

Ontwikkeling van een bepalingmethode voor chloorfenoxycarbonzuren en bentazon in water met behulp van gaschromatografie en ion-trap massaspectrometrie

Inleiding

De tot nationale wetgeving vertaalde Europese norm voor bestrijdingsmiddelen van 0,1 µg/l in drinkwater maakte het noodzakelijk dat er door de Nederlandse waterleidingbedrijven voor veel groepen bestrijdingsmiddelen bepalingmethoden werden ontwikkeld. Nationaal gezien, zijn de gezamenlijke ontwikkelingsactiviteiten op het gebied van organische microverontreinigingen van de waterleidingbedrijven gebundeld in de Kontaktgroep Analyse Organische Parameters (KAOP) van Kiwa. De KAOP ressorteert onder de

maken dat bentazon een afwijkende structuur heeft. Het fysisch-chemische karakter van deze stof is echter zodanig, dat toch is besloten deze stof samen met de chloorfenoxycarbonzuren te analyseren.

Een specificatie van de methode ten aanzien van juistheid en precisie, werd verkregen door een relatie te leggen met het gebruiksdoel van de bepaling, namelijk het bewaken van de norm van 0,1 µg/l.

Uiteindelijk werd de opdracht van de taakgroep geconcretiseerd als: ontwikkel een methode voor de bepaling van 2,4-D;

Samenvatting

De EU richtlijn verplicht de waterleidingbedrijven in de lidstaten bestrijdingsmiddelen te bepalen tot op een niveau van 0,1 µg/l. In Nederland verrichten de waterleidingbedrijven een aanzienlijk deel van hun methodenontwikkeling binnen Kiwa werkgroepen. Dit artikel beschrijft het werk van de groep die de opdracht kreeg een analysemethode voor chloorfenoxycarbonzuren en bentazon te ontwikkelen. Hierbij golden als randvoorwaarden een onderste analysegrens van ten hoogste 0,05 µg/l en een opbrengst van de monstervoorbereidingsstap van tenminste 80%. De uiteindelijke methode is gebaseerd op vaste-fase extractie, gevolgd door derivatisering met diazomethaan en scheiding met capillaire gaschromatografie en ion-trap detectie. De methode werd uitgebreid gevalideerd door twee van de deelnemende laboratoria en uiteindelijk getest in een methode evaluerend onderzoek door vijf verschillende laboratoria. Het resultaat van de methodevalidatie laat zien dat de methode voor alle chloorfenoxycarbonzuren voldoet aan de bij de aanvang van het project gestelde criteria. Ondanks de relatief lage terugvinding van bentazon, kan deze verbinding met de vereiste nauwkeurigheid worden bepaald als wordt gecorrigeerd voor de terugvinding.



R. DE GROOT,
NV WRK



M. M. E. VAN DER KOOL,
Kiwa NV Onderzoek en Advies



P. W. SCHOLTE-VEENENDAAL,
NV WRK



Th. H. M. NOIJ,
Kiwa NV Onderzoek en Advies

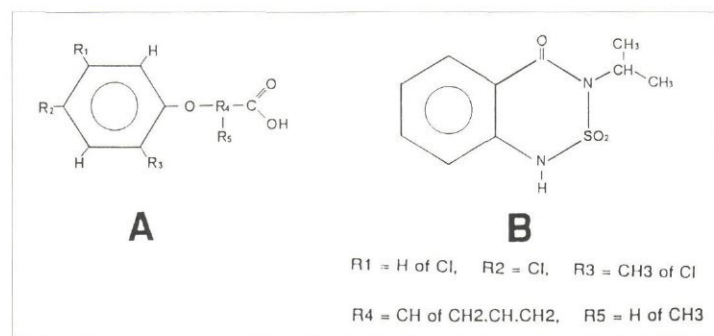
Werkgroep Prioritaire Stoffen (W-PS). Na een eerste prioriteitstelling, die onder andere was gebaseerd op productievolume, gebruik, mobiliteit en afbreekbaarheid in de waterfase kreeg de KAOP van de W-PS in 1988 de opdracht een methode voor de bepaling van chloorfenoxycarbonzuren te ontwikkelen. Hiernaast werden ook opdrachten voor andere groepen bestrijdingsmiddelen verstrekt. Om tot een doelmatige organisatie van de werkzaamheden te komen werd besloten per groep parameters een taakgroep te formeren. Aldus werd er een projectmatig werkende taakgroep voor de ontwikkeling van chloorfenoxycarbonzuren opgericht. In dit artikel worden de door deze taakgroep uitgevoerde werkzaamheden en de resultaten van het onderzoek beschreven.

Probleemstelling

In afbeelding 1 worden de structuurformules gegeven. Hieruit valt op te

2,4-DP; 2,4-DB; MCPA; MCPP; MCPB; 2,4,5-T en bentazon in grond-, oppervlakte- en drinkwater die een adequate bewaking van de drinkwaternorm van 0,1 µg/l mogelijk maakt, een aantoonbaarheidsgrens van ten hoogste 0,05 µg/l en een opbrengst van de monstervoorbewerking van tenminste 80% heeft en met een juistheid en precisie die in overeenstemming zijn met het Waterleidingbesluit.

Daarnaast is er nog een aantal bijkomende voorwaarden: de methode moet door een gemiddeld toegerust waterleidinglaboratorium uitgevoerd kunnen worden en ze moet voldoende robuust zijn. Met dit laatste wordt bedoeld dat de methode niet te storingsgevoelig mag zijn. Ook moet de methode geschikt zijn om als referentiemethode te dienen. Verder bestaat er een voorkeur voor een methode die automatisering toestaat en uit zo weinig mogelijk stappen bestaat.

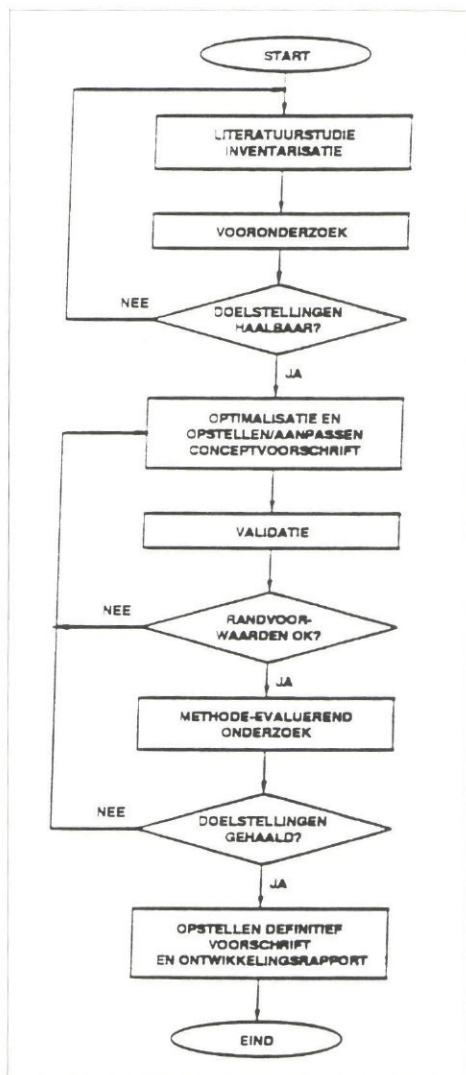


Afb. 1 - Structuur van de Chloorfenoxycarbonzuren (A) en Bentazon (B).

Ontwikkelingstraject

Tijdens het ontwikkelingstraject van een analytische methode kunnen we in grote lijnen de in afbeelding 2 weergegeven fasen onderscheiden. Gestart wordt met een literatuuronderzoek, gevolgd door een inventarisatie van beschikbare methoden.

De methoden worden beoordeeld op hun potentiële geschiktheid. Als er geen methoden beschikbaar zijn, wordt bekeken of het mogelijk is, op basis van beschikbare technieken, zelf een nieuwe methode te ontwikkelen. Hierna worden tijdens de vooronderzoekfase de in de literatuur vermelde condities op hun juistheid onderzocht en eventueel aangepast en geoptimaliseerd. In de huidige praktijk van de methode-ontwikkeling voor vooral de meer polaire stoffen blijkt vooral het experimenteel onderzoek in de vorm van ontwikkelen, aanpassen en optimaliseren de meeste tijd in beslag te nemen. Met de



Afb. 2 - Fasering van het ontwikkelingstraject.

nu verkregen gegevens kan een voorlopig analysevoorschrift worden opgesteld. Tijdens de validatiefase wordt dit voorschrift door toepassing op blanco's, reële en additiemonsters uit diverse matrices verder onderbouwd en van kengetallen voorzien. Als bij toetsing van deze kengetallen aan de in de opdracht gestelde voorwaarden wordt voldaan, wordt een methode-evaluerend onderzoek (MEO) uitgevoerd, waarbij dezelfde methode door verschillende laboratoria wordt getest. Bij deze MEO moeten minimaal vijf laboratoria een aantal monsters volgens het voorschrift onderzoeken. De statistische verwerking van de onderzoekresultaten levert gegevens op over de robuustheid en de tussenlab- en binnenlabreproduceerbaarheid. Als deze gegevens bij toetsing aan de in de opdracht gestelde voorwaarden blijken te voldoen, wordt een definitief voorschrift opgesteld. Dit wordt tezamen met een ontwikkelingsrapport aan de opdrachtgever aangeboden, waarmee de opdracht is beëindigd.

Experimenteel gedeelte

Keuze van de techniek

De in de inleiding genoemde stoffen behoren tot de meest geproduceerde en gebruikte bestrijdingsmiddelen. Door hun zure (polaire) karakter zijn ze tamelijk goed in water oplosbaar. Hierdoor zijn ze tijdens de traditioneel voor de bereiding van drinkwater gebruikte processen moeilijk te verwijderen. Hoewel de toxiciteit voor mens en dier matig is, zijn ze door hun grote gebruik en relatief hoge mobiliteit in het aquatisch milieu toch hoog op de prioriteitsladder geplaatst. De goede wateroplosbaarheid zorgt ook analytisch gezien voor de nodige complicaties. Ten eerste zijn ze slechts na aanpassing van de zuurgraad van het water hieruit te extraheren en ten tweede zijn ze in hun eigenlijke vorm niet toegankelijk voor gaschromatografie (GC), welke techniek door haar hoge efficiëntie het eerst in aanmerking komt als analysetechniek. Wil men de voordelen van deze techniek toch benutten dan moet men zijn toevlucht nemen tot het omzetten van de doelcomponenten in vluchtige derivaten. Bij de tweede keus, vloeistofchromatografie (HPLC) kan men moeilijkheden verwachten door de aanwezigheid van storende bestanddelen, die in de vorm van humus- en fulvinezuren in de meeste monsters aanwezig zijn.

Inventarisatie van de literatuurgegevens [1] laat zien dat veel pogingen zijn ondernomen om tot een analyse van de betrokken stoffen in water te komen. Hierbij werden zowel de stoffen zelf als hun derivaten met GC en HPLC geanalyseerd. De derivaten werden veelal zo gekozen, dat zowel de gevoeligheid als de selectiviteit van de detectie verbeterde. Hoewel volgens het literatuuronderzoek zowel op GC als op HPLC gebaseerde technieken qua aantoonbaarheidsgrens leken te voldoen, moesten de meeste technieken afgekeurd worden op basis van een te lage selectiviteit. Bij het vooronderzoek waarbij de genoemde technieken werden toegepast op oppervlaktewatermonsters, bleek namelijk dat deze matrix zoveel storingen bevatte, dat een goed onderscheid tussen doelstoffen en deze storingen niet meer mogelijk was. Pogingen om de selectiviteit te verbeteren door tijdens de monstervoorbewerking storende bestanddelen te verwijderen, faalden. De enige techniek die uiteindelijk in aanmerking kwam was gaschromatografie van de methylesters, gevolgd door massaspectrometrische detectie (GC-MS). Nu lijkt deze techniek in tegenspraak met de in de inleiding genoemde eis dat de techniek door een gemiddeld toegerust waterleidinglaboratorium toepasbaar moet

zijn. Van oudsher is massaspectrometrie namelijk een complexe techniek met veel variabelen, die de inzet van specialisten vereist. In het begin van de jaren tachtig is er echter een type massaspectrometer op de markt gekomen dat zeer robuust is. Deze op de quadropooltechniek gebaseerde 'ion trap detector' (ITD) is gedurende de jaren tachtig sterk verbeterd en qua bediening verregaand geautomatiseerd, zodat het instrument ook door een niet specifiek geschoolde massaspectrometrist is te bedienen. Ook wat de prijs betreft, kwam deze apparatuur binnen het bereik van de meeste waterleidinglaboratoria. Een kosten-baten analyse toont aan dat een ITD concurrerend is met een GC met conventionele detectie. Toen in 1990 een keuze voor deze techniek werd gemaakt beschikte al een handvol laboratoria over dit instrument, terwijl een aantal andere het op de begroting had staan. Zoals hiervoor al werd vermeld, werd gekozen voor de analyse van de methylesters. Tijdens het vooronderzoek werden diverse derivatiseringen onderzocht. Uiteindelijk bleek een omzetting tot de methylesters met behulp van gasvormig diazomethaan het meest handzaam. De omzetting bleek, mits uitgevoerd in het juiste organische oplosmiddel, snel en kwantitatief te verlopen. De enige belangrijke keuze die hierna nog gemaakt moest worden was die van de extractie. Om de hiervoor beschreven technieken te kunnen toepassen moeten de stoffen namelijk uit de waterfase in een organisch oplosmiddel worden overgebracht. Door nadien het volume van dit oplosmiddel door indampen te verminderen kan de concentratie van het extract dan tevens aan het meetbereik van het instrumentarium worden aangepast. Naast de klassieke vloeistof-vloeistof-extractietechniek, die bestaat uit het in een scheitrechter uitschudden van het monster met een bepaalde hoeveelheid extractiemiddel is ook de zogenaamde vaste-fase extractie (solid phase extraction, SPE) onderzocht. Bij deze techniek wordt het monster over een met een geschikt adsorbens gevuld kolommetje geleid. Na adsorptie van de doelcomponenten worden deze in een volgende stap met een klein volume organisch oplosmiddel gedesorbeerd. Ten opzichte van de klassieke extractietechniek leidt dit tot een aanzienlijke besparing van extractiemiddel. Hierdoor vermindert de kans op introductie van artefacten terwijl het ook uit het oogpunt van kosten, arbeidshygiëne en uit milieu-overwegingen een voordeel is. Ook is de SPE-techniek gemakkelijk te automatiseren. Beide extractietechnieken bleken bij onderzoek

goede resultaten op te leveren. Om de hiervoor aangehaalde redenen werd de voorkeur gegeven aan de SPE.

Optimalisatie en conceptvoorschrift

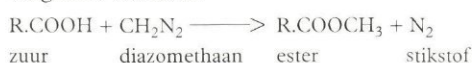
Toen de keuzes voor het analyseprincipe waren gemaakt, was het zaak deze verder aan te scherpen en te optimaliseren.

Vaste-fase extractie

Als adsorbens werd gekozen voor een C-18-gemodificeerde silica van Baker, die in de vorm van kunststof kolommetjes in verschillende grootten commercieel verkrijgbaar zijn. Om dichtslibben van de adsorptiekolommetjes te voorkomen, werd het monster eerst over een met zeezand gevuld kolommetje geleid. De extractie werd geoptimaliseerd voor soort desorptiemiddel, hoeveelheid adsorbens, doorstroomsnelheid en droogtijd. De experimenten werden uitgevoerd door ultrapuur water (MilliQ) en oppervlaktewater-monsters te onderzoeken, waaraan de doelstoffen waren geaddeerd op concentratieniveaus variërend van 0,2 tot 100 µg/l bij verschillende waarden van de te optimaliseren parameters. Uit de optimalisatie bleek dat zowel aceton, diethylether, ethylacetaat en ethanol geschikte desorptiemiddelen waren. Niet geschikt bleken methanol en dichloor-methaan. Aangezien ethylacetaat vanuit gaschromatografisch oogpunt gezien de beste eigenschappen heeft, werd aan dit elutiemiddel de voorkeur gegeven. De hoeveelheid adsorbens werd geoptimaliseerd door patronen van 500 mg en 1000 mg te vergelijken. Bij een hoeveelheid van 500 mg bleek doorslag van enige componenten op te treden, terwijl de 1000 mg kolom alle componenten goed adsorbeerde. De doorstroomsnelheid werd gevarieerd van 5 ml/min tot 19 ml/min. In dit interval bleek het rendement niet afhankelijk van de doorstroomsnelheid. Uit praktische overwegingen werd gekozen voor een doorstroomsnelheid van 10 ml/min. Deze waarde ligt voldoende beneden de grens van de geteste waarde van 19 ml/min om een goede adsorptie te waarborgen. De droogtijd tussen de adsorptie en de elutiestap werd gevarieerd tussen een half en drie uur. Een droogtijd van twee uur bleek nodig om goede rendementen te behalen.

Methyleringsrendement

De methylering verloopt volgens het volgende schema:



De omzetting van zuur tot ester is volledig als er een overmaat diazomethaan aanwezig is. Dit is gemakkelijk waar te

nemen doordat de oplossing dan een geelkleuring vertoont. De volledigheid van de omzetting werd gecontroleerd door een oplossing van een mengsel van de doelstoffen te methyleren en het resultaat van een analyse van de gevormde esters te vergelijken met het resultaat van een analyse van de zuivere esters. Bij deze experimenten werd vastgesteld dat de omzetting binnen één minuut volledig verloopt en niet kritisch is ten aanzien van de gehanteerde omstandigheden. Verdere optimalisatie bleek dan ook niet nodig. In verband met de explosiviteit en giftigheid van het reagens is het echter wel noodzakelijk, zich exact aan de voorgeschreven hoeveelheden te houden en de derivatiseringsopstelling in een zuurkast te plaatsen.

Scheiding en injectie

Om de scheiding te optimaliseren, werden twee capillaire kolommen getest, door mengsels van de methylesters van de doelstoffen en interne standaarden te analyseren. Op een kolom met een apolaire algemene stationaire fase (J&W DB-1) trad co-elutie op van 2,4,5-T en MCPB. Op een kolom met een enigszins polaire fase (J&W DB-1701) werden alle componenten goed gescheiden. Na optimalisatie van het temperatuurprogramma bleek het mogelijk op een kolom van 15 meter lengte in circa 10 minuten een volledige scheiding te realiseren. Als injectietechniek werd in eerste instantie de on-column techniek gebruikt, aangezien deze de meest reproduceerbare resultaten geeft. Bij analyse van oppervlaktewater waaraan de doelstoffen waren geaddeerd, bleek dat de analytische kolom zeer snel in kwaliteit achteruit ging, waardoor geen goede analyses meer mogelijk waren. Door over te gaan op splitless injectie en het plaatsen van een voorkolom van een halve meter werden deze problemen ondervangen. In afbeelding 3 wordt het chromatogram van de methylesters getoond.

Afb. 3 - GC-ITD chromatogram van methylesters, 1 BBZ (interne standaard); 3 MCPP; 4 MCPA; 5 2,4-DP; 6 2,4-D; 7 2,4,5-TP; 8 MCPB; 9 2,4,5-T; 10 2,4-DB; 11 Bentazon.

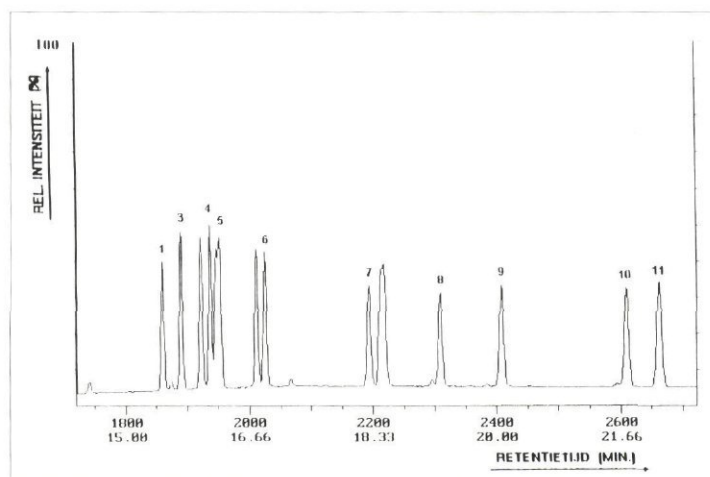
Detectie

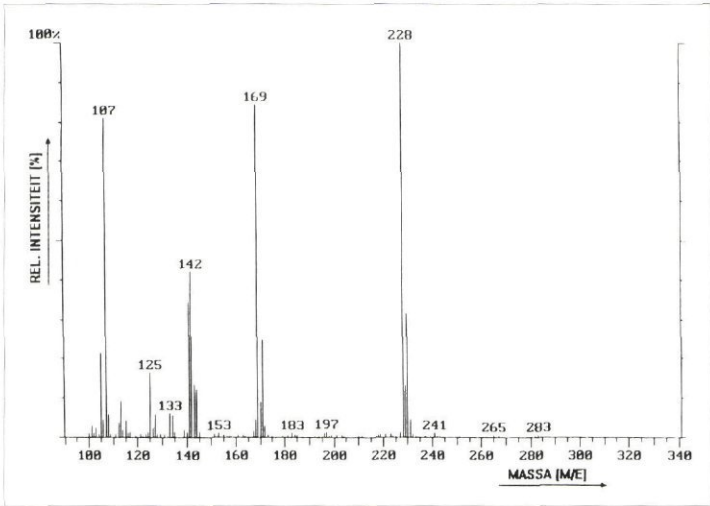
Een ITD is in principe een zeer gevoelige quadrupool massaspectrometer (MS). De eerste optimalisatie bestond uit de keuze van de ionisatietechniek. Bij de ITD zijn zowel Electron Impact (EI) als Chemische Ionisatie (CI) mogelijk. EI geeft meer fragmentatie dan CI en is daardoor specifiek. CI is echter in het algemeen wat gevoeliger. Vergelijking van de EI en CI spectra van de doelstoffen leverde echter geen voordelen van de ene techniek boven de andere op. Daarom is, door de eenvoudiger uitvoering, gekozen voor EI. De belangrijkste variabelen bij de ITD zijn het scanbereik en de scansnelheid.

Het scanbereik moet worden aangepast aan de massa's van de te analyseren stoffen. Uit eerder onderzoek (1) is gebleken dat de massaspectra van de doelcomponenten beneden massa 100 weinig specifieke informatie bevatten. De hoogste in de spectra voorkomende massa is 286. Als scanbereik is daarom het bereik 101-288 gekozen; op deze wijze wordt bereikt dat alleen de meest relevante informatie wordt verkregen. Om een betrouwbare kwantificering mogelijk te maken moet de scansnelheid zodanig zijn dat er per gaschromatografische piek minimaal 10 datapunten worden verkregen. Aangezien de pieken in ons geval een duur van circa 7 seconden hadden werd gekozen voor een scansnelheid van 0,5 seconde. Als voorbeeld wordt in afbeelding 4 het onder de beschreven condities verkregen EI-spectrum van MCPP getoond.

Identificatie

In afbeelding 5a wordt een met de ITD opgenomen Totaal Ionenstroom Chromatogram (TIC) van een oppervlaktewater-extract getoond. Bij deze wijze van data-presentatie worden alle in het massa-





spectrum voorkomende signalen opgeteld en als functie van de retentietijd weer-gegeven.

Op het eerste gezicht lijkt de selectiviteit slecht, want hoewel in het extract doel-stoffen voorkomen, zijn deze in de veel-heid van pieken in het chromatogram niet te herkennen.

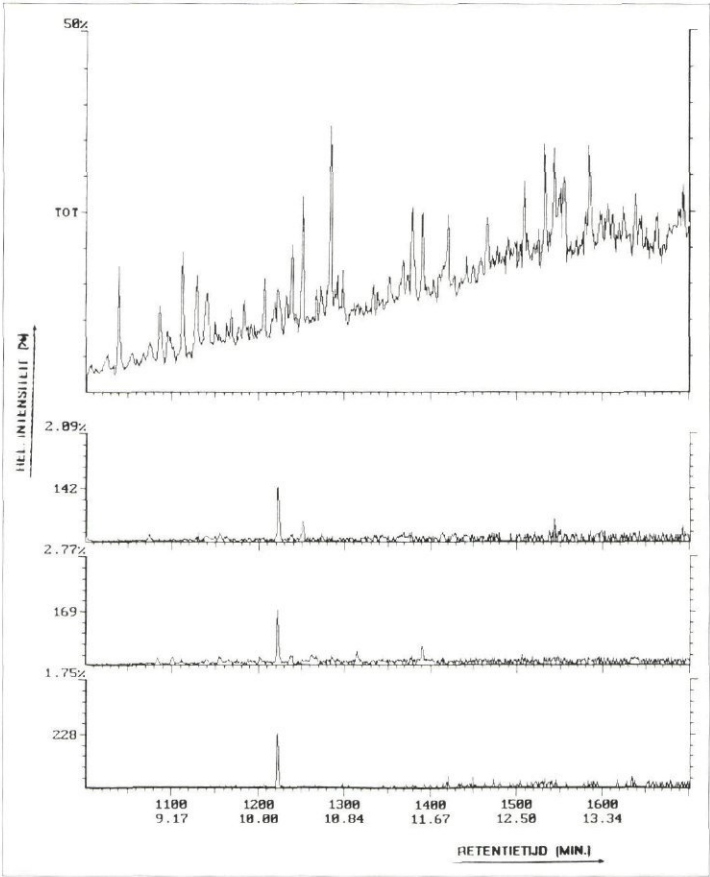
Wanneer we echter alleen enkele speci-fieke massa's uit het massaspectrum van één van de doelstoffen als functie van de tijd weergeven, krijgen we een aantal voor de desbetreffende stof specifieke chroma-togrammen (fragmentogrammen). De combinatie van retentietijd en enkele specifieke massa's (2 tot 4) is in het alge-meen zo uniek, dat van een ondubbel-zinnige identificatie kan worden gesproken. In afbeelding 5b worden als voorbeeld enkele fragmentogrammen van dezelfde analyse als in afbeelding 5a weergegeven. De drie geselecteerde massa's zijn afkomstig uit het in afbeel-ding 4 weergegeven spectrum van MCP. Duidelijk valt waar te nemen dat in het desbetreffende extract MCP aanwezig is.

Kwantificering

Om instrumentvariates zoveel mogelijk uit te sluiten werd de kwantificering volgens de interne-standaardmethode uitgevoerd. Als interne standaard werd gekozen voor 4-broombenzoëzuur. Deze standaard wordt toegevoegd na de extractie en voor de methylering. De componenten kunnen worden gekwantifi-ceerd door vergelijking van hun piek-hoogten of piekoppervlakken in één of meerdere fragmentogrammen met die van de interne standaard. Op grond van de meervoudige analyse van een serie standaarden werd uiteinde-lijk besloten om te kwantificeren op piekoppervlak, omdat deze optie de geringste standaarddeviatie gaf.

Afb. 4 - Electron Impact (EI) spectrum van MCP.

Afb. 5 - a Totaal Ionenstroom Chromatogram (TIC) van een oppervlakte-waterextract; b Fragmentogrammen van enkele voor MCP specifieke massa's van hetzelfde extract.



Controles

Om te controleren of de monstervoor-bewerking goed was verlopen werd een controlestandaard aan de te analyseren monsters toegevoegd. Voor deze stan-daard werd 2,4,5-T gekozen omdat deze stof, voor zover bekend, niet in West-Europa wordt geproduceerd of gebruikt en ze nooit eerder door de WRK in monsters is aangetoond. Uiteraard moet dan bij de analyse een extra monster waaraan geen additie heeft plaatsge-vonden worden geanalyseerd. Aan het extract van dit extra monster wordt dan ook geen 4-broombenzoëzuur toegevoegd, zodat op deze wijze zowel de afwezigheid van 2,4,5-TP als van 4-broombenzoëzuur wordt zekergesteld. Alleen als de recovery van 2,4,5-T aan vastgestelde criteria voldoet, mogen de

analyseresultaten worden gerapporteerd.

Op grond van de hiervoor besproken keuzes en optimalisaties werd vervolgens het concept-analysevoorschrift opgesteld.

Validatie

Het conceptvoorschrift werd zowel bij Kiwa als bij de WRK uitgebreid gevali-deerd door het toe te passen op drink- en oppervlaktewatermonsters waaraan addi-ties van de doelstoffen op verschillende niveaus (0,025 tot 6 µg/l) waren gedaan. De monsters werden in meervoud (4-18 maal) geanalyseerd, waarna de resultaten aan een statistisch onderzoek werden onderworpen. Bij dit onderzoek werden gegevens verkregen over de binnenlab-spreiding (herhaalbaarheid), de bepa-lingsgrenzen, de lineariteit van de kalibra-

TABEL I – Gegevens validatieonderzoek in oppervlakte- en drinkwater (0,25-6,0 µg/l).

Component	Recovery (%)		Relatieve Standaard-deviatie (%)		Aantoon-baarheids-grens (µg/l)	Correlatie-coëfficiënt
	Op.vlakte-water	Drink-water	Op.vlakte-water	Drink-water		
MCP	108	97	22	10	0,03	0,9987
MCPA	110	88	22	5	0,03	0,9988
2,4-DP	81	89	15	10	0,03	0,9988
2,4-D	109	88	19	11	0,03	0,9992
MCPB	84	86	12	7	0,04	0,9976
2,4-DB	107	88	24	13	0,04	0,9994
2,4,5-T	86	83	17	12	0,03	0,9978
BENTAZON	54	73	20	11	0,04	0,9974

tiecurve en recoveries. Ook werd een onderzoek uitgevoerd naar de houdbaarheid van monsters en standaarden. In Tabel I worden de belangrijkste resultaten samengevat.

Uit deze resultaten kunnen we concluderen dat de kalibratiecurven voor alle componenten in het onderzochte concentratiegebied lineair zijn. De aantoonbaarheidsgrenzen liggen in alle gevallen beneden de 0,05 µg/l. De rendementen lijken met uitzondering van bentazon acceptabel. De herhaalbaarheid van het rendement van bentazon is echter zodanig dat, als hiervoor wordt gecorrigeerd, toch een bepaling met voldoende nauwkeurigheid mogelijk is. De metingen zijn voldoende herhaalbaar om een betrouwbaar resultaat te leveren. Onderzoek naar de houdbaarheid heeft opgeleverd dat, mits in een vriezer bewaard, de gemethyleerde standaarden tenminste 3 maanden en stockoplossingen 2 jaar houdbaar zijn. Extracten van drink- en oppervlaktewater zijn, mits in een koelkast bij 4 °C bewaard en als ze direct voor de analyse worden gemethyleerd, tenminste drie maanden houdbaar.

Methode Evaluerend Onderzoek

De resultaten van de methodevalidatie rechtvaardigden een methode evaluerend onderzoek. Het voornaamste doel van dit onderzoek is de reproduceerbaarheid van de methode na te gaan. Ook worden gegevens over de gemiddelde binnenlab-herhaalbaarheid en gemiddelde recoveries onder praktijkomstandigheden verkregen. Uit deze gegevens valt af te leiden of de methode voldoende robuust is, om door verschillende laboratoria te worden toegepast. Hiertoe werd door een vijftal laboratoria twee monsters waaraan de doelstoffen waren geaddeerd in viervoud geanalyseerd. Het ene monster was bereid uit MilliQwater met een additie van circa 0,03 µg/l van iedere doelstof en het andere monster uit oppervlaktewater met een additie van circa 0,3 µg/l. Naast de eigenlijke additiemonsters werden ook de respectievelijke blankomonsters onderzocht. De keuze van de additieniveaus was zodanig dat een indruk verkregen werd van de prestatie van de methode in de omgeving van de norm van 0,1 µg/l. De gegevens die het onderzoek opleverde zijn weergegeven in Tabel II en Tabel III. Nadere beschouwing van Tabel II en Tabel III laat zien dat zowel op een additieniveau van circa 1/4 maal de norm als op een additieniveau van circa 3 maal de norm de recoveries niet significant van 100% afwijken. Doordat de massaspectro-

TABEL II – Resultaten MEO op laag additieniveau (%).

Component	Additie (µg/l)	Gemiddelde herhaalbaarheid	Reproduceerbaarheid	Gemiddelde recovery	Percentage vals negatieven
MCPA	0,02	25	80	155	10
MCPD	0,03	20	140	160	25
MCPB	0,03	40	70	80	30
2,4-D	0,01	30	110	100	40
2,4-DP	0,02	50	90	60	35
2,4-DB	0,03	25	70	80	30
2,4,5-T	0,02	45	70	80	15
BENTAZON	0,03	30	40	110	5

TABEL III – Resultaten MEO op hoog additieniveau (%).

Component	Additie (µg/l)	Gemiddelde herhaalbaarheid	Reproduceerbaarheid	Gemiddelde recovery	Percentage vals negatieven
MCPD	0,29	20	30	90	5
MCPA	0,30	15	30	95	0
MCPB	0,28	15	30	80	0
2,4-D	0,30	15	20	85	0
2,4-DP	0,34	15	30	90	0
2,4-DB	0,36	20	30	60	0
2,4,5-T	0,27	25	40	85	0
BENTAZON	0,27	30	60	65	10

metrische detectie een aparte identificatiestap mogelijk maakt, kan het aantal vals negatieve metingen apart worden weergegeven. Als men het percentage vals negatieve metingen statistisch berekent uit de kwantitatieve gegevens, blijkt dit hoger te liggen dan het percentage dat uit de identificatiestap wordt berekend. De massaspectrometrische detectie maakt dus een hardere uitspraak mogelijk over de aanwezigheid van een component boven de norm dan op grond van de kwantitatieve gegevens alleen mogelijk is.

Toetsing aan de opdracht en conclusie

Bij beschouwing van de chromatogrammen en massaspectra, verkregen door analyse van monsters afkomstig van diverse watertypen is gebleken, dat de methode specifiek is voor de onderzochte verbindingen. Bij vergelijking van de resultaten in Tabel I en Tabel III, blijkt dat de gemiddelde herhaalbaarheid in dezelfde grootteorde ligt als de binnenlab herhaalbaarheid. Hieruit is te concluderen dat de methode robuust is. Uit de tijdens de validatie en de MEO verkregen resultaten valt op te maken dat de methode qua aantoonbaarheidsgrens voldoet aan de in de oorspronkelijke opdracht gestelde voorwaarde; in alle gevallen is deze grens < 0,05 µg/l. Gebaseerd op de methodevalidatie voldoet de methode voor alle stoffen aan de eis dat de recovery minimaal 80% moet zijn. Bentazon vormt hierop met recoveries van resp. 54% en 73% voor oppervlaktewater en drinkwater echter een uitzondering. Een mogelijke oorzaak hiervoor kan wellicht gevonden worden in de afwijkende structuur van deze stof. Een statistische beschouwing van de resultaten van de MEO leert dat de recoveries voor

geen der onderzochte stoffen significant van 100% afwijken.

Een nadere beschouwing leert, dat juistheid en precisie van de resultaten zodanig zijn dat de methode voldoet aan in het Waterleidingbesluit neergelegde voorwaarden voor organochloorbestrijdingsmiddelen. Samenvattend kan worden gesteld dat de methode voldoende specifiek, juist, precies en robuust is om een adequate bewaking van de norm van 0,1 µg/l mogelijk te maken. Verder is door de keuze van vaste fase extractie de monster-voorbewerking gemakkelijk te automatiseren en wordt hierdoor ook het oplosmiddelengebruik beperkt.

Verantwoording

Hoewel het zwaartepunt van de in dit artikel beschreven werkzaamheden ligt in de periode na maart 1990, werden ook in de periode voor deze datum belangrijke bijdragen aan het totstandkomen van het uiteindelijke voorschrift geleverd. De dank van de auteurs gaat dan ook uit naar alle leden, die te eniger tijd tot de taakgroep hebben behoord.

Samenstelling van de groep

Met de coördinatie was de heer R. de Groot (WRK) belast. Het secretariaat werd gevoerd door de heer M. Boer (PWN). Van juni 1988 tot maart 1990 hebben de heer T. de Booij (DeltaN); de heer R. Geerdink (RIZA); mevrouw G. Geerdink-Wijn (WMO); de heer H. Hartman (GWG); de heer T. Noij (Kiwa) en mevrouw P. Scholte (WRK) deel van de groep uitgemaakt. Vanaf maart 1990 waren de heer A. Burger (GWA); mevrouw M. van der Kooij (Kiwa); mevrouw M. Liefhebber (PWN);

de heer K. Miermans (RIZA) en mevrouw P. Scholte (WRK) actief.

De werkzaamheden door Kiwa werden uitgevoerd in het kader van het VEWIN-onderzoekprogramma.

Literatuur

1. Scholte-Veenendaal, P. W. (1990). *Bepaling van chloorfenoxycarbonzuren en bentazon in water*. Verslag onderzoeksstage Rijksuniversiteit Utrecht, Nieuwegein (WRK)

2. Kooi, M. M. E. van der (1993). *Ontwikkeling van een bepalingmethode voor chloorfenoxycarbonzuren en bentazon in water*. Nieuwegein (Kiwa rapport SWI 93.120)

• • •

Waterbedrijf Europoort gaat watermeters en keerkleppen plaatsen

Waterbedrijf Europoort zal in een periode van 10 jaar watermeters en keerkleppen plaatsen in 400.000 woningen in Rotterdam, Dordrecht, Capelle a/d IJssel, Albrandswaard en andere gemeenten waar nog onbemeterde situaties voorkomen. Wie een watermeter heeft, betaalt een bedrag per kubieke meter en een vastrecht. Voor het verbeteren van de beveiliging benut het bedrijf de mogelijkheid om tegelijk met de meter in elke woning een keerklep te plaatsen. Dat is een voorziening die er voor zorgt dat er geen water vanuit de woning in het leidingnet terug kan stromen.

Voor het grootschalige project is een voorbereidingstijd nodig van ongeveer een jaar. Dat betekent dat in het voorjaar van 1997 de eerste watermeters zullen worden geplaatst. Maar voor het zover is krijgt iedereen een brochure thuisgestuurd waarin vragen worden beantwoord als 'wanneer wordt onze wijk bemeterd', 'hoe kan ik eerder dan gepland van een watermeter gebruikmaken', 'hoeveel ga ik straks waarschijnlijk betalen' en 'hoe kan ik mijn waterverbruik terugdringen?'. Consumenten hoeven geen contact op te nemen met hun waterleiding- of energiebedrijf. Alle informatie wordt automatisch en tijdig verstrekt.

Het plaatsen van de watermeters wordt gecombineerd met het aanbrengen van de terugstroombeveiliging in iedere woning. Hierdoor blijven de totale kosten zo laag mogelijk. Omdat het plaatsen van een terugstroombeveiliging uit oogpunt van volksgezondheid prioriteit heeft, zal worden gestart in de oude wijken, waar zich de oudste binneninstallaties bevinden. De nieuwere wijken zullen als laatste aan de beurt zijn. Bij nieuwbouw en ingrijpende renovaties wordt vanaf de start van het project direct bemeterd.

Wie al eerder gebruik wil maken van een watermeter kan deze na ontvangst van de brochure aanvragen. Voor de plaatsing van een meter op verzoek wordt afhankelijk van de technische situatie een standaard bedrag in rekening gebracht.

Voor iedereen die straks door de verandering van tariefstructuur met een hogere waternota geconfronteerd wordt geldt een gewenningsperiode; de hogere waternota zal pas in het 4e jaar volledig zijn doorgevoerd. (Persbericht WBE)

PWN en WLZK tekenen intentieverklaring tot samengaan

NV PWN Waterleidingbedrijf Noord-Holland en Waterleidingbedrijf Zuid-Kennemerland NV hebben op 15 april jl. op het kantoor van WLZK in Velsbroek een intentieverklaring ondertekend, waarin wordt uitgesproken dat beide bedrijven het voornemen hebben te komen tot een overname door PWN van alle aandelen van WLZK. In de komende periode zullen de onderhandelingen hiertoe worden voortgezet. Het streven is erop gericht dat eind juni 1996 de overdracht van de aandelen zal plaatsvinden, waarna binnen een jaar WLZK in de PWN-organisatie zal worden geïntegreerd en WLZK als zelfstandige organisatie zal ophouden te bestaan.

Voor het personeel van beide bedrijven geldt dat er geen gedwongen ontslagen als gevolg van de fusie zullen vallen. De voorgenomen fusie past in het provinciale Beleidsplan Openbare Drinkwatervoorziening Noord-Holland, waarin het verminderen van het aantal waterleidingbedrijven in de provincie wordt nagestreefd. PWN en WLZK werken overigens al geruime tijd samen op verschillende terreinen. Zo werd in 1993 de herstelplaats van watermeters inclusief personeel van WLZK door PWN overgenomen. Beide waterleidingbedrijven hebben zitting in de stuurgroep Drinkwatervoorziening Noord-Holland, waarin wordt gesproken over de toekomstige drinkwatervoorziening in de provincie. WLZK koopt momenteel reeds drinkwater in bij PWN en Gemeentewaterleidingen Amsterdam. Dit mede in het kader van het provinciale beleid om de grondwateronttrekking uit de duinen te verminderen.

Door de fusie zal tevens een aaneengesloten distributiegebied ontstaan. De gezamenlijke drinkwateromzet van beide bedrijven bedraagt ruim 100 miljoen kubieke meter per jaar.

De intentieverklaring werd ondertekend

door ir. E. G. H. Vreedenburgh, algemeen directeur van PWN en dr. ir. P. J. H. Schnackers en mr. R. S. J. M. Bakker, beiden gedelegeerd commissaris van WLZK. (Persbericht PWN/WLZK)

RIZA organiseert bijeenkomst

Het RIZA organiseert een bijeenkomst 'Op zoek naar de natuur van rivieren'. De bijeenkomst vindt plaats op 30 mei 1996 in het vergadercentrum Jonkerbosch in Nijmegen.

Nadere inlichtingen: Bureau Routine, mevrouw Verheij-Van der Linden, Alligatorstraat 29, 6532 AS Nijmegen, telefoon 024-355 55 03 en RIZA, drs. R. Postma, telefoon 026-368 85 47.

Frankrijk komt verplichtingen Rijnzoutverdrag niet na

Nederland bezint zich op diplomatieke stappen tegen Frankrijk, omdat dit land al jaren zijn financiële verplichtingen uit het Rijnzoutverdrag niet nakomt. Verkeer en Waterstaat en Buitenlandse Zaken overleggen momenteel over de aanpak, zo blijkt uit de antwoorden van minister Jorritsma op kamervragen van het CDA. Die wilde weten waarom Frankrijk nog steeds niet de eenmalig verschuldigde 9,7 miljoen gulden heeft overgemaakt. Het Rijnzoutverdrag (1976) is opgesteld om de verzilting van het Rijnwater tegen te gaan, onder meer door lozingen van Franse kalimijnen terug te dringen.

In 1991 is in een zogenoemd aanvullend protocol op het Rijnzoutverdrag vastgelegd dat de vier Rijnsoeverstaten via een bepaalde verdeelsleutel zouden meebetalen aan een Nederlands project in de Wieringermeer. Het gaat hier om een plan om zout kwelwater niet langer in het IJsselmeer te lozen, maar op de Waddenzee. Dit project, waarvan de werkzaamheden al zijn gestart, is van groot belang voor de drinkwatervoorziening.

Volgens Jorritsma hebben Duitsland en Zwitserland intussen wel betaald. Ondanks herhaalde navraag en het verstrekken van de gegevens over het project, blijven de Fransen tot dusver echter in gebreke.

Volgens de afspraken had Parijs al vóór 1 februari 1995 over de brug moeten komen. Vorige maand hebben Nederlandse ambtenaren tijdens een bijeenkomst van de Internationale Rijncommissie de hand opgehouden. 'Navraag naar de reden voor het nog immer achterwege blijven van de betaling, leverde geen bevredigend antwoord op', stelt Jorritsma vast. (ANP)