

NN31050,86-02

1986-02

stora

Analyse van zuiveringslib

op

polycyclische aromatische koolwaterstoffen

Onderzoek en analysevoorschrift

BIBLIOTHEEK
STARINGEN

stora

postbus 414, 2280 AK rijswijk



070-99.11.33

stichting toegepast onderzoek reiniging afvalwater

Analyse van zuiveringsslib
op
polycyclische aromatische koolwaterstoffen
Onderzoek en analysevoorschrift



0000 0303 0562

24 11 1993

	Inhoud	I
	Ten geleide	1
	SAMENVATTING	2
1	INLEIDING - PROBLEEMSTELLING	3
2	DOELSTELLING	4
3	ONDERZOEK PROGRAMMA	5 - 6
3.1	Toepassing PCB-chloorpesticidenvoorschrift	5 - 6
3.2	Toetsing van het voorschrift met verschillende slibmonsters	6 - 13
3.3	Bespreking van de resultaten	14 - 15
3.3.1	vergelijking van de verschillende monstertypes	14
3.3.2	vergelijking van de verschillende PAK-types in de verschillende monsters	14 - 15
3.3.3	onderste analysegrens	15
4	REPRODUCEERBAARHEID EN VERGELIJKBAARHEID VAN DE ANALYSERESULTATEN IN DE VERSCHILLENDE STAPPEN VAN DE PAK-ANALYSE	16 - 26
4.1	Uitgevoerde onderzoeken, inclusief ringonderzoeken	16 - 24
4.2	Bespreking van de meetresultaten	25 - 26
5	CONCLUSIES	27

BIJLAGEN I t/m V : Chromatorgrammen van de PE-eluatens 28 - 32

ANALYSEVOORSCHRIFT

Ten geleide

De betekenis van getalwaarden voor gehalten aan stoffen in slib van rioolwaterzuiveringsinrichtingen wordt bepaald door de nauwkeurigheid van de analysemethode en de spreiding van de uitkomsten.

Het voorliggende rapport bevat een voorschrift voor het analyseren van zuiveringsslib op polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) en het verslag van het onderzoek dat daaraan ten grondslag ligt. Afhankelijk van het type PAK ligt de ondergrens voor analyse bij 0,01 à 1 mg PAK/kg droge stof. De standaarddeviatie varieert van 25% tot 50%, afhankelijk van het drogestofgehalte van het slib.

Het voorschrift sluit aan op eerder STORA-onderzoek dat uitmondde in een analysevoorschrift voor de bepaling van organochloorverbindingen en polychloorbifenylen.

Het project werd uitgevoerd* door het Keuringsinstituut voor Waterleiding-artikelen KIWA N.V., namens de STORA begeleid door dr. W. Fieggen (voorzitter), ing. G.H.W. Baalhuis, drs. V.W.J. van de Berge en drs. P.C.M. Frintrop.

Het Hoogheemraadschap van de Uitwaterende Sluizen in Kennemerland en Westfriesland, de Dienst Binnenwateren/RIZA, TAUW Infraconsult B.V. en het Gemeentelijk Centraal Milieu Laboratorium Amsterdam leverden door hun medewerking aan ringonderzoeken een belangrijke bijdrage aan het welslagen van het project.

Rijswijk, mei 1986

De directeur van de STORA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

*

De Onderzoekadviescommissie, die tot dit project adviseerde, bestond uit:
prof.ir. A.C.J. Koot (voorzitter), drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff (secretaris) en
prof.dr. P.G. Fehr, ir. R. Karper, drs. S.P. Klapwijk, ir. A.A. van der Koppel, dr. E.J.M.
Kobus, ir. C.H. Kuggeleijn, ir. J.S. Kuyper, ir. Tj. Meijer, ir. H.M.J. Scheltinga,
dr.ir. B.W. Scholte Ubink, ir. J. van Selm, drs. A.A. Wismeijer (leden)

SAMENVATTING

Onderzoek is uitgevoerd naar de mogelijkheid Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK's) in afvalwaterzuiveringslib te analyseren.

Gezien de grote overeenkomsten in fysisch karakter van deze stoffen met polychloorbifenylen en chloorpesticiden, waarvoor reeds een analyse-voorschrift aanwezig was (STORA 1984), is nagegaan in hoeverre dit voorschrift was toe te passen op de PAK-analyse.

Met een geringe aanpassing van het PCB-pesticiden voorschrift en een uitbreiding voor wat betreft de specifieke PAK-meting met hogedruk-vloeistofchromatografie, is een gecombineerd voorschrift ontstaan voor de analyse van zowel PCB's, chloorpesticiden en polycyclische aromatische koolwaterstoffen in afvalwaterzuiveringslib. De onderste analyse-grens voor de PAK's ligt beneden 0,01-1 mg/kg droge stof, afhankelijk van het type PAK.

Als gidsstoffen voor de PAK's zijn de 6 Borneff stoffen gekozen.

Andere PAK's (de overige van de 16 EPA-stoffen) kunnen met deze methode eveneens geanalyseerd worden.

De standaarddeviatie voor de Borneff-stoffen is 25 tot 50 %, afhankelijk van het drogestofgehalte van het slibmonster.

1 INLEIDING - PROBLEEMSTELLING

Rioolwaterzuiveringsinrichtingen behandelen afvalwater van huishoudelijke en industriële oorsprong. Het zuiveringsproces is gebaseerd op biologische afbraakprocessen. Het zuiveringsslib dat vrijkomt, wordt gedeeltelijk via hergebruik weer teruggebracht in het milieu, bijvoorbeeld in de vorm van compost, of als grondverbetering in de landbouw, in plantsoenen en sportvelden. Hierbij moet evenwel voldaan worden aan wettelijke regels voor wat betreft gehalten van ongewenste stoffen in het zuiveringsslib, zoals zware metalen, polychloorbifenylen (PCB's), chloorpesticiden en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's).

Standaardisering van de PAK-analyse in slib heeft nog niet plaats gevonden, met als gevolg dat bij de diverse laboratoria verschillende analysemethodieken ontwikkeld zijn met moeilijk met elkaar vergelijkbare analyse-resultaten. Verschillen in extractierendementen en meettechniek spelen een rol, terwijl niet duidelijk is in hoeverre de inhomogeniteit van slibmonsters oorzaak kan zijn van soms sterk verschillende analyseresultaten.

Omdat mede op grond van de meetresultaten van de PAK-analyse beslissingen genomen moeten worden met betrekking tot de bestemming van het zuiveringsslib, bestaat er dringend behoefte aan een eenduidige en reproduceerbare analysemethode voor PAK's in zuiveringsslib.

2 DOELSTELLING

De doelstelling van het door het KIWA in nauwe samenwerking met een aantal laboratoria uitgevoerde onderzoek was: het opstellen van een analyse-voorschrift voor de bepaling van PAK's in afvalwaterzuiveringslib. Primair dienden daarbij de zogenaamde zes Borneff-componenten geanalyseerd te worden (fluorantheen, benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, benzo(a)pyreen, Benzo(ghi)peryleen en Indeno(1,2,3,-cd)pyreen).

Deze stoffen zijn met behulp van fluorescentiemeting in lage concentratie niveaus meetbaar, worden als representatief beschouwd voor de carcinogene aromatische koolwaterstoffen en komen veelal in combinatie met de overige polycyclische aromatische koolwaterstoffen voor.

De "6 van Borneff" kunnen daarom functioneren als indicatoren voor het totale PAK-pakket.

In het onderzoek is tevens aandacht gegeven aan de mogelijkheid ook andere PAK's (zoals die voorkomen in de 16 EPA-PAK's) mede te analyseren:

Naftaleen, Fenanthreen, Chryseen, Acenaftyleen, Anthraceen, Dibenz(o,a,h)anthraceen, Acenafteen, Pyreen, Fluoreen, Benzo(a)anthraceen.

Als richtlijn voor het te meten concentratieniveau wordt de B-toetsingswaarde van de Interim Wet Bodemsanering (IBS) aangenomen, namelijk 20 mg/kg (droge stof).

Aangezien er veel overeenkomst bestaat in het fysische karakter van PAK's, PCB's en apolaire chloorpesticiden, en al deze stoffen behoren tot de categorie toxische en gevaarlijke stoffen die uit het milieu geweerd dienen te worden, verdient het aanbeveling de analyse-methode voor PAK's zoveel mogelijk te laten aansluiten bij het alreeds bestaande voorschrift voor de bepaling van PCB's en chloorpesticiden in afvalwaterzuiveringslib.*

* (gepubliceerd door STORA, januari 1984).

3 ONDERZOEK PROGRAMMA

Het onderzoek omvatte de volgende onderdelen:

- vaststellen van bruikbaarheid van het PCB- en chloorpesticidenvoorschrift voor de bepaling van PAK's;
- toetsing van het voorschrift aan een aantal verschillende slibmonsters;
- vaststellen van onderste analysegrenzen en rendementen;
- aanpassing van het voorschrift;
- vaststellen van de invloed van de verschillende analyseonderdelen op de reproduceerbaarheid van de meetresultaten in de vorm van ringonderzoeken.

3.1 Toepassing PCB-chloorpesticidenvoorschrift

Het analysevoorschrift omvat de volgende stappen:

- bemonstering en conservering van zuiveringsslib;
- monstervoorbehandeling, inclusief de bepaling van het drogestofgehalte;
- extractie achtereenvolgens met een polair en apolair extractiemiddel (aceton en petroleum-ether (PE) of hexaan).
- concentrering en "clean up" van het extract:
 - . drogen met natriumsulfaat;
 - . indampen tot klein volume (1 ml);
 - . verwijderen van storende polaire verbindingen door chromatografische scheiding van het extract over een aluminiumoxide kolom;
 - . het PE-eluaat van de Al_2O_3 indampen tot 0,5 à 1 ml.
- fractionering van het Al_2O_3 -eluaat over een silicagel-kolom in PCB's en apolaire chloorpesticiden met petroleumether als eluens (fractie I) en zwak polaire chloorpesticiden met een mengsel van PE en diethylether (DEE) als eluens (fractie II). De fracties concentreren tot exact 1 ml.
- gaschromatografische-analyse (GC-ECD) van fracties I en II.

De verschillende analysestappen zijn gedetailleerd beschreven in het STORA rapport: "Analyse van zuiveringsslib op organochloorverbindingen en polychloorbifenylen" (januari 1984).

Het analyse-materiaal was een slibmonster waar een mengsel van 16 PAK's aan was toegevoegd, en een slibmonster zonder additie. Beide slibmonsters zijn behandeld volgens het bovengenoemde voorschrift. Met aluminiumoxide is achtereenvolgens geëluëerd met 12 ml PE (volgens voorschrift) en ter controle op eventuele adsorpties van PAK's, met 12 ml toluen. Met behulp van hogedrukvlloeistofchromatografie (HPLC) is nagegaan in welke van de bij deze analyseprocedure verkregen fracties zich PAK's bevinden.

De fracties zijn na indampen opgenomen in acetonitril en vervolgens geanalyseerd met behulp van HPLC:

Kolom: Reversed phase - C18

Gradiëntelutie water-acetonitril (60:40) → acetonitril (100 %).

Detector: fluorescentie 254/320 nm.

(Zie voorschrift bijlage VI). Alleen in het PE-extract zijn de PAK's aangetoond, terwijl in het tolueneluaat geen PAK's aanwezig waren.

Het PAK's-concentraat is vervolgens gefractioneerd met behulp van een silicagel-kolom met 25 ml petroleumether als eluens in 5 fracties (4 x 4 ml en restfractie) en daarna met 25 ml PE-DEF (75/25). In laatstgenoemd eluaat waren geen PAK's aantoonbaar. In de eerste 4 PE-fracties daarentegen waren de verschillende PAK's duidelijk aantoonbaar (zie bijlage I-V). In figuur 1 is de verdeling van de PAK's over de fracties weergegeven, met de opbrengst (in %) van de toegevoegde PAK's. De percentages zijn bepaald uit de verhouding toegevoegd: teruggevonden. Of ook de in het slib mogelijk reeds aanwezige PAK's met eenzelfde rendement bepaald worden, is moeilijk vast te stellen. De gedoseerde PAK's zijn mogelijk beter uit het monster extraheerbaar dan de slibgebonden stoffen, die dieper in de microstructuren zijn binnengedrongen en sterker gebonden zijn aan het aanwezige organisch materiaal.

De "6 van Borneff" zijn in de figuur met dikke lijnen weergegeven. De PAK's zijn verdeeld over de eerste vier fracties van de PE-elutie, waarbij fluorantheen vooral in fractie 2 voorkomt, de 5 overige Borneff-componenten in fractie 3 en 4. De overige PAK's uit het EPA-mengsel komen vooral voor in fractie 1 en 2.

Benzo(a)anthraceen en chryseen bevinden zich in fractie 3. Pyreen en acenaftyleen zijn met de toegepaste golflengte moeilijk aantoonbaar.

Het verdelingspatroon van de PAK's over de verschillende fracties wordt mogelijk beïnvloed door de matrix waarin de stoffen zich bevinden.

Voor de gedoseerde stoffen in het onderzochte slibmonster geldt dat de opbrengsten bij de toegepaste scheiding en HPLC-analyse circa 95 % zijn voor de Borneff-stoffen, met uitzondering van fluorantheen (63 %). De overige gemeten aromaten tonen lagere opbrengsten (50-80 %), terwijl bij naftaleen waarschijnlijk grote verliezen optreden bij het indampen (opbrengst 17 %).

Acenaftyleen en pyreen worden met de hier toegepaste golflengte niet gemeten.

In fractie 2 is duidelijk een storend ondergrondssignaal aanwezig (zie bijlage II).

3.2 Toetsing van het voorschrift met verschillende slibmonsters

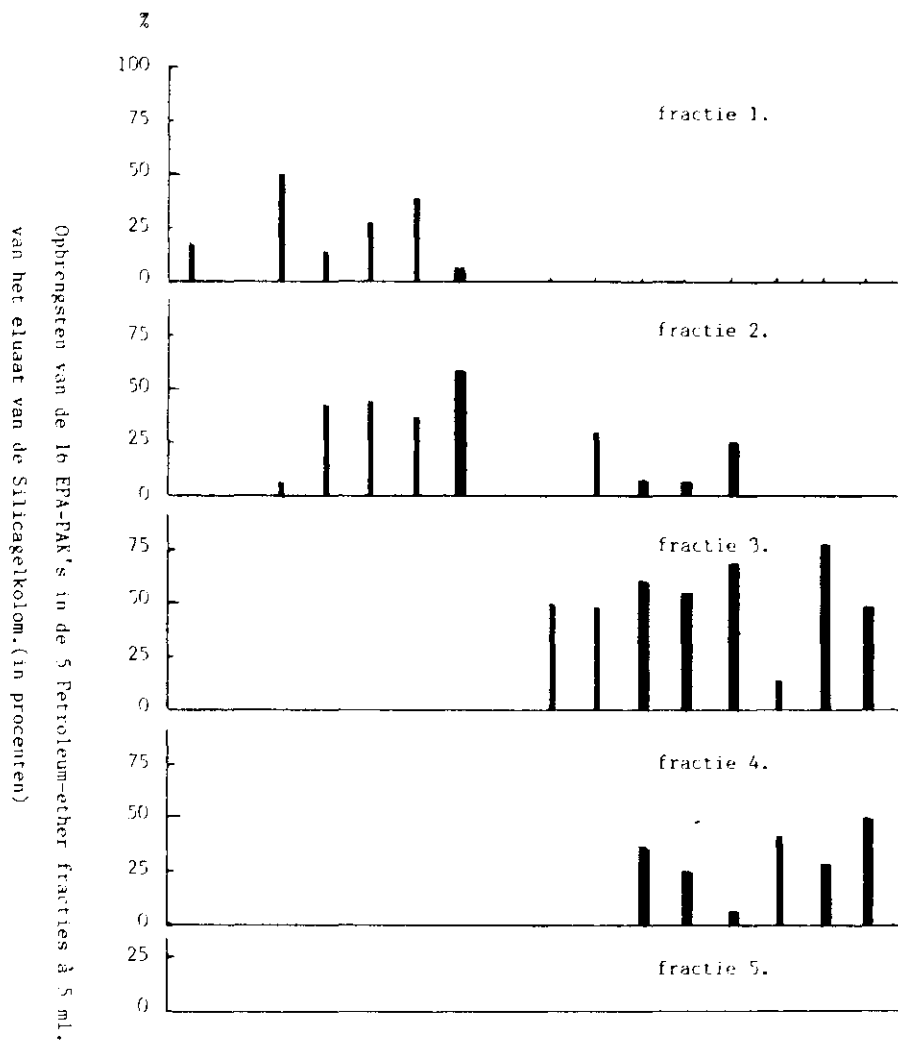
Vier verschillende slibmonsters zijn in duplo geëxtraheerd, opgewerkt en chromatografisch geanalyseerd volgens de bovenbeschreven methode. De extracten zijn gescheiden in drie fracties (fractie 1, 2 en 3 resp. 4, 4 en 12 ml PE).

De HPLC-analyse is uitgevoerd onder bovengenoemde condities, met als detectie:

- eerste meetserie: fluorescentie en uv-detectie 254 nm;
- tweede meetserie: fluorescentie en uv-detectie 290 nm.

De onderzochte slibmonsters zijn afkomstig van rioolwaterzuiveringsinrichting:

- Kennemerland (landbouw + industrie)
- Montfoort (landbouwgebied)
- Amsterdam Oost (bewoning + industrie)
- Amsterdam Zuid (bewoning + industrie)



Totaal opbrengst %	%
* 16 Indeno(1,2,3-c,d) pyreen	98
* 15 Benzo(g,h,i) peryleen	106
14 Dibenzof(a,h)anthraceen	55
* 13 Benzo(a)pyreen	96
* 12 Benzo(k)fluoranthreen	85
* 11 Benzo(b)fluoranthreen	101
10 Chryseen	77
9 Benzo(a)anthraceen	50
8 Pyreen	-
* 7 Fluoranthreen	63
6 Anthraceen	77
5 Fenanthreen	69
4 Fluoreen	55
3 Acenafteen	56
2 Acenaftyleen	-
1 Nafaleen	17

* = Borneffstof
 Nummer PAK
 Naam PAK

Figuur 1 Verdeling in % van de 16 EPA-PAK's over de vijf fracties van het PE-Silicageleluat (totaal 25 ml.)

De meetresultaten zijn weergegeven in de tabellen 1 t/m 4.
Tabel 5 biedt een vergelijking van enkele gesommeerde groepen, geme-
ten met de verschillende meettechnieken.
In tabel 6 zijn de onderste analyse-grenzen gegeven.

verbinding	fractie	fluorescentie								254 nm				uv				290 nm			
		I				II				I				II							
		1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ				
1. Naftaleen		1,4	-	-	1,4	1,3	-	-	1,3	1,1	-	-	1,1	1,2	-	-	1,2				
2. Acenaftyleen		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
3. Acenafteen		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
4. Fluoreen		0,06	0,2	-	0,3	0,08	0,2	-	0,3	0,1	0,1	-	0,2	-	-	-	-				
5. Fenanthreen		0,6	0,8	-	1,4	0,5	0,9	-	1,4	0,9	1,3	-	2,2	0,2	0,7	-	0,9				
6. Anthraceen		0,1	0,1	-	0,2	0,1	0,1	-	0,2	0,1	0,1	-	0,2	-	-	-	-				
7. Fluorantheen B		0,2	2,0	-	2,2	0,2	2,5	0,1	2,8	0,4	1,9	-	2,3	0,1	2,1	0,2	2,4				
8. Pyreen		-	4,2	0,7	4,9	0,3	5,4	0,8	6,5	-	1,5	-	1,5	-	1,6	-	1,6				
9. Benzo (a) anthraceen		0,1	0,9	0,3	1,3	0,1	1,1	0,4	1,6	0,3	0,9	0,3	1,5	0,1	0,7	0,4	1,2				
10. Chryseen		-	0,6	0,4	1,0	-	0,9	0,4	1,3	-	0,3	0,4	0,7	0,1	0,5	0,6	1,2				
11. Benzo (b) fluorantheen B		-	0,03	0,6	0,6	-	0,06	0,7	0,8	-	-	1,2	1,2	-	0,2	1,2	1,4				
12. Benzo (k) fluorantheen B		-	0,2	1,6	1,8	-	0,3	1,9	2,2	-	-	0,4	0,4	-	-	0,4	0,4				
13. Benzo (a) pyreen B		-	0,2	0,4	0,6	-	0,2	0,5	0,7	-	0,2	0,3	0,5	-	0,3	0,5	0,8				
14. Dibenzo (a,h) anthraceen		-	-	0,6	0,6	-	-	0,9	0,9	-	-	0,3	0,3	-	-	0,1	0,1				
15. Benzo (ghi) peryleen B		-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-	0,4	0,4	-	-	0,5	0,5				
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B		-	-	0,4	0,4	-	-	0,5	0,5	-	-	0,4	0,4	-	-	0,5	0,5				

Tabel 1. Resultaten PAK-analyse in slibmonster van Kennemerland (Concentraties in mg/kg d.s)

- = niet aangetoond
 B = Borneff-stof

verbinding	fractie		fluorescentie												254 nm			uv			290 nm		
			I						II						I			II			II		
			1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	
1. Naftaleen	1,1	-	-	1,1	1,0	-	-	1,0	0,7	-	-	-	0,7	0,8	-	-	0,8	-	-	-	0,8		
2. Acenaftyleen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3. Acenafteen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
4. Fluoreen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5. Fenanthreen	0,3	0,4	-	0,7	0,3	0,5	-	0,8	0,4	0,6	-	-	1,0	0,3	0,4	-	-	0,3	0,4	-	0,7		
6. Anthraceen	0,04	0,03	-	0,1	0,07	0,06	-	0,1	0,07	0,07	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-		
7. Fluoranthreen B	0,06	1,9	-	2,0	0,08	2,1	-	2,2	-	1,8	-	-	1,8	0,07	2,0	-	-	0,07	2,0	-	2,1		
8. Pyreen	-	3,4	0,3	3,7	-	3,7	-	3,7	0,4	1,3	-	-	1,7	-	1,2	-	-	-	1,2	-	1,2		
9. Benzo (a) anthraceen	-	0,6	0,2	0,8	-	0,6	0,2	0,8	-	0,5	0,2	-	0,7	0,1	0,5	0,3	0,9	0,3	0,3	0,9	0,9		
10. Chryseen	-	0,8	0,3	1,1	-	0,8	0,3	1,1	-	0,5	0,3	-	0,8	-	0,7	0,4	1,1	-	-	-	1,1		
11. Benzo (b) fluoranthreen B	-	0,1	0,7	0,8	-	0,1	0,7	0,8	-	-	0,5	0,5	-	-	0,3	1,0	1,3	-	-	-	1,3		
12. Benzo (k) fluoranthreen B	-	0,3	1,7	2,0	-	0,4	1,6	2,0	-	0,1	0,4	0,5	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	0,3		
13. Benzo (a) pyreen B	-	0,3	0,3	0,6	-	0,3	0,3	0,6	-	0,2	0,3	0,5	-	-	0,3	0,6	0,6	-	-	-	0,6		
14. Dibenzo (a,h) anthraceen	-	-	0,9	0,9	-	-	0,8	0,8	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
15. Benzo (ghi) peryleén B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	0,3		
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	-	-	0,4	0,4	-	-	0,4	0,4	-	-	-	-	-	-	0,4	0,4	-	-	-	-	0,3		

Tabel 2. Resultaten PAK-analyse in slibmonster van Montfoort (Concentraties in mg/kg d.s)

- = niet aangetoond
B = Borneff-stof

verbinding	fractie	fluorescentie									254 nm			uv			290 nm		
		I			II			I			I			II					
		1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ		
1. Naftaleen		5,7	-	-	5,7	5,2	-	-	5,2	4,6	-	-	4,6	4,3	-	-	4,3		
2. Acenaftyleen		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3. Acenaftteen		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
4. Fluoreen		-	0,5	-	0,5	-	0,5	-	0,5	-	0,4	-	0,4	-	0,3	-	0,3		
5. Fenanthreen		1,4	2,8	-	4,2	1,2	2,4	-	3,6	1,9	3,8	-	5,7	0,6	2,0	-	2,6		
6. Anthraceen		0,3	0,3	-	0,6	0,3	0,4	-	0,7	0,3	0,4	-	0,7	-	-	-	-		
7. Fluorantheen B		0,5	5,6	0,1	6,2	0,3	5,3	0,2	6,0	-	5,0	0,3	5,3	0,4	4,8	0,3	5,4		
8. Pyreen		2,0	13,1	2,3	17,4	-	12,3	1,8	14,1	0,6	3,6	-	4,2	-	3,8	-	3,8		
9. Benzo (a) anthraceen		-	2,2	1,2	3,4	-	2,0	0,9	2,9	0,3	1,9	0,9	3,1	0,3	1,3	0,9	2,5		
10. Chryseen		-	1,8	1,2	3,0	-	1,6	0,9	2,5	-	0,9	1,0	1,9	-	1,2	1,2	2,4		
11. Benzo (b) fluorantheen B		-	-	1,6	1,6	-	0,07	1,4	1,5	-	0,3	0,9	1,2	-	0,4	2,1	2,5		
12. Benzo (k) fluorantheen B		-	0,5	4,8	5,3	-	0,5	3,9	4,4	-	-	1,1	1,1	-	-	0,8	0,8		
13. Benzo (a) pyreen B		-	0,6	1,3	1,9	-	0,6	1,0	1,6	-	0,6	1,0	1,6	-	0,5	0,9	1,4		
14. Dibenzo (a,h) anthraceen		-	-	1,2	1,2	-	-	1,4	1,4	-	-	1,0	1,0	-	-	0,2	0,2		
15. Benzo (ghi) peryleen B		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	1,3	-	-	1,2	1,2		
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B		-	-	1,0	1,0	-	-	1,1	1,1	-	-	1,2	1,2	-	-	1,0	1,0		

Tabel 3. Resultaten PAK-analyse in slibmonster van Amsterdam-Oost (Concentraties in mg/kg d.s)

- = niet aangetoond
B = Borneff-stof

verbinding	fractie						fluorescentie						254 nm			uv			290 nm		
	I			II			I			II			I			II			I		
	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	1	2	3	Σ	
1. Naftaleen	10,8	-	-	10,8	7,0	-	-	7,0	6,1	-	-	-	6,1	5,6	-	-	-	-	-	-	5,6
2. Acenaftyleen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3. Acenaftteen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4. Fluoreen	0,4	0,7	-	1,1	0,3	0,7	-	1,0	0,5	0,6	-	-	1,1	-	-	-	0,7	-	-	-	0,7
5. Fenanthreen	2,8	2,6	-	5,4	1,2	2,5	-	3,7	3,2	1,5	-	-	4,7	0,8	-	-	1,7	-	-	-	2,5
6. Anthraceen	0,4	0,2	-	0,6	0,3	0,3	-	0,6	0,5	0,4	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
7. Fluorantheen B	0,5	4,8	-	5,3	0,4	4,1	-	4,5	-	4,5	-	-	4,5	0,2	-	-	3,4	0,3	-	-	3,9
8. Pyreen	2,0	12,9	-	14,9	1,1	11,1	-	12,2	0,8	3,6	-	-	4,4	-	-	-	3,2	-	-	-	3,2
9. Benzo (a) anthraceen	0,4	3,5	0,4	4,3	0,3	2,8	0,5	3,6	0,7	2,4	0,2	-	3,3	0,2	-	-	1,3	0,7	-	-	2,2
10. Chryseen	-	2,4	0,5	2,9	-	1,9	0,6	2,5	0,1	1,0	-	-	1,6	-	-	-	1,5	1,1	-	-	2,6
11. Benzo (b) fluorantheen B	-	0,05	0,9	1,0	-	0,08	0,9	1,0	-	-	-	-	0,7	0,7	-	-	0,5	1,1	-	-	1,6
12. Benzo (k) fluorantheen B	-	0,5	2,8	3,3	-	0,6	2,6	3,2	-	0,4	0,4	-	0,8	-	-	-	0,4	0,4	-	-	0,8
13. Benzo (a) pyreen B	-	0,8	0,8	1,6	-	0,6	0,7	1,3	-	0,7	0,6	-	1,3	-	-	-	0,3	0,3	-	-	0,6
14. Dibenzo (a,h) anthraceen	-	-	-	1,5	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15. Benzo (ghi) peryleén B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,8	-	-	0,9
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	-	-	-	0,6	0,6	-	-	0,7	0,7	-	-	-	0,7	0,7	-	-	0,7	0,7	-	-	0,6

Tabel 4. Resultaten PAK-analyse in slibmonster van Amsterdam Zuid (Concentraties in mg/kg d.s)

- = niet aangetoond
B = Borneeff-stof

vergelijking van totaal PAK's				
	fluoresc.		254 uv 290	
	I	II	I	II
Kennemerland	16,7	21,0	12,9	12,2
Montfoort	14,2	14,3	9,5	9,5
Amsterdam Oost	52,0	45,5	33,3	28,4
Amsterdam Zuid	53,3	41,3	30,9	24,8
vergelijking van totaal Borneff-componenten				
	I	II	I	II
	Kennemerland	5,6	7,5	5,2
Montfoort	5,8	6,0	4,0	4,9
Amsterdam Oost	16,0	14,6	11,7	12,4
Amsterdam Zuid	11,8	10,7	8,8	8,0
vergelijking van totaal "niet-Borneff" PAK's				
	I	II	I	II
	Kennemerland	11,1	13,5	7,7
Montfoort	8,4	8,3	5,5	4,6
Amsterdam Oost	36,0	30,9	21,6	16,0
Amsterdam Zuid	41,5	30,6	22,1	16,8

Tabel 5. Gesommeerde analyseresultaten van 4 slibmonsters
(Concentraties in mg/kg d.s)

detectie verbinding	fluor- escentie	uv	
		254 nm	290 nm
1. Naftaleen	0,7 - 2,5	0,4 - 1,5	0,3 - 1,2
2. Acenaftyleen	geen signaal	0,4 - 1,3	0,4 - 1,3
3. Acenaftteen	0,4 - 1,6	0,7 - 2,6	0,2 - 0,7
4. Fluoreen	0,05 - 0,2	0,5 - 0,3	0,1 - 0,4
5. Fenanthreen	0,05 - 0,2	0,05 - 0,1	0,1 - 0,6
6. Anthraceen	0,01 - 0,05	0,01 - 0,08	geen signaal
7. Fluorantheen B	0,05 - 0,1	0,1 - 0,3	0,05 - 0,1
8. Pyreen	0,2 - 0,8	0,1 - 0,2	0,3 - 1,3
9. Benzo (a) anthraceen	0,1 - 0,2	0,1	0,1
10. Chryseen	0,05 - 0,2	0,05 - 0,1	0,1 - 0,05
11. Benzo (b) fluorantheen B	0,01 - 0,05	0,05 - 0,2	0,1 - 0,2
12. Benzo (k) fluorantheen B	0,01 - 0,05	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3
13. Benzo (a) pyreen B	0,05 - 0,2	0,06 - 0,2	0,06 - 0,3
14. Dibenzo (a,h) anthraceen	0,4 - 1,5	0,3 - 1,1	0,05 - 0,1
15. Benzo (ghi) peryleen B	0,4 - 1,4	0,3 - 0,8	0,1 - 0,4
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	0,1 - 0,3	0,1 - 0,4	0,2 - 0,6

Tabel 6. Onderste analysegrensen (mg/kg d.s) (afhankelijk van droge-
stofgehalte)

B = Borneff-stof

3.3 Bespreking van de resultaten.

3.3.1 vergelijking van de verschillende monstertypes (Tabel 1-4)

Uit de analyse van de 4 zuiverings-slibtypes blijkt dat de onderzochte slibmonsters allen een identiek patroon vertonen.

Alle kwantitatieve metingen zijn uitgevoerd met behulp van ijklijnen die zijn opgesteld in het betreffende concentratiegebied.

Er zijn opvallende verschillen in meetresultaten bij de twee detectietechnieken. Wanneer een andere dan een te meten stof in het HPLC-effluent aanwezig is met een absorptie bij de toegepaste golflengte kan een te hoge waarde gemeten worden. Kennelijk is dit het geval bij:

Fenanthreen	(uv 254 nm)
Pyreen	(fluorescentie)
Benzo(k)fluoranthreen	(fluorescentie).

De verbindingen acenaftyleen en benzo(ghi)-peryleen worden met fluorescentie slecht gemeten.

Deze verbindingen kunnen bij hun specifieke adsorptiegolflengten 322 respectievelijk 299 nm veel nauwkeuriger gemeten worden.

In bijlage VI, tabel II wordt een overzicht gegeven van specifieke absorpties.

Bij de HPLC-analyse bleken de retentietijden bij de toegepaste gradiëntelutie pas na 3 tot 4 analyses reproduceerbaar.

Om die reden is iedere HPLC-analyse voorafgegaan door drie maal een volledige analyse-run met een standaardmengsel.

Ook is gebleken dat een constante temperatuur van de statische meng-er, injector en kolom noodzakelijk is voor een goed reproduceerbare scheiding.

3.3.2 vergelijking van de verschillende PAK-types in de verschillende monsters (Tabel 5)

Vergelijking van de gesommeerde waarden van de 16 EPA-PAK's of de 6 Borneff-stoffen toont aan dat er verschillen bestaan in de resultaten van de duploanalyse I en II. Verder worden bij fluorescentiedetectie hogere concentraties gevonden dan bij uv-detectie.

De grote verschillen worden vooral veroorzaakt door de componenten fenanthreen, pyreen, benzo(k)fluoranthreen. Deze stoffen worden met fluorescentie aanmerkelijk hoger gemeten dan met uv, wat erop kan wijzen dat storende stoffen aanwezig zijn in het monster, die bijdragen aan het fluorescentiesignaal. Alleen benzo(k)fluoranthreen behoort tot de Borneff-stoffen.

Opvallend is dan ook het feit dat de verschillen in gemeten concentraties bij de Borneff-stoffen minder groot zijn dan bij de overige PAK's. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de niet-Borneff-PAK's vooral voorkomen in fractie 2, waarin ook het grootste achtergrond signaal aanwezig is (Zie bijlage II).

Alle metingen zijn uitgevoerd in verdunde fracties. De componenten dibenzo(ah)anthraceen en benzo(ghi)peryleen geven daarbij een zwak meetsignaal bij fluorescentiemeting. Omdat het achtergrondsignaal in het retentiegebied van deze twee componenten gering is, verdient het aanbeveling deze stoffen in het onverdunde monster te meten. Ook is het goed mogelijk deze stoffen met uv bij 297 nm te meten.

In hoeverre bij de duplo-analyse de verschillen mede veroorzaakt worden door inhomogeniteit van het slibmonster is moeilijk vast te stellen.

Gezien de aard van het slib, en de verschillen in drogestofgehalte tengevolge van bezinking op de bodem, en uitdroging aan de oppervlakte van het slibmonster, is het noodzakelijk het monster intensief te homogeniseren, direct voordat een deel ervan in bewerking genomen wordt voor de extractie en de bepaling van het drogestofgehalte.

3.3.3 onderste analysegrens (Tabel 6)

De onderste analysegrens blijkt nauw samen te hangen met het drogestofgehalte van het monster. Bij het uitgevoerde onderzoek is steeds, conform het PCB-chloorpesticidenvoorschrift, uitgegaan van een bepaald gewicht nat slibmonster. Het nadeel hiervan is dat de onderste analysegrens van de HPLC-analyse, doorberekend in het drogestofgehalte (dat voor de slibmonsters sterk verschillend is), sterk kan variëren voor de verschillende slibtypes. Dit maakt de meetresultaten moeilijk vergelijkbaar, vooral wanneer concentraties gemeten worden in de buurt van die ondergrens.

Een tweede nadeel van de gevolgde procedure is het gebruik van een vaste hoeveelheid extractiemiddel - zoals aangegeven in het analysevoorschrift - voor verschillende hoeveelheden te extraheren materiaal.

Het is dan ook aan te bevelen de hoeveelheid in behandeling te nemen nat slib te standaardiseren op het drogestofbestanddeel. Hierdoor worden de onderste analysegrenzen in het eindresultaat mg/kg d.s. gelijk voor alle monstersoorten. Bovendien wordt de spreiding in resultaten, wanneer die veroorzaakt wordt door de verschillende verhoudingen extractiemiddel/droge stof, kleiner.

Er is gekozen voor standaardisering op een drogestofgehalte van 2 %, omdat de meeste slibsoorten meer dan 2 % droge stof bevatten. In die gevallen waarin het drogestofgehalte lager is dan 2 %, wordt het monster als zodanig in bewerking genomen en berekend naar het reële drogestofgehalte.

De verdunning van het slibmonster met drinkwater naar een drogestofgehalte van 2 % geschiedt volgens:

$$x = \frac{b \cdot a}{2}$$

waarin: x = gewicht van het verdunde slibmonster;
a = drogestofgehalte (%) van het onverdunde slibmonster;
b = gewicht van onverdund slibmonster
(x en b in grammen).

4 REPRODUCEERBAARHEID EN VERGELIJKBAARHEID VAN DE ANALYSE-RESULTATEN IN DE VERSCHILLENDE STAPPEN VAN DE PAK-ANALYSE

De analyse van PAK's in zuiverringsslib is zeer complex, vooral vanwege de ingewikkelde matrix waarin de PAK's geanalyseerd moeten worden.

Door het KIWA en de laboratoria van de aan dit onderzoek meewerkende instellingen is in vorm van ringonderzoeken een aantal metingen en volledige slib-analyses uitgevoerd, waarvan de resultaten vermeld zijn in de tabellen 7 - 13. De aan dit onderzoek deelnemende laboratoria waren:

Hoogheemraadschap US, Edam.

RIZA, Leystad.

TAUW Infraconsult B.V., Deventer.

Milieu Laboratorium, Amsterdam.

KIWA N.V., Nieuwegein.

(Volgorde van de laboratoria komt niet overeen met de nummering in de tabellen.)

4.1 Uitgevoerde onderzoeken zijn, inclusief ringonderzoeken

- reproduceerbaarheid van de HPLC-analyse met behulp van 2 standaardmengsels (16 EPA-PAK's) door KIWA laboratorium (tabel 7);
- HPLC-analyse van een standaardmengsel (16 EPA-PAK's) van onbekende samenstelling door 4 laboratoria gebruik makend van eigen standaard (tabel 8);
- vergelijking van een mengsel van 6 Borneff-stoffen met bekende samenstelling, met eigen standaard door 5 laboratoria (tabel 9);
- analyse van een slibextract (I) op 16 EPA-stoffen door 5 laboratoria (tabel 10);
- analyse van een slibextract (II) op de 6 Borneff-stoffen door 5 laboratoria (tabel 11);
- analyse van slibmonster A (tabel 12a)
- analyse van slibmonster B (tabel 12b)
- analyse van slibmonster C (tabel 12c)

meetserie verbinding	a		b		c		d		\overline{SD}
	\bar{x}	SD%	\bar{x}	SD%	\bar{x}	SD%	\bar{x}	SD%	
1. Naftaleen	36,2	6,3	38,6	5,1	8,6	10,3	8,6	6,3	7,0
2. Acenaftyleen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3. Acenaftteen	57,6	5,8	64,4	5,9	11,6	7,7	11,2	3,9	5,8
4. Fluoreen	100,0	4,6	106,4	1,7	39,2	2,1	39,2	4,9	3,3
5. Fenanthreen	62,4	6,3	70,6	4,4	43,2	8,7	42,0	3,4 ^{*)}	5,7
6. Anthraceen	63,6	0,8	64,2	0,7	49,4	1,8	27,6	17,1 ^{*)}	1,1
7. Fluorantheen B	115,0	3,5	126,2	2,5	29,2	6,1	28,4	3,1	3,8
8. Pyreen	12,6	7,1	13,8	6,1	33,8	13,8	27,6	9,1	9,0
9. Benzo (a) anthraceen	65,4	5,8	71,8	8,1	56,4	10,0	48,0	7,9	8,0
10. Chryseen	56,8	6,9	61,8	7,8	66,0	9,9	61,6	2,2	6,7
11. Benzo (b) fluorantheen B	56,2	3,2	56,6	1,6	39,2	6,1	37,0	2,7	3,4
12. Benzo (k) fluorantheen B	59,0	2,0	59,4	0,8	47,8	4,8	44,0	2,8 ^{*)}	2,6
13. Benzo (a) pyreen B	63,2	9,7	57,6	5,6	83,4	4,4	22,8	24,9 ^{*)}	6,6
14. Dibenzo (a,h) anthraceen	4,8	16,7	5,2	7,7	9,8	8,5	9,0	0 ^{*)}	8,2
15. Benzo (ghi) peryleen B	10,4	21,2	10,6	12,3	20,6	10,0	11,4	18,2 ^{*)}	14,5
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	37,6	2,4	37,6	2,1	17,4	3,1	16,4	3,4	2,8

Tabel 7. Gemiddelde piekhoogten (mm) en standaardafwijkingen (n=S) van 4 meetseries. Concentratie a = b en c = d.

*) Grote variatie waargenomen tijdens HPLC-analyse.

(niet meegerekend bij vaststelling van SD)

- = niet aangetoond

B = Borneff-stof

laboratorium		I	II	III	IV	V	\bar{x}	SD%
verbinding								
1. Naftaleen								
2. Acenaftyleen								
3. Acenaftteen								
4. Fluoreen								
5. Fenanthreen	30			83		99	71	51
6. Anthraceen	<10			8	8	13	9	27
7. Fluorantheen B	64			57	77	80	70	60
8. Pyreen	350			260	278	408	324	21
9. Benzo (a) anthraceen	119			93	124	131	117	14
10. Chryseen	152			110	-	160	141	19
11. Benzo (b) fluorantheen B	44			32	44	46	42	15
12. Benzo (k) fluorantheen B	24			18	23	25	23	14
13. Benzo (a) pyreen B	193			140	195	211	185	17
14. Dibenzo (a,h) anthraceen	284			230	435	296	311	28
15. Benzo (ghi) peryleen B	425			434	400	438	424	4
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	79			64	94	87	81	16
Totaal Borneff-stoffen	829			745	833	887	823	
SD gemiddelde van de 6 Borneff-stoffen								137

Tabel 8. Vergelijkend onderzoek standaardmengsel met onbekende samenstelling ($\mu\text{g/l}$).

B = Borneff-stof

laboratorium verbinding	laboratorium					SD%
	I	II	III	IV	V	
1. Naftaleen						
2. Acenaftyleen						
3. Acenafteen						
4. Fluoreen						
5. Fenanthreen						
6. Anthraceen						
7. Fluorantheen B	=	-5	+7	+1	+6	5
8. Pyreen						
9. Benzo (a) anthraceen						
10. Chryseen						
11. Benzo (b) fluorantheen B	=	=	+5	+4	-2	3
12. Benzo (k) fluorantheen B	-1	-6	+6	+8	-1	6
13. Benzo (a) pyreen B	+3	=	+8	+3	-1	3,5
14. Dibenzo (a,h) anthraceen						
15. Benzo (ghi) peryleen B	-6	-5	+24	=	+10	12
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	-5	-3	+8	+3	+5	5,4
SD gemiddelde van de 6 Borneff-stoffen						5,8

Tabel 9. Afwijkingen van laboratoriumstandaard (6 van Borneff) ten opzichte van ingewogen standaard (bekende samenstelling) in %.

B = Borneff-stof

laboratorium	laboratorium						SD%
	I	II	III	IV	V	\bar{x}	
verbinding	I	II	III	IV	V	\bar{x}	SD%
1. Naftaleen		<	180			180	
2. Acenaftyleen		<	<				
3. Acenaftteen		<	90			90	
4. Fluoreen		39	<			39	
5. Fenanthreen	189	98	145		279	178	43
6. Anthraceen	<30	22	23	26		23	10
7. Fluoranthreen B	333	297	203	285	340	292	19
8. Pyreen	278	384	51	212	233	232	52
9. Benzo (a) anthraceen	121	76	68	243	126	127	55
10. Chryseen	130	53	75	-	37	74	55
11. Benzo (b) fluoranthreen B	156	98	88	101	119	112	24
12. Benzo (k) fluoranthreen B	55	47	34	50	56	48	18
13. Benzo (a) pyreen B	87	85	51	94	100	83	23
14. Dibenzo (a,h) anthraceen	<30	120	<	32	19	42	104
15. Benzo (ghi) peryleen B	78	42	73	70	63	65	22
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	64	46	61	66	51	58	15
Totaal Borneeff-stoffen	773	615	510	666	729	650	16
SD gemiddelde van de 6 Borneeff-stoffen							20,2

Tabel 10. Vergelijkend onderzoek extract I ($\mu\text{g}/\text{l}$) (16 EPA-PAK's)

B = Borneeff-stof

laboratorium verbinding	laboratorium					\bar{x}	SD%
	I	II	III	IV	V		
1. Naftaleen							
2. Acenaftyleen							
3. Acenaften							
4. Fluoreen							
5. Fenanthreen							
6. Anthraceen							
7. Fluorantheen B	536	432	356	375	367	413	18
8. Pyreen							
9. Benzo (a) anthraceen							
10. Chryseen							
11. Benzo (b) fluorantheen B	190	123	128	40	128	122	44
12. Benzo (k) fluorantheen B	82	69	60	65	69	69	12
13. Benzo (a) pyreen B	140	123	116	128	144	130	9
14. Dibenzo (a,h) anthraceen							
15. Benzo (ghi) peryleen B	77	78	131	85	81	90	25
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	73	50	44	44	<10	44	51
Totaal Borneff-stoffen	1098	875	835	737	799	869	16
SD Gemiddelde van de 6 Borneff-stoffen							26,5

Tabel 11. Vergelijkend onderzoek extract II (6 Borneff) ($\mu\text{g}/\text{l}$)

B = Borneff-stof

laboratorium	laboratorium															
	I	II	III	IV	V	duplo II	duplo (V%)	\bar{x}	SD%							
1. Naftaleen		<	<			<										
2. Acenaftyleen		<	<			<										
3. Acenafteen		<	0,4			<		0,2								
4. Fluoreen		<	<			<		<								
5. Fenanthreen	1,8	0,9	0,7			0,7		1,0	50							
6. Anthraceen	0,1	0,15	0,1	0,1		0,13		0,1	17							
7. Fluorantheen B	6,5	6,2	3,1	5,0	3,7	5,7	5,8	5,0	28							
8. Pyreen	6,1	5,3	2,3	2,5	2,6	4,9	2,9	4,0	42							
9. Benzo (a) anthraceen	2,4	1,5	1,0	3,0	1,3	1,3	1,9	1,8	45							
10. Chryseen	2,8	1,5	1,3		1,6	1,3	4,6	1,7	35							
11. Benzo (b) fluorantheen B	3,5	2,3	1,7	2,2	1,7	2,1	2,5	2,3	31							
12. Benzo (k) fluorantheen B	1,2	1,2	0,7	1,0	0,7	1,0	1,2	1,0	20							
13. Benzo (a) pyreen B	1,7	1,3	1,0	1,5	1,0	1,0	1,7	1,3	24							
14. Dibenzo (a,h) anthraceen	0,3	3,4	<	0,4	0,2	3,3	0,4	1,8	95							
15. Benzo (ghi) peryleen B	1,4	1,2	1,2	1,4	0,8	1,0	1,3	1,2	17							
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	1,8	1,0	0,9	1,3	1,1	0,9	1,2	1,2	25							
Totaal Borneeff-stoffen	16,1	13,2	8,6	12,4	9,0	11,7	13,7	11,8	24							
drogestofgehalte	7,97	8,10	7,94	7,80	8,10			7,98	1,6							
SD gemiddelde van de 6 Borneeff-stoffen									24,2							

Tabel 12^a. Resultaten vergelijkend onderzoek slibmonster A (mg/kg, d.s.)

B = Borneeff-stof

*) eigen laboratorium methode toegepast

laboratorium verbinding						duplo	duplo	\bar{x}	SD%
	I	II	III	IV	V	II	V*)		
1. Naftaleen		<	<			<			
2. Acenaftyleen		<	<			<			
3. Acenafteen		<	<			<			
4. Fluoreen		0,5	0,2			0,6		0,4	48
5. Fenanthreen	2,8	1,4	1,2			1,4		1,7	43
6. Anthraceen	<	0,3	0,2	0,6		0,3		0,3	77
7. Fluorantheen B	5,0	3,6	2,7	2,8	3,0	3,6	4,4	3,5	25
8. Pyreen	4,0	4,3	1,1	2,0	1,9	4,4	2,0	3,0	49
9. Benzo (a) anthraceen	1,9	1,2	1,2	3,1	1,2	1,2	1,7	1,6	47
10. Chryseen	2,1	0,8	0,9	-	1,5	0,8	-	1,2	47
11. Benzo (b) fluorantheen B	2,9	1,1	0,7	0,7	1,2	1,2	1,7	1,3	63
12. Benzo (k) fluorantheen B	0,9	0,6	0,6	0,3	0,6	0,6	0,8	0,6	32
13. Benzo (a) pyreen B	1,4	0,8	0,5	0,8	1,0	1,0	1,5	0,9	33
14. Dibenzo (a,h) anthraceen	<	1,8	0,2	0,6	0,2	1,8	0,3	0,8	107
15. Benzo (ghi) peryleen B	1,1	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7	1,1	0,7	28
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	1,2	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6	0,8	0,6	47
Totaal Borneff-stoffen	12,5	7,1	5,6	5,7	7,0	7,7	10,3	7,6	33
drogestofgehalte	3,11	3,14	3,12	3,15	3,20			3,14	1,1
SD gemiddelde van de 6 Borneff-stoffen									38,0

Tabel 12^b. Resultaten vergelijkend onderzoek slibmonster B (mg/kg d.s)

B = Borneff-stof

*) eigen laboratorium methode toegepast

laboratorium	laboratorium															
	verbinding	I	II	III	IV	V	duplo II	duplo V(*)	\bar{x}	SD%						
1. Naftaleen		<	<	<			<									
2. Acenaftyleen		<	<	<			<									
3. Acenaftteen		<	<	<			<									
4. Fluoreen		1,1	-				1,0		1,1	50						
5. Fenanthreen	3,6	1,9	1,1				1,8		2,1							
6. Anthraceen	<	0,5	0,3		0,3		0,5		0,3							
7. Fluorantheen B	5,0	3,6	1,0		4,3	3,0	3,5	4,0	3,4	40						
8. Pyreen	3,5	5,3	0,8		2,8	2,0	5,2	2,1	3,3	54						
9. Benzo (a) anthraceen	2,2	1,5	0,2		3,3	1,3	1,5	1,7	1,7	62						
10. Chryseen	2,0	0,9	0,2		-	0,7	0,8	0,2	0,9	72						
11. Benzo (b) fluorantheen B	1,7	0,6	0,3		1,6	0,7	0,6	1,2	0,9	64						
12. Benzo (k) fluorantheen B	0,7	0,4	0,2		0,8	0,4	0,4	0,6	0,5	46						
13. Benzo (a) pyreen B	1,0	0,6	0,2		1,3	0,8	0,6	1,3	0,8	50						
14. Dibenzo (a,h) anthraceen	<	1,1	<		0,6	<	<	<	0,8	-						
15. Benzo (ghi) peryleén B	0,8	<	0,3		1,4	0,4	<	0,7	0,5	110						
16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	0,8	0,4	0,2		1,0	0,2	0,3	<	0,5	70						
Totaal Borneff-stoffen	10,0	5,6	2,2	10,4	5,5	5,4	7,8	6,6	48							
drogestofgehalte	1,68	1,69	1,78	1,70	1,70	1,71	2									
SD gemiddelde van de 6 Borneff-stoffen										63,3						

Tabel 12^c. Resultaten vergeleijkend onderzoek slijbmonster C (mg/kg d.s)

B = Borneff-stof

(*) eigen laboratorium methode toegepast

4.2 Bespreking van de meetresultaten

Er is grote overeenkomst in standaarddeviatie (SD) bij de HPLC-analyse van een standaardmengsel binnen één laboratorium (tabel 7) en de analyse van een standaard met bekende samenstelling (6 Borneff-stoffen) door meerdere laboratoria betrokken bij het ringonderzoek (tabel 9).

Het EPA-mengsel van onbekende samenstelling (tabel 8) vertoont grotere standaarddeviatie voor de individuele componenten, dan een standaard Borneff-mengsel met bekende samenstelling, hoewel voor de gesommeerde Borneff-stoffen de SD in tabel 7, 8 en 9 van dezelfde orde is.

In de beide geanalyseerde extracten (tabel 10 en 11) is de storende invloed van de organische matrix aanwezig, waardoor kwantificering van de componenten door piekintegratie in de HPLC-analyse moeilijker uitvoerbaar is. Dit blijkt uit de verhoging van de standaarddeviatie ten opzichte van de meting van de standaard, zowel voor de 6 individuele als voor de gesommeerde Borneff-stoffen met een factor 2 à 2,5.

In de tabellen 12a, b en c zijn de resultaten van drie slibanalyses gegeven. De bepaling van het drogestofgehalte van de slibmonsters blijkt zeer goed vergelijkbaar te zijn tussen de verschillende laboratoria (SD = 1,1-2%). Ook lijkt er een verband te bestaan tussen het drogestofgehalte en de waargenomen standaarddeviatie in de PAK's-analyse. Deze standaarddeviatie wordt groter naarmate het drogestofgehalte lager is, zowel voor de individuele als voor de gesommeerde Borneff-stoffen.

In tabel 13 is een overzicht gegeven van de standaarddeviaties die zijn berekend voor de in tabel 7 tot 12 vermelde analyseresultaten. Van de componenten naftaleen, acenaftyleen, acenaften en fluoreen is onvoldoende informatie beschikbaar om uitspraken te kunnen doen over de reproduceerbaarheid en de invloed van de verschillende analyseonderdelen op het eindresultaat.

Hoewel het hier nog een beperkte hoeveelheid meetgegevens betreft, kan toch gesteld worden dat de totale standaarddeviatie van de analyse van PAK's in afvalwaterzuiveringsslib (namelijk 25 tot 50 %) veroorzaakt wordt door de verschillende onderdelen van de analyseprocedure, zoals hieronder weergegeven:

	SD
HPLC-analyse:	5 - 10 %
Organische matrix in het extract:	5 - 10 %
Isolatie + scheiding (afhankelijk van het drogestofgehalte):	15 - 30 %
Totaal deviatie	25 - 50 %

De spreiding bij de bepaling van het drogestofgehalte blijkt verwaarloosbaar klein te zijn (SD = 1 - 2 %).

monster	verbinding	Standard n=20 (1 lab)	Standaard bekende samenstelling 6 Borm (5 lab's)	Standaard onbe- kende samenstel- ling 16 EPA (5 lab's)	Extract I 16 EPA (5 lab's)	Extract II 6 Borm. (5 lab's)	SIIB A, d.s. = 7,98 % (5 lab's)	SIIB B, d.s. = 3,14 % (5 lab's)	SIIB C, d.s. = 1,71 % (5 lab's)
	1. Naftaleen	7,0							
	2. Acenaftyleen	5,8							
	3. Acenafteen	3,3							
	4. Fluoreen	5,7		51	43		50	48	50
	5. Fenanthreen	1,1		27	10		17	43	
	6. Anthraceen	3,8	5	16	19	18	28	25	40
	7. Fluorantheen B	9,0		21	52		42	49	54
	8. Pyreen	8,0		14	55		45	47	62
	9. Benzo (a) anthraceen	6,7		19	55		35	47	72
	10. Chryseen	3,4		15	24	44	31	63	64
	11. Benzo (b) fluorantheen B	2,6	3	14	18	12	20	32	46
	12. Benzo (k) fluorantheen B	6,6	6	17	23	9	24	33	50
	13. Benzo (a) pyreen B	8,2	3,5	28	104		95	107	
	14. Dibenzo (a,h) anthraceen	14,5	12	4	22	25	17	28	110
	15. Benzo (ghi) peryleen B	2,8	5,4	16	15	51	25	47	70
	16. Indeno (1,2,3-cd) pyreen B	6,0	9	7	16	16	24	33	48
	Totaal Borneff-stoffen	5,6	5,8	13,7	20,2	26,5	24,2	38,0	63,3
	SD gemiddelde van de 6 Borneff-stoffen								
	SD drogestofgehalte						1,6	1,1	2,0

Tabel 13. Overzicht van de standaarddeviaties bij de diverse uitgevoerde vergelijkende metingen.

B = Borneff-stof

5 CONCLUSIES

Het analyse-voorschrift voor de bepaling van PCB's en chloorpesticiden in afvalwaterzuiveringsslib is tevens voor de isolatie en scheiding van PAK's te gebruiken.

Na de monstervoorbehandeling, isolatie en scheiding worden de PCB's en chloorpesticiden gemeten met behulp van gaschromatografie met elektroneninvangdetector, de PAK's met behulp van HPLC-fluorescentie detectie en uv-absorptie.

De onderste analysegrens voor de PAK's is 0,01 tot 1 mg/kg droge stof, afhankelijk van het type PAK.

De 6 Borneff-stoffen hebben lagere onderste analysegrenzen dan de overige onderzochte PAK's (uit de EPA-serie).

De PAK-analyse in zuiveringsslib bleek in het uitgevoerde onderzoek en de daarbij georganiseerde ringonderzoeken reproduceerbaar te zijn met een standaarddeviatie van 30 -50 %, afhankelijk van het drogestofgehalte van het slib (hoog d.s. = lage SD).

Het grootste deel van de spreiding vindt zijn oorsprong in de isolatie- en fractioneringsstappen.

Aan het slib toegevoegde PAK's worden met een hoog rendement geëxtraheerd; de 6 Borneff-stoffen met achtereenvolgens Fluorantheen 63 %, Benzo(a)anthraceen 101 %, Benzo(b)fluorantheen 63 %, Benzo(k)fluorantheen 96 %, Benzo(ghi)peryleen 106 % en Indeno(1,2,3-cd)pyreen 98 %.

Van de overige EPA-PAK's treden bij de lagerkokende verbindingen verliezen op door het droogdampen van het PE-eluaat. Dit kan voorkomen worden door PE af te destilleren met een overmaat acetonitril. Over de juistheid van de meetgegevens van de aan het slib geabsorbeerde PAK's kunnen evenwel moeilijk absolute uitspraken gedaan worden, omdat geen gegevens beschikbaar zijn over de werkelijke concentraties van de aanwezige PAK's.

De redelijk goed reproduceerbare analyse-resultaten geven evenwel aan dat er van een goed gedefinieerde isolatie sprake is.

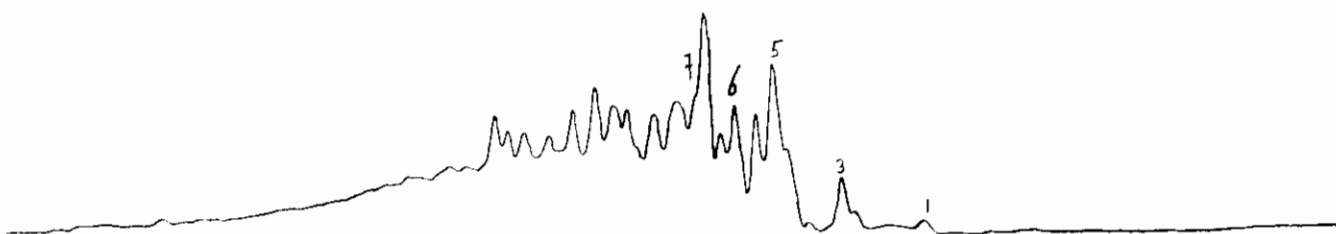
Om te voorkomen dat, als gevolg van aanwezige storende verbindingen, te hoge concentraties gevonden worden, verdient het de aanbeveling de HPLC-analyse bij meerdere golflengten uit te voeren.

Op basis van het uitgevoerde onderzoek is een analysevoorschrift opgesteld voor de bepaling van PCB's, chloorpesticiden en PAK's in afvalwaterzuiveringsslib. De enige aanpassing die is ingebracht in het bestaande PCB-pesticidenvoorschrift is de standaardisatie van de hoeveelheid nat slib op basis van het drogestofgehalte.

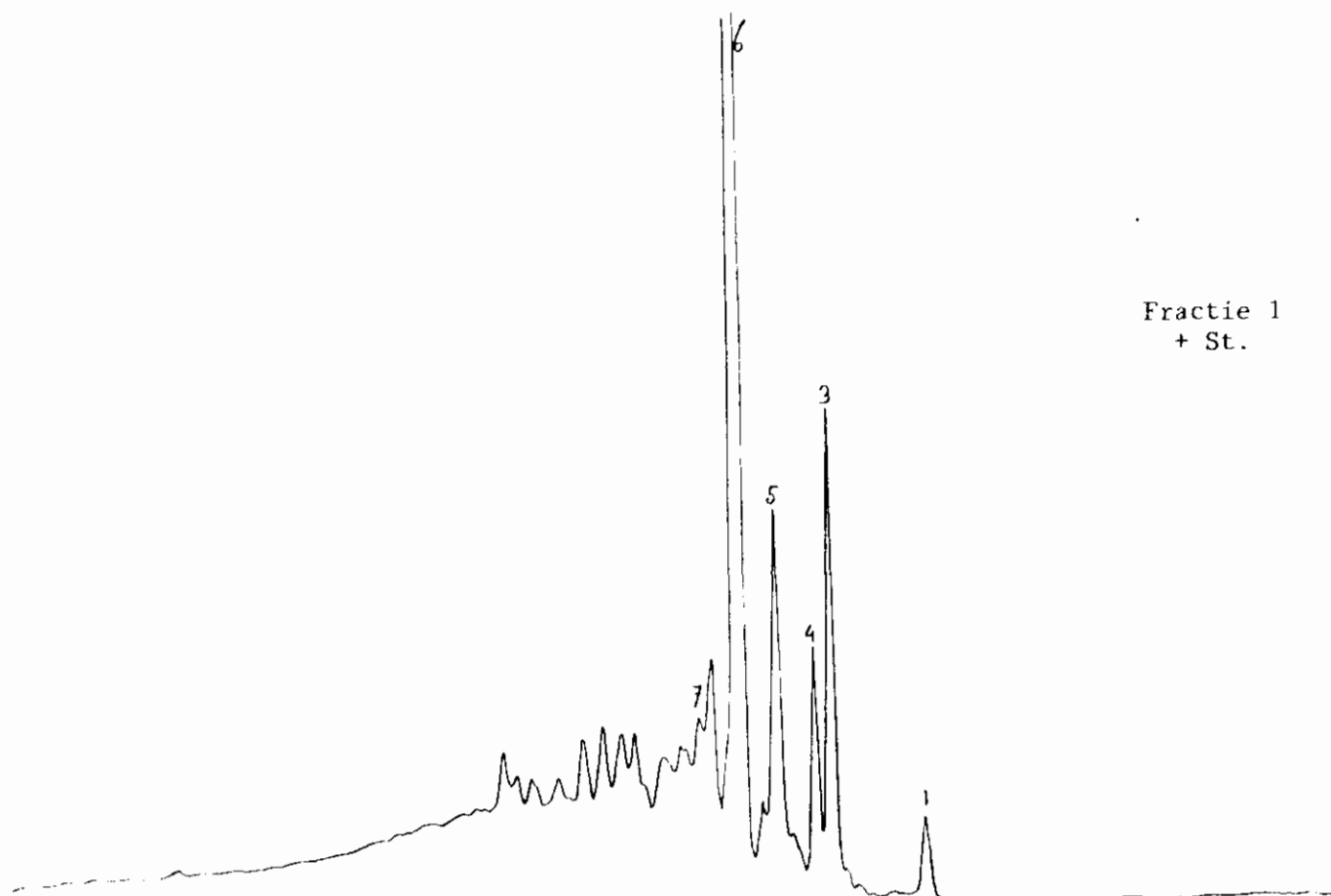
Van een fractionering van het PE-eluaat van de silicagel-kolom voor de PAK-analyse is afgezien, omdat de HPLC-analyse in het totaal PE-eluaat (fractie I) goed uitvoerbaar is.

Het analysevoorschrift is als bijlage toegevoegd (Bijlage VI). Het verdient aanbeveling gedurende een proeftijd na te gaan of het voorschrift nog nadere aanpassing vraagt.

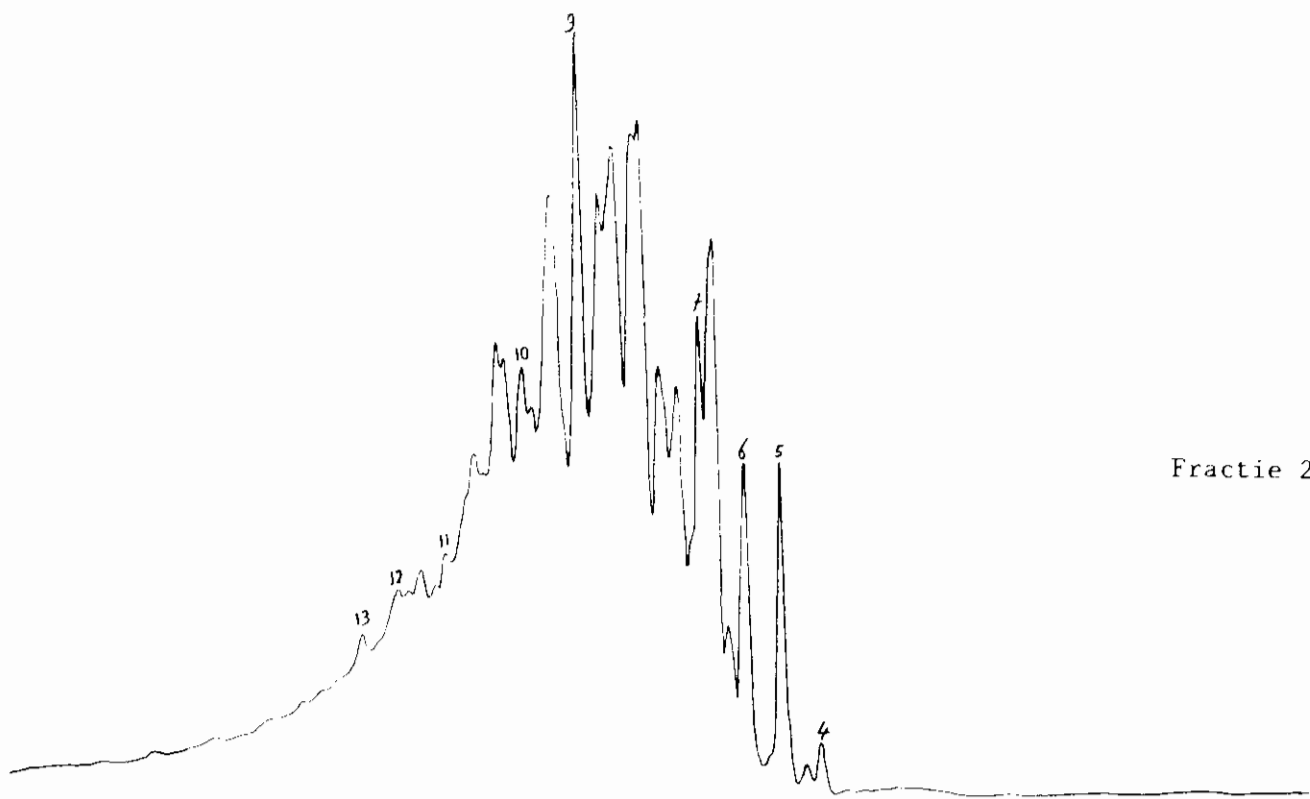
Fractie I



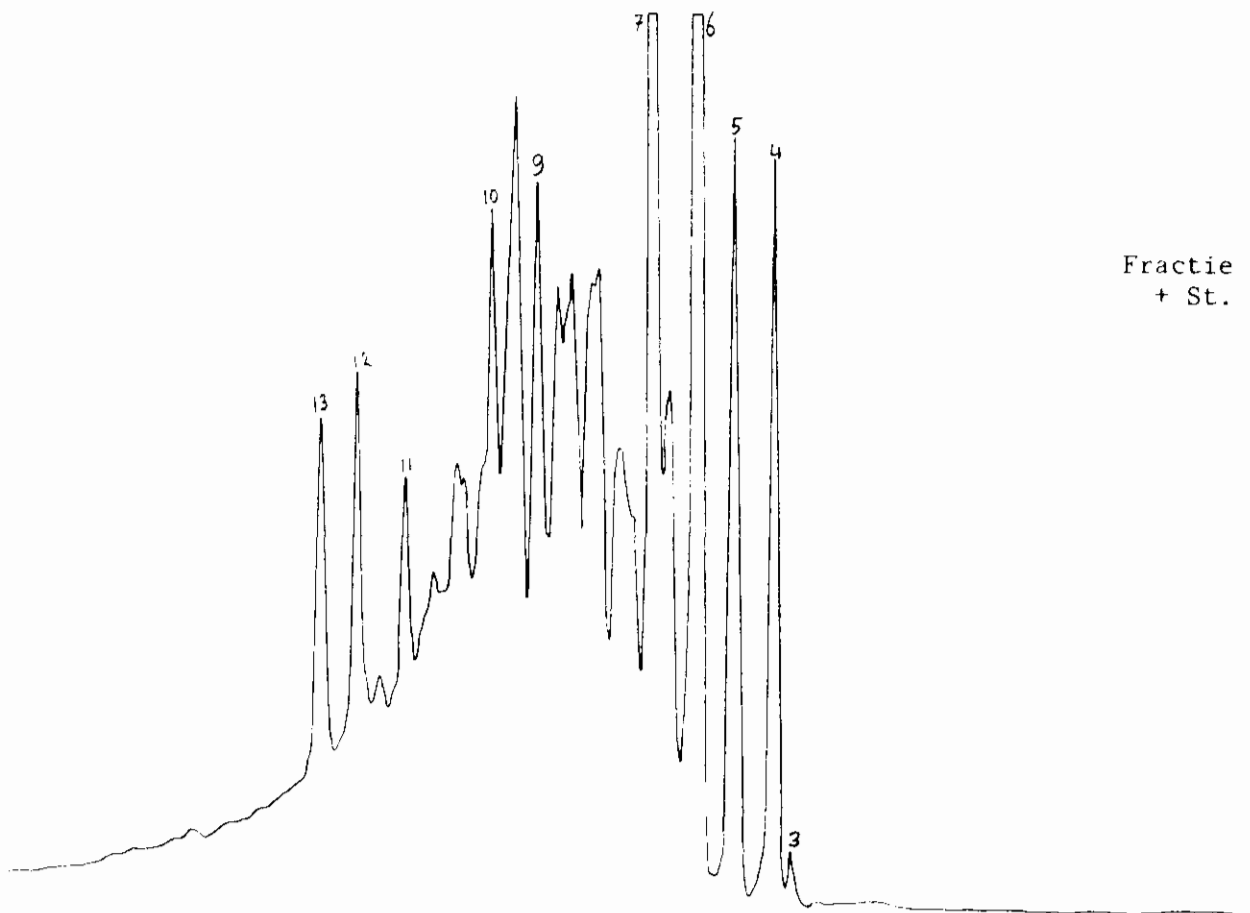
Fractie 1
+ St.



Chromatogrammen PE-eluatens (van de silicagel kolom) met en zonder toevoeging van een standaardmengsel.



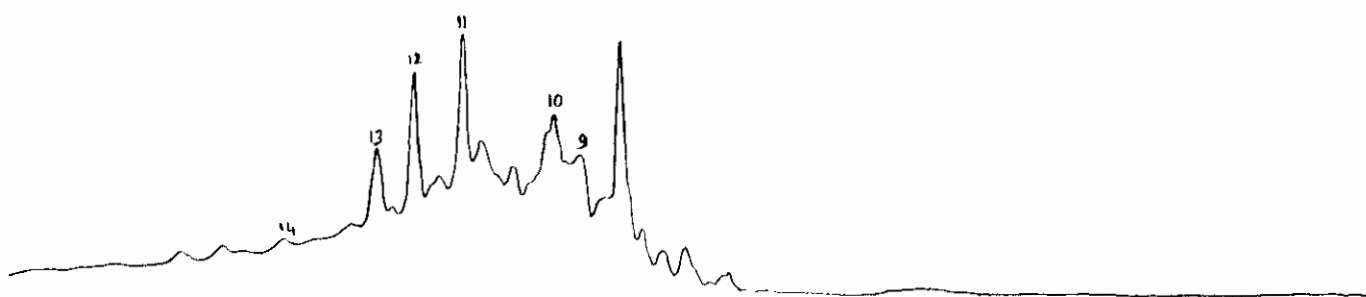
Fractie 2



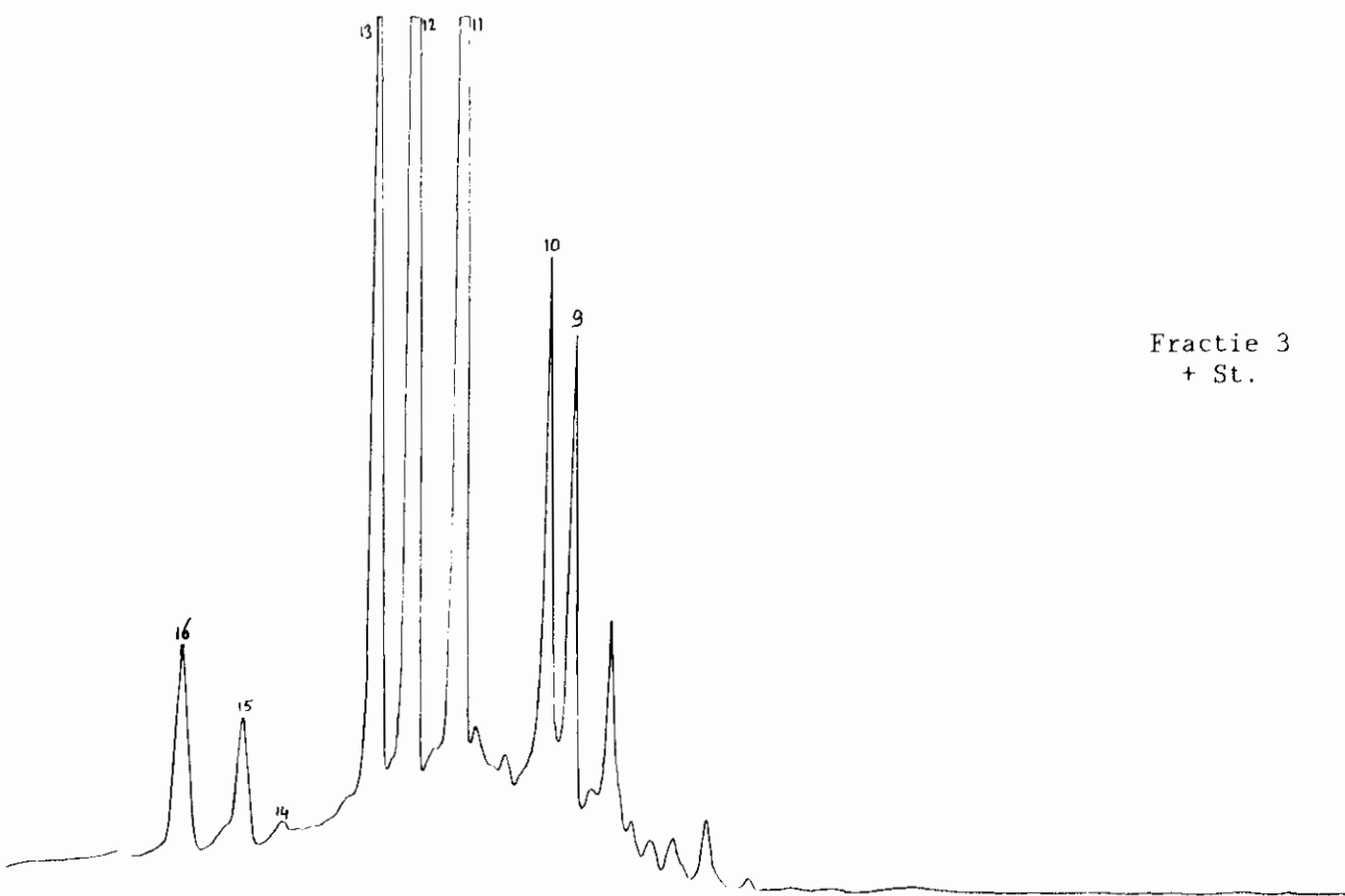
Fractie 2
+ St.

Chromatogrammen van de PE-eluatens (van de silicagelkolom) met en zonder toevoeging van een standaardmengsel.

Fractie 3

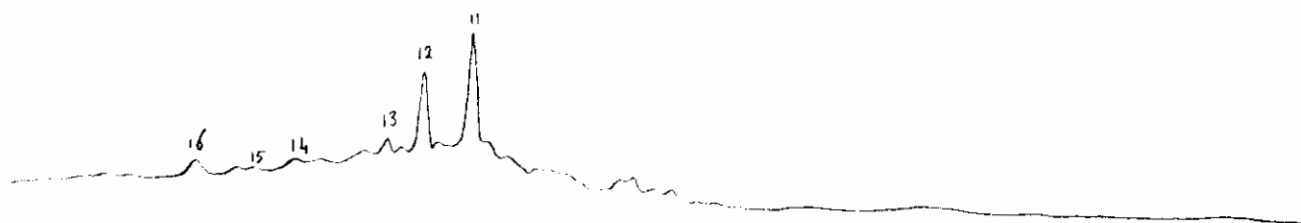


Fractie 3
+ St.

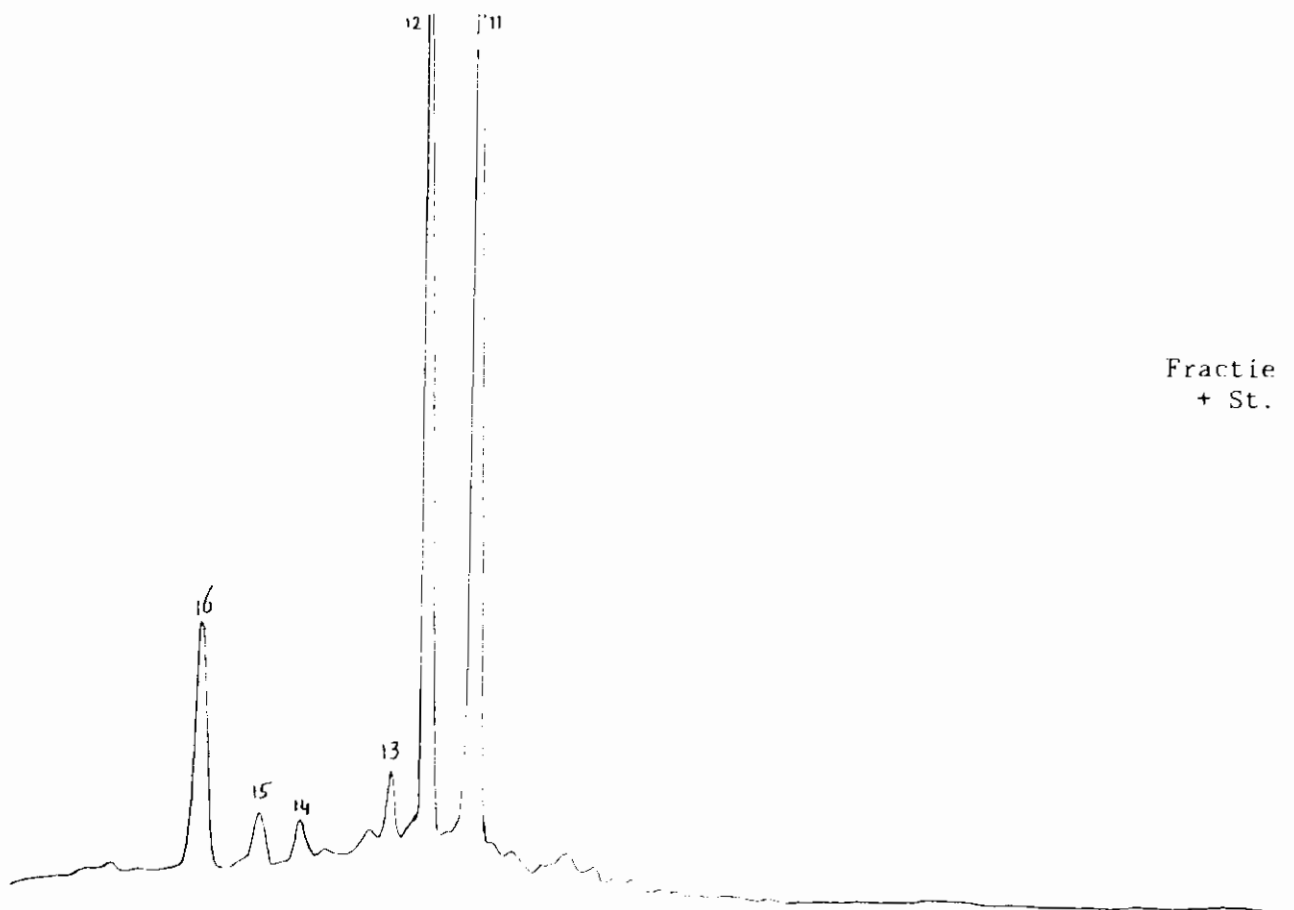


Chromatogrammen van de PE-eluatens (van de silicagelkolom) met en zonder toevoeging van een standaardmengsel.

Fractie 4



Fractie 4
+ St.



Chromatogrammen van de PE-eluatens (van de silicagelkolom) met en zonder toevoeging van een standaardmengsel.

Fractie 5



Fractie 5
+ St.



Chromatogrammen van de PE-eluatens (van de silicagelkolom) met en zonder toevoeging van een standaardmengsel.

ANALYSEVOORSCHRIFT
VOOR DE BEPALING VAN CHLOORPESTICIDEN, POLYCHLOORBIFENYLEN
EN
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN IN ZUIVERINGSSLIB

	Inhoud	I - II
1	INLEIDING	1
2	DOEL	2
3	PRINCIPE	3
4	BEMONSTERING EN CONSERVERING VAN ZUIVERINGSSLIB	4
4.1	Gebruikte materialen	4
4.2	Bemonstering	4
4.3	Monsterconservering	4
5	MONSTERVEROORBEHANDELING	5
5.1	Bepaling van het drogestofgehalte	5
5.2	Bemonstering voor de componentenanalyse	5
6	DE EXTRACTIE VAN ZUIVERINGSSLIBMONSTERS	6
6.1	Principe	6
6.2	Benodigde apparatuur	6
6.3	Reagentia	6
6.4	Procedure	6
7	CONCENTRERING EN CLEAN-UP VAN HET EXTRACT	7
7.1	Principe	7
7.2	Benodigde apparatuur	7
7.3	Reagentia	7
7.4	Procedure	7 - 8
8	FRACTIONERING	9
8.1	Principe	9
8.2	Benodigde apparatuur	9
8.3	Reagentia	9
8.4	Procedure	9 - 10
9	DE GASCHROMATOGRAFISCHE ANALYSE VAN PCB'S EN CHLOORPESTICIDEN	11 - 12
9.1	Apparatuur	11
9.2	Injectietechnieken	11
9.3	Gaschromatografische condities	12

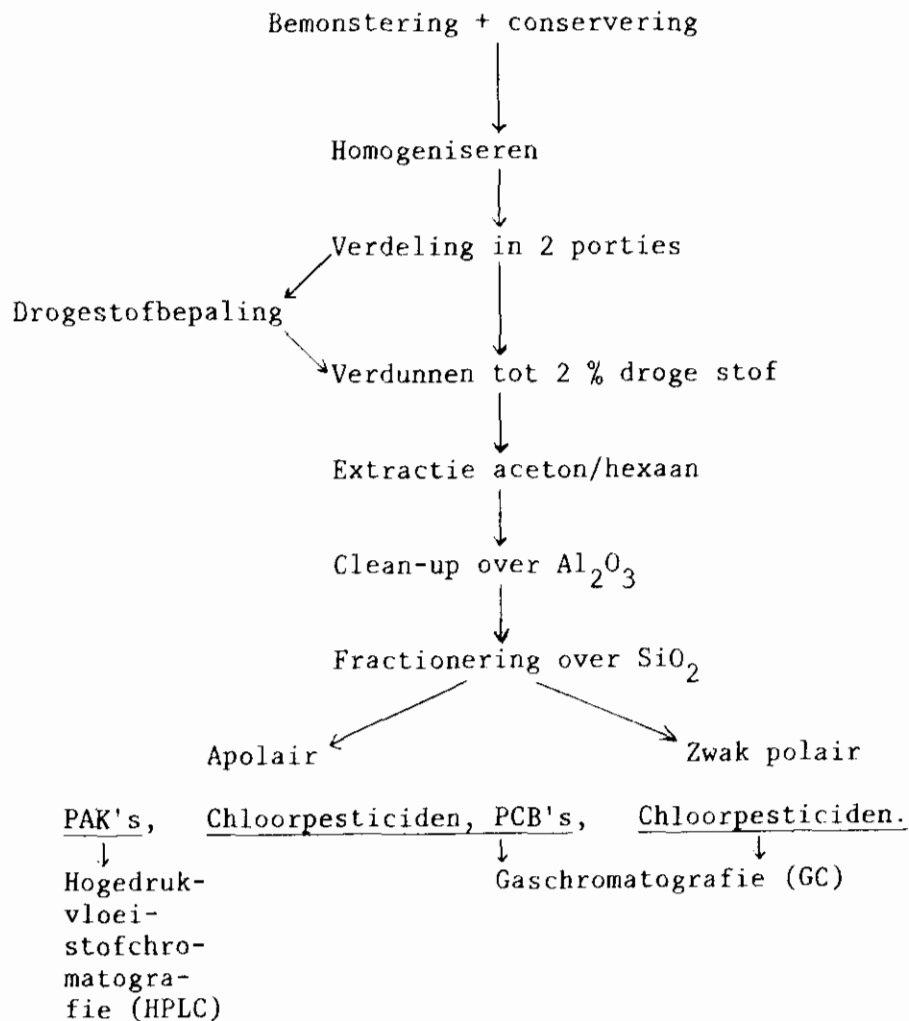
10	IDENTIFICERING EN KWANTIFICERING VAN PCB'S EN CHLOORPESTICIDEN	13 - 14
10.1	Bereiding van standaardoplossingen	13
10.2	Identificering	13
10.3	Kwantificering	13 - 14
11	DE VLOEISTOFCHROMATOGRAFISCHE ANALYSE VAN PAK'S	15 - 17
11.1	Apparatuur	15
11.2	Vloeistofchromatografische condities	15 - 17
12	IDENTIFICERING EN KWANTIFICERING VAN DE PAK'S	18
12.1	Bereiding van de standaardoplossingen	18
12.2	Identificering	18
12.3	Kwantificering	18
	BIJLACEN	19 - 24

1 INLEIDING

Polychloorbifenylen (PCB's), chloorpesticiden en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) komen als ongewenste verbindingen voor in zuiveringsslib. Kwalitatieve en kwantitatieve analyse van deze verbindingen in het slib van rioolwaterzuiveringsinrichtingen is dan ook noodzakelijk. Voor de verschillende groepen van genoemde verontreinigingen bestaan analysemethoden, die evenwel specifiek voor een bepaald type van verbindingen zijn opgezet. Gezien de grote overeenkomst in het fysisch karakter van deze verontreinigingen is een methode ontwikkeld waarbij, met één en dezelfde monstervoorbehandelingsprocedure, de verschillende analyses kunnen worden uitgevoerd.

Een in 1984 opgesteld analysevoorschrift (STORA) voor de bepaling van PCB's en chloorpesticiden in zuiveringsslib is zodanig aangepast en uitgebreid dat ook polycyclische-aromatische koolwaterstoffen kunnen worden geanalyseerd.

In het hierna volgende schema worden de stappen in de analyse weergegeven.



2 DOEL

Bepaling van de gehalten van diverse organochloorpesticiden, enkele polychloorbifenylen (PCB's), en een aantal polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) in eenzelfde monster zuiverings-slib.

3 PRINCIPE

Van een monster zuiveringsslib wordt na homogeniseren een gedeelte afgenomen voor de bepaling van het drogestofgehalte. Een ander gedeelte wordt na afscheiding van water tweemaal geëxtraheerd met aceton. Door deze acetonfase te schudden met water in de aanwezigheid van hexaan worden de te analyseren componenten overgebracht in de hexaanfase, en de storende polaire verbindingen inclusief aceton verwijderd.

Vervolgens vindt na drogen en indampen van deze fase een "clean-up" plaats op gedesactiveerde aluminiumoxide. Het eluaat hiervan wordt gescheiden over een silicagelkolom in een apolaire fractie van PAK's, PCB's en een aantal apolaire chloorpesticiden, en een wat meer polaire fractie van de overige chloorpesticiden.

De PCB's en de chloorpesticiden worden bepaald met behulp van een gaschromatograaf (GC) met electronen-invangdetector. De apolaire fractie wordt in bewerking genomen voor de PAK-analyse met behulp van de hogedrukvloeistofchromatograaf (HPLC) met fluorescentie en/of uv-detector. De PAK-analyse wordt niet gestoord door de aanwezigheid van PCB's en chloorpesticiden.

4 BEMONSTERING EN CONSERVERING VAN ZUIVERINGSSLIB

4.1 Gebruikte materialen

Ten behoeve van de bemonstering moeten bruine glazen potten beschikbaar zijn met een inhoud van 500 ml, een wijde opening en een kunststof schroefdeksel. Ter voorkoming van storingen door organische verbindingen, bijvoorbeeld ftalaten, afkomstig van de kunststofdeksel dient deze voorzien te zijn van een teflon- of aluminium inlegfolie. De wijde opening vergemakkelijkt het vullen en uitschenken van het monster; het laatste vooral als nagisting met gasontwikkeling opgetreden is.

De flessen of potten, welke van een degelijke kwaliteit glas moeten zijn ter voorkoming van breuk, mogen in verband met de gasontwikkeling slechts voor de helft tot maximaal driekwart gevuld worden. Zij moeten tevens volledig afgesloten worden.

Materialen die bij de bemonstering in aanraking komen met het monster, moeten bij voorkeur niet van kunststof zijn.

4.2 Bemonstering

De manier waarop een representatief monster verkregen kan worden, hangt af van het zuiveringsproces. Wanneer tijdens de afvalwaterzuivering een intensieve menging plaatsvindt kan volstaan worden met het nemen van één steekmonster. In andere gevallen dient een aantal steekmonsters (10 - 20) verzameld te worden, zo uniform mogelijk gespreid over het te onderzoeken slib. Na zorgvuldige menging van het verzamelmonster wordt hieruit het representatieve monster genomen. In de codering van de monsters dienen tijdstip, datum, plaats en naam van de monsternemer opgenomen te zijn. Tevens moeten bijzonderheden en wijze van bemonstering worden vermeld.

4.3 Monsterconservering

Door de biologische activiteit van zuiveringsslib kan afbraak optreden van diverse organische verbindingen. Om deze reden mogen de monsters niet te lang bewaard worden. Door de relatief grote hoeveelheid water (90-95 %) is het niet mogelijk de monsters in glazen potten in te vriezen en moeten ze daarom in een donkere koelkast bij +4°C bewaard worden.

Indien er tussen het tijdstip van bemonstering en aankomst op het laboratorium meer dan 24 uur zijn verstreken, moeten de monsters voor bewaring eerst ontgast worden. Verdere maatregelen ter conservering zijn niet mogelijk.

Bij grote series monsters verdient het aanbeveling deze zo spoedig mogelijk (binnen 24-48 uur) te extraheren; de extrakten kunnen gemakkelijker gedurende langere tijd bij een lage temperatuur (-15°C) in een diepvriezer bewaard worden.

5 MONSTERVEROORBEHANDELING

De gehalten van de diverse componenten in zuiveringslib worden opgegeven per kg droge stof. Aangezien de componentenanalyse en de bepaling van het drogestofgehalte niet in hetzelfde deelmonster kunnen worden uitgevoerd, dient het monster in twee delen gesplitst te worden.

Voordat deze splitsing plaatsvindt, moet het totale monster gehomogeniseerd worden. Dit kan met behulp van een handmixer of bij meer vloeibare monsters door middel van schudden met de hand gebeuren. Het eerste deelmonster dient voor de bepaling van het drogestofgehalte. Dit drogestofgehalte wordt gebruikt voor de vaststelling van de hoeveelheid te bemonsteren lib voor de analyse (tweede deelmonster).

5.1 Bepaling van het drogestofgehalte

Een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid zuiveringslib (circa 15 gram) wordt bij 104-110°C gedurende 16-24 uur in een droogstoof gedroogd tot constant gewicht (zie NEN-norm 3235-4.1).*

Na afkoelen in een vacuümexsiccator wordt het weegschuitje weer nauwkeurig gewogen en het drogestofgehalte met een nauwkeurigheid van 0,05 % absoluut bepaald.

5.2 Bemonstering voor de componentenanalyse

Uitgangspunt hierbij is dat de hoeveelheid slibmonster gestandaardiseerd wordt op een gedefinieerde hoeveelheid droge stof (2 %). Op deze wijze wordt een vaste, voor verschillende monstertypes vergelijkbare onderste analysegrens gerealiseerd.

Om een drogestofgehalte van 2 % te verkrijgen wordt het slibmonster verdund met leidingwater volgens:

$$x = \frac{1}{2} (b \cdot a)$$

waarin: x is het gewicht van het verdunde slibmonster, in grammen;
b is het gewicht van het onverdunde slibmonster, in grammen;
a is het drogestofpercentage van het onverdunde slibmonster in procenten.

Indien het drogestofgehalte kleiner is dan 2 % wordt het monster als zodanig in bewerking genomen.

* wordt: NEN 6620

6 DE EXTRACTIE VAN ZUIVERINGSSLIBMONSTERS

6.1 Principe

Het zuiveringsslibmonster wordt na afcentrifugeren tweemaal geschud met een polair organisch oplosmiddel. Na reactie van meegeëxtraheerd elementair zwavel met sulfiet-ionen wordt het extract geschud met hexaan en de polaire verbindingen door schudden met water verwijderd.

6.2 Benodigde apparatuur

- a. Afsluitbare centrifugebuizen (glas of polypropyleen) met een inhoud van 50 ml; schroefdoppen met teflon-inlegfolie;
- b. Centrifuge (minimaal 3000 toeren per minuut)
- c. Schudapparaat;
- d. Scheitrechters (500 ml);
- e. Erlenmeijers (250 ml).

6.3 Reagentia

- a. Aceton p.a. (gedestilleerd, vrij van storende componenten);
- b. Hexaan p.a. (gedestilleerd, vrij van storende componenten);
- c. Natriumsulfiet p.a.;
- d. Water, vrij van storende componenten.

6.4 Procedure

- in een afsluitbare centrifugebuis wordt na homogeniseren van het zuiveringsslibmonster 30 gram nauwkeurig afgewogen;
- gedurende 10 minuten wordt het gecentrifugeerd bij minimaal 3000 toeren per minuut. Het bovenstaande water wordt afgeschonken in een scheitrechter met teflon kraan en een inhoud van 500 ml;
- na toevoegen van 25 ml aceton wordt de slibkoek met een spatel los gemaakt. Na hermetisch sluiten van de centrifugebuis wordt deze gedurende 15 minuten krachtig geschud. Vervolgens wordt het extractiemiddel gedurende 10 minuten afgecentrifugeerd. De aceton wordt eveneens in de scheitrechter van 500 ml afgeschonken. Deze extractieprocedure wordt éénmaal herhaald;
- de water-aceton-fase wordt in de scheitrechter geschud gedurende enkele minuten nadat 2 ml van een verzadigde natriumsulfietoplossing is toegevoegd;
- hierna wordt 50 ml hexaan toegevoegd en gedurende enkele minuten geschud;
- na toevoeging van 250 ml water wordt de scheitrechter gedurende 10 minuten geschud;
- de waterfase wordt afgescheiden in een tweede scheitrechter en met 50 ml hexaan nageëxtraheerd; na afscheiden van het water wordt deze hexaan-fase bij de eerste hexaan-fase gevoegd;
- de gecombineerde hexaan-fasen worden nogmaals met 250 ml water geschud;
- na afscheiden van het water wordt de hexaan-fase overgebracht in een erlenmeijer van 250 ml; de scheitrechter wordt nagespoeld met hexaan, dat wordt toegevoegd aan het hexaan-extract.

7 CONCENTRERING EN CLEAN-UP VAN HET EXTRACT

7.1 Principe

Na drogen met natriumsulfaat wordt het extract ingedampt met Kuderna-Danish indampapparatuur tot 5-10 ml en onder stikstof bij kamertemperatuur afgeblazen tot circa 1 ml. Verwijdering van componenten, die de bepaling storen, vindt plaats door adsorptie aan gedesactiveerde aluminiumoxide; pesticiden, PCB's en PAK's worden geëluëerd van de kolom met hexaan.

7.2 Benodigde apparatuur

- a. Waterbad met temperatuurbereik tot 100°C.
- b. Kuderna-Danish indampapparatuur (zie figuur 3).
- c. Chromatografiebuizen (zie figuur 2).
- d. Glaswol, gesilaniseerd of kwartswol.

7.3 Reagentia

- a. Hexaan p.a. (gedestilleerd; vrij van storende componenten).
- b. Aluminiumoxide W 200, basisch of neutraal, activiteit Super I Woelm.
- c. Natriumsulfaat, p.a. watervrij, gedurende 3 uur verhit op circa 500°C.
- d. Kooksteentjes, geëxtraheerd met hexaan.
- e. Stikstof, zuiver.

7.4 Procedure

- het extract wordt gedroogd door toevoeging van natriumsulfaat. Schud het extract gedurende een halve minuut en breng het over in de indampapparatuur. Was de erlenmeijer met het natriumsulfaat na met twee porties van 10 ml hexaan.
N.B.: Het natriumsulfaat wordt met kleine hoeveelheden aan het extract gedoseerd, totdat na omzwenken van het extract het natriumsulfaat niet meer klontert. Na bezinken van het extract wordt het direct overgebracht.
- damp het monster na toevoeging van een kooksteentje in tot circa 5-10 ml. Vervolgens wordt het onder een zachte stroom stikstof bij kamertemperatuur tot 1 ml afgeblazen.
N.B.: Te ver indampen bij hoge temperatuur of bij een te harde stikstofstroom kan verliezen opleveren van de meest vluchtige verbindingen;
- een adsorptiekolom wordt geprepareerd door een propje glaswol in de chromatografiebuis te brengen en droog te pakken met $2,0 \pm 0,1$ gram aluminiumoxide gedesactiveerd met 11 % water.
N.B.: De aluminiumoxide wordt van te voren geactiveerd door deze gedurende minimaal 24 uur in een stoof bij 150°C te bewaren. Dan wordt na afkoelen in een exsiccator 11 gram water per 89 gram aluminiumoxide toegevoegd, en geschud in een afgesloten erlenmeijer tot alle klonten verdwenen zijn. Vóór gebruik nog circa 16 uur afgesloten van de lucht bewaren;

- breng het extract met een pipet over op de droog gepakte adsorptiekolom; spoel de puntbuis na met 1 ml hexaan en breng deze ook over met de pipet op de kolom op het moment dat de vloeistofspiegel de bovenkant van de kolomvulling bereikt heeft. Herhaal deze procedure éénmaal;
- spoel de puntbuis na met 12 ml hexaan en elueer hiermee de adsorptiekolom;
- concentreer het eluaat (15 ml) door overblazen met stikstof bij kamertemperatuur tot 0,5 - 1 ml.

8 FRACTIONERING

8.1 Principe

Het zuiveringsslibextract wordt door middel van kolomchromatografie over silicagel (gedesactiveerd met 5 % water) gescheiden in twee fracties.

De eerste fractie bevat de PCB's en de apolaire organochloorpesticiden (HCB, p,p'-DDE, heptachloor, aldrin en p,p'-DDT), en ook de PAK's.

De tweede fractie bevat de wat meer polaire chloorpesticiden (α -HCH, γ -HCH, dieldrin, endrin, o,p'-DDD en α -endosulfan).

8.2 Benodigde apparatuur

- a. Chromatografiebuizen (zie figuur 2).
- b. Glaswol, gesilaniseerd of kwartswol.
- c. Gecalibreerde puntbuizen.

8.3 Reagentia

- a. Silicagel (mesh 60-200, Grace Davison Chemical).*
- b. Hexaan p.a. (gedestilleerd, vrij van storende componenten).
- c. Diethylether p.a. (gedestilleerd, vrij van storende componenten).
- d. Acetonitril, spectroscopische kwaliteit.

8.4 Procedure

- een chromatografiekolom wordt geprepareerd door een propje glaswol aan te brengen in de chromatografiebuis en deze droog te pakken met $1,5 \pm 0,1$ gram silicagel, gedesactiveerd met 5 % water;
- de silicagel wordt van te voren geactiveerd door deze gedurende minimaal 24 uur in een stoof bij 150°C te bewaren. Vervolgens wordt na afkoelen in een exsiccator aan 95 gram silicagel 5 gram water toegevoegd.
N.B.: Na toevoegen van water, de silicagel in een afgesloten erlenmeijer schudden tot alle klonten verdwenen zijn; daarna afgesloten van de lucht gedurende circa 16 uur laten conditioneren;
- het ingedampde extract wordt met een pipet overgebracht op de droog gepakte kolom. De puntbuis wordt nagespoeld met 1 ml hexaan; dit wordt met dezelfde pipet op de bodem gebracht op het moment dat de vloeistofspiegel juist de bovenkant van de kolomvulling heeft bereikt. Hierna wordt deze procedure herhaald;
- de kolom wordt achtereenvolgens geëlueerd met 25 ml hexaan (fractie 1) en met 25 ml van een mengsel van hexaan en diethylether, volume verhouding 75/25 (fractie 2);

* Zonodig wordt de Silicagel gezuiverd door uitwassen achtereenvolgens met aceton en water, waarna gedurende ± 12 uur bij 150°C geactiveerd wordt

- de twee fracties worden ingedampt tot minder dan 1 ml in een van te voren gewogen puntbuis en exact op gewicht afgevuld tot 1 ml (is 0,660 gram) met hexaan.

N.B.: Voor iedere nieuwe batch of ander merk silicagel dient een controle-analyse uitgevoerd te worden met behulp van een standaardoplossing;

- voor de gaschromatografische analyse van PCB's en chloorpesticiden worden fractie 1 en fractie 2 als zodanig gebruikt (zie hoofdstuk 9);
- voor de PAK-bepaling wordt uit fractie 1 met een injectiespuit een gedeelte, bijvoorbeeld 200 µl gehaald. Dit deel wordt overgebracht in een puntbuis en met behulp van zuivere stikstof voorzichtig droog geblazen, waarna het residu weer opgelost wordt in acetonitril, zodanig dat een tienvoudige verdunning ontstaat (200 µl wordt 2 ml).*

Deze acetonitriloplossing is geschikt voor HPLC-analyse, zoals beschreven in hoofdstuk 11 en 12.

* Om verliezen van de laagkokende PAK's zoals deze in de EPA-serie voorkomen tegen te gaan, is het raadzaam de hoeveelheid hexaan (200 µl) samen met een overmaat acetonitril over te destilleren op een waterbad van ongeveer 85°C.

Hexaan en acetonitril vormen een azeotroop met een kookpunt van 56°C (in de verhouding hexaan : acetonitril als 80 : 20). Als de oplossing stopt met koken, dan is alleen acetonitril overgebleven. Deze hoeveelheid kan na afkoelen nauwkeurig op volume gebracht worden.

9 DE GASCHROMATOGRAFISCHE ANALYSE VAN PCB'S EN CHLOORPESTICIDEN

9.1 Apparatuur

Voor de scheiding van de diverse componenten in het extract wordt gebruik gemaakt van een gaschromatograaf uitgerust met een capillaire kolom (WCOT), gecoat met een apolaire stationaire fase (CP-sil 5, CP-sil₆₃, SE 30 of SE 52) en een elektroneninvangdetector op basis van ⁶³Nikkel.

Een programmeerbare oventemperatuur is gewenst ter verkrijging van een optimale scheiding en analyseduur. Afhankelijk van het type gaschromatograaf kunnen diverse injectietechnieken worden toegepast; een integrator voor het nauwkeurig vastleggen van de retentietijd is vereist.

9.2 Injectietechnieken

Afhankelijk van de toegepaste injectietechniek wordt 1-5 µl van het extract of een standaardoplossing - al of niet automatisch - in de injectiekamer van de gaschromatograaf geïnjecteerd.

9.2.1 splitloze injectie

Hierbij wordt 1 - 5 µl geïnjecteerd in een verwarmde injectiekamer. Het draaggas brengt het in de dampfase overgegangemonster in de gekoelde capillaire kolom, waar de pesticiden en P.C.B.'s, met relatief hoge kookpunten, condenseren op de eerste schotels van de kolom. Na enkele minuten wordt de splitter geopend waardoor hoogkokende verbindingen die mogelijk nog vrijkomen uit de injectiekamer, niet op de capillaire kolom komen, maar gedurende de analyse afgeblazen worden. Tevens wordt de oventemperatuur snel verhoogd tot die waarde waarbij de scheiding optimaal is, eventueel gevolgd door een langzame verdere programmering tot de eindtemperatuur.

9.2.2 injectie waarbij monster gesplit wordt

Bij directe injectie van het monster in de verwarmde injectiekamer bij hoge oventemperatuur wordt het monster gesplitst in een gedeelte dat in de kolom wordt gevoerd en een gedeelte dat afgeblazen wordt ter voorkoming van piekverbreding. Ten behoeve van de reproduceerbaarheid moet een minimale splitverhouding - afhankelijk van het type splitter - aangehouden worden.

Ten behoeve van een kleinere gevoeligheid, kan gebruik worden gemaakt van een gepakte voorkolom, waar tevens eventueel aanwezige hoogmoleculaire verbindingen op achterblijven; de capillaire kolom krijgt hierdoor een langere levensduur.

9.2.3 injectie met een vaste stofinjector

Bij dit injectiesysteem wordt 1 - 5 µl monster op de punt van een verplaatsbare glazen naald gebracht. Na afdampen van het oplosmiddel wordt de glazen naald in de verwarmde injectiekamer gebracht waar de te bepalen componenten in de gasfase overgaan en met het draaggas naar de kolom worden gevoerd.

9.3 Gaschromatografische condities

kolom : capillaire kolom (WCOT); lengte 50 meter; inwendige diameter 0,25 mm;

fase : CP - sil 5, laagdikte 0,45 μ m;

voorkolom : glazen kolom, lengte 10 cm, inwendige diameter 2 mm, gepakt met 10 % SE-30 op chromosorb WHP 80-100;

draaggas : helium of stikstof, 1,6 bar;

gassnelheden: 1-2 ml/min. door kolom
4 ml/min. door splitter;

make-up gas : stikstof, 20 ml/min.;

opmerking : 1. andere kolommen kunnen worden toegepast met afwijkende dimensies of stationaire fase, mits het schotelgetal en de capaciteitsfactor voor aldrin groter zijn dan 60.000 respectievelijk 6.
2. helium verdient aanbeveling als draaggas;

temperatuur : injector 250°C
oven 210°C (begin) - 270° C (eind)
geprogrammeerd met 1°C/minuut;
detector 350°C;

opmerking : de omstandigheden waarbij de scheiding plaatsvindt, kunnen gewijzigd worden afhankelijk van de toegepaste injectietechniek, soort capillaire kolom of verdere optimalisering van de kolom;

detector : mode differential-pulse
puls periode 500 μ sec
puls breedte 1 μ sec
detectielimiet $<10^{-13}$ gram Aldrin/ sec;

opmerking : omstandigheden kunnen gevarieerd worden afhankelijk van type elektroneninvangdetector.

10 IDENTIFICERING EN KWANTIFICERING VAN PCB'S EN CHLOORPESTICIDEN

10.1 Bereiding van standaardoplossingen

- voor de bereiding van standaardoplossingen wordt uitgegaan van zuivere stoffen;
- hiervan worden geconcentreerde stockoplossingen gemaakt door met een balans circa 20 mg nauwkeurig af te wegen en op te lossen in 100 ml hexaan.

N.B.: Controleer aan de hand van een gaschromatogram van de oplossing eerst de zuiverheid van de standaardstof;

- door combinatie van kleine hoeveelheden (2 - 10 ml) van deze individuele stockoplossingen wordt een mengstandaardoplossing met hoge gehalten pesticiden en PCB's verkregen;
- uitgaande van deze oplossing worden door verdunningen de werkstandaardoplossingen bereid.

N.B.: 1. De stockoplossingen worden bewaard bij -15 tot -18°C in een diepvriezer; de verdunningen kunnen bewaard worden bij 4°C en zijn minimaal een jaar houdbaar.

2. Componenten in mengstandaardoplossingen mogen in het gaschromatogram geen overlapping te zien geven.

3. p,p'-DDT kan onder bepaalde condities afgebroken worden waarbij p,p'-DDE en p,p'-DDD gevormd kunnen worden. Het is daarom aan te bevelen deze drie verbindingen niet alle in één standaardoplossing op te nemen maar te verdelen over twee mengstandaardoplossingen.

10.2 Identificering

Identificering van de onbekende pieken vindt plaats door vergelijking van de retentietijd van de pieken met die van de pesticiden of PCB's in de chromatogrammen van de standaardoplossingen of door vergelijking van de relatieve retentietijd van de onbekende pieken ten opzichte van in het extract toegevoegde standaardstoffen (bijvoorbeeld Mirex).

Voor een nauwkeurige vaststelling van de retentietijd is een elektronische integrator vereist.

Als derde methode kan na opname van het chromatogram een standaardadditie van een oplossing van pesticiden en PCB's aan het extract gegeven worden en een tweede chromatogram opgenomen worden.

10.3 Kwantificering

Voor de kwantificering van de chloorpesticiden en de PCB's wordt gebruik gemaakt van standaardoplossingen van deze stoffen.

Als indicatie voor het PCB-gehalte wordt een gehalte opgegeven van de volgende chloorbiphenylen:

- nr. 28: 2,4-4', trichloorbiphenyl
52: 2,5 - 2'5', tetrachloorbiphenyl
101: 2,4,5 - 2'5', pentachloorbiphenyl
138: 2,3,4 - 2'4'5', hexachloorbiphenyl
153: 2,4,5 - 2'4'5', hexachloorbiphenyl
180: 2,3,4,5 - 2'4'5', heptachloorbiphenyl

Opmerking: Alle genoemde chloorbiphenylen zijn commercieel verkrijgbaar.

Deze chloorbiphenylen zijn mede geselecteerd op basis van de aanwezigheid in technische mengsels, slechte afbreekbaarheid, accumulatiefactor en gaschromatografische scheiding van andere chloorbiphenylen.

Ten behoeve van de kwantificering van de pesticide-en polychloorbiphenylgehalten wordt een ijklijn voor de diverse verbindingen gemaakt door de piekhoogten uit zetten tegen de concentratie van de pesticiden en individuele chloorbiphenylen in de verschillende verdunningen van de stockoplossing.

Kwantificering aan de hand van één verdunning van de standaardoplossing moet worden vermeden in verband met het niet lineaire karakter van de electroneninvangdetector; een dergelijke kwantificering kan slechts plaatsvinden wanneer de piekhoogten in het chromatogram van het extract en van de standaardoplossing onderling weinig verschillen.

Met behulp van de ijklijnen worden de gehalten van de diverse pesticiden en individuele PCB's berekend volgens formule uit hoofdstuk 12.3.

Opmerking: In plaats van de piekhoogte kan ook de integraal (piekoppervlak) gebruikt worden bij goed gescheiden pieken.

11 DE VLOEISTOFCHROMATOGRAFISCHE ANALYSE VAN PAK'S

11.1 Apparatuur

Voor de scheiding van de componenten in de fracties wordt gebruikt gemaakt van een vloeistofchromatograaf uitgerust met een "reversed phase" kolom (C 18-kolom) en een fluorescentiedetector. Ter verkrijging van een optimale scheiding en piekvorm is de mogelijkheid voor "gradiëntelutie" gewenst.

11.2 Vloeistof-chromatografische condities

11.2.1 kolom

: Reversed phase C-18 fase.

Deze kolom wordt in diverse kwaliteiten en merknamen op de markt gebracht. Een goede kolom voor de scheiding van de 16 EPA-PAK's is ondermeer de Vydac nummer 201 TP (PAH's) met een deeltjesgrootte van 5 μ , 25 cm lengte en een interne diameter van 4,6 mm, of de HC-ODS/Sil-x van Perkin-Elmer.

11.2.2 eluentia

: a. Water; over glas gedestilleerd, eventueel van te voren gedemineraliseerd water. Ook in de handel verkrijgbaar als HPLC spectroscopische kwaliteit water.

b. Acetonitril; in de handel verkrijgbaar als HPLC spectroscopische kwaliteit acetonitril.

N.B.: De kwaliteit van een eluens is te controleren door middel van een blanco gradiënt-run met een gevoelige uv-detector (254 nm).

Aan het einde van het elutieprogramma kan een piek optreden. Deze moet zich ruim buiten het te meten chromatogram bevinden.

11.2.3 ontgassen

: Om storende pieken als gevolg van luchtbelletjes in de detectorcel te voorkomen, moeten de eluentia ontgast worden. Dit kan op diverse wijzen gebeuren, het eenvoudigste is circa 10 minuten doorleiden van helium of stikstof, of de eluentia circa 10 minuten in een ultrasoonbad plaatsen. Voorkomen dient te worden dat tijdens de analyse lucht in de eluentia oplost. Dit kan gebeuren door He of N₂ door te leiden.

11.2.4 gradiënt

: Het gradiëntprogramma is afhankelijk van de toegepaste kolom. Voor de hierboven genoemde Vydac-kolom verloopt het programma als volgt:

Temperatuur 20°C

Flow 1,0 ml/min

Gradiënt Water (A) - Acetonitril (B)

0 tot 5 min 40 % B

5 tot 15 min 40 % - 70 % B

15 tot 16 min 70 % - 99 % B
 flow 1,0 - 1,5 ml/min
 16 tot 30 min 99 % B
 30 tot 35 min 90 % - 40 % B
 flow 1,5 - 1,0 ml/min
 35 tot 43 min 40 % B

Voor een andere kolom, de HC-ODS/ Sil-x van PERKIN-ELMER, diameter van 0,46 mm en 25 cm lang met een deeltjes grootte van 10 µm, wordt het volgende programma toegepast:

Temperatuur 20°C

Flow 0,5 ml/min

Gradiënt Water (A) - Acetonitril (B)

5 tot 30 min 40 % B - 99 % B

30 tot 45 min 99 % B

45 tot 50 min 99 % B - 40 % B

50 tot 80 min 40 % B

11.2.5 isocratisch : Wanneer alleen de zes PAK's van Borneff gemeten moeten worden, kan er eenvoudiger en sneller gewerkt worden met een isocratische elutie op één van de bovengenoemde kolommen, met als eluens acetonitril/water 80/20 of methanol/acetonitril/water 90/5/5 (volume verhouding).

11.2.6 temperatuur : Voor gradiëntelutie moet de temperatuur constant op een waarde tussen de 18 en 22°C gehouden worden, voor isocratisch werk kan dit wat hoger liggen; per kolom empirisch vast te stellen. In ieder geval dienen de statische menger, de injectiekraan, eventuele voorkolom en analytische kolom gethermostreerd te worden (binnen ± 0,5°C nauwkeurig).

11.2.7 injectie : Om kolomvervuiling en daardoor verstopping te voorkomen is het raadzaam alle te injecteren monsters eerst te filtreren over een 0,45 µm PTFE filter. In de handel zijn bij diverse leveranciers wegwerpfilters van dit type te verkrijgen. Deze filters worden op eenvoudige wijze voorop een injectiespuit gezet, en kunnen meerdere malen gebruikt worden. Injecteer 20 µl van het monster (zie hoofdstuk 8.4.7) en de standaardoplossingen. Verdun met acetonitril indien dit nodig blijkt.

11.2.8 detectie : Fluorescentiedetector voorzien van een deuteriumlamp, met een excitatiegolflengte van 254 nm en een emissie van >320 nm. Een fluorescentiedetector met variabele excitatiegolflengte kan om een optimaal resultaat te verkrijgen ingesteld worden op de golflengte die per component of componentengroep optimaal is, zie hiervoor tabel II; uv-detectie met een vaste golflengte van 254 nm geeft, mits voldoende gevoelig, een verwerkbaar

resultaat. Betreft het een apparaat met variabele golflengte dan bestaat de mogelijkheid diverse injecties van eenzelfde monster uit te voeren bij verschillende golflengten (zie tabel II). Op deze wijze wordt per component of componentengroep optimaal gemeten, maar ook wordt een bevestiging verkregen omtrent de aard van een component. In verband met toenemende invloed van de matrix bij afnemende golflengte (zie figuur 1) is het raadzaam het optimale meetgebied zo hoog mogelijk te kiezen, bij voorkeur hoger dan 270 nm.

12 IDENTIFICERING EN KWANTIFICERING VAN PAK'S

12.1 Bereiding van de standaardoplossingen

De standaardoplossingen zijn voor elke verbinding afzonderlijk of in mengsels, zoals bijvoorbeeld de NBS-standaard*, in de handel verkrijgbaar.

Met behulp van een pipet of een injectiespuit worden de in tabel I opgenomen verdunningen gemaakt voor de ijklijnreeks in acetonitril.

- N.B. 1: De stockoplossingen worden bewaard in een diepvriezer bij circa -18°C ; de verdunningen in een koelkast bij circa 5°C .
2: De componenten in de mengstandaardoplossing van 16 PAK's moeten op het chromatogram alle gescheiden zijn.

12.2 Identificering

Identificering van de onbekende pieken gebeurt door vergelijking van de retentietijden van deze pieken met die van de PAK's in de chromatogrammen van de standaardoplossingen. Deze standaardoplossingen worden tijdens de meting op regelmatige tijden geïnjecteerd tussen de monsterinjecties door, bijvoorbeeld 1 standaard per 5 monsterinjecties. Identificering op deze wijze houdt in dat de retentietijden zeer constant moeten blijven. De retentietijden zijn niet alleen zeer temperatuur-afhankelijk, maar bij gradiëntelutie ook gevoelig voor de kolomconditie. Om deze reden is het raadzaam om als aanvang van de meetserie minstens drie maal een blanco-gradiëntprogramma te laten lopen.

Ook kan identificering van een component verkregen worden door een uv-meting bij meerdere golflengten uit te voeren. De te identificeren piek moet dan groter of kleiner worden, overeenkomstig het spectrum van deze verbinding (zie tabel II).

12.3 Kwantificering

De kwantificering van de PAK's geschiedt met behulp van een ijklijn die voor de diverse verbindingen wordt gemaakt door de piekhoogte uit te zetten tegen de concentratie van de PAK's in de verschillende verdunningen van de stockoplossing (zie tabel I). Door middel van de volgende formule worden de gehalten van PAK's in milligrammen per kilogram drogestof berekend:

$$\frac{Y}{x} \cdot 0,5 \text{ (mg/kg)}$$

Waarin: Y is het met behulp van de ijklijn gevonden gehalte van de betreffende PAK's in $\mu\text{g/l}$;
x is afgewogen hoeveelheid nat slib (2 %) in grammen.

Indien het drogestofgehalte geen 2 % maar a % is dan wordt de formule:

$$\frac{Y}{x} \cdot \frac{1}{a} \text{ (mg/kg)}$$

* NBS: National Bureau of Standards

B I J L A G E N

verbinding	µg/l stock-oplossing	50% oplossing	20% oplossing	10% oplossing
naftaleen	4000	2000	800	400
acenaftyleen	4000	2000	800	400
acenafteen	4000	2000	800	400
fluoreen	800	400	160	80
fenanthreen	500	250	100	50
anthraceen	60	30	12	6
fluorantheen	600	300	120	60
pyreen	2000	1000	400	200
benzo (a) anthraceen	320	160	64	32
chryseen	320	160	64	32
benzo (b) fluorantheen	200	100	40	20
benzo (k) fluorantheen	120	60	24	12
benzo (a) pyreen	250	125	50	25
dibenzo (a,h) anthraceen	2000	1000	400	200
benzo (ghi) peryleen	2000	1000	400	200
indeno (1,2,3-cd) pyreen	500	250	100	50

Tabel I. Concentraties PAK's * in µg toe te voegen aan 1 liter acetonitril

Borneff-componenten onderstreept

* uv-meting bij 254 nm, fluorescentie-excitatie bij 254 nm.

verbinding	λ_{\max} , nm	relatieve extinctie	verbinding	λ_{\max} , nm	relatieve extinctie	
Naftaleen	220.4	100%	Fluorantheen	235.6	100%	
	285.7	4.0		358.3	16	
	283.4	3.9		342.0	16	
	275.8	5.9		322.0	12	
	266.2	5.3		308.6	7.0	
	258.2*	4.0		286.2	81	
Acenafteen	227.0	100%		281.1	35	
	320.7	2.4		275.5	45	
	312.4	1.3		271.4	24	
	306.4	3.8		260.5	24	
	300.6	4.8		209.6	78	
	289.2	7.6		Pyreen	240.1	100%
280.7	6.6	334.4	56			
Acenaftyleen	229.0	100%	318.9		33	
	338.8	7.7	305.4		13	
	321.6	19	294.1		5.3	
	310.6	15	272.2		60	
	274.6	4.5	261.8		29	
	264.6	5.0	251.7		13	
Fluoreen	260.7	100%	231.0		52	
	299.6	47	207.0*		15	
	292.0*	28	Benz[a] anthraceen		287.0	100%
	288.4	32			384.3	1.1
	270.8*	71		374.8	0.8	
	263.4	100		357.8	5.2	
219.9	88	341.0		7.4		
Anthraceen	251.5	100%		327.8	6.5	
	375.9	4.0		314.2	5.0	
	356.9	4.2		299.7	8.4	
	339.8	2.8		276.5	80	
	324.1	1.5		266.7	43	
	221.2	5.8		256.1	41	
Fenanthreen	218.2	5.6		227.7	36	
	Chryseen	250.7	100%	221.7	39	
		292.7	21	267.1	100%	
		281.2	16	360.7	0.5	
		273.9	20	319.8	9.2	
		244.1	77	306.4	9.2	
219.8		32	294.3	8.6		
211.3	51	281.0	8.9			
			257.6	55		
			241.2	16		
			220.6	24		

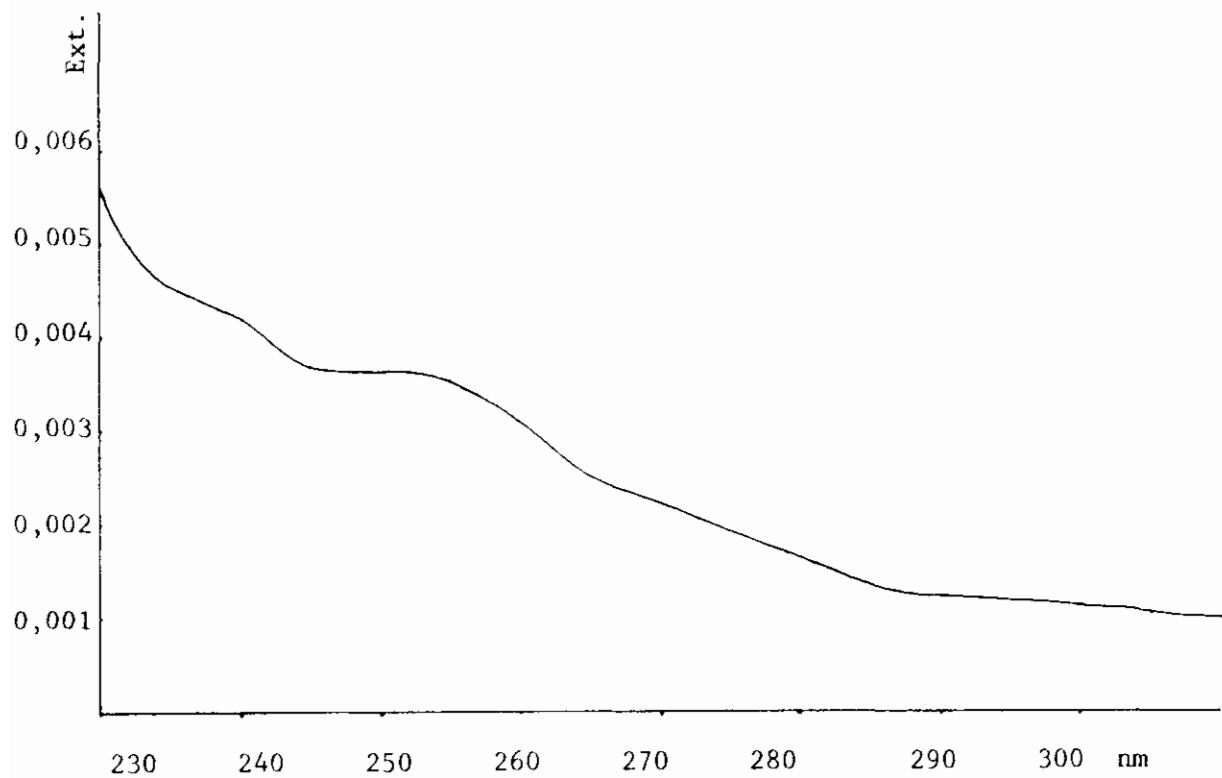
Tabel II. uv-adsorptiespectra van PAK's

* schouder

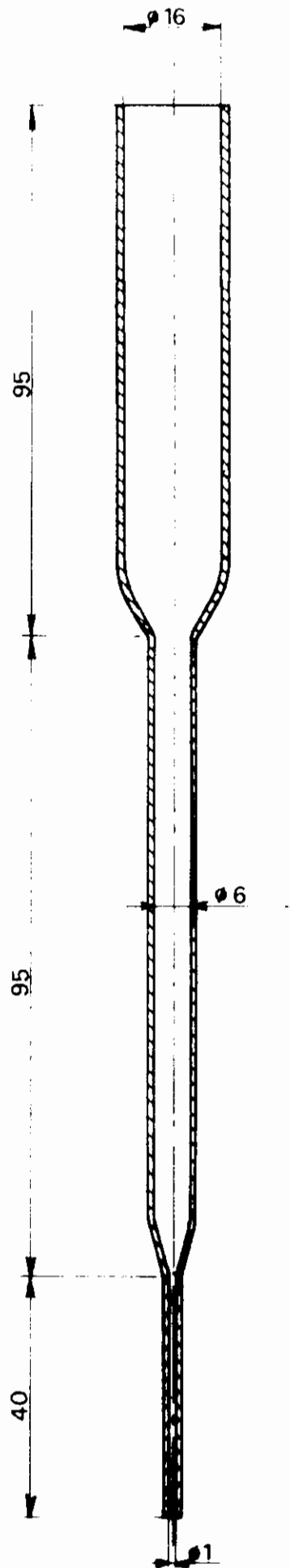
verbinding	λ_{\max} , nm	relatieve extinctie	verbinding	λ_{\max} , nm	relatieve extinctie
Benzo[b] fluorantheen	255.6	100%	Benzo[ghi] peryleen	299.0	100%
	367.5	16		383.0	35
	349.2	26		380.8	35
	341.1	25		361.8	32
	300.4	83		344.7	16
	291.7	62		338.9	15
	289.7	62		329.3	11
	275.7	63		323.9	8.6
	244.8	84		313.4	11
	239.2	84		288.6	71
221.3	92	276.5	42		
			253.7	27	
			222.2	82	
Benzo[k] fluorantheen	306.7	100%	Dibenz[a,h] anthraceen	296.5	100%
	400.0	21		393.8	0.8
	378.4	19		372.8	0.7
	359.4	9.8		348.4	8.6
	336.0*	8.7		332.6	9.9
	321.4*	12		319.7	12
	295.2	72		287.9	59
	282.9	38		285.6*	57
	270.3*	30		277.4	30
	267.0	34		274.8*	28
244.3	91	229.9	17		
236.9	95	221.3	37		
214.6	61	215.8	25		
Benzo[a]pyreen	295.8	100%	Indeno[1,2,3-cd] pyreen	249.6	100%
	403.3	6.0		405.6	9.2
	384.4	45		382.8*	17
	378.1	41		376.9	18
	364.5	41		359.2	21
	347.0	21		314.7	38
	331.5	8.6		302.4	47
	283.8	77		291.4	36
	271.6	52		275.2	33
	264.8	87		209.8	58
254.6	72				
226.6	46				
220.0	43				

Tabel II. (vervolg) uv-adsorptiespectra van PAK's

* schouder



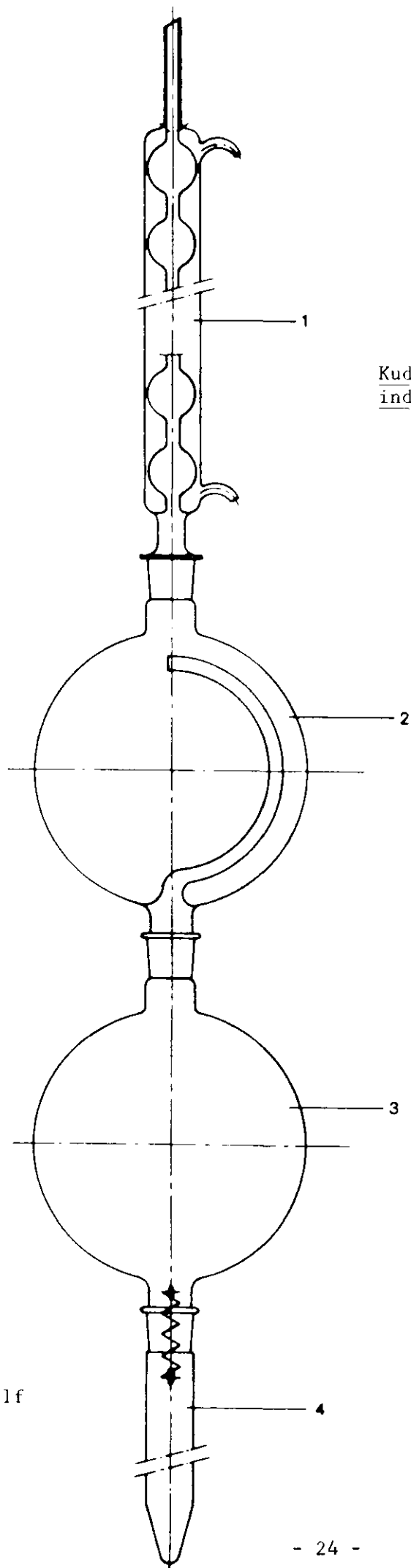
Figuur 1.
Invloed van een willekeurige matrix op het achtergrondsignaal
bij de uv-meting.



Chromatografiebus

Figuur 2

Schaal 1:1



Kuderna-Danisch
indampapparaat

- 1: Bolkoeler
- 2: Opvangkolf
- 3: Destillatiekolf
- 4: Puntbuis

Figuur 3.