

NN31545.1823

STARINGGEBOUW

ICW nota 1823

december 1987



nota

instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen

BEPALING VAN HET GEHALTE AAN NIET VLUCHTIGE KOOLWATER-
STOFFRACTIE AFKOMSTIG VAN MINERALE OLIE MET BEHULP VAN
GASCHROMATOGRAFIE EN INFRAROOD-SPECTROFOTOMETRIE

M. Pennings
drs. J. Harmsen
drs. M. van Leeuwen*

* Tauw-Infraconsult BV, Deventer

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-
middelen, 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

19 JAN 1988

1 sn = 264601



INHOUD

	blz.
1. INLEIDING	1
2. ONDERWERP	2
3. TOEPASBAARHEID	3
4. TERM EN DEFINITIE	4
5. BEGINSSEL	5
6. REGENTJA	6
7. TOESTELLEN EN HULPMIDDELEN	8
8. MONSTERNEMING	9
9. WERKWIJZE	
9.1. Voorbehandeling van het monster	10
9.2. Infrarood methode	11
9.3. Gaschromatografische methode	13
10. VERSLAG	18
LITERATUUR	19
BIJLAGE	20

1. INLEIDING

Deze nota is tot stand gekomen omdat er bij het landfarmings project te Wijster behoefte was aan een goede reproduceerbare methode om het gehalte aan niet vluchtige koolwaterstoffractie afkomstig van minerale olie in grond te bepalen. Als de voorlopige praktijkrichtlijnen uit het boek bodembescherming 55b van het V.R.O.M. worden gehanteerd blijken er toch te veel vrije factoren te zijn en aan het integreren van een chromatogram wordt geen aandacht besteedt. In de NNI werkgroep Ontsluitings- en meettechnieken voor organische parameters wordt momenteel aandacht besteed aan het ontwerpen van een norm voor de bepaling van "olie". In deze nota zijn tevens de resultaten van discussies van deze groep verwerkt. Deze nota zal dan ook als concept gebruikt worden voor het opstellen van een NEN-norm (NEN 5733).

2. ONDERWERP

Deze norm beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van het gehalte aan niet vluchtige koolwaterstoffractie afkomstig van minerale olie in grond met behulp van gaschromatografie en infraroodspectrofotometrie.

Tot op heden is er nog altijd een te ruime definitie voor "minerale olie" waar het de gaschromatografie betreft. Het is daarom ook beter om in plaats van olie over de niet vluchtige koolwaterstoffractie afkomstig van minerale olie te spreken.

Opmerking:

De INFRAROOD METHODE kan worden gebruikt als screenings-methode. De GASCHROMATOGRAPHISCHE METHODE geeft informatie over het gehalte en de soort verbindingen afkomstig van de niet vluchtige koolwaterstoffractie van minerale olie.

3. TOEPASSINGSGEBIED

De norm is van toepassing op de bepaling van het gehalte aan de niet vluchtige koolwaterstoffractie van minerale olie in grond. De methode is ook van toepassing indien de olie relatief veel (meer dan 55%) aromaten en/of benzine bevat.

De aantoonbaarheidsgrens bedraagt 100 mg/kg droge stof. De analyse van de vluchtige koolwaterstoffractie staat beschreven in NEN 5733.

4. TERM EN DEFINITIE

Niet vluchtige koolwaterstoffractie afkomstig van minerale olie:
Verbindingen die met freon (1,1,2-trichloor-1,1,2,-tri-fluorethaan) uit grond isoleerbaar zijn onder de omstandigheden van deze norm, die niet aan "florisil" adsorberen en chromatografeerbaar en vervolgens detecteerbaar zijn met een bij de in deze norm beschreven gaschromatografische condities en retentietijden groter dan die van de n-alkaan met 10 koolstofatomen en kleiner dan de n-alkaan met 40 koolstofatomen.

Opmerking:

Dit zijn in hoofdzaak zwak polaire verbindingen met alifatische en/of C-H bindingen.

5. BEGINSSEL

De minerale-oliehoudende grond wordt geëxtraheerd met freon. Aan het extract wordt "florisil" toegevoegd om polaire stoffen te verwijderen. Voor een indicatie kan van het freon extract de extincties van de CH₂-absorptieband bij circa 2925 cm⁻¹, de CH₃-absorptie bij circa 2958 cm⁻¹ en de aromatische absorptieband bij circa 3030 cm⁻¹ worden gemeten. Deze zijn een maat voor de hoeveelheid niet vluchtige component afkomstig van minerale olie.

Het gehalte in het monster wordt berekend uit de gemeten extincties met behulp van experimenteel bepaalde extinctiecoëfficiënten. Het verkregen gehalte is een indicatie van het oliegehalte.

Voor de kwantificering word een gedeelte van het freonextract overgebracht in hexaan en gaschromatografisch geanalyseerd. Het totale piekoppervlak vanaf decaan (C-10) tot n-tetracontaan (C-40) is een maat voor de hoeveelheid niet vluchtige minerale olie. Het gehalte aan niet vluchtige minerale olie in het monster wordt berekend met behulp van een externe standaard bestaande uit een diesel/motorolie mengsel.

Opmerking:

Indien de infrarood-methode een gehalte beneden de referentie waarde geeft is er meestal geen reden de gaschromatografisch methode toe te passen. Het gehalte kan dan worden opgegeven als kleiner dan de referentie waarde.

Voor gehalten boven de referentie waarde dient naast de infrarood-methode een bevestiging met behulp van gaschromatografie uitgevoerd te worden. Uit deze additionele informatie kan tevens het kooktraject en een kwalitatieve indicatie van de soort minerale olie verkregen worden.

6. REAGENTIA

Gebruik alleen reagentia van analytische zuivere kwaliteit.

6.1: Chemicalien voor extractie.

6.1.1: 1,1,2-trichloor-1,2,2-trifluorethaan, $C_2Cl_3F_3$, geschikt voor toepassing in de infrarood-spectrometrie

Opmerking:

Dit oplosmiddel wordt in deze norm korthedshalve met "freon" aangeduid.

6.1.2: "Florisil", korrelgrootte 150-250 μm (60-100 mesh), gedurende 16 h verhit bij 140^o C en vervolgens bewaarde in een exsiccator.

Opmerking:

"Florisil" is de handelsnaam voor een uit diatomeeën bereide, voornamelijk uit watervrij magnesiumsilicaat bestaande, stof.

6.2: Chemicalien voor Infrarood-spectrometrie.

6.2.1: Laurylzuuroplossing. Los 2 g Laurylzuur op in 1 L freon (6.1.1)

6.2.2: n-Hexadecaanoplossing. Los 200 mg n-hexadecaan op in 1 L freon (6.1.1)

6.2.3: Natriumsulfaat, Na_2SO_4 , watervrij, gedurende 3 h gegloeid bij 500^o C en vervolgens bewaard in een exsiccator.

6.3: Chemicalien voor Gaschromatografie.

6.3.1: n-hexaan.

6.3.2: Externe standaard, bestaande uit gelijke delen uitgeblazen diesel en motorolie (20W40) opgelost in n-hexaan.

Opmerking:

De standaard dient volledig in het te integreren gebied te vallen. De RIZA standaard met gelijke delen uitgeblazen diesel en motorolie (20W50), gaf bij de door het ICW aangeschafte valvoline motorolie (20W50), nog geen volledig horizontale basislijn aan het eind van het chromatogram. Om deze reden is er overgestapt op motorolie (20W40) die ook niet volledig aan de gestelde voorwaarden voldoet. Verder onderzoek zal moeten aantonen wat een geschikte standaard is.

7. TOESTELLEN EN HULPMIDDELEN

- 7.1: Glazen monsterpotten, 500 ml, wijdhalzig met een kunstof schroefdeksel waarin een teflon of aluminium inlegfolie.
- 7.2: Homogenisatie hulpmiddelen (nog onbekend).
- 7.3: Schudmachine of ultrasoon-tril apparaat.
- 7.4: Infrarood-spectrofotometer.
- 7.5: Afsluitbare kwartscuvetten, geschikt voor IR-metingen, met een optische weglengte van 0,5 cm.
- 7.6: Gaschromatograaf met een gepakte, wide bore of cappilaire kolom met een apolaire immobiele fase (vb. CP-Sil 5) en een vlamionisatie detector en een mogelijkheid voor een directe injectie; met gebruikelijke hulpmiddelen.
- 7.7: Kuderna Danish indampapparatuur.
- 7.8: Integrator met mogelijkheid de machine blanko af te trekken en herintegratie met een eventueel nieuw te trekken basislijn.
- 7.9: Gebruikelijk laboratoriumglaswerk.

8. MONSTERNEMING

Raadpleeg voor de monsterneming:

NEN 5740 monsternemings-strategie.

NEN 5741 boormethoden en bemonsteringsapparatuur.

NEN 5743 grond, organisch en vluchtig.

NEN 5743a grond, organisch, niet vluchtig.

9. WERKWIJZE

9.1. Voorbehandeling van het monster

9.1.1. Homogenisatie en drogen

Hierover kan nog geen uitsluitsel worden gegeven. Mogelijkheden zijn:

- extractie aceton/freon nadeel: Verontreiniging freon met aceton of sporen uit de aceton.

- chemisch drogen met $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ en homogeniseren in mortier nadeel: Eventueel insluiten van niet vluchtig koolwaterstoffractie afkomstig van minerale olie en het verlies van relatief vluchtige componenten.

- cryogeen chemisch drogen met Na_2SO_4 en vermalen nadeel: Eventueel insluiten van niet vluchtig koolwaterstoffractie afkomstig van minerale olie en het is een relatief ingewikkelde methode.

9.1.2. Extractie

Weeg circa 30 g homogeen monster tot op 0.1% nauwkeurig af in een fles van 50 ml met brede hals en schroefdop. Voeg 20.0 ml freon toe en sluit de fles. Plaats de fles gedurende 15 minuten in een ultrasoon bad. Laat de vaste fase bezinken en filtreer de bovenstaande freon door een glasvezelfilter waarop zich circa 1 g natriumsulfaat bevindt, in een goed afsluitbare maatkolf van 50 ml.

Voeg wederom 20.0 ml freon toe en herhaal bovenstaande extractie procedure. Vul de maatkolf aan tot de maatstreep met freon en meng. Voeg aan het filtraat 1 g "florisil" toe, sluit de maatkolf af en schud het extract gedurende 30 minuten met de schudmachine.

9.2. Infrarood methode

9.2.1. Infrarood-meting

Controleer de goede werking van de infrarood-spectrofotometer (7.4) volgens de instructies in de handleiding van het instrument. Voer een absolute controle uit door van de n-hexadecaan-oplossing (6.2.2) de extinctie te meten op de maxima bij circa 2925 cm^{-1} en circa 2958 cm^{-1} tegen freon in de referentiebundel. Bereken de twee extinctiecoëfficiënten. De berekende waarden mogen niet meer zijn dan $0,1 \text{ ml}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$ afwijken van de theoretische waarden. De theoretische waarden bedragen $4,0 \pm 0,1$ en $1,5 \pm 0,1 \text{ ml}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$.

Decanteer het freon filtraat (verkregen volgens 8.1 in een cuvet (7.5) en sluit de cuvet af. Bij het vullen van de cuvet mag geen "florisil" in de cuvet komen.

Plaats de cuvet in de monsterbundel van de spectrofotometer. Stel het instrument bij 3125 cm^{-1} in op 100% transmissie. Neem het spectrum op van 3125 tot 2800 cm^{-1} .

Bepaal de extinctie op de maxima bij circa 2925 cm^{-1} en 3030 cm^{-1} .

Indien een van de maxima en extinctie heeft boven circa 0,8 moet het extract worden verdund met freon (verdunningsfactor f). Voeg aan het verdunde extract opnieuw 1 g "florisil" toe en schud gedurende 30 minuten en meet opnieuw.

9.2.2. Berekening

Het olie"gehalte" kan berekend worden met:

$$O_i = \left(\frac{f \cdot C_4 \cdot V}{M \cdot L} \right) \cdot \left(\frac{E_1}{C_1} + \frac{E_2}{C_2} + \frac{E_3}{C_4} \right)$$

waarin:

O_i = het "olie"gehalte in mg per kg droge grond

f = de toegepaste verdunningsfactor

M = de massa van de droge grond in grammen (het is nog niet bekend op welke wijze de grond gedroogd gaat worden)

l = de optische weglengte, in cm

E_1 = de extinctie bij 2958 cm^{-1}

E_2 = de extinctie bij 2925 cm^{-1}

E_3 = de extinctie bij 3030 cm^{-1}

C_1 = de specifieke extinctiecoëfficiënt van de CH_3 -absorptieband op het maximum bij circa 2958 cm^{-1} , experimenteel vastgesteld uit een aantal minerale-olieprodukten, in $\text{ml}/(\text{mg} \cdot \text{cm})$
(= 8,3 ± 0,3 $\text{ml}/(\text{mg} \cdot \text{cm})$)

C_2 = de specifieke extinctiecoëfficiënt van de CH_2 -absorptieband op het maximum bij circa 2925 cm^{-1} , experimenteel vastgesteld uit een aantal minerale-olieprodukten, in $\text{ml}/(\text{mg} \cdot \text{cm})$
(= 5,4 ± 0,2 $\text{ml}/(\text{mg} \cdot \text{cm})$)

C = de specifieke extinctiecoëfficiënt van de aromatische CH -absorptieband op het maximum bij circa 3030 cm^{-1} , experimenteel vastgelegd uit een aantal minerale-olieprodukten, in $\text{ml}/(\text{mg} \cdot \text{cm})$
(= 0,9 ± 0,1 $\text{ml}/(\text{mg} \cdot \text{cm})$)

C_4 = de experimenteel bepaalde correctiefactor ter compensatie van koolstofatomen, die volledig zijn gesubstitueerd door andere atomen dan waterstof ($C_4 = 1,4$)

V = volume van het monsterextract in ml (50 ml)

Indien het gehalte lager is dan een referentie waarde x mag in de rapportage worden opgenomen $O_i < x$.

Als het gehalte groter is dan x dient verificatie met gaschromatografie plaats te vinden. Bij opgave van een werkelijk gehalte dient het gehalte verkregen met gaschromatografie te worden weergegeven.

9.3. Gaschromatografische methode

9.3.1. Concentrerings ten behoeve van gaschromatische bepaling

Pipetteer 25 ml van het freonextract (9.1.2) in het Kuderna Danish indampapparaat (7.7) en voeg 1 ml n-hexaan (6.3.1) toe, concentreer tot 1 a 5 ml. Verwijder de puntbuis en concentreer het extract verder door overblazen met stikstof tot 1 ml.

9.3.2. Gaschromatografische condities

Kolom : gepakte, wide bore of cappilaire kolom
Fase : apolaire fase zoals: CP-sil-5 CB, OV-1, SE-30
Draaggas : inert gas
Injectie : directe injectie, injectietemperatuur gelijk aan de uitstooktemperatuur
Temperatuur : -begintemperatuur 65° C
-eindtemperatuur minuten 300° C
-temperatuurprogramma zodanig dat alle n-alkanen basislijn-gescheiden worden weergegeven. Dit is ook afhankelijk van het schotelgetal van de kolom.
-uitstookprogramma; 10 minuten op eindtemperatuur + 25° C.
Het uitstookprogramma wordt niet opgenomen in de meting.

9.3.3. Gaschromatografische meting

Stel de gaschromatograaf zo in dat een voldoende scheiding wordt verkregen en zorg ervoor dat gasstromen en temperaturen stabiel zijn. Injekteer de standaard oplossing en registreer het chromatogram. Maak vervolgens een "machine" blanco door de meting te starten zonder iets te injecteren. Injekteer daarna dezelfde hoeveelheid monster als er van de standaard is geïnjecteerd. Meet regelmatig de standaard oplossing en de "machine" blanco.

9.3.4. Wijze van integreren

Om een chromatogram op de juiste wijze te integreren moeten er enkele goede afspraken worden gemaakt (Pennings 1987).

- Om te beginnen wordt er van het chromatogram van het oliemonster het chromatogram van een "machine" blanco afgetrokken om bleeding als gevolg van de temperatuurprogrammering tegen te gaan. Een blanco is de opname van het verloop van het detector signaal gedurende het temperatuurprogramma. Bij een blanco wordt niets geïnjecteerd (zie fig.1;B).
- Vervolgens moet er een oppervlak afgebakend worden in het chromatogram.

Het beginpunt van deze lijn ligt in de buurt van de retentietijd van de n-alkaan met 10 koolstof-atomen (decaan kookpunt=174^o C).

In die buurt wordt het laagste punt opgezocht en als beginpunt voor de integratie gebruikt.

Als eindpunt van de integratie wordt het einde van het chromatogram gebruikt. Dat eindpunt ligt voor de retentietijd van de n-alkaan met 40 koolstof-atomen(n-tetracontaan kookpunt=525^o C).

- Het te integreren oppervlak moet voldoende groot en reproduceerbaar zijn. Wanneer er een chromatogram ontstaat dat een vrij vlak verloop heeft met andere woorden het geïntegreerde oppervlak is relatief klein is ten opzichte van de variatie van de blanco dan is de invloed van het aftrekken van de blanco vrij groot.

Er moet dus voor gezorgd worden dat het geïntegreerde oppervlak groot is ten opzichte van de variatie van de blanco. Dit is te bewerkstelligen door de de bleeding te beperken en/of voldoende monster te injecteren.

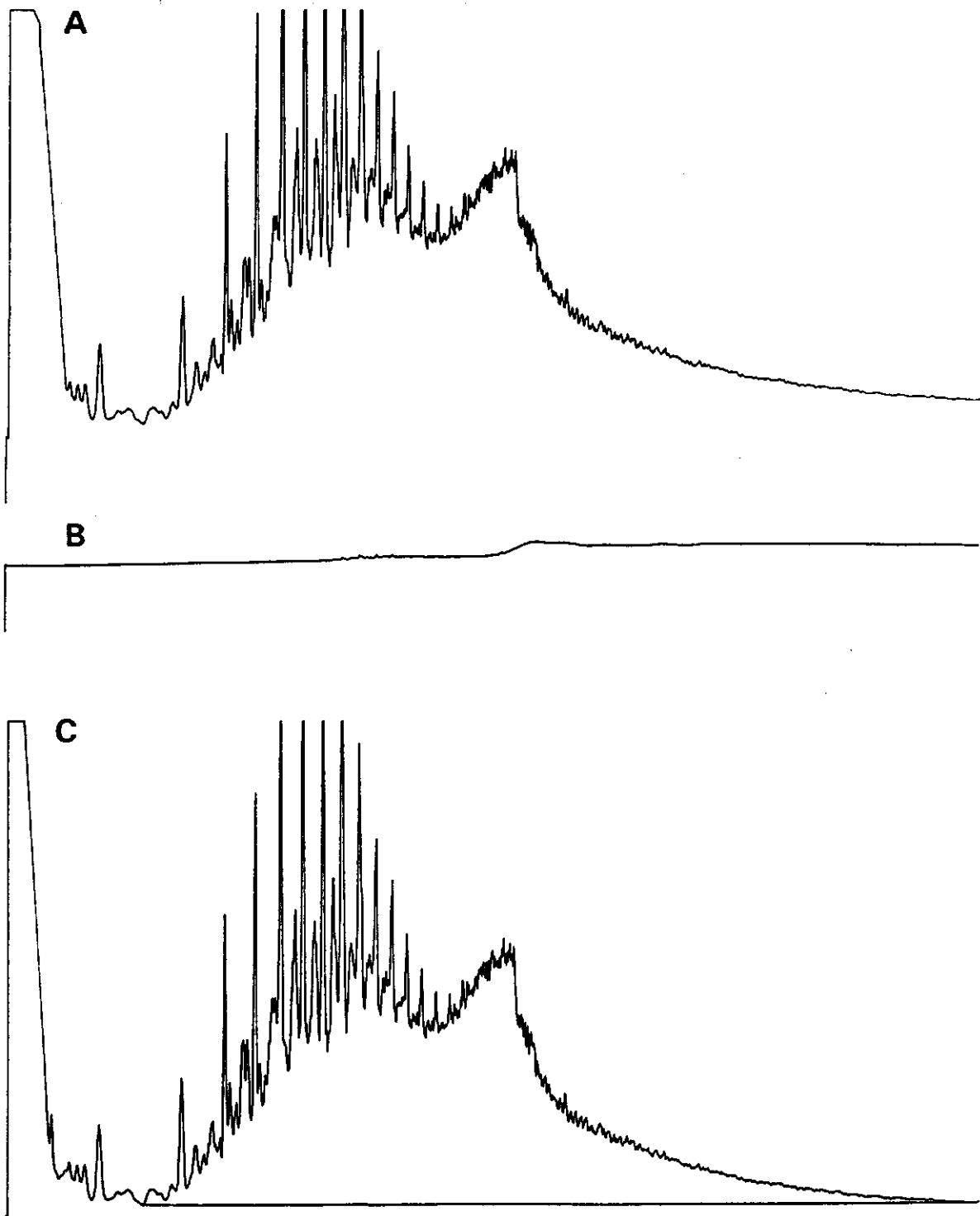


Fig. 1. Wijze van interpreteren.

A = origineel chromatogram

B = "machine" blanco

C = origineel chromatogram min "machine" blanco en het geïntegreerde oppervlak

9.3.5. Berekening

Bereken het gehalte aan niet vluchtige koolwaterstoffractie, afkomstig van minerale olie, in grond met de formule.

$$O_g = \frac{A_m}{A_s} \cdot C \cdot \frac{E \cdot 2}{M}$$

waarin:

O_g = het "olie"gehalte in mg per kg droge grond

A_m = het geïntegreerde oppervlak van het monster (na aftrek blanko)

A_s = het geïntegreerde oppervlak van de standaard oplossing (na aftrek blanko)

C = de concentratie van de standaard oplossing in mg "olie" per liter

E = het aantal ml monsterextract (dit wordt met 2 vermenigvuldigd omdat de helft van het extract voor de gaschromatografische methode wordt gebruikt)

M = de massa van de droge grond in grammen (het is nog niet bekend op welke wijze de grond gedroogd gaat worden)

10. VERSLAG

Vermeld in het verslag:

- a. de gegevens die noodzakelijk zijn voor het indentificeren van het monster;
- b. de toegepaste methode: volgens NEN 5733;
- c. het gehalte aan niet vluchtige koolwaterstoffractie afkomstig van minerale olie, in mg/kg(droge grond) afgerond op hele miligrammen;
- d. de eventuele bijzonderheden, tijdens de bepaling waargenomen;
- e. alle niet in de norm voorgeschreven handelingen, die het resultaat kunnen hebben beïnvloed;
- f. kwalitatieve informatie door vermelding:
 - kooktraject koolwaterstoffen (zie tabel; bijlage 1)
 - aanwezigheid van pieken, met een retentietijd kleiner dan die van de n-alkaan met 10 koolstof atomen (decaan), waardoor de grond ook vluchtige koolwaterstoffen kan bevatten.
 - niet horizontaal zijn van de basislijn aan het einde het chromatogram, waardoor de grond vermoedelijk hoogkokende koolwaterstoffen bevat.

Opmerking:

Het kan voorkomen dat er is een monster veel stoffen voorkomen die 10 koolstof atomen bevatten waardoor het beginpunt van de integratie moeilijk te bepalen is. Een mogelijke oplossing voor dit probleem is de temperatuurprogrammering later in te zetten waardoor het chromatogram wat uitgerekt wordt. Ook kan een kolom met meer scheidend vermogen worden gebruikt. Echter in bodemonsters zal dit probleem zich zelden voordoen omdat deze stoffen makkelijk verdampen.

Ook kunnen er zich problemen voordoen wanneer het eindpunt van de integratie niet te bepalen is. Dit kan voorkomen in monsters die "veel" hoogkokend component (residu) bevatten. Dit probleem wordt vaak zichtbaar wanneer de basislijn niet naar zijn nul-waarde terug loopt. Bij een dergelijk monster dient in de rapportage opgenomen te worden dat het monster hoogkokende componenten bevat en dat deze niet in het vermelde gehalte zijn opgenomen.

LITERATUUR

NEN 6675

GESCHIERE, F., De bepaling van minerale olie, Rijkswaterstaat Dienst-
binnenwateren/RIZA

ISO 3924, kookpunctentabel

PENNINGS, M. (1987), nota 1824: De invloed van kolomkeuze en de wijze
van integreren bij de gaschromatografische bepaling van
minerale olie. Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuis-
houding.

Bijlage 1.

Koolstof nr.	Kookpunt, °C
2	-89
3	-42
4	0
5	36
6	69
7	98
8	126
9	151
10	174
11	196
12	216
13	235
14	253
15	271
16	287
17	302
18	317
19	331
20	344
21	356
22	369
23	380
24	391
25	402
26	412
27	422
28	432
29	441
30	450
31	459
32	468
33	476
34	483
35	491
36	498
37	505
38	512
39	518
40	525
41	531
42	537
43	543
44	548

KOOKPUNTEN NORMAAL-ALKANEN
150 3924