5 m hoogte bij verschillende lokaties in Drenthe (veenkoloniën) hebben samengevat de volgende resultaten opgeleverd:

Er zijn in totaal 333 monsters genomen waarbij gebruik is gemaakt van koolbuisjes. 123 hiervan waren gericht op de adsorbtie van dichloorpropeen, 85 op de adsorbtie van methylisothiocyanaat en 125 op de adsorbtie van beide stoffen. De range voor Z-dichloorpropeen was 5-85 µg/m³, voor E-dichloorpropeen 5-71 µg/m³ en voor methyl isothiocyanaat 5-210 µg/m³. In totaal zijn 18 monsters met Tenax-buizen genomen die alle gericht waren op de adsorbtie van dichloorpropeen. De range voor Z-dichloorpropeen was 0.53-1.43 µg/m³ en voor E-dichloorpropeen 0,46-1,35 µg/m³.

De resultaten van deze veldexperimenten zijn samengevat in tabel 5.1.

6. Samenvatting/conclusie: De in dit verslag besproken experimenten hebben geleid tot de formulering van twee analyse-methoden, beide toepasbaar in een specifiek concentratiegebied.

De methode gebaseerd op adsorbtie van dichloorpropeen aan Tenax, gevolgd door Thermische Desorptie/Koudeval Injectie, is toepasbaar in een concentratiegebied van 0,1-10,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bij een relatieve luchtvochtigheid > 70%; bemonsteringsvolume 1 ltr.; maximale flow 50 ml/min.).

De methode gebaseerd op adsorbtie van dichloorpropeen en methylisothiocyanaat aan actieve-kool gevolgd door vloeistofdesorbtie is toepasbaar in een concentratiegebied vanaf 5,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (bemonsteringsvolume 40 ltr.; maximale flow 40 ltr/hr).

De beide analyse-methoden staan beschreven in Intern Analysevoorschrift nr. A403 (F93) en Intern Analysevoorschrift nr. A438 (F95), welke als bijlage aan dit verslag zijn toegevoegd.

7. Literatuur

7.1 Projectbeschrijving 1984; deel II.

7.2 Handbook of Chemistry and Physics; 45th edition; p1733-p1734.

7.3 Ontwerp Nederlandse Voornorm; NVN 2794.

7.4 Performance testing of the NIOSH charcoal tube technique for the determination of air concentrations of organic vapors;

A.T. Saalwaechter, C.S. McCammon Jr, C.P. Roper, K.S. Carlberg;
Am. Ind. Hyg. Assoc. J. (38) (1977).

7.5 J.S. Parsons, S. Mitzner; Environm. Sci. Techn. (9) (1975) 1053.

7.6 Collection and Analysis of Trace Organic Vapour Pollutants in Ambient Atmospheres; R.H. Brown, C.J. Purnell; J. of Chrom. (178) (1979) 79-90.

7.7 Chrompack News II (1984) nr. 5, 1, R.P.M. Dooper.

7.8 Automatic system for Rapid Analysis of Volatile Compounds by Purge- and Cold-trapping/Capillary Gas Chromatography;

H.T. Badings, C. de Jong, R.P.M. Dooper.

7.9 M.A. Leiber, H.C. Berc; Anal. Chem. (1984) (56) 2134-2137.

Tabel 2.1.

Temperatuurprogrammering gaschromatograaf				
t (min)	0 - 4	4 - 10	10 - 15	15 - 20
Begin-temperatuur (°C)	40	40	100	240
Eind-temperatuur (°C)	40	100	240	240
Programmering (°C/min)	-	10	30	-

Tabel 2.2. Standaarden voor ijklijn dichloorpropeen.

Cis-dichloorpropeen				Trans-dichloorpropeen			
Injectie hoeveelh.	Piek- hoogte	Piekbreedte op halve hoogte	Piek- opp.	Injectie hoeveelh.	Piek- hoogte	Piekbreedte op halve hoogte	Piek- opp.
(pg)	(mm)	(mm)	(mm ²)	(pg)	(mm)	(mm)	(mm ²)
134	9.50	0.60	5.70	115	-	-	-
268	27.50	0.65	17.88	229	14.00	0.55	7.70
429	45.50	0.55	25.03	367	28.00	0.60	16.80
643	63.00	0.70	44.10	551	43.00	0.60	25.80
1340	128.50	0.65	83.53	1147	86.00	0.55	47.30
2680	268.00	0.65	174.20	2294	180.00	0.50	90.00
5360	428.00	0.55	235.40	4588	302.00	0.65	196.30
10720	836.00	0.50	418.00	9176	580.00	0.65	377.00

- = niet meetbaar door te lage respons.

Opmerking: Bovenstaande gegevens zijn met de hand gemeten,
indien noodzakelijk is de versterkerstand aangepast.

Tabel 2.3. Standaarden voor ijklijn MITC

MITC			
Injectie hoeveelh.	Piek- hoogte	Piekbreedte op halve hoogte	Piek opp.
(pg)	(mm)	(mm)	(mm ²)
100	-	-	-
200	24.00	0.45	10.80
320	40.00	0.45	18.00
480	55.50	0.50	27.75
1000	122.00	0.50	61.00
2000	290.00	0.45	130.50
4000	716.00	0.40	286.40
8000	1528.00	0.40	611.20

Opmerking: bovenstaande gegevens zijn met de hand opgemeten,
indien noodzakelijk is de versterkerstand aangepast.

- = niet meetbaar door te lage respons.

Tabel 2.4. LDL van dichloorpropeen en MITC

	Z-dichloorpropeen	E-dichloorpropeen	MITC
Geïnjecteerde hoeveelheid (pg)	643	551	480
Piekhogte (mm)	63.00	43.00	55.50
Piekbreedte halve hoogte (s)	0.1167	0.1000	0.0833
Ruis (mm)	0.50	0.50	0.50
LDL 10^{-5} pg/s	87	128	104

Tabel 3.1. Recovery van dichloorpropeen en MITC na desorbtie met Aceton, van kool op kokosnootbasis en kool op petroleumbasis, uitgedrukt als percentage van de opgebrachte hoeveelheid (500 ng). Desorbtie met CS₂ geeft dezelfde resultaten

Componenten	Dichloorpropeen	Methylisothicyanaat
Aktieve kool		
Petroleumkool	80%	65%
Kokoskool	60%	20%

De recovery van dichloorpropeen is een gemiddelde van Z en E-dichloorpropeen. De recovery van Z-dichloorpropeen ligt meestal enkele procenten hoger als die van E-dichloorpropeen.

Tabel 4.1. Efficiëncy van de koudeval (%) in relatie met de temperatuur en de werkingsduur bij gebruik van een lege Tenax-buis. Opgebrachte hoeveelheid dichloorpropeen is 40 ng. Splitter = 20 ml/min.

Werkingsduur koudeval(min)	Temperatuur koudeval (°C)				
	-50°C	-65	-75	-100	-120
5	0	118	93	100	94
10	-	-	-	-	91
15	-	-	-	-	90
20	-	-	-	-	92
30	-	-	-	-	88

Tabel 4.2. Efficiëncy van de desorptie-oven(%) in relatie met de desorbtietijdsduur bij gebruik van een gevulde Tenax-buis. De oven wordt opgewarmd tot 250°C. Temperatuur van de koudeval is ingesteld op -110°C. Opgebrachte hoeveelheid dichloorpropeen is 10 ng. Splitter = 20 ml/min.

Desorptietijd (min)	Recovery (%)
5	50
10	85
20	79
30	80

Tabel 4.3. De invloed van hoeveelheid bemonsterde lucht op de doorbraak van de primaire buis naar de secundaire buis. De opgegeven waarden zijn piekhoogtes (mm).

Bemonsterde hoeveelheid lucht(1) flow 50,0 ml/min	Buis A primaire buis		Buis B secundaire buis		Verhouding Buis A : Buis B	
	Z	E	Z	E	Z	E
0,75	95,0	95,0	38,0	65,0	1:0,40	1:0,68
1,50	34,0	42,0	11,5	34,5	1:0,34	1:0,82
2,25	64,0	77,0	38,0	76,5	1:0,59	1:0,99
4,50	51,0	55,5	33,0	62,0	1:0,65	1:1,12

Relatieve vochtigheid is 96%
Opgebrachte hoeveelheid 2 µg

Tabel 4.4. Invloed van flow op de doorbraak van de primaire buis (A) naar de secundaire buis (B). De waarden zijn piekhoogtes(mm).

2,25 ltr. lucht bemonsterd bij een flow van	Buis A		Buis B		Verhouding Buis A : Buis B	
	Z	E	Z	E	Z	E
12,5 ml/min	56,5	65,0	6,5	5,0	1:0,12	1:0,08
25,0 ml/min	90,0	90,0	6,0	11,5	1:0,07	1:0,13
50,0 ml/min	59,5	60,5	9,5	13,0	1:0,16	1:0,21

Relatieve vochtigheid 96-100%
Opgebrachte hoeveelheid 2 µg

Tabel 4.5. Mobiliteit in de tijd van dichloorpropeen op Tenax bij een bewaartemperatuur van 4°C en van -18°C. De opgebrachte hoeveelheid is 2,2 ng.

Bewaartemp. (°C)	Recovery (%)						
	0	1	2	4	7	8	bewaardagen
4	95	94	98	94	-	-	
-18	-	-	-	-	127	94	

- = niet uitgevoerd.

Tabel 5.1. Resultaten praktijkmonsters.

	Koolstof	Tenax
Bepalingsgrens ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	< 5,0	< 0,1
N cis-dichloorpropeen	248	18
N trans-dichloorpropeen	248	18
N MiTC	210	-
<u>Mediaan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$):</u>		
cis-dichloorpropeen	< 5,0	0,76
trans-dichloorpropeen	< 5,0	0,72
MiTC	< 5,0	-
<u>Range ($\mu\text{g}/\text{m}^3$):</u>		
cis-dichloorpropeen	< 5,0 - 85,0	
trans-dichloorpropeen	< 5,0 - 71,0	
MiTC	< 5,0 - 210,0	
<u>Kleiner dan bepalingsgrens (%):</u>		
cis-dichloorpropeen	72	11
trans-dichloorpropeen	83	11
MiTC	87	-

Afdeling Organische Contaminanten F 93

INTERN ANALYSEVOORSCHRIFT NR. A 403

3e oplage (1985-12-19)

Lucht - Bepaling van dichloorpropeen en methylisothiocyanaat - Gaschromatografie, simultane electron capture- en stikstof/fosfordetectie

1. Doel en toepasbaarheid

Het bepalen van het gehalte aan (1,3) dichloorpropeen (cis en trans) en methylisothiocyanaat in luchtmonsters met behulp van gaschromatografie en simultane electron capture- en stikstof/fosfordetectie.

De methode is voor beide fumiganten toepasbaar tot een niveau van 5,0 µg/m³.

De recovery op het 5-200 µg/m³ niveau bedraagt voor DD meer dan 80%, voor MITC bedraagt de recovery op hetzelfde niveau ca. 60%.

2. Principe

Het aan actieve kool geadsorbeerde dichloorpropeen en/of methylisothiocyanaat wordt met behulp van aceton geëxtraheerd.

Het extract wordt rechtstreeks geïnjecteerd op een CP Sil 5CB kolom met een inwendige diameter van 0,2 mm en een laagdikte van 1,2 µm in een gaschromatograaf uitgerust met een EC-detektor en een NP-detektor.

3. Reagentia

Opmerking:

De gebruikte reagentia moeten van een zodanige kwaliteit zijn dat bij een blanco-bepaling volgens dit voorschrift geen interferenties optreden met de te bepalen componenten.

3.1 Aceton.

3.2 Standaard Z-dichloorpropeen, zuivere stof (Shell Ned. Chem. NV).

3.3 Standaard ϵ -dichloorpropeen, zuivere stof (Shell Ned. Chem. NV).

3.4 Standaard methylisothiocyanaat, zuivere stof (Fluka).

3.5 Basisoplossing standaard γ -dichloorpropeen.

Weeg ongeveer 50 mg standaard γ -dichloorpropeen (3.2) nauwkeurig af.

Voeg toe 100,0 ml aceton (3.1) en los op.

3.6 Basisoplossing standaard ϵ -dichloorpropeen.

Weeg ongeveer 50 mg standaard ϵ -dichloorpropeen (3.3) nauwkeurig

af. Voeg toe 100,0 ml aceton (3.1) en los op.

3.7 Basisoplossing standaard methylisothiocyanaat.

Weeg ongeveer 50 mg standaard methylisothiocyanaat (3.4) nauwkeurig

af. Voeg toe 100,0 ml aceton (3.1) en los op.

3.8 Werkoplossing standaard γ - en ϵ -dichloorpropeen en methylisothiocyanaat.

Verdun de basisoplossingen (3.5), (3.6) en (3.7) met aceton (3.1) tot de gewenste concentratie(s).

4. Apparatuur en hulpmiddelen

4.1 Glases.

4.2 Monsterflesjes, afsluitbaar met een septum, minimale inhoud 1,5 ml.

4.3 Bemonsteringsbuisjes Charcoal op petroleumbasis 50/100 mg.

Chrompack cat.no. 15006.

4.4 Bemonsteringsapparatuur.

4.4.1 "Merry Go Round", Euroglas (flow instelbaar met kritische capillairen, 50-5000 ml/min).

4.4.2 "Personal Sampler", Dupont P4000 (flow instelbaar 20-4000 ml/min).

4.5 Gaschromatograaf voorzien van een electron capture- en een stikstof/fosfordetektor die beiden gelijktijdig op één analytische kolom aangesloten kunnen worden.

Kolom : CP Sil 5 CB
Laagdikte : 1,2 µm
Kolomlengte : 26 m
Kolomdiameter intern: 0,32 mm
 extern: 0,45 mm
Draaggas : Helium
Lineaire gassnelheid: ca. 25 cm/sec
Make-up gas : ECD; agron-methaan
 NPD; waterstof en lucht
Temperatuur : injektor; 250°C
 detektor; EC 330°C, NP 290°C
 oven ; 60°C --> 15°C/min --> 240°C
Injektievolume : 1 µl splitless (automatische injectie)
 splitter open 0,5 minuten na injectie
 splitverhouding 1:20.

4.6 Recorder/integrator

Papiersnelheid recorder 10 mm/min.

5. Werkwijze

5.1 Bemonstering.

Via een bemonsteringsapparaat (4.4) worden gedurende bepaalde tijd twee in serie geplaatste koolbuisjes (4.3) (zie opm. 7.1) bemonsterd met een flow van 40 l/hr.

Na bemonstering worden de koolbuisjes met de bijgeleverde kunststof dopjes afgestopt en in een koelbox bewaard (zie opm. 7.2).

5.2 Extraktie.

Maak met behulp van een glasmes een kruis aan de bovenkant van het primaire bemonsteringsbuisje en breek het open.

Verwijder de glaswol uit het buisje en stort de kool van sectie 1 (zie fig. 1) in een monsterflesje (4.2).

Verwijder de scheidingslaag uit het buisje (zie fig.1) en stort de kool van sektie 2 in hetzelfde monsterflesje. Dit zelfde wordt gedaan met het secundaire bemonsteringsbuisje. De inhoud wordt in een tweede monsterbuisje gestort.

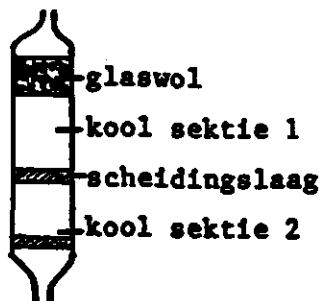


fig. 1

Voeg met behulp van een pipet zeer voorzichtig 1,0 ml aceton (3.1) (zie opm. 7.3) toe.

Sluit beide monsterflesjes af met een septum en zwenk gedurende 1 min om.

Breng vervolgens m.b.v. een pasteurpipet o.i.d. voorzichtig de bovenstaande aceton over in een monsterflesje voor de gaschromatograaf en sluit dit af met een septum.

5.3 Gaschromatografie.

Injekteer uit beide monsterflesjes 1 μ l onder de bij 4.5 beschreven condities.

5.4 Blanco- en recoverybepalingen.

Voer bij elke serie monsters enkele blanco- en recoverybepalingen uit. De recoverybepalingen dienen uitgevoerd te worden op een voldoende hoog niveau ten opzichte van het (te verwachten) gehalte in de monsters.

6. Identifikatie en berekening

6.1 Identifikatie.

Identifikatie van de componenten vindt plaats door middel van vergelijking van de retentietijden ten opzichte van de retentietijden van deze componenten in de standaard.

6.2 IJklijn (zie opm. 7.4).

Maak een ijklijn voor elk der drie componenten door van de standaardpieken het oppervlak (in mm^2 of in counts) te meten en deze gevonden waarden uit te zetten op de y-as tegen de geïnjecteerde hoeveelheden Dichloorpropeen en/of MITC (in picogrammen) op de x-as (zie opm. 7.5).

6.3 Berekening.

Het gehalte aan Dichloorpropeen en/of MITC in lucht wordt als volgt berekend:

Bepaal het oppervlak van de piek waarvan de retentietijd overeenkomt met de retentietijd van de desbetreffende component in de standaardreeks.

Met behulp van de onder 6.2 gemaakte ijklijn kan men berekenen met hoeveel picogram de desbetreffende piek overeenkomt. Het gehalte aan die component bedraagt dan:

$$\frac{A}{B} = \mu\text{g}/\text{m}^3$$

waarin:

A = de met behulp van de ijklijn bepaalde hoeveelheid picogram van de desbetreffende component

B = de hoeveelheid bemonsterde lucht (5.1) in dm³

7. Opmerkingen

7.1 Van de twee in serie geplaatste koolbuisjes wordt de primaire buis in z'n geheel in bewerking genomen en beschouwd als zijnde sectie I (zie fig. 2). De secundaire buis wordt beschouwd als sectie II en dient om te controleren of er al dan niet doorslag heeft plaats gevonden. De doorslag van sectie I naar sectie II mag niet meer bedragen dan 10%.

7.2 Indien een bemonsterd koolbuisje niet meteen geanalyseerd kan worden, dient het afgestopt in de koelkast bewaard te worden. Echter dit bewaren mag niet langer dan maximaal 4 dagen duren daar anders verliezen kunnen optreden door diffusie van de bemonsterde componenten.

7.3 De aceton dient men goed te koelen om bij toevoeging aan de kool "koken" te voorkomen, waardoor verliezen door vervluchtiging zouden worden optreden. Bovendien moet de gekoelde aceton langzaam en voorzichtig worden toegevoegd om "koken" van de oplossing te voorkomen.

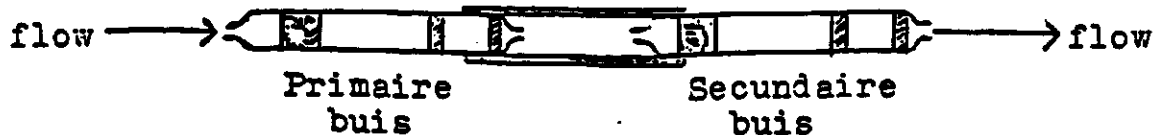


Fig. 2

7.4 Bij elke serie metingen dient opnieuw een ijklijn gemaakt te worden om de nauwkeurigheid van de bepaling te waarborgen.

7.5 De ijkcurve van Dichloorpropeen gedraagt zich als een polynoom van de 2e orde. Echter gezien het verloop van de curve mag men het gebied tussen 200 en 3000 pg geïnjecteerde stof voor de berekening als lineair beschouwen.

Monsters die buiten deze range vallen dienen zodanig met aceton verdund te worden dat ze erbinnen vallen.

8. Literatuur:

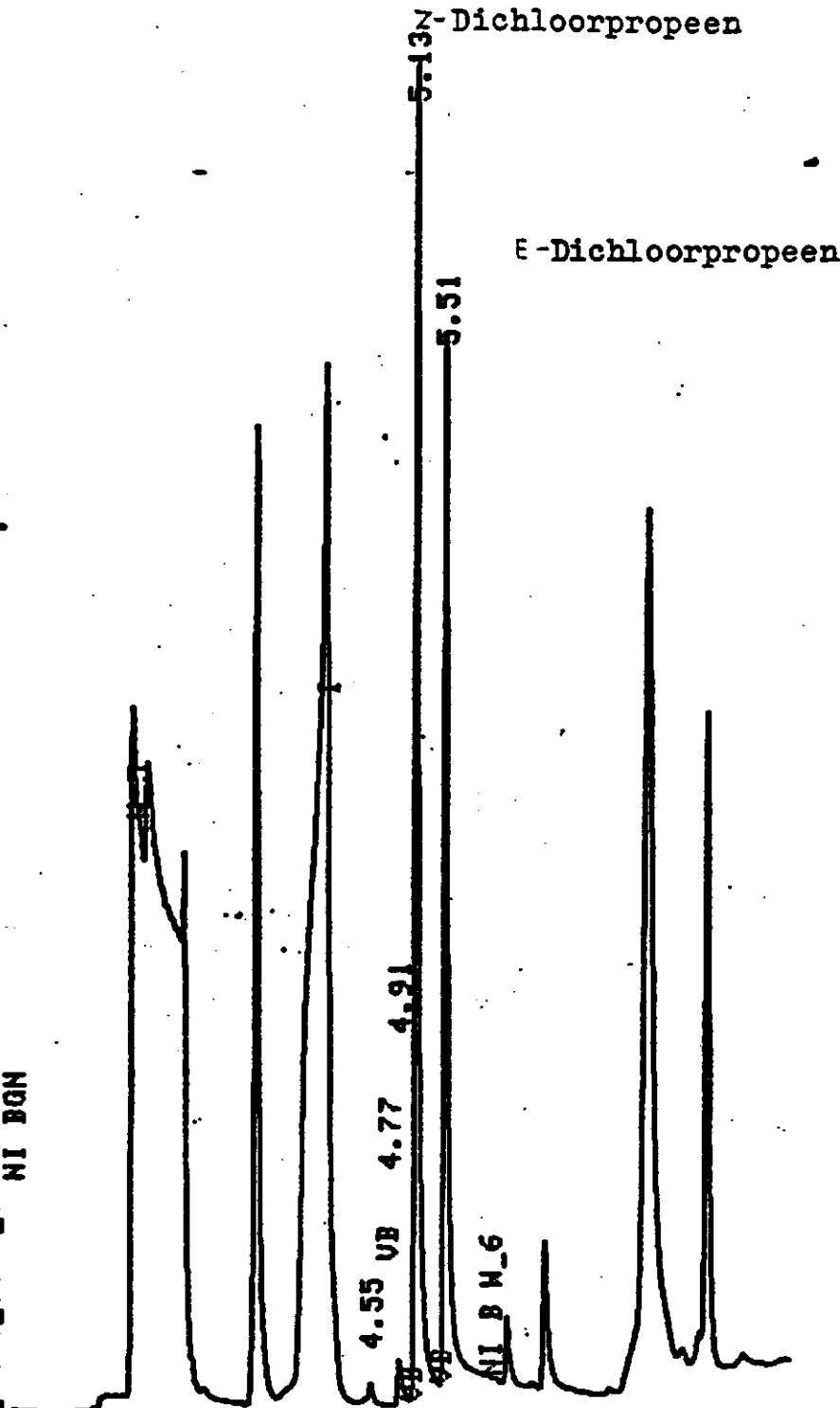
8.1 NNI Ontwerp-voornorm NVN 1984.

Verantwoordelijk: ir L.G.M.Th. Tuinstra 18

Samensteller : T.C.H. van Neer en A.E.H. Ebbers
J.v.N

D-dichloorpropeen

4 A_32 C_10 0_5 NI BGN

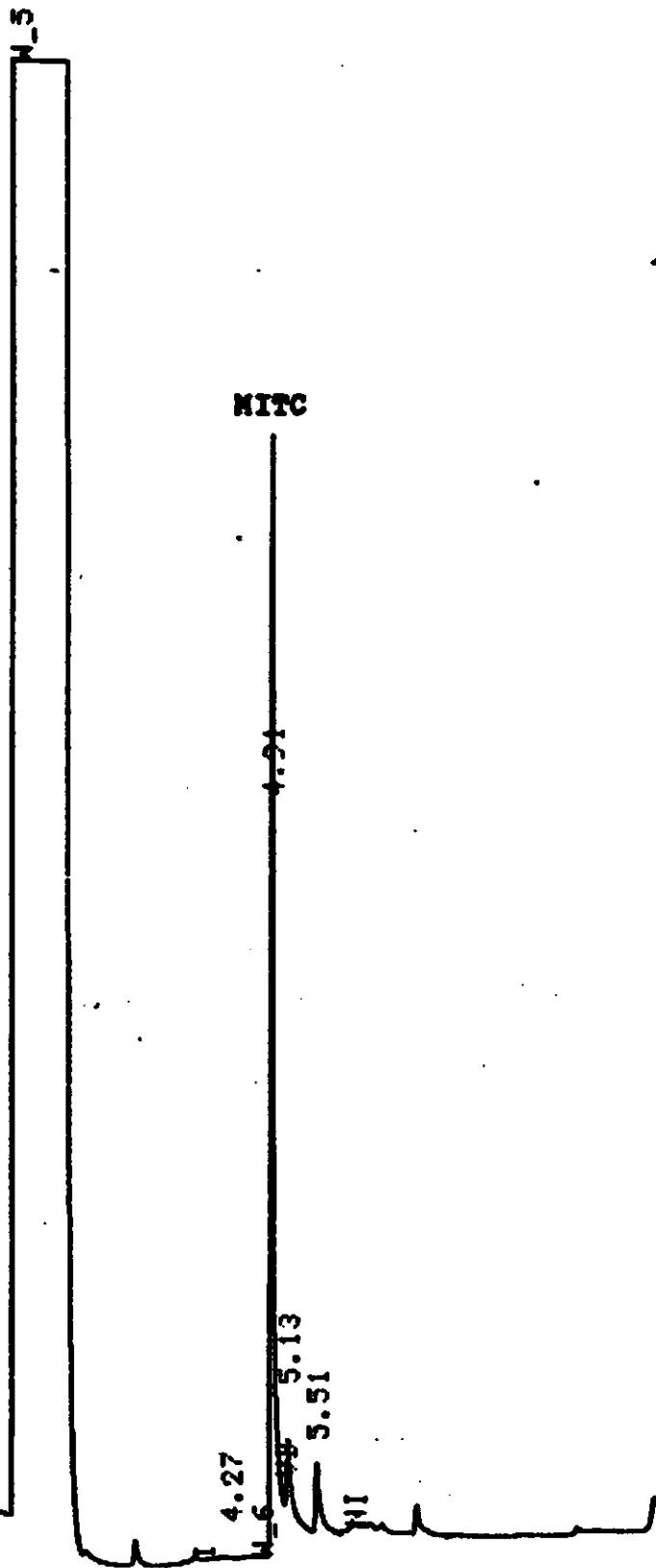


FILE 413 RUN 13 STARTED 19:25.4 85/10/07 ECD.DD/NTC
 METHOD 1 ECD K125 LAST EDITED 16:24.7 85/09/27

RT	AREA	HEIGHT	BC	AREA PERCENT	HEIGHT PERCENT
1.55	18704	4.1489		0.9639	0.8288
1.77	221	0.0820	V	0.0114	0.0164
1.91	39932	9.0723		2.0579	1.8124
1.13	1032123	273.2029		53.1895	54.5773
1.51	849486	214.0734		43.7774	42.7651

/MITC

I A_16 C_10 0_5 NI BGN



FILE 231 RUN 13 STARTED 19:24.2 85/10/07 NPD.DD/MITC
METHOD 2 LAST EDITED 09:58.5 85/09/27

RT	AREA	HEIGHT	BC	AREA PERCENT	HEIGHT PERCENT
.27	2508	0.1634	U	0.6607	0.1304
.91	324662	111.0856		85.5332	88.6196
.13	21835	7.0975	U	5.7525	5.6621
.51	30569	7.0046	U	9.0535	5.5980

AFDELING ORGANISCHE CONTAMINANTEN F 95

INTERN ANALYSEVOORSCHRIFT NR. A 438

1e oplage (1985-12-10)

Lucht - Bepaling van dichloorpropeen met behulp van Tenax adsorbtie-
buisjes - Gaschromatografie, electron capture detectie

1. Doel en toepasbaarheid.

Bepaling van de concentratie aan γ - en ϵ -1,3 dichloorpropeen in
luchtmonsters, gebruikmakend van Tenaxadsorptie, thermodesorptie,
capillaire gaschromatografie en electron capture detectie. Het toepas-
bare concentratiegebied is $0,10 \mu\text{g} - 1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bij een bemonstering
van 1,0 liter lucht met een snelheid van 50 ml/min.

De methode biedt de mogelijkheid beide componenten (γ en ϵ)
gelijktijdig te bepalen met een recovery op het $0,10 \mu\text{g} - 1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$
niveau van meer dan 80%, bij een relatieve luchtvochtigheid van meer
dan 70% (zie opm. 7.1).

2. Principe.

Een bekend volume buitenlucht wordt met een constante snelheid
gedurende een bepaalde tijd geleid door een glazen buis, gevuld met
Tenax- TA. Dichloorpropeen wordt geadsorbeerd aan de Tenax. De ver-
zamelde dichloorpropeen wordt thermisch gedesorbeerd met behulp van
een thermodesorptie-koudeval-injector (T.C.T.-'Thermodesorption Cold
Trap Injector') en geanalyseerd met behulp van een gaschromatograaf
voorzien van een capillaire kolom en een elektronen-Invang detector
(ECD).

3. Reagentia.

De reagentia moeten van een zodanige kwaliteit zijn dat bij een
blanco-bepaling volgens dit voorschrift geen interferenties optreden
met de te bepalen componenten.

3.1 Aceton.

3.2 Standaard : γ -1,3-dichloorpropeen; zuivers stof (Shell Ned. Chemie
N.V.).

3.3 Standaard E -1,3-dichloorpropeen; zuivere stof (Shell Ned. Chemie N.V.).

3.4 Basisoplossing standaard Z-1,3-dichloorpropeen

Weeg ongeveer 50 mg standaard Z-1,3-dichloorpropeen (3.2) nauwkeurig af. Voeg toe 100,0 ml aceton (3.1) en los op.

3.5 Basisoplossing standaard E -1,3-dichloorpropeen

Weeg ongeveer 50 mg standaard E -1,3-dichloorpropeen (3.3) nauwkeurig af. Voeg toe 100,0 ml aceton (3.1) en los op.

3.4 Werkoplossingen standaard Z - en E -1,3-dichloorpropeen

Verdun de basisoplossingen (3.4) en (3.5) met aceton (3.1) tot de gewenste concentratie(s).

4. Apparatuur en hulpmiddelen.

4.1 Tenax, TA, Chrompack (cat.nr. 02442 (Mesh 20-35)).

4.2 Glaswol.

4.3 'Caps', Swagelok 1/4" (voor het afsluiten van de monsterbuisjes)

4.4 Bemonsteringsbuisjes

Glasbuis, ID = 3 mm, L = 160 mm (met restrictie op 4 cm van 2 mm) gevuld met Tenax (4.1) en aan beide zijden afgesloten met glaswol (4.2) (zie figuur 1).

4.5 Oven waarin de Tenax bemonsteringsbuisjes geconditioneerd kunnen worden. De temperatuur moet instelbaar zijn op 300°C en er moet tijdens het conditioneren een constante stikstof- of heliumstroom door de Tenax-buisjes geleid worden.

4.6 Bemonsteringsapparatuur.

4.6.1 'Merry Go Round', Euroglas (flow instelbaar met kritische capillairen, 50-5000 ml/min).

4.6.2 'Personel Sampler', DuPont P4000 (flow instelbaar 20-4000 ml/min).

4.7 Thermodesorptie koudeval injector (TCT), Chrompack

draaggas : helium

capillair : CP-TM-Sil 5 CB 0,5 mm ID; laagdikte 1,3 μ m

voorkoelen: 3 min met vloeibare stikstof tot een temperatuur van ca. -110°C

desorptie : 10 min.

desorptietemperatuur 250°C

splitter : 20 ml/min

injectie : 5 min

injectietemperatuur 200°C.

4.8 Gaschromatograaf voorzien van een E.C.D.

kolom : CP-Sil-5 CB

laagdikte : 1,3 μ m

lengte : 25 m

kolomdiameter intern: 0,32 mm

extern: 0,45 mm

draaggas : helium

lineaire gassnelheid: ca 25 cm/sec

purge gas : argon-methaan

temperatuur injector: 250°C

detector: 330°C

oven : 40°C \rightarrow 10°C/min \rightarrow 240°C

4.9 Recorder

papiersnelheid 10 mm/min.

5. Werkwijze.

5.1 Bemonsteringsbuisjes

De glazen buisjes (4.1) worden met behulp van een trechtertje gevuld met 90 mg TENAX TA met aan weerszijden een plukje glaswol (zie figuur 1)



Figuur 1.

5.2 Conditioneren van de bemonsteringsbuisjes

Conditioneren van de bemonsteringsbuisjes is noodzakelijk om storingen bij de bepaling te voorkomen.

Het conditioneren dient te gebeuren bij 300°C en een constante helium- of stikstofstroom van ca. 20 ml/min gedurende minimaal 24 uur. Na het conditioneren dienen de buisjes te worden afgedopt met de bijbehorende caps (4.3) (zie opm. 7.2).

5.3 Bemonstering

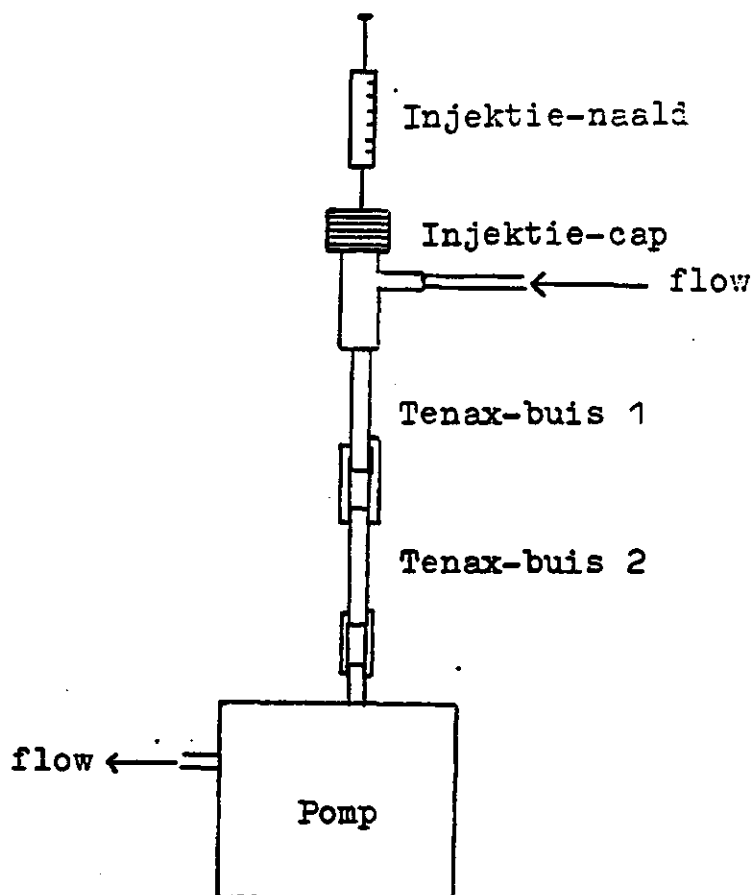
Via een pomp wordt gedurende 20 min de Tenax buis bemonsterd met een flow van 50 ml/min (opmerking 7.3). De restrictie in de monsterglasbuis zit het dichtst bij de pomp en de monsterglasbuis wordt vertikaal bevestigd. Voor én na monsternamen dient de volumestroom met behulp van een flowmeter of een zeepvliesmeter geïjkt te worden. Na bemonstering kan de Tenaxbuis geanalyseerd worden of afgedopt bewaard worden in een koelbox van 4°C (max. 4 dagen). De bewaring kan enkele dagen verlengd worden als de Tenaxbuisjes in een diepvries bewaard worden (de maximale bewaartijd is dus 8 dagen).

5.4 Desorptie en injectie

Na bemonstering worden de Tenax buisjes in de T.C.T. geplaatst (opmerking 7.4 en 7.5) met de restrictie omhoog. Desorptie en injectie volgt na instellen van de omstandigheden (4.7) en starten van de T.C.T. ('run'). De 'automatic G.C. start' start het G.C. programma (4.8) automatisch na injectie.

5.5 Blanco en recovery bepalingen

Voer bij elke serie monsters enkele blanco- en recovery bepalingen uit. De recovery bepalingen dienen uitgevoerd te worden op een voldoende hoog niveau t.o.v. het te 'verwachten' gehalte in de monsters. Hiertoe wordt een bekende hoeveelheid dichloorpropeen met behulp van een injectienaald in het adsorbtie-systeem gebracht (zie figuur 2) waarna gedurende enkele minuten lucht doorgezogen wordt (+ 300 ml).



Figuur 2.

6. Identificatie en berekening.

6.1 Identificatie

Identificatie van de componenten vindt plaats m.b.v. de retentietijden t.o.v. de retentietijden van deze componenten in de standaard.

6.2 Ljklijn (zie opmerking 7.6)

Maak een ijklijn door van beide componenten het oppervlak van de standaardpieken te meten en deze waarden uit te zetten op de Y-as tegen de geïnjecteerde hoeveelheid dichloorpropeen (in picogrammen) op de X-as (zie opmerking 7.7).

6.3 Berekening.

Het gehalte aan dichloorpropeen in de lucht wordt als volgt berekend: Bepaal het oppervlak van de piek waarvan de retentietijd overeenkomt met de retentietijd van de desbetreffende component in de standaardreeks.

Met behulp van de onder 6.2 gemaakte ijklijn kan men berekenen met hoeveel picogram van de desbetreffende component deze oppervlakte overeenkomt.

Het gehalte aan deze component bedraagt dan:

$$\frac{A}{B \times 10^3} = \mu\text{g}/\text{m}^3$$

waarin:

A = de met behulp van de ijklijn bepaalde hoeveelheid picogrammen van de desbetreffende component

B = de hoeveelheid bemonsterde lucht in dm³

10³ = omrekeningsfaktor van pg/dm³ naar μg/m³

7. Opmerkingen.

7.1 Uit experimenten, uitgevoerd onder verschillende omstandigheden, is gebleken dat de relatieve luchtvochtigheid van grote invloed is op de adsorbtie-capaciteit van Tenax voor dichloorpropeen. Bij een relatieve luchtvochtigheid van minder dan 70% kan de bemonsterde hoeveelheid lucht groter zijn dan bij een relatieve luchtvochtigheid van meer dan 70%.

7.2 Om onnauwkeurigheden te vermijden verdient het aanbeveling de volgens 5.2 geconditioneerde buizen binnen 48 uur te gebruiken. Bovendien verdient het aanbeveling om na maximaal drie maal gebruiken en conditioneren de Tenax in de buisjes te vervangen.

7.3 Tijdens bemonstering van de Tenax-buisjes moet contaminatie met polymeren (b.v. PVC-slangen) zoveel mogelijk worden voorkomen. In de aanzuigleidingen van de bemonsteringspomp ('merry-go-round') is het gebruik van inerte leidingen aan te bevelen, bij voorkeur teflon.

7.4 Het dewar-vat van de T.C.T. moet voldoende gevuld zijn met vloeibare stikstof. De minimale temperatuur van de koudeval waarbij het Tenax-buisje in de T.C.T. geplaatst mag worden is -65°C.

7.5 Het plaatsen van het Tenax-buisje in de T.C.T. dient met zorg te gebeuren in verband met breuk en lekkages (er zijn geen duplo Tenax-buisjes!).

7.6 Bij elke serie metingen dient een nieuwe ijklijn gemaakt te worden om de nauwkeurigheid van de bepaling te waarborgen.


7.7. De ijkcurve van dichloorpropeen gedraagt zich als een polynoom van de 2e orde. Echter gezien het verloop van de curve mag men het gebied waarin dit voorschrift werkzaam is voor de berekening als lineair beschouwen (zie Bijlage II).

8. Literatuur.

8.1 Concept Intern Analysevoorschrift A 403, 1e oplage (1985-03-29)
Lucht - Bepaling van dichloorpropeen - Gaschromatografie, electron capture - detectie.

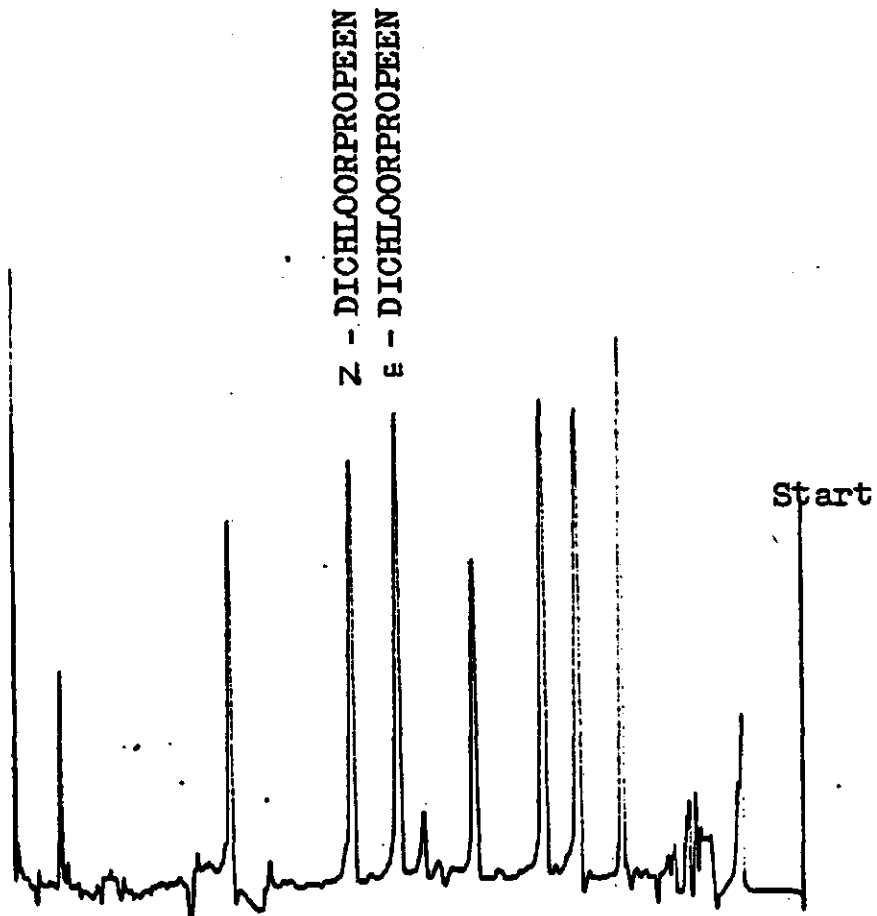
8.2 NNI Ontwerp-voornorm NVN 1984.

8.3 Badings, H.T., De Jong, C. and Dooper, R.P.M., Automatic system for rapid analysis of volatile compounds by purge - and - cold trapping/capillary gas chromatography, (1985) in press.

Verantwoordelijk: ir L.G.M.Th. Tuinstra 
Medewerker/samensteller: Th.C. van Neer, A.E.H. Ebbers

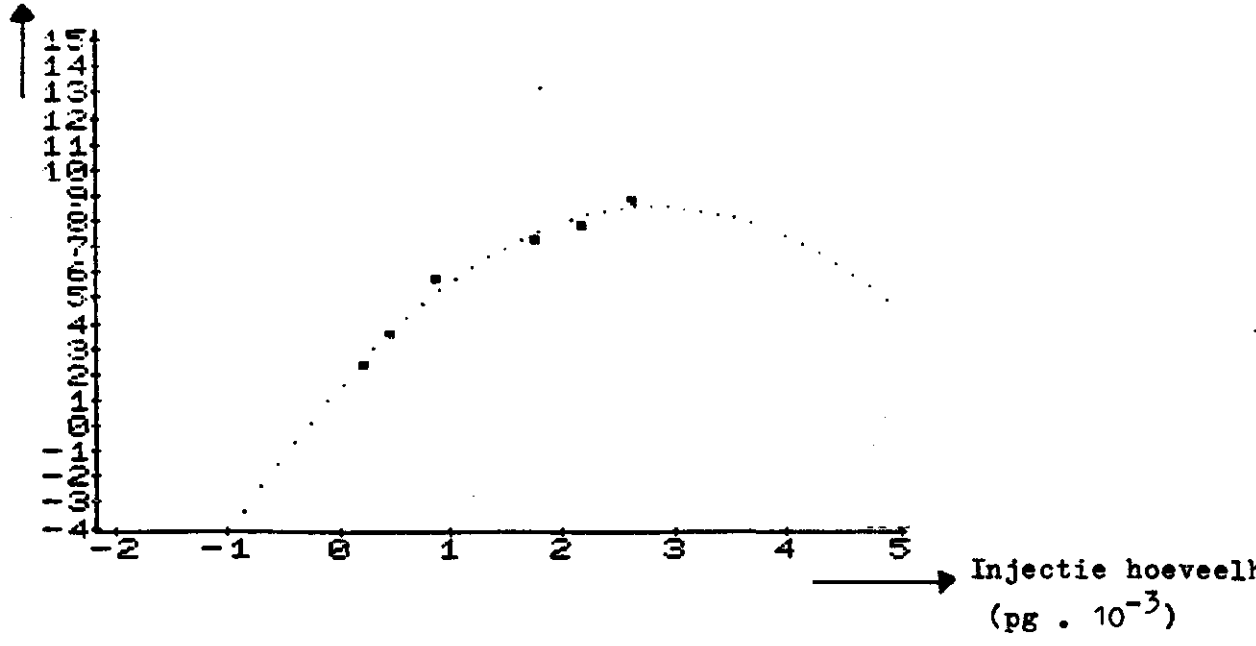


Bijlage 1



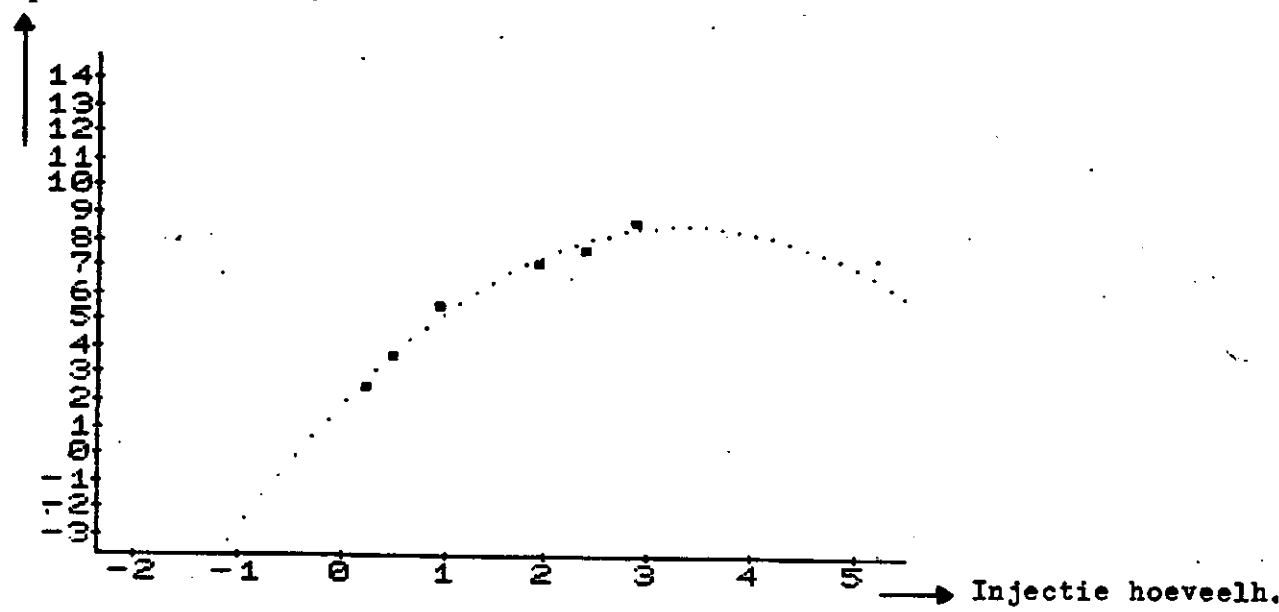
m.b.v. de TCT geïnjecteerd 2180 pg Z- DICHLORPROPEEN e
2380 pg E - DICHLORPROPEEN
versterkerstand GC (PB-429) 32
kolom Cp Sil 5 CB 1.3 um
temp. progr. 40°C---> 10°/min---> 240°C
Recorder-sigitaal 10 mV
papiersnelheid 10 mm/min

Sijlage 2
 Respons ($\text{mm}^2 \cdot 10^{-1}$)



IJklijn z/DICHLORPROPEEN
 Geinjecteerde hoeveelheid 218 - 2616 pg

Respons ($\text{mm}^2 \cdot 10^{-1}$)



IJklijn E/DICHLORPROPEEN
 Geinjecteerde hoeveelheid 238 - 2856 pg