

# ONTWIKKELINGEN IN DE ORGANISCHE MILIEU-ANALYSE: EEN OVERZICHT

G. Vanermen (VITO)



# Milieu-analyse: rol van VITO

- Referentielab voor milieumetingen in:
  - water en lucht (Aminal)
  - bodem en afval (OVAM)
- Referentietaken:
  - controle kwaliteit labs (audits, 3de lijns) en afleveren erkenningen
  - referentiemeetmethoden (oppuntstellingen, werkgroepen, compendia)
  - loketfunctie
- Dotatie: eigen onderzoek gericht op toekomstig milieubeleid + investeringen



# Ontwikkelingen in milieu-analyse

- Drijfveren:
  - **Snelheid**: ? snellere respons, grotere doorstroom, geringere kost
  - **Selectiviteit**: ? accuraatheid
  - **Gevoeligheid**: ? vereiste aantoonbh, kleinere intake / vereenvoudigde opwerking, verschil opconcentreren of niet
- Zowel:
  - Monsteropwerking: extractie + clean up
  - Meting: chromatografie + detectie
- Perspectieven: meetmethoden / parameters / matrices / effectmetingen



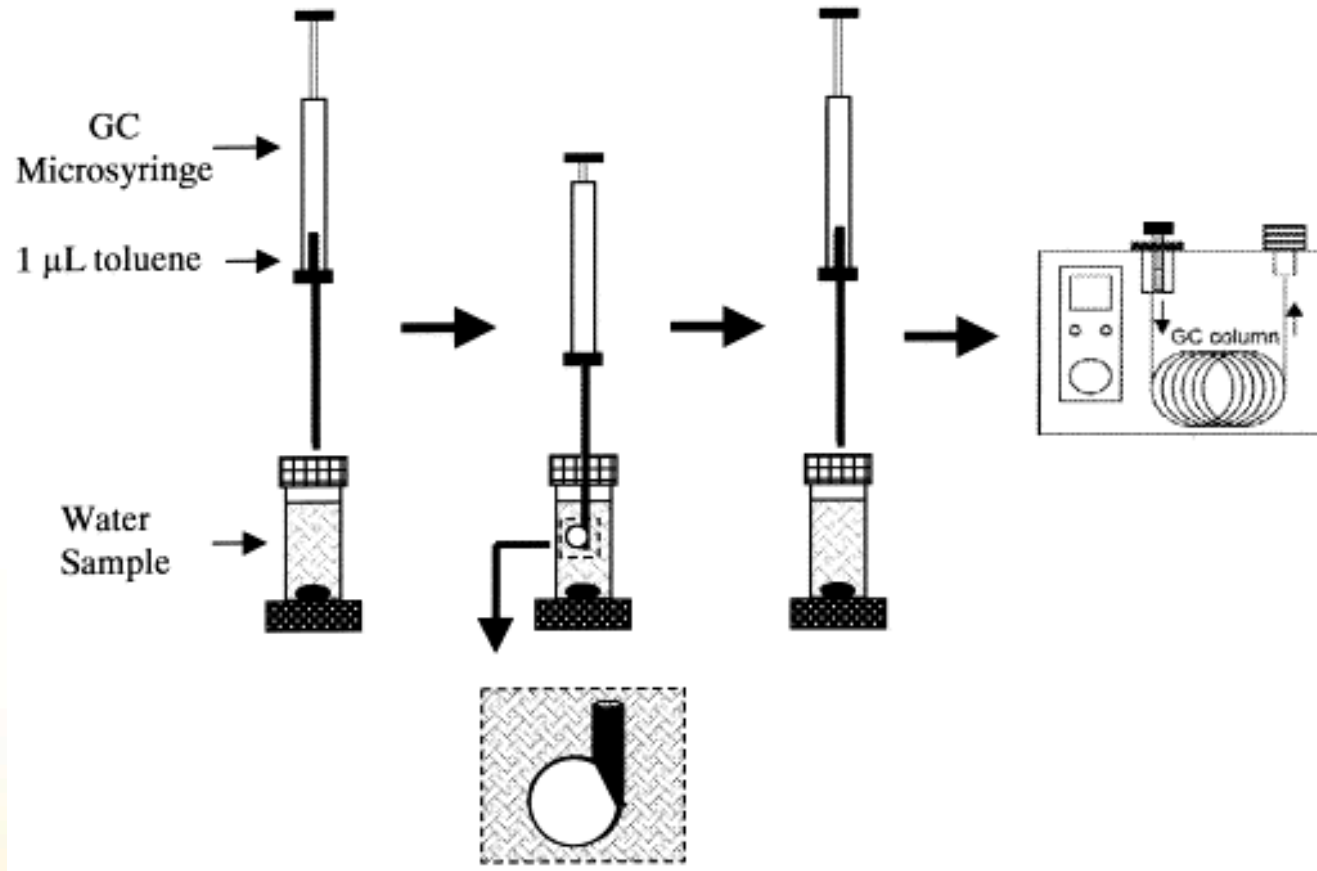
# Extractie van waterstalen

- **LLE** : bewerkelijk, solventverbruik, indampstap, milieu- en werkplaatsonvriendelijk; *echter*: totaalconcentratie
- **SPE**: manueel/automatisch, off-line/on-line\*, verschillende fasen
- **SPME**: thermische desorptie, manueel/automatisch  
echter: Vfase slechts 0.5 µl ? hoge AG
- **SBSE**: id., manuele handelingen, Vfase = 25-100 µl? lage AG
- **LPME**:
  - Single drop
  - Holle vezel (automatisatie)
- **Membraanextractie** (automatisatie)



# Extractie van waterstalen

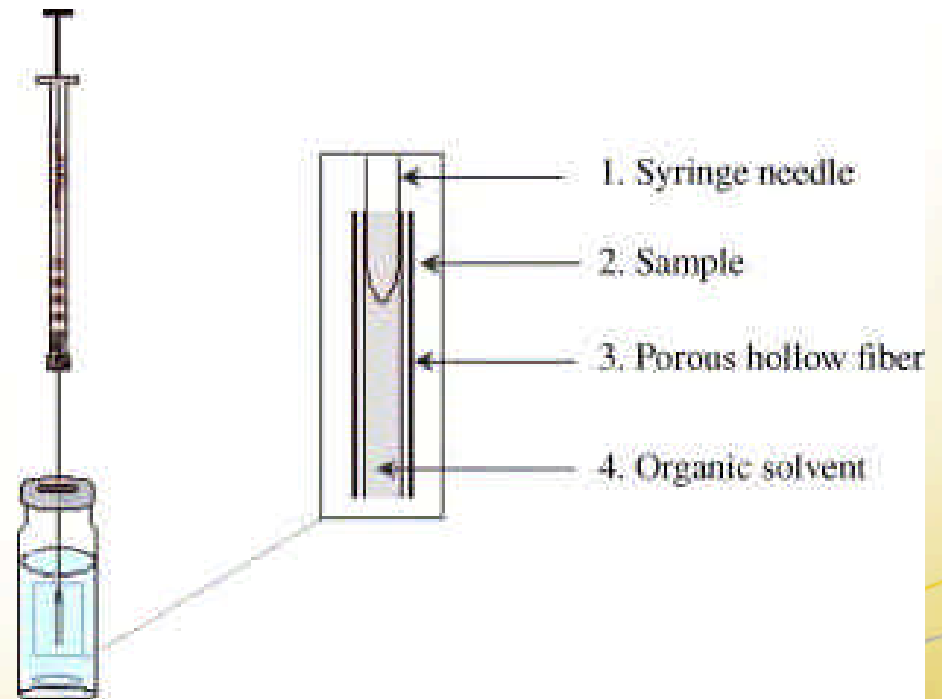
- LPME (*Liquid Phase MicroExtraction*): Single drop (SDME)



# Extractie van waterstalen

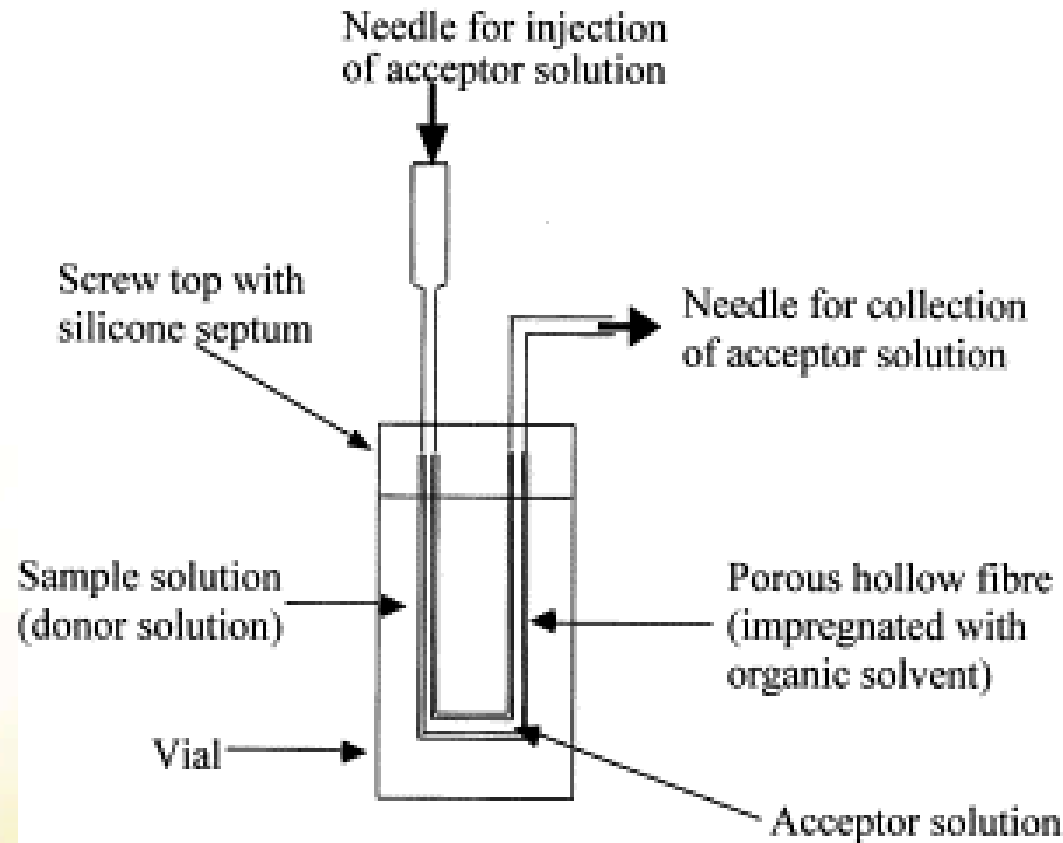
## LPME: Holle vezel

- 2-fasig
- 3-fasig
- zowel HS als in vloeistof
- automatisatie mogelijk



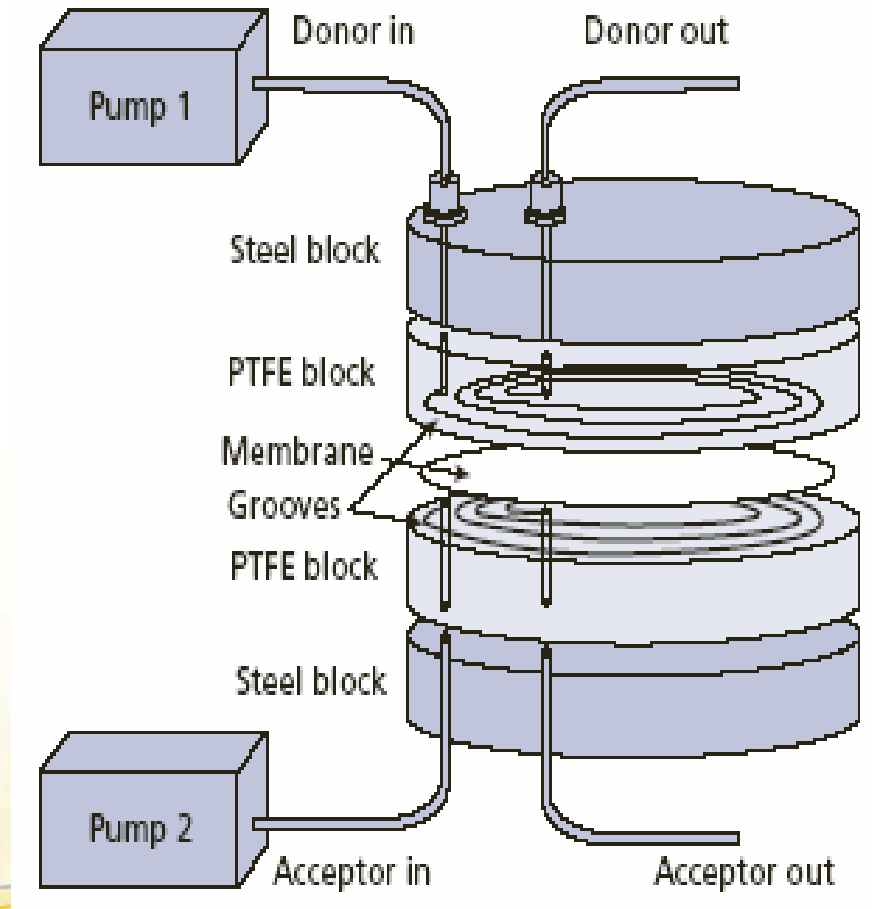
# Extractie van waterstalen

## LPME: Holle vezel



# Extractie van waterstalen

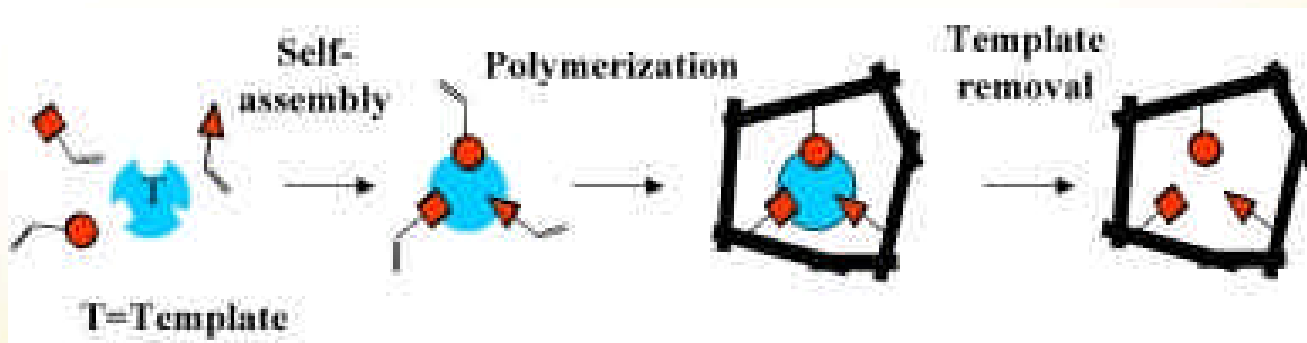
- LPME:  
Membraan extractie
  - 2-fasig
  - 3-fasig
  - automatisatie mogelijk





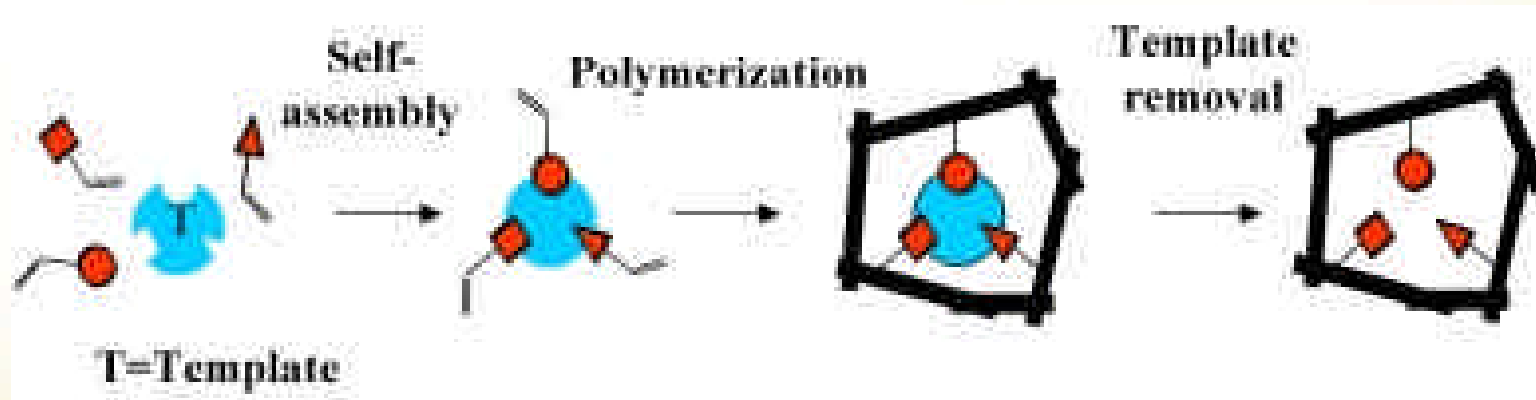
# Extractie van waterstalen

- LLE (,SPE): totaalconcentratie, volledige monsterfles
- Andere: opgeloste fractie, deelmonster
- Alle (muv ionenwisselaars): aselectief ?
- **MIP** (molecularly imprinted polymers):



# Extractie van waterstalen

- MIP (molecularly imprinted polymers): selectief!  
Aanmaak polymeerfase:
  - Stap 1: template + monomeer  
(bv. propazine + methacrylzuur + EGDMA + toluen)
  - Stap 2: polymeriseer (+ AIBN)
  - Stap 3: verwijder template (soxhlet met CH<sub>3</sub>OH/AcOH)



# Extractie van waterstalen

- MIP (molecularly imprinted polymers):  
Extractie:
  - Stap 4: conditioneer fase (DCM, CH<sub>3</sub>CN/ AcOH, H<sub>2</sub>O)
  - Stap 5: extraheer waterstaal
  - Stap 6: verwijder geadsorbeerde niet-target moleculen (was met DCM)
  - Stap 7: stel target moleculen vrij (CH<sub>3</sub>CN/AcOH)

Opm.: Ook voor selectieve clean up van extracten



# Extractie van waterstalen

- **Passieve samplers:** in situ extractie
  - Biobeschikbare fractie (nabootsen bio-uptake)
  - Tijdsgemiddelde pollutentconcentratie
  - Detectie van 'transiënte' pollutenten
  - Lage AG
  - SPMD (semipermeable membrane device)
    - PE dialysemembraan + glyceroltrioleate (trioleïne)
    - Vrijstelling pollutenten door dialyse + GPC
  - POCIS (SPE)
  - SBSE: beter alternatief?

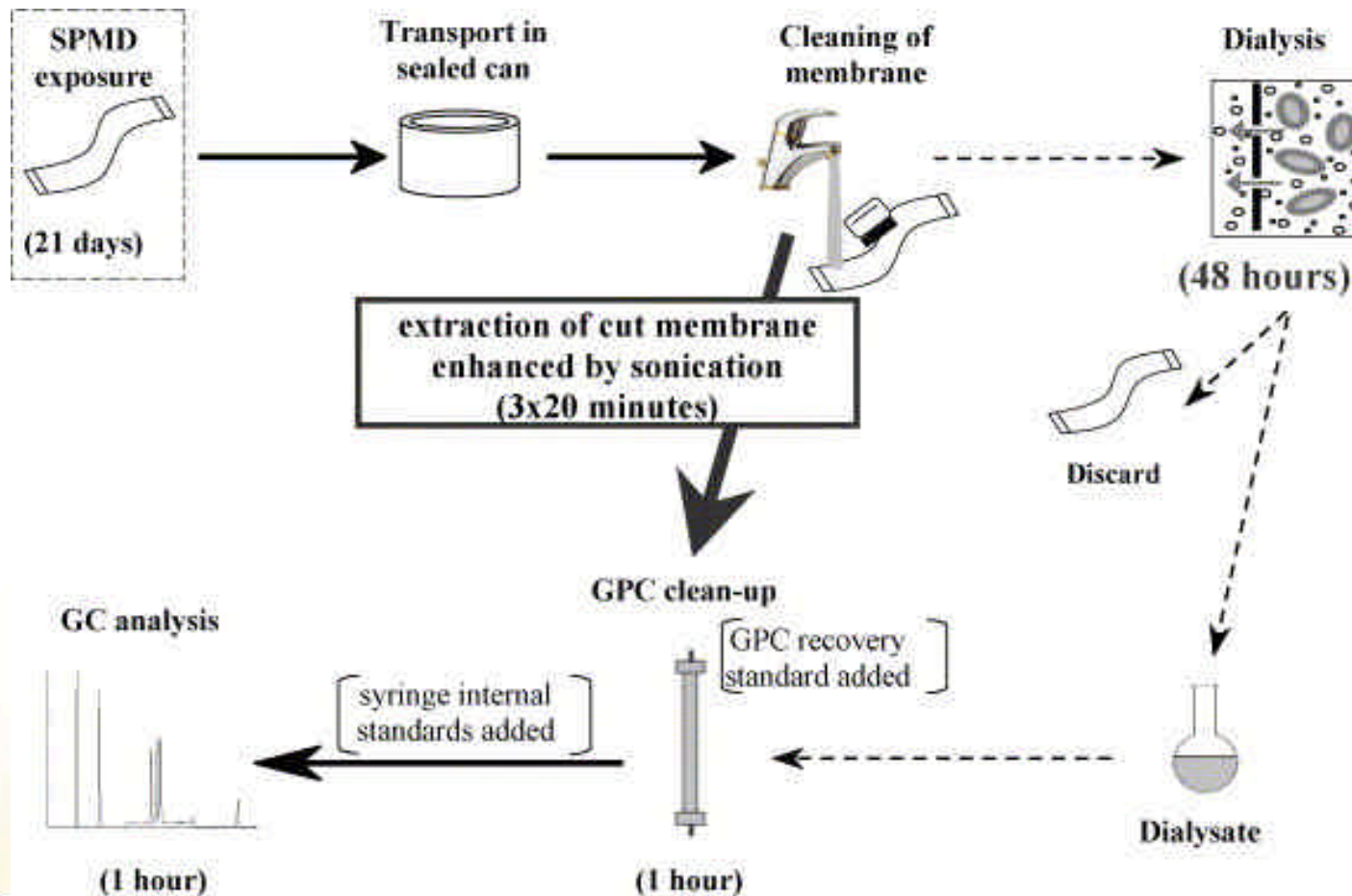


# Extractie van waterstalen

- Passieve samplers: in situ extractie



# Extractie van waterstalen: passieve samplers



# Extractie van vaste stalen

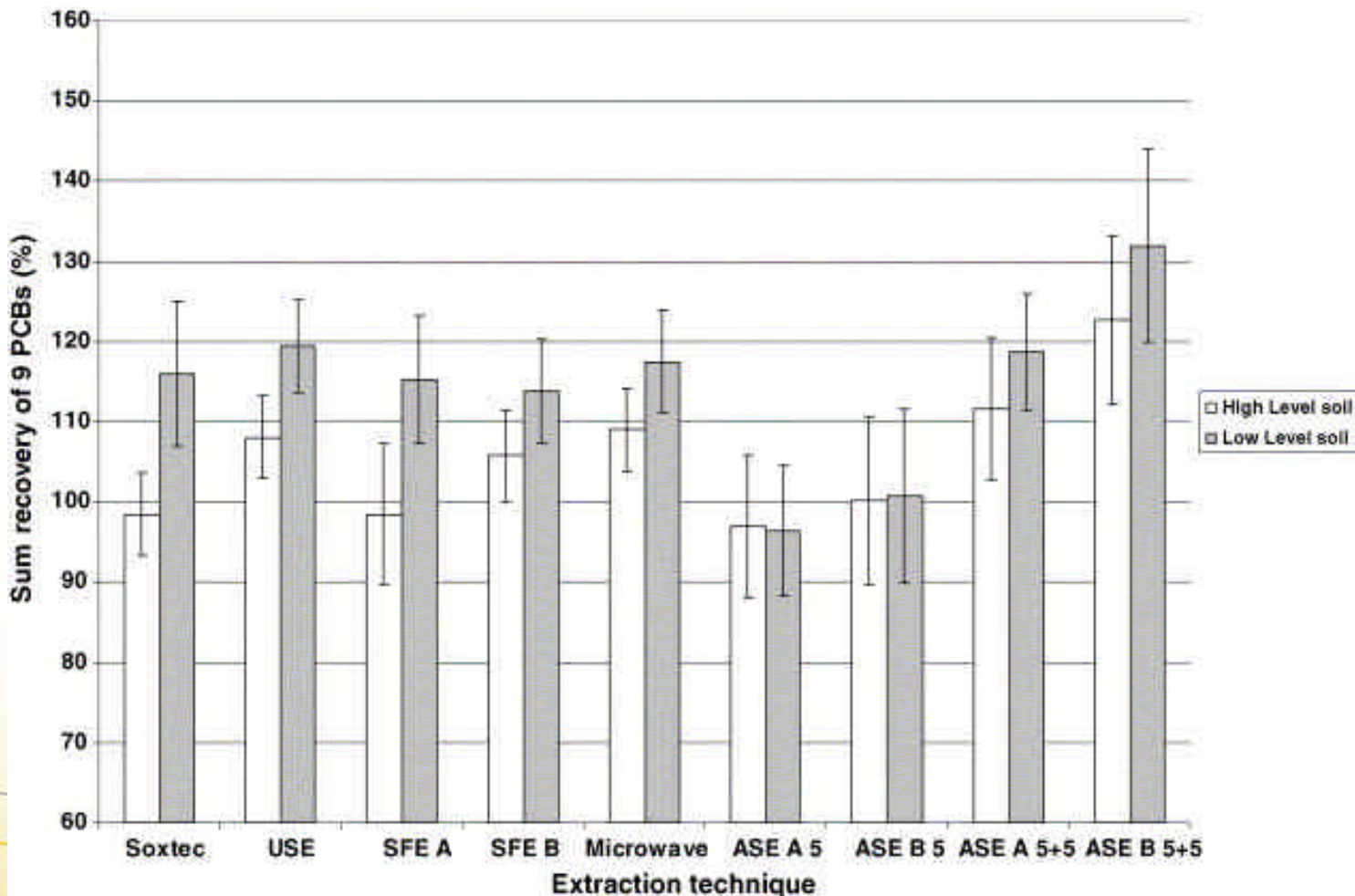
- **Ultrasoon/schudextractie**: afdoend?
- **Soxhlet/Soxtec**
- **PLE\*** (pressurized liquid extraction)  
biota: fat retainer voor selective extractie
- **MASE\*** (microwave assisted solvent extraction)
- **SFE** (†?): selectief, echter matrixeffecten,  
zwakke reproduceerbh
- **PHWE**: pressurized hot water extraction  
(superheated/subcritical water extraction)



# Extractie van vaste stalen

- PCBs in bodem

(S. Sporrying et al., J. Chromatogr. A, 1090 (2005) 1)





# Extractie van vaste stalen

- PHWE

- ? P, 100°-300°C ( $e = 27$  bij 5MPa en 250°C), omgebouwde SFE of PLE

- selectieve extractie:

- <100°C: polaire POPs (fenolen)

- <200°C: pesticiden en laag MW PAKs

- <300°C: PCBs en hoog MW PAKs

- >300°C: alkanen

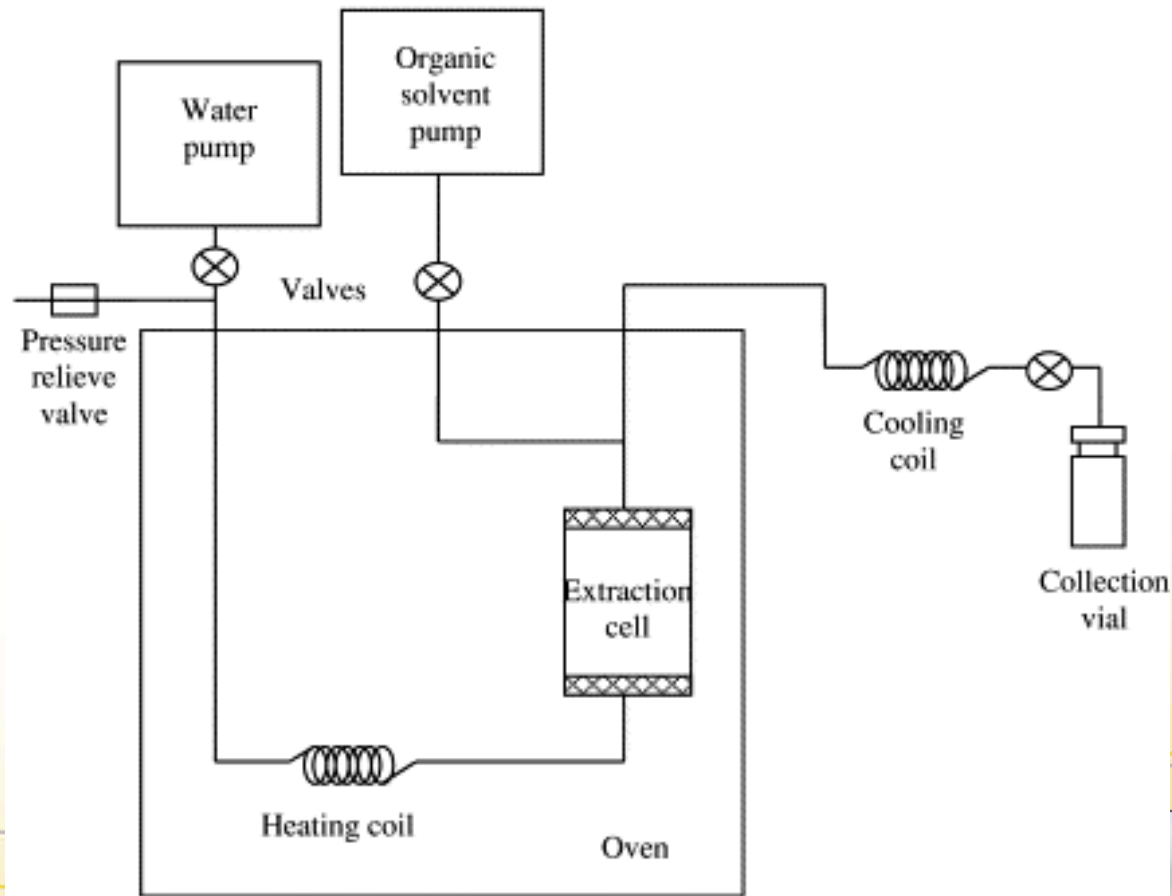
- trapping analieten na extractie: LLE of SP(M)E



# Extractie van vaste stalen

- PHWE opstelling

J. Ramos et al., J. Chromatogr. A, 975 (2002) 3)



# Zuivering van extracten

- Vereenvoudiging zuivering:
  - bv. PCBs en OCPs in humaan serum op gecombineerde kolomen
  - bv. dioxines op multilayer kolom (AgNO<sub>3</sub>/Si-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Si-KOH + koolstof)
- in-thimble clean up bij PLE : bv. dioxines en PCBs: fat retainer en koolstoftrap
- Automatisatie: bv. Powerprep voor dioxine- en PCB-analyse (multilayer silica, alumina, koolstof) + koppeling aan PLE



# Meting

**Chromatografie:** sneller, toenemende resolutie

- GC:
  - fast GC\* (vacuum outlet, narrow/ultrabore)
  - comprehensive GCxGC\*\*
  - groot volume injectie (LVI): PTV\*, OC-SVE
    - finale indampstap on-line
    - hogere gevoeligheid → kleinere intake, minder clean up



# Meting

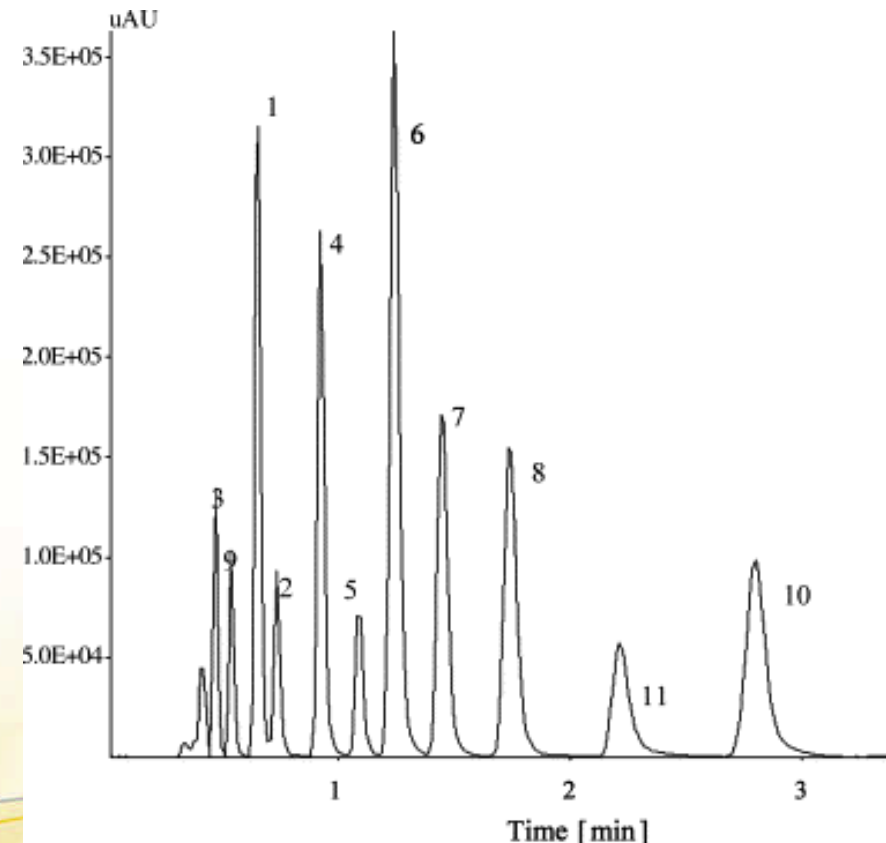
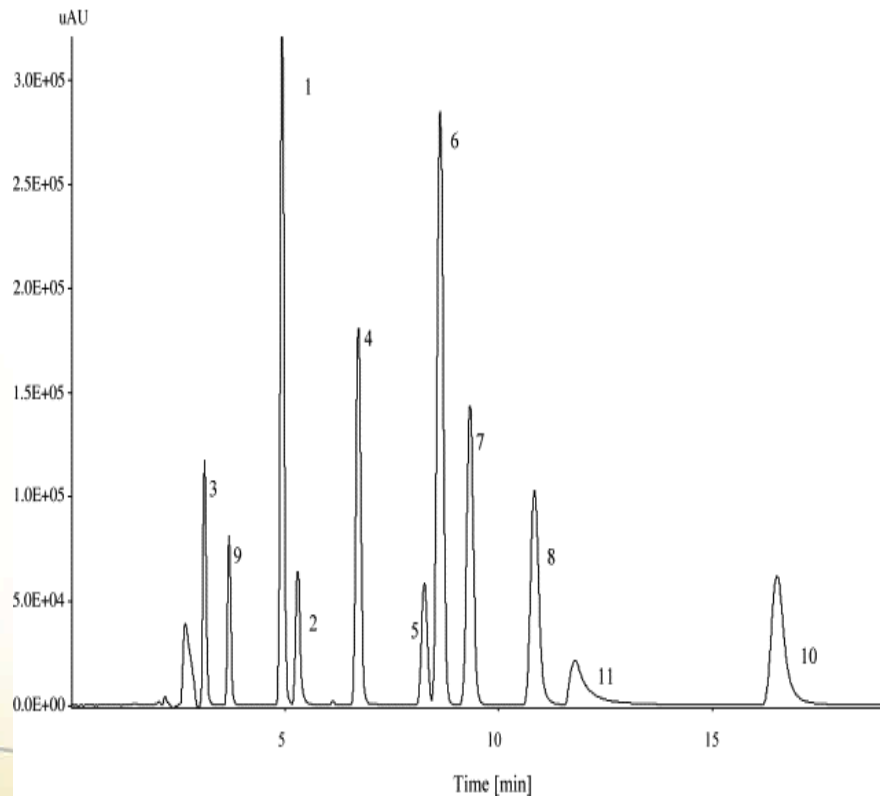
**Chromatografie:** sneller, toenemende resolutie

- LC:
  - monolitische kolommen (hoge flow!)
  - HT-LC (80°C en meer, analiet en stat. fase warmtebestendig)
  - UPLC\*: korte (smalle) kolom met deeltjesgrootte < 2µm (tegendruk! mechanische stabiliteit stat. fase !)
  - LCxLC



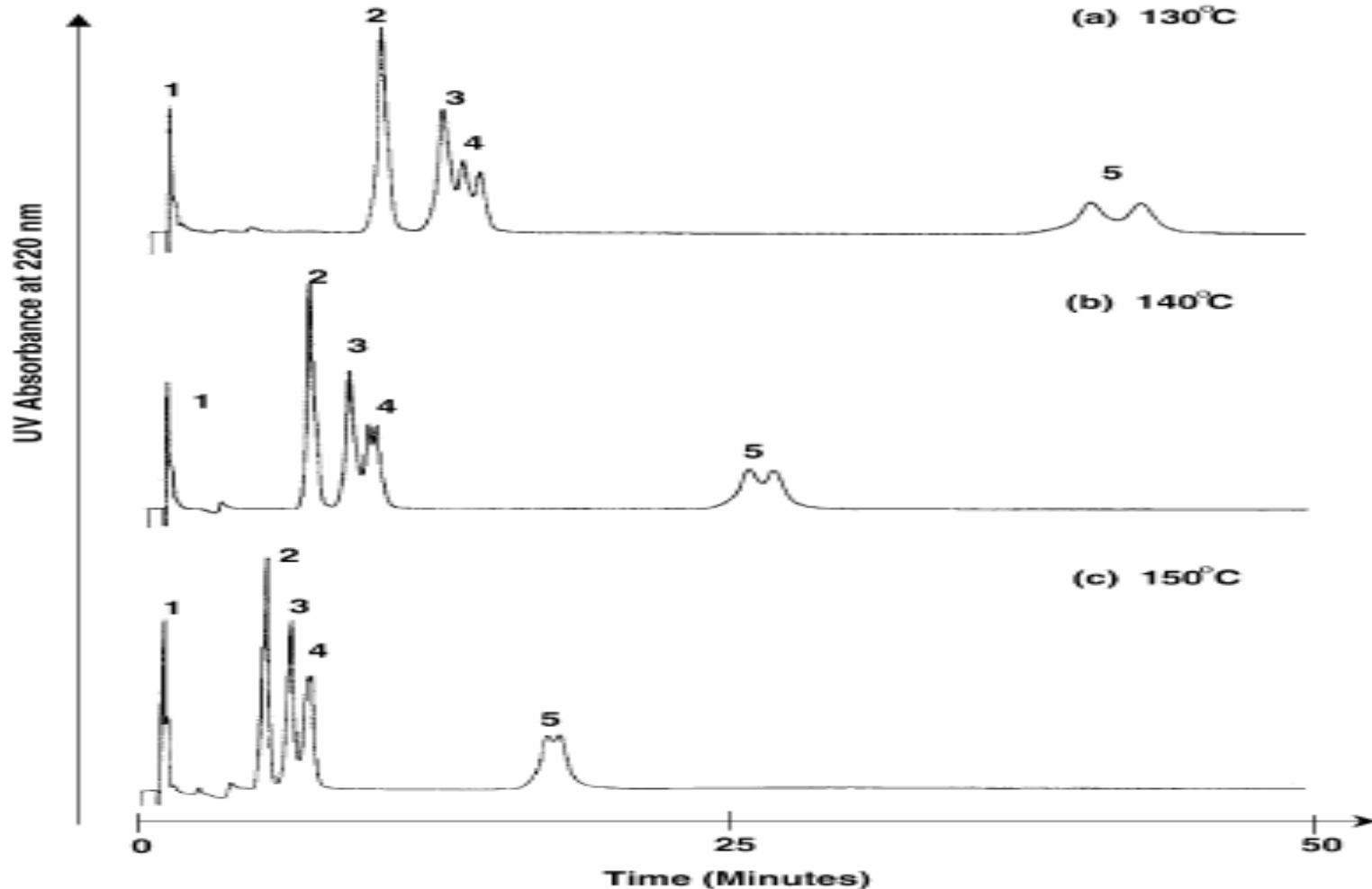
# Snelle LC: Monolitische kolommen

Fenolen: vgl C18, 250mmx4.6mm, 5µm, 1 ml/min  
vs chromolith RP-18, 100mmx4.6mm, 4 ml/min  
Cledera-Castro et al., J. Chrom. A 1087 (2005) 57



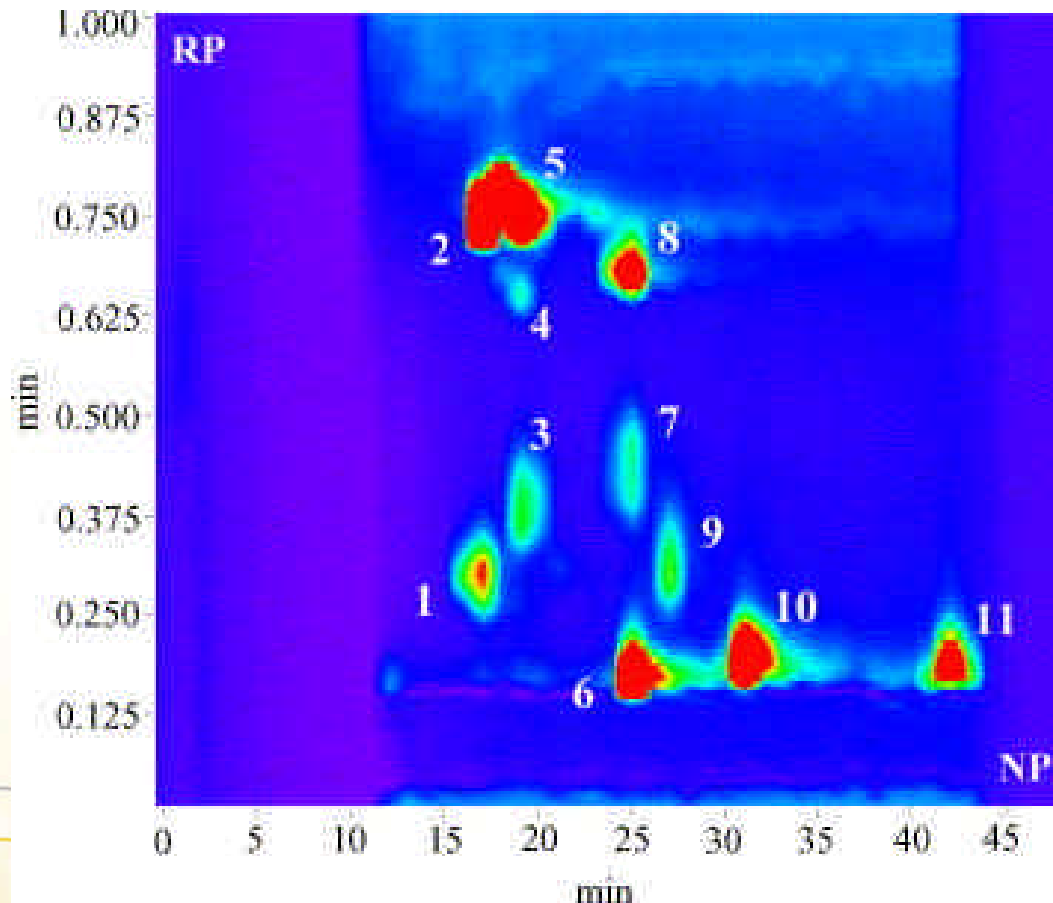
# Snelle LC: HT-LC

Triazoolfungiciden, ZirChrom-PBD 100 mm x 2.1 mm, 100% water, 0.5 ml/min  
M.M. Sanagi et al., J. Chromatogr. A 1059 (2004) 95



# LCxLC

O-heterocyclische verbindingen in limoenolie,  
Dim.1: Supelcosil 300 x 1mm, 5  $\mu$ m, 20  $\mu$ l/min hex/CH<sub>3</sub>CN  
Dim. 2: Chromolith 25 x 4.6 mm, 4 ml/min, H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN  
P. Dugo et al., Anal.Chem. 2004, 76, 2525





# Meting

- **Detectie**
  - GC: FID, ECD, **MS**
  - LC: DAD, Flu, **MS**

## Massaspectrometrie:

- quadrupool
- ion trap (3D, linear, orbitrap)
- sector
- TOF
- FT-ICR
- *supersonische GC-MS en LC-MS (Amirav)*
- *ESI-FAIMS-MS (electrospray ionisation high field asymmetric waveform ion mobility spectrometry mass spectrometry)*



# Detectie

- GC-MS:
  - quadrupool, ion trap, sector, TOF
  - toenemende gevoeligheid: bv.
    - decafluorbenzofenon op IT: 30pg ('89, ITD800) tot 0.2 pg ('03, PolarisQ)
    - 2,3,7,8-TCDD op GCXGC-HRMS (SIM): 300 ag -> S/N = 900!
  - meer selectiviteit (en gevoeligheid):
    - sector
    - MS<sup>n</sup> (IT) of MS/MS (triple quad)
    - NCI\*\*
  - voor fast GC of GCxGC: snel scannende quad of TOF
  - software: SIM/SCAN, deconvolutie, RTL, ...

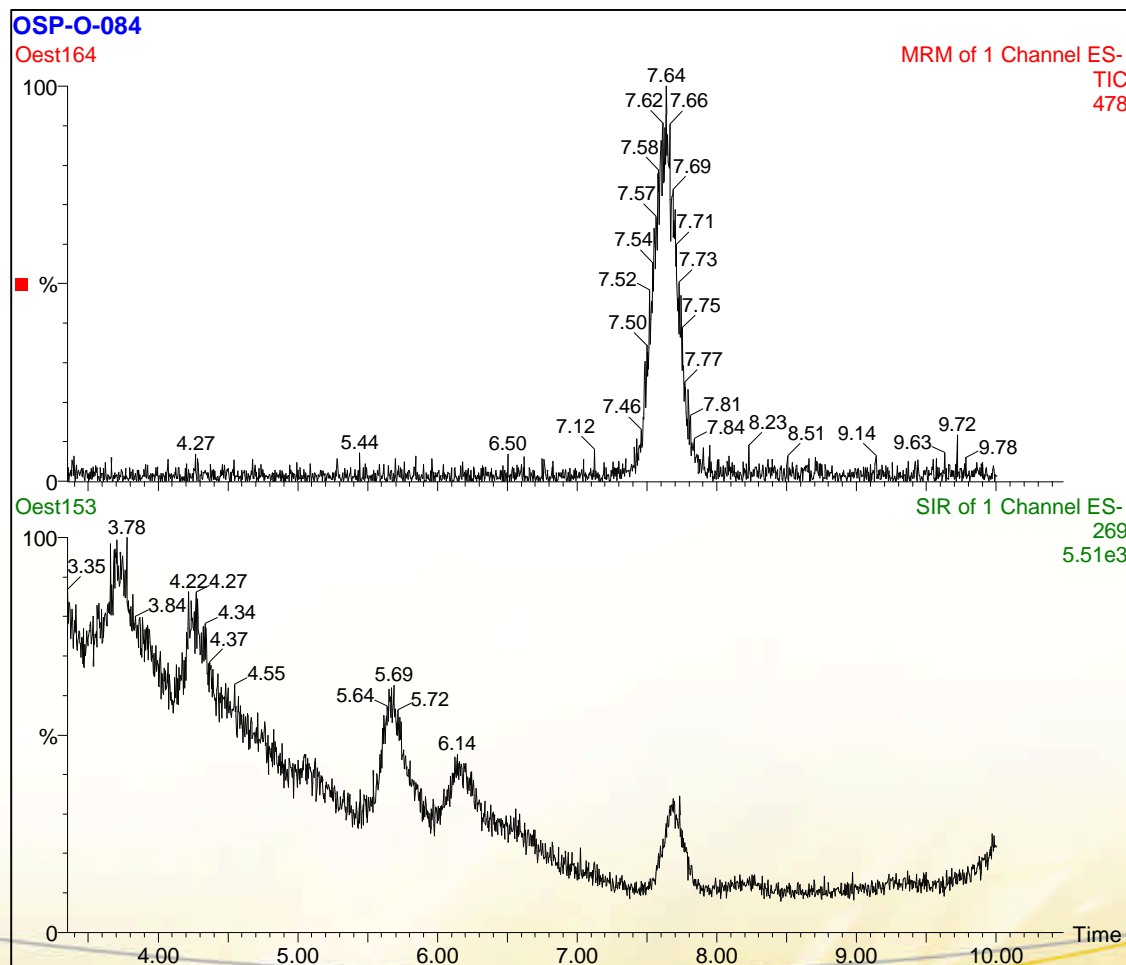


# Detectie

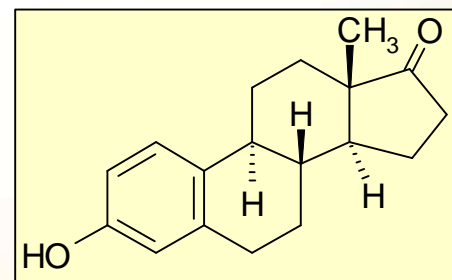
- LC-MS:
  - quadrupool, ion trap, TOF
  - toenemende gevoeligheid:  
bv. reserpine op triple quad in MRM:  
3 pg ('97, Quattro II) tot 0.03 pg ('05, Quattro Premier)
  - meer selectiviteit (en gevoeligheid):
    - $MS^n$  (tandem in time) of  $MS/MS^*$  (tandem in space)
    - $MS/MS$  noodzakelijk?
  - korte acquisitiecycli voor snelle LC toepassingen
  - ESI, APCI, APPI en multimode ionisatie
  - positief/negatief switching
  - accurate mass LC-(Q)TOF\*\* voor identificatie



# LC-MS vs LC-MS/MS



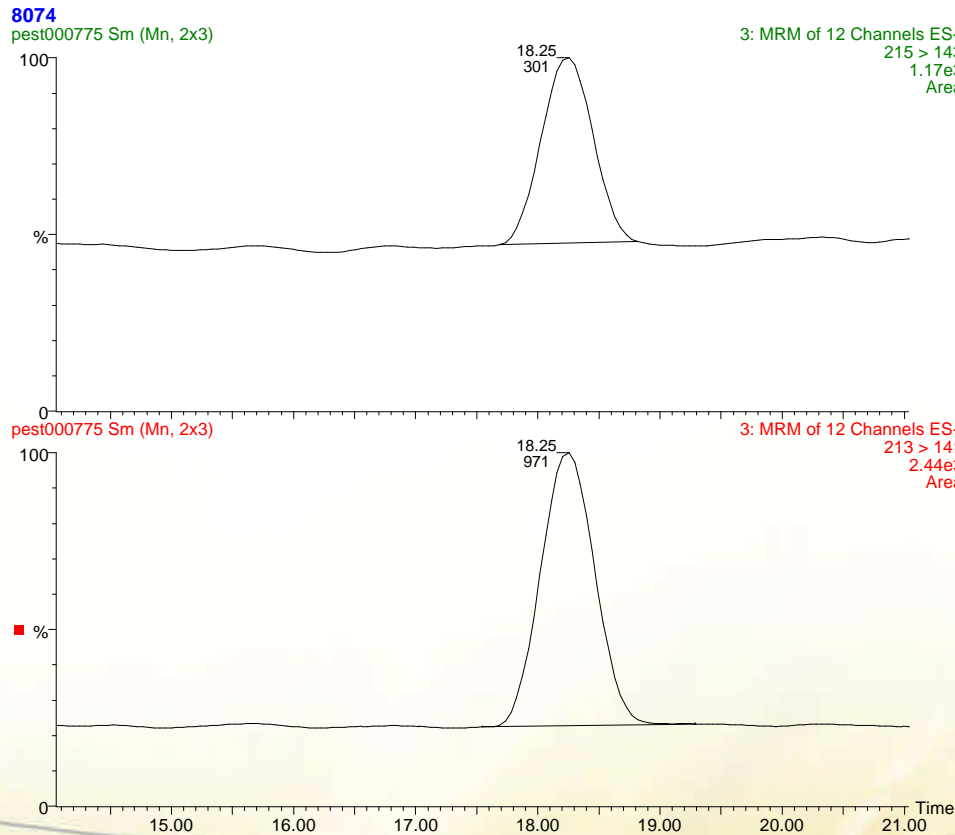
Estrone in oppervlaktewater  
on-line C18 SPE  
intake = 50 ml , C = 18 ng/l  
m/z: SIR: 271; MRM: 271>145



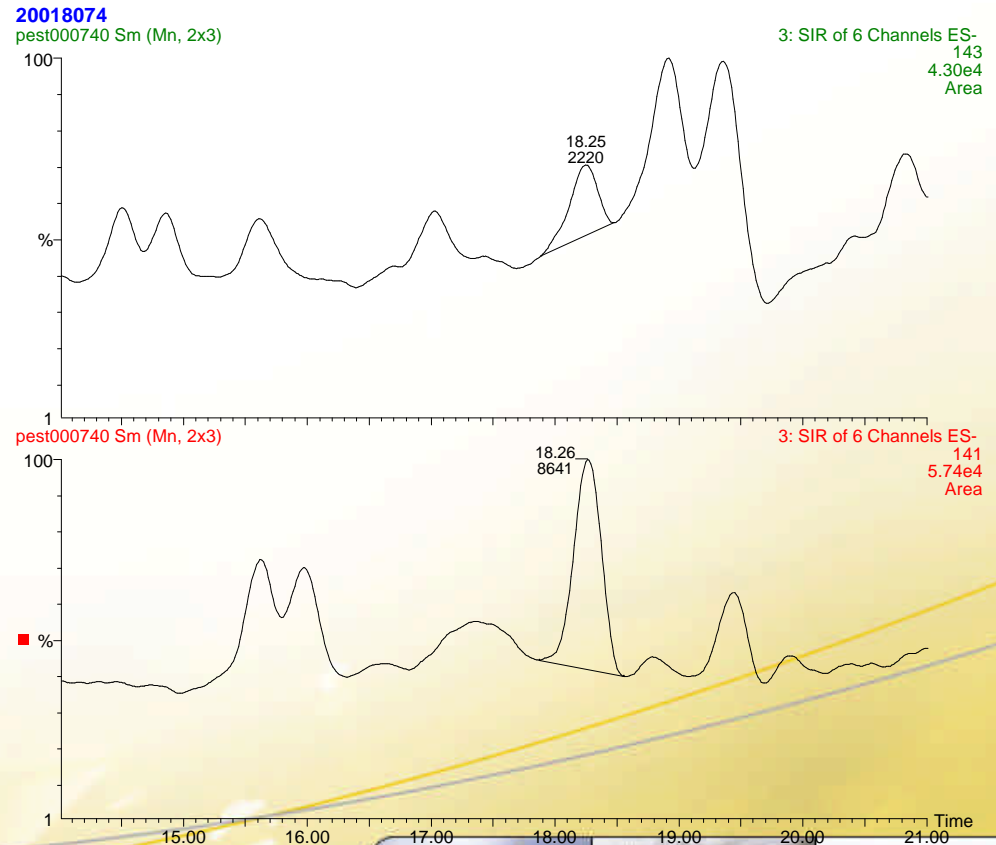
# LC-MS vs LC-MS/MS

## Mecoprop in oppervlaktewater

### MRM



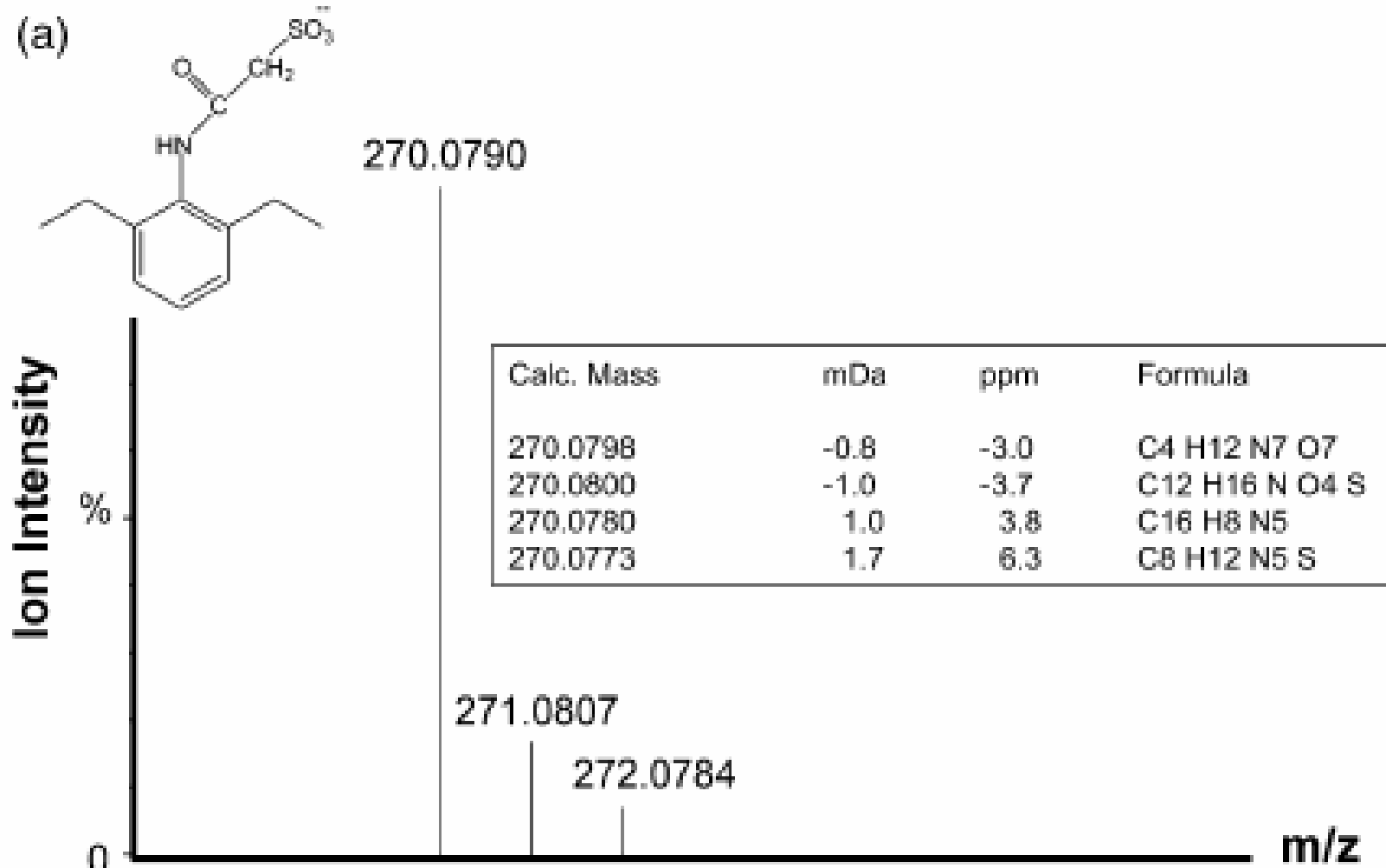
### SIR



# LC-TOF identificatie

Alachlor metaboliet in grondwater

I. Ferrer et al., TrAC, 22, 10 (2003) 750



# Perspectieven

## ***Meetmethoden:***

- Versnelde en meer selectieve opwerking
- Verhoogde chromatografische resolutie / snellere chromatografie
- Meer selectieve en gevoeligere detectie
- Identificatie met LC-MS (betaalbaar, software)
- Robuuste, betrouwbare, onderhoudsarme meetapparatuur
- Veldmethoden? (VOC, karakterisatie afval)
- Multiresiduumethoden:
  - pesticiden (GC-amenable, LC-amenable)
  - Vlarebo/Vlarea pakketten
  - POPs in voeding (GCxGC-TOF)\*



# Perspectieven

## ***Polluenten:***

- Gebromeerde brandvertragers:
  - zuurbestendige: PBDE, PBB, HBCD, DBDE, ...  
-> GC-HRMS, GC-NCI-MS, GC-MS/MS
  - fenolische: TBBPA, TBBPS, broomfenolen, ...  
-> GC-MS (derivatisering) of LC-MS
- Fluorchemicaliën:
  - PFOS, PFOA en homologen: LC-MS
  - Fluortelomeer alcoholen: GC-MS





# Perspectieven

## ***Polluenten:***

- Andere gehalogeneerde kws zoals:
  - PCN
  - PCT
  - SCCP
  - Ugilec
  - Toxaphene
- Pharmaceuticals (incl veterinaire producten)
- Personal care producten:  
musk xylene, musk ketone, galaxolide, tonalide
- Endocriene stoffen
- Surfactanten en metabolieten



# Perspectieven

**Matrices:** worden belangrijker:

- Biologische matrices :
  - voeding, diervoeder (FAVV)
  - aquatische organismen (ook passieve samplers) (OSPAR, KRW)
  - mens: serum, moedermelk, urine, haar, ... (M&G)
- Binnenhuispollutie:
  - aromatische, gechloreerde kws e.a. VOC
  - aldehyden
  - brandvertragers
  - ...
- Fijn stof



# Perspectieven

## ***Biologische testmethoden*** (effectmetingen):

- cholinesterase inhibitie: neurotoxische stoffen
- microtox, cytotoxiciteitstest: algemeen toxische stoffen
- UMU c, AMES: genotoxische stoffen
- YES: hormonaal actieve stoffen
- CALUX: dioxineachtige stoffen
- algengroei, wortelgroei, watervlo: ecotoxiciteit
- ...

Chemische methoden alleen nog voor identificatie  
effectverantwoordelijke en confirmatie?

