

# Minerale olie analyse in afvalwater

Vergelijkbaarheid tussen RIZA-IMLO en ZHEW

10 juli 2002

W2002.101X

Rembert Breidenbach, Philip Steketee, Joan Staeb

# Minerale olie analyse in afvalwater

Vergelijkbaarheid tussen RIZA-IMLO en ZHEW

10 juli 2002

---

## Inhoudsopgave

---

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Werkwijze</b>	<b>5</b>
2.1	Monstervoorbehandeling	5
2.2	Analyse	5
2.3	Analysemonsters	5
2.4	Integratie van de chromatogrammen	5
<b>3</b>	<b>Resultaten</b>	<b>6</b>
3.1	Gevonden gehalten minerale olie	6
3.2	Kwaliteitsborging	6
<b>4</b>	<b>Discussie</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Conclusie</b>	<b>8</b>

---

# 1 Inleiding

---

In 2001 is het afvalwaterlaboratorium van het RIZA in Dordrecht (RIZA-IMLD) afgestoten. Om binnen het RIZA toch expertise te behouden op het gebied van afvalwateronderzoek, is besloten dat het organisch laboratorium (RIZA-IMLO) meer afvalwateranalyses gaat uitvoeren. Dit gebeurt voornamelijk op projectbasis.

Een van de afvalwateranalyses die RIZA-IMLO nu in dit kader uitvoert is de analyse van minerale olie. De methode is eind 2000 opgezet en gevalideerd. Vervolgens is de methode in juni 2001 voorgedragen voor sterlab accreditatie, deze is ook toegekend. Elk jaar worden op projectbasis een aantal minerale olie monsters gemeten. De resultaten worden vergeleken met de resultaten van het lab waar de monsters gewoonlijk worden uitbesteed (ZHEW, Zuid-Hollandse Eilanden en Waarden).

In de afgelopen maanden zijn een tiental minerale olie monsters binnengekomen. Deze zijn opgewerkt en gemeten, en in dit rapport worden de resultaten vergeleken met de resultaten van ZHEW en besproken.

.....  
Zie W2001.034X, Groot volume injectie met  
een split/splitless injector, en W2001.035X,  
Validatie van de bepaling van minerale olie  
in afvalwater m.b.v. GC-FID, januari 2001,  
M. Hamhuis

---

## 2 Werkwijze

---

### 2.1 Monstervoorbehandeling

Zie voor de gevolgde werkwijze W8140 5.393, Minerale olie in afvalwater m.b.v. GC-FID, M. Hamhuis, 2001.

### 2.2 Analyse

De gaschromatograaf is ingesteld volgens W8140 5.393, Minerale olie in afvalwater m.b.v. GC-FID, M. Hamhuis, 2001. Om de 3 monsters is een werkstandaard gemeten.

### 2.3 Analysemonsters

De monsters met de volgende labinfosnummers zijn geanalyseerd:

2002100119	Shell Pernis
2002100408	Shell Pernis
2002101028	Shell Pernis
2002101029	Shell Pernis
2002101031	Shell Pernis
2001122239	VOPAK v ommeren
2001122153	ICI Rozenburg
2001120867	Odfjell terminals
2002102458	Afvalverw. botlek
2001121301	Afvalverw. botlek

### 2.4 Integratie van de chromatogrammen

Van elk chromatogram wordt de laatste van de petroleumetherblanco's afgetrokken, zodat een rechte basislijn ontstaat. Langs deze basislijn wordt het chromatogram geïntegreerd van vlak na de n-decaan piek tot vlak voor de n-tetracontaan piek. Op deze manier wordt zo reproduceerbaar mogelijk geïntegreerd.

---

## 3 Resultaten

---

### 3.1 Gevonden gehalten minerale olie

Tabel 1

Vergelijking gehalten RIZA en ZHEW (mg/L)

Labinfosnummer	Locatie	RIZA	ZHEW
2002100119	Shell Pernis	<1 (0.39)	<0.5 (0.24)
2002100408	Shell Pernis	<1 (0.66)	0.65
2002101028	Shell Pernis	<1 (0.01)*	<0.5 (0.04)
2002101029	Shell Pernis	<1 (0.02)	<0.5 (0.00)
2002101031	Shell Pernis	<1 (0.03)	< 0.5 (0.00)
2001122239	VOPAK v ommeren	<1 (0.00)	<0.5 (0.00)
2001122153	ICI Rozenburg	<1 (0.28)	<0.5 (0.00)
2001120867	Odfjell terminals	<1 (0.06)	<0.5 (0.10)
2002102458	Afvalverw. botlek	<1 (0.02)*	<0.5 (0.07)
2001121301	Afvalverw. botlek	<1 (0.22)	<0.5 (0.00)

\* door niet te breken emulsie mogelijk verlaagd gehalte

### 3.2 Kwaliteitsborging

Kwaliteitsborgingspunten waar naar gekeken wordt ter af- of goedkeuring van een meetserie zijn:

- De terugvinding van de RIVM 100 en 1000 mg/L standaarden t.o.v. de initiële kalibratielijn. Eis: de terugvinding moet tussen de 90 en de 110 % liggen. In dit geval is dit resp. 102 en 101 %
- De RSD% berekend over alle RIVM 100 mg/L standaarden (om de drie monsters gemeten) mag maximaal 10 % zijn, deze is 3 %
- Het gehalte wat in de (procedure) blanco gevonden wordt mag maximaal 0.2 mg/L bedragen, in dit geval is het gehalte 0.06 mg/L
- De terugvinding van het controlemonster wordt ingevuld op een shewart-kaart, in dit geval valt de waarde ruim binnen de (2s) grenzen (de recovery bedraagt 96%)

Alle borgingspunten voldoen aan de gestelde eisen.

---

## 4 Discussie

---

De gehalten van de gemeten monsters zijn erg laag, deze liggen op detectiegrensniveau. Negen van de tien monsters hebben een gehalte lager dan de rapportagegrens van ZHEW (0,5 mg/L), alle gehalten zijn lager dan de rapportagegrens van RIZA-IMLO (1 mg/L).

Beide labs vinden een vergelijkbaar gehalte in de monsters. In twee monsters wordt door ZHEW niets en door het RIZA tussen 0,2 en 0,3 mg/L gevonden. Door de lage gehalten (detectiegrensniveau) kunnen hier echter geen conclusies uit getrokken worden. Wel kan geconcludeerd worden dat geen vals positieve gehalten zijn gevonden. Voor het vervolg van dit onderzoek kan worden aangeraden monsters te meten met een hoger gehalte (evt. met additie).

Door zeer sterke emulsievorming bij 2002101028 en 2002102458 zijn de RIZA-gehalten voor deze monsters niet betrouwbaar. Door de geconstateerde emulsievorming (niet door centrifugeren te breken) behoort een verlaagd resultaat hierdoor wel tot de mogelijkheden.

Bij ZHEW zijn geen problemen met de emulsievorming ontstaan, de emulsies waren daar wel te breken. Een verklaring kan zijn dat bij ZHEW bij een hoger toerental wordt gecentrifugeerd (4000 rpm i.p.v. 2500-3000 rpm). Ook wordt bij ZHEW extra petroleumether toegevoegd waardoor emulsies gemakkelijker te breken zijn, bij het RIZA kan dit niet omdat na de extractie niet wordt ingedampt. In het vervolg zou bij het RIZA wel met een hoger toerental kunnen worden gecentrifugeerd, toevoegen van extra PE is geen optie, vanwege het ontbreken van de indampstap zou dit betekenen dat het extract wordt verdund. Dit zou een verhoogde detectiegrens opleveren.

---

## 5 Conclusie

---

Op basis van de resultaten kan geen significant verschil worden aangetoond tussen de labs van ZHEW en RIZA-IMLO.

Om een betere vergelijking te kunnen maken zullen monsters met een hoger gehalte door beide labs moeten worden gemeten. Als deze niet voorhanden zijn kunnen eventueel een aantal monsters met spike gemeten worden door beide labs.

Afgesproken is dat de volgende keer meerdere monsters gemeten worden, ook is het de bedoeling dat deze binnen een korter tijdsbestek binnen komen.