

Afd. Contaminanten 1981-08-03

VERSLAG 81.65

Onderwerp: De gaschromatografische
bepaling van methylbromide
d.m.v. topgasanalyse

Bijlage: Intern Voorschrift F 57

Verzendlijst: directeur, sektorhoofden (3x), afd. Contaminanten (4x),
Projektbeheer, Normalisatie.

Projekt: Milieuaspekten van de toepassing van methylbromide en van
mogelijke alternatieven in de tuinbouw

Onderwerp: De gaschromatografische bepaling van methylbromide d.m.v.
topgasanalyse

Bijlage: Intern Voorschrift F 57

Doel:

Het vastleggen van de ervaringen bij het ontwikkelen en optimaliseren van de gaschromatografische bepaling van methylbromide d.m.v. topgasanalyse.

Samenvatting/Konklusie:

Een aantal experimenten worden beschreven, die betrekking hebben op de ontwikkeling en optimalisering van de gaschromatografische bepaling van methylbromide d.m.v. topgasanalyse.

De experimenten hebben geresulteerd in een intern voorschrift dat als bijlage aan dit verslag is toegevoegd.

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

Samensteller/Medewerkers: A.H. Roos, F. Verweij, R.J. van Mazijk,
W.A. Traag

Inleiding

In verband met een te realiseren onderzoek naar de verlaging van de emissie van methylbromide naar lucht en water, in samenwerking met de Plantenziektkundige Dienst, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Instituut voor Onderzoek van Bestrijdingsmiddelen en Proefstation voor de Groente- en Fruitteelt onder Glas te Naaldwijk in het kader van activiteiten in de werkgroep Methylbromide II, werd eind 1980 een analysemethode voor de meting van methylbromide in grond, water en sla operationeel gemaakt.

Uitgangspunt bij de ontwikkeling van de methode was de literatuur van o.a. Süß (1), Hachenberg (2), Daelemans (3) en Greve (4).

Experimentele gegevens

1. Controle van aceton, methanol en freon op interferenties met methylbromide.

- Aceton wordt toegepast als oplosmiddel en extractiemiddel. Nagegaan is of gedestilleerde aceton minder storingen in het chromatogram geeft dan ongedestilleerde aceton. Interferenties met methylbromide treden niet op, wel zijn in gedestilleerde aceton meer storingen in het begin van het chromatogram aanwezig dan in het ongedestilleerde produkt.

Destillatie is niet noodzakelijk.

Met aceton p.a. (Merck nr. 14) treden problemen op, door de aanwezigheid van een storing achterin het chromatogram, waardoor de analysetijd vele malen groter werd. Deze storing blijkt niet op te treden in aceton reinst (Merck nr. 13).

- Methanol kan ontstaan bij de grondontsmetting met methylbromide (1). In een experiment, waarbij aan de extractievloeistof 50% methanol was toegevoegd, werden geen interferenties met methylbromide waargenomen bij injectie van topgas.

- Freon zou de bepaling van methylbromide kunnen storen. In een experiment waarin freon was toegevoegd aan de extractievloeistof werd geen interferentie met methylbromide waargenomen.

2. Bepaling optimale verhouding van aceton en water in de extractievloeistof

Voor verschillende aceton-watremengsels is direkt na instelling van het evenwicht (na ca. 30 minuten) en na drie dagen de response van methylbromide in de gasfase bepaald.

De resultaten zijn weergegeven in fig. 1, waarbij voor alle experimenten de piekhoogte is teruggerekend naar dezelfde versterkingsstand van de gaschromatograaf. Uit fig. 1 kunnen we konkluderen dat de eventuele verliezen aan methylbromide bij een aceton-waterverhouding van 9:1 minder zullen zijn dan bij mengsels met meer water. De oplosbaarheid van methylbromide in aceton is groter dan in water. Voor water bedraagt de oplosbaarheid bij 20°C 1,5 g/100 ml. Voor een goede extractie van het monster en geringe verliezen aan methylbromide is daarom gekozen voor een extractievloeistof aceton-water in de verhouding 9:1.

In dezelfde aceton-watermengsels die gedurende 3 dagen met de fles op de kop in de koelkast waren opgeslagen, worden na 3 dagen zeer geringe verliezen aan methylbromide aangetoond. Wellicht is het kleine verschil te verklaren uit de reproduceerbaarheid van de injectie en/of uit het verschil in response van de gaschromatograaf tussen tijdstip van meting.

Uit deze geringe verliezen kunnen we konkluderen dat mits de monsterflessen gekoeld en op de kop bewaard worden de analyse niet direkt uitgevoerd behoeft te worden, maar dat analyse ook na enkele dagen nog zeer goed mogelijk is. Uit fig. 1 kunnen we berekenen met welke faktor de response voor methylbromide te verbeteren is door toevoeging van water aan de extractievloeistof aceton-water in de verhouding 9:1. In fig. 2 is de faktor tussen de toename van de response (bepaald uit fig. 1) en de verdunningsfaktor grafisch weergegeven. Het optimum ligt bij een verdunning van ca. 1:1. Uit praktische overwegingen (beschikbaar glaswerk) is gekozen voor een verdunning van 15 ml extractievloeistof aceton-water in de verhouding 9:1 met 10 ml water. De response wordt met een faktor 3,5 verbeterd.

3. Invloed temperatuur op de response van methylbromide

Een winst van ca. 30% werd bereikt door de monsters te verwarmen bij 40°C in een waterbad i.p.v. kamertemperatuur. De instelling van het evenwicht en de temperatuur neemt echter ca. 2 uur in beslag en is dus voor praktijkdoeleinden minder geschikt. Het effect is binnen 10 min te niet gedaan als de monsters uit het waterbad gehaald worden en bij kamertemperatuur op de laboratoriumtafel geplaatst worden. In de praktische uitvoering zijn hierdoor fouten te introduceren in het analyseresultaat en daarom is deze truc niet opgenomen in het voorschrift.

4. Invloed van openen reaktiefles op de response van methylbromide

In een reaktieflesje met 15 ml extraktievloeistof (9:1) en 10 ml water werd via het septum 20 µl van een methylbromidestandaard (conc. 98,4 µg/ml) in aceton geïnjecteerd. Na instelling van het evenwicht werd de response van 500 µl topgas bepaald. Het reaktieflesje werd in de zuurkast enkele malen gedurende 5 min geopend. Na sluiten en instellen van het evenwicht werd telkens de response bepaald. Als we de response van de eerste injectie op 100% stellen dan zijn de achtereenvolgens gevonden percentages 89, 80, 70 en 60%. Bij elke opening gaat dus 10% verloren van de oorspronkelijke response. Na toevoeging van water aan de extraktievloeistof dient het reaktieflesje daarom direkt gesloten te worden. De kans op verliezen is nu groter doordat een verschuiving van het evenwicht naar de dampfase is opgetreden voor methylbromide.

Van dit effect kan gebruik gemaakt worden door het afvalvat geplaatst in de zuurkast half te vullen met water. Afgewerkte monsters kunnen nu hierin verzameld worden en d.m.v. inblazen van stikstof kan de methylbromide verwijderd worden uit de vloeistof.

5. Evenwichtsinstelling van de gasfase in extraktievloeistof (9:1)

De instelling van het evenwicht op verschillende tijdstippen na dosering van de standaard aan de extraktievloeistof is bepaald door op verschillende tijdstippen na dosering de response op de gaschromatograaf te meten. Uit de resultaten kunnen we konkluderen dat het evenwicht zich zeer snel instelt en binnen 10 min wordt bereikt.

6. Herhaalbaarheid topgas injectie

De herhaalbaarheid van de injectie uit hetzelfde reaktieflesje van 500 µl topgas geeft een variatie van ca. 2%.

7. Lineariteitstest

Een experiment in de range 0,015-0,26 µg/ml op de gaschromatograaf Packard Becker 430 geeft aan dat, als oppervlakte/massa uitgezet wordt tegen de massa (fig. 3), de lineariteit in het gebied 0,015-0,13 µg/ml binnen 10% ligt en in het gebied 0,015-0,26 µg/ml in de orde van 30%.

Hieruit kunnen we konkluderen dat, bij concentraties in de monsters groter dan de standaard, verdunningen gemaakt moeten worden.

8. Verdelingskoëfficiënt tussen extraktievloeistof en lucht

Om een inzicht te krijgen in de verliezen aan methylbromide bij pipetteren en verdunnen is het belangrijk om de verdeling tussen 15 ml extraktievloeistof aceton-water (9:1) en 10 ml water en gasfase te weten.

Hiervoor werd de volgende werkwijze toegepast. In een reaktievaatje van bekend volume werd een bekende hoeveelheid methylbromide gebracht. Na instelling van het evenwicht bij kamertemperatuur werd een hoeveelheid topgas geïnjecteerd. De response op de gaschromatograaf is nu equivalent aan het aantal ng methylbromide.

Door daarna een experiment uit te voeren in een reaktievaatje met 15 ml extraktievloeistof aceton-water (9:1) en 10 ml water kan uit de response die nu verkregen wordt de verdeling tussen vloeistof en gasfase bepaald worden.

In de gasfase was ca. 3% van de oorspronkelijke dosering aanwezig.

9. Invloed van zoutgehalte op de response van methylbromide

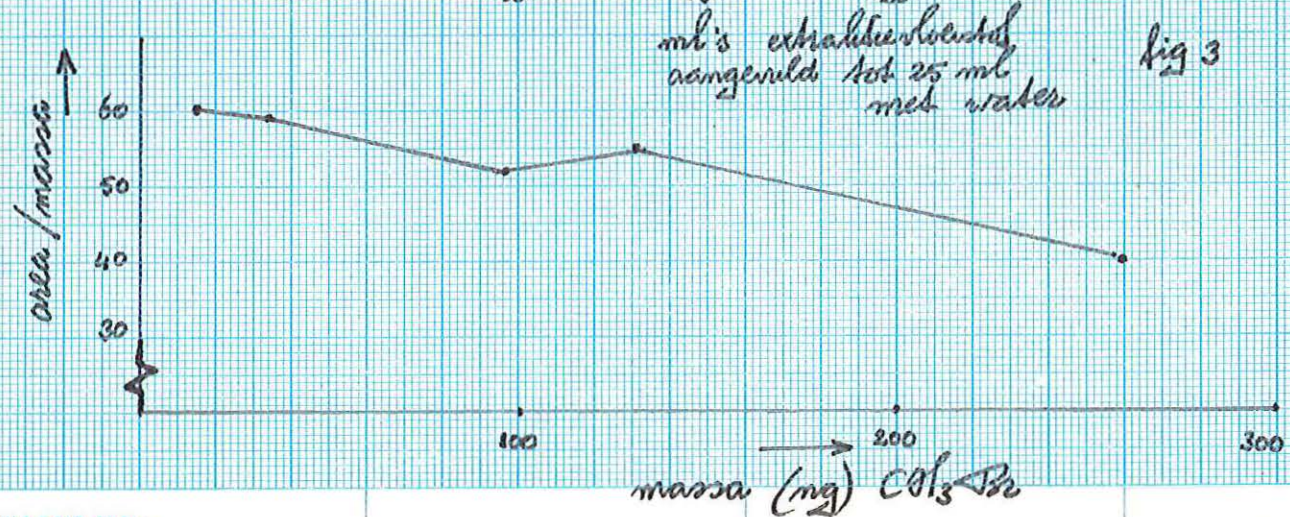
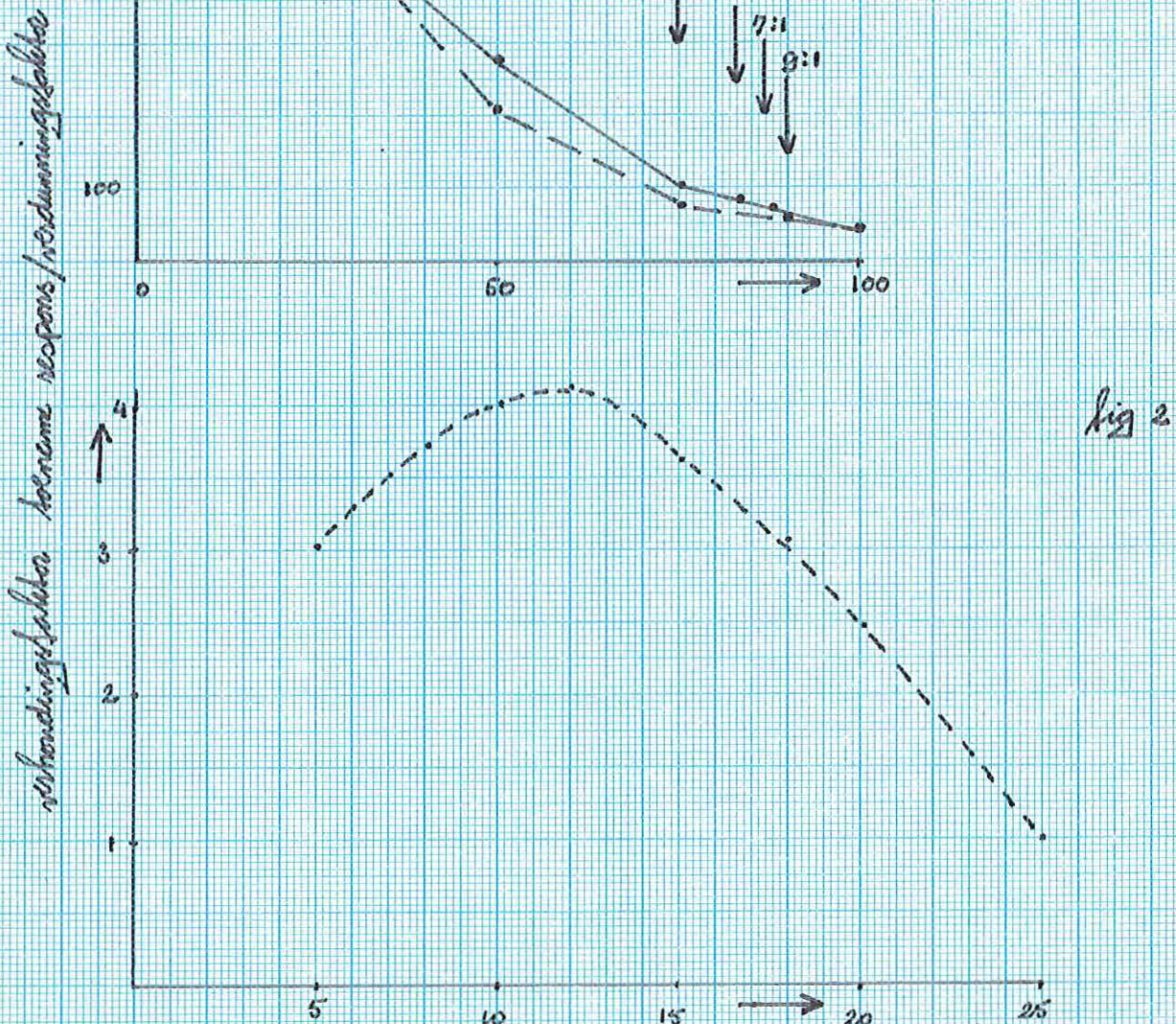
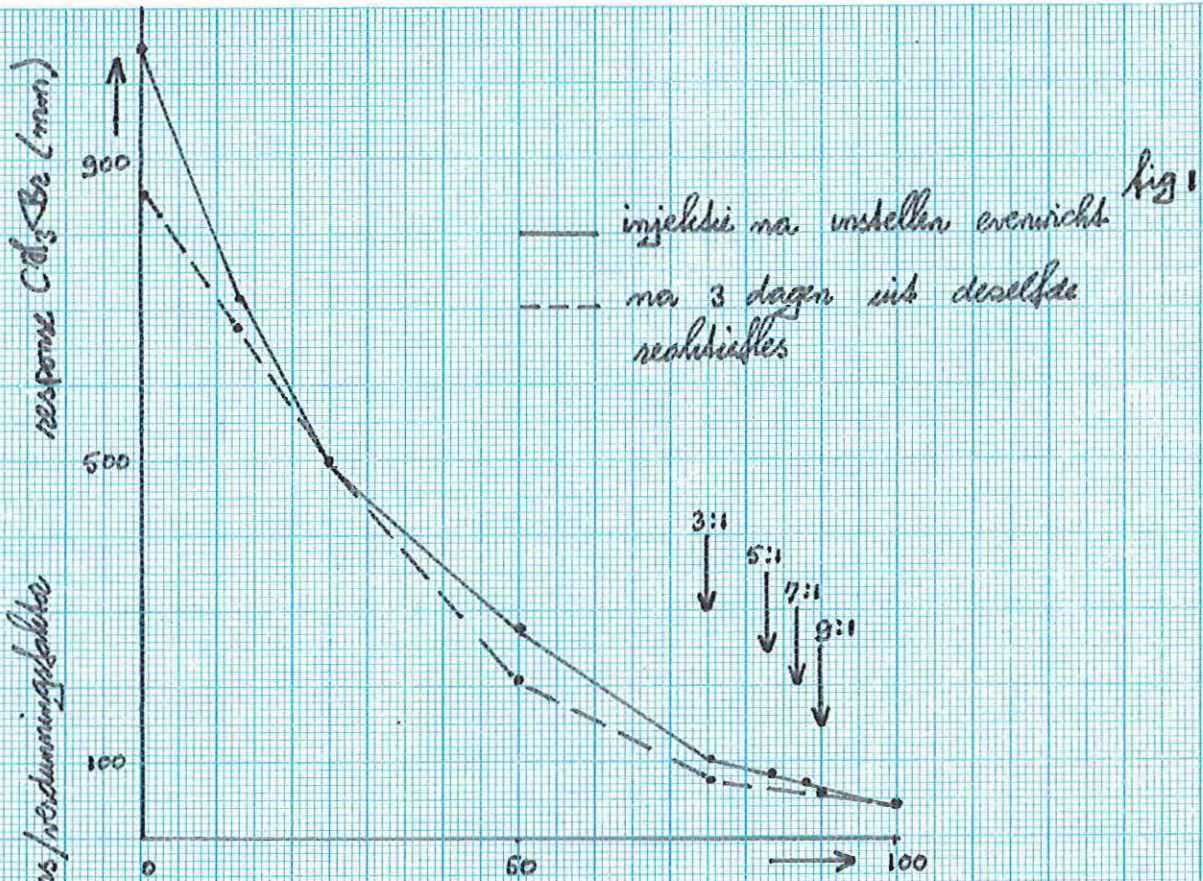
Uit de literatuur (3) blijkt dat het zoutgehalte een invloed heeft op de response. Indirekt is deze invloed voor monsters grond gemeten door het uitvoeren van standaardaddities van methylbromide aan extraktievloeistof van monsters grond. Uit de resultaten blijkt dat d.m.v. standaardadditie een ca. 10% lager resultaat wordt verkregen t.o.v. de berekening met een externe standaard. In de monsters grond is de invloed van de matrix op de response niet zo opvallend als gekonstateerd voor een monster sla op twee verschillende tijdstippen. Door de matrix wordt indien berekend op een externe standaard een ca. 2,2 maal te hoog gehalte gemeten.

Resultaten

Alle experimenten hebben geresulteerd in een voorschrift voor de bepaling van methylbromide, dat als bijlage aan dit verslag is toegevoegd.

Literatuur

1. A. Süß en J. Lepschy "Methylbromid in Boden, Wasser und Pflanzlichen Nahrungsmitteln.
Forschungsbericht (03 7105), Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, München. April 1979.
2. H. Hachenberg en A.P. Schmidt - Gaschromatographic Headspace Analysis, uitgave Heyden en Son Ltd. 1979.
3. A. Daelemans, Proefschrift K.U. Leuven, maart 1978 - Het gedrag van methylbromide in de bodem en de opname van bromide uit ontsmette gronden.
4. P.A. Greve en E.A. Hogendoorn - RIV rapport nr. 13/77 Tox -Rob, januari 1977.



AFDELING CONTAMINANTEN

INTERN ANALYSEVOORSCHRIFT NR. F 57

(2e oplage dd. 1981-07-10)

()
()
De gaschromatografische bepaling van methylbromide in grond, water en
sla door topgasanalyse.

()
()
Verzendlijst: afd. Normalisatie,
bibliotheek (15x),
Buizer,
afd. Contaminanten (4x).

AFDELING CONTAMINANTEN

INTERN ANALYSEVOORSCHRIFT NR. F 57

(2e oplage dd. 1981-07-10)

De gaschromatografische bepaling van methylbromide in grond, water en sla door topgasanalyse.

1. Doel en toepasbaarheid

De hier beschreven methode is geschikt voor de bepaling van methylbromide in grond, water en sla. De onderste grens van aantoonbaarheid bedraagt ca. 10 µg/kg voor grond en sla en ca. 0,4 µg/kg voor water.

2. Principe

2.1 Grond- en sla analyse

De methylbromide wordt geëxtraheerd met een aceton/watermengsel. Nadat een aliquot van de extractievloeistof in een reaktievaatje is overgebracht, wordt water toegevoegd om het evenwicht meer naar de gasfase te verschuiven. Na instelling van het gas-vloeistofevenwicht wordt 500 µl gasfase geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een EC-detektor.

2.2 Wateranalyse

Nadat een aliquot van het monster in een reaktievaatje is overgebracht wordt na instelling van het gas-vloeistofevenwicht 500 µl geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een EC-detektor.

3. Reagentia

De reagentia moeten van een dusdanige kwaliteit zijn dat van een blanco, verkregen volgens dit voorschrift, een chromatogram verkregen wordt welke geen interferenties vertoont met methylbromide.

- 3.1 Water (bidest)
- 3.2 Aceton
- 3.3 Extraktievloeistof, bestaande uit 9 volumedelen aceton en 1 volumedeel water.
- 3.4 Methylbromide standaard 0,1 mg/ml in aceton (bewaren bij -20°C). (N.B. methylbromide is uiterst giftig.) Door het lage kookpunt (+4°C; 1 atm) is extra voorzichtigheid geboden. Zie veiligheidsvoorschriften van de Arbeidsinspectie en eventueel de chemiekaarten.

4. Apparatuur en glaswerk

- 4.1 Monsterflessen van 250 ml, voorzien van schroefdop en inlage.
- 4.2 Reaktievaatjes van 30 ml voorzien van schroefdop en teflon inlage (medicijnflesjes, rondo wit, Dijkstra).
- 4.3 Gasdichte injectie spuit, 1000 µl (Precision Sampling Pressure-lok serie "A2").
- 4.4 Permanent automaat, 10 ml.
- 4.5 Gaschromatograaf met electron capture detector.

kolom : lengte 180 cm
inwendige diameter 2 mm

vulling : Tenax GC 60-80 mesh

flow : 30 ml/min (kolom)

temperatuur : injectie 150°C
oven 80°C
detektor 330°C (Packard 430)

5. Werkwijze

5.1 Grondmonsters

Weeg de lege monsterfles inclusief dop en inlage (= A gram). Vul de fles voor ca. de helft met extraktievloeistof en weeg de fles weer met dop en inlage (= B gram).

Bemonster de grond en breng het monster (ca. 70 gram) direkt na de bemonstering over in de monsterfles en sluit de fles weer.

Weeg de monsterfles met dop en inlage (= C₁ gram). Vul daarna de monsterfles volledig met extraktievloeistof, sluit de fles weer met dop en inlage. Weeg de monsterfles (= D gram).

Plaats de monsterfles in afwachting van de analyse ondersteboven (opm. 7.1). De extraktietijd bedraagt minimaal 8 uur.

Vul ook een monsterfles volledig met extraktievloeistof (= "blanco"). Deze monsterfles moet zowel voor als na het vullen gewogen worden.

5.1.1 Monsterverwerking

Breng 15 ml extraktievloeistof met een pipet over in een reaktievaatje. Voeg m.b.v. een permanent automaat 10 ml water toe en sluit het reaktievaatje onmiddellijk en plaats voor instelling van het evenwicht het reaktievaatje ondersteboven.

Belangrijk is dat alle monsters bij dezelfde temperatuur geanalyseerd worden. Aangenomen mag worden dat er geen onderlinge temperatuurverschillen optreden wanneer de analyses bij kamertemperatuur uitgevoerd worden.

Injekteer na instelling van het gasvloeistofevenwicht (ca. 10 min) 500 μ l van de gasfase in de gaschromatograaf (opm. 7.2). Om te voorkomen dat er in het reaktievaatje een vacuum ontstaat (dit kan aanleiding geven tot verstoring van het evenwicht) wordt, voordat een aliquot van het topgas opgezogen wordt, een zelfde hoeveelheid lucht ingespoten.

5.2 Slamonsters

Weeg de lege fles inclusief dop en inlage (= A gram). Breng het monster sla (ca. 70 gram) in de monsterfles en weeg de fles weer met dop en inlage (= C₂ gram). Vul daarna de monsterfles volledig met extraktievloeistof en sluit de monsterfles weer met dop en inlage. Weeg de monsterfles (= D gram). Plaats de monsterfles in afwachting van de analyse ondersteboven (opm. 7.1). De extractietijd bedraagt minimaal 8 uur. Volg daarna de werkwijze zoals beschreven onder 5.1.1.

5.3 Watermonsters

Vul de monsterfles volledig met water. Bewaar de monsterflessen in afwachting van de analyse ondersteboven.

Breng 15 ml monster door middel van een pipet over in een reaktievaatje en laat het evenwicht zich instellen. Injekteer 500 μ l gasfase in de gaschromatograaf zoals beschreven onder 5.1.1.

6. Berekening

Bij de topgasanalyse kan de monstersamenstelling invloed hebben op de ligging van het gas-vloeistofevenwicht van methylbromide. Daarom mogen de monster-chromatogrammen niet zonder meer aan een standaard vergeleken worden voor de berekening van het methylbromidegehalte.

6.1 Procedure voor de berekening van het methylbromidegehalte in monsters.

Breng voor de konstruktie van de ijklijn uit één monster grond, sla of water drie deelmonsters van elk 15 ml over in drie reaktievaatjes. Voeg aan grond en sla 10 ml water toe. Voeg aan het eerste deelmonster 10 µl standaard methylbromide (0,1 mg/ml) m.b.v. injektiespuit toe, door het via het septum in de vloeistof te spuiten. Aan het tweede deelmonster wordt 20 µl standaard toegevoegd en aan het derde deelmonster 40 µl standaard. Zet de voor het monster gekorrigeerde piekhoogten van deze deelmonsters uit op de y-as tegen de toegevoegde µg methylbromide op de x-as.

Trek door de drie punten een rechte lijn (indien mogelijk).

Door de piekhoogte van een monster uit te zetten in de ijklijn kan de hoeveelheid µg methylbromide in het reaktievaatje afgelezen worden. Bereken m.b.v. de onder I gegeven formules het gehalte in het monster.

Ga ook het verschil in respons na tussen deze ijklijn en een ijklijn van een blanco met dezelfde toevoegingen. Is het verschil klein dan mag verondersteld worden dat het monster geen meetbare invloed heeft op het gas-vloeistofevenwicht. Bereken dan de volgende monsters m.b.v. externe standaard volgens formule II

I. Gehalte door aflezen uit grafiek.

1) voor grondmonsters geldt:

$$\frac{D - (C_1 - B) - A}{C_1 - B} \times \frac{X}{V \times \text{sg}} \quad \mu\text{g/g CH}_3\text{Br}$$

2) voor slamonsters geldt:

$$\frac{D - C_2 - A}{C_2 - A} \times \frac{X}{V \times \text{sg}} \quad \mu\text{g/g CH}_3\text{Br}$$

3) voor watermonsters geldt:

$$\frac{X}{V} \quad \mu\text{g/ml CH}_3\text{Br}$$

A = gewicht fles (inklusief dop en inlage)

B = gewicht fles plus ca 100 ml extractievloeistof (inklusief dop en inlage)

C₁ = gewicht fles plus ca 100 ml extractievloeistof en het grondmonster (inklusief dop en inlage)

C₂ = gewicht fles plus het slamonster (inklusief dop en inlage)

D = gewicht fles geheel gevuld met extractievloeistof en grond/slamonster (inklusief dop en inlage)

X = $\mu\text{g CH}_3\text{Br}$ afgelezen uit grafiek.

V = volume van monster dat in bewerking is genomen (ml)

sg = soortelijk gewicht van de extractievloeistof (= 0,8)

II. Vergelijking met externe standaard (zonder ijklijn)

$$\frac{a \times C_{st} \times h_m}{V \times sg \times h_{st}} \times \frac{\text{totaalgewicht extractievloeistof}}{\text{totaalgewicht monster}} = \mu\text{g/g CH}_3\text{Br}$$

a = hoeveelheid μl standaard aan blanco toegevoegd

C_{st} = concentratie van de standaard ($\mu\text{g}/\mu\text{l}$)

V = volume monster dat in bewerking is genomen (ml)

sg = soortelijk gewicht van de extractievloeistof (= 0,8)

h_m = piekhoogte resp. piekoppervlak monster

h_{st} = piekhoogte resp. piekoppervlak standaard

6.2 Afronding

Bij gehalten tussen 1 en 10 ppb afronden op 0,1 ppb.

Tussen 10 en 100 ppb op 1 ppb.


Tussen 100 en 1000 ppb op tientallen ppb.

7 Opmerkingen

- 7.1 Om verlies aan methylbromide te voorkomen dient de fles onderste boven bewaard te worden, zodat de eventueel aanwezige lucht welke tijdens het bewaren verrijkt wordt met methylbromide niet in kontakt kan komen met de dop.
- 7.2 Mochten de injecties niet meer reproduceerbaar zijn let dan op de volgende punten.
- Manier van injecteren. Nadat de injectiespuit gevuld is met topgas moet zo snel mogelijk geïnjecteerd worden.
 - De plungertip kan lekken. Dit kan verholpen worden door de plungertip te vervangen.
 - De temperatuur verschilt bij de injecties.

8 Literatuur

1. A. Süß en J. Lepschy "Methylbromid in Boden, Wasser und Pflanzlichen Nahrungsmitteln. Forschungsbericht (03 7105), Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, München. April 1979.
2. H. Hachenberg en A.P. Schmidt - Gaschromatographic Headspace Analysis, uitgave Heyden en Son Ltd. 1979.
3. A. Daelemans, Proefschrift K.U. Leuven, maart 1978 - Het gedrag van methylbromide in de bodem en de opname van bromide uit ontsmette gronden.
4. P.A. Greve en E.A. Hogendoorn - RIV rapport nr. 13/77 Tox - Rob, januari 1977.

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

Samensteller/Medewerker: F. Verweij, R.J. van Mazijk.

