

Compendiumprocedure LUC/IV/012

Gecombineerde methode voor de kwantitatieve bepaling van op koolstof moleculaire zeef geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen met GC-MS

Validatierapport

Geyskens F., Spruyt M., Lauwers J., Lenaers G.

Studie uitgevoerd in opdracht van: Departement Omgeving
2018/MRG/R/1747

Oktober 2018



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

INHOUD

Inhoud	III
HOOFDSTUK 1. ACHTERGROND	1
HOOFDSTUK 2. Vaststellen van prestatiekenmerken	3
HOOFDSTUK 3. Uitvoering, resultaten en conclusies	4
3.1. <i>Specificiteit (via onderzoek GC-scheiding)</i>	4
3.2. <i>Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens</i>	6
3.3. <i>Lineariteit</i>	8
3.3.1. Lineariteit via RRF	8
3.3.2. Lineariteit via R ²	11
3.3.3. Onafhankelijke controlestandaard	13
3.4. <i>Werkgebied</i>	16
3.5. <i>Desorptie-efficiëntie</i>	18
3.6. <i>Meetonzekerheid van de analysemethode</i>	20
HOOFDSTUK 4. Conclusies	22

HOOFDSTUK 1. ACHTERGROND

Het valideren van nieuwe analysemethoden en het optimaliseren van bestaande methoden is een essentiële taak van VITO als referentielaboratorium in opdracht van de Vlaamse Overheid, Departement Omgeving (DO).

Het compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC, ontwikkeld door VITO in opdracht van de Vlaamse overheid) telt momenteel tien compendiumprocedures voor Vluchtige Organische Stoffen, telkens met 0,1 tot 3 maal de algemene emissiegrenswaarde als werkgebied van de methode.

Twee adsorptiemedia worden aldaar gebruikt teneinde de stoffen uit volgende parameterpakketten te kwantificeren:

Adsorptiemedium	Vluchtige Organische Stoffen	Extractie oplossing	Analyse methode	Parameter pakket
Actief kool	Aromatische koolwaterstoffen	CS ₂	LUC/IV/001	L.6. en L.7.3.
	Alifatische halogeenkoolwaterstoffen		LUC/IV/002	L.6.
	Olefinische koolwaterstoffen		LUC/IV/005	L.7.1.
	Paraffinische koolwaterstoffen		LUC/IV/006	L.6.
	Ethers		LUC/IV/008	L.6.
Actief kool	Glycoethers	DCM/MeOH	LUC/IV/003	L.7.2.
	Esters en acrylaten		LUC/IV/004	L.6 en L.7.4.
Koolstof moleculaire zeef	Ketonen	DCM/MeOH	LUC/IV/007	L.6.
	Alcoholen		LUC/IV/009	L.6.
	Dimethylformamide		LUC/IV/010	L.7.6.

Het doel van het hierna beschreven en gedocumenteerde validatieonderzoek is tweeledig.

In eerste instantie zal een universeel toepasbare methodiek voor de bepaling van een selectie L.6. en L.7. componenten (met name deze gestipuleerd in de bestaande, componentgroep specifieke methoden LUC/IV/001 t.e.m. -009) in emissies worden ontwikkeld. Praktijkervaring leert immers dat (compendium) meetmethoden vaak worden gecombineerd, als gevolg van het gezamenlijk aanwezig zijn van verschillende Vluchtige Organische Stoffen (VOS) in emissies. Daarnaast zal het toepassingsgebied van resulterende, gecombineerde analysemethoden worden uitgebreid met overige, relevante VOS binnen de parameterpakketten L.6. en L.7. .

Voorafgaandelijk werd via een enquête gepeild naar de state of the art evenals de noden van (kandidaat) erkende laboratoria inzake de monsternaming en analyse van VOS (L.6. en L.7. parameterpakketten in het bijzonder) in emissies.

Vaststellingen uit deze enquête werden gecommuniceerd ter gelegenheid van de LABS-dag 2016 en vervolgens aangewend om de praktijkrelevantie van het compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht te versterken.

In deze fase van het onderzoek worden bestaande LUC analysemethoden gecombineerd tot twee GC-MS meetmethoden:

- met actief kool als adsorptiemedium en CS₂ als desorptievloeistof,
- met koolstof moleculaire zeef als adsorptiemedium en DCM/MeOH als extractieoplossing.

Beide methoden worden toepasbaar voor luchtconcentraties die 0,01 tot 3 maal de algemene emissiegrenswaarde benaderen. Dit concentratiebereik maakt de methoden toepasbaar voor de

analyse van adsorptiepatronen na bemonstering van VOS in een gasstroom, rekening houdend met verschillende bemonsteringsmethodes en eventuele voorbehandelingsstappen beschreven in de monsternamemethode LUC/IV/000 (cf. maximale verdunningsfactor 10).

Concreet wensen we volgende compendiumprocedures te combineren tot een overkoepelende analysemethode met actief kool als adsorptiemedium en CS₂ als desorptievloeistof: LUC/IV/001, LUC/IV/002, LUC/IV/005, LUC/IV/006 en LUC/IV/008.

De compendiumprocedures LUC/IV/003, LUC/IV/004, LUC/IV/007 en LUC/IV/009 worden onder de noemer van de tweede GC-MS methode gebracht (met carboxen 1000 als adsorptiemedium en DCM/MeOH als extractievloeistof).

Beide methoden, respectievelijk LUC/IV/011 en LUC/IV/012, kunnen zowel alternatief (en kostenbesparend) als complementair zijn ten opzichte van de individuele analysemethoden.

Compendiumprocedure LUC/IV/012 beschrijft de werkwijze die wordt gevolgd bij de uitvoering van laboratoriumanalyses van Vluchtige Organische Stoffen in emissies, gebruik makend van actieve monsterneming met een adsorptiebuis, vloeistofdesorptie en gaschromatografie met detectie via massaspectrometrie.

Deze methode beoogt de kwantitatieve bepaling van 32 specifieke stoffen in lucht waarbij gebruik wordt gemaakt van een monsternamebuisje gevuld met carboxen 1000 (Sigma-Aldrich type ORBO 93, 180/90 mg) als adsorptiemedium. Dichloormethaan/methanol (95/5 %, met 8 ml desorptievolume) fungeert als desorptievloeistof.

De actuele uitbreiding van het toepassingsgebied van compendiumprocedure LUC/IV/012 (cf. doelstelling 2 van het validatieonderzoek) heeft betrekking op volgende analyseparameters:

LUC/IV/012	Actuele uitbreiding toepassingsgebied	
Esters en Acrylaten	n-Amylacetaat	
	2-Ethoxyethylacetaat	
	n-Propylacetaat	
Ketonen	2-Pentanon	
	2-Hexanon	
Alcoholen	Furfurylalcohol	L.6.

HOOFDSTUK 2. VASTSTELLEN VAN PRESTATIEKENMERKEN

Prestatiekenmerken worden in één gecombineerd onderzoek bepaald.

Standaarden en synthetische monsters, beide met gekende concentraties vluchtige organische stoffen gelden als validatiemateriaal.

Als referentiekader voor het definiëren van de prestatievereisten binnen het huidig validatieonderzoek gelden volgende WAC procedures (consulteerbaar via <https://emis.vito.be/nl/line-erkenningen-water>) :

- Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC), WAC/VI/A/001, Prestatiekenmerken,
- Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC), WAC/VI/A/002, Meetonzekerheid,
- Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC), WAC/VI/A/003, Kwaliteitseisen voor analysemethoden.

HOOFDSTUK 3. UITVOERING, RESULTATEN EN CONCLUSIES

3.1. SPECIFICITEIT (VIA ONDERZOEK GC-SCHEIDING)

Identificatie van geselecteerde Vluchtige Organische Stoffen in een luchtmonster gebeurt op basis van retentietijden en aan de hand van de relatieve intensiteiten van de (via de Selected Ion Monitoring methode) gemeten specifieke ionen.

De retentietijden van betrokken componenten evenals de relatieve intensiteiten van geselecteerde diagnostische ionen (waarvan een typisch voorbeeld in Tabel 2) worden experimenteel bepaald en zijn toestelafhankelijk.

Voor een positieve identificatie van een onderzochte component in onbekende extractie-oplossingen dient de (relatieve) retentietijd van een component dezelfde te zijn als deze van een kalibratiestandaard, binnen een marge van $\pm 5 \text{ sec}$.

Ter identificatie van betrokken stof in reële monsters worden daarenboven de ionverhoudingen van de karakteristieke massa's vergeleken met deze in een kalibratiestandaard.

Als evaluatiecriteria gelden deze beschreven in Tabel 1.

Tabel 1: De maximaal toelaatbare marge voor de ionenratio's van karakteristieke massa's ten opzichte van deze in de kalibratiestandaard

Relatieve intensiteit (% van de hoofdpijk)	Maximaal toelaatbare marge
> 50%	$\pm 10\%$
> 20 tot 50%	$\pm 15\%$
> 10 tot 20%	$\pm 20\%$
$\leq 10\%$	$\pm 50\%$

Kwantificatie van individuele stoffen (eveneens in SIM mode) gebeurt met 2-fluortolueen als interne standaard, door vergelijking van de geïntegreerde piekoppervlakken van het meest karakteristieke ion voor de te bepalen stof en de interne standaard. De overeenkomstige massa van de te bepalen stof op betrokken monsterbuisje wordt vervolgens bepaald aan de hand van relatieve responsfactoren (RRF) of via een kalibratierechte.

De kwaliteit van de kolom wordt op regelmatige basis getest aan de hand van de scheiding van een voor de kolom karakteristiek kritisch paar in een kalibratiechromatogram. In deze toepassing dienen 2-Methylcyclohexanon en 3-Methylcyclohexanon volledig gescheiden te zijn.

Tabel 2: Karakteristieke retentietijden R_t , m/z -waarden voor target- en kwalifier ionen en relatieve intensiteiten

LUC/IV/012 Component	Identificatie van VOS via GC-MS (in SIM mode)			
	R_t (min)	Target m/z	Qualifier m/z	Relatieve intensiteit
Ethanol	2,60	45	46	0,41
Iso-Propanol	3,22	45	59	0,05
Aceton	3,73	58	43	2,89
t-Butanol	3,80	59	41	0,05
n-Propanol	4,54	31	42	0,15
s-Butanol	5,89	45	59	0,27
2-Butanon	6,24	72	57	0,29
Ethylacetaat	6,42	70	88	0,43
Methylacrylaat	6,68	85	68	0,15
iso-Butanol	6,68	74	33	3,21
2-Methoxyethanol	7,18	45	76	0,22
n-Butanol	7,69	56	41	0,63
t-Butylacetaat	8,55	101	57	2,34
2-Pentanon	8,55	86	71	0,46
Ethylacrylaat	8,72	55	99	0,10
n-Propylacetaat	8,98	73	61	1,79
Methylmetacrylaat	8,98	69	100	0,46
2-Ethoxyethanol	9,04	59	72	0,21
4-Methyl-2-pentanon	9,60	58	100	0,50
iso-Butylacetaat	10,13	73	56	1,38
2-Fluortolueen	10,46	109	110	0,51
2-Hexanon	10,63	100	85	0,69
n-Butylacetaat	10,88	56	73	0,48
Dimethylformamide	11,13	73	58	0,80
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	11,75	101	58	1,27
Furfurylcohol	12,00	98	97	0,50
n-Amylacetaat	12,48	61	70	1,63
2-Butoxyetanol	11,54	57	100	0,05
2-Ethoxyethylacetaat	12,59	72	87	3,74
Cyclohexanon	12,99	55	98	0,58
2,6-Dimethylheptaan-4-on	13,27	142	85	4,64
2-Methylcyclohexanon	13,68	112	68	1,34
3-Methylcyclohexanon	13,74	112	69	2,45
4-Methylcyclohexanon	13,81	112	55	1,93

3.2. AANTOONBAARHEIDS- EN BEPALINGSGRENS

Vijf synthetische monsters met concentratie nabij 0,2 µg te bepalen stof/g desorptievloeistof (0,6 µg/g voor glycolethers), worden gekwantificeerd onder intra-reproduceerbaarheidscondities (n is 10).

Vervolgens wordt in elk chromatogram de signaal/ruis verhouding voor de piek welke overeenstemt met de component bepaald. Hierbij wordt de piekhoogte als signaal genomen.

Uit de aldus verkregen signaal/ruis verhouding en het gemeten gehalte van de component wordt de aantoonbaarheidsgrens voor betrokken monsters berekend, zijnde het gehalte dat overeenkomt met een signaal/ruis verhouding van 3.

De bepalingsgrens wordt gelijkgesteld aan tweemaal de aantoonbaarheidsgrens.

De hoogste van de bekomen waarden wordt als uiteindelijke maat voor de bepalingsgrens gehanteerd, variërend tussen 10 ng/g desorptievloeistof voor 2-Butanon, evenals t-Butanol en 0,253 µg/g desorptievloeistof voor iso-Butanol (met 150 mg/Nm³ als algemene emissiegrenswaarde).

Als toetsingswaarde voor de bepalingsgrens wordt 0,01 * de algemene emissiegrenswaarde (uitgedrukt in µg/g, indien 10 NI monstervolume en 8 ml desorptievolume) gehanteerd.

Voor het merendeel van de stoffen is de bepalingsgrens ver beneden deze streefwaarde (cf. maximale waarde en toetsingswaarde voor bepalingsgrens in Tabel 3).

De bepalingsgrens voor Methylacrylaat (met 20 mg/Nm³ als algemene emissiegrenswaarde) benadert echter de toetsingswaarde (cf. 91% verhouding tussen maximale waarde en toetsingswaarde bepalingsgrens in Tabel 3). Indien dergelijk lage concentraties worden vastgesteld in de praktijk, is het raadzaam de meetwaarden samen met de bepalingsgrens te rapporteren.

Minstens bij het begin van elke meetreeks dient de toestelgevoeligheid gecontroleerd te worden. Het toestel moet voldoende gevoelig zijn en blijven om de benodigde rapportagegrens voor Methylacrylaat te kunnen halen.

Bemerk dat in deze methode split (met ratio 1/10) wordt geïnjecteerd. Een injectie van monster- en standaardoplossingen in splitless modus kan worden overwogen teneinde zeer lage concentraties (nabij de aantoonbaarheidsgrens) te meten.

Tabel 3: Bepalingsgrens van de GC-MS methode voor op carboxen 1000 geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen

Carboxen 1000 methode			Bepalingsgrens (µg/g)		
<i>Validatiemateriaal:</i>			<i>Standaardoplossing met concentratie C₁</i> <i>(0,2 - 0,6 µg/g)</i> <i>(Dag 1 - 5, n: 10)</i>		
Component	Gem.	SD	RSD	Max	0,01 * EGW (µg/g, 10 NI, 8 ml)
<u>Glycolethers</u> (LUC/IV/003)					
2-Methoxyethanol	0,1362	0,0238	17	0,1740	1
2-Ethoxyethanol	0,0372	0,0070	19	0,0468	1
2-Butoxyethanol	0,0441	0,0114	26	0,0731	1
<u>Esters en acrylaten</u> (LUC/IV/004)					
iso-Butylacetaat	0,0272	0,0053	19	0,0338	1,5
n-Butylacetaat	0,0353	0,0063	18	0,0461	1,5
t-Butylacetaat	0,0464	0,0159	34	0,0722	1,5
Ethylacetaat	0,1015	0,0196	19	0,1285	1,5
n-Amylacetaat	0,0216	0,0066	31	0,0363	n/a
2-Ethoxyethylacetaat	0,0194	0,0083	42	0,0383	n/a
n-Propylacetaat	0,0318	0,0176	55	0,0570	n/a
Ethylacrylaat	0,0124	0,0024	20	0,0161	0,2
Methylacrylaat	0,0990	0,0428	43	0,1823	0,2
Methylmethacrylaat	0,0121	0,0030	25	0,0161	1
<u>Ketonen</u> (LUC/IV/007)					
Cyclohexanon	0,0112	0,0040	36	0,0163	1
2,6-Dimethyl-4-heptanon	0,0189	0,0055	29	0,0300	1
2-Methylcyclohexanon	0,0210	0,0062	29	0,0298	1
3-Methylcyclohexanon	0,0206	0,0061	29	0,0295	1
4-Methylcyclohexanon	0,0190	0,0056	30	0,0264	1
Aceton	0,0147	0,0055	37	0,0218	1,5
2-Butanon	0,0064	0,0018	28	0,0100	1,5
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	0,0215	0,0086	40	0,0370	1,5
4-Methyl-2-pentanon	0,0159	0,0034	22	0,0238	1,5
2-Hexanon	0,0599	0,0104	17	0,0776	n/a
2-Pentanon	0,0734	0,0203	28	0,1138	n/a
<u>Alcoholen</u> (LUC/IV/009)					
Furfurylalcohol	0,0846	0,0268	32	0,1257	1
iso-Butanol	0,1633	0,0560	34	0,2526	1,5
n-Butanol	0,0957	0,0194	20	0,1283	1,5
s-Butanol	0,0407	0,0189	46	0,0795	1,5
t-Butanol	0,0079	0,0024	31	0,0103	1,5
Ethanol	0,0638	0,0238	37	0,0982	1,5
iso-Propanol	0,0107	0,0046	44	0,0197	1,5
n-Propanol	0,0723	0,0196	27	0,1032	1,5

3.3. LINEARITEIT

Het kalibratiemodel wordt vastgelegd bij validatie (op dag 0, 1 en 2) en dit aan de hand van maximaal acht concentratieniveau's, gespreid over het beoogde werkgebied (0,1 - 450 µg te bepalen stof/g desorptievloeistof).

Afhankelijk van de bepalingsgrens en het lineair bereik evenals de beoogde toepassing van de meetmethode, bedraagt het aantal kalibratiepunten voor individuele stoffen vijf tot acht.

3.3.1. LINEARITEIT VIA RRF

Ter gelegenheid van een uitgebreide kalibratie (telkens n.a.v. een ernstige instrumentele ingreep) wordt het lineaire verloop van de responscurve als volgt gecontroleerd:

- De relatieve responsfactoren $(A_i \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot C_i)$ worden berekend en uitgezet in functie van C_i ;
- Daarop wordt het concentratiegebied bepaald waarvoor deze waarden niet meer dan 15% afwijken van de gemiddelde RRF-waarde.

Initieel wordt voor elk van de componenten de lineariteit geëvalueerd aan de hand van acht standaardoplossingen.

Uitzondering vormen n-Propanol, iso-Propanol, Aceton en 2-Butanon.

Opdat de concentratie aan onzuiverheden voor betrokken stoffen in de blanco oplossing (ter bereiding van standaardoplossingen en extractie van monsters) beneden de helft van de gehanteerde rapporteergrens zou zijn, geldt de standaardoplossing met concentratie C_2 als laagste ijkpunt (van zeven) voor n-Propanol, deze met concentratie C_3 als laagste ijkpunt (van zes) voor iso-Propanol, Aceton en 2-Butanon.

Tabel 4 vat de resultaten samen met betrekking tot de vraag in hoeverre voldaan is aan de criteria voor lineariteit indien RRF-bepaling. . Betrokken componenten zijn aldaar weergegeven in volgorde van gevoeligheid en retentietijd.

Een bias > + 15% t.o.v. de gemiddelde RRF-waarde wordt vastgesteld voor 0,1 µg/g 2-Hexanon en 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon.

De individuele RRF-waarden voor furfurylalcohol vertonen een stijgende trend over het beoogde werkgebied.

Tabel 4: Kwantificering van op carboxen 1000 geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen - Relatieve responsfactoren als functie van de concentratie

Carboxen 1000 methode		Lineariteit via RRF							
Validatiemateriaal:		Standaardoplossingen met concentratie C_1 tot C_8 (0,1 - 450 $\mu\text{g/g}$)							
		Dag 0							
Concentratie ($\mu\text{g/g}$)		C_1 0,1	C_2 0,3	C_3 1	C_4 3	C_5 10	C_6 100	C_7 300	C_8 450
Component		Individuele RRF-waarden							
Ethanol		0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
t-Butanol		0,37	0,37	0,38	0,39	0,38	0,38	0,37	0,37
s-Butanol		0,28	0,27	0,28	0,29	0,28	0,30	0,29	0,29
Ethylacetaat		0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04
Methylacrylaat		0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
iso-Butanol		0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
n-Butanol		0,18	0,15	0,14	0,16	0,15	0,16	0,17	0,16
t-Butylacetaat		0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07
2-Pentanon		0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Ethylacrylaat		0,44	0,43	0,42	0,43	0,41	0,42	0,41	0,40
n-Propylacetaat		0,10	0,09	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09
Methylmetacrylaat		0,25	0,24	0,24	0,24	0,22	0,23	0,22	0,22
4-Methyl-2-pentanon		0,21	0,19	0,19	0,19	0,17	0,18	0,18	0,17
iso-Butylacetaat		0,14	0,14	0,13	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13
2-Hexanon		<u>0,09</u>	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
n-Butylacetaat		0,23	0,22	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon		<u>0,11</u>	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08
Furfurylcohol		<u>0,08</u>	<u>0,09</u>	0,11	0,13	0,14	<u>0,15</u>	<u>0,15</u>	<u>0,15</u>
n-Amylacetaat		0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11
2-Ethoxyethylacetaat		0,16	0,15	0,14	0,15	0,15	0,16	0,15	0,14
Cyclohexanon		0,32	0,30	0,29	0,31	0,30	0,30	0,28	0,27
2,6-Dimethylheptaan-4-on		0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10
		0,18	0,17	0,16	0,17	0,16	0,17	0,16	0,15
2-Methylcyclohexanon		0,18	0,17	0,16	0,16	0,15	0,16	0,15	0,15
3-Methylcyclohexanon		0,17	0,17	0,16	0,16	0,15	0,16	0,15	0,15
4-Methylcyclohexanon									
n-Propanol			0,19	0,19	0,21	0,20	0,21	0,20	0,20
Iso-Propanol				0,29	0,32	0,31	0,31	0,31	0,31
Aceton				0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09
2-Butanon				0,10	0,11	0,10	0,11	0,10	0,10

Tabel 5: Kwantificering van op carboxen 1000 geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen - Kalibratie a.h.v. relatieve responsfactoren

Carboxen 1000 methode			Lineariteit via RRF					
<i>Validatiemateriaal:</i>			<i>Standaardoplossingen met concentratie C₁ tot C₈ (0,1 - 450 µg/g)</i>					
<i>Component</i>	<i>Dag 0</i>		<i>Dag 1</i>		<i>Dag 2</i>		<i>Mean of means</i>	
	<i>Gem</i>	<i>SD</i>	<i>Gem</i>	<i>SD</i>	<i>Gem</i>	<i>SD</i>	<i>Gem</i>	<i>RSD</i>
Ethanol	0,08	0,00	0,09	0,00	0,08	0,01	0,09	1,8%
t-Butanol	0,38	0,01	0,36	0,03	0,34	0,02	0,36	4,8%
s-Butanol	0,28	0,01	0,29	0,02	0,28	0,04	0,28	2,2%
Ethylacetaat	0,04	0,00	0,04	0,00	0,05	0,00	0,04	1,7%
Methylacrylaat	0,06	0,00	0,06	0,00	0,06	0,01	0,06	0,6%
iso-Butanol	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	2,3%
n-Butanol	0,16	0,01	0,14	0,03	0,14	0,03	0,15	6,4%
t-Butylacetaat	0,07	0,00	0,06	0,00	0,07	0,00	0,07	1,9%
2-Pentanon	0,11	0,00	0,11	0,01	0,11	0,01	0,11	1,9%
Ethylacrylaat	0,42	0,01	0,41	0,03	0,41	0,02	0,41	1,4%
n-Propylacetaat	0,09	0,00	0,09	0,00	0,09	0,01	0,09	1,4%
Methylmetacrylaat	0,23	0,01	0,23	0,01	0,23	0,01	0,23	1,4%
4-Methyl-2-pentanon	0,19	0,01	0,18	0,01	0,19	0,01	0,19	1,2%
iso-Butylacetaat	0,13	0,01	0,13	0,00	0,14	0,01	0,13	0,6%
n-Butylacetaat	0,21	0,01	0,21	0,01	0,21	0,01	0,21	0,4%
n-Amylacetaat	0,12	0,00	0,12	0,01	0,12	0,00	0,12	0,2%
2-Ethoxyethylacetaat	0,15	0,01	0,15	0,01	0,15	0,00	0,15	0,7%
Cyclohexanon	0,30	0,01	0,29	0,02	0,30	0,01	0,29	0,7%
2,6-Dimethylheptaan-4-on	0,11	0,01	0,11	0,01	0,11	0,00	0,11	1,9%
	0,17	0,01	0,16	0,01	0,17	0,01	0,16	2,1%
2-Methylcyclohexanon	0,16	0,01	0,15	0,01	0,16	0,01	0,16	1,9%
3-Methylcyclohexanon	0,16	0,01	0,16	0,01	0,16	0,01	0,16	1,6%
4-Methylcyclohexanon								
<i>Validatiemateriaal:</i>			<i>Standaardoplossingen met concentratie C₂ tot C₈ (0,3 - 450 µg/g)</i>					
n-Propanol	0,20	0,01	0,20	0,01	0,19	0,03	0,20	2,5%
2-Hexanon	0,07	0,00	0,07	0,00	0,07	0,00	0,07	0,9%
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	0,09	0,00	0,09	0,00	0,09	0,00	0,09	0,4%
<i>Validatiemateriaal:</i>			<i>Standaardoplossingen met concentratie C₃ tot C₈ (1 - 450 µg/g)</i>					
iso-Propanol	0,31	0,01	0,27	0,01	0,29	0,02	0,29	7,0%
Aceton	0,09	0,01	0,09	0,00	0,09	0,01	0,09	4,7%
2-Butanon	0,11	0,00	0,11	0,00	0,10	0,01	0,11	1,1%
<i>Validatiemateriaal:</i>			<i>Standaardoplossingen met concentratie C₄ tot C₈ (3 - 450 µg/g)</i>					
Furfurylalcohol	0,14	0,01	0,15	0,01	0,14	0,02	0,14	1,7%

3.3.2. LINEARITEIT VIA R^2

Ter berekening van onbekenden (cf. routine kalibratie) wordt lineaire regressie toegepast. Op de X-as en de Y-as van de kalibratierechte worden de verhoudingen uitgezet van respectievelijk de concentraties en de piekoppervlakten van de te bepalen stof en de interne standaard.

Kwaliteitsmaten voor de regressierechte worden als volgt gestipuleerd:

- De resulterende correlatiecoëfficiënt R^2 dient minimaal 0,995 te bedragen voor elke component;
- De residuele afwijking δ van de met de lineaire regressie berekende concentratie (c_{calc}) t.o.v. de gewogen concentraties (c_{ref}) (met $\delta = \frac{c_{calc}}{c_{ref}} - 1$) bedraagt maximaal 15% voor elk van de beproefde concentratieniveau's, met uitzondering van deze voor het laagste ijkpunt;
- Desgevallend geldt 25% als eis.

De kalibratiegegevens voortvloeiend uit de initiële validatie (cf. Tabel 4) worden eveneens aan deze criteria getoetst, waarna op basis van de resultaten in Tabel 4 en 6 het werkgebied voor beproefde stoffen wordt gedefinieerd en vervolgens finaal gevalideerd.

De resultaten in Tabel 5 bevestigen het constante verloop van individuele RRF-waarden over het beoogde werkgebied evenals de reproduceerbaarheid van de gemiddelde waarden (cf. uitgebreide kalibratie).

Voor elk van de beproefde stoffen is tevens voldaan aan de eisen gesteld aan de routine kalibratie (op dag 0 t.e.m. 5).

Bemerk dat voor het bepalen van concentraties glycoethers (0,3 - 300 $\mu\text{g/g}$ desorptievloeistof) in monsters wordt geopteerd voor een log-log benadering, dit omdat geen lineair verband kon worden vastgesteld. Dit betekent dat men eerst het lineaire verband aantoont tussen $\log(A_i/A_{IS})$ en $\log(C_i/C_{IS})$ en nadien de gehalten in de stalen gaat berekenen uitgaande van de relatieve responsfactor behorend bij de gelogarithmeerde waarden en uitgaande van de gemeten $\log(A_i/A_{IS})$ waarde. Voor evaluatie van de lineariteit voor glycoethers gebruiken we dezelfde criteria als voor de overige stoffen indien routine kalibratie.

Deze werkwijze blijkt succesvol, met R^2 minimaal 0,9992 en residuele afwijkingen variërend van -11% tot 9,5% voor 2-Ethoxyethanol op dag 0.

De ondergrens van het werkgebied voor Furfurylalcohol wordt noodgedwongen beperkt tot 3 $\mu\text{g/g}$ opdat alle gestelde eisen voor lineariteit (indien routine en uitgebreide kalibratie) voldaan zijn. De log-log benadering biedt geen oplossing voor dit probleem.

Tabel 6: Kwantificering van op carboxen 1000 geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen - Kalibratie d.m.v. een regressierechte

Carboxen 1000 methode			Lineariteit via R ²							
Validatiemateriaal:			Standaardoplossingen met concentratie C ₁ tot C ₈ (0,1 - 450 µg/g)							
			Dag 0							
Concentratie (µg/g)			C ₁ 0,1	C ₂ 0,3	C ₃ 1	C ₄ 3	C ₅ 10	C ₆ 100	C ₇ 300	C ₈ 450
Component	R ²		Residuele afwijking δ							
Ethanol	1,0000		8,8%	3,3%	-0,2%	-0,3%	-1,1%	1,0%	-0,7%	0,3%
t-Butanol	0,9999		0,4%	-1,3%	0,9%	5,9%	0,9%	3,1%	-0,1%	-0,1%
s-Butanol	0,9999		-2,3%	-4,9%	-2,4%	2,0%	-0,8%	3,7%	0,2%	-0,3%
Ethylacetaat	1,0000		11,0%	6,4%	-0,3%	5,1%	0,0%	2,3%	-0,1%	0,0%
Methylacrylaat	1,0000		6,8%	9,4%	2,4%	3,6%	-1,3%	0,6%	-1,0%	-1,7%
iso-Butanol	1,0000		9,3%	2,9%	-6,2%	-1,4	-4,1%	1,4%	-0,2%	-0,3%
n-Butanol	0,9996		11%	-6,6%	-11%	-2,5%	-5,4%	1,3%	2,6%	-1,2%
t-Butylacetaat	1,0000		17%	1,2%	-0,2%	1,7%	-2,4%	0,7%	0,2%	-0,2%
2-Pentanon	0,9999		10%	5,0%	3,7%	5,6%	1,5%	3,2%	0,6%	-0,4%
Ethylacrylaat	0,9999		8,5%	5,0%	4,4%	5,5%	0,5%	4,4%	0,5%	-0,5%
n-Propylacetaat	1,0000		14%	3,7%	4,2%	4,7%	-0,8%	1,9%	-0,1%	-0,1%
Methylmetacrylaat	1,0000		11%	6,9%	5,9%	6,0%	0,4%	2,7%	0,0%	-0,2%
4-Methyl-2-pentanon	0,9998		21%	10%	9,4%	7,1%	0,4%	3,4%	1,5%	-0,8%
iso-Butylacetaat	0,9998		12%	4,5%	1,0%	6,0%	-0,2%	3,2%	1,6%	-0,9%
2-Hexanon	0,9999		<u>28%</u>	14%	5,8%	6,7%	4,2%	3,2%	0,7%	-0,5%
n-Butylacetaat	0,9999		16%	7,5%	5,6%	4,0%	3,4%	2,9%	0,4%	-0,4%
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	0,9992		<u>31%</u>	13%	8,5%	11%	10%	11%	1,0%	-1,0%
Furfuryl alcohol	0,9998		<u>-43%</u>	<u>-37%</u>	<u>-25%</u>	-11%	-6,4%	5,7%	0,5%	-0,5%
n-Amylacetaat	0,9997		11%	9,7%	4,8%	7,1%	5,1%	7,3%	-0,1%	-0,4%
2-Ethoxyethylacetaat	0,9996		8,1%	3,9%	-0,6%	2,8%	2,0%	8,2%	0,3%	-0,5%
Cyclohexanon	0,9992		15%	9,8%	4,9%	11%	7,6%	11%	1,4%	-1,2%
2,6-Dimethylheptaan-4-on	0,9996		13%	9,5%	5,6%	10%	5,7%	8,2%	0,5%	-0,7%
2-Methylcyclohexanon	0,9994		18%	11%	6,5%	10%	4,4%	9,6%	1,0%	-0,9%
3-Methylcyclohexanon	0,9992		21%	13%	5,7%	11%	4,5%	9,7%	1,8%	-1,3%
4-Methylcyclohexanon	0,9994		16%	11%	6,0%	10%	3,6%	9,2%	1,2%	-1,0%
n-Propanol	1,0000			-6,2%	-7,5%	1,0%	-1,7%	2,8%	0,1%	-0,2%
2-Methoxyethanol (*)	0,9996			-7,3%	0,3%	8,1%	4,7%	-1,6%	-3,4%	
2-Ethoxyethanol (*)	0,9992			-11%	4,2%	9,5%	4,1%	-0,2%	-5,2%	
2-Butoxyethanol (*)	0,9998			-5,1%	4,0%	2,7%	-0,5%	2,5%	-3,3%	
iso-Propanol	1,0000				-6,3%	5,9%	1,3%	1,7%	-0,3%	0,1%
Aceton	1,0000				-8,7%	7,9%	3,9%	2,1%	-0,2%	-0,3%
2-Butanon	0,9999				-0,4%	4,7%	0,0%	2,2%	0,5%	-0,3%

(*) log-log benadering

3.3.3. ONAFHANKELIJKE CONTROLESTANDAARD

De juistheid van de kalibratieoplossingen dient regelmatig gecontroleerd te worden. Als onderdeel van de routine kalibratie worden daartoe controlestandaarden geanalyseerd. Deze worden onafhankelijk bereid met concentraties relevant voor praktijkmonsters (1 en 15 µg te bepalen stof/g desorptievloeistof).

De gemeten concentraties mogen niet meer dan 15% afwijken van de reële concentraties. De terugvinding van alle componenten gestipuleerd in Tabel 7 (voor C₁) en Tabel 8 (voor C₂) dient bijgevolg tussen 85 en 115% te liggen.

De hoge controlestandaard voldoet aan deze eis voor elk van de beproefde stoffen. Opvallende resultaten voor de lage controlestandaard zijn deze voor Aceton en iso-Propanol, evenals Furfurylalcohol. Deze laatste resultaten dienen echter niet in rekening gebracht daar de concentratie voor de controlestandaard beneden 3 µg/g is (d.i. de ondergrens van het lineaire bereik/werkgebied voor Furfurylalcohol). De grotere bias (en imprecisie) voor Aceton en iso-Propanol is vermoedelijk te wijten aan de aanwezigheid van onzuiverheden in de blanco-oplossing (0,3 ± 0,1 µg/g DCM/MeOH grootte-orde concentratie).

De relatieve standaarddeviatie berekend op basis van herhaalde analyse van de controlestandaarden (op dag 0, in drievoud) geldt als maat voor de herhaalbaarheid van de analysemethode voor de beproefde componenten.

Zeven analyses van elk van de controlestandaarden worden uitgevoerd onder intra-reproduceerbaarheidscondities (cf. dag 0 tot 5).

De herhaalbaarheidsvariatiecoëfficiënt heeft als doelwaarde 3%. Deze bedraagt maximaal 2,4% voor de lage controlestandaard en 2,1% voor de hoge controlestandaard (meer bepaald respectievelijk voor n-Propanol en Ethanol).

Uit de Tabellen 7 en 8 kan worden afgeleid dat de reproduceerbaarheid voor beide controlestandaarden lager is dan de doelwaarde van 6%. Uitzondering vormt de reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt voor 2-Methylcyclohexanon. Deze bedraagt 6,9%, indien C₁. De imprecisie voor Aceton en iso-Propanol voor de lage controlestandaard (respectievelijk 15 en 18%) werd reeds toegelicht.

Tabel 7: Kwantificering van op Carboxen 1000 geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen - Terugvinding controlestandaard met concentratie C_1

Carboxen 1000 methode		Lineariteit via R^2					
Validatiemateriaal:		Controlestandaardoplossing C_1 (1 µg/g)					
Component	Herhaalbaarheid (Dag 0, n: 3)					Terugvinding (Dag 0 - 5, n: 7)	
		Gem	SD	RSD	Min	Max	
<u>Glycolethers</u>							
2-Methoxyethanol	1,7%	96,5	3,5	3,7%	91,5	102,3	
2-Ethoxyethanol	1,7%	98,2	3,6	3,6%	93,2	105,0	
2-Butoxyethanol	1,7%	98,6	4,4	4,5%	90,8	105,3	
<u>Esters en acrylaten</u>							
iso-Butylacetaat	0,0%	105,2	0,4	0,4%	105,1	106,1	
n-Butylacetaat	1,0%	102,6	1,0	0,9%	101,0	104,0	
t-Butylacetaat	2,1%	102,5	2,2	2,1%	99,5	104,5	
Ethylacetaat	0,0%	103,2	2,9	2,8%	97,2	106,2	
n-Amylacetaat	1,1%	104,9	1,6	1,5%	103,8	107,8	
2-Ethoxyethylacetaat	1,1%	101,6	2,2	2,2%	98,3	104,3	
n-Propylacetaat	0,6%	106,2	1,4	1,3%	104,6	107,7	
Ethylacrylaat	0,5%	109,3	0,8	0,7%	108,0	110,0	
Methylacrylaat	1,1%	110,9	3,0	2,7%	108,7	116,8	
Methylmethacrylaat	0,5%	109,5	1,1	1,0%	108,2	111,2	
<u>Ketonen</u>							
Cyclohexanon	0,9%	108,3	3,8	3,5%	102,5	114,4	
2,6-Dimethyl-4-heptanon	0,0%	106,4	2,6	2,4%	101,7	109,6	
2-Methylcyclohexanon	0,9%	111,6	7,7	6,9%	104,1	125,9	
3-Methylcyclohexanon	0,5%	110,3	3,3	3,0%	106,5	115,4	
4-Methylcyclohexanon	0,5%	109,4	3,9	3,5%	105,2	117,2	
Aceton	0,7%	109,1	16,5	15%	90,2	133,4	
2-Butanon	1,5%	102,9	5,4	5,2%	98,8	111,9	
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	2,3%	106,9	3,7	3,4%	102,0	111,8	
4-Methyl-2-pentanon	0,5%	108,6	1,0	0,9%	107,0	110,1	
2-Hexanon	0,5%	103,1	1,1	1,1%	100,7	103,6	
2-Pentanon	0,5%	107,2	1,0	0,9%	105,6	108,7	
<u>Alcoholen</u>							
Furfurylalcohol	2,2%	69,6	3,8	5,5%	64,8	76,7	
iso-Butanol	0,6%	94,1	3,7	3,9%	90,5	98,7	
n-Butanol	1,2%	88,0	4,3	4,8%	85,0	95,1	
s-Butanol	2,2%	96,9	4,9	5,1%	87,2	102,2	
t-Butanol	0,5%	107,3	1,2	1,1%	106,0	109,0	
Ethanol	2,0%	101,2	3,5	3,4%	94,6	105,7	
iso-Propanol	1,2%	100,4	17,8	18%	79,6	124,9	
n-Propanol	2,4%	96,8	4,3	4,5%	90,4	100,6	

Tabel 8: Kwantificering van op carboxen 1000 geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen – Terugvinding controlestandaard met concentratie C_2

Carboxen 1000 methode		Lineariteit via R^2				
Validatiemateriaal:		Controlestandaardoplossing C_1 (15 $\mu\text{g/g}$)				
Component	Herhaalbaarheid (Dag 0, n: 3)	Terugvinding			Terugvinding (Dag 0 - 5, n: 7)	
		Gem	SD	RSD	Min	Max
<u>Glycolethers</u>						
2-Methoxyethanol	0,2%	103,9	2,5	2,4%	100,8	106,5
2-Ethoxyethanol	0,4%	103,0	4,4	4,3%	97,6	108,8
2-Butoxyethanol	0,6%	98,8	5,5	5,6%	93,0	109,0
<u>Esters en acrylaten</u>						
iso-Butylacetaat	0,7%	101,9	1,0	1,0%	100,1	103,1
n-Butylacetaat	0,9%	99,6	1,3	1,4%	97,6	101,9
t-Butylacetaat	1,2%	100,7	1,1	1,1%	98,9	102,4
Ethylacetaat	0,8%	102,7	2,2	2,1%	101,0	107,5
n-Amylacetaat	0,4%	102,0	2,1	2,1%	98,9	105,7
2-Ethoxyethylacetaat	0,7%	99,8	2,5	2,5%	96,0	102,4
n-Propylacetaat	1,4%	102,9	1,2	1,2%	101,1	104,2
Ethylacrylaat	1,5%	106,6	1,4	1,3%	104,2	108,1
Methylacrylaat	0,5%	105,1	1,9	1,8%	103,5	109,1
Methylmethacrylaat	1,5%	106,1	1,2	1,1%	103,9	107,3
<u>Ketonen</u>						
Cyclohexanon	0,9%	105,8	4,4	4,1%	99,6	113,8
2,6-Dimethyl-4-heptanon	0,9%	103,3	3,2	3,1%	96,9	106,5
2-Methylcyclohexanon	0,5%	105,5	3,3	3,1%	100,3	110,0
3-Methylcyclohexanon	0,7%	104,8	3,4	3,2%	99,2	108,6
4-Methylcyclohexanon	1,1%	103,9	3,7	3,5%	97,1	108,4
Aceton	1,5%	106,7	1,5	1,4%	104,5	109,0
2-Butanon	1,0%	104,1	3,6	3,4%	101,9	111,9
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	0,4%	105,1	2,2	2,1%	101,3	107,7
4-Methyl-2-pentanon	1,1%	103,8	0,9	0,9%	102,9	105,2
2-Hexanon	0,8%	99,3	1,2	1,2%	97,1	100,7
2-Pentanon	1,2%	103,8	1,0	1,0%	102,2	105,4
<u>Alcoholen</u>						
Furfurylalcohol	1,0%	94,9	2,3	2,4%	91,4	97,4
iso-Butanol	0,6%	101,3	2,4	2,3%	99,6	106,6
n-Butanol	1,3%	100,3	1,1	1,1%	98,9	101,4
s-Butanol	1,1%	102,5	5,2	5,0%	91,9	108,0
t-Butanol	1,7%	105,1	1,9	1,8%	101,8	107,5
Ethanol	2,1%	100,2	5,4	5,4%	89,6	105,5
iso-Propanol	1,7%	103,7	3,7	3,6%	96,8	107,2
n-Propanol	1,0%	102,2	3,2	3,2%	95,3	105,1

3.4. WERKGEBIED

De ondergrens van het werkgebied ligt op of boven de bepalingsgrens en binnen het gebied waarvoor de lineariteit werd aangetoond.

Het concentratieniveau van de hoogste kalibratiestandaard fungeert als bovengrens.

Methylacrylaat vormt hierop een uitzondering met een rapporteergrens van 0,1 µg/g.

Immers de bepalingsgrens bedraagt 0,182 µg/g (cf. maximale waarde voor LOQ). De gemiddelde LOQ waarde benadert evenwel de rapporteergrens (zie Tabel 3). Tevens geldt de lineariteit tussen 0,1 en 450 µg/g. Concentraties overeenkomstig 0,01 *EGW kunnen alsnog worden gekwantificeerd.

Voor Furfurylalcohol daarentegen wordt deze streefwaarde (lees 1 µg/g) niet gehaald via toepassing van de actuele analysemethode, met 0,03 * EGW als ondergrens voor betrokken stof.

Tabel 9 toont de rapporteergrens voor elk van de betrokken stoffen.

Voor het merendeel van de stoffen wordt de laagste kalibratiestandaard als ondergrens van het werkgebied beschouwd.

Een uitzondering hierop vormt de rapporteergrens voor Ethylacetaat, 2-Pentanon, iso-Butanol, n-Butanol en Ethanol. Deze werd verhoogd tot het concentratieniveau van de op een na laagste, beproefde kalibratiestandaard, met name 0,3 µg/g desorptievloeistof. Dit ten gevolge van de verhoogde waarde voor de bepalingsgrens.

De rapporteergrens voor Aceton, 2-Butanon en iso-Propanol werd maximaal verhoogd (als functie van de streefwaarde) teneinde interferentie door onzuiverheden in de blanco oplossing te minimaliseren.

Tabel 9: Kwantificering van op actief kool geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen – Werkgebied

	0,01 * EGW	3 * EGW	LOQ	Rapporteur Grens	Lineair gebied
Glycolethers	(LUC/IV/003)				
2-Methoxyethanol	1	300	0,1740	0,3	0,3 - 300
2-Ethoxyethanol	1	300	0,0468	0,3	0,3 - 300
2-Butoxyethanol	1	300	0,0731	0,3	0,3 - 300
Esters en acrylaten	(LUC/IV/004)				
iso-Butylacetaat	1,5	450	0,034	0,1	0,1 - 450
n-Butylacetaat	1,5	450	0,046	0,1	0,1 - 450
t-Butylacetaat	1,5	450	0,072	0,1	0,1 - 450
Ethylacetaat	1,5	450	0,128	0,3	0,1 - 450
n-Amylacetaat			0,036	0,1	0,1 - 450
2-Ethoxyethylacetaat			0,038	0,1	0,1 - 450
n-Propylacetaat			0,057	0,1	0,1 - 450
Ethylacrylaat	0,2	60	0,016	0,1	0,1 - 450
Methylacrylaat	0,2	60	<u>0,182</u>	0,1	0,1 - 450
Methylmethacrylaat	1	300	0,016	0,1	0,1 - 450
Ketonen	(LUC/IV/007)				
Cyclohexanon	1	300	0,016	0,1	0,1 - 450
2,6-Dimethyl-4-heptanon	1	300	0,030	0,1	0,1 - 450
2-Methylcyclohexanon	1	300	0,030	0,1	0,1 - 450
3-Methylcyclohexanon	1	300	0,029	0,1	0,1 - 450
4-Methylcyclohexanon	1	300	0,026	0,1	0,1 - 450
Aceton	1,5	450	0,022	1,5	1 - 450
2-Butanon	1,5	450	0,010	1,5	1 - 450
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	1,5	450	0,037	0,3	0,3 - 450
4-Methyl-2-pentanon	1,5	450	0,024	0,1	0,1 - 450
2-Hexanon			0,078	0,3	0,3 - 450
2-Pentanon			0,114	0,3	0,1 - 450
Alcoholen	(LUC/IV/009)				
Furfurylalcohol	1	300	0,126	<u>3</u>	3 - 450
iso-Butanol	1,5	450	0,253	0,3	0,1 - 450
n-Butanol	1,5	450	0,128	0,3	0,1 - 450
s-Butanol	1,5	450	0,079	0,1	0,1 - 450
t-Butanol	1,5	450	0,010	0,1	0,1 - 450
Ethanol	1,5	450	0,098	0,3	0,1 - 450
iso-Propanol	1,5	450	0,020	1,5	1 - 450
n-Propanol	1,5	450	0,103	0,3	0,3 - 450

3.5. DESORPTIE-EFFICIËNTIE

De desorptie-efficiëntie (DE) van betrokken componenten wordt bepaald volgens het fase-equilibratieprincipe, op drie (uitzonderlijk vier) concentratieniveau's, gespreid over het toepassingsgebied van de betrokken analytische procedure.

Belading van adsorptiepatronen voor DE-bepaling gebeurt door toevoeging van een standaardoplossing van de beproefde component in de desorptievloeistof (spike-oplossing) aan een blanco adsorptiepatroon, en dit volgens de gangbare extractieprocedure. Na 30 minuten mechanisch schudden van het aldus beladen adsorbens wordt het resulterende extract geanalyseerd.

Zowel de standaardoplossing ter bereiding van betrokken validatiemonsters als de monsterextracten worden gekwantificeerd via de compendiumprocedure LUC/IV/012.

De verhouding van beide analyseresultaten levert de desorptie-efficiëntie van de betrokken component.

De finale DE-waarde is een gemiddelde van negen (twaalf indien vier concentratieniveau's) individuele DE-waarden. Deze dient minimaal 75% te bedragen, met een maximale variatiecoëfficiënt van 10%.

De desorptie-efficiëntie van betrokken stoffen varieert tussen 91% en 107% (respectievelijk voor t-Butylacetaat en Ethylacetaat, beide indien concentratie 0,2 µg/g), met een maximale variatiecoëfficiënt van 7% (voor 3-Methylcyclohexanon).

Analyseresultaten worden niet gecorrigeerd voor een eventuele onvolledige desorptie, uitgezonderd voor Ethylacetaat en 2-Methylcyclohexanon. Beschouw daartoe de gemiddelde DE-waarde van betrokken stoffen in Tabel 10.

Tabel 10: Kwantificering van op carboxen 1000 geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen – Desorptie-efficiëntie

Carboxen 1000 methode				Desorptie-efficiëntie					
Validatiemateriaal:				Synthetisch monster (Dag 2, n: 12)					
Concentratie (µg/g)		0,2	1,5	15	300 µg/g				
<u>Glycolethers</u>									
2-Methoxyethanol			99 ± 2	98 ± 2		99 ± 2		99	
2-Ethoxyethanol			98 ± 1	97 ± 1		99 ± 1		98	
2-Butoxyethanol			97 ± 1	97 ± 0		99 ± 1		98	
<u>Esters en acrylaten</u>									
iso-Butylacetaat	100 ± 0		98 ± 1	98 ± 1		97 ± 0		98	
n-Butylacetaat	100 ± 4		98 ± 2	99 ± 1		98 ± 2		99	
t-Butylacetaat	107 ± 3		99 ± 3	99 ± 2		98 ± 1		101	
Ethylacetaat	91 ± 2		97 ± 5	99 ± 3		98 ± 2		96,4	
n-Amylacetaat	96 ± 0		98 ± 3	98 ± 2		97 ± 2		97	
2-Ethoxyethylacetaat	100 ± 4		98 ± 2	97 ± 2		96 ± 3		98	
n-Propylacetaat	97 ± 2		95 ± 1	100 ± 1		97 ± 1		97	
Ethylacrylaat	99 ± 2		96 ± 3	99 ± 1		97 ± 1		98	
Methylacrylaat	96 ± 6		96 ± 2	97 ± 3		98 ± 1		97	
Methylmethacrylaat	100 ± 4		95 ± 2	99 ± 2		96 ± 1		97	
<u>Ketonen</u>									
Cyclohexanon	99 ± 2		99 ± 3	99 ± 1		97 ± 2		98	
2,6-Dimethyl-4-heptanon	97 ± 2		97 ± 1	99 ± 2		96 ± 3		97	
2-Methylcyclohexanon	93 ± 8		97 ± 1	98 ± 2		97 ± 2		96,4	
3-Methylcyclohexanon	103 ± 7		98 ± 2	99 ± 2		96 ± 3		99	
4-Methylcyclohexanon	99 ± 2		98 ± 2	99 ± 2		96 ± 3		98	
Aceton			99 ± 3	99 ± 2		10 ± 1		99	
2-Butanon			97 ± 2	98 ± 2		0 ± 1		98	
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	100 ± 0		98 ± 0	99 ± 1		98 ± 2		99	
4-Methyl-2-pentanon						97			
2-Hexanon			95 ± 1	99 ± 1		± 1		97	
2-Pentanon			97 ± 2	98 ± 1		96 ± 1		97	
<u>Alcoholen</u>									
Furfurylalcohol			96 ± 3	99 ± 1		96 ± 3		99	
iso-Butanol			101 ± 2	99 ± 1		98 ± 1		98	
n-Butanol			97 ± 4	99 ± 3		98 ± 1		98	
s-Butanol			100 ± 3	100 ± 2		97 ± 3		99	
t-Butanol			99 ± 2	100 ± 2		98 ± 1		99	
Ethanol	96 ± 4		98 ± 4	99 ± 2		98 ± 1		98	
iso-Propanol			100 ± 5	99 ± 3		99 ± 3		99	
n-Propanol			93 ± 4	99 ± 2		99 ± 1		97	
			101 ± 3	100 ± 2		99 ± 2		100	

3.6. MEETONZEKERHEID VAN DE ANALYSEMETHODE

Ter bepaling van de juistheid en intra-reproduceerbaarheid van de analysemethode worden terugvindingsexperimenten uitgevoerd met synthetische monsters (concentratie 2,5 en 30 µg/g) als validatiemateriaal.

Beproefde concentraties benaderen typisch $(0,02 - 0,03) * EGW$ en $(0,2 - 0,3) * EGW$. Voor Methylacrylaat en Ethylacrylaat daarentegen stemmen deze waarden overeen met $0,1 * EGW$ en $1,5 * EGW$.

De bias aldaar bedraagt gemiddeld -6,7% (voor 2-Butanon) tot 2,5% (voor 2-Methylcyclohexanon).

De intra-reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt varieert tussen 2,8 en 19%.

Deze resultaten worden vervolgens gebruikt ter bepaling van de analytische meetonzekerheid voor betrokken componenten (volgens BS EN ISO 20988).

De analytische meetonzekerheid bedraagt 5 tot 22% en wordt voornamelijk bepaald door imprecisie van de meetmethode (cf. intra-reproduceerbaarheid in Tabel 11).

Tabel 11: Kwantificering van op carboxen 1000 geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen – Meetonzekerheid

Component	Juistheid	Intra-reproduceerbaarheid	Meetonzekerheid (Dag 0 – 5, n: 10)
<i>Validatiemateriaal</i>			
<i>Synthetisch monsters met concentratie C₁ en C₂ (2,5 en 30 µg/g)</i>			
<u><i>Glycolethers</i></u>			
2-Methoxyethanol	-2%	4%	6%
2-Ethoxyethanol	-2%	3%	5%
2-Butoxyethanol	-3%	3%	6%
<u><i>Esters en acrylaten</i></u>			
iso-Butylacetaat	-2%	4%	6%
n-Butylacetaat	-1%	4%	5%
t-Butylacetaat	-1%	16%	16%
Ethylacetaat	-4%	14%	17%
n-Amylacetaat	-2%	7%	9%
2-Ethoxyethylacetaat	-2%	7%	10%
n-Propylacetaat	-1%	11%	11%
Ethylacrylaat	-1%	12%	14%
Methylacrylaat	-6%	11%	17%
Methylmethacrylaat	-1%	13%	14%
<u><i>Ketonen</i></u>			
Cyclohexanon	-1%	10%	11%
2,6-Dimethyl-4-heptanon	-1%	10%	11%
2-Methylcyclohexanon	2%	12%	15%
3-Methylcyclohexanon	-1%	12%	14%
4-Methylcyclohexanon	-1%	13%	14%
Aceton	-3%	10%	13%
2-Butanon	-7%	15%	22%
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	-3%	6%	8%
4-Methyl-2-pentanon	-2%	6%	8%
2-Hexanon	-2%	3%	5%
2-Pentanon	-1%	17%	18%
<u><i>Alcoholen</i></u>			
Furfurylalcohol	-3%	5%	9%
iso-Butanol	-5%	14%	20%
n-Butanol	-1%	13%	14%
s-Butanol	-5%	14%	19%
t-Butanol	-2%	11%	12%
Ethanol	-1%	12%	13%
iso-Propanol	-2%	10%	12%
n-Propanol	-1%	19%	20%

HOOFDSTUK 4. CONCLUSIES

Volgende prestatiekenmerken dienden vastgesteld en beoordeeld of deze voldoen aan het gebruiksdoel van de nieuwe compendiumprocedure LUC/IV/012 "Gecombineerde methode voor de kwantitatieve bepaling van op koolstof moleculaire zeef geadsorbeerde Vluchtige Organische Stoffen met GC-MS":

- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens,
- Lineariteit,
- Herhaalbaarheid en intra-reproduceerbaarheid,
- Werkgebied,
- Desorptie-efficiëntie,
- Juistheid en
- Totale meetonzekerheid.

Op basis van dit validatieonderzoek werd de methode geschikt bevonden voor de kwantificering van 32 specifieke Vluchtige Organische Stoffen in emissies, en dit voor luchtconcentraties die 0,01 tot 3 maal de algemene emissiegrenswaarde benaderen.

Uitzondering vormt Furfuryl alcohol waarvoor de ondergrens van het lineair bereik van de actuele methode 3 µg/g bedraagt (cf. 0,03 * EGW).

Een specifiek aandachtspunt hierbij is de bepalingssgrens voor Methylacrylaat (met 20 mg/Nm³ als algemene emissiegrenswaarde). Deze waarde is immers in dezelfde grootte-orde als beladen hoeveelheden (geadsorbeerd op carboxen 1000) nodig om 0,01 maal de algemene emissiegrenswaarde analytisch te kunnen rapporteren (indien 10 NI monstervolume en 8 ml desorptievloeistof).

De geschiktheid van het lineair model voor de ijklijn van betrokken stoffen, typisch met concentraties van 0,1 tot 450 µg/g desorptievloeistof, werd bewezen via RRF-bepaling (cf. uitgebreide kalibratie, telkens n.a.v. een ernstige instrumentele ingreep) en regressie-analyse.

Voor het bepalen van concentraties glycoethers (0,3 - 300 µg/g desorptievloeistof) in monsters daarentegen werd geopteerd voor een log-log benadering.

Tevens als onderdeel van de (routine) kalibratie (via lineaire regressie) werden onafhankelijke controlestandaarden geanalyseerd.

De terugvinding via deze analyses varieert gemiddeld van 89,6 % (voor Ethanol) tot 113,8 % (voor Cyclohexanon), indien 15 µg/g desorptievloeistof (met 85 - 115% als aanvaardingscriterium).

De relatieve standaarddeviatie berekend op basis van herhaalde analyse van beide controlestandaarden is steeds beneden 3% (d.i. doelwaarde), met 2,4% als maximale waarde voor n-Propanol (indien 1 µg/g desorptievloeistof).

De overeenkomstige reproduceerbaarheidsvariatiëcoëfficiënt varieert van 0,4% tot 18%. Voor de hoge controlestandaardoplossing daarentegen werd de 6% doelwaarde niet overschreden. Interferentie door onzuiverheden voor Aceton en iso-Propanol in de blanco oplossing liggen aan de basis van deze imprecisie (cf. respectievelijk 15 en 18% RSD).

Blancobijdragen (beneden de helft van de rapporteergrens) worden tevens vastgesteld voor 2-Butanon en in geringe mate voor t-Butanol en n-Propanol. De blanco oplossing (gebruikt ter bereiding van standaardoplossingen en desorptie van monsters) wordt in deze context gedestilleerd alvorens gebruik in het kader van metingen overeenkomstig de analysemethode LUCV/IV/012.

Daarop wordt het werkgebied voor betrokken componenten gedefinieerd, rekening houdend met de regelgeving en verdunningsfactor 10 enerzijds en de bepalingsgrens en interferentie door onzuiverheden in de blanco oplossing anderzijds.

Typisch fungeren de laagste (0,1 tot 3 µg/g) en de hoogste standaardoplossing (450 µg/g, 300 µg/g voor glycolethers) als grenzen van het werkgebied. Voor Ethylacetaat, 2-Pentanon, iso-Butanol, n-Butanol en Ethanol daarentegen geldt de concentratie van de op één na laagste standaardoplossing als rapporteergrens (cf. bepalingsgrens voor betrokken stoffen). De rapporteergrens voor Aceton, 2-Butanon en iso-Propanol benadert de streefwaarde (cf. 0,01 * de algemene emissiegrenswaarde, indien 10 NI monstervolume en 8 ml desorptievolume), dit teneinde interferentie door onzuiverheden in de blanco oplossing te minimaliseren.

Analyseresultaten voor betrokken VOS geadsorbeerd op carboxen 1000 dienen niet gecorrigeerd voor eventuele onvolledige desorptie.

Uitzondering vormt de DE-waarde voor Ethylacetaat en 2-Methylcyclohexanon, beide 96%.

De totale meetonzekerheid varieert van 5 tot 22% en is maximaal voor 2-Butanon. Aan de basis hiervan ligt vermoedelijk de aanwezigheid van onzuiverheden in de blanco oplossing. Ook de imprecisie voor controlemonsters en bijgevolg de totale meetonzekerheid (nl. 20%) voor n-Propanol wordt mogelijkwijze hierdoor beïnvloed.