

Pesticidenanalyse: methodevertaling van bodem naar appel

Marina Vanhecke

Lab₄U

Kerncijfers KHLim

- 6000 studenten en 700 personeelsleden
- 4 campussen
- 6 departementen
- 30 bacheloropleidingen + 11 masters
- 6 bachelor-na-bachelors en 24 postgraduates
- 150 navormingsactiviteiten per jaar
- 14 speerpunten onderzoek en dienstverlening



Onderwijs



Onderzoek
Maatschappelijke dienstverlening




Stuvor vzw

Onderwijs

Bij FI² en IWT





Academische Bachelor + Master
Industriële Wetenschappen: faculteit FI²
(Industrieel Ingenieur)

Chemie
Biochemie
Elektromechanica
Elektronica- ICT
Elektrotechniek



Professionele Bachelor
Industriële Wetenschappen en Technologie

Chemie
Milieuzorg
Biomedische
laboratoriumtechnologie
Elektromechanica
Elektrotechniek
Elektronica - ICT

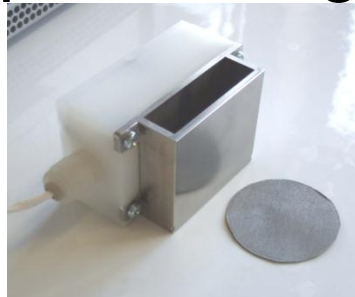
KHLim Quadri

14 speerpunten voor

- Onderzoek
- Consultancy
- Permanente vorming

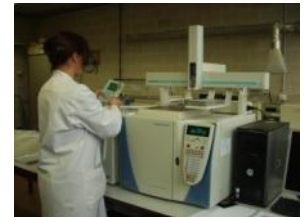
Lab₄U

- Dienstverlening en onderzoek binnen de domeinen chemie, milieuzorg en biochemie
- Onderzoek:
 - Waterbehandeling
 - Bodemsanering
 - Acoustic processing



Lab₄U: dienstverlening

- Voor diverse bedrijven in het kader van specifieke problemen of cases die aanleunen bij de expertise van het docententeam:
 - Biochemische en chemische analyses
 - Proces- en milieutechnologisch advies
 - Productverbetering
 - Procesoptimalisatie
 - ...



Lab₄U: zomerschool GC-MS

- Samenwerking KHLim-Inter-science
- 5 dagen intensieve training GC-MS
- Pas afgestudeerde studenten uit diverse hogescholen
- Volledige analyse: van binnenkomend staal tot rapport
- Realistische toepassing die studenten aanspreekt: bepaling van organochloor-pesticiden in appel en water

Lab₄U: zomerschool GC-MS

- Theoretische achtergrond
 - Gaschromatografie
 - Massaspectrometrie
 - Methodeontwikkeling
 - Kwaliteitszorg-validatie
 - Staalvoorbereidingstechnieken
 - Onderhoud en troubleshoot

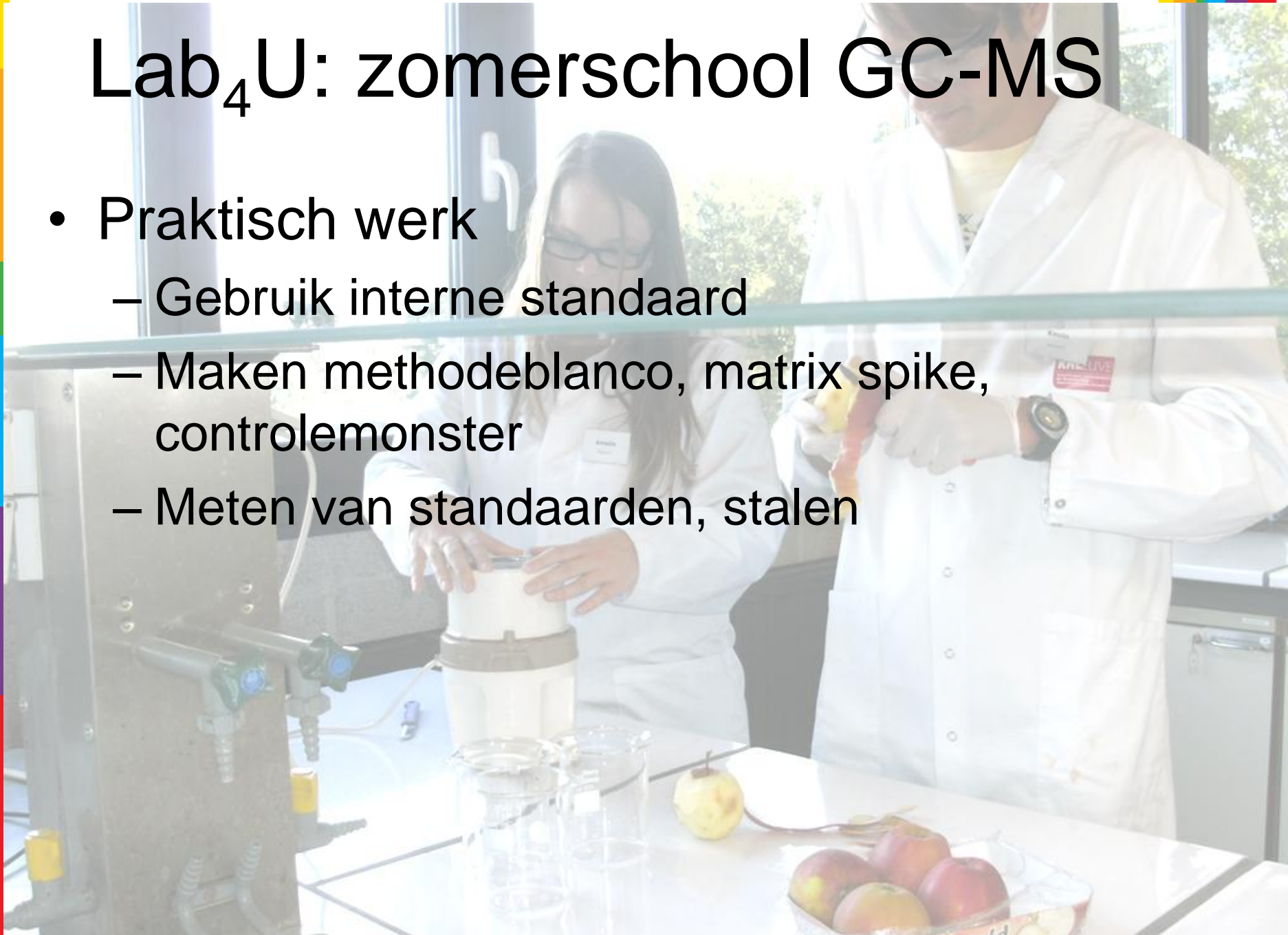


Lab₄U: zomerschool GC-MS

- Praktisch werk
 - Bediening GC-MS en gebruik software voor meetmethode (FS en SIM) en sequence
 - Maken standaarden
 - Staalvoorbereiding:
 - Extractietechnieken voor vaste stalen
 - Vloeistof-vloeistofextractie

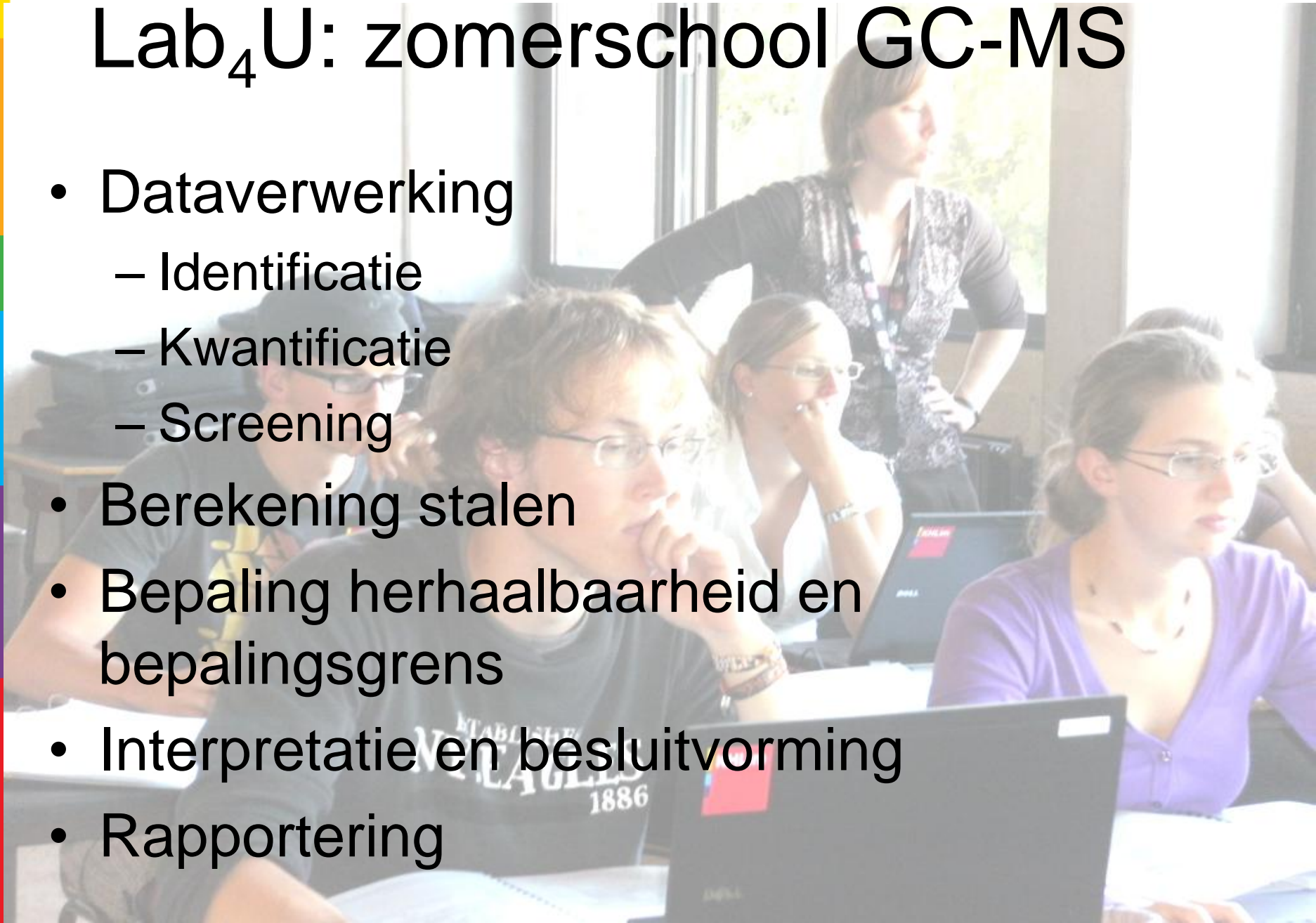
Lab₄U: zomerschool GC-MS

- Praktisch werk
 - Gebruik interne standaard
 - Maken methodeblanco, matrix spike, controlemonster
 - Meten van standaarden, stalen



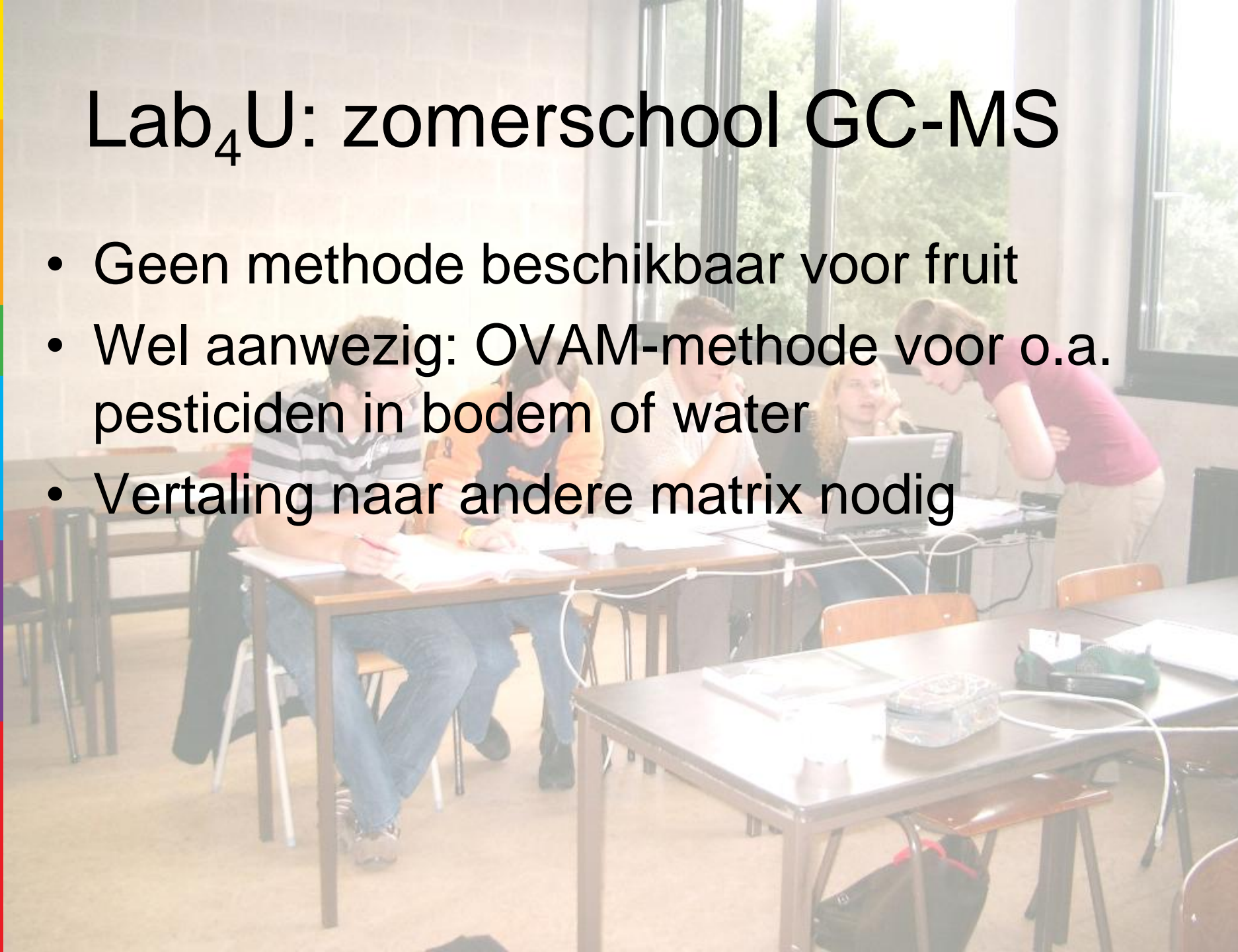
Lab₄U: zomerschool GC-MS

- Dataverwerking
 - Identificatie
 - Kwantificatie
 - Screening
- Berekening stalen
- Bepaling herhaalbaarheid en bepalingsgrens
- Interpretatie en besluitvorming
- Rapportering



Lab₄U: zomerschool GC-MS

- Geen methode beschikbaar voor fruit
- Wel aanwezig: OVAM-methode voor o.a. pesticiden in bodem of water
- Vertaling naar andere matrix nodig

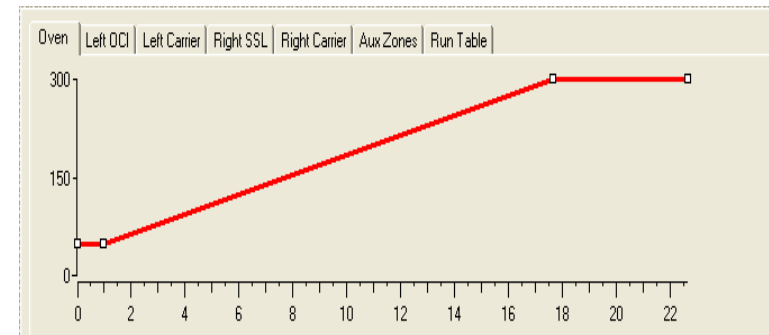


Methodevertaling: literatuur

- GC-MS analyse:
 - Temperaturen en andere parameters afhankelijk van fabrikant toestel
- Verschillende extractietechnieken:
 - Vast-vloeistofextractie
 - Extracties bij verhoogde temperatuur en druk: ASE
 - Solid-phase extraction (SPE)
 - Dispersieve SPE (QuEChERS)

Identificatie werkingsparameters

- GC-MS
 - Temperatuurprogramma
 - Injectietemperatuur
 - MS-parameters



Methodevertaling: identificatie werkinsparameters

- Vast-vloeistofextractie:
 - Solvent(mengsel)
 - Temperatuur
 - Tijd
 - Gebruik ultrasoonbad
 - Cleanup



Identificatie werkingsparameters

- ASE:
 - Solvent
 - Temperatuur, druk, tijd
- LLE:
 - Solvent
 - Tijd
 - Zout



Identificatie werkingsparameters

- QuEChERS:
 - Voorgeschreven werkwijze
 - Sorbens, solvent, hoeveelheden afhankelijk van leverancier



Methodevertaling

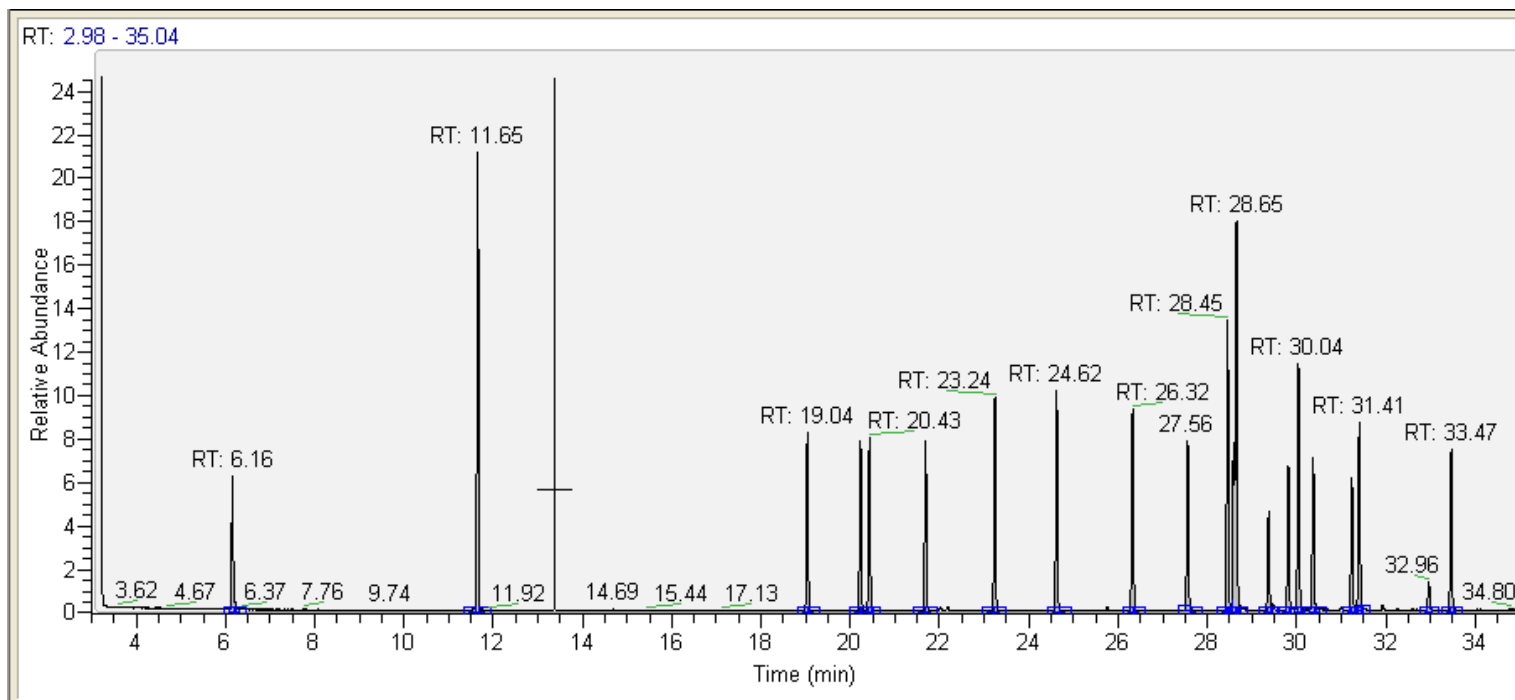
- Literatuur: verschillende extractietechnieken en analyseparameters
- Identificatie werkingsparameters
- **Optimalisatie werkingsparameters**
 - GC-MS
 - Extracties

Methodevertaling: optimalisatie

- GC-MS: temperatuurprogramma
 - 5 programma's (isotherm en gradiënt)
 - Beoordeling chromatogrammen

Methodevertaling: optimalisatie

- GC-MS: temperatuurprogramma
 - 5 programma's (isotherm en gradiënt)

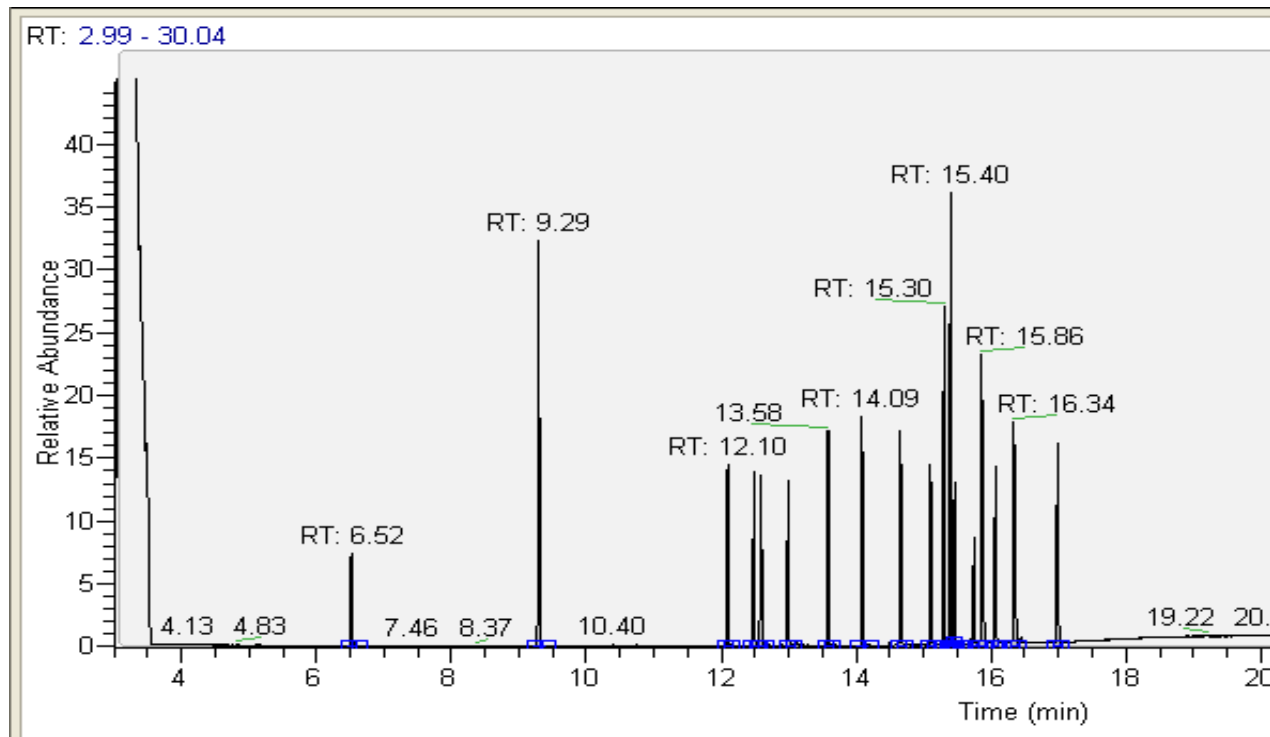


Methodevertaling: optimalisatie

- Werkingsparameters GC-MS
- Beste temperatuurprogramma
 - Alle pieken goed gescheiden
 - Smalle pieken
 - Retentietijden: 12-17 min

Methodevertaling: optimalisatie

- Beste temperatuurprogramma (2)
 - Afbraakproducten achteraan in chromatogram
 - Injectietemperatuur optimaliseren

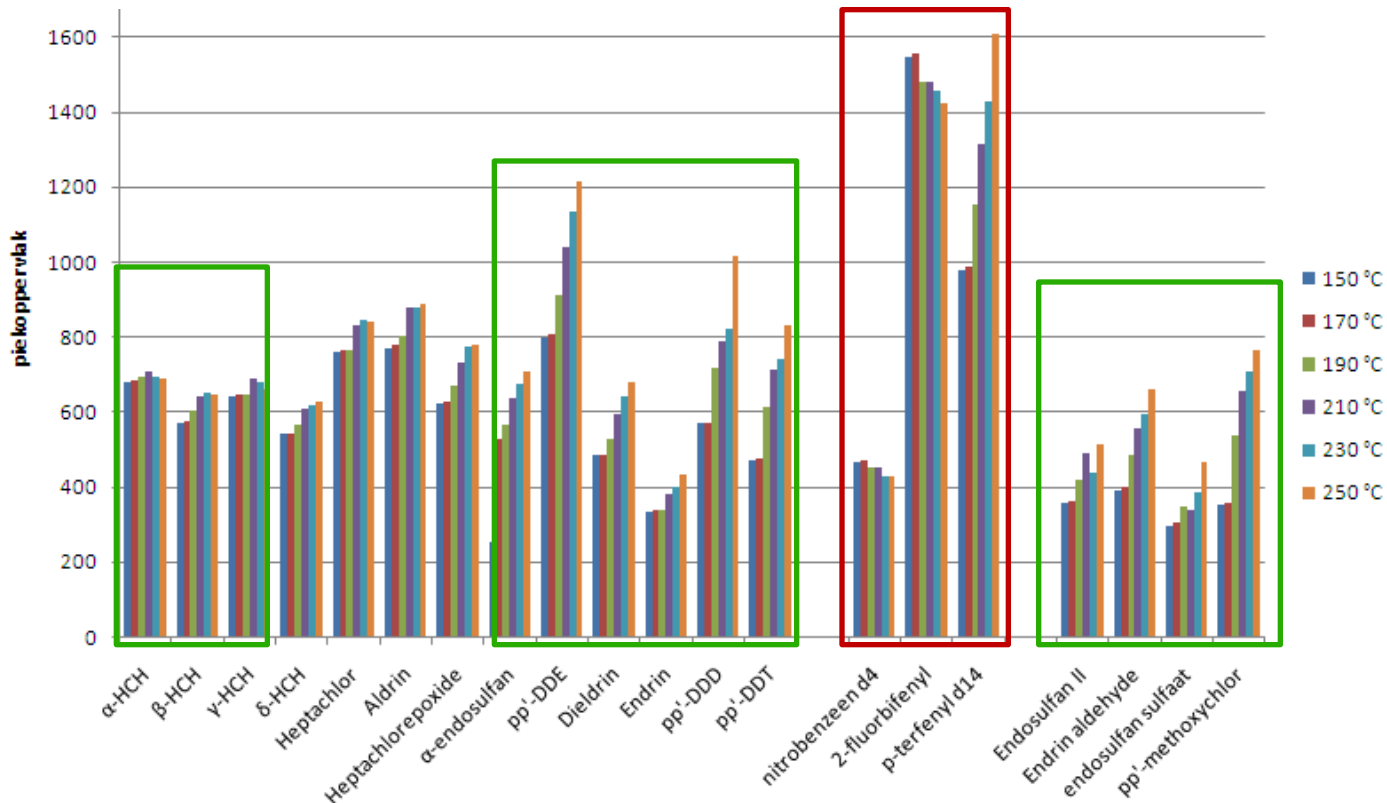


Methodevertaling: optimalisatie

- GC-MS: injectietemperatuur
 - Voldoende hoog om ook hoogkokende componenten volledig op kolom te brengen
 - Vermijden van degradatie door te hoge temperatuur
 - Gebruikte temperaturen: 170-190-210-230-250 C

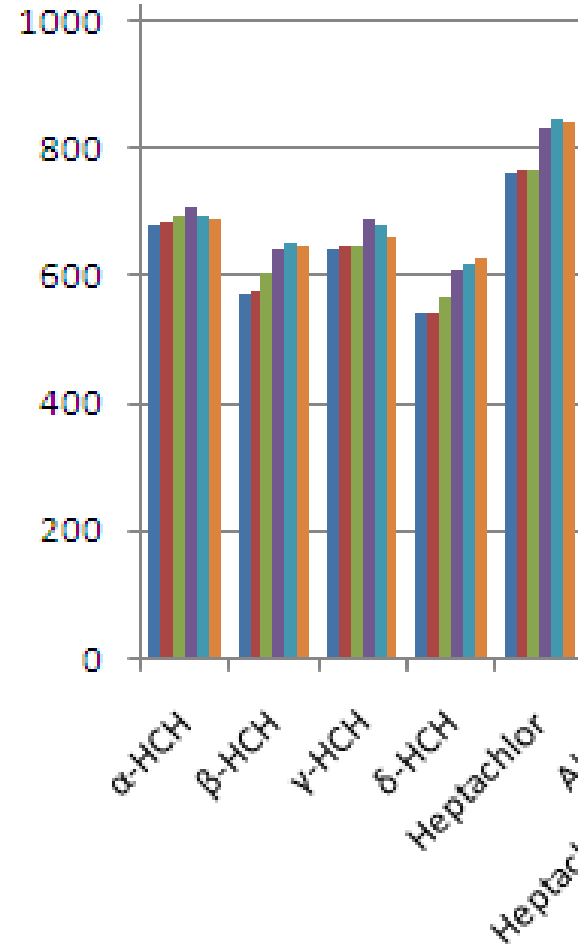
Methodevertaling: optimalisatie

- GC-MS: injectietemperatuur



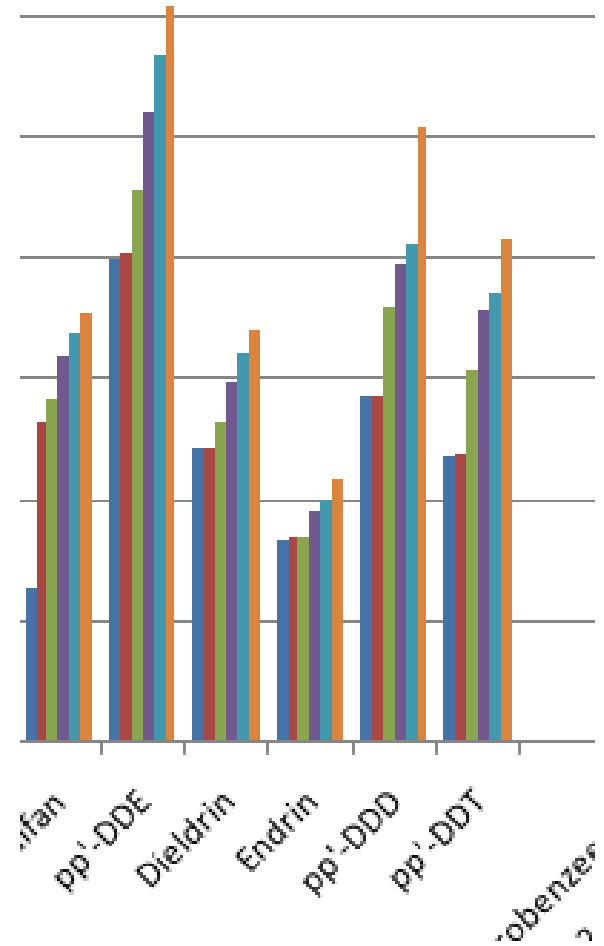
Methodevertaling: optimalisatie

- Injectietemperatuur
 - Weinig invloed op laagkokende componenten



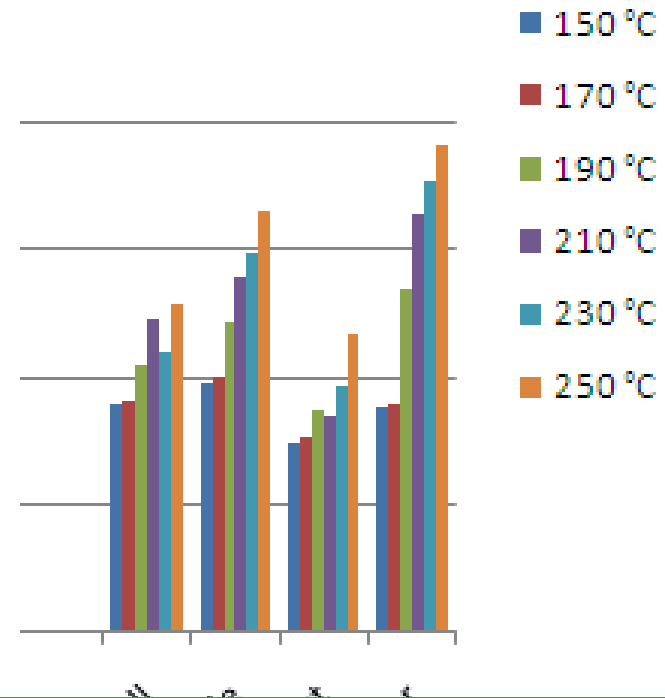
Methodevertaling: optimalisatie

- Injectietemperatuur
 - Voor hoogkokende componenten levert hogere injectietemperatuur minder discriminatie



Methodevertaling: optimalisatie

- Injectietemperatuur
 - Vorming van afbraakproducten (endrin en p,p'-DDT) bij hogere temperaturen



Van de preparaten en van de standaard-werkoplossing voor GC-MS kalibratie wordt standaard 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. On column injectie verdient de voorkeur, aangezien endrin en p,p'-DDT ontbinden in een vervuilde liner van een split/splitless injector. Voor deze laatste bedraagt de maximum temperatuur 210°C. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden.

Methodevertaling: optimalisatie

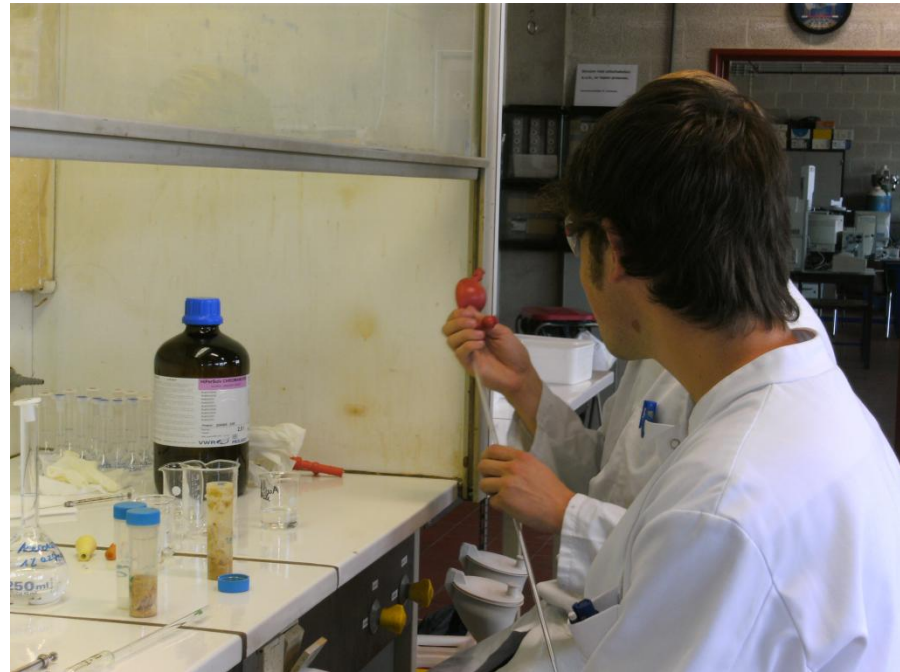
- Besluit werkingsparameters GC-MS
 - Injectietemperatuur: 210 C
 - Temperatuurprogramma:
50 C (1 min) aan 15 /min naar 300 C (20 min)
 - Splitverhouding: weinig verschil indien omgerekend naar zelfde verhouding

Methodevertaling

- Optimalisatie werkingsparameters extractie
- Beoordeling via extractie-rendement op gespikete blanco (QC) en matrix spike (MS)
- Uitgevoerde extracties:
 - Vast-vloeistof
 - ASE
 - Quechers
 - LLE

Methodevertaling: optimalisatie

- Vast-vloeistof extractie: invloed van solvent
 - aceton-hexaan
 - acetonitrile
 - ethylacetaat



Methodevertaling: optimalisatie

- Vast-vloeistof extractie: invloed van solvent

solvent	extractierendement (%)		
	QC	MS vlees	MS schil
hexaan:aceton	85,4	60,1	52,6
acetonitrile	108,8	88,0	69,6
ethylacetaat	117,9	41,7	12,8

- Acetonitrile geeft beste rendement

Methodevertaling: optimalisatie

- ASE: conform compendium VITO, CMA/3/I en applicatie Dionex

HEAT	5 min	PRESSURE	140 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	aceton 50 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	n-hexaan 50 %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

	extractierendement (%)		
	QC	MS vlees	MS schil
ASE	39,7	42,5	12,3

- Te laag rendement

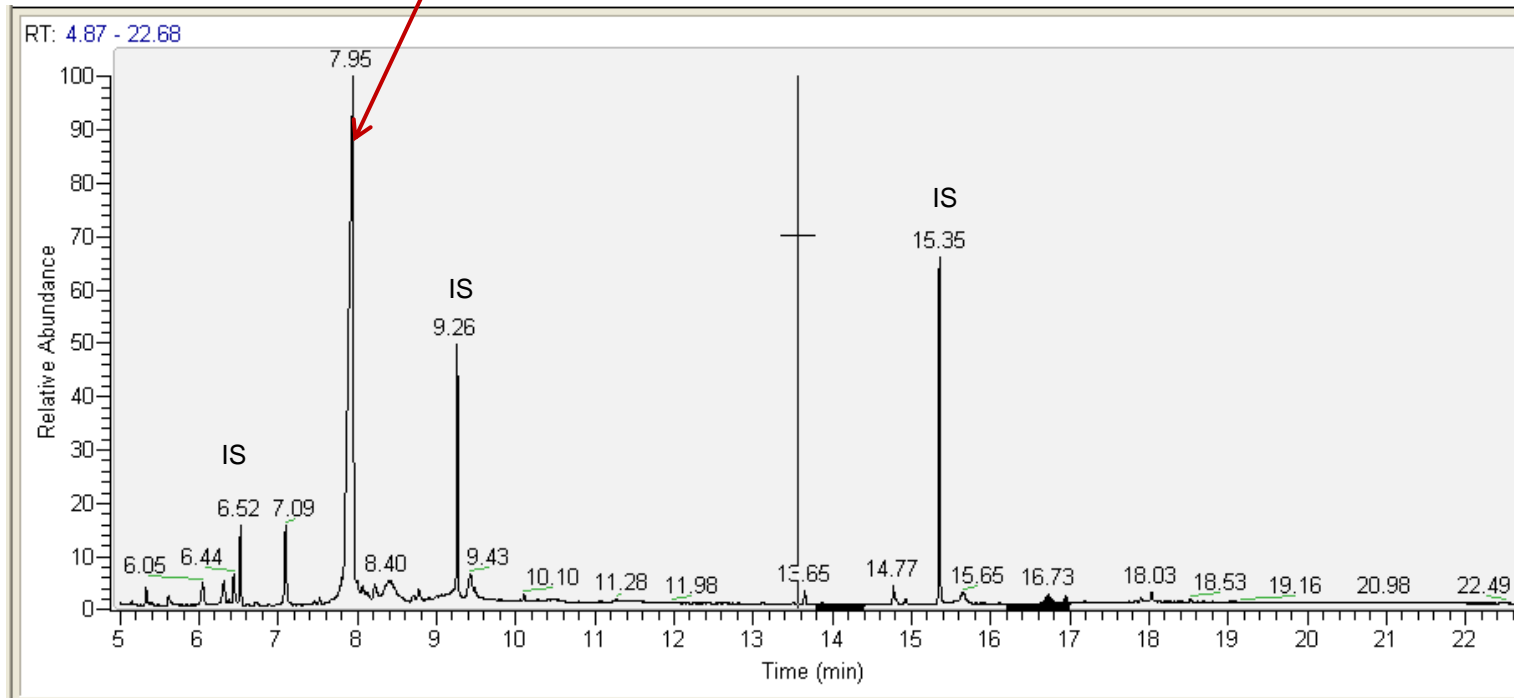
Methodevertaling: optimalisatie

- Cleanup nodig/nuttig?
- Op vast-vloeistofextractie met acetonitrile
- Volgens VITO-methode: met gedeactiveerde alumina

Methodevertaling: cleanup

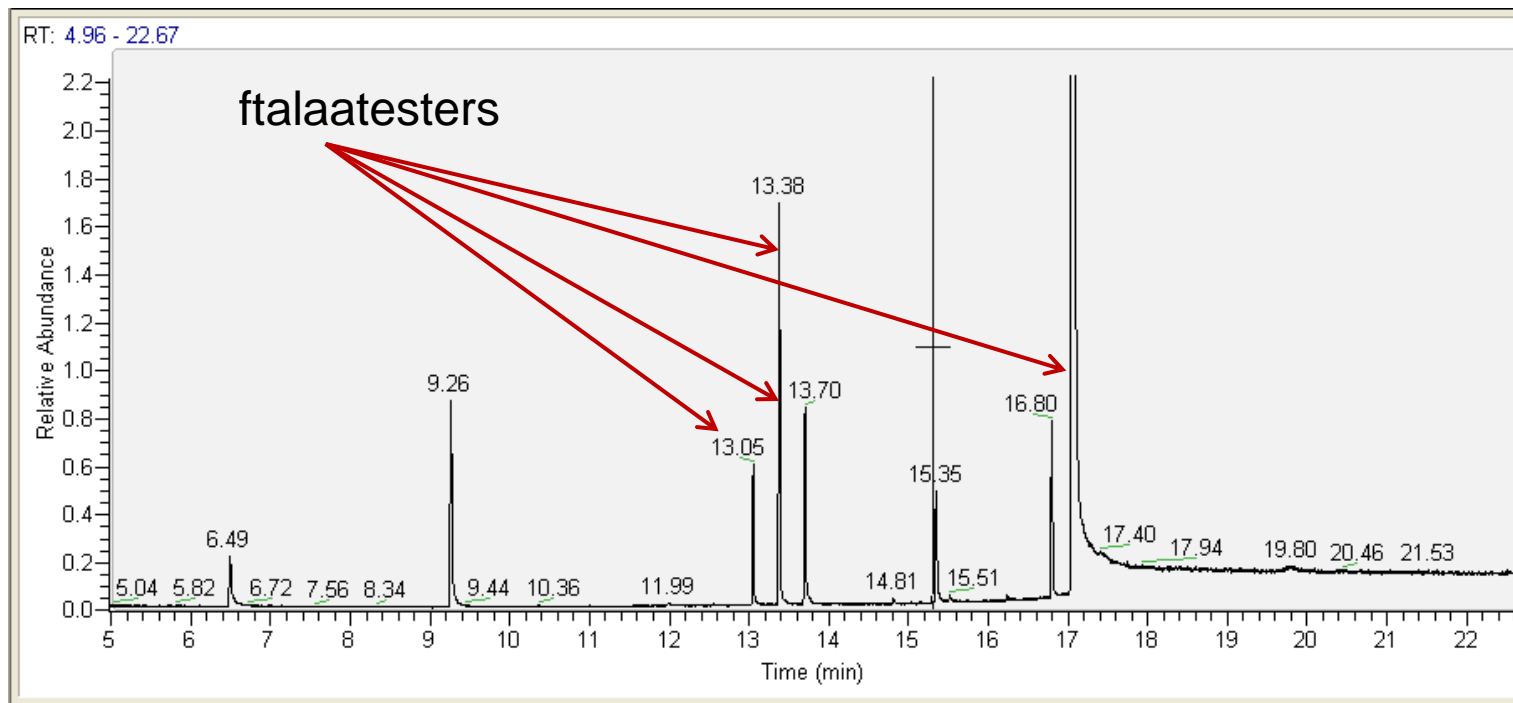
Appelextract voor cleanup

2-furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)



Methodevertaling: cleanup

Appelextract na cleanup



Methodevertaling: cleanup

- Cleanup nodig/nuttig?
- Gespiket met 5 mg aldrin /l extract
- Cleanup verwijdert ongewenste componenten maar verlaagt het rendement te sterk

	Extractierendement (%)	
	Zonder cleanup	Met cleanup
QC	109	17
MS appel	88	24
MS schil	70	17

Methodevertaling: optimalisatie

- QuEChERS volgens werkwijze (Waters)
- Zeer gemakkelijk en snel in uitvoering
- Goede rendementen

	extractierendement (%)	
	QC1	QC2
Quechers	94,5	82,7

Methodevertaling: optimalisatie

- LLE: conform compendium VITO, WAC/IV/A/015
 - Solvent: 25 ml hexaan
 - Extractietijd: 30 minuten
 - Rendementen voldoen



	extractierendement (%)	
	QC	MS
LLE	77,2	81,7

Besluit optimalisatie

- GC-MS parameters
 - Injectietemperatuur van 210 C
 - Studenten kiezen zelf enkele temperatuurprogramma's
 - Analyses voor alle groepen gebeuren met beste GC-methode
 - MS-parameters: samen met studenten geschikte massa's en tijdsintervallen kiezen

Besluit optimalisatie

- Extracties
 - QuEChERS geven de beste resultaten
 - Voor zomerschool worden weerhouden (zonder cleanup)
 - ASE (aceton-hexaan)
 - Vast-vloeistof (acetonitrile)
 - QuEChERS (Waters)
 - LLE (hexaan)

Na de zomerschool 1-3

- Studenten worden licht gestuurd naar optimaal temperatuurprogramma
- De extractietechnieken geven duidelijk andere rendementen, ook sterk afhankelijk van de student(engroep)
- De besluiten van de studenten komen niet altijd overeen met onze bevindingen