

NN31545.1689

BIBLIOTHEEK  
STARINGGEBOUW

ICW Nota 1689<sup>II</sup>  
m a a r t 1986



nota

instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding . wageningen

VOORCONCENTRERING VAN IN WATER OPGELOSTE APOLAIRE ORGANISCHE STOFFEN IN HET NG/KG GEBIED MET EEN EENVOUDIG PURGE-AND-TRAP SYSTEEM, GEVOLGD DOOR OFF-LINE ANALYSE MET BEHULP VAN CAPILLAIRE GASCHROMATOGRAFIE

H.F.P.M. Bosman

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

5 SEP. 1986

JSN 249010 \*

## VOORWOORD

Het onderzoek in het kader van mijn hoofdvak analytische chemie aan de Rijks Universiteit te Utrecht, is uitgevoerd op het waterkwaliteitslaboratorium van het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (afgekort ICW) te Wageningen.

Het verslag is in het Engels in verkorte vorm als note aangeboden aan het Journal of Chromatography en wordt tevens als nota uitgegeven door het ICW.

De hoofdafdeling Waterkwaliteit houdt zich bezig met de kwaliteit van grond-, oppervlakte- en afvalwater in land- en tuinbouwgebieden. Op het "Waterkwaliteitslaboratorium" kunnen de analyses van dat water worden uitgevoerd.

Mentor tijdens het hoofdvak onderzoek was dr. W.E. Hammers van de afdeling Analytische Chemie van de Rijks Universiteit te Utrecht. Daarnaast heeft J. Harmsen, hoofd van het waterkwaliteitslaboratorium, ondersteuning gegeven bij het uitvoeren van de experimenten. Mede dankzij de bijdragen van deze twee bovengenoemde personen, is het onderzoek tot stand gekomen.

## I N H O U D

	blz.
1. SAMENVATTING	1
2. INLEIDING	2
3. THEORIE	4
4. EXPERIMENTEEL	8
4.1. Chemicaliën, standaardoplossingen, gas-zuivering en adsorbens	8
4.2. Apparatuur en procedures	10
5. RESULTATEN EN DISCUSSIE	19
6. CONCLUSIES	25
7. LITERATUUR	26

## 1. SAMENVATTING

Voor bepaling van apolaire vluchtige organische stoffen opgelost in water met concentraties van 1-140 ng/kg, is een relatief eenvoudig en goedkope methode ontwikkeld. Voorconcentrering van de opgeloste verontreinigingen met behulp van een "purge-and-trap" methode waarbij Tenax-TA als adsorbens wordt gebruikt, vond plaats bij een watertemperatuur van 85°C. De geadsorbeerde stoffen zijn middels thermische desorptie overgebracht op een smalle band in een capillaire gaschromatografische kolom waar een koude val was gecreëerd met behulp van vloeibare stikstof. Veel aandacht is besteed aan de experimentele omstandigheden bij voorconcentrering met de purge-and-trap methode en aan transport van de aan tenax geadsorbeerde stoffen naar de koude val in de GC-kolom.

Recoveries zijn bepaald voor bekende hoeveelheden verontreinigingen in demi-water, onvoorbewerkt slootwater en een suspensie van tuingrond in water. Hierbij is n-nonaan gebruikt als interne standaard. Uit vergelijking van de recoveries bleek dat de grote, van nature aanwezige, hoeveelheden organisch materiaal in het onvoorbewerkte slootwater geen invloed hebben op de ontwikkelde methode. Bij aanwezigheid van grond vindt adsorptie plaats.

De onderzochte stoffen zijn de n-alkanen C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, benzeen, enkele alkylbenzenen en een aantal gechloreerde alkenen. Experimenteel verkregen recoveries zijn vergeleken met berekende waarden.

## 2. INLEIDING

In geïndustrialiseerde gebieden moet drinkwater vaak worden gewonnen uit meer of minder verontreinigd oppervlaktewater. De kwaliteit van het water is van belang voor al de vormen van leven. Het is derhalve noodzakelijk verontreinigingen in oppervlakte- en grondwater te kunnen identificeren en kwantificeren.

Vluchtige organische stoffen zijn tamelijk mobiel in de grond en migreren relatief snel met regenwater naar het grondwater. Analyse van deze apolaire verontreinigingen is moeilijk en kostbaar daar zeer lage concentraties (in het ng/kg gebied) moeten kunnen worden bepaald. Dit impliceert dat geschikte voorconcentreringstechnieken moeten worden gebruikt. Extractie en head-space zijn de meest gebruikte technieken. Directe extractie van de in water opgeloste verontreinigingen met een geschikt extractiemiddel is eenvoudig, maar helaas niet efficiënt genoeg voor kwantitatieve analyses van verontreinigingen in het lage ng/kg gebied. Zelfs niet bij gebruik van de meest geschikte extractiemiddelen<sup>1-3</sup>.

Purge-and-trap technieken bieden voor dergelijke problemen een alternatief dat zeker het overwegen waard is. De praktische en theoretische aspecten verbonden aan de verschillende methodes waarmee deze techniek kan worden uitgevoerd zijn gedetailleerd beschreven door Núñez c.s.<sup>4</sup>. Verschillende gesloten purge-and-trap methodes worden beschreven<sup>1,4-6</sup> maar zijn zonder uitzondering tamelijk gecompliceerd en duur. Dit was voor ons een reden een eenvoudige en goedkope methode te ontwikkelen voor analyses in het lage ng/kg gebied.

Gekozen is voor een open purge-and-trap systeem, waarbij de opgeloste stoffen door een stikstofgasstroom uit het water (of water-grond suspensie) worden verwijderd (purge) en geadsorbeerd aan een tenax kolom (trap). Na deze purge-and-trap stap wordt de tenax kolom verbonden met de capillaire kolom van een gaschromatograaf. De geadsorbeerde stoffen worden thermisch gedesorbeerd en met een stikstofgasstroom in de capillaire kolom gevoerd, waar zij op een smalle band worden gefocusseerd middels een vloeibare stikstofstroom met een temperatuur van circa -200°C. Zijn al de verontreinigingen op de smalle band in de kolom aanwezig, dan wordt een temperatuurprogramma gestart waardoor de stoffen in volgorde van toenemend kookpunt de koude val verlaten en in de capillaire kolom worden gescheiden. Detectie vindt plaats met behulp van een geschikte detector.

Veel aandacht is besteed aan de effectiviteit van het strip proces en de thermische desorptie stap. Daarnaast is een calibratiemethode gebruikt die het mogelijk maakt de analyseresultaten te beoordelen op kwantitatieve merites.

De methode is getest met de n-alkanen  $C_6-C_{14}$ , benzeen en enige alkylderivaten en met een aantal gechloreerde alkenen. Met behulp van een injectiespuit zijn bekende hoeveelheden van deze stoffen in demi-water, onvoorbewerkt slootwater en een water-grond suspensie gebracht. De mogelijkheden en beperkingen van de ontwikkelde purge-and-trap techniek worden geëvalueerd.

### 3. THEORIE

Is een oplossing van stof  $i$  in water met molfractie  $x_i$ , in evenwicht met de bovenstaande dampfase in een afgesloten ruimte, dan is de partiële druk  $p_i$ :

$$p_i = x_i \gamma_{i,w} p_i^0 \quad (1)$$

Hierbij is  $p_i^0$  de dampdruk van de zuivere stof  $i$  en  $\gamma_{i,w}$  de activiteitscoëfficiënt van de opgeloste stof  $i$  in water. De Henry coëfficiënt  $H$  wordt gegeven door

$$H_i = p_i / x_{i,w} = \gamma_{i,w} p_i^0 \quad (2)$$

Aannemende dat  $x_{i,w}$  erg klein is, kan worden gesteld dat  $H_i$  en  $\gamma_{i,w}$  onafhankelijk zijn van  $x_{i,w}$ . In dat geval is  $\gamma_{i,w}$  gelijk aan de activiteitscoëfficiënt van  $i$  bij oneindig verdunde oplossing  $\gamma_{i,w}^\infty$ . Deze genadering geldt voor  $x_{i,w} \leq 0,01$  en aan deze voorwaarde voldoen de onderzochte stoffen.

De activiteitscoëfficiënt varieert met verschil in polariteit tussen opgeloste stof  $i$  en oplosmiddel, concentratie van  $i$  in de oplossing<sup>7</sup>, molecuulstructuur, enige fysische grootheden en met de temperatuur<sup>8,9</sup>. Het kan toenemen tot enkele duizenden of meer voor weinig polaire en apolaire stoffen opgelost in water<sup>10</sup>.

Henry constantes en activiteitscoëfficiënten van de onderzochte stoffen in water staan weergegeven in tabel 2. Voor een gesloten statisch systeem kan de massabalans worden opgesteld

$$n_{i,w} = n_{i,w}^0 - n_{i,g} \quad (3)$$

waarin  $n_i$  het aantal mol  $i$  in het water (w) of in de dampfase (g) is en  $n_{i,w}^0$  het aantal mol stof  $i$  in het water voor dat evenwicht ontstaat met de dampfase. Daar  $x_{i,w}$  klein is, geldt  $n_{i,w} = x_{i,w} n_w$  ( $x_{i,w} = n_{i,w} / n_{i,w} + n_w \approx n_{i,w} / n_w$ ), waarbij  $n_w$  het totaal aantal mol water is dat in het uitblaasvat aanwezig is. Aangenomen wordt dat de dampfase ideaal is, zodat  $n_{i,g} = p_i V_g / RT$  waarin  $V_g$  het volume is van de dampfase (ml) in het uit-

blaasvat, R de gaskonstante ( $R = 8314 \text{ cm}^3 \text{ kPa/mol K}$ ) en T de absolute temperatuur (K). Opmerkelijk is dat p en H worden uitgedrukt in kPa.

In ons systeem gaan we uit van een purge-and-trap systeem waarbij het uitblaasvat is verbonden met een buis gevuld met tenax die aan de bovenkant open is (fig. 2). Een inert gas wordt door de oplossing gestuurd en na passeren van de tenax in de buitenlucht geblazen. Hierbij gaan wij ervan uit dat evenwicht wordt bereikt tussen de vloeistof- en dampfase. De hoeveelheid stof in de dampfase kan worden berekend met behulp van de Henry coëfficiënt, zoals eerder beschreven voor het gesloten systeem.

De juistheid van deze aanname wordt onderzocht aan de hand van een aantal experimenten, zoals verderop in dit verslag staat beschreven.

Uitgaande van dit direct ingestelde evenwicht, zal de hoeveelheid aan stof i in de waterfase afnemen met de doorblaastijd (purge) t (min). Deze afname kan met behulp van de volgende differentiaalvergelijking worden beschreven

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{i,w}}{\partial t} = - (\frac{\partial n_{i,g}}{\partial t} + c_{i,g} \frac{\partial V}{\partial t} = - (1/RT)(V_g \frac{\partial p_i}{\partial t} + p_i \frac{\partial V}{\partial t} = \\ - (1/RT)\{ (HV_g/n_w) \frac{\partial n_{i,w}}{\partial t} + p_i F \} \end{aligned} \quad (4)$$

waarin  $c_{i,g}$  de concentratie is (mol/ml) van de opgeloste stof in de dampbellen in het water en F de gasstroom van het inerte uitblaasgas ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Uit vergelijking (4) en  $p_i = H_i \frac{n_{i,w}}{n_w}$  kan worden afgeleid dat

$$\frac{\partial t}{\partial n_{i,w}} = - (1/n_{i,w}) (V_g/F + n_w RT/H_i F) \quad (4a)$$

met  $(1/n_{i,w}) (\partial n_{i,w} / \partial t) = \partial \ln n_{i,w} / \partial t$  gaat (4a) over in

$$\partial \ln n_{i,w} / \partial t = \frac{\partial n_{i,w}}{n_{i,w}} \frac{\partial t}{\partial t} = - F / (V_g + n_w RT/H) \quad (5)$$

Integratie van vergelijking (5) levert een formule voor  $n_{i,w}$  als functie van de doorblaastijd t, waarmee de uit het water geblazen fractie aan i kan worden berekend. Het uitgeblazen deel i, uitgedrukt in procenten is



$$Y (\%)/100 = \{n_{i,w}^0 - n_{i,w}(t)\}/n_{i,w}^0 = 1 - \exp\{-Ft/(v_g + n_w RT/H)\} \quad (6)$$

Zijn al de uitgeblazen stoffen kwantitatief aan de tenax geadsorbeerd, dan kan Y worden geïnterpreteerd als de recovery van het purge-and-trap proces. Uit vergelijking (6) volgt direct dat Y toeneemt met het volume van het uitblaasgas (purge), F.t, en/of met de grootte van H. Verderop in dit verslag wordt aangetoond dat verhoging van de temperatuur een effectieve methode is om H, en dus ook Y, te verhogen. Dit geldt met name voor opgeloste stoffen met relatief kleine H-waarden. Dergelijke stoffen opgelost in water hebben een kleine aktiviteitscoëfficiënt of een lage vluchtigheid (zie vgl. (2)).

Hoewel vergelijking (6) bruikbaar blijkt voor het berekenen van recoveries, moet het toch met de nodige voorzichtigheid worden gebruikt en wel om de volgende redenen. Ten eerste is  $V_g$  in het dynamische purge-and-trap systeem, het volume van het uitblaasgas dat zich in de waterfase bevindt. Het is dus het volume van de belletjes die ontstaan door een inert gas door de oplossing te blazen. In werkelijkheid bevindt zich echter ook nog een ruimte tussen het wateroppervlak en de uitgang van het uitblaasvat. Dit volume wordt zo klein mogelijk gehouden maar kan niet tot nul worden gereduceerd. Dit impliceert dat  $V_g$  in het open dynamische systeem niet exact kan worden gedefinieerd. Het wordt, min of meer arbitrair, vergeleken met het volume van de bovenstaande damp in het eerder beschreven gesloten statische systeem. Het verschil in  $V_g$  tussen het open dynamische en het gesloten statische purge-and-trap systeem is echter niet zo van belang in geval van experimenten met lage recoveries als gevolg van relatief kleine Henry konstantes voor de in het water opgeloste verontreinigingen.

Ten tweede is vergelijking (6) gebaseerd op de veronderstelling dat evenwicht is bereikt. Door verwijdering van de opgeloste verontreinigingen wordt de oplossing echter inhomogeen, met als gevolg dat het massatransport minder efficiënt verloopt dan met vergelijking (6) kan worden berekend. De berekende recoveries zijn daardoor groter dan de experimentele waarden. Dit probleem kan voor een deel worden voorkomen door de belletjes waarmee het inerte gas in het water wordt gebracht zo klein mogelijk te maken (groot contact oppervlak) en de oplossing te roeren (belletjes verdelen zich beter en blijven bovendien langer in het water). Tenslotte dient te worden opgemerkt dat het massatransport

naar de dampfase niet alleen afhankelijk is van de verdeling over damp- en vloeistoffase zoals eerder verondersteld. Het transport wordt namelijk positief beïnvloed door adsorptie van vloeistof in de intermediaire laag tussen damp- en vloeistoffase. Dit transport van opgeloste stoffen zijn relevant bij zeer fijn verdeelde gasbelletjes in de oplossing. Gevolg is dat de met vergelijking (6) berekende recoveries te klein zijn.

Voor het bereiken van kwantitatieve analyseresultaten, moet het volume van het door het water geborrelde gas  $F_t$  kleiner zijn dan de doorbraakvolumes van de verontreinigingen op de tenax-kolom. Aannemende dat de kolom (trap) niet is overladen, wordt aan deze voorwaarde voldaan indien

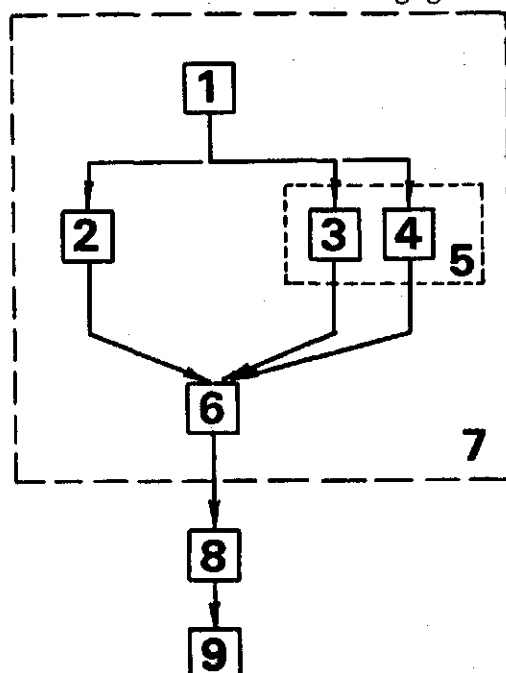
$$F_t < V_R (1 - 2/\sqrt{N_t}) \quad (7)$$

waarin  $V_R$  het retentievolume is van de stoffen in de tenax-kolom (trap) (ml) en  $N_t$  het schotelgetal van de tenax-kolom.

Algemeen kan worden gesteld dat het volume van het doorgeblazen gas (strip-gas) in geval van een open dynamisch purge-and-trap systeem enerzijds wordt begrensd door het minimale gasvolume dat nodig is om de best oplosbare stof uit het water te blazen en anderzijds door het maximale gasvolume dat door de tenax-kolom kan worden geleid voordat doorbraak van de minst adsorberende stof optreedt. In geval van een mengsel van niet of weinig polaire en vluchtige stoffen opgelost in water, kan het verschil tussen de twee limiterende doorblaasgasvolumes zo klein mogelijk worden gehouden door een apolair adsorbens te kiezen. Bij de uitgevoerde experimenten is Tenax TA als adsorbens genomen vanwege de goede adsorptie van apolaire vluchtige organische stoffen.

#### 4. EXPERIMENTEEL.

Een blokdiagram van de methode is weergegeven in figuur 1.



Figuur 1. Schematisch overzicht van de experimenten, uitgevoerd ter bepaling van de concentraties (ng/kg) van apolaire vluchtige organische stoffen in water.

- 1 = injectie van een bekende hoeveelheid verontreinigde stoffen opgelost in methanol;
- 2 = referentie experiment. Het mengsel wordt direkt op de tenax geïnjecteerd;
- 3 en 4 = injecties van een bekende hoeveelheid organische stoffen in respectievelijk demiwater en onvoorbewerkt slotwater;
- 5 = het purge-and-trap systeem;
- 6 = verwijdering van water en methanol dat aanwezig is in de tenaxkolom, gevolgd door thermische desorptie en forussing van de verontreinigingen op een smalle band in de capillaire kolom;
- 7 = voorconcentrering van de verontreiniging;
- 8 = scheiding en detektie van de organische stoffen;
- 9 = apparatuur voor integratie en berekening van de resultaten.

##### 4.1. Chemikaliën, standaardoplossingen, gas-zuivering en adsorbens

De n-alkanen  $C_6 - C_{14}$ , benzeen en alkylbenzenen waren afkomstig van Chrompack (Middelburg) en de gechloreerde alkanen van Merck AG (Darmstadt).

Vanuit deze standaarden zijn stock-oplossingen bereid met concentraties tussen 1 en 5 g/l. Deze stock-oplossingen waren bij  $-20^{\circ}C$  gedurende een maand houdbaar zonder merkbare afname van de concentraties.

Vanuit deze stock-oplossingen zijn te injecteren oplossingen in methanol bereid. Deze laatste oplossingen zijn ook weer bij  $-20^{\circ}\text{C}$  bewaard, echter gedurende maximaal 2 dagen. Het heptaan en de gechloreerde alkenen vertoonden een concentratie afname van circa 1 procent per uur. Dit is bepaald aan de hand van de calibratie methodes, zoals verderop in dit verslag wordt beschreven. De afname aan hexaan was dermate snel dat het voor deze stof niet mogelijk was kwantitatieve resultaten te verkrijgen. Werd een hoeveelheid hexaan aan de injectie-oplossing toegevoegd juist voordat een bekende hoeveelheid injectie-oplossing in water werd geïnjecteerd, dan was de 'hexaan piek' in het chromatogram aanwezig. Dit betekent dat het systeem wel in staat is hexaan te bepalen indien het water daarmee is verontreinigd (eerste grote piek in fig. 5d en 5e).

Als oplosmiddel voor de organische verontreinigingen in de stock- en injectie-oplossingen is methanol gebruikt vanwege het gedrag ten opzichte van tenax. Methanol kan tamelijk snel van het tenax worden afgeblazen (figuur 3c) met als gevolg dat in het chromatogram geen grote oplosmiddelpiek is waar te nemen, die eerder verschijnende pieken overlapt. In het begin van het onderzoek zijn ethanol en koolstofdissulfide geprobeerd als oplosmiddel. Methanol bleek veruit het meest geschikt. Te analyseren oplossingen werden bereid door een bekende hoeveelheid injectie-oplossing met behulp van een injectiespuit onder het wateroppervlak te injecteren, terwijl het water werd geroerd. Het injecteren werd uitgevoerd bij kamertemperatuur in respectievelijk 900 ml demi-water, 900 ml onvoorbewerkt slootwater en 800 ml demi-water waarin zich 25 g vochtige zandgrond bevond. Bij de water-grondsuspensie werd een kleinere hoeveelheid water toegevoegd, daar tijdens het uitblazen grote hoeveelheden schuim werden gevormd. Deze schuimvorming was zo hevig, dat aan het einde van de purge- and -trap stap het schuim de top van de bolkoeler had bereikt (zie figuur 2b). Geen poging is gedaan de schuimvorming te onderdrukken door toevoeging van polaire anti-schuimmiddelen als bijvoorbeeld butanol, of door de hoeveelheid grond te verminderen. Het slootwater was afkomstig uit een niet geïndustrialiseerd veengebied. Het had een 'total organic carbon'-gehalte (TOC) van 65 mg/l en bleek geen van de stoffen te bevatten die met behulp van de injectiespuit werden toegevoegd. De 25 gram vochtige grond bevatte 19,5 gram droge grond met een organische stofgehalte van 7%. Het bleek sporen toluen en o-xyleen te bevatten. Zowel het slootwater als de (tuin)grond hadden een hoog organische stofgehalte. Hiervoor is met opzet gekozen om

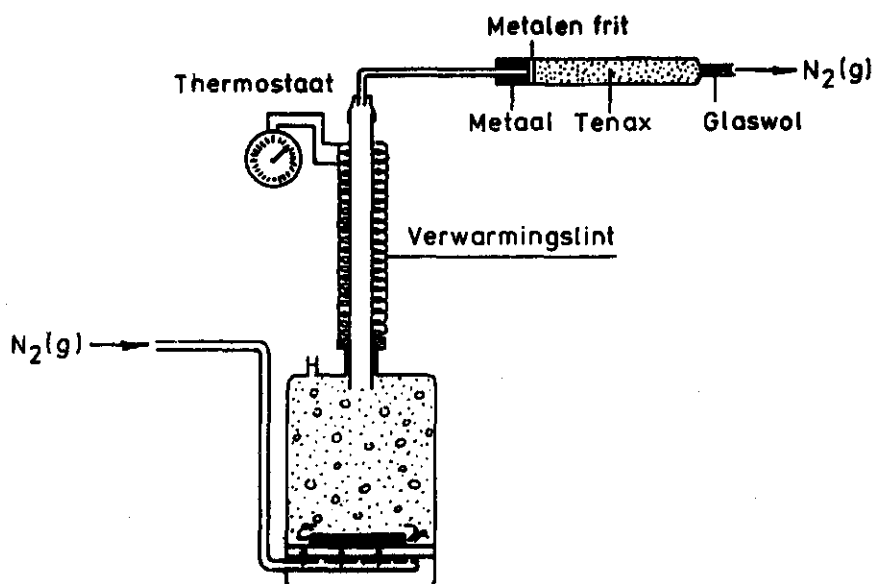
de invloed van (van nature) aanwezige organische stof op de ontwikkelde methode te onderzoeken.

Stikstofgas van technische kwaliteit werd gezuiverd met speciale gas-reinigingsfilters: een vocht- en koolfilter en een zuurstoffilter (Chrompack). Het gereinigde gas werd gebruikt als uit- en afblaasgas, draaggas en als make-up gas.

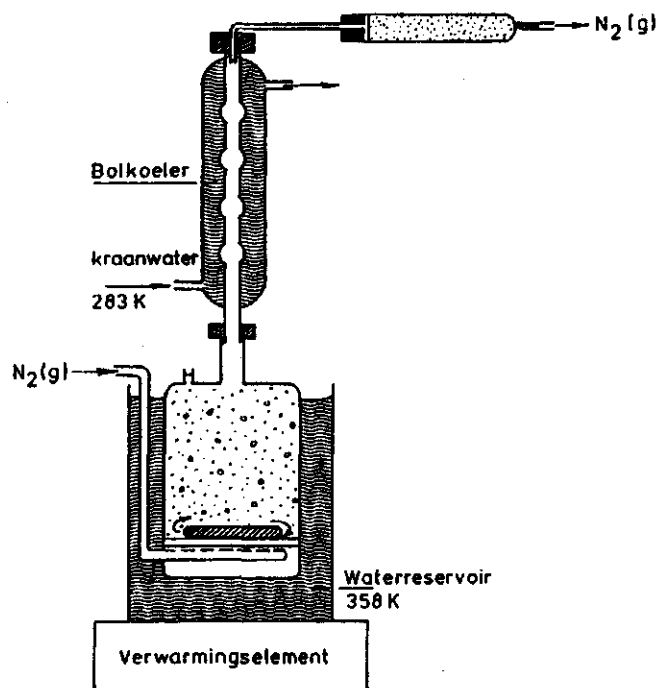
Tenax TA (60-80 mesh, Chrompack) werd gebruikt als adsorbens vanwege het grote adsorptievermogen voor apolaire verbindingen, omdat het een thermische stabiliteit vertoont tot tenminste 350°C en bovendien weinig interactie vertoont met water<sup>4</sup>. Deze specificaties zijn experimenteel geverifiëerd. De literatuurgegevens uit lit. 4 gelden voor Tenax GC, maar blijken ook voor Tenax TA op te gaan. Tenax TA heeft een specifiek oppervlak van 19-30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, hetgeen klein is in vergelijking met andere adsorbentia<sup>4</sup>.

#### 4.2. Apparatuur en procedures

Het uitblaasvat (hoogte 22 cm, binnendiameter 7,4 cm) had een opening die werd afgesloten met een septum waardoor met behulp van een injectiespuit in het water kon worden geïnjecteerd. Van de overige twee openingen werd de bovenste gebruikt voor aansluiting naar de tenaxkolom via een verwarmde glasbuis (figuur 2a) of via een koeler (figuur 2b) en de onderste voor het binnenlaten van het uitblaasgas (purgegas).



Figuur 2a. Purge-and-trap opstelling bij kamertemperatuur.



Figuur 2b. Purge-and-trap opstelling bij 85°C.

Het gas ging via een fijn poreuze keramische bodem, waardoor zeer fijne belletjes werden gevormd. Hierdoor werd een optimaal contactoppervlak voor instellen van het evenwicht bereikt, resulterend in een zo effectief mogelijk uitblazen van de vluchtige apolaire stoffen. Door magnetisch te roeren werd de oplossing gehomogeniseerd en bleven de gasbelletjes langer in aanraking met het water.

Bij experimenten uitgevoerd bij kamertemperatuur (figuur 2a) was het uitblaasvat verbonden met de tenaxkolom via een glazen buis waaromheen verwarmingslint was gebonden. Deze buis werd op 100°C gebracht (thermostaat) en was met een Swagelock verbindingstuk met teflon ring (ferrule) aan het uitblaasvat verbonden. Vanwege de breekbaarheid van het glas kon niet met een metalen verbindingstuk worden gewerkt. In geval van experimenten uitgevoerd bij 85°C (figuur 2b) was de glazen buis vervangen door een met kraanwater gekoelde bolkoeler. Forss c.s.<sup>12</sup> hebben aangetoond dat een dergelijke koeler geen merkbare belemmering vormt voor het doorlaten van de uitgeblazen stoffen, maar wel de grote hoeveelheden waterdamp tegenhoudt die worden gevormd bij uitblazen van waterige oplossingen bij hogere temperaturen.

Daar de experimenten werden uitgevoerd ter bepaling van verontreinigingen in het lage ng/kg gebied en de minste of geringste verontreiniging

van het glaswerk desastreuze gevolgen heeft, werd veel aandacht besteed aan het reinigen van dit glaswerk. Met uitzondering van het uitblaasvat werd het, na grondig te zijn gereinigd, bewaard bij 100°C.

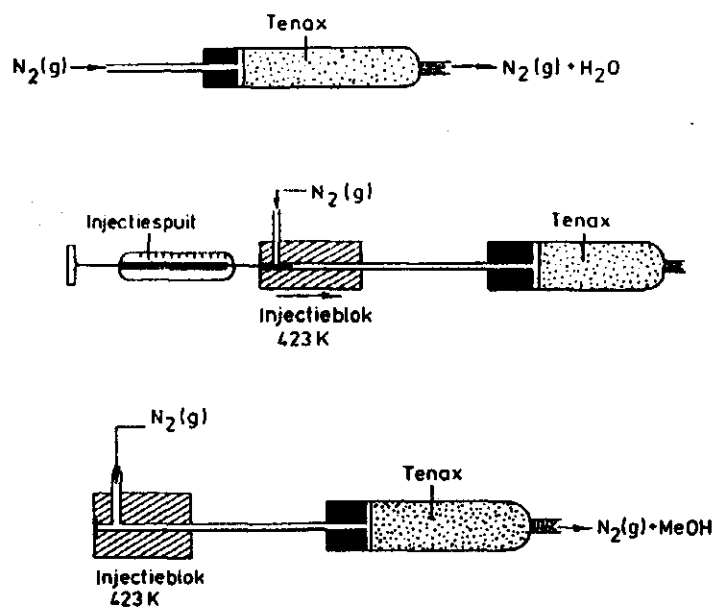
De tenaxkolom (lengte 26 cm, binnendiameter 6 mm) in een roestvrijstaalen buis bevatte 1,2 g Tenax TA dat aan de 'uitblaas inlaat' op zijn plaats werd gehouden door een metalen HPLC frit en aan de andere kant door een prop glaswol. Uit eerdere experimenten was gebleken dat een prop glaswol aan beide zijden een lekkage van tenaxdeeltjes tot gevolg had. De hoeveelheid aan Tenax was ruimschoots genoeg om een doorbraak van de onderzochte stoffen te voorkomen<sup>13,14</sup>.

De gasstroom van het uitblaasgas werd geregeld met een fijn instelbare kraan en aan het eind van de open tenaxkolom gemeten met een zeepvliesmeter. Een gasstroom van 30 ml/min bleek optimaal te zijn. Hogere waarden gaven grotere gasbellen, resulterend in minder efficiënt contact tussen gas en verontreinigd water.

De optimale temperatuur van het water bleek 85°C te zijn (figuur 2b). Bij hogere temperatuur werden grote bellen gevormd, door de hoge dampspanning van water. Lagere temperaturen hadden een minder efficiënt uitblazen (kleinere Henry constantes) tot gevolg. De uitblaas-tijd was, behalve in eerdere experimenten, 60 minuten. Deze experimentele omstandigheden bleken te voldoen voor analyse van de onderzochte (verontreinigde) oplossingen, zoals wordt aangetoond in dit verslag.

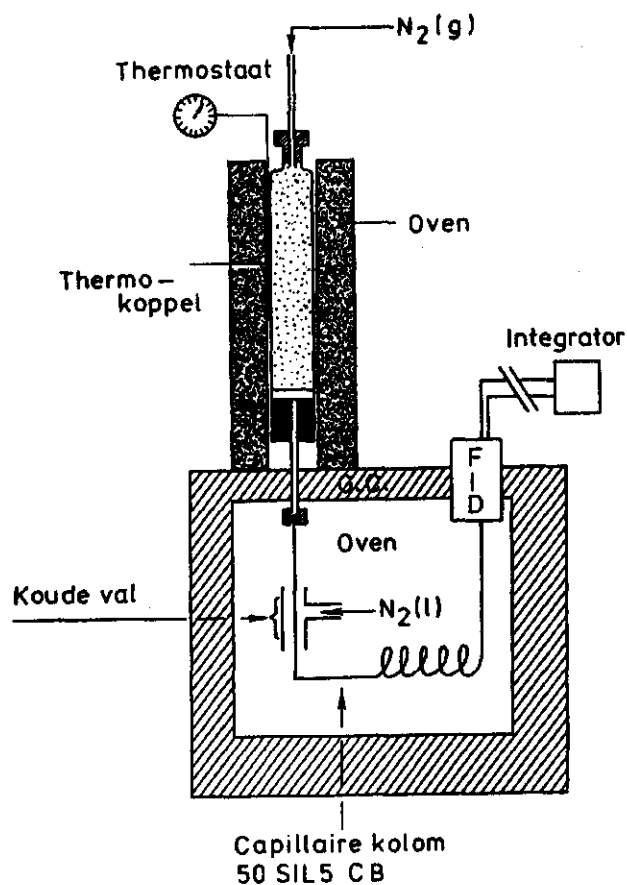
Na de purge-and-trap stap werd de tenaxkolom gedemonteerd en afgeblazen met stikstofgas (30 ml min<sup>-1</sup>), in dezelfde richting als tijdens het uitblazen (purge), gedurende 25 minuten bij kamertemperatuur (figuur 3a). Deze stap is nodig ter voorkoming van beschadiging van de capillaire kolom door ijsvorming in de koude val (zie verderop).

Vervolgens werd de tenaxkolom in een zelfgemaakte oven geplaatst die zich op de plaats van het injectiepunt van de gaschromatograaf bevond. Verbinding van de uitblaasinlaat van de tenaxkolom met de capillaire GC-kolom via een Swagelok 'low dead volume connector' leidde ertoe, dat de desorptie-richting tegengesteld was aan de adsorptierichting. Dit betekent dat de stoffen met de grootste adsorptie aan tenax, tijdens de desorptie de kleinste afstand door de tenaxkolom aflegden (backflush).



Figuur 3. a. Afblazen van water  
 b. Injectie op de tenax van een bekende hoeveelheid onderzochte stoffen opgelost in methanol  
 c. Afblazen van methanol

Tussen de tenaxkolom en de ovenwand was een opening van 2 mm, waarin zich een koper-konstantaan thermokoppel bevond, die was verbonden met een thermostaat. Met deze thermostaat werd de desorptietemperatuur van de kolom geregeld (figuur 4).



Figuur 4. Thermische desorptie en analyse



De GC-oven werd gekoeld met een vloeibare stikstofstroom, die via een metalen T-stuk in de ovenruimte werd gebracht. Door dit T-stuk liep het bovenste gedeelte van de capillaire kolom. Met deze konstruktie werd de oventemperatuur op  $-20^{\circ}\text{C}$  gebracht door de uit het T-stuk 'weglekkende' vloeibare stikstof. Het deel van de capillair midden in het T-stuk kreeg een temperatuur van  $-200^{\circ}\text{C}$ . De lengte van de capillair in het T-stuk was 10 cm, waardoor een koude val ontstond met een negatieve temperatuurgradiënt van  $-36^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  in de richting van de gasstroom. Met behulp van deze eenvoudige koudeval werd bereikt dat de onderzochte stoffen op een smalle band op de capillair werden gefocusseerd zonder aerosolvorming.

Na koeling van de ovenruimte tot  $-20^{\circ}\text{C}$  werd de thermische desorptie gestart, waarbij de temperatuur stapsgewijs op  $350^{\circ}\text{C}$  werd gebracht. Deze temperatuur werd gedurende 15 minuten aangehouden, terwijl de gasstroom door de capillair 3 ml/min bedroeg.

Het netto resultaat van de voorconcentreringsstappen (purge-and-trap en thermische desorptie gekombineerd met koude val focussing) is dat het volume waarin de verontreinigingen zich bevinden, is teruggebracht van  $900\text{ cm}^3$  naar  $2,1 \times 10^{-3}\text{ cm}^3$  (diameter capillair is 0,23 mm).

De experimenten zijn uitgevoerd met een Kipp 8200 gaschromatograaf uitgerust met een FID-detector en lineaire temperatuurprogrammering. De stoffen werden gescheiden op een WCOT fused silica SIL 5 CB capillaire kolom (lengte 50 cm; inwendige diameter 0,23 mm) geleverd door Chrompack. Deze SIL 5 kolom is bij uitstek geschikt voor scheiding van apolaire stoffen (minst polair verkrijgbare capillair). Voor berekenen en tekenen van de chromatogrammen is gebruik gemaakt van een Varian CAS 401 integrator. De make-up gasstroom bedroeg 30 ml/min.

De experimentele omstandigheden tijdens de verschillende stappen staan weergegeven in tabel 1.

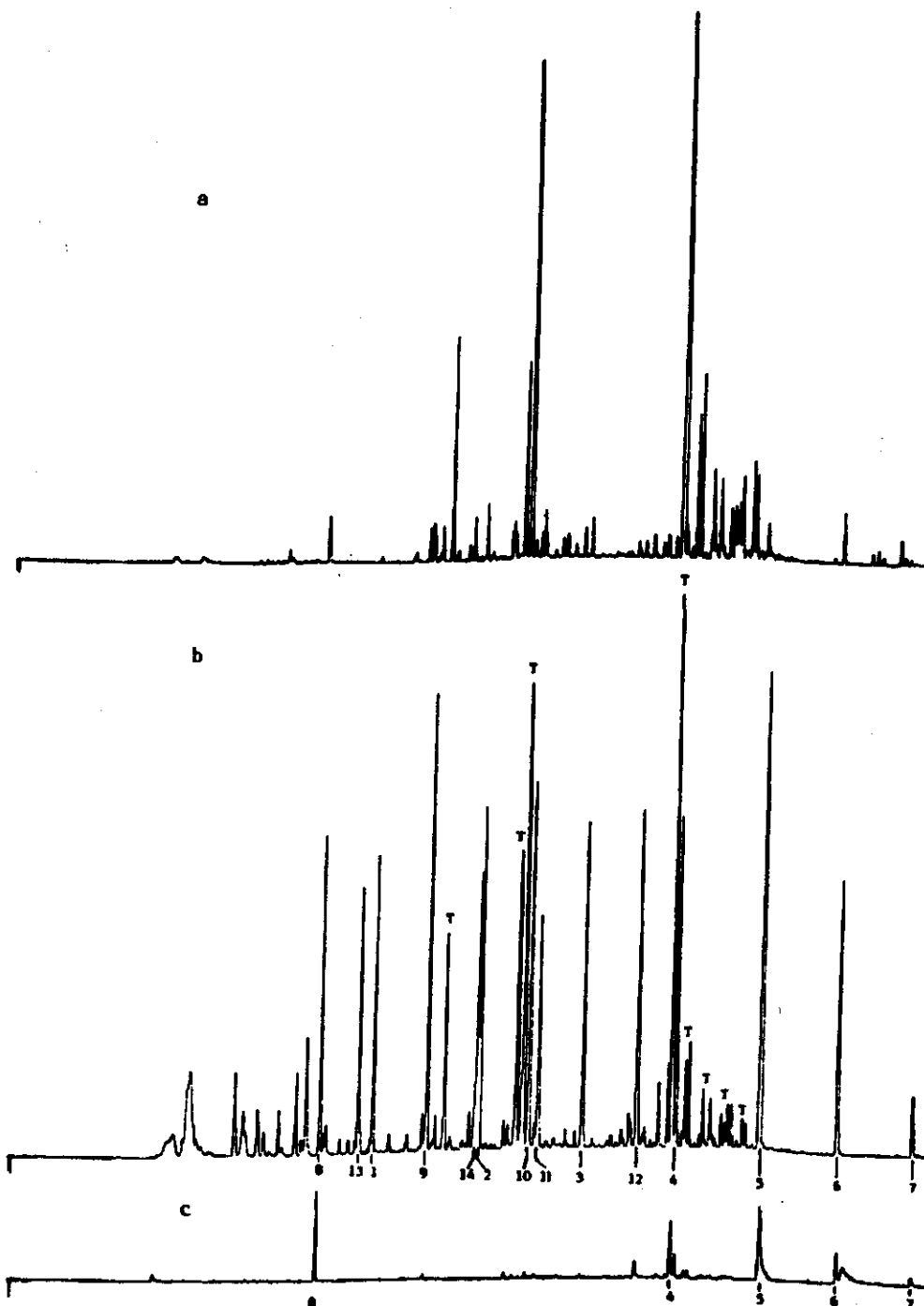
De koude val methode bleek efficiënt. Zo werd voor n-nonaan een schotelgetal van  $N = 200.000$  of  $4.000$  per meter berekend. Hoewel de absolute waarde van dit getal niet kan worden vergeleken met de door de fabrikant opgegeven specificaties vanwege de temperatuurprogrammering, geeft het aan dat het systeem uitstekend functioneerde. Bovendien bleek uit vergelijking van dit schotelgetal voor experimenten aan het begin en aan het einde van de serie metingen, dat de kolom niet meetbaar was teruggelopen in scheidend vermogen.

Tabel 1. Experimentele omstandigheden tijdens de verschillende stappen in de methode

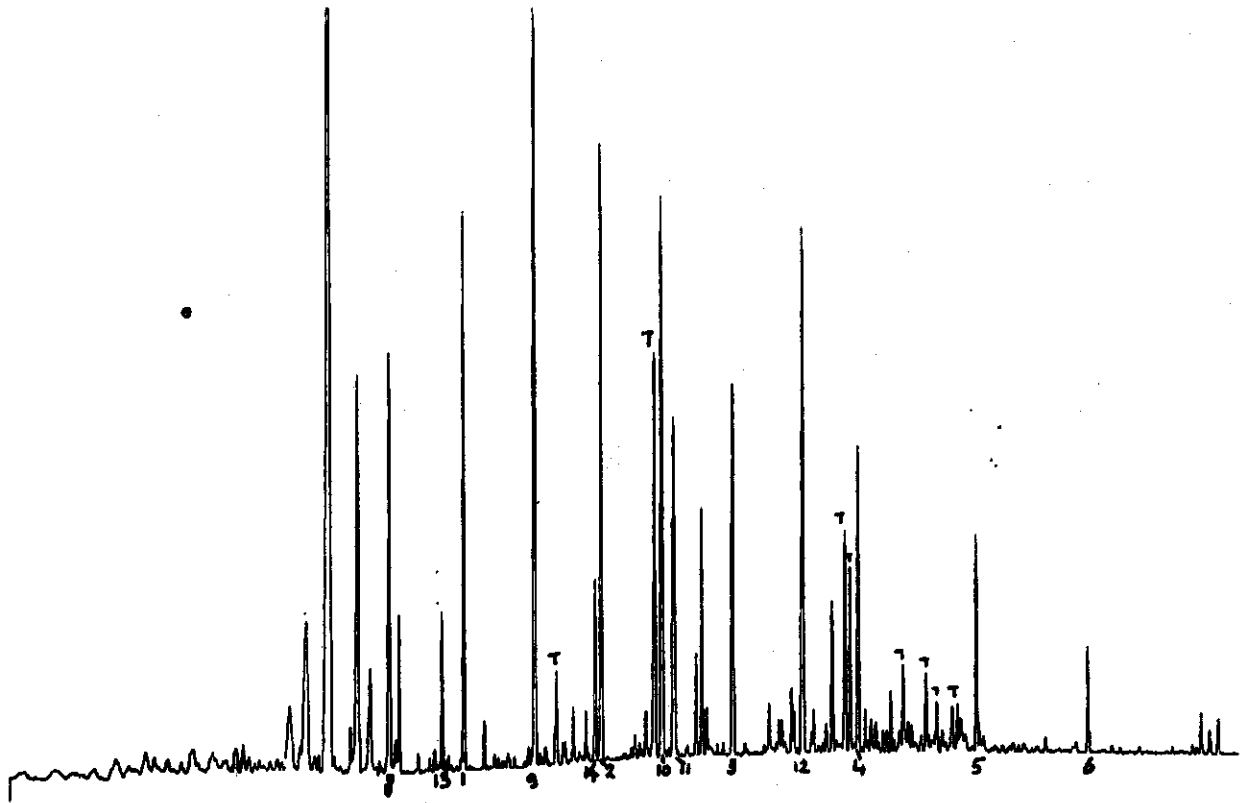
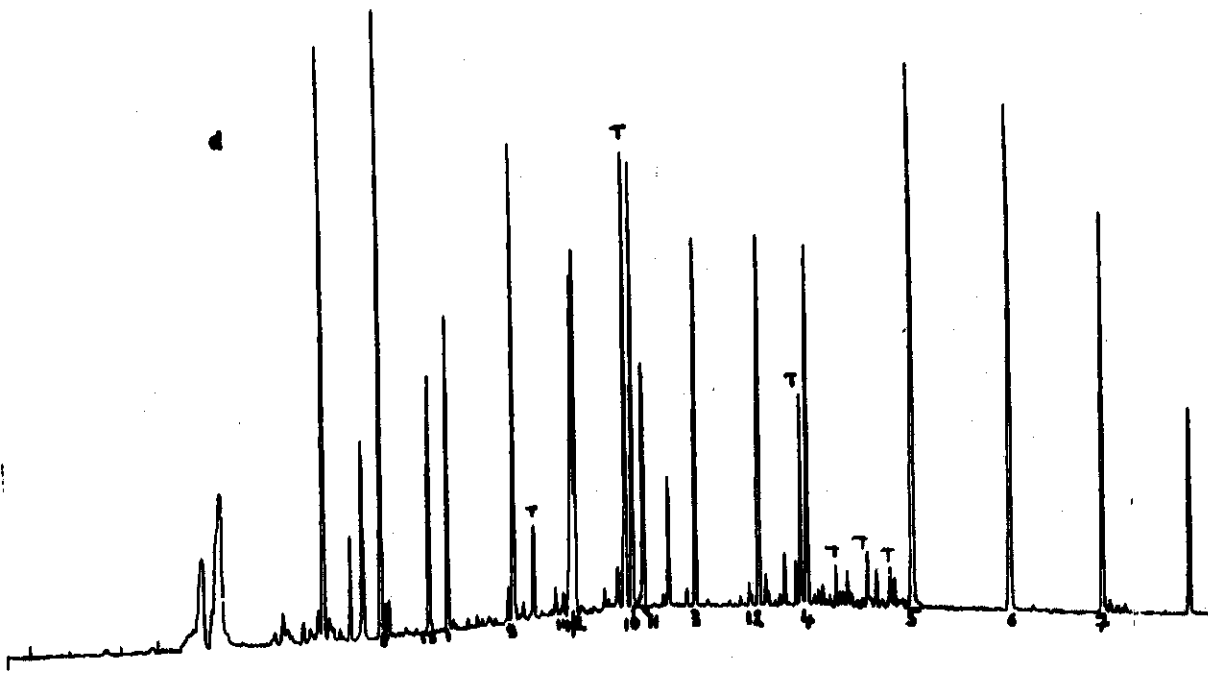
Analyse stap	Tijd min.	Gasstroom ml/min	Temperatuur °C
Purge-and-trap stap:			
Uitblazen en adsorptie aan tenax	60	30	85
Afblazen van de tenax	25	30 (off-line)	20
Thermische desorptie en focusseringsstap:			
Koelen van de GC oven	10	0,16	20→20
Verwarmen v/d desorptieoven	10	0,24	20→350
Desorptie	15	3,0	350
Scheidingsstap:			
Temperatuurprogrammering v/d GC oven	70	0,36	-20→150
Regeneratiestap:			
Regeneratie v/d tenaxkolom	20	60 (off-line)	350

Om de thermische stabiliteit van Tenax TA onder de nogal extreme omstandigheden tijdens ons werk te onderzoeken, is een volledige analyse (dat wil zeggen purge-and-trap, thermische desorptie, etc.) van niet-verontreinigd demiwater uitgevoerd. Het chromatogram staat in figuur 5a. Herhalingsexperimenten leverden chromatogrammen op met dezelfde retentietijden, maar verschillende piekhoogtes voor de 'Tenax pieken' T. Deze T-pieken worden waarschijnlijk veroorzaakt door inwerking van water op de tenax bij hoge temperatuur. Figuur 5b geeft het chromatogram van demiwater dat vooraf is verontreinigd met de onderzochte stoffen. Uit vergelijking van de chromatogrammen 5a en 5b kan worden geconcludeerd dat de T-pieken geen overlap geven met de pieken van de geïnjecteerde standaarden, met uitzondering van benzeen en toluen. Deze gedeeltelijke en niet altijd aanwezige interactie heeft als konsequentie, dat voor benzeen en toluen minder reproduceerbare resultaten kunnen worden verwacht.

De mate van thermische desorptie werd als volgt onderzocht. Na afloop van het experiment met het verontreinigde demiwater uit figuur 5b, werd de thermische desorptie/koudeval stap herhaald, zonder dat de tenaxkolom van de capillaire GC-kolom was losgekoppeld.



Figuur 5. a. Chromatogram van demiwater. De met T aangegeven pieken zijn waarschijnlijk een gevolg van inwerking van water op tenax bij verhoogde temperatuur  
 b. Chromatogram van demiwater dat is verontreinigd met de onderzochte stoffen. De code van de geïnjecteerde stoffen staat in tabel 3  
 c. Chromatogram verkregen na herhaling van de thermische desorptiestap van de tenaxkolom



- d. Chromatogram van door injectie verontreinigd slotwater
- e. Chromatogram van door injectie verontreinigde water-grond-suspensie

Het bijbehorende chromatogram is weergegeven in Figuur 5c en toont duidelijk aan dat de desorptie van decaan en hogere n-alkanen niet volledig is bij 350°C. De thermische stabiliteit van Tenax TA bij deze temperatuur is uitstekend. Aanwezigheid van de benzeenpiek na de hoge desorptietemperatuur was niet verwacht. Het kan wellicht worden toegeschreven aan langzame diffusie van sporen benzeen die in de micro-poriën van het tenax materiaal zijn achtergebleven. Op basis van deze resultaten is besloten de tenaxkolom off-line te regenereren door bij een temperatuur van 350°C gedurende 20 minuten een stikstofgasstroom van 60 ml/min door de kolom te sturen. Deze omstandigheden bleken te voldoen.

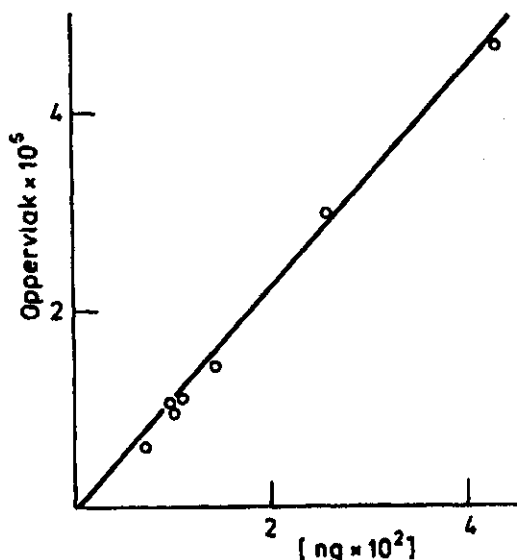
De problemen die tijdens deze inleidende experimenten naar voren zijn gekomen, kunnen grotendeels worden voorkomen bij de kwantitatieve analyses, door gebruik te maken van valide kalibratie experimenten, zoals verderop in het verslag zal blijken.

## 5. RESULTATEN EN DISCUSSIE

Voor het verkrijgen van betrouwbare recoveries voor de verschillende standaarden zijn calibratie experimenten uitgevoerd, waarbij de verontreinigingen direct op de tenaxkolom werden geïnjecteerd (figuur 3b en 3c). In verband met de beperkte houdbaarheid van de injectieoplossing werden experimenten, waarbij directe injectie op de tenax plaatsvond (calibratie) en die waarbij in het water werd geïnjecteerd, direct na elkaar uitgevoerd. De calibraties worden aangeduid met DIA (Direct Injection Analysis) en de water- c.q. water-grondexperimenten met PTA (Purge-and-Trap Analysis). Elke serie PTA-experimenten werd vergezeld van één of meer DIA-experimenten. De 'dry vessel instrument' calibratie-methode, zoals aangegeven door Warner en Beasley<sup>15</sup>, is bij onze experimenten niet bruikbaar daar het is gebaseerd op volledige thermische desorptie. De directe injecties op de tenaxkolom werden uitgevoerd met behulp van een verwarmde injectiepoort van een gaschromatograaf. Transport van de standaarden naar de tenax en afblazen van het oplosmiddel methanol werd bewerkstelligd door gedurende 15 minuten een stikstofgasstroom door de tenaxkolom te leiden (figuur 3b en 3c).

Daar bij zowel DIA- als PTA-experimenten telkens verschillende (bekende) hoeveelheden werden geïnjecteerd, was het noodzakelijk een interne standaard te gebruiken. Deze verschillende hoeveelheden hebben tevens tot gevolg dat de absolute piekhoogtes in de chromatogrammen niet direct met elkaar kunnen worden vergeleken. Als interne standaard is n-nonaan gebruikt en wel om de volgende redenen. Experimenten met verschillende hoeveelheden n-nonaan (tot 450 ng) gaven een rechte lijn door de oorsprong (figuur 6). Dit betekent dat de injectieoplossing v.w.b. n-nonaan tenminste 2 dagen houdbaar is zonder significante verliezen en dat n-nonaan volledig van de tenax wordt gedesorbeerd. Verder kan worden verwacht dat n-nonaan gemakkelijk uit het water kan worden geblazen vanwege de lage oplosbaarheid in water en de dientengevolge grote activiteitscoëfficiënt (zie vgl. 1 en tabel 2). Dit is geverifiëerd met PTA-experimenten bij zowel demi- als slootwater, elk geïnjecteerd met 100 ng n-nonaan en uitgeblazen bij 25°C. De volgende resultaten, uitgedrukt in integrator responsies/10<sup>3</sup>, werden hierbij verkregen; 19 DIA-experimenten leverden een gemiddeld piekoppervlak van 1013 ± 113, 4 PTA-analyses met demiwater gaven 1018 ± 23 en 3 PTA-experimenten met slootwater hadden 981 ± 98 als resultaat.

De gegeven standaarddeviaties zijn teruggerekend naar enkelvoudige analyses. Aan de hand van een t-test kan worden gekonkludeerd dat de verschillen niet significant zijn. De resultaten zijn reproduceerbaar binnen 10%, hetgeen acceptabel is voor het lage ng/kg niveau.



Figuur 6. Oppervlakte van de n-nonaan-piek tegen de geïnjecteerde hoeveelheid, bij zowel DIA- als PTA-experimenten

Vervolgens is onderzocht of het in de theoretische afleiding veronderstelde evenwicht tussen het doorgeblazen stikstofgas en de oplossing, inderdaad bij benadering ideaal is bij 25°C. Hiertoe is gedurende 20 minuten een gasstroom van 30 ml/min door de 900 ml demiwater gestuurd, waarin van elke onderzochte stof ongeveer 100 ng was opgelost. Berekende- en experimenteel vastgestelde recoveries staan in de kolommen 5 en 6 van tabel 2. De verschillen liggen rond de 10% en wijzen in de richting van een nauwelijks significante afwijking van homogeniteit tussen de vloeistof en dampfase als gevolg van het dynamische transport van de opgeloste stoffen. Dit betekent dat het uitblaasproces onder welhaast ideale omstandigheden plaatsvindt. De recoveries voor de standaarden met relatief kleine Henry-coëfficiënten zijn laag. Zoals uit vergelijking (6) valt af te leiden, is het laten toenemen van de uitblaastijd geen effectief middel. Zo zou voor bijvoorbeeld benzeen 19 l doorblaasgas nodig zijn om een recoverie van 99% te bereiken. Hoewel onderzoekers dergelijke volumina hebben gebruikt, is het niet aan te bevelen voor ons open purge-and-trap systeem, vanwege het gevaar van doorbraak bij de tenaxkolom van de vluchtigere stoffen. Een alternatief is het vergroten van de Henry-coëfficiënt H. Toevoeging van zout

aan de oplossing blijkt slechts een zeer gering effect te hebben<sup>2</sup>, terwijl de invloed van de pH geen invloed zal hebben op de onderzochte stoffen. De grootte van H zal echter aanzienlijk toenemen met de temperatuur van de oplossing. Uitgaande van de excessvrije energie voor oplossingen van bijvoorbeeld benzeen in water<sup>3</sup> kan worden afgeleid dat de afname van  $\gamma^\infty$  met toenemende temperatuur ( $-0,8\%/^\circ\text{C}$ ) veel kleiner is dan de toename van  $P^\circ$  (circa  $5\%/^\circ\text{C}$ ).

Gebruikmakend van deze gegevens en  $\ln p^\circ = 4,78$  kan worden afgeleid dat  $\ln H = 12,76$  voor benzeen bij  $85^\circ\text{C}$ .

Tabel 2. Literatuurwaardes voor dampspanning  $P^\circ$  van de opgeloste stoffen, aktiviteitscoëfficiënten in water  $\gamma_{i,w}^\infty$ , Henry-coëfficiënten  $H_{i,w}$  en berekende- en experimenteel bepaalde recoveries Y bij  $25^\circ\text{C}$  (inleidende experimenten)

Opgeloste stof	$\ln p_i^\circ$ (ref. 10)	$\ln \gamma_{i,w}^\infty$ (ref. 9)	$\ln H_{i,w}$	Y** (%) calc.	$\bar{Y} \pm s_Y$ (%)
<b>n-Alkanen:</b>					
Heptaan	1.81	14.46	16.27	100	95 $\pm$ 9
Octaan	0.63	16.08	16.71	100	92 $\pm$ 3
Nonaan	-0.56	17.55 <sup>11</sup>	16.99	100	100
Decaan	-1.74	18.88 <sup>11</sup>	17.14	100	86 $\pm$ 5
Doderaan	-4.15	21.70 <sup>11</sup>	17.55	100	94 $\pm$ 2
<b>Alkylbenzenen:</b>					
Benzeen	2.45	7.79	10.33	14	19 $\pm$ 31
Tolueen	1.34	9.17	10.51	16	24 $\pm$ 6
Ethylbenzeen	0.24	10.49	10.73	20	24 $\pm$ 3
O-Xyleen	-0.13	10.44	10.31	13	22 $\pm$ 7
Mesityleen	-1.11	11.85	10.74	20	29 $\pm$ 3
<b>Gechloreerde ethenen:</b>					
Trichlooretheen	2.29	8.80 <sup>11</sup>	11.09	27	
Tetrachlooretheen	0.91	10.44 <sup>11</sup>	11.35	33	

\*  $P^\circ$  en H hebben de dimensies kPa;  $\gamma_{i,w}^\infty = x_{i,w}^{-1}$  (sat.)  $\geq 2500$ .

\*\* Theoretische waardes voor Y zijn berekend met formule (6), waarbij uit is gegaan van:  $F_{*t} = 600$  ml,  $V_g = 50$  ml en  $N_w = 50$  molen.



Wordt de oplossing uitgeblazen met een stikstofgasstroom van 30 ml/min gedurende 1 uur, dan kan worden afgeleid dat de recoverie voor benzeen 98% is. Bij deze hoge temperatuur moet de verwarmde glazen verbindingsbuis tussen uitblaasvat en tenaxkolom worden vervangen door een met kraanwater gekoelde koeler. Dit ter voorkoming van het verkleinen van de doorbraakvolumes voor de vluchtiger verontreinigingen tot een onaanvaardbaar niveau door grote hoeveelheden waterdamp op de tenax. De uiteindelijk resultaten, verkregen tijdens een periode van ongeveer zes maanden, staan weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. Relatieve retentietijden  $\bar{\alpha}$ , recoveries  $\bar{Y}$  voor verschillende oplossingen in demiwater (A), onvoorbewerkt slootwater (B) en een water-grondsuspensie (C), waarbij van elke standaard ongeveer 100 ng was opgelost. De gegeven waarden zijn gemiddelden van n-analyses. Voor experimentele omstandigheden wordt verwezen naar Tabel 1

Opgeloste stoffen	Code	$\bar{\alpha} \pm s_{\alpha}$	$\bar{Y} \pm s_Y (\%)$		
			A	B	C
		n = 36	n = 6	n = 3	n = 3
<b>N-Alkanen:</b>					
Heptaan	1	0.633 $\pm$ 0.015	100 $\pm$ 11	95 $\pm$ 12	82 $\pm$ 7
Octaan	2	0.822 $\pm$ 0.006	105 $\pm$ 9	99 $\pm$ 10	74 $\pm$ 5
Nonaan (i.s.*)	3	1.000	100	100	64 $\pm$ 1
Decaan	4	1.166 $\pm$ 0.006	101 $\pm$ 9	103 $\pm$ 9	38 $\pm$ 7
Undecaan	5	1.322 $\pm$ 0.012	101 $\pm$ 11	109 $\pm$ 3	20 $\pm$ 5
Dodecaan	6	1.472 $\pm$ 0.013	104 $\pm$ 19	116 $\pm$ 14	
Tridecaan	7	1.610 $\pm$ 0.014	99 $\pm$ 12	105 $\pm$ 14	
<b>Alkylbenzenen:</b>					
Benzeen	8	0.536 $\pm$ 0.015	94 $\pm$ 22	111 $\pm$ 12	52 $\pm$ 4
Tolueen	9	0.732 $\pm$ 0.014	107 $\pm$ 23	96 $\pm$ 14	122 $\pm$ 7
Ethylbenzeen	10	0.906 $\pm$ 0.006	90 $\pm$ 4	96 $\pm$ 2	76 $\pm$ 5
O-Xyleen	11	0.921 $\pm$ 0.003	100 $\pm$ 7	104 $\pm$ 6	104 $\pm$ 10
Mesithyleen	12	1.095 $\pm$ 0.005	101 $\pm$ 6	107 $\pm$ 10	75 $\pm$ 5
<b>Gechloreerde ethenen:</b>					
		n=12	n=3	n=1	n=3
Trichlooretheen	13	0.608 $\pm$ 0.011	80 $\pm$ 13	73	60 $\pm$ 3
Tetrachlooretheen	14	0.815 $\pm$ 0.008	92 $\pm$ 19	87	68 $\pm$ 6

\* De absolute retentietijd van n-nonaan is 37,9  $\pm$  1,1 min. Het was mogelijk n-nonaan kwantitatief te bepalen uit demi- en slootwater.

De resultaten leiden tot de volgende opmerkingen.

De reproduceerbaarheid van de relatieve retentietijden  $\alpha$  is toereikend voor identificatie van de pieken met uitzondering van n-octaan en tetrachlooretheen, hoewel de resolutie voldoende was voor berekening van de piekoppervlaktes van deze twee stoffen. Voor de onderzochte n-alkanen, benzeen en alkylbenzenen zijn de (relatieve) recoveries voor zowel demiwater als slootwater experimenten, bevredigend. Voor trichlooretheen is de recoverie niet volledig. De gemiddelde afwijking voor een enkelvoudige analyse is ongeveer 12% en dit is ruimschoots acceptabel voor analyses van oppervlakte water met verontreinigingen in het ng/kg gebied. Uitgaande van Henry-coëfficiënten getabelleerd door May en Shiu<sup>10,11</sup> kan worden verwacht dat voor eicoosaan en hogere n-alkanen lage recoveries zullen worden gevonden. Dit is in overeenstemming met de resultaten van Curvers c.s.<sup>16</sup>. n-Alkanen met meer dan 14 koolstofatomen kunnen niet binnen een redelijk tijdsbestek kwantitatief uit water worden geblazen. Dit kan wellicht worden toegeschreven aan trosvorming (coiling) van de apolaire koolstofketen, waardoor de aktiviteitscoëfficiënt minder snel toeneemt met toenemende lengte van de koolstofketen dan bij kortere ketens.

Voor de met standaarden geïnjecteerde water-grond suspensies, zijn lage recoveries gevonden. Hierbij moeten de resultaten van toluen en o-xyleen buiten beschouwing worden gelaten, daar was aangetoond dat het grondmonster sporen van deze verontreinigingen bevatte. De logaritme van de geadsorbeerde frakties (d.w.z.  $1 - y/100$ ) blijken een lineair verband te geven met het aantal koolstofatomen bij de serie n-alkanen. Dit duidt op sterke adsorptie aan en langzame desorptie van het humeuze materiaal in de grond. De te verwachten associatiecomplexen tussen het in slootwater opgeloste humeuze materiaal en de opgeloste standaarden moet veel minder stabiel zijn, daar bij deze experimenten kwantitatieve recoveries zijn verkregen voor de alkanen en alkylbenzenen. Daar verwacht mag worden dat ook bij andere grondmonsters de resultaten van PTA-experimenten sterk zullen worden beïnvloed door het organische koolstofgehalte van de grond, kan worden gekonkludeerd dat de purge-and-trap techniek niet geschikt is voor kwantitatieve bepalingen van verontreinigingen in grond.

Voor zowel slootwater als water-grond suspensies is een chromatogram opgenomen in figuur 5d respectievelijk 5e.

Uit chromatogram 5e blijkt duidelijk dat indentifikatie van de standaarden die in de water-grond suspensie zijn geïnjecteerd, wel mogelijk is.

Uitblazen van in water opgeloste verontreinigingen met behulp van de purge-and-trapmethode onder de kondities zoals vermeld in tabel 1, blijkt mogelijk te zijn voor stoffen met een Henry-coëfficiënt gelijk aan of groter dan die van benzeen.

Uit de door Mackay and Shiu<sup>10,11</sup> getabelleerde waardes kan dit voor de volgende klassen van stoffen worden verwacht: alkanen (met een aantal koolstofatomen  $n_c \leq 14$ , zie tekst), alkylcyclopentanen en -cyclohexanen, alkenen en alkynen, alkylbenzenen en een aantal gehalogeneerde alkanen en alkenen.

Gechloreerde benzenen, polycyclische koolwaterstoffen, organochloor en organofosfor insecticides kunnen echter niet met de ontwikkelde purge-and-trap methode worden uitgeblazen. Deze konklusie is tevens een indicatie voor de stoffen die mogelijk als interne standaard worden gekozen, nadat is vastgesteld welke verontreinigingen het water bevat.

De onderzochte alkanen en alkylbenzenen kunnen, indien wenselijk, als interne standaard worden gebruikt. Bij gebruik van een FID zijn de detektielimieten voor de alkanen en alkylbenzenen respektievelijk 1 en 5 ng/kg. Hierbij is vanwege praktische redenen uitgegaan van een faktor 10 voor de signaal-ruisverhouding. Zoals uit figuur 6 blijkt, is het ook mogelijk 400 ng nonaan/kg kwantitatief te bepalen.

Vooralsnog zijn er voor de overige onderzochte standaarden geen aanwijzingen, dat analyse van dergelijke hoge concentraties een negatief effect op de recoveries zal hebben<sup>19</sup>.

Gebruik van watermonsters met een volume van 100 ml zal in veel gevallen voldoen en is, met het oog op een reductie van de benodigde uitblaastijd, zelfs aan te bevelen.

## 6. CONCLUSIES

Met de off-line purge-and-trap methode kunnen op eenvoudige en goedkope wijze sporen apolaire verontreinigingen in oppervlaktewater worden bepaald. Ter verbetering van de betrouwbaarheid, precisie- en analysetijd, moet worden uitgeblazen bij een temperatuur van 85°C en is het gebruik van een interne standaard aan te bevelen. De methode geeft betrouwbare resultaten met een fout van ongeveer 12% in het lage ng/kg gebied. Worden verschillende uitblaasvaten en tenaxkolommen tegelijkertijd gebruikt, dan kan de analysetijd per monster worden gereduceerd tot de analysetijd van de GC (circa 2 uur). De ontwikkelde methode wordt daarmee geschikt voor seriebepalingen. De purge-and-trap methode is wel geschikt voor oppervlaktewater, maar niet voor het bepalen van verontreinigingen in grondmonsters, vanwege ongunstige kinetische effecten bij de desorptie van de in de grond aanwezige organische stof (humus).

Is de Henry-coëfficiënt van de te bepalen stof bij de temperatuur waarbij uitblazen plaatsvindt bekend, dan kan de recoverie met de purge-and-trap techniek met voldoende nauwkeurigheid worden voorspeld.

## LITERATUUR

1. H. Grob, K. Grob jr. and G. Grob, *J. Chromatogr.*, 106 (1975) 299.
2. M.M. Thomason and W. Bertsch, *J. Chromatogr.*, 279 (1983) 383.
3. P.G. Desideri, L. Lepri, D. Heimler, S. Giamessi and L. Checchimi, *J. Chromatogr.*, 284 (1984) 167.
4. A.J. Núñez, L.F. Gonzáles and J. Janák, *J. Chromatogr.*, 300 (1984) 127.
5. P.G. Simmonds, *J. Chromatogr.*, 289 (1984) 117.
6. E.R. Adlord and J.N. Davenport, *Chromatographia*, 17 (1983) 421.
7. B. Dolezal and M. Popl, *J. Chromatogr.*, 207 (1981) 193.
8. G. Castello and G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 116 (1976) 249.
9. W.E. Hammers, G.J. Meurs and C.L. De Ligny, *J. Chromatogr.*, 246 (1982) 169.
10. D. MacKay and W.Y. Shiu, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 10, no. 4 1981.
11. H.F.P.M. Bosman, ICW nota 1688, Wageningen
12. D.A. Forss, V.M. Jacobsen and E.H. Ramshaw, *J. Agr. Food Chem.*, 15 (1967) 1104.
13. R.H. Brown and C.J. Purnell, *J. Chromatogr.*, 178 (1979) 79.
14. J. Janák, J. Rážíčková and J. Novák, *J. Chromatogr.*, 99 (1974) 689.
15. J.M. Warner and R.K. Beasley, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1953.
16. J. Curvers, Th. Noy, C. Cramers and J. Rijks, *J. Chromatogr.*, 289 (1984) 182.
17. W.E. Hammers and P.B.A. Verschoor, *J. Chromatogr.*, 282 (1983) 41.
18. K. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, fourth ed., Cambridge University Press, Cambridge (1981).
19. J.M. Warner and R.K. Baesley, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1953.