



Monitoring van vluchtige organische verbindingen in mariene organismen: analyse, kwaliteitsborging en haalbaarheid

Departement voor Zeevisserij
CLO-Gent

Dr. ir. Rudy De Clerck
Dr. ir. Marc Raemaekers



Belang van VOC's

- ❑ Wat? Chloroform, tetrachlooretheen, benzeen, toluen,...
- ❑ Waar? Lucht, water, sediment, **biota**
- ❑ Concentraties: pg/g tot ng/g
- ❑ Bioconcentratie > voorspelling (K_{ow})?



Concentraties in mariene biota (ng/g)

Verbinding	Garnaal	Strandschelp	Scharlever	Scharfilet
Chloroform	1,1	2,6	3,2	5,4
Tetrachloormethaan	0,008	0,02	0,2	0,45
1,2-Dichloorethaan	0,3	0,4	0,9	0,3
1,1,1-Trichloorethaan	0,04	0,03	0,2	0,05
Trichlooretheen	0,07	0,06	0,2	0,2
Tetrachlooretheen	0,2	0,2	1,2	0,5
Benzeen	0,7	2,0	14,0	0,5
Tolueen	0,9	1,6	4,8	0,95
Ethylbenzeen	9,8	2,2	11,0	1,5
m+p-Xyleen	9,7	2,5	11,0	1,5
o-Xyleen	4,1	1,6	6,0	0,7



Doelstelling: Optimalisatie methodologie

- ❑ Analytische techniek
- ❑ Ontwikkelen referentiemateriaal (RM)
- ❑ Stabiliteit RM
- ❑ Staalname en -bewaring



Selectie van VOC's

- ❑ MAH's & CHC's: Ministerial declaration of the Third International Conference on the Protection of the North Sea, Den Haag, 1990.
- ❑ *CHC's: Food and Agricultural Organisation, Rome, 1990, GESAMP, Review of potentially harmful substances. Choosing priority organochlorines for marine hazard assessment, 1990.*

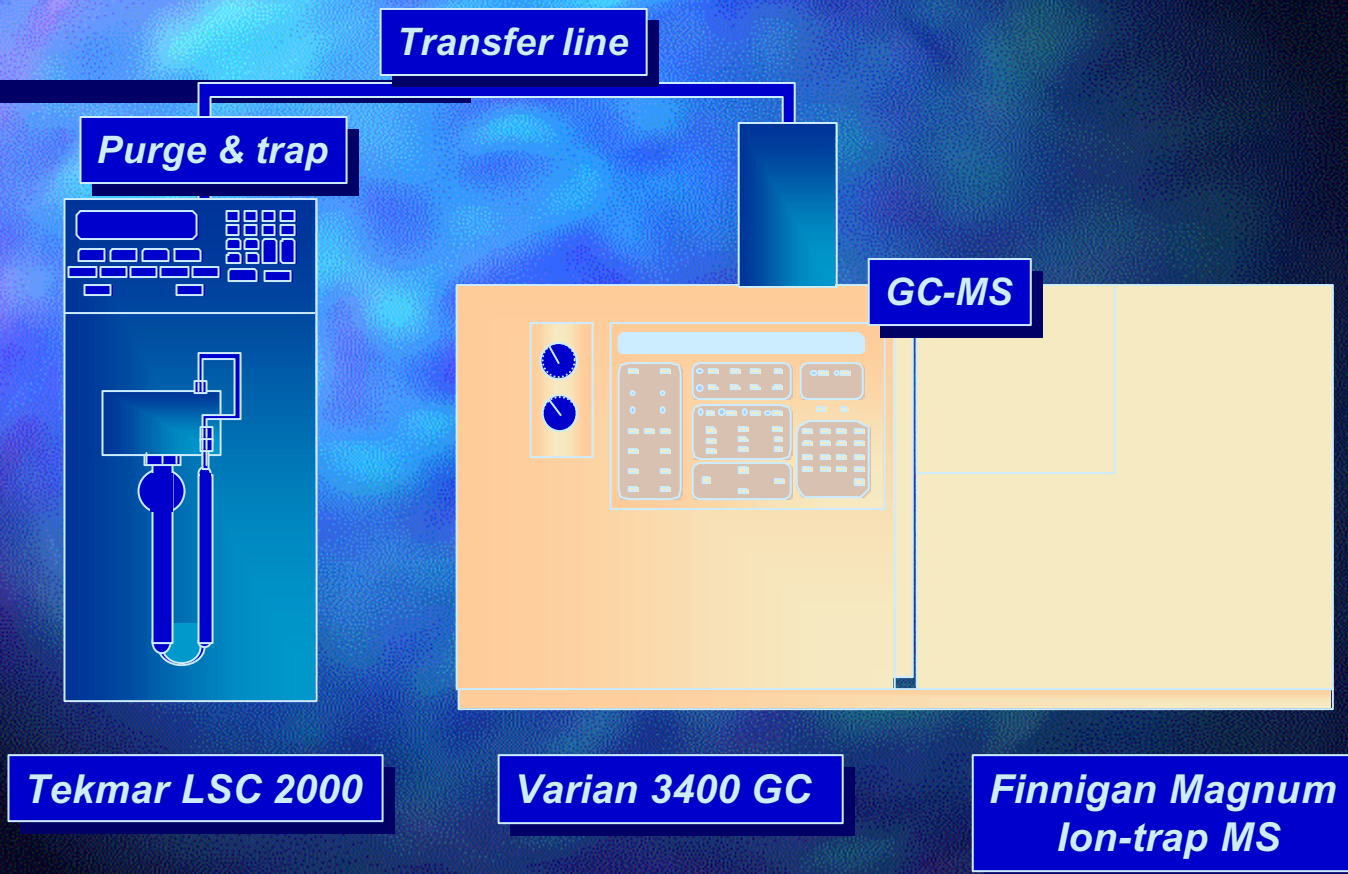


Selectie van VOC's

CHC	MAH
chloroform	benzeen
1,2-dichloorethaan	tolueen
1,1,1-trichloorethaan	ethylbenzeen
tetrachloormethaan	m-xyleen
trichlooretheen	p-xyleen
tetrachlooretheen	o-xyleen



Methodologie



Tekmar LSC 2000

Varian 3400 GC

**Finnigan Magnum
Ion-trap MS**



Purge & Trap opstelling

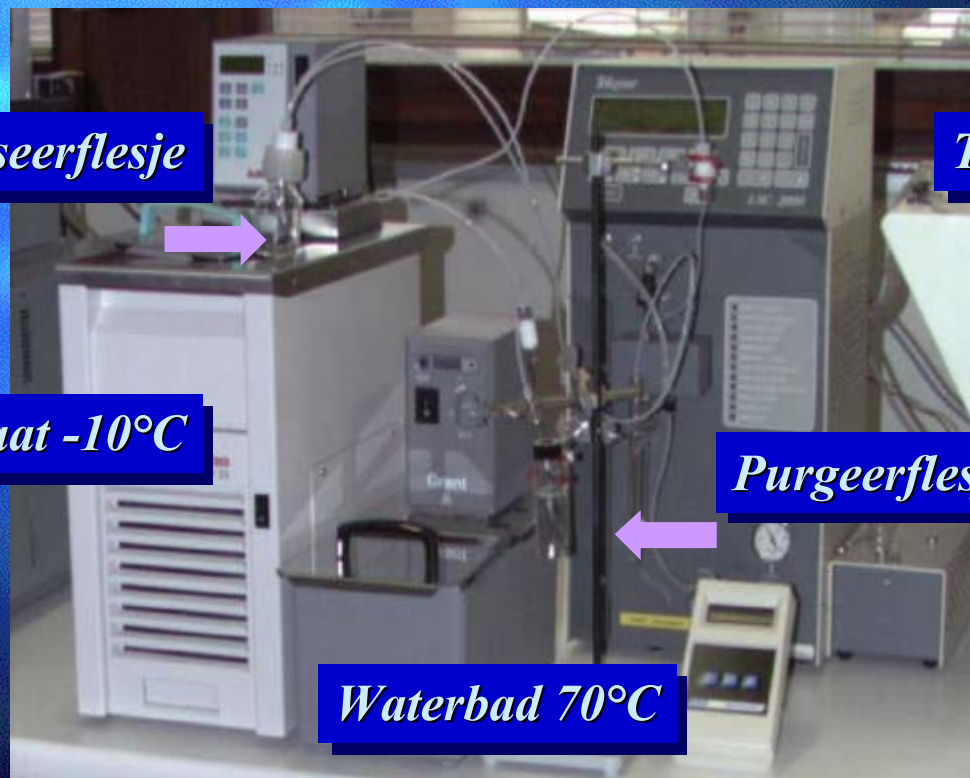
Condenseerflesje

Tekmar

Cryostaat -10°C

Purgeerflesje

Waterbad 70°C



25/02/02

DWTC MNI/43/86



Purge & Trap

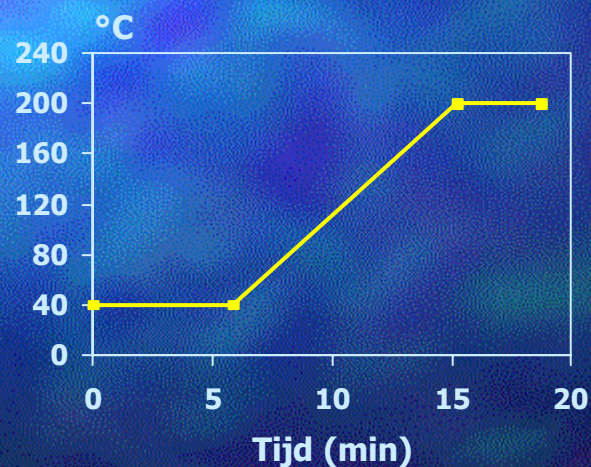
- 70°C
- He: 60 ml/min, 30 min
- Vocab 4000, 35°C
- Desorptie: 250°C, 5 min



Gaschromatografie

- ❑ P&T-transferline (250°C) - Varian 3400
- ❑ DB-VRX 60m x 0,32 mm x 1,8 µm

Temperatuurprogramma





Massaspektrometrie

- ❑ Magnum ion trap MS
- ❑ GC-Transferline: 260°C
- ❑ Scan range: 50 - 300 amu
- ❑ 1 scan per seconde



Selectie ionmassa's

Verbinding	Retentietijden (min:s)	Ionmassa's
trifluorotolueen (IS)	12:11	127, 146
chloroform	9:54	83, 85
1,2-dichloorethaan	10:40	62, 64
1,1,1-trichloorethaan	10:46	97, 99
tetrachloormethaan	11:11	117
benzeen	11:13	78
trichlooretheen	11:55	130, 132
tolueen	13:31	91
tetrachlooretheen	14:18	166, 164
ethylbenzeen	15:10	91
(m+p)-xyleen*	15:22	91
o-xyleen	15:49	91



Staalvoorbereiding blanco en standaarden

- Interne standaard:
 - trifluorotolueen TFT (12 ng/μl)
- Standaardreeks VOC's:
 - AccuStandard 2000 ng/μl
 - 10 tot 50 ng/μl met TFT
- Blanco: 20 ml Spa + 1 μl TFT
- Ykkurve: 20 ml Spa + 1 μl VOC standaard



CERTAN® Capillary Bottle for Secure Storage of
Valuable Reference Standards (Promochem)

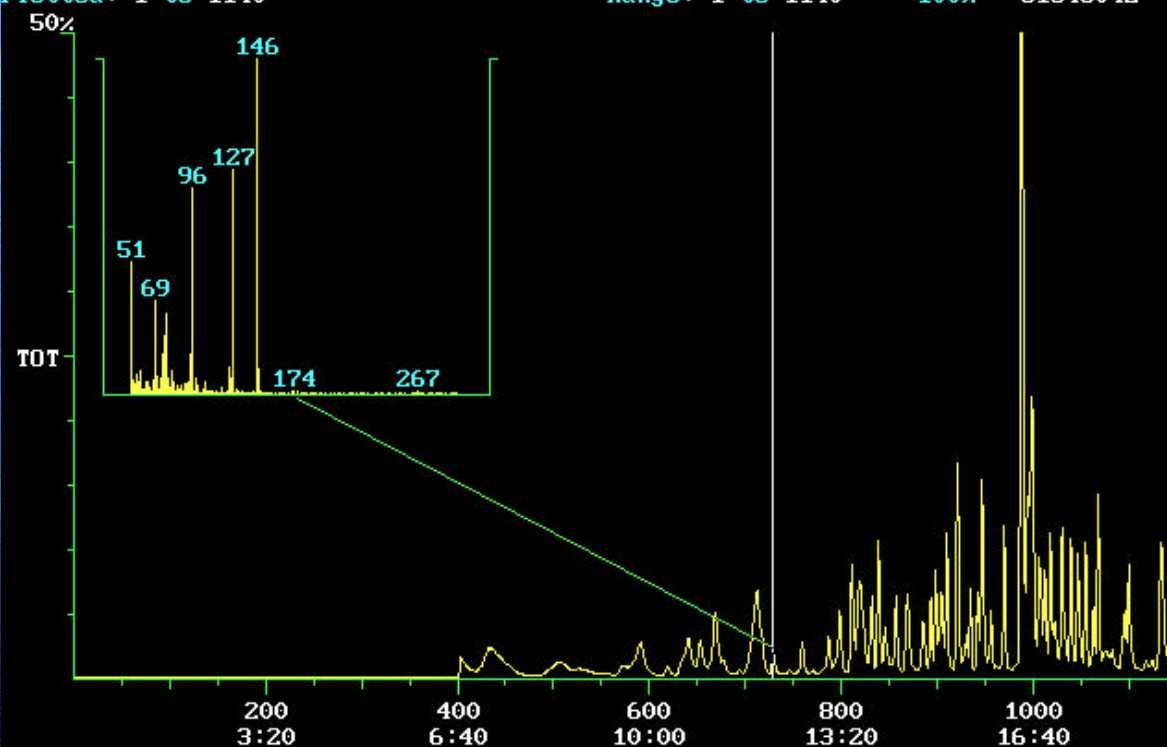
25/02/02

DWTC MNI/43/86



Chromatogram 50 ng VOC standaard

Chromatogram Plot E:\MAGNUM\VOC\020109A Date: 01/09/02 10:50:46
Comment: ES hoge concentratie 50 ng 09/01/2002 bepaling A
Scan No: 729 Retention Time: 12:09 RIC: 1015392 Mass Range: 50 - 297
Plotted: 1 to 1140 Range: 1 to 1140 100% = 51646042



F1|spec|F2|init|F3|list|F4|norm|F5|libr search|F7|pk thrsh|F8|pk intgr|F10|10x|

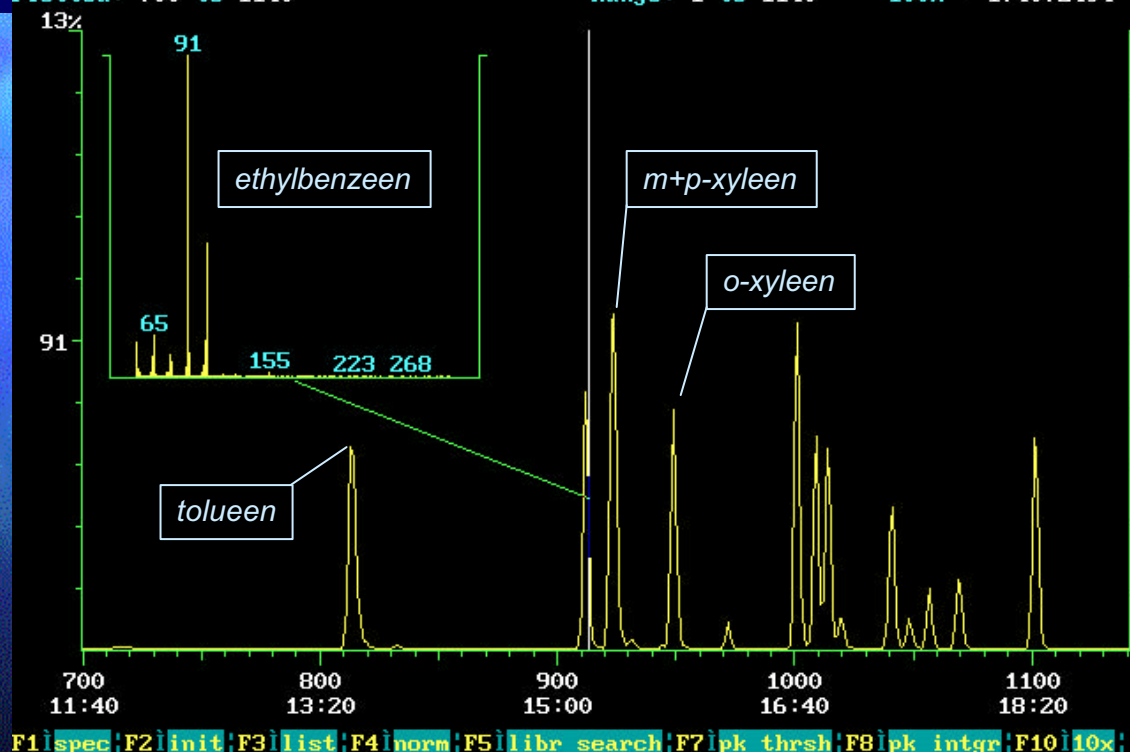
25/02/02

DWTC MN/43/86



Selected ion plot 91 amu

Chromatogram Plot E:\MAGNUM\UOC\011220B Date: 12/20/01 15:44:11
Comment: Ex.st. hoge concentratie 50 ng 20/12/2001 bepaling B
Scan No: 913 Retention Time: 15:13 RIC: 13362790 Mass Range: 50 - 298
Plotted: 700 to 1140 Range: 1 to 1140 100% = 174072494



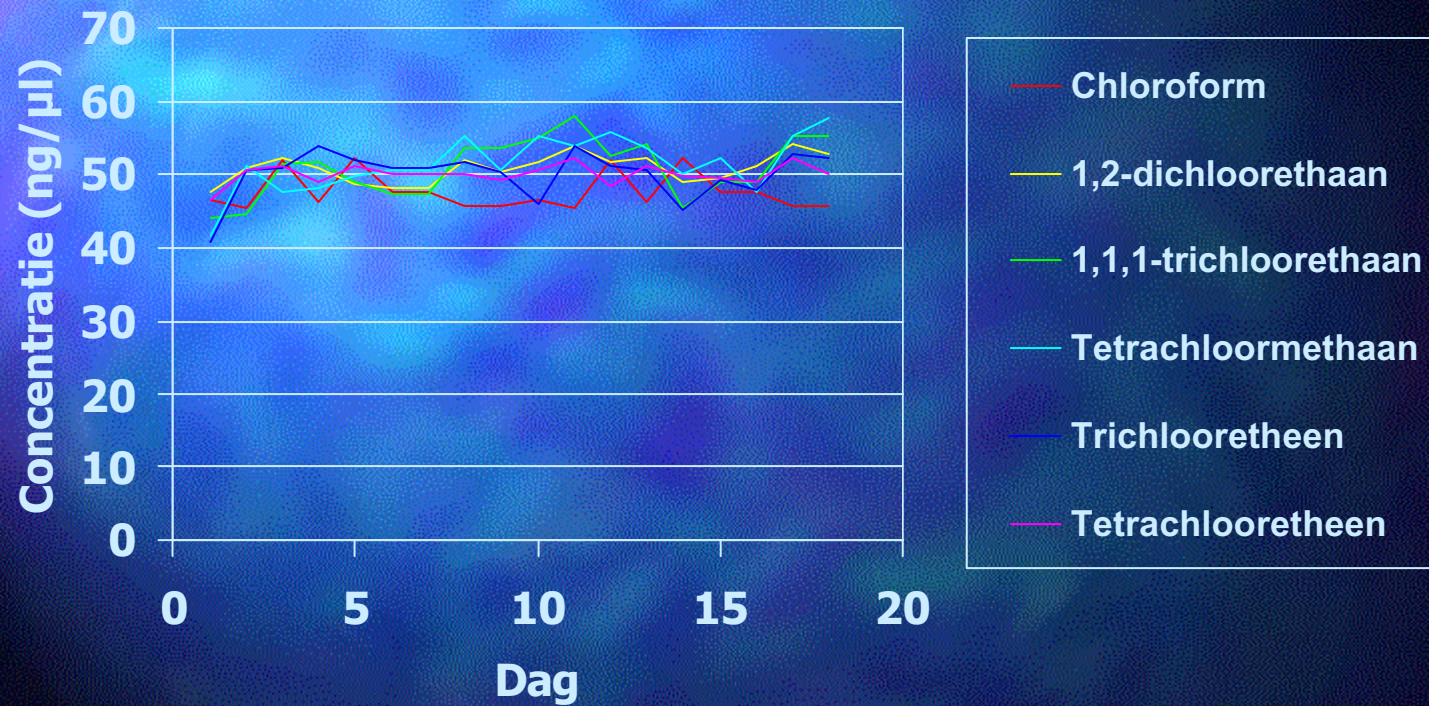


Precisie voor standaarden

Verbinding	Herhaalbaarheid (N=4)		Reproduceerbaarheid (N=18)	
	Gemiddelde	VC%	Gemiddelde	VC%
Chloroform*	50,4	1,5	46,6	5,1
1,2-Dichloorethaan	50,1	1,6	50,8	3,9
1,1,1-Trichloorethaan	51,9	3,4	50,9	8,1
Tetrachloormethaan	49,8	1,1	51,5	7,6
Benzeen	49,8	0,3	49,8	1,8
Trichlooretheen	49,5	7,0	50,1	6,5
Tolueen	49,9	0,2	50,0	2,0
Tetrachlooretheen	49,5	0,9	50,1	2,8
Ethylbenzeen	51,4	2,6	50,4	5,0
m- en p-Xyleen	98,9	3,7	100,0	5,1
o-Xyleen	52,5	3,8	50,3	6,7

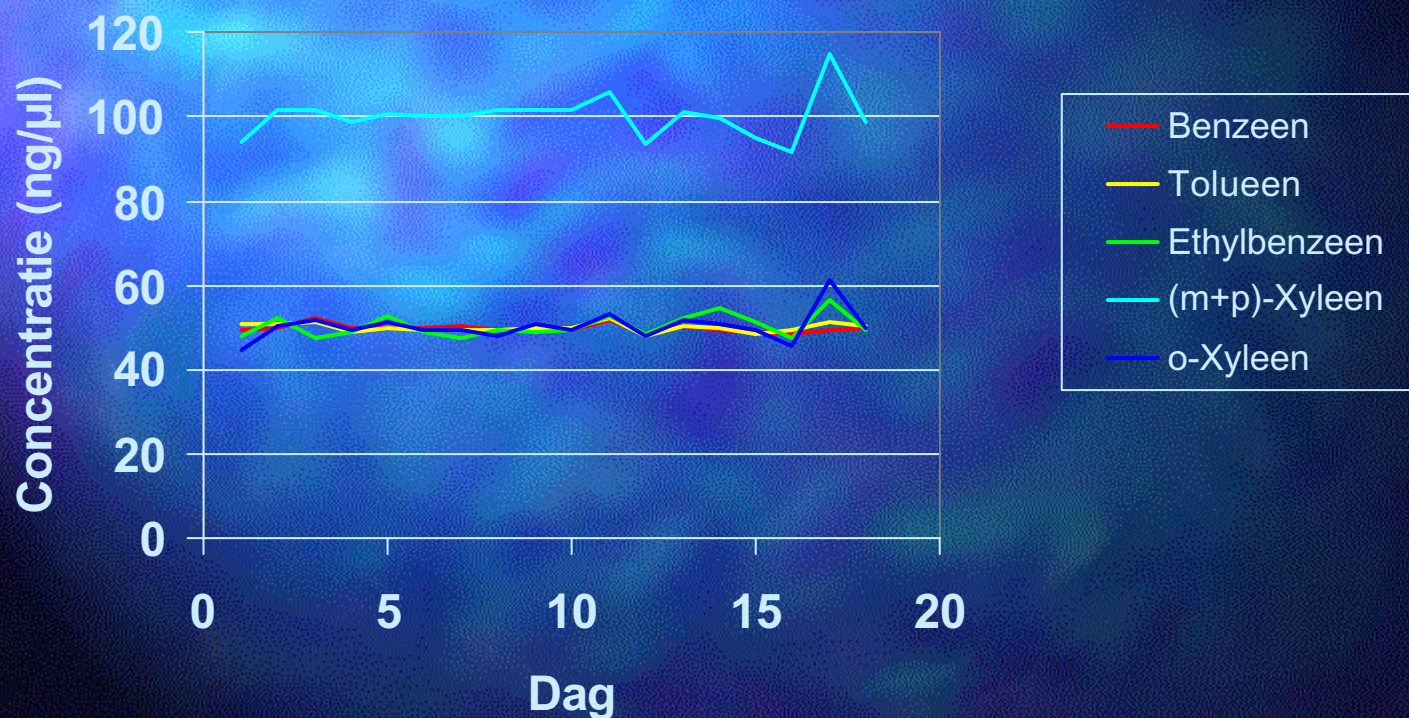


Reproduceerbaarheid standaard 50 ng/ μ l





Reproduceerbaarheid standaard 50 ng/ μ l





Bereiding van een RM

- ❑ gedopeerde levertraanolie
- ❑ Olie "blanco" gemaakt dmv purgeren en opwarmen (50°C)
- ❑ Hamilton 500 ml: 95 g olie + 12,5 µl VOC standaard 2000 ng/µl:
260 ng VOC/gram olie
- ❑ Afvullen in Certan vials



Bereiding van een RM



25/02/02

DWTC MNI/43/86



Staalvoorbereiding RM

- ❑ 20 ml Spa + 1 μ l TFT in purgeerflesje met septum (x 4 à 5)
- ❑ 100 mg RM uit Certan vial dmv Hamilton syringe
- ❑ door septum, vlak voor purgeren
- ❑ blanco en controlestandaard 50 ng/ μ l

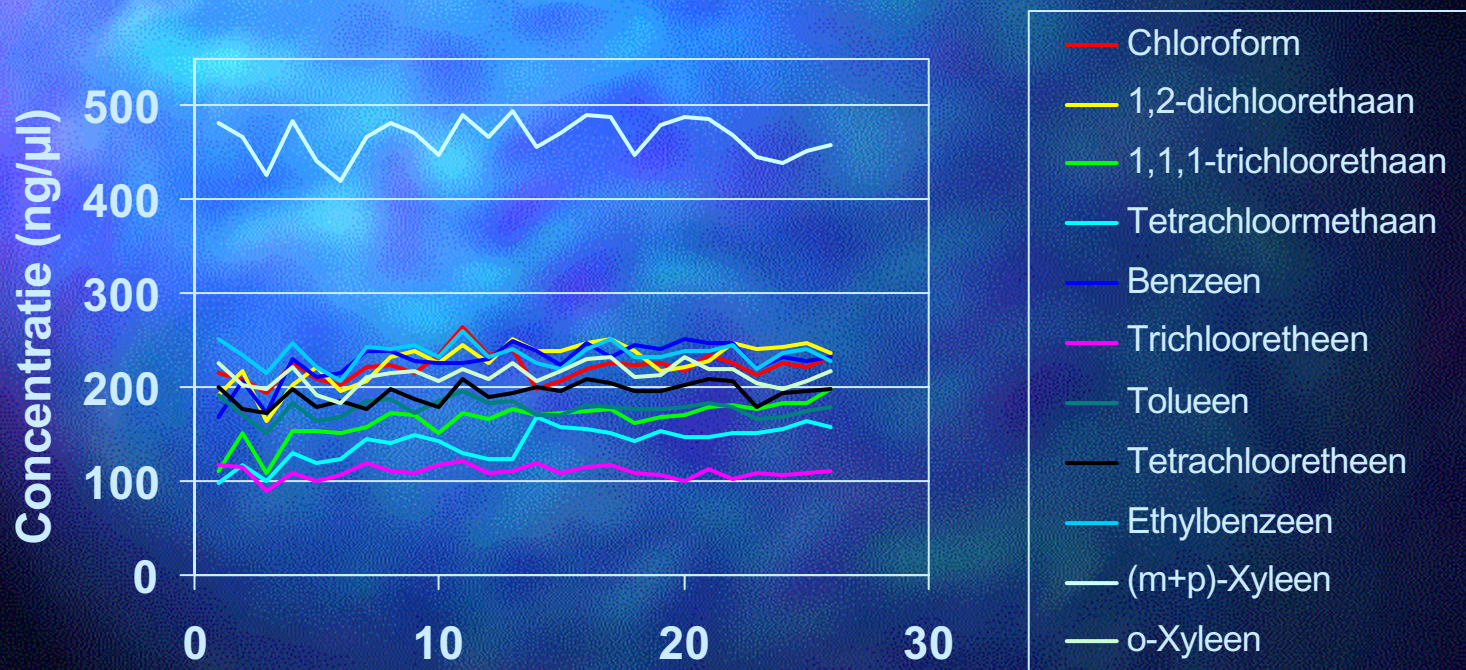


Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid RM

Verbinding	Herhaalbaarheid (N=4)		Reproduceerbaarheid (N=26)	
	Gemiddelde (ng/g)	VC%	Gemiddelde (ng/g)	VC%
Chloroform	223	4,0	221	6,7
1,2-Dichloorethaan	242	2,0	227	9,6
1,1,1-Trichloorethaan	185	5,4	164	12,2
Tetrachloormethaan	157	3,0	139	13,3
Benzeen	227	2,3	227	9,0
Trichlooretheen	108	2,5	109	6,3
Tolueen	172	3,2	177	5,3
Tetrachlooretheen	191	4,7	193	5,7
Ethylbenzeen	230	4,0	235	5,1
m- en p-Xyleen	448	1,9	465	4,5
o-Xyleen	206	3,9	212	5,6



Reproduceerbaarheid RM





Recovery van VOC spike in RM

Verbinding	Doperingsniveau (ng/g)	Gemiddelde (%)	Standaardafwijking (%)
Chloroform	264	84,4	3,4
1,2-Dichloorethaan	264	91,7	1,9
1,1,1-Trichloorethaan	262	70,5	3,8
Tetrachloormethaan	264	59,4	1,8
Benzeen	264	86,2	2,0
Trichlooretheen	263	41,1	1,0
Tolueen	263	65,1	2,1
Tetrachlooretheen	263	72,7	3,4
Ethylbenzeen	261	88,2	3,5
m- en p-Xyleen	527	84,9	1,6
o-Xyleen	261	78,9	3,0

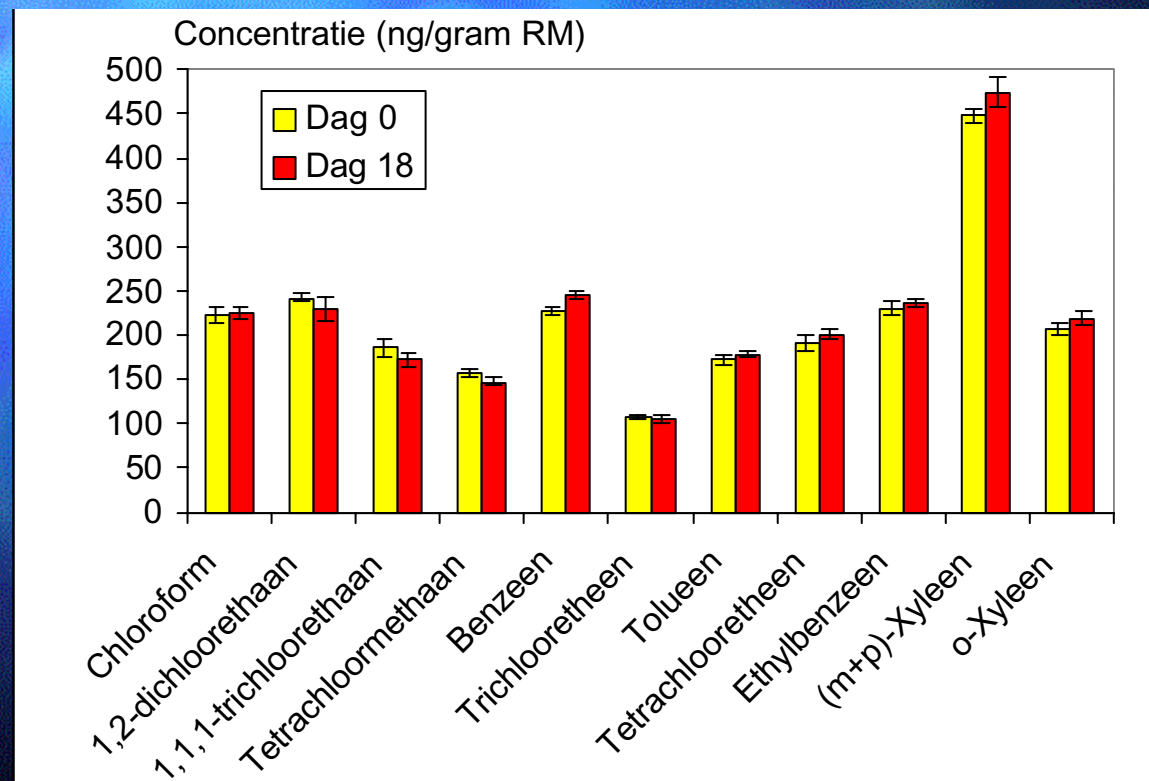


Effect van bewaring RM in Certan vial

Verbinding	Dag 0		Dag 18	
	Gemiddelde (ng/g)	SD	Gemiddelde (ng/g)	SD
Chloroform	223	8,9	225	6,2
1,2-Dichloorethaan	242	4,9	230	12,7
1,1,1-Trichloorethaan	185	10,0	172	8,0
Tetrachloormethaan	157	4,7	147	4,6
Benzeen	227	5,3	245	4,0
Trichlooretheen	108	2,7	106	5,0
Tolueen	172	5,6	178	2,9
Tetrachlooretheen	191	9,1	201	5,9
Ethylbenzeen	230	9,2	236	5,1
m- en p-Xyleen	448	8,4	473	16,2
o-Xyleen	206	8,0	218	8,5



Effect van bewaring RM in Certan vial





Besluiten

- Goede precisie dank zij:
 - Controlestandaard en blanco
 - Contact VOC-oplossingen - omgevingslucht beperken:
 - Kopruiimte
 - Aantal manipulaties
 - Doorprikken septum juist voor start purgeerfase
 - Sluiten op quasi hetzelfde tijdstip
 - Certan vials
 - Hamilton syringes
 - Getrained technisch personeel



Besluiten

- ❑ Precisie van VOC standaard en RM zijn voldoende voor het opzetten van uitgebreide proeven om stabiliteit en homogeniteit van RM te onderzoeken
- ❑ Verhogen van recoveries zeer moeilijk door aard van matrix en mogelijke doorbraak van P&T kolom
- ❑ Concentraties van VOC's in RM dienen nog aangepast aan niveaus in visweefsel



Doelstellingen

- Analytische techniek
- Ontwikkelen referentiemateriaal (RM)
- **Stabiliteit RM**
- **Staalname en -bewaring**



Dankwoord

- Pascale Driesens
- Nancy De Saeyer
- Bruno Devisscher
- DWTC