Project 513.0011

Ontwerpen van (multi)residumethoden voor de opsporing en identificatie van milieucontaminanten

Projectleider: W.A. Traag

Rapport 95.22 juni 1995

Het ontwikkelen, optimaliseren en beperkt valideren van voorbehandelings-, extractie-, en opwerkingsvoorschriften ten behoeve van het bepalen van organische verbindingen in de vaste matrices grond, waterbodem en bouwstoffen voor de in project V24/104 ontwikkelde GCMS-voorschriften. (Project 105 fase 1).

W.A. Traag[*1] en M. van Leeuwen[*2]

afdeling: Instrumentele Analyse

[*1] DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Telefoon 08370-75400
Telefax 08370-17717

[*2] BCO Analytical Services B.V.
Bergschot 69-71
4817 PA Breda
Telefoon 076-789011
Telefax 076-871702

Copyright 1995, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)
Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:
directeur RIKILT-DLO
directeur SC-DLO
auteur(s)
programmaleiders (2x)
public relations en secretariaat (2x)
bibliotheek RIKILT-DLO (3x)
bibliotheek SC-DLO (1x)

EXTERN:
Begeleidingscommissie NOVEM project 105 en project 104 (25x)

ABSTRACT

Het ontwikkelen, optimaliseren en beperkt valideren van voorbehandelings-, extractie-, en opwerkingsvoorschriften ten behoeve van het bepalen van organische verbindingen in de vaste matrices grond, waterbodem en bouwstoffen voor de in project V24/104 ontwikkelde GCMS-voorschriften. (Project 105 fase 1).

Development and limited validation of methods for pretreatment and extraction for the determination of organic contaminants in solid matrices with gaschromatography-massspectrometry (in Dutch)

Report 95.22 June 1995

W.A. Traag en M. van Leeuwen

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)
P.O. Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands

and

BCO Analytical Services b.v.
P.O. Box 2176, 4800 CD Breda

17 pages, 13 references

A restricted deskstudy is carried out to investigate the possibilities for improvement of previously developed methods for the determination of pesticides and organic contaminants in solid matrices like soil and construction materials.
For the pretreatment and extraction of samples a number of methods are in principal suitable. Based on experience and in connection to existing methods a selection has been made. This work will be carried out within the framework of the Construction Materials Act.

Keywords: Pesticides, organic contaminants, soil, gaschromatography-mass spectrometry

INHOUD blz

ABSTRACT

SAMENVATTING

1 DOELSTELLING 7

2 UIT TE VOEREN ONDERZOEK 8
2.1 Randvoorwaarden 8
2.2 Onderzoek per fase 9

3 VOORGESTELDE AANPAK 9
3.1 Selectie van verbindingen 9
3.2 Voorbewerkingsmethoden 9
3.3 Extractie van de verbindingen uit vaste matrices 10
3.4 Extractie parameters 10
3.5 Selectie van de opwerkingsmethode 11

4 PROTOCOL 11
4.1 Uit te voeren werkzaamheden in fase 2a 11
4.1.1 Derivatiseren 11
4.1.2 Monstervoorbehandeling 12
4.1.3 Extractie 12
4.1.4 Ontwikkelen en optimaliseren van een opwerkingsmethoden 13
4.2 Uit te voeren werkzaamheden in fase 2b 15
4.2.1 Validatie methode voor matig vluchtige componenten 15
4.2.2 Validatie methode voor vluchtige componenten 16
4.3 Uit te voeren werkzaamheden in fase 3 17

5 BENODIGD MONSTERMATERIAAL 17

BESCHIKBARE INFORMATIE 19

BIJLAGEN 1

SAMENVATTING

Voor de bepaling van diverse bestrijdingsmiddelen en overige organische stoffen in grond, zijn binnen NOVEM project V24 door RIKILT-DLO in samenwerking met SC-DLO, screeningsmethoden ontwikkeld waarbij de feitelijke meting plaatsvindt met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie. Ten bate van het vervolgproject 105 is een beknopte bureaustudie uitgevoerd om mogelijkheden tot verbetering van de bestaande methodieken aan te dragen.
Voor de bepaling in grond van bestrijdingsmiddelen en organische componenten zijn een aantal extractiemethoden en middelen geschikt. Op grond van ervaring en aan de hand van eerder gepubliceerde methoden is een selectie van mogelijke technieken en daarbij behorende parameters gemaakt. Het uit te voeren onderzoek is beschreven in een protocol.

Het onderzoek zal worden uitgevoerd in het kader van het toekomstig Bouwstoffenbesluit in opdracht van de Nederlandse Onderneming Voor Energie en Milieu "NOVEM" .

1 DOELSTELLING

Het doel van het uit te voeren onderzoek is het ontwikkelen, optimaliseren en beperkt valideren van voorbehandelings-, extractie-, en opwerkingsvoorschriften voor de GC-MS screening van vaste matrices op organische stoffen. Onder vaste matrices wordt in dit project verstaan: grond, waterbodem en bouwstoffen. De organische stoffen zijn genoemd in bijlage 1, deze zijn representatief voor de componenten uit projectdefinitie 104. Gestreefd zal worden naar voorschriften met een zo breed mogelijk karakter. De randvoorwaarde daarbij is dat zij in ieder geval zullen aansluiten bij de analysevoorschriften die ontwikkeld zijn in project V24 en de ervaringen in project 104.
Er zal waar mogelijk uitgegaan worden van reeds bestaande monstervoorbehandelings-, extractie- en opwerkingsvoorschriften voor organische stoffen in vaste matrices. Deze methoden zullen geoptimaliseerd en/of toepasbaar gemaakt worden voor de in het kader van dit project te analyseren matrices.
Indien de voorschriften ook breder toepasbaar zijn zal dit waar mogelijk worden meegenomen .
Onderhavig project heeft tot doel de voorschriften die in andere kaders zijn ontwikkeld te verbreden naar meerdere matrices. Afhankelijk van het toepassingsgebied en de kwaliteit van de bestaande voorschriften zijn daarbij de volgende werkzaamheden te onderscheiden:

- het ontwikkelen van een nieuwe methode voor het toepassingsgebied.
- het optimaliseren en uitbreiden van het toepassingsgebied van de bestaande methode.
- het ontwikkelen, indien noodzakelijk, van een opzuiveringsprocedure gebaseerd op b.v. gelpermeatiechromatografie.
- beperkte validatie van de methoden.

Voor de identificatie van de verbindingen wordt gebruik gemaakt van de Electron Impact (EI) ionisatie techniek, conform project V24. De validatie heeft betrekking op het vaststellen van aantoonbaarheidsgrenzen, herhaalbaarheden en terugvinding uit intra- en interlaboratoriumonderzoek.

De verschillende noodzakelijke grondmonsters zullen beschikbaar komen via het Nederlands Bureau voor Referentiematerialen (NBR).

2 UIT TE VOEREN ONDERZOEK

Het onderzoek naar de matig vluchtige verbindingen wordt uitgevoerd door RIKILT-DLO en het onderzoek naar de vluchtige verbindingen door BCO.
De hieronder genoemde matrices zullen onderzocht worden:

- een schoon kleimonster
- een schoon veenmonster
- een schoon waterbodemmonster
- een schoon bouwstofmonster (korrelmix/menggranulaat) zie project 92

De matrices dienen verfijnd te worden tot een zeefgrootte van 2 mm^2.

2.1 Randvoorwaarden

De voorbehandeling van de op te werken monsters zal voor de analyse van matig vluchtige componenten bestudeerd worden.
Voor de bepaling van vluchtige componenten zal geen voorbehandeling plaatsvinden. De extractie zoals beschreven in V24 zal geoptimaliseerd worden voor de meting van matig vluchtige en vluchtige componenten en toegepast worden op andere matrices. Tevens zullen andere extractiemiddelen en technieken bestudeerd worden. De gaschromatografische massaspectrometrische condities zullen, indien mogelijk, conform V24 en project 105 gehouden worden.

De optimalisatie en methodenontwikkeling vindt plaats op basis van de prestatiekenmerken:

- herhaalbaarheid
- terugvinding.

De herhaalbaarheid en de terugvinding van de geoptimaliseerde methoden zullen bepaald worden op een niveau van 1 mg/kg. Aan de hand van de resultaten op een niveau van 1 mg/kg zal een schatting van de aantoonbaarheidsgrens worden uitgevoerd.
Indien noodzakelijk zal een opzuiveringsprocedure gebaseerd op b.v. gelpermeatie-chromatografie ontwikkeld worden. Aan de hand van de ruwe meetgegevens kan een aanzet gegeven worden voor het opzetten van een confirmatiemethode.

Een beperkt interlaboratoriumonderzoek zal georganiseerd worden waarvoor vijf ervaren laboratoria benaderd zullen worden.

Het onderzoek zal uitgevoerd worden conform de Sterlab richtlijnen.

2.2 Onderzoek per fase

In de eerste fase wordt een beknopte bureaustudie uitgevoerd naar de mogelijkheden van de verschillende beschreven voorbehandelings-, extractie- en opwerkingsvoorschriften voor de matrices grond, waterbodem en bouwstoffen. Waar mogelijk zullen zoveel mogelijk matrices gecombineerd moeten worden. Uit de netto stoffenlijst die opgesteld is in project 104 zal een selectie van ca. 25 stoffen worden gemaakt, die voor verder experimenteel onderzoek in aanmerking komen.

In de tweede fase wordt allereerst aan de hand van resultaten van een aantal metingen een selectie gemaakt van de voor dit doel meest geëigende methoden voor matig vluchtige verbindingen en voor vluchtige verbindingen. Vervolgens worden van de geselecteerde twee methoden de prestatiekenmerken vastgelegd voor de matrices grond, waterbodem en bouwstoffen.

Er zal in de derde fase een beperkt interlaboratoriumonderzoek worden uitgevoerd waarbij vijf ervaren laboratoria zullen worden betrokken.

3 VOORGESTELDE AANPAK

3.1 Selectie van verbindingen

Een selectie van in fase 2 en 3 te onderzoeken vluchtige en matig vluchtige verbindingen wordt gegeven in bijlage 1. Deze selectie heeft plaatsgevonden op basis van de chemische eigenschappen van een stof en wel zodanig dat de geselecteerde verbinding representatief zal zijn voor een groep van verbindingen.

3.2 Voorbewerkingsmethoden

In project V24 is slechts beperkt aandacht geschonken aan de monstervoorbehandeling. In onderhavig project zal dit aspect nader onderzocht worden. Het doel van het onderzoek naar voorbewerkingsmethoden is, niet om na te gaan of deze methoden homogene deelmonsters opleveren, maar om na te gaan of er een invloed waarneembaar is van een voorbewerkingsmethode op onder andere de terugvinding en het eventueel optreden van interferenties.
Het onderzoek naar de voorbehandeling van de te analyseren monsters zal alleen uitgevoerd worden voor de bepaling van matig vluchtige componenten.

Uitgangspunten zijn:

- Voor de voorbehandeling van bouwstoffen uitgaan van de 7310-serie.
- Voor de voorbehandeling van waterbodem er vanuit gaan dat voorbehandeling niet noodzakelijk is, analoog aan de normen voor analyse van organische parameters in waterbodem.
- Voor de voorbehandeling van grond drie verschillende voorbehandelingsmethoden vergelijken (voorstel: NVN 5730, cryogeen malen met vloeibaar stikstof zonder gebruik van NA_2SO_4). In bovenstaande uitgangspunten worden een reguliere methode, de NVN 5730, en twee alternatieven genoemd. De reden om de alternatieven te vergelijken met de NVN 5730 is de mogelijk storende invloed van natriumsulfaat, voorgeschreven in NVN 5730, op de bepaling van de polaire organische stoffen. De drie verschillende voorbehandelingsmethoden zullen onderzocht worden met de nog niet geoptimaliseerde methode uit project V24.

Voor de bepaling van vluchtige componenten zullen steekmonsters genomen worden.

3.3 Extractie van de verbindingen uit vaste matrices

Voor de matig vluchtige componenten zullen verschillende extractiemiddelen getest worden. Voorgesteld wordt om, naast het in project V24 gebruikte extractiemiddel, een extractie uit te voeren zonder toevoeging van NH_4Cl. Tevens lijkt het zinvol om de extractie efficiency van het in V24 gebruikte extractiemiddel te onderzoeken bij twee verschillende pH waarden, bijvoorbeeld bij pH 4 en bij pH 10. De vluchtige verbindingen zullen in fase 2a geëxtraheerd worden met methanol/water (1:1 v/v) en propyleencarbonaat.

3.4 Extractie-parameters

Voor de matig vluchtige componenten zullen verschillende extractiemethoden vergeleken worden. Naast de in V24 gebruikte methode zal in dit project tevens gekeken worden wat de invloed van de extractietijd en het uitvoeren van herhaalde extracties op het rendement is. Voor de phenoxycarbonzuren zal de derivatisering geoptimaliseerd worden. Voor de fenolen zal in combinatie met de fenoxycarbonzuren de mogelijkheid van simultane bepaling na derivatisering bestudeerd worden.

Voor de bepaling van vluchtige componenten zal met name de instelling van het gebruikte "Purge and Trap" apparaat bestudeerd worden. Het betreft onder andere de purge-tijd, de purge-flow en het gebruik van verschillende pakkingsmaterialen. Twee adsorbentia (Tenax en Vocarb 3000) zullen worden getest.

Daarnaast zullen twee purge-tijden, twee purge-temperaturen en twee desorptietijden worden bestudeerd. Voor wat betreft de desorptie-temperatuur zal de richtlijn van de leverancier van de

adsorbentia worden gevolgd. In het uit te voeren onderzoek zal steeds één parameter per experiment gewijzigd worden. Afhankelijk van de resultaten zal de invloed van een wijziging in combinatie met een andere wijziging nader onderzocht dienen te worden.

3.5 Selectie van de opwerkingsmethode

Op basis van de resultaten van het onderzoek in fase 2a zal in overleg met de begeleidingscommissie een keuze worden gemaakt voor de in fase 2b te volgen werkwijze.

4 PROTOCOL

4.1 Uit te voeren werkzaamheden in fase 2a

De werkzaamheden in fase 2a zijn onder te verdelen in vier stappen :

1 derivatiseren
2 monstervoorbehandeling
3 extractie
4 opwerking

Voor de ontwikkeling van methoden voor de matig vluchtige componenten wordt uitgegaan van 20,0 gram gedroogd materiaal en voor de vluchtige verbindingen van 50,0 gram gedroogd materiaal.
Voor de bepaling van de matig vluchtige component is in project V24 uitgegaan van twee monsters van elk 20,0 gram waarvan de extracten worden gecombineerd.
Na aanvullen tot het gewenste volume wordt het extract in twee gelijke delen gesplitst. In één deel wordt de meting uitgevoerd zonder derivatiseren en in het andere deel na derivatiseren.
Bij het onderhavige project zal uitgegaan worden van één monster van 20,0 gram.
Dit monster wordt direct gespiked zodat heterogeniteit van het monster niet van belang is voor het resultaat.
Bij vertaling van de projectresultaten naar de toekomstige methode zal rekening gehouden moeten worden met heterogeniteit in elk monster.

4.1.1 Derivatiseren

De voor de bepaling van de chloorfenoxycarbonzuren benodigde derivatisering zal verbeterd cq ontwikkeld worden.
In project V24 is een derivatiseringsmethode ontwikkeld gebaseerd op methanol/BF3. Naast deze methode zal een "on-line" methode getoetst worden waarna een keuze gemaakt zal worden. In eerste instantie zal de methode getoetst worden aan standaarden en vervolgens aan gespikete monsters.

4.1.2 Monstervoorbehandeling

Met uitzondering van waterbodem zullen de overige drie in dit project te onderzoeken, matrices met drie verschillende voorbehandelingsmethoden elk in drievoud onderzocht worden.

Als uitgangspunt zal de methode zoals beschreven in V24 dienen. Vervolgens zal NEN 5730 gevolgd worden waarbij cryogene vermaling in aanwezigheid van talkpoeder en natriumsulfaat uitgevoerd wordt. Vervolgens zullen de monsters cryogeen vermalen worden zonder toevoeging van natriumsulfaat en talkpoeder.

Experiment 1mv: Drie matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 zonder voorbehandeling.

Experiment 2mv: Drie matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 na voorbehandeling volgens NEN 5730.

Experiment 3mv: Drie matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 na een cryogene vermaling zonder toevoeging van hulpstoffen.

4.1.3 Extractie

Voor de bepaling van de matig vluchtige componenten zullen de vier, in dit project te onderzoeken, matrices met drie verschillende extractiemiddelen elk in drievoud onderzocht worden.

Als uitgangspunt zal de methode zoals beschreven in V24 dienen. De resultaten van experiment 1 uit punt 4.1.2 zullen als basis dienen.
De invloed van het toevoegen van water (NH_4Cl) zal onderzocht worden. Vervolgens zal de extractie bij twee verschillende pH waarden uitgevoerd worden.

Experiment 4mv: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 zonder toevoeging van water (0.2 m NH_4Cl).

Experiment 5mv: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 waarbij de monsters op pH 4 zijn gebracht.

Experiment 6mv: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 waarbij de monsters op pH 10 zijn gebracht.

Experiment 7mv: Indien twee of meer parameters een duidelijk positief invloed hebben dan zal in een aanvullend experiment de invloed van deze parameters bestudeerd worden.

Tevens zullen de vier matrices zonder toevoeging van de te bepalen componenten geëxtraheerd worden met hierboven beschreven methoden.

Vervolgens zal het extract gespiked worden en na opwerken worden gemeten met GC-MS. Dit om na te gaan of het optreden van eventuele problemen te wijten is aan de extractie of de verdere opwerking.

Als aanvulling op het uitgevoerde onderzoek zal per matrix in één deelmonster nagegaan worden wat de invloed is van toepassing van een opzuiveringsstap gebaseerd op gelpermeatie-chromatografie.

Voor de bepaling van de vluchtige componenten zullen de vier, in dit project te onderzoeken, matrices met twee verschillende extractiemiddelen elk in drievoud onderzocht worden.

Als uitgangspunt zal de gemodificeerde methode zoals beschreven in V24 dienen. In project V24 werd methanol als extractiemiddel toegepast. Uit onderzoek in NOVEM project 14 is gebleken dat een mengsel van methanol en water een betere gevoeligheid oplevert. Daarnaast zal de extractie uitgevoerd worden met een ander extractiemiddel. De parameters zijn ingesteld volgens de globale opgave van de fabrikant. De belangrijkste parameters zijn als volgt ingesteld:

Purge-tijd	:	11 minuten.
Purge-flow	:	15 ml/minuut
Purge-temperatuur	:	30°C
Pakking	:	Vocarb

Experiment 1v: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 met als extractiemiddel methanol/water (1:1 v/v).

Experiment 2v: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 met als extractiemiddel propyleencarbonaat.

4.1.4 Ontwikkelen en optimaliseren van een opwerkingsmethoden

Voor de bepaling van de matig vluchtige componenten zullen de vier, in dit project te onderzoeken, matrices met drie verschillende extractiemethoden en tijden, elk in drievoud onderzocht worden.

Als uitgangspunt zal de methode zoals beschreven in V24 dienen. De invloed van de extractietijd en van het herhaald extraheren zal onderzocht worden. Tevens zal een extractie met behulp van "Super crtical Fluid Extraction" SFE uitgevoerd worden.

Experiment 8mv: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 waarbij de extractietijd 1 minuut bedraagt (conform voorschrift).

Experiment 9mv: Het residu van experiment 8mv zal nogmaals 1 minuut geëxtraheerd worden op de gebruikelijke wijze.

Experiment 10mv: Het residu van experiment 9mv zal nogmaals 1 minuut geëxtraheerd worden op de gebruikelijke wijze, waarna het mengsel gedurende 1 nacht weggezet wordt. Vervolgens wordt de procedure zoals beschreven in het voorschrift uitgevoerd.

Experiment 11mv: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken met behulp van "Super crtical Fluid Extraction" SFE.

Experiment 12mv: Indien twee of meer parameters een duidelijk positief invloed hebben dan zal in een aanvullend experiment de invloed van deze parameters bestudeerd worden.

Tevens zullen de vier matrices zonder toevoeging van de te bepalen componenten geëxtraheerd worden met hierboven beschreven methoden.
Vervolgens zal het extract gespiked worden en na opwerken worden gemeten met GC-MS. Dit om na te gaan of het optreden van eventuele problemen te wijten is aan de extractie of de verdere opwerking.

Voor de bepaling van de vluchtige componenten zullen de vier, in dit project te onderzoeken, matrices met vier verschillende "purge and trap parameters" elk in drievoud onderzocht worden.

Als uitgangspunt zullen de resultaten verkregen met experiment 1v in punt 4.1.2 gebruikt worden. Vervolgens zullen de belangrijkste parameters zoals purge-tijd, -flow en temperatuur onderzocht worden. Tevens zal naast het gebruikelijke pakkingsmateriaal een ander pakkingsmateriaal gebruikt worden. Telkens wordt slechts één parameter gewijzigd. De overige worden conform 4.1.3 ingesteld.

Experiment 3v: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 met als extractiemiddel methanol/water met een purge-tijd van 30 minuten.

Experiment 4v: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 met als extractiemiddel methanol/water met een purge-temperatuur van 60°C.

Experiment 5v: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 met als extractiemiddel methanol/water met een purge-flow van 25 ml/min.

Experiment 6v: Vier matrices in drievoud, na spiken op 1 mg/kg, opwerken conform V24 met Tenax als pakkingsmateriaal.

Experiment 7v: Indien twee of meer parameters een duidelijk positief invloed hebben dan zal in een aanvullend experiment de invloed van deze parameters bestudeerd worden.

4.2 Uit te voeren werkzaamheden in fase 2b

Intralaboratoriumonderzoek gericht op het vaststellen van de prestatiekenmerken van de stoffen van de nettolijst opgesteld in fase 1.
Voor de geoptimaliseerde methoden uit fase 2a worden de volgende prestatiekenmerken conform het document "Prestatiekenmerken" (van de Wiel et al 1995) vastgesteld:
In afwijking van het rapport „Prestatiekenmerken" van Van de Wiel wordt de herhaalbaarheid en terugvinding per stof bepaald op een niveau van 1 mg/kg.

- herhaalbaarheid;
- terugvinding;
- geschatte aantoonbaarheidsgrens op basis van 1,0 mg/kg.

De spikeprocedure zal op twee concentratieniveaus plaatsvinden.

Voor de ontwikkelde cq geoptimaliseerde methode voor vluchtige en matig vluchtige componenten, zal het volgende worden bepaald:

- identificatie conform gaschromatografische- en massaspectrometrische criterium uit V24;
- lineair dynamisch meetbereik van de geselecteerde representatieve stoffen;
- herhaalbaarheid;
- terugvinding;
- aantoonbaarheidsgrens.

4.2.1 Validatie methode voor matig vluchtige componenten

Uit te voeren werkzaamheden zijn als volgt:

Experiment 13mv:	Een schoon kleimonster zal in tienvoud gespiked worden op 1,0 mg/kg en vervolgens opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.
Experiment 14mv:	Een schoon veenmonster zal in tienvoud gespiked worden op 1,0 mg/kg en vervolgens opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.
Experiment 15mv:	Een schoon waterbodemmonster zal in tienvoud gespiked worden op 1,0 mg/kg en vervolgens opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.
Experiment 16mv:	Een schoon bouwstoffenmonster zal in tienvoud gespiked worden op 1,0 mg/kg en vervolgens opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Aan de hand van de verkregen resultaten zal per matrix en per component de aantoonbaarheidsgrens worden geschat. Aan de hand van deze schatting zal een niveau gekozen worden waarop de herhaalbaarheid en terugvinding worden bepaald. Gekozen zal worden voor één niveau voor alle componenten (bijvoorbeeld 0,1 mg/kg). Wellicht is noodzakelijk om per matrix te kiezen voor een ander niveau. Indien de aantoonbaarheidsgrens voor één of meerder matrices op een niveau ligt dat

niet significant afwijkt van 1,0 mg/kg dan zal het vervolgexperiment niet uitgevoerd worden.
Afhankelijk van de resultaten zullen de volgende experimenten uitgevoerd worden:

Experiment 17mv: Een schoon kleimonster zal in tienvoud gespiked worden op de geschatte aantoonbaarheidsgrens en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Experiment 18mv: Een schoon veenmonster zal in tienvoud gespiked worden op de geschatte aantoonbaarheidsgrens en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Experiment 19mv: Een schoon waterbodemmonster zal in tienvoud gespiked worden op de geschatte aantoonbaarheidsgrens en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Experiment 20mv: Een schoon bouwstoffenmonster zal in tienvoud gespiked worden op de geschatte aantoonbaarheidsgrens en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

4.2.2 Validatie methode voor vluchtige componenten
Uit te voeren werkzaamheden zijn als volgt:

Experiment 8v: Een schoon kleimonster zal in tienvoud gespiked worden op 1,0 mg/kg en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Experiment 9v: Een schoon veenmonster zal in tienvoud gespiked worden op 1,0 mg/kg en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Experiment 10v: Een schoon waterbodemmonster zal in tienvoud gespiked worden op 1,0 mg/kg en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Experiment 11v: Een schoon bouwstoffenmonster zal in tienvoud gespiked worden op 1,0 mg/kg en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Aan de hand van de verkregen resultaten zal per matrix en per component de aantoonbaarheidsgrens worden geschat. Aan de hand van deze schatting zal een niveau gekozen worden waarop de herhaalbaarheid en terugvinding worden bepaald. Gekozen zal worden voor één niveau voor alle componenten (bijvoorbeeld 0,1 mg/kg). Wellicht is noodzakelijk om per matrix te kiezen voor een ander niveau. Indien de aantoonbaarheidsgrens voor één of meerder matrices op een niveau ligt dat niet significant afwijkt van 1,0 mg/kg dan zal het vervolgexperiment niet uitgevoerd worden.
Afhankelijk van de resultaten zullen dan de volgende experimenten uitgevoerd worden:

Experiment 12v: Een schoon kleimonster zal in tienvoud gespiked worden op de geschatte aantoonbaarheidsgrens en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Experiment 13v: Een schoon veenmonster zal in tienvoud gespiked worden op de geschatte aantoonbaarheidsgrens en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Experiment 14v: Een schoon waterbodemmonster zal in tienvoud gespiked worden op de geschatte aantoonbaarheidsgrens en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

Experiment 15v: Een schoon bouwstoffenmonster zal in tienvoud gespiked worden op de geschatte aantoonbaarheidsgrens en vervolgens worden opgewerkt met de geoptimaliseerde methode.

4.3 Uit te voeren werkzaamheden in fase 3

In fase 3 wordt een beperkt interlaboratoriumonderzoek uitgevoerd. De betrokken laboratoria zullen alleen de voorbehandeling, extractie en opwerking uitvoeren. De gezuiverde extracten worden door het organiserend laboratorium geanalyseerd om zo de spreiding in de laatste analysestap zoveel mogelijk te beperken.
In het beperkt interlaboratoriumonderzoek worden de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid vastgesteld. Dit zal plaatsvinden aan totaal 6 monsters die door het betreffende laboratorium dienen te worden opgewerkt en door de organiserende laboratoria geanalyseerd.
Het betreft:
- 2 bodemmonsters (klei en veen)
- 2 waterbodemmonsters
- 2 bouwstofmonsters afkomstig uit project 92

5 BENODIGD MONSTERMATERIAAL

Voor de matig vluchtige componenten wordt voor de optimalisering van de derivatisering een aantal experimenten uitgevoerd waarbij per matrix 4 monsters nodig zijn.
Verder worden er in fase 2a 12 experimenten uitgevoerd waarbij per matrix 3 monsters nodig zijn.
Voor de validering in fase 2b is per matrix 20 monsters nodig. In fase 3 wordt op beperkte schaal een interlaboratoriumonderzoek uitgevoerd waaraan 5 laboratoria deelnamen. Hiervoor zijn per laboratorium per matrix twee monsters nodig. Uiteraard dienen er een aantal monsters in reserve te worden gehouden. In onderstaande tabel is aangegeven hoeveel monsters en in welke fase nodig zijn.

Tabel 1: Benodigde monsters voor onderzoek naar de matig vluchtige componenten

	BENODIGD AANTAL MONSTERS 20,0 g				
monster	derivatisering	ontwikkeling/ optimaliseren (fase 2a)	valideren (fase 2b)	ringtest (fase 3)	reserve
klei	4	36	20	10	20
veen	4	36	20	10	20
waterbodem	4	36	20	10	20
korrelmix/meng-granulaat	4	36	20	10	20

In totaal zijn er per matrix 90 potten van 20,0 gram materiaal nodig.

Voor de vluchtige componenten wordt fase 2a 7 experimenten uitgevoerd waarbij per matrix 3 monster nodig zijn. Voor de validering in fase 2b is per matrix 20 monsters nodig. In fase 3 waarin op beperkte schaal een interlaboratoriumonderzoek zal worden uitgevoerd waaraan 5 laboratoria deelnemen. Hiervoor zijn per laboratorium per matrix twee monsters nodig. Uiteraard dienen er een aantal monsters in reserve te worden gehouden. In onderstaande tabel is aangegeven hoeveel monsters en in welke fase nodig zijn.

Tabel 2: Benodigde monsters voor onderzoek naar de vluchtige componenten

	BENODIGD AANTAL MONSTERS 50,0 g			
monster	ontwikkeling/ optimaliseren (fase 2a)	valideren (fase 2b)	ringtest (fase 3)	reserve
klei	21	20	10	10
veen	21	20	10	10
waterbodem	21	20	10	10
korrelmix/meng-granulaat	21	20	10	10

In totaal zijn er per matrix 61 potten van 50,0 gram materiaal nodig.

BESCHIKBARE INFORMATIE

RIKILT-rapport 94.32; "Literatuurstudie naar multi(residu)methodes voor de bepaling van diverse bestrijdingsmiddelen en overige organische stoffen in grond"

Concept RIKILT-rapport 95.13 1995, project V24 ;"Ontwikkelen van methoden voor de bepaling van diverse bestrijdingsmiddelen en overige organische stoffen in grond".

Inventarisatie van bestaande normen en prioritering van ontwikkeling normen voor de bepaling van overige bestrijdingsmiddelen", Haskoning, september 1994 (project 44).

Verslag workshop GC-MS-voorschriften d.d. 17 februari 1995 van de begeleidingscommissie project V24.

BODEM: Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de "purgeand trap" methode en thermische desorptie NVN 5732

BODEM: Monstervoorbehandeling voor de bepaling van organische parameters in grond NVN 5730.

BODEM: Bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen in waterbodem met behulp van gaschromatografie NEN 5718.

BODEM: Bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenenen polychloorbifenylen in grond NEN 5734.

Prestatiekenmerken voor meetmethoden, RIVM rapportnr. 219101994, H.J. van de Wiel et al., november 1994.

Ontwerp NEN 7310-serie , 1994

Resultaten project 13:" Validatie van NVN 5730" (TNO).

TNO-rapport r94/207 1994; "Een interim protocool voor de toetsing van partijen grond "

Bijlage 6, Behorende bij conceptcirculaire d.d. 28 april 1994, artnr. 2, Leidraad Bodembescherming 3e Nota Waterhuishouding MilBoWa.

BIJLAGEN

BIJLAGE 1

Overzicht van representatieve verbindingen die zullen worden meegenomen in fase 2.

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatisering
ORGANISCHE STOFFEN					
3. Aromatische stoffen					
benzeen	[71-43-2]	V	+		
ethylbenzeen	[100-41-4]		+		
tolueen	[108-88-3]		+		
xylenen (som)[1]	[95-47-6]		+		
	[108-38-3]		+		
	[106-42-3]		+		
isopropylbenzeen	[98-82-8]		+		
styreen (Vinylbenzeen)	[100-42-5]	V	+		
fenol	[108-95-2]	M		+	
o-cresol (o-Methylfenol)	[95-48-7]	M		+	
m-cresol (m-Methylfenol)	[108-39-4]			+	
cresolen (som)[2] (Methylfenolen)	[95-48-7]			+	
	[108-39-4]			+	
	[106-44-5]			+	
o-dihydroxybenzeen (Catechol)	[120-80-9]			+	
m-dihydroxybenzeen (Resorcinol)	[108-46-3]	V,M	+	+	
p-dihydroxybenzeen (Hydrochinon)	[123-31-9]			+	
1-hydroxynaftaleen (α-Naftol)	[90-15-3]			+	
5-methyl-2-isopropylfenol (Thymol)	[89-83-8]			+	

[1] Onder xylenen (som) wordt verstaan: som van o-xyleen, m-xyleen en p-xyleen.

[2] Onder cresolen (som) wordt verstaan: som van o-cresol, m-cresol en p-cresol.

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode vluchtig met derivatisering
4. Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)					
naftaleen	[91-20-3]	V,M	+	+	
antraceen	[120-12-7]			+	
fenantreen	[85-01-8]			+	
fluoranteen	[206-44-0]			+	
benzo[a]antraceen	[56-55-3]			+	
chryseen	[218-01-9]			+	
benzo[k]fluoranteen	[207-08-9]			+	
benzo[a]pyreen	[50-32-8]			+	
benzo[ghi]peryleen	[191-24-2]			+	
indeno[1,2,3,cd]pyreen	[193-39-5]	M		+	

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatisering
5. Gechloreerde koolwaterstoffen					
a. (vluchtige) chloorkoolwaterstoffen					
monochlooretheen (Vinylchloride)	[75-01-4]	V	+		
monochloorpropenen (som)	[557-98-2]		+		
	[107-05-1]		+		
	[590-21-6]		+		
dichloormethaan	[75-09-2]		+		
1,2-dichloorethaan	[107-06-2]		+		
1,3-dichloorpropeen	[542-75-6]	V	+		
trichloormethaan	[67-66-3]		+		
trichloorethanen (som)	[79-01-6]		+		
	[79-00-5]		+		
trichlooretheen (Tri)	[79-01-6]		+		
tetrachloormethaan (Tetra)	[56-23-5]		+		
tetrachloorethanen (som)	[630-20-6]	V	+		
	[79-34-5]		+		
tetrachlooretheen (Per)	[127-18-4]		+		
hexachloorethaan	[67-72-1]		+		
bis(2-chloorisopropyl)-ether	[39638-32-9]		+		
chloornaftaleen	[90-13-1]	M		+	
	[91-58-7]			+	
epichloorhydrine	[106-89-8]	V	+		

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatisering
b. chloorbenzenen					
monochloorbenzeen	[108-90-7]	V	+		
dichloorbenzenen (som)	[95-50-1]	V	+		
	[541-73-1]		+		
	[106-46-7]		+		
trichloorbenzenen (som)	[87-61-6]	V,M	+	+	
	[120-82-1]		+	+	
	[108-70-3]		+	+	
tetrachloorbenzenen (som)	[634-66-2]			+	
	[634-90-2]			+	
	[95-94-3]			+	
pentachloorbenzeen	[608-93-5]			+	
hexachloorbenzeen	[188-74-1]	M		+	

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatisering
6. Bestrijdingsmiddelen					
a. organochloor-bestrijdingsmiddelen					
aldrin	[390-00-2]			+	
chloordaan	[57-74-9]			+	
DDT/DDE/DDD[8]	[72-54-9]			+	
	[53-19-0]			+	
	[784-02-6]			+	
	[72-54-8]			+	
	[3424-82-6]			+	
	[50-29-3]			+	
dieldrin	[60-57-1]	M		+	
endrin	[72-20-8]			+	
drins[9]					
α-endosulfan	[959-98-7]			+	
α- endosulfan + -sulfaat				+	
α-HCH	[319-84-6]			+	
ß-HCH	[319-85-7]			+	
y-HCH (lindaan)	[58-89-9]	M		+	
d-HCH				+	
heptachloor	[76-44-8]			+	
heptachloorepoxide	[280044-83-9]	M		+	
	[1024-5703]				
	[87-68-3]		+	+	

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatisering
e. overige gechloreerde koolwaterstoffen					
chlooranilinen (som)	[95-51-2]	M		+	
	[108-42-9]			+	
	[106-47-8]			+	
dichlooranilinen (som)	[608-27-5]	M		+	
	[554-00-7]			+	
	[95-82-9]			+	
	[608-31-1]			+	
	[95-76-1]			+	
	[626-43-7]			+	
monochloornitrobenzenen(som)	[88-73-3]	M		+	
	[121-73-3]			+	
	[100-10-5]			+	
dichloornitrobenzenen(som)	[3209-22-1]	M		+	
	[611-06-3]			+	
	[89-61-2]			+	
	[601-88-7]			+	
	[99-54-7]			+	
	[618-62-2]			+	
pentachloornitrobenzeen				+	
monochloortoluenen(som)	[95-49-8]	V	+		
	[108-49-8]		+		
	[106-43-4]		+		

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode vluchtig met derivatisering
c. chloorfenolen					
monochloorfenolen(som)	[95-57-8]			+	
	[108-43-0]			+	
	[106-48-9]			+	
dichloorfenolen (som)	[576-24-9]			+	
	[120-83-2]			+	
	[583-78-8]			+	
	[87-65-0]			+	
	[95-77-2]			+	
	[591-35-5]			+	
trichloorfenolen (som)	[15950-66-0]	M		+	
	[933-78-8]			+	
	[933-75-5]			+	
	[95-95-4]			+	
	[88-06-2]			+	
	[609-19-8]			+	
tetrachloorfenolen (som)	[4901-51-3]			+	
	[58-90-2]			+	
	[935-95-5]			+	
pentachloorfenol	[87-86-5]	M		+	

d. polychloorbifenylen(PCB's)					
PCB 28	[7012-37-5]	M		+	
PCB 52	[35693-99-3]			+	
PCB 101	[37680-37-2]			+	
PCB 138	[35065-28-2]			+	
PCB 153	[35065-27-1]	M		+	
PCB 180	[35065-29-3]			+	
PCB 118	[31508-00-6]			+	

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatisering
b. organofosfor-bestrijdingsmiddelen					
azinfos-methyl	[86-50-0]	M		+	
azinfos-ethyl	[2642-71-9]			+	
cumafos				+	
demeton	[17040-19-6]			+	
	[298-03-3]			+	
	[126-75-0]			+	
	[919-86-8]			+	
diazinon	[333-41-5]	M		+	
dichloorvos	[62-73-7]			+	
dimetheoaat	[60-51-5]			+	
disulfoton	[298-04-4]			+	
fention	[55-38-9]			+	
fenitrothion	[122-14-5]			+	
foxim				+	
mevinfos	[298-01-1]			+	
malathion	[121-75-5]			+	
parathion-ethyl	[298-00-0]	M		+	
parathion + parathion-methyl				+	
parathion-methyl	[56-38-2]			+	
pyrazofos				+	
triazofos	[24017-47-8]			+	
trichloorfon	[52-68-6]			+	

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatisering
c. organotinbestrijdingsmiddelen					
d. chloorphenoxy-carbonzuurherbiciden					
2,4-D	[94-75-5]	M			+
dichloorprop	[120-36-5]				+
mcpa	[94-74-6]				+
mecoprop	[16484-77-8]	M			+
	[25333-13-5]				
2,4,5-T	[93-76-5]				+

e. aromatische chloor-aminen					
linuron	[330-55-2]	M		+	
monolinuron	[1746-81-2]			+	
3,3-dichloorbenzidine	[91-94-1]			+	
f. carbamaten					
g. dithiocarbamaten					
MITC		V	+		

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatisering
h. pyrethroiden					
bifenthrin				+	
cypermethrin				+	
deltamethrin				+	
permethrin		M		+	
i. overige bestrijdingsmiddelen					
atrazine	[912-24-9]	M		+	
4-chloor-3-methylfenol	[59-50-7]			+	
chloridazon	[1698-60-8]			+	
carbaryl	[63-25-2]			+	
captafol				+	
captan		M		+	
carbofuran	[1563-66-2]			+	
dibroomethanen (som)	[557-91-5]	V	+		
	[106-93-4]		+		
dichloorethanen (som)	[75-34-3]	V	+		
	[107-06-2]		+		
dichloorethenen (som)	[75-35-4]	V	+		
	[156-59-2]		+		
	[156-60-5]		+		
dichloorpropanen (som)	[78-87-5]	V	+		
	[142-28-9]		+		
	[78-99-9]		+		
	[594-20-7]		+		
1,3-dichloor-2-propanol	[96-23-1]	V	+		
dinoseb				+	
DNOC		M		+	
methylbromide	[74-83-9]	V	+		
propachloor				+	
simazine	[122-34-9]			+	
trifluralin	[1582-09-8]			+	

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatisering
7. Overige organische stoffen					
benzidine (som) (disminobifenyl)	[109942-17-8]	M		+	
	[102877-92-9]			+	
	[91391-76-3]			+	
	[60546-32-9]			+	
	[32316-90-8]			+	
	[32316-89-5]			+	
	[28109-53-7]			+	
	[16069-32-2]			+	
	[4458-39-3]			+	
	[2050-89-7]			+	
	[1454-80-4]			+	
	[492-17-1]			+	
	[92-87-5]			+	
bifenyl				+	
ftalaten (som)	n.v.t.	M		+	
heptaan	[142-82-5]		+		
octaan	[111-65-9]		+		
pyridine	[110-86-1]		+	+	
tetrahydrothiofeen	[110-01-0]	V	+		
aniline				+	

		grond/sediment			
	CAS nummer	Representatieve stoffen	Methode vluchtig	Methode niet-vluchtig zonder derivatisering	Methode niet-vluchtig met derivatiserig
Stoffen voorkomend uit nog in discussie zijnde uitbreiding van de interventiewaarden					
methylethylketon		V	+		
1-butylacetaat		V	+		
methyl-tertiair butyl ether (MTBE)		V	+		
dodecylbenzeen				+	