

# Identificatie van XTC laboratoria

**Onderzoek naar de identificatie van productiefaciliteiten van synthetische drugs met passieve technieken**

Datum: Januari 2006

Auteur: Ruud J.B. Peters

Projectnr.: 35685

Trefwoorden: XTC, synthetische drugs, passief, solid phase micro extractie, SPME, monitoring

Ter attentie van: Dhr. K. Loef  
LSOP/NPA  
Postbus 1201  
7301 BL Apeldoorn

## Samenvatting

Nederland is een van de grootste producenten van XTC en andere synthetische drugs. Overheid en Politie worden daarop regelmatig aangesproken, zowel nationaal als internationaal. In het bijzonder voor XTC geldt dat de markt de laatste jaren harder is gegroeid dan de opsporing waardoor de politie terrein heeft verloren en de XTC industrie in Nederland floreert. De in het productieproces toegepaste chemicaliën, zoals aceton, diethylether, toluen, methanol, mierenzuur en zoutzuur zijn bulkgoederen die op grote schaal ook in andere productieprocessen worden toegepast. Dit geldt echter niet voor benzylmethylketon (BMK) en piperonylmethylketon (PMK), de precursors voor amfetamines en XTC. Deze stoffen kennen vrijwel geen legale toepassing en kunnen daarom een goede indicatie zijn voor de productie van synthetische drugs.

Het doel van dit onderzoek is het ontwikkelen van een instrument, een technisch hulpmiddel, om opsporing en identificatie van illegale productie faciliteiten van synthetische drugs een impuls te geven. In het onderzoek is een methode opgezet en gevalideerd voor het aantonen van precursors van synthetische drugs, in het bijzonder BMK en PMK. Bij deze methode wordt gebruik gemaakt van een zogenaamde SPME sampler gekoppeld met een instrumentele analyse. De SPME sampler is klein, onopvallend, maar ook voor Politie medewerkers goed hanteerbaar.

Uit de resultaten blijkt dat de SPME sampler in staat is lage gehalten BMK en PMK in lucht aan te tonen. Concentraties vergelijkbaar met die van andere organische stoffen in buitenlucht kunnen met een bemonstering van 5 min worden aangetoond. Hogere concentraties zoals die verwacht worden in werkelijke XTC labs kunnen zelfs al na een bemonstering van 1 minuut worden aangetoond. De methode blijkt robuust te zijn, omgevingsfactoren hebben slechts een beperkte invloed op het gedrag van de sampler in het geval van kwantitatieve analyse (concentratie bepaling) en geen invloed in het geval van kwalitatieve analyse (aantonen aanwezigheid). Hoewel het primaire doel van dit onderzoek het opzetten van een methode was voor het aantonen van de aanwezigheid van BMK en PMK blijkt dat de methode ook in staat is kwalitatieve informatie te leveren.

Het blijft noodzakelijk de SPME sampler in het laboratorium te analyseren maar omdat hiervoor geen voorbereiding is vereist kunnen resultaten snel, binnen één uur, beschikbaar zijn. De instrumentele analyse in het laboratorium zorgt er bovendien voor dat de methode in hoge mate selectief is. In achtergrondmetingen op diverse onverdachte locaties komen dan ook geen vals positieve resultaten naar voren. Uit metingen in gesimuleerde XTC labs en een XTC oefenlab van de Politie blijkt dat BMK en PMK goed kunnen worden aangetoond zelfs als het gaat om residuen die nog aanwezig zijn op apparatuur die in het verleden is gebruikt voor de productie van XTC. BMK en PMK blijken ook op korte afstand buiten de ruimtes aantoonbaar, op kledingstukken die in dergelijke ruimtes aanwezig zijn geweest, en in auto's waarin deze kledingstukken weer aanwezig zijn geweest. Dit geeft aan dat de techniek wellicht breder inzetbaar is en naast het aantonen van productie mogelijk ook een rol kan spelen bij het traceren van transport en handel in XTC.

## **Inhoudsopgave**

### **1. Inleiding**

### **2. Doel van het onderzoek**

### **3. Methoden en materialen**

- 3.1 Chemicaliën en materialen
- 3.2 Generatie van testmengsels
- 3.3 Praktijkmetingen
- 3.4 Analysemethoden

### **4. Resultaten**

- 4.1 Inleiding
- 4.2 Beschikbare samplers
- 4.3 Instrumentele analyse van BMK en PMK
- 4.4 Keuze voor één type sampler
- 4.5 Invloed van omgevingsfactoren
- 4.6 Selectiviteit van de methode
- 4.7 Blanco ontwikkeling, houdbaarheid en memory effecten
- 4.8 Praktijkmetingen

### **5. Conclusies en aanbevelingen**

### **6. Verantwoording**

### **Bijlage: Procedure “Identificatie van XTC precursors in lucht met SPME”**

## 1. Inleiding

Nederland is een van de grootste producenten van XTC en andere synthetische drugs. Overheid en politie worden daarop regelmatig aangesproken, zowel nationaal als internationaal. In het bijzonder voor XTC geldt dat de markt de laatste jaren harder is gegroeid dan de opsporing waardoor de politie terrein heeft verloren en de XTC industrie in Nederland floreert. In de nota “Samenspannen tegen XTC” (2001) meldt de minister van Justitie dat er in de periode 2002-2006 een intensivering plaats zal vinden van de opsporing en vervolging van synthetische drugs, XTC in het bijzonder. Analooq aan de nota, wordt in dit rapport de aanduiding XTC ook gebruikt als aanduiding voor de overige synthetische drugs zoals vermeld in de Opiumwet.

In de nota is de inzet vooral gericht op de productie van synthetische drugs. Het gaat daarbij om productieplaatsen van synthetische drugs en onderdelen daarvan, zoals de bewerking of vermenging van chemicaliën, en het slaan en verpakken van de tabletten. Ook de grondstoffen zelf, in het engels precursors, en de overige productiemiddelen zijn van belang. Om de XTC productie gericht aan te pakken en meer illegale laboratoria te kunnen ontmantelen zijn speciale XTC teams opgericht. Het ontmantelen van illegale laboratoria is echter moeilijker geworden omdat de productie zich heeft verplaatst van afgelegen locaties op het platteland naar zolders en kelders in woonwijken of de binnenstad. Met betrekking tot de precursors kent de Wet Voorkoming Misbruik Chemicaliën (WVMC) een meldingsplicht voor chemische stoffen waarmee synthetische drugs kunnen worden geproduceerd. Het bezit van dergelijke stoffen zonder dat dit bij de Economische Controle Dienst (ECD) is geregistreerd is niet toegestaan.

Uit diverse strafrechtelijke onderzoeken blijkt dat de voor de productie noodzakelijke chemicaliën worden verkregen via legale producenten of handelaren. De in het productieproces toegepaste chemicaliën, zoals aceton, diethylether, toluen, methanol, mierenzuur en zoutzuur zijn bulkgoederen die op grote schaal ook in andere productieprocessen worden toegepast. Dit geldt echter niet voor benzylmethylketon (BMK) en piperonylmethylketon (PMK), de precursors voor amfetamines en XTC. Deze stoffen kennen vrijwel geen legale toepassing en worden slechts in een beperkt aantal landen geproduceerd. Deze precursors kunnen daarom een goede indicatie zijn voor de productie van synthetische drugs.

Met behulp van passieve sampling zou het mogelijk moeten zijn dergelijke stoffen al bij lage concentraties in de lucht aan te tonen. TNO gebruikt deze techniek al jaren voor het bepalen van vergelijkbare stoffen in buitenlucht. Wordt de aanwezigheid van BMK of PMK op een bepaalde plaats aangetoond dan is dat een indicator voor de productie van synthetische drugs. Omdat ook het in bezit hebben van deze stoffen niet is toegestaan kan waarschijnlijk vrij snel tot een actie worden overgegaan. Dezelfde techniek zou mogelijk ook kunnen worden gebruikt om de aanwezigheid van deze stoffen in auto's of op kleding van personen vast te stellen waarmee vastgesteld zou kunnen worden of iemand in een productiefaciliteit van synthetische drugs aanwezig is geweest. Het is wellicht ook mogelijk de aanwezigheid van deze XTC pillen zelf vast te stellen omdat deze altijd nog wel een kleine hoeveelheid BMK of PMK bevatten. De beide laatste toepassingen geven aan dat de techniek wellicht ook ingezet kan worden bij XTC transport en handel.

Het doel van dit onderzoek is het ontwikkelen van een instrument, een technisch hulpmiddel, om opsporing en identificatie van illegale productie faciliteiten van synthetische drugs een impuls te geven. In het onderzoek wordt gebruik gemaakt van een bestaande en door TNO toegepaste techniek waarvan de bruikbaarheid als een detector voor precursors van synthetische drugs zal worden

vastgesteld. In overleg met Politie en Justitie worden de randvoorwaarden voor het gebruik ervan besproken en omgezet naar technische eisen. Na de nodige validatie en eventuele aanpassingen wordt de techniek in gesimuleerde en praktijksituaties getest. Op grond van de resultaten zal de bruikbaarheid van de techniek worden beoordeeld.

## 2. Doel van het onderzoek

De nota “Samenspannen tegen XTC” schetst diverse voornemens die ertoe moeten leiden dat alle facetten van de XTC problematiek worden aangepakt. Eén ervan behelst de oprichting van XTC teams die zich, met ondersteuning van de Unit Synthetische Drugs (USD), uitsluitend zullen richten op de opsporing en ontmanteling van de XTC productie en -handel. Het doel van dit project is het ontwikkelen van een instrument, een technisch hulpmiddel, om opsporing en identificatie van illegale productie faciliteiten van synthetische drugs een impuls te geven. Kort samengevat worden de volgende drie doelen onderscheiden:

- ***Het aanpassen en valideren van een bestaande techniek in een bruikbaar opsporingsinstrument voor synthetische drugs.*** Het primaire doel is het ontwikkelen van een gevalideerde methode die in staat is precursors van synthetische drugs waar te nemen en zo locaties van productiefaciliteiten van XTC kan identificeren. In het onderzoek wordt gebruik gemaakt van een bestaande techniek, passieve sampling, die door TNO wordt toegepast om stoffen in lucht te bepalen. In eerder onderzoek is vastgesteld dat deze techniek in principe ook bruikbaar is voor het bepalen van deze XTC precursors.
- ***Het in samenwerking met Politie en Justitie beoordelen van de bruikbaarheid en betrouwbaarheid van de techniek.*** Nadat de prestatiekenmerken van de methode zijn bepaald dient te worden beoordeeld of deze voldoen aan de eisen die aan een opsporingsinstrument kunnen worden gesteld in termen van bruikbaarheid (vooral de gevoeligheid), inzetbaarheid (vooral hanteerbaarheid) en betrouwbaarheid (vooral de selectiviteit).
- ***Het verbreden van de inzetbaarheid van de techniek zodat deze ook kan worden ingezet bij onderzoek naar XTC transport en handel.*** Wordt aan het primaire doel voldoen dan zal worden nagegaan of de techniek ook geschikt is voor de opsporing in het traject van XTC transport en handel en de opsporing van andere precursors of drugs.

### **3. Methoden en materialen**

#### **3.1 Chemicaliën en materialen**

De Badge samplers zijn gemaakt van een behuizing van een GMD sampler en een 3M Empore adsorptiemateriaal. 3M Empore extraction disks (90 mm, octadecyl C<sub>18</sub>, cat.nr. 1214-5007) waren afkomstig van Varian. Van deze extraction disks werden rechthoeken gesneden van 42 bij 20 mm die vervolgens werden geplaatst in een kunststof sampler van GMD Systems Inc. Het originele chemosorptiefilter in de GMD badge (bedoeld voor de bemonstering van aldehyde) werd verwijderd.

De SPME samplers zijn commercieel verkrijgbaar. De fibers, 75 µm carboxen/polydimethylsiloxaan (CAR/PDMS, cat.nr. 57318) zijn afkomstig van Supelco.

De XTC precursors benzylmethylketon (CAS nr. 103-79-7) en piperonylmethylketon (CAS nr. 4676-39-5) zijn beschikbaar gesteld door de Politie van Rotterdam. De gebruikte oplosmiddelen, voornamelijk dichloormethaan, zijn afkomstig van LabScan.

Badge samplers worden afgesloten door het schuifje van de sampler dicht te doen en de hele sampler te omwikkelen met aluminiumfolie. SPME samplers worden afgesloten m.b.v. een 0,5 ml glazen crimp-cap vial afkomstig van Alltech. Het geheel wordt opgeborgen in een afsluitbare kunststof koker afkomstig van Medical Wire & Equipment Co. Deze kokers werden beschikbaar gesteld door de Politie en worden normaliter gebruikt in DNA onderzoek. Het wattestaafje werd uit de kokers verwijderd.

#### **3.2 Generatie van testmengsels**

Voor het genereren van concentraties BMK, PMK en andere stoffen in lucht is gebruik gemaakt van een gasgeneratiesysteem. Dit is een glazen opstelling waarbij de stoffen zich in diffusiebuizen bevinden waarlangs continue een kleine hoeveelheid gezuiverde lucht stroomt. Stoffen diffunderen uit de buizen en gaan met de luchtstroom mee die vervolgens in een volgende trap wordt verdund en gemengd met een grotere stroom gezuiverde lucht. Door de keuze van de afmetingen van de diffusiebuis en de instellingen van volumestromen van gezuiverde lucht kan de gegenereerde concentratie van de stoffen in de lucht over een groot bereik worden ingesteld. De hele opstelling staat in een laboratorium dat op een constante temperatuur van  $21 \pm 0,5$  °C wordt gehouden zodat de concentraties constant blijven. De gegenereerde concentraties worden berekend door de diffusiebuizen na een bepaalde periode te wegen. Uit de afname van het gewicht en de instellingen van de verschillende luchtstromen kan de gegenereerde concentratie worden berekend.

#### **3.3 Praktijkmetingen**

Praktijkmetingen werden onder andere uitgevoerd in een gesimuleerd XTC lab. Dit bestond uit een ruimte van drie bij vijf meter waarin een concentratie BMK en PMK werd gegenereerd door open petri schaaltjes met deze stoffen in de ruimte te plaatsen. Daarnaast werden praktijkmetingen uitgevoerd in steden en in een oefenlab van de Politie. In het laatste geval werden de metingen door medewerkers van de Politie uitgevoerd.

#### **3.4 Analyse methoden**

### 3.4.1 Badge samplers

Na bemonstering van een Badge sampler werd het adsorptie materiaal (Empore) uit de sampler verwijderd. In de Badge sampler wordt een helft van het adsorptie materiaal tijdens de monsterneming afgeschermd zodat deze als controle blanco fungeert. Met behulp van een scalpel werd dit gedeelte gescheiden van het bemonsterde gedeelte. Het adsorptiemateriaal werd in een 16 ml vial gebracht waaraan 5 ml dichloormethaan werd toegevoegd. De vial werd gedurende 15 minuten ultrasoon getrild waarna het extract werd gefilterd door 0.45  $\mu\text{m}$  filter. Een deel van het extract werd overgebracht in een GC-vial en geanalyseerd met HP6890 gaschromatograaf gekoppeld met HP 3790 massaspectrometer (GC/MS). De GC/MS was uitgerust met een autosampler, split/splitless injector en een capillaire kolom. De injector werd in de pulsed splitless mode gebruikt, pulse 330 kPa (1 min) bij 280 °C. De capillaire kolom was een HP-5MS, lengte 30 m, inwendige diameter 0,25 mm en filmdikte 0,25  $\mu\text{m}$ . Het ovenprogramma van de GC was als volgt; van 50 °C (3 min) naar 250 °C (2 min) met 10 °/min. De massaspectrometer werd in de Selected Ion Monitoring (SIM) mode gebruikt waarbij voor BMK de ionmassa's 43, 91 en 134 werden gemeten en voor PMK de ionmassa's 134, 77 en 178.

### 3.4.2 SPME samplers

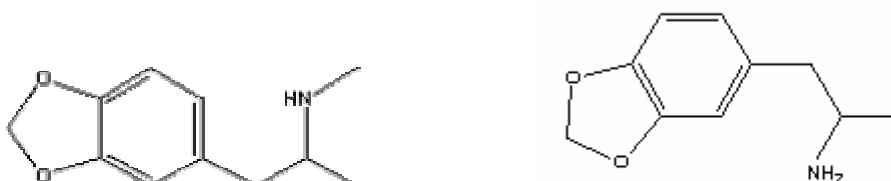
Na bemonstering werd de SPME sampler direct geanalyseerd met HP6890 gaschromatograaf gekoppeld met HP 3790 massaspectrometer (GC/MS). De GC/MS was uitgerust met een split/splitless injector en een capillaire kolom. De SPME sampler werd handmatig in de injector geplaatst waarna de analyse werd gestart. Gedurende de gehele duur van de analyse bleef de SPME sampler in de injector van de gaschromatograaf. De injector werd in de pulsed splitless mode gebruikt, pulse 330 kPa (1 min) bij 280 °C. De capillaire kolom was een HP-5MS, lengte 30 m, inwendige diameter 0,25 mm en filmdikte 0,25  $\mu\text{m}$ . Het ovenprogramma van de GC was als volgt; van 50 °C (1 min) naar 140 °C met 10 °/min, naar 200 °C met 15 °/min, en naar 220 °C (10 min) met 20 °/min. De massaspectrometer werd in de SIM-mode gebruikt waarbij voor BMK de ionmassa's 43, 91 en 134 werden gemeten en voor PMK de ionmassa's 134, 77 en 178.



## 4. Resultaten

### 4.1 Inleiding

XTC ofwel methyleendioxymethylamfetamine (MDMA) werd in 1914 voor het eerst gesynthetiseerd door onderzoekers van de Duitse farmaceut E. Merck. Men testte de verbinding als eetlustremmer en als medicijn tegen de ziekte van Parkinson, maar vanwege ernstige psychische bijwerkingen kwam MDMA nooit op de markt. Begin jaren tachtig verscheen de verbinding echter als “ecstasy” en “XTC” in de dance scene. Aanvankelijk alleen in de VS, later ook in Groot-Brittannië, Nederland en de rest van Europa. Nadat de eerste XTC-slachtoffers gevallen waren, kwam het middel op de lijst van verboden hard drugs. Ook de zusterverbindingen MDEA (methyleendioxyethylamfetamine) en MDA (methyleendioxyamfetamine) staan op die zwarte lijst. De productie van XTC wordt o.a. bestreden door de verkoop van de benodigde grondstoffen aan banden te leggen. Aan de in-, uit- en doorvoer van deze verbindingen worden strenge eisen gesteld. Bovendien heeft de overheid speciale teams opgezet om XTC-bendes op te sporen en hun laboratoria te ontmantelen. Hieronder zijn de chemische structuur van XTC (links) en MDA (rechts) weergegeven



Al in 2000 heeft TNO contact gehad met de Politie (Rotterdam) naar aanleiding van het idee de aanwezigheid van illegale XTC laboratoria vast te stellen aan de hand van emissies vanuit die laboratoria. In eerste instantie was dit onderzoek gebaseerd op de detectie van oplosmiddelen die bij de productie van synthetische drugs worden toegepast. Uit de resultaten bleek dat de bepaling van dergelijke oplosmiddelen goede mogelijkheden bood voor de identificatie van illegale laboratoria, zelfs tot op 100 meter afstand. Echter, omdat het gebruik van dergelijke oplosmiddelen niet uniek is voor de XTC productie is de bewijsvoering onvoldoende om verdere acties te ondernemen. Het onderzoek heeft zich vervolgens gericht op het detecteren van twee grondstoffen, precursors, voor de productie van XTC, te weten benzylmethylketon (BMK) en piperonylmethylketon (PMK). De chemische structuur van deze stoffen is hieronder weergegeven, BMK links en PMK rechts.



Doordat er nauwelijks andere toepassingen zijn voor deze precursors is het aantreffen ervan redelijk specifiek voor de aanwezigheid van een productiefaciliteit van synthetische drugs, zeker als de stoffen worden aangetroffen in een niet-industriële omgeving. Omdat ook het bezit van deze stoffen niet is toegestaan betekent dit dat bij het aantreffen ervan sneller tot actie kan worden overgegaan. De methode die in dit eerste onderzoek is toegepast maakt gebruik van passieve monsterneming op een bepaald type adsorptiebuis en is ook in de praktijk toegepast. Hoewel deze methode goede resultaten bleek te geven voor de detectie van BMK was dat niet het geval voor PMK. PMK wordt tijdens de monsterneming wel opgenomen maar wordt zo sterk gebonden aan het adsorbent dat ze tijdens de analyse niet zichtbaar is.

Naar aanleiding daarvan is gekeken naar andere materialen waarmee BMK maar ook PMK kunnen worden bepaald. Hiervoor zijn twee typen materialen geïdentificeerd, een adsorbent geïmpregneerd op een filter en adsorbent geïmpregneerd op een kleine silica fiber. Beide materialen worden toegepast, maar voornamelijk voor de bepaling van stoffen in water. In beide gevallen wordt een monster in het veld genomen en aansluitend in het laboratorium geanalyseerd. Op basis hiervan is het onderzoeksvoorstel "Identificatie van productiefaciliteiten van Synthetische Drugs" geschreven. In dat voorstel zijn de gebruikskennmerken die bepaald dienen te worden omschreven en vertaald naar specifieke prestatiekennmerken. Deze prestatiekennmerken zijn in dit onderzoek bepaald.

**Tabel 1. Overzicht van te bepalen gebruikskennmerken en overeenkomstige prestatiekennmerken.**

<b>Gebruikskennmerk of eigenschap</b>	<b>Prestatiekennmerk of eigenschap</b>
Wat is in praktische zin de maximale verblijftijd van een detector op een locatie	Wat is de gevoeligheid van de detector
Neemt de detector ook andere stoffen op en interfereren deze met de te bepalen precursors.	Wat is de selectiviteit van de detector
Welke andere stoffen kunnen onder praktijkomstandigheden redelijkerwijs aanwezig zijn.	
In welke mate zijn vals-negatieve resultaten acceptabel vanuit het oogpunt van opsporing en bewijsvoering	Wat is de onzekerheid in kwalitatieve bepaling (identificatie)
In welke mate zijn vals-positieve resultaten acceptabel vanuit het oogpunt van opsporing en bewijsvoering	Wat is de onzekerheid in de kwantitatieve bepaling (gehalte)
Is enkelvoudig aantonen voldoende voor de bewijsvoering	Wat is de totale onzekerheid van de techniek
Eist de bewijsvoering een gelijktijdige blanco van de detector	Is een ingebouwde blanco in de detector noodzakelijk
In hoeverre zijn omgevingsfactoren (temperatuur, luchtvochtigheid, regen, etc.) van invloed op het resultaat	Wat is de robuustheid van de techniek
Hoe snel moet een vermoeden worden bevestigd vanuit het oogpunt van opsporing	Wat is de totale tijd die nodig is voor een identificatie met deze techniek
Hoe kwetsbaar mag een detector zijn als deze door een niet-getraind persoon onder praktijkomstandigheden gebruikt moet worden.	Wat is de robuustheid van de detector
Hoe verloopt de codering en het transport van detectoren	Hoe wordt de detector voor en na gebruik opgeborgen en geïdentificeerd
Tot welk tijdstip na aanmaken kan een detector nog worden ingezet.	Wat is de houdbaarheid van een detector

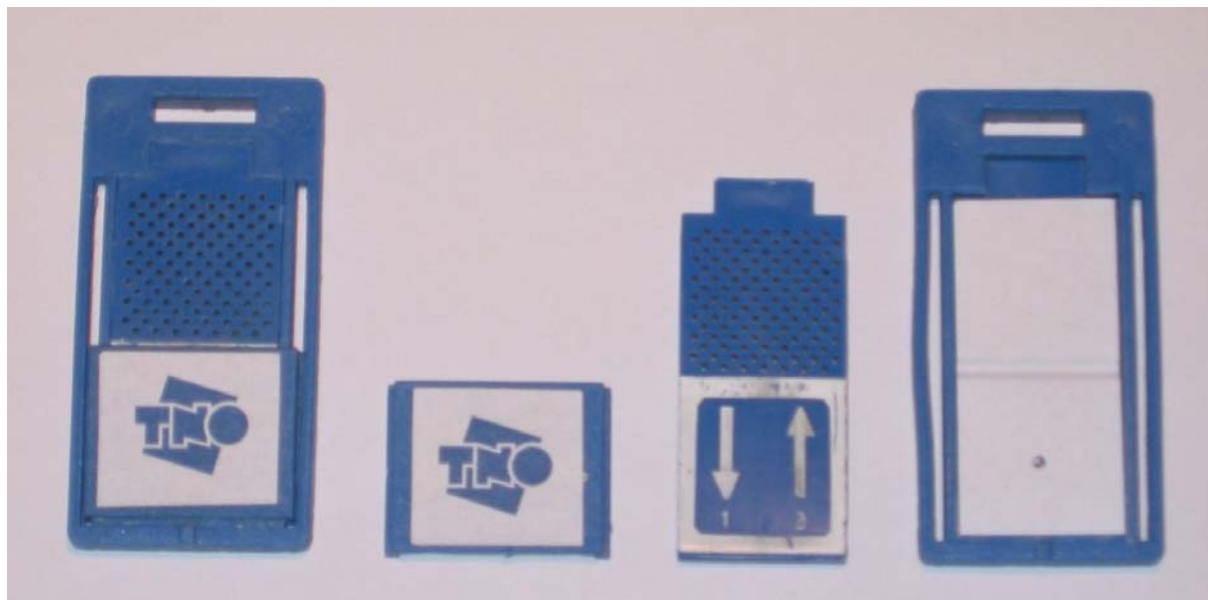
## 4.2 Beschikbare samplers

Een belangrijke voorwaarde voor de monsterneming in het veld is dat deze eenvoudig en onbemerkt uitgevoerd moet kunnen worden. Dat betekent dat een actieve methode, waarbij lucht met behulp van een pompje met een constante snelheid door een sampler wordt geleid, vervalt vanwege de noodzaak van extra hulpmiddelen. Er is daarom vanaf het begin gekozen voor passieve methoden waarbij het voldoende is alleen de sampler bloot te stellen aan de omringende lucht. Het monster wordt in dat geval verzameld door moleculaire diffusie van de stoffen in de lucht en adsorptie aan een adsorbent in de sampler. Dit proces heeft echter een bepaalde minimale tijd nodig om voldoende monster te verzamelen om in de aansluitende analyse de aanwezigheid BMK of PMK te kunnen aantonen. Voor het onderzoek zijn twee typen samplers geselecteerd, ieder met hun eigen specifieke analysemethode, en die in staat moeten zijn aan het beoogde doel te voldoen.

### 4.2.1 Badge sampler

Het eerste type sampler gaat uit van een filter geïmpregneerd met een adsorbent waarop stoffen uit lucht worden bemonsterd. Figuur 1 geeft een voorbeeld van de sampler die bestaat uit een kunststof behuizing waarin het filter is opgenomen. Het geïmpregneerde filter (het witte plaatje in de rechter afbeelding) wordt afgesloten door een plaatje waarvan het bovenste deel is voorzien van een groot aantal gaatjes. Met een schuifje kan de sampler worden geopend en gesloten. Het vlak met de gaatjes vormt de monsteroopening, de gaatjes dienen om turbulentie aan het oppervlak van het adsorbent te voorkomen. Het onderste gedeelte van de sampler blijft altijd afgesloten waardoor dit deel later gebruikt kan worden voor een blanco controle.

*Figuur 1. Voorbeeld van het eerste type sampler met het geïmpregneerde filter*

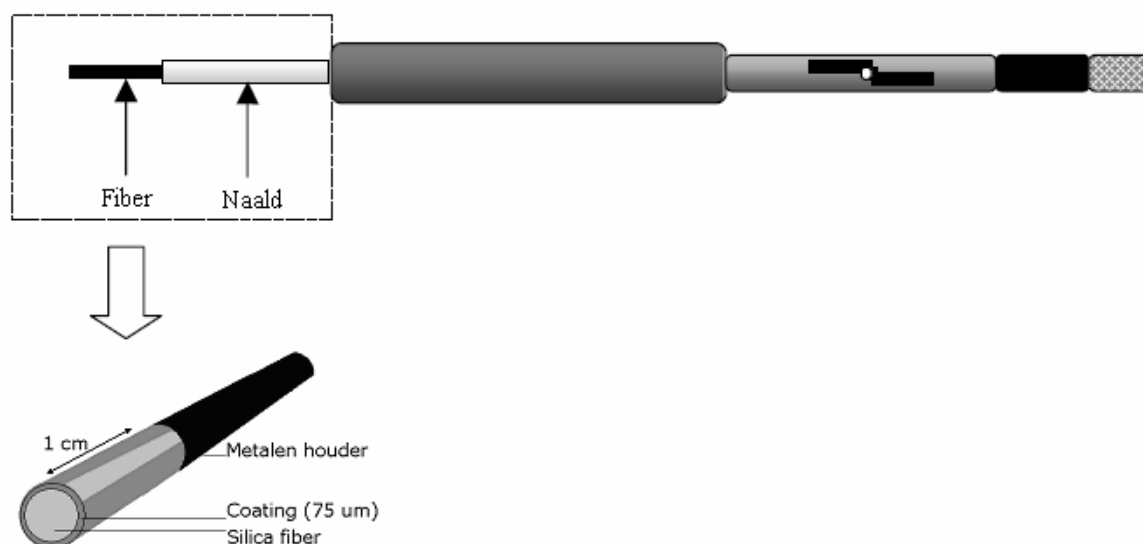


Na de monsterneming wordt het filter uit de behuizing gehaald, worden het bemonsterde deel en het blanco deel gescheiden en beide met een oplosmiddel geëxtraheerd. Door het relatief grote oppervlak van het filter heeft deze sampler naar verwachting een hoge opnamesnelheid. Een nadeel is dat ze met een oplosmiddel geëxtraheerd moet worden waarna slechts een klein deel van dit extract wordt geïnjecteerd tijdens de instrumentele analyse.

#### 4.2.2 SPME sampler

Het tweede type sampler gaat uit van solid phase micro-extractie (SPME) waarbij de stoffen worden bemonsterd op een fiber die gecoat is met een dun laagje adsorberend materiaal. SPME is een techniek die in 1989 is ontwikkeld door Belardi en Pawliszyn en die tegenwoordig veel wordt toegepast voor de bepaling van vluchtige organische stoffen in water. Een van de voordelen van de SPME techniek is de eenvoud en het feit dat geen oplosmiddelen noodzakelijk zijn. Figuur 2 geeft een voorbeeld van een typische SPME houder met fiber zoals die in laboratoria wordt gebruikt. De feitelijke sampler bestaat uit een silica fiber die is bevestigd aan een roestvast stalen plunjer. Het eind van de fiber, circa 1 cm, is gecoat met een polymeer materiaal. De fiber zit normaliter opgeborgen in de naald en wordt tijdens de monsterneming uit de naald geschoven waarbij de coating wordt blootgesteld aan de omgeving, in ons geval lucht. Na de monsterneming wordt de fiber weer teruggeschoven in de naald, enerzijds om haar te beschermen, anderzijds om verdere adsorpties en verontreiniging tegen te gaan. Voor de coating op de fiber zijn verschillende materialen beschikbaar. In dit onderzoek is uitgegaan van Carboxen/PDMS, een adsorbent die het meest geschikt lijkt voor het type componenten dat we willen bemonsteren.

**Figuur 2. Typische SPME houder voor handmatig gebruik. De fiber met coating is nog eens vergroot weergegeven.**



Deze sampler kan direct, dus zonder enige voorbewerking, worden geanalyseerd. Door de kleine afmetingen van het adsorbent wordt naar verwachting een beperkte hoeveelheid monster verzameld maar doordat het gehele monster wordt geïnjecteerd tijdens de instrumentele analyse is de gevoeligheid naar verwachting goed.

#### 4.3 Instrumentele analyse voor BMK en PMK

Welk type sampler ook gebruikt zal worden, er is eerst een instrumentele analyse methode nodig voor het bepalen van BMK en PMK op de sampler. Hoewel tegenwoordig diverse apparatuur beschikbaar is voor de bepalingen in het veld gaat het daarbij toch veelal om bepalingen van macroparameters of somparameters. Op het moment dat individuele componenten op een laag concentratieniveau gemeten moeten worden vinden analyses bijna altijd in het laboratorium plaats. De reden daarvoor is dat de gebruikte apparatuur te specialistisch is om in het veld te worden gebruikt, en omdat de apparatuur

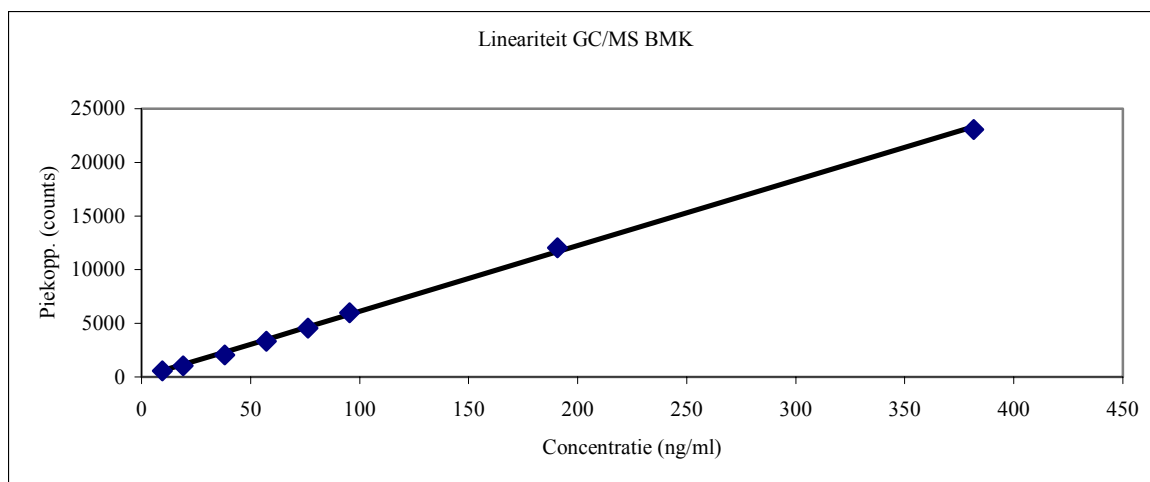
zoveel randvoorwaarden stelt ten aanzien van voorzieningen dat toepassing in het veld niet goed mogelijk is.

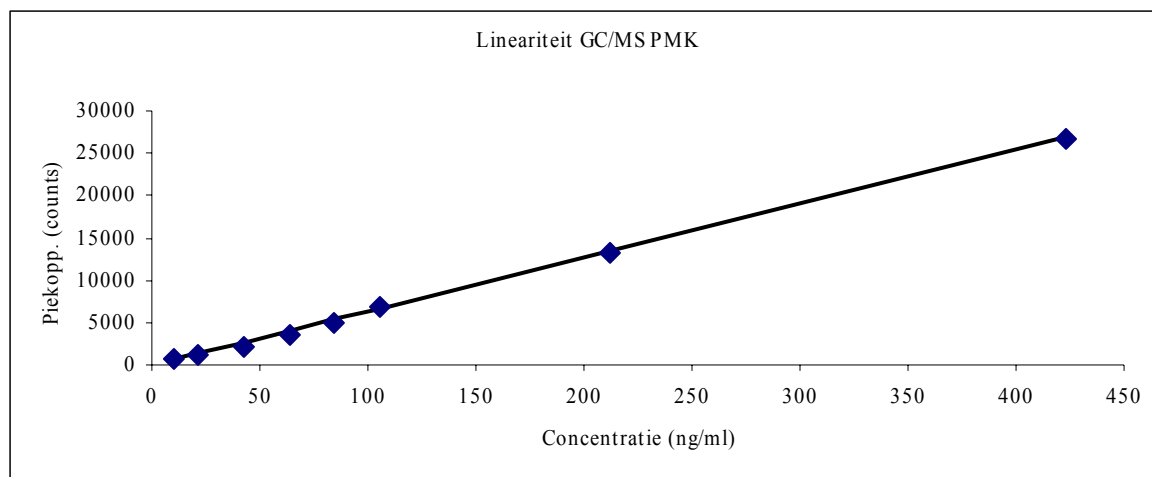
In dit geval gaat het om een selectieve bepaling van BMK en PMK, in wisselende, mogelijk lage, concentraties. Ook deze bepaling kan momenteel niet in het veld worden uitgevoerd. De meest zinnige oplossing is in dat geval de monsterneming zo in te richten dat deze goed aansluit bij de instrumentele analyse, dat wil zeggen dat de voorbereiding van monsters minimaal is. In het geval van de SPME sampler wordt dit bereikt doordat de sampler direct geanalyseerd kan worden. Een voorbereiding, extractie of zuivering, vaak onderdeel bij de analyse van andere monsters, is hier niet noodzakelijk. De analyse van de samplers wordt uitgevoerd met gaschromatografie gekoppeld met massaspectrometrie (GC/MS). Hiervoor is een methode opgezet en gevalideerd. Een beperkt aantal prestatiekenmerken van deze instrumentele analyse zijn eerst bepaald om daarna de samplers te kunnen testen, met elkaar te kunnen vergelijken, en de prestatiekenmerken van de uiteindelijke methode te kunnen bepalen. De prestatiekenmerken van de instrumentele analysemethode zijn hieronder beschreven.

#### 4.3.1 Lineariteit van de instrumentele methode

Hoewel de gehele methode primair bedoeld is om de aanwezigheid van BMK en PMK aan te tonen, is het wel van belang te weten wat het bereik is van de concentraties die met de instrumentele methode kunnen worden bepaald. Hiertoe zijn acht standaarden geanalyseerd met concentraties die variëren van 10 ng/l tot ca. 400 ng/l. Uit de resultaten blijkt dat de instrumentele methode zowel voor BMK als PMK lineair is binnen dit gebied. De calibratiecurves van BMK en PMK zijn hieronder weergegeven.

**Figuur 3. Calibratiecurve van BMK (boven) en PMK (onder) bij analyse met GC/MS.**





#### 4.3.2 Detectiegrens

De detectiegrens is de kleinste hoeveelheid van een stof die nog met enige zekerheid kan worden aangetoond. Veelal wordt deze gedefinieerd als die hoeveelheid van de stof die in het chromatogram een signaal geeft dat drie keer hoger is dan de ruis in het chromatogram. De detectiegrens is geschat door de analyse van standaarden met gehalten die variëren van 2 tot 10 ng/ml. Uit de resultaten volgt dat de detectiegrens voor BMK en PMK 5 ng/ml in een extract bedraagt. Omdat er bij de SPME sampler geen extract wordt geïnjecteerd is het van belang deze detectiegrens ook uit te drukken als de absoluut geïnjecteerde hoeveelheid. Aangezien er een volume van 2 µl wordt geïnjecteerd komt de detectiegrens overeen met 10 pg absoluut van de geïnjecteerde stof.

#### 4.3.3 Herhaalbaarheid

De herhaalbaarheid geeft aan wat de spreiding in het resultaat is als een analyse een aantal keren na elkaar, meestal zes, door dezelfde analist wordt uitgevoerd. De herhaalbaarheid is vastgesteld bij twee concentratieniveaus, 10 en 100 ng/ml wat overeenkomt met 20 en 200 pg absoluut. Voor BMK bedraagt de herhaalbaarheid in beide gevallen  $\pm 6\%$ , voor PMK bedraagt ze  $\pm 4\%$  bij 10 ng/ml en  $\pm 8\%$  bij 100 ng/ml.

### 4.4 Keuze voor één type sampler

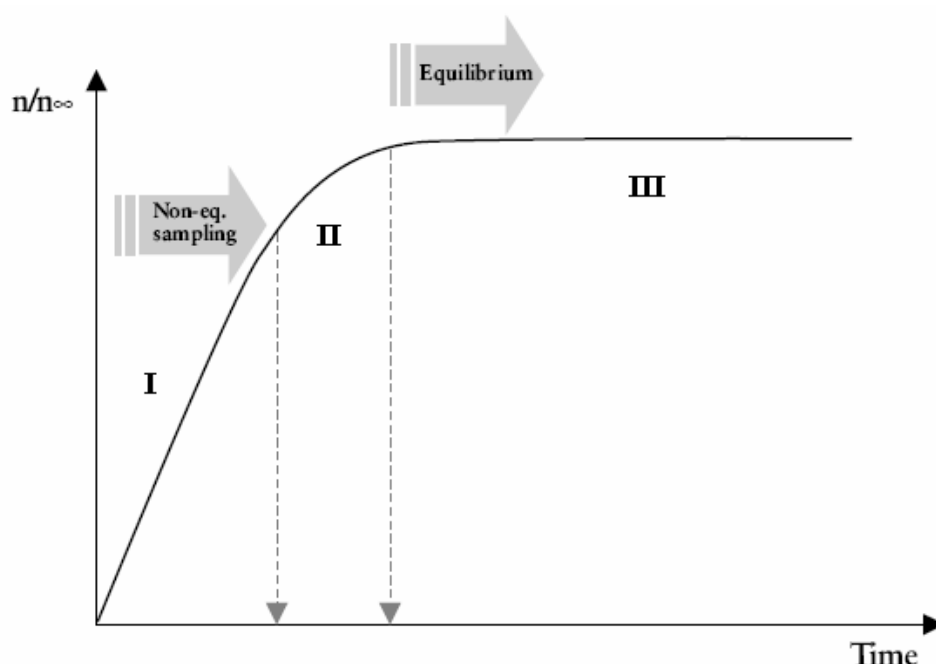
Bij de keuze voor welk van de twee typen samplers uiteindelijk gebruikt zal worden hebben we ons laten leiden door de gevoeligheid van de sampler. Een hogere gevoeligheid betekent immers dat er in het veld korter gemeten hoeft te worden. De Badge sampler heeft weliswaar een voorbewerking in de vorm van een extractie nodig maar omdat deze beperkt is lijkt dat geen onoverkomelijk bezwaar. Bijkomend voordeel van deze sampler is dat er een ingebouwde blanco is en dat het extract altijd nog beschikbaar is voor een heranalyse of contra-expertise. De SPME sampler daarentegen heeft geen voorbewerking nodig maar kan ook slechts één keer geanalyseerd worden. Het monster is daarna niet langer beschikbaar voor bijvoorbeeld een contra-expertise.

Om de gevoeligheid te testen zijn beide typen samplers blootgesteld aan een atmosfeer waarin lage concentraties BMK ( $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en PMK ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) aanwezig waren. De tijd dat de samplers werden blootgesteld aan deze atmosfeer varieerde van 7,5 minuten tot 1 week (10080 min). Na de blootstellingstijd werd de sampler uit de opstelling verwijderd en geanalyseerd. Het gehalte BMK en PMK op de sampler werd bepaald en uitgedrukt in ng absoluut. Met de blootstellingstijd werd hieruit de opnamesnelheid van de sampler bepaald.

#### 4.4.1 Badge sampler

Bij passieve monsterneming worden de stoffen opgenomen door het adsorbent in de sampler. De snelheid waarmee dit gebeurt kent drie verschillende stadia die zijn weergegeven in figuur 4. In het begin worden stoffen met een constante snelheid geadsorbeerd (fase I in figuur 4). Twee keer zolang bemonsteren betekent dus ook twee keer zoveel van de stof in de sampler. Er is in die periode sprake van een constante opnamesnelheid. Na een overgangperiode (fase II) waarin de opnamesnelheid afneemt, wordt een evenwichtssituatie bereikt waarna niet nog meer materiaal wordt opgenomen (fase III).

**Figuur 4. Het verloop van de adsorptie van een component in het adsorbent in de tijd**



De resultaten voor de Badge sampler zijn vermeld in tabel 2. De correlatiecoëfficiënt over de gehele periode is zowel voor BMK als PMK >0,999 wat lijkt te suggereren dat de opname over de gehele periode van een week lineair is geweest en dat we ons dus in fase I in figuur 4 bevinden. Hierbij moet echter worden bedacht dat de correlatiecoëfficiënt in hoge mate wordt bepaald door de langste blootstellingtijd. Het is dan ook beter te kijken naar de opnamesnelheid die ca. 15 ml/min bedraagt voor kortere blootstellingtijden maar voor zowel BMK als PMK afneemt naar ca. 10 ml/min bij langere blootstellingtijden. Het opnamegedrag is dus niet volledig lineair wat voornamelijk van belang is bij kwantitatieve analyse (bepaling van het gehalte).

**Tabel 2. Opnamegedrag Badge sampler.**

Badge sampler blootstelling (min)	BMK opname (ng)	BMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)	PMK opname (ng)	PMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)
7,5	-	-	-	-
60	11	16	-	-

120	19	14	9	14
480	73	13	29	12
960	139	13	52	11
3870	509	12	181	9,4
10080	1163	10	489	10
gem.		13		11
stdev.		1,8		2,0
rsd (%)		14		18
corr.coef.	>0,999		>0,999	

Gemiddeld bedraagt de opnamesnelheid ca. 12 cm<sup>3</sup>/min voor zowel BMK als PMK. Deze opnamesnelheid kan ook theoretisch geschat worden. Bij passieve monsterneming wordt verondersteld dat de concentratie van stoffen in de lucht  $C_A$  is, en de concentratie van dezelfde stoffen aan het oppervlak van het adsorbent nul, er bestaat dus een concentratiegradiënt. Daardoor vindt er een migratie van stoffen plaats van gebieden met een hoge naar gebieden met een lage concentratie. Deze migratie wordt voornamelijk bepaald door moleculaire diffusie die wordt beschreven door de eerste wet van Fick. Daaruit valt af te leiden dat de hoeveelheid of massa van de stof die door de sampler wordt geadsorbeerd wordt beschreven door vergelijking 1:

$$m = \frac{D_A A C_A t}{l} \quad (\text{verg. 1})$$

en ook:

$$U_A = \frac{D_A A}{l} \quad (\text{verg. 2})$$

waarin A het oppervlak van het adsorbent in de sampler is, l de afstand is waarover de concentratiegradiënt zich uitstrekt, en t de tijdsduur van de monsterneming is. Het is belangrijk te realiseren dat de afstand waarover de concentratiegradiënt zich uitstrekt, de afstand is waar de stoffen doorheen moeten diffunderen. Vergelijking 1 kan worden omgeschreven naar vergelijking 2 waaruit de opnamesnelheid  $U_A$  kan worden berekend. Deze opnamesnelheid wordt uitgedrukt in cm<sup>3</sup>/min of ml/min en geeft het fictieve volume lucht dat per minuut wordt bemonsterd. Dit volume is fictief omdat er uiteraard geen lucht door de sampler stroomt.

In de Badge sampler wordt het geïmpregneerde filter afgesloten door een kunststof plaatje met gaatjes. Het effectief open oppervlak, zeg maar het oppervlak van de som van de gaatjes, A in vergelijking 2 is 0,67 cm<sup>2</sup>. De dikte van het plaatje, de diffusieafstand l in vergelijking 2 is 0,25 cm. De diffusiecoëfficiënt,  $D_A$  in vergelijking 2, is voor BMK en PMK niet bekend maar kan op basis van waarden voor vergelijkbare componenten geschat worden op 0,06 cm<sup>2</sup>/sec. Invullen in vergelijking 2 resulteert in een verwachte opnamesnelheid van 10 cm<sup>3</sup>/min voor de Badge sampler. Het blijkt dat de praktisch bepaalde opnamesnelheid van 12 cm<sup>3</sup>/min goed overeen komt met de verwachte opnamesnelheid.

#### 4.4.2 De SPME sampler

De metingen in 4.4.1 zijn ook verricht met de SPME sampler. De resultaten daarvan zijn vermeld in tabel 3.

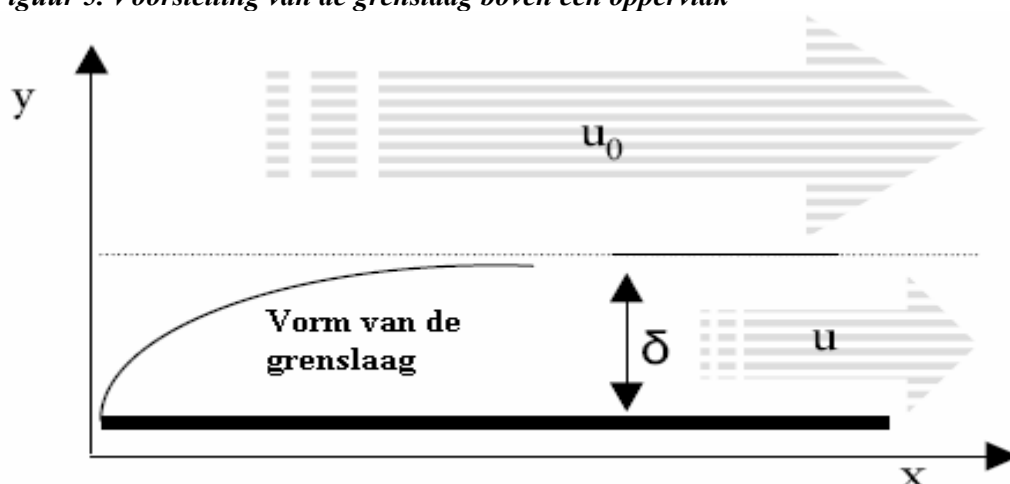


**Tabel 3. Opnamegedrag SPME sampler**

SPME sampler blootstelling (min)	BMK opname (ng)	BMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)	PMK opname (ng)	PMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)
7,5	0,28	3,3	0,1	2,5
60	2,9	4,2	1,0	3,3
120	5,1	3,7	1,4	2,4
480	15	2,8	4,3	1,8
960	32	3,0	9,2	1,9
3870	108	2,5	35	1,8
10080	-	-	-	-
gem.		3,3		2,3
stdev.		0,6		0,6
rsd (%)		20		25
corr.coef.	>0,997		>0,999	

Ook hier valt op dat, hoewel de correlatiecoëfficiënt  $>0,997$  is, de opname door de sampler toch niet lineair is omdat de opnamesnelheid afneemt van ca. 3,5 cm<sup>3</sup>/min bij kortere blootstellingstijden tot ca. 2 cm<sup>3</sup>/min bij blootstellingstijden van een week. Het is onduidelijk waarom de opnamesnelheid bij een blootstellingstijd van 7,5 min korter is dan die bij 60 min. Het omgekeerde was verwacht.

Uit de resultaten volgt een gemiddelde opnamesnelheid van 3,3 cm<sup>3</sup>/min voor BMK en 2,3 cm<sup>3</sup>/min PMK. Ook hier kan een theoretische schatting worden gemaakt van de opnamesnelheid van de sampler zei het met wat meer aannames (en dus onzekerheid) dan bij de Badge sampler. Wanneer een luchtstroom over een oppervlak (de coating op de fiber) gaat wordt de luchtstroom direct aan het oppervlak sterk vertraagd. Direct aan het oppervlak wordt de verondersteld dat de snelheid nul is. Er bestaat dus een snelheidsgradiënt loodrecht op het oppervlak die ook wel de grenslaag wordt genoemd. Dit is weergegeven in figuur 5 waarin  $\delta$  de dikte van de grenslaag weergeeft.

**Figuur 5. Voorstelling van de grenslaag boven een oppervlak**

In dit geval vormt de dikte van de grenslaag de afstand  $l$  in vergelijking 2 waardoor de componenten moeten diffunderen. De dikte van de grenslaag kan geschat worden met vergelijking 3 die gebaseerd is op het originele onderzoek van Pawliszyn.

$$\delta = \frac{9,52 \times r}{\text{Re}^{0,62} \text{Sc}^{0,38}} \quad (\text{verg. 3})$$

met  $\text{Re} = \frac{u2r}{\nu}$ , het Reynolds getal

en  $\text{Sc} = \frac{\nu}{D_A}$ , het Schmidt getal

verder is  $r$  de straal van de fiber,  $u$  de lineaire luchtsnelheid langs de fiber en  $\nu$  de kinematische viscositeit van lucht. De diameter van de fiber bedraagt 0,028 cm, de lengte van de fiber 1 cm. Het adsorptieoppervlak  $A$  is in dat geval 0,08 cm<sup>2</sup>. Uitgaande van een lineaire luchtsnelheid ( $u$ ) van 7 cm/sec, een kinematische viscositeit ( $\nu$ ) voor lucht van 0,15 cm<sup>2</sup>/sec en een gemiddelde diffusiecoëfficiënt  $D_A$  van 0,06 cm<sup>2</sup>/sec volgt een gemiddelde dikte van de grenslaag  $\delta$  van 0,1 cm. Na invullen in vergelijking 2 volgt hieruit een gemiddelde opnamesnelheid van 3 cm<sup>3</sup>/min. Ook hier blijken de praktisch bepaalde opnamesnelheden van 3,3 en 2,3 cm<sup>3</sup>/min goed overeen te komen met de verwachte opnamesnelheid.

#### 4.4.3 Definitieve keuze voor een sampler

Uit tabel 2 (Badge sampler) blijkt dat bij een blootstellingstijd van 7,5 min voor BMK en bij 7,5 en 60 min voor PMK geen opnamesnelheid kon worden bepaald omdat het gehalte in de sampler onder de detectiegrens van de methode lag. De resultaten voor 60 min (BMK) en 120 min (PMK) zijn schuin gedrukt weergegeven om aan te geven dat deze op het niveau van de detectiegrens liggen. De detectiegrens van de instrumentele analyse bedraagt 5 ng/ml. Het eindvolume van het extract dat resulteert na opwerking van een Badge sampler bedraagt 5 ml zodat er minimaal 25 ng op de sampler aanwezig moet zijn om de stof te kunnen detecteren. Veronderstellen we een concentratie in de omgevingslucht van 10 µg/m<sup>3</sup>, dan moet de sampler minimaal 210 min (3,5 uur) worden blootgesteld om een succesvolle meting te doen.

Uit tabel 3 (SPME sampler) blijkt dat deze ook bij een blootstellingsduur van 7,5 min zowel BMK als PMK kan aantonen. De detectiegrens van de instrumentele analyse van 5 ng/ml komt overeen met 0,01 ng absoluut. Veronderstellen we opnieuw een concentratie in de omgevingslucht van 10 µg/m<sup>3</sup>, dan moet de sampler minimaal 0,5 min worden blootgesteld om een succesvolle meting te doen. Ondanks de hogere opnamesnelheid van de Badge sampler moet de conclusie zijn dat de SPME sampler een factor 400 gevoeliger is. In de praktijk betekent dit dat de meting in het veld met de SPME sampler veel korter kan zijn dan met de Badge sampler. Zelfs als we ervan uitgaan dat de concentraties van BMK en PMK in de lucht op een verdachte locatie niet hoger zijn dan die van andere vluchtige organische componenten die normaliter in de lucht aanwezig zijn zoals benzeen en toluen (1-10 µg/m<sup>3</sup>), dan zou een monsterneming van maximaal 10 min voldoende moeten zijn om de aanwezigheid van BMK en PMK aan te tonen. Om die reden is ervoor gekozen het onderzoek voort te zetten met de SPME sampler.

#### 4.5 Invloed van omgevingsfactoren

Uit de resultaten in 4.4 blijkt dat de SPME sampler in staat is BMK en PMK met een grote gevoeligheid vast te stellen. Het is echter niet duidelijk wat de invloed is van omgevingsfactoren op

het gedrag van de sampler. Hiertoe is de invloed onderzocht van de parameters; tijdsduur monsterneming, concentratie, luchtsnelheid, luchtvochtigheid, temperatuur en de aanwezigheid van andere componenten in hogere concentraties. Of er sprake is van een invloed kan alleen worden geconcludeerd indien we een trend waarnemen of indien de afwijkingen groter zijn dan de herhaalbaarheid, of beter reproduceerbaarheid, van de methode. De laatste is dan ook eerst bepaald.

#### 4.5.1 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van de gehele methode

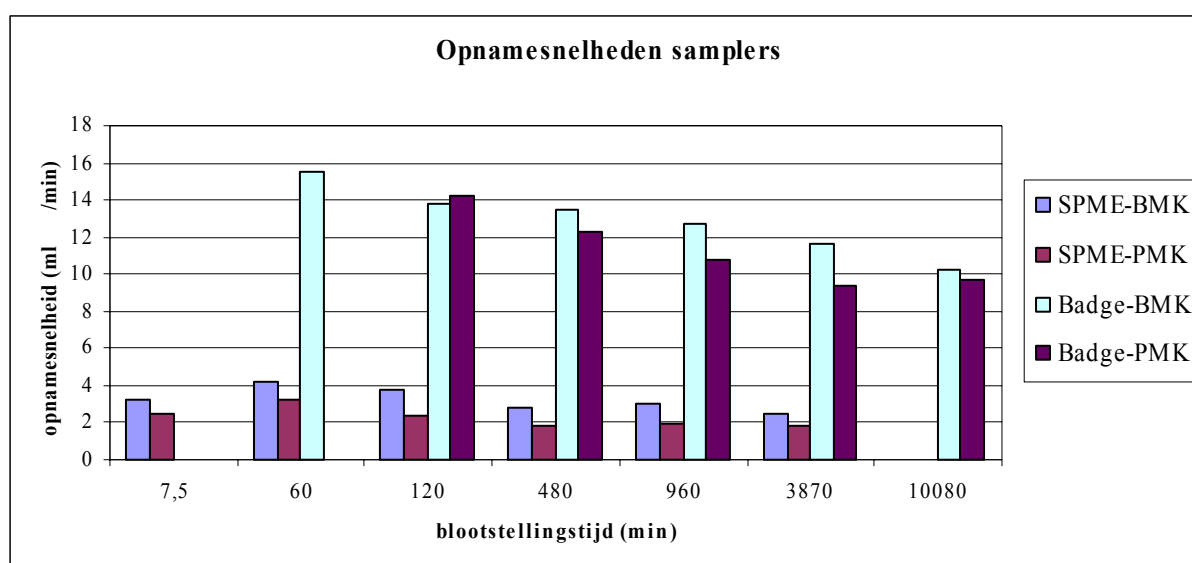
De herhaalbaarheid van de gehele methode, dat wil zeggen de monsterneming met een sampler en de aansluitende instrumentele analyse ervan, is vastgesteld door dezelfde fiber zes keer na elkaar te bemonsteren en de spreiding in de resultaten uitgedrukt als een standaarddeviatie te berekenen. Monsterneming vond plaats gedurende 60 min bij concentraties van 11 en 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  voor BMK en PMK. Uit de resultaten volgt een herhaalbaarheid van  $\pm 3\%$  voor BMK en  $\pm 9\%$  voor PMK.

De reproduceerbaarheid van de gehele methode is op dezelfde manier vastgesteld alleen zijn zes verschillende fibers gebruikt die op zes opeenvolgende dagen zijn bemonsterd en geanalyseerd. De reproduceerbaarheid bedroeg  $\pm 11\%$  voor BMK en  $\pm 8\%$  voor PMK.

#### 4.5.2 Invloed van de tijdsduur van de monsterneming op de opnamesnelheid

De metingen voor dit onderdeel zijn al in de tabellen in 4.4 vermeld. In figuur 6 zijn de opnamesnelheden van de SPME sampler uitgezet tegen de blootstellingtijden waaruit een duidelijke afname blijkt. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat de blootstellingtijden zich uitstrekken tot een week. De verschillen tussen naast elkaar liggende blootstellingtijden zijn doorgaans kleiner dan de reproduceerbaarheid, maar de trend geeft op den duur een duidelijke afname te zien. Aangezien het de verwachting is de monsterneming in de praktijk niet langer zal zijn dan één of enkele uren, is de invloed van de afname van de opnamesnelheid in die periode beperkt. Bovendien kan bij een kwantitatieve analyse ook gerekend worden met een opnamesnelheid die specifiek is voor een bepaalde blootstellingtijd.

**Figuur 6. Verloop opnamesnelheden tegen de blootstellingtijden**



#### 4.5.3 Invloed BMK en PMK concentraties op de opnamesnelheid

Het is uiteraard niet te voorspellen welke concentraties BMK en PMK op verdachte locaties in de lucht worden aangetroffen. Van adsorpties is echter bekend dat vooral bij hoge concentraties afwijkend gedrag kan optreden waarbij de opnamesnelheid doorgaans afneemt. Dit is onderzocht door de gehalten BMK en PMK in lucht te variëren. Hierbij moet worden opgemerkt dat het met het gebruikte gasgeneratiesysteem niet goed mogelijk was hogere concentraties te genereren zodat in dit geval metingen zijn uitgevoerd bij lagere concentraties.

De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in tabel 4 waaruit blijkt dat de opnamesnelheid voor BMK toeneemt bij lagere concentraties. Voor PMK lijkt dat ook het geval te zijn maar om onbekende reden variëren de resultaten nogal, er worden zowel hogere als een lagere opnamesnelheid gevonden. Ondanks deze afwijking lijkt het erop dat de opnamesnelheden toenemen bij lagere concentraties. Hoewel niet aangetoond is de verwachting dat als we dit extrapoleren naar hogere concentraties de opnamesnelheden van BMK en PMK in lucht verder zullen afnemen.

**Tabel 4. Invloed BMK/PMK concentraties op de opnamesnelheid**

BMK concentratie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	BMK opname (ng)	BMK opnamesnelheid ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	PMK concentratie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PMK opname (ng)	PMK opnamesnelheid ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )
11	2,9	4,2	4,7	1,0	3,3
2,8	0,77	4,6	1,2	0,10	1,4
1,0	0,38	6,1	0,43	0,27	11
0,37	0,14	6,1	0,15	0,06	6,0
0,19	0,08	6,6	0,08	0,08	17
gem.		5,5			7,6
stdev.		1,1			6,3
rsd (%)		19			82

#### 4.5.4 Invloed luchtsnelheid op de opnamesnelheid

In paragraaf 4.4.2 blijkt uit vergelijking 3 dat de luchtsnelheid van invloed is op de dikte van de grenslaag. Wordt de luchtsnelheid hoger dan neemt ook het Reynolds getal toe waardoor de dikte van de grenslaag kleiner wordt en de opnamesnelheid zal toenemen. Dit is onderzocht door de lineaire snelheid van de lucht langs de sampler te verhogen en opnieuw de opnamesnelheden te bepalen. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel 5 waaruit blijkt dat dit duidelijk van invloed is op de opnamesnelheid van BMK. Aangezien in vergelijking 3 het Reynolds getal tot de  $0,62^{\text{ste}}$  macht staat wordt verwacht dat een verdubbeling van de luchtsnelheid resulteert in een afname van de dikte van de grenslaag met een factor  $2^{0,62} = 1,5$  en eenzelfde toename van de opnamesnelheid. In de praktijk blijkt de toename bij een verdubbeling van de luchtsnelheid ongeveer een factor 1,3 te zijn. Voor PMK is beeld onduidelijk, de opnamesnelheid neemt wel wat toe maar lijkt toch redelijk constant. Overigens moet worden opgemerkt dat boven een bepaalde luchtsnelheid, de kritische luchtsnelheid, de opnamesnelheid niet meer toeneemt omdat het gedrag aan het oppervlak van de fiber verandert.

Ter informatie wordt vermeld dat de gemiddelde luchtsnelheid in binnenlucht varieert van 1 tot 10 cm/sec in ruimten waarin geen beweging plaats vindt ("stilstaande lucht"), en gemiddeld van 10 tot 40 cm/sec in ruimten waar wel beweging plaats vindt. In buitenlucht ligt de snelheid al snel boven 100 cm/sec.

**Tabel 5. Invloed van de luchtsnelheid op de opnamesnelheid**

luchtsnelheid (cm/sec)	BMK opname (ng)	BMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)	PMK opname (ng)	PMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)
2,2	0,43	2,5	0,36	5,1
4,9	0,59	3,5	0,46	6,5
10	0,79	4,7	0,35	5,0
20	1,0	5,9	0,41	5,8
41	1,2	7,0	0,41	5,8
gem.		4,7		5,7
stdev.		1,8		0,6
rsd (%)		38		11

#### 4.5.5 Invloed van de temperatuur op de opnamesnelheid

Om praktische redenen bleek het niet mogelijk de temperatuur te variëren. De ruimte waarin het gasgeneratiesysteem is opgesteld wordt op een constante temperatuur gehouden omdat de dosering, en daarmee de concentratie van de componenten in de lucht, temperatuur afhankelijk is. Op basis van vergelijking 3 kan echter wel iets worden gezegd over de invloed van de temperatuur. Bij een toename van de temperatuur zal namelijk ook de kinematische viscositeit van lucht toenemen. Omdat deze bij het Reynolds getal in de noemer en bij het Schmidt getal in de teller staat, zal het effect hiervan op de dikte van de grenslaag beperkt zijn. In literatuur wordt wel een temperatuureffect vermeld maar dit is van toepassing bij de zogenaamde evenwichtmonsterneming (fase III in figuur 4). In dat geval wordt bij een hogere temperatuur het evenwicht sneller bereikt. Bij monsterneming in het lineaire gebied wordt daarom slechts een minimaal effect verwacht.

#### 4.5.6 Invloed van vocht op de opnamesnelheid

Met het gasgeneratiesysteem kan ook vocht worden toegevoegd aan de lucht die gebruikt wordt om een gasstroom te produceren. Op die manier zijn een aantal vochtgehalten gemaakt en is gekeken naar de invloed op de opnamesnelheid. Voor de goede orde, alle andere experimenten zijn uitgevoerd bij een relatieve luchtvochtigheid van 0 %RH. De resultaten van de metingen zijn weergegeven in tabel 6 en daaruit blijkt er geen duidelijke invloed is van de luchtvochtigheid op de resultaten. Dit was ook verwacht omdat de coating op de fiber, CAR/PDMS, relatief hydrofoob is en dus niet makkelijk water zal adsorberen. In de literatuur wordt in een enkel geval de invloed van de luchtvochtigheid bepaald. Voor de adsorptie van aromatische koolwaterstoffen blijkt een relatieve luchtvochtigheid van 50% en 75% geen verschil te maken. Wel blijkt de totaal geadsorbeerde hoeveelheid component in de evenwichtssituatie iets lager te zijn.

**Tabel 6. Invloed luchtvochtigheid op de opnamesnelheid**

luchtvochtigheid (%RH)	BMK opname (ng)	BMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)	PMK opname (ng)	PMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)
0	2,9	4,3	0,36	3,5
20	2,8	4,1	0,46	4,6
40	4,0	5,9	0,35	3,7
60	3,7	5,5	0,41	4,0

gem.	4,9	3,9
stdev.	0,9	0,5
rsd (%)	18	12

#### 4.5.7 Invloed aanwezigheid andere componenten op de opnamesnelheid

In omgevingslucht komen uiteraard ook altijd andere componenten voor. Zo worden in buitenlucht altijd lage gehalten alkanen en aromatische en gechloreerde koolwaterstoffen aangetroffen. De gehalten van deze componenten in buitenlucht variëren globaal van 0,1 tot 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . In binnenlucht kunnen de gehalten van deze stoffen gemakkelijk een factor 10 hoger zijn, op de werkplek zelfs een factor 100. Bij de adsorptie op de fiber kunnen deze componenten concurreren met BMK en PMK waardoor de opnamesnelheid daarvan afneemt. Daarom is de opname van BMK en PMK bepaald in de aanwezigheid van een mengsel van toluen, xyleen en benzaldehyde. De keus van deze potentiële interferenties was beperkt tot componenten die in het gasgeneratiesysteem aanwezig waren. Aan de andere kant zijn toluen en xyleen relevant vanwege hun veelvuldige toepassing als oplosmiddel en is benzaldehyde relevant vanwege de structurele overeenkomst met BMK.

Uit de resultaten in tabel 7 blijkt dat de opnamesnelheid van de fibers voor PMK niet wordt beïnvloed door de aanwezigheid van andere componenten in de lucht. Voor BMK wordt juist een toename van de opnamesnelheid vastgesteld die echter nog juist binnen de reproduceerbaarheid van de methode valt. Verder moet bij de resultaten worden bedacht dat de gehalten BMK en PMK in de lucht ca. 3 en 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bedragen terwijl de gehalten toluen, xyleen en benzaldehyde ca. 100, 100 en 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bedragen. De gehalten van de individuele interferenties zijn dus 30 tot 400 keer hoger dan die van BMK en PMK en voor het totaal zelfs 200 tot 600 keer hoger.

**Tabel 7. Invloed van andere stoffen op de opnamesnelheid**

interferenties (600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	BMK opname (ng)	BMK opnamesnelheid ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	PMK opname (ng)	PMK opnamesnelheid ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )
geen	0,57	3,3	0,29	4,1
tolueen				
xyleen	0,62	3,7	0,28	4,0
benzaldehyde				

#### 4.5.8 Bewaartijd van monsters

Hoewel het gewoonlijk de wens zal zijn monsters zo snel mogelijk te analyseren kan het voorkomen dat monsters enige tijd bewaard moeten worden of dat de analyse om enige reden vertraging oploopt. De vraag die zich dan voordoet is hoe lang een monster bewaard kan worden. Dit is onderzocht door zes samplers te beladen, drie ervan direct te analyseren en de andere drie na zeven dagen te analyseren. Gedurende de periode van 7 dagen zijn de buizen in een afgesloten koker bij kamertemperatuur bewaard. De resultaten zijn weergegeven in tabel 8 waaruit blijkt dat er geen sprake is van een aantoonbare afname van het gehalte op de monsternemers na een periode van 7 dagen. Voor BMK is er mogelijk wel sprake van een afname maar dit kan pas met zekerheid worden gezegd als de proef langer wordt voortgezet. Het huidige resultaat valt nog binnen de reproduceerbaarheid van de methode waardoor geconcludeerd wordt dat de bewaartermijn van bemonsterde samplers minimaal 7 dagen is.

**Tabel 8. Bewaartijd van beladen samplers**

bewaartijd (dagen)	BMK gehalte (ng)	BMK verschil (%)	PMK gehalte (ng)	PMK verschil (%)
0	1,51		1,00	
7	1,41	-6,7	1,01	+0,5

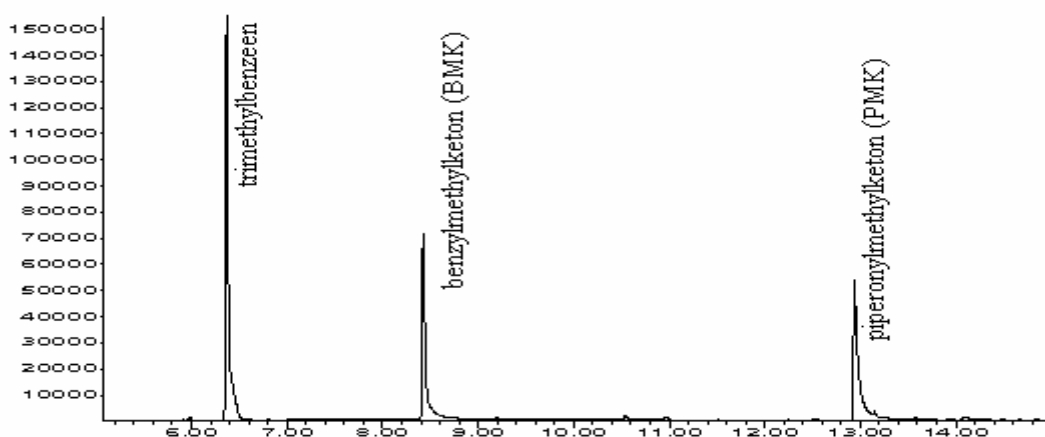
#### 4.6 Selectiviteit van de methode

Uit een samenvatting van de resultaten van 4.5 blijkt dat vooral de luchtsnelheid en waarschijnlijk de concentratie een duidelijke invloed hebben op de opnamesnelheid van BMK en PMK. Onder normale omstandigheden is de verwachting dat deze invloed beperkt zal blijven tot een factor 2. Ook moet duidelijk zijn dat deze invloeden voornamelijk betrekking hebben op het kwantitatieve resultaat, de concentratie van de componenten in de lucht. De invloed op het kwalitatieve resultaat, het vaststellen van de aan- of afwezigheid van BMK en PMK in de lucht, wordt er nauwelijks door beïnvloed. In het ergste geval zal de detectiegrens een factor 2 slechter zijn dan oorspronkelijk vastgesteld. Wel van belang is echter de invloed van potentiële interferenties die geïdentificeerd worden als BMK en PMK. Uit de resultaten in 4.5.7 blijkt dat dit voor toluene, xyleen en benzaldehyde niet het geval is ook al zijn de concentraties daarvan 100 keer hoger dan die van BMK en PMK.

De selectiviteit wordt in deze methode voornamelijk bepaald door de instrumentele analyse. De SPME sampler zelf is nauwelijks selectief en adsorbeert de meeste componenten. Enerzijds is dit een voordeel omdat het betekent dat als BMK of PMK aanwezig zijn het onwaarschijnlijk is dat deze niet opgenomen zullen worden. Vals negatieve resultaten, BMK of PMK wel aanwezig maar niet gedetecteerd zijn daardoor niet zo waarschijnlijk. Anderzijds is het een nadeel omdat ook componenten die op BMK of PMK lijken, maar het niet zijn, worden geadsorbeerd. Dergelijke componenten zouden aanleiding kunnen geven tot zogenaamde vals positieve resultaten, BMK of PMK niet aanwezig maar wel gedetecteerd. Om dergelijke vals positieve resultaten te voorkomen moet de instrumentele analyse methode voldoende selectief zijn. Deze selectiviteit moet worden bereikt met de instrumentele analysemethode, in dit geval GC/MS.

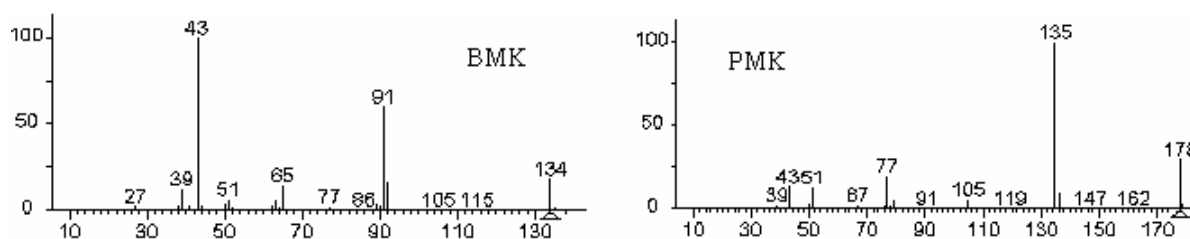
Met gaschromatografie (GC) wordt het monster met een bepaalde gasstroom door een dunne kolom gecoat met een adsorbent geleid. Omdat de ene stof een grotere affiniteit met het adsorbent heeft dan de andere zal de verblijftijd van de stoffen in de kolom verschillen. Als men het signaal van de detector na injectie tegen de tijd uitzet dan wordt een chromatogram verkregen zoals in figuur 7.

**Figuur 7. Chromatogram van een analyse van trimethylbenzeen, BMK en PMK**



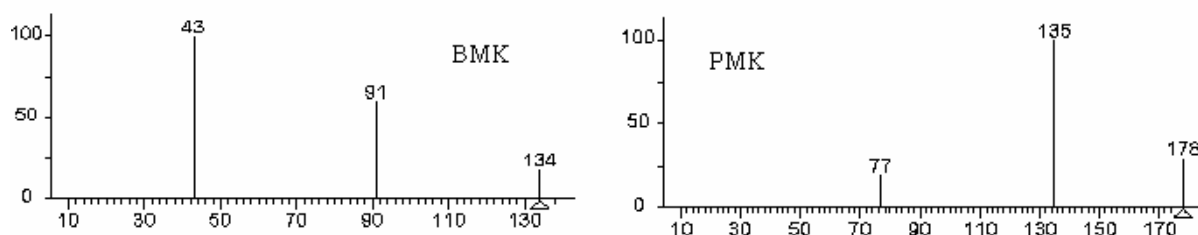
De meeste GC detectoren produceren slechts één signaal waardoor identificaties uitsluitend plaats kunnen vinden op basis van retentietijd. Bij massaspectrometrie (MS) kan deze identificatie echter plaatsvinden op veel meer signaalsporen tegelijk. Hierdoor kan met één enkele GC/MS analyse een hoge mate van selectiviteit worden bereikt waarbij de hoogste selectiviteit wordt bereikt als de massaspectrometer in de zogenaamde full-scan mode wordt gebruikt. Daarbij wordt van elke piek in het chromatogram een volledig massaspectrum opgenomen. De massaspectra van BMK en PMK zijn weergegeven in figuur 8.

**Figuur 8. Massaspectra van BMK en PMK**



In veel gevallen wordt echter niet gekeken naar het gehele massaspectrum maar naar enkele karakteristieke pieken daarin. Dat is ook in dit onderzoek gedaan omdat op die manier een detectiegrens kan worden gehaald die 10 tot 100 keer lager is. De massaspectra vereenvoudigen daardoor tot die in figuur 9 waarin de meest karakteristieke ionmassa's zijn opgenomen. Behalve de massa's zelf zijn ook hun onderlinge intensiteitsverhoudingen karakteristiek. Dit wordt ook wel de ratio genoemd. De centrale vraag is nu of bij gebruik van deze vereenvoudigde massaspectra de selectiviteit voldoende hoog is om een betrouwbare identificatie te waarborgen.

**Figuur 9. Vereenvoudigde massaspectra van BMK en PMK**





Voor die selectiviteit kan het begrip “Identification Power” (IP) worden gebruikt. Deze methode is afgeleid van het Probability Based matching (PBM) zoekalgoritme dat gebruikt wordt voor de vergelijking van massaspectra. De  $IP_{MS}$  wordt als volgt bepaald:

$$IP_{MS} = \frac{\log\left(\frac{N_{hits}}{N_{tot}}\right)}{\log(0,5)} \quad (\text{verg. 4})$$

waarin  $N_{hits}$  het aantal hits is dat een bepaalde zoekactie in de massaspectrale database oplevert en  $N_{tot}$  het totaal aantal massaspectra in de database voorstelt. In feite wordt op deze manier de kans op voorkomen uitgedrukt als macht van 0,5 (kans van  $(0,5)^{IP} = \text{één op } 2^{IP}$ ). Deze berekening kan ook worden uitgevoerd voor meerdere massa's en voor de onderlinge verhoudingen tussen die massa's, dus:

$$IP_{MS} = IP_{massa1} + IP_{ratio1} + IP_{massa2} + IP_{ratio2} + \dots \quad (\text{verg. 5})$$

Ook de gaschromatograaf draagt bij aan de selectiviteit van de GC/MS analyse. Met behulp van de retentiedatabases kan op dezelfde wijze als hiervoor een  $IP_{GC}$  worden berekend. Als dit wordt gedaan voor duizenden verbindingen waarvoor retentiegegevens beschikbaar zijn op een typische capillaire kolom en waarbij gewerkt met een zoekvenster van circa 20 seconden, dan blijkt dat  $IP_{GC}$  een waarde heeft van 4 of hoger. De totale IP waarde van de gehele instrumentele analysemethode voor een bepaalde component is nu:

$$IP_{GC/MS} = IP_{GC} + IP_{MS} \quad (\text{verg. 6})$$

De NIST database kent ongeveer 100.000 stoffen waarvan het niet zeker is of deze allemaal daadwerkelijk met GC/MS kunnen worden bepaald. Als criterium hanteren we daarom dat niet meer dan 100.000 ( $2^{16,5}$ ) stoffen met GC/MS bepaald kunnen worden. Het verdient dus aanbeveling te streven naar een  $IP_{GC/MS}$  waarde van minimaal 17. De berekening van  $IP_{GC/MS}$  voor de instrumentele analysemethode voor BMK en PMK zijn uitgevoerd met een NIST database. Daarbij zijn als criteria gehanteerd dat de gevonden ratio 20% mag afwijken bij ratio's boven de 50% en 40% mag afwijken bij ratio's onder 50%. De resultaten zijn vermeld in tabel &&&&.

**Tabel 9. Berekeningen van  $IP_{GC/MS}$  waarden bij gekozen massa's (m/z) en ratios**

<b>BMK</b>						
<b>n</b>	<b>m/z</b>	<b>ratio</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b><math>IP_{MS}</math></b>	<b><math>IP_{GC/MS}</math></b>
1	43	100	50	100	3	7
2	91	60	48	72	8	12
3	134	18	11	25	10	14
4	135	2	1	3	14	18
<b>PMK</b>						
<b>n</b>	<b>m/z</b>	<b>ratio</b>	<b>min</b>	<b>max</b>	<b><math>IP_{MS}</math></b>	<b><math>IP_{GC/MS}</math></b>

1	135	100	50	100	6	10
2	178	29	17	41	11	15
3	77	20	12	28	13	17
4	179	3	2	4	14	18

In veel gevallen wordt met drie massa's een zodanig hoge IP-waarde verkregen, dat meestal minder dan tien verbindingen uit de NIST database aan de zoekwaarden voldoen. Voor PMK is dat ook inderdaad het geval. Met de selectie van de massa's 135, 178 en 77 en de gestelde criteria is de selectiviteit voldoende om PMK in te identificeren in de 100.000 stoffen in de database. Voor BMK ligt dat moeilijker, het massaspectrum van BMK is te algemeen en er zijn meer massa's nodig. Een  $IP_{GC/MS}$  waarde van 18 wordt alleen gehaald indien ook de M+1 massa wordt toegevoegd. Doordat deze echter maar een intensiteit heeft van 2% ten opzichte van de grootste piek in het massaspectrum is het waarschijnlijk dat deze piek bij lage concentraties (kleiner dan 50 keer de detectiegrens) niet zichtbaar zal zijn. De selectiviteit is daardoor beperkter waardoor statistisch 10 op de 100.000 componenten in de database aan de criteria voor BMK zullen voldoen.

#### 4.7 Blanco ontwikkeling, houdbaarheid en memory effecten

##### 4.7.1 Blanco ontwikkeling

De SPME sampler wordt op enig moment voorafgaand aan de monsterneming geconditioneerd, dat wil zeggen ontdaan van mogelijke verontreinigingen. Dit gebeurt door de fiber in een inerte gasstroom te verhitten tot een temperatuur juist boven de temperatuur die bij de analyse wordt gebruikt en gedurende ca. 30 min. De sampler wordt daarna schoon verondersteld, wat gecontroleerd wordt door steekproefsgewijs een aantal van de geconditioneerde samplers te analyseren. Na de conditionering wordt de fiber teruggeschoven in de naald van de sampler. Als de sampler op deze manier bewaard wordt kan er verontreiniging optreden doordat de naald open is en de fiber dus nog steeds in contact staat met de omringende lucht. Of dit ook daadwerkelijk gebeurt en in welke mate is onderzocht door SPME samplers waarvan de fiber niet is uitgeschoven in het gasgeneratiesysteem te bemonsteren.

**Tabel 10. Opnamesnelheid SPME sampler bij een niet uitgeschoven fiber**

Fiber diepte in naald (cm)	BMK opname (ng)	BMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)	PMK opname (ng)	PMK opnamesnelheid (cm <sup>3</sup> /min)
0,1 – 1,0	0,039	0,0037	0,054	0,0051

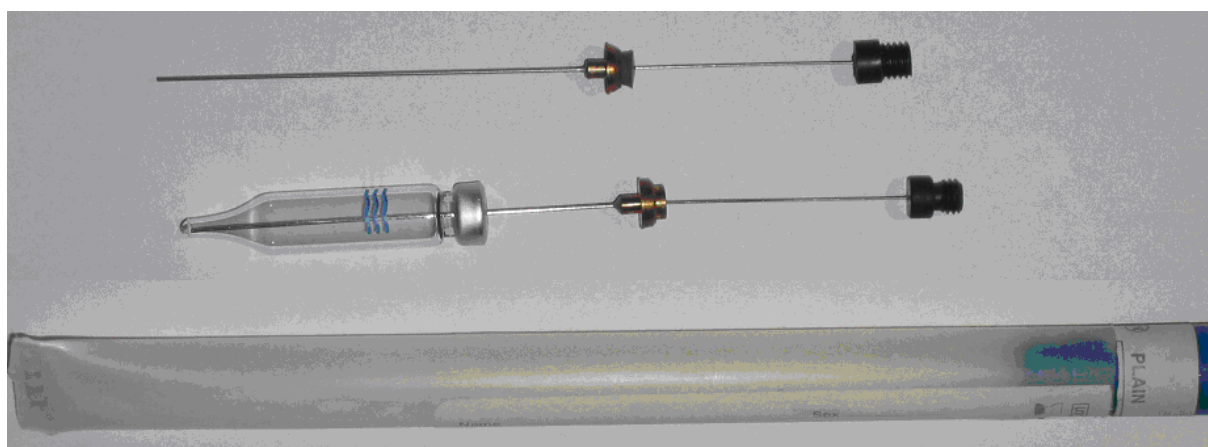
Uit de resultaten in tabel 10 blijkt dat er inderdaad sprake is van een opname door de sampler waarbij de opnamesnelheden voor BMK en PMK ca. 0,005 cm<sup>3</sup>/min bedragen wat ca. 1000 keer lager is dan de opnamesnelheid bij een uitgeschoven fiber. Ook in dit geval kan op basis van vergelijking 2 een schatting gemaakt worden van de opnamesnelheid. De diameter van de fiber bedraagt 0,028 cm wat resulteert in een oppervlak A van 0,0006 cm<sup>2</sup>. Hoe ver de fiber was ingeschoven tijdens de metingen is niet exact bekend en kan tussen 0,1 en 1 cm hebben gelegen. Voor de berekening gaan we uit van 0,5 cm. Met een diffusiecoëfficiënt van 0,06 cm<sup>2</sup>/sec resulteert dit in een opnamesnelheid van 0,0045 cm<sup>3</sup>/min wat goed overeen komt met de praktisch gevonden opnamesnelheden. Ook een SPME sampler met een niet uitgeschoven fiber neemt dus componenten op. Dat betekent ook dat het

inschuiven van de naald alleen niet voldoende is, ook al is de opnamesnelheid laag er zal zich in de loop van de tijd een blanco ontwikkelen. Daarom is voor het bewaren van de geconditioneerde samplers een alternatief bedacht.

#### 4.7.2 Houdbaarheid van geconditioneerde fibers

Eenmaal geconditioneerde fibers worden bewaard door de naald door het septum van een glazen 0,5 ml GC-vial te prikken. Omdat de naald nu verder van de omringende lucht is afgesloten kan deze ook geen componenten meer opnemen (anders dan componenten die aanwezig zijn in de 0,5 ml lucht in de GC-vial. Omdat de SPME sampler als geheel toch een kwetsbaar instrument blijft wordt deze opgeborgen in kunststof koker die wordt afgesloten met een dop zoals te zien is in figuur 10.

**Figuur 10. Opbergsysteem voor SPME samplers**



De houdbaarheid van geconditioneerde SPME samplers die op deze manier zijn opgeborgen is onderzocht door een aantal samplers te conditioneren en vervolgens te analyseren na perioden van één week, twee weken en één maand. De SPME samplers werden bij kamertemperatuur en in het donker bewaard. Uit de resultaten blijkt dat ook na één maand in de analyse geen componenten zijn aangetroffen die typisch zijn voor omgevingslucht. Daaruit wordt geconcludeerd dat de samplers na conditionering minimaal één maand houdbaar zijn.

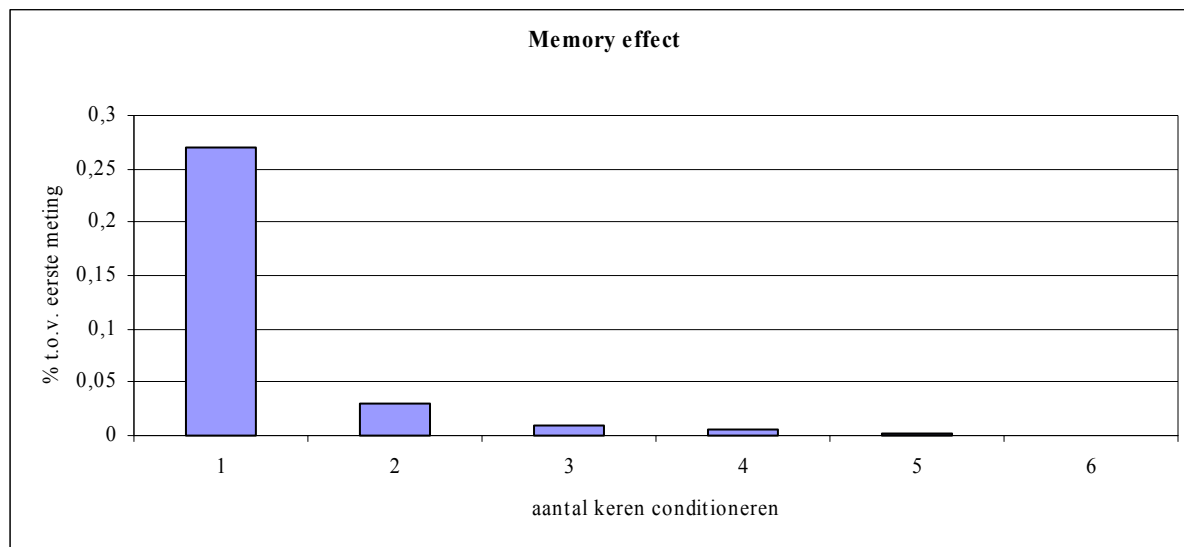
#### 4.7.3 Memory effecten van SPME samplers

Normaliter worden SPME samplers na een analyse geconditioneerd en opnieuw gebruikt. Het moet dan wel zeker zijn dat de componenten van een voorgaande monsterneming ook echt van de sampler verwijderd zijn na de conditionering. Wordt een SPME sampler aan een hoge concentratie van een stof blootgesteld dan zal er na adsorptie aan het oppervlak van de fiber ook een diffusie in de coating van de fiber plaatsvinden, adsorptie veranderd in absorptie. In dat geval zou de standaard conditionering van de sampler wel eens onvoldoende kunnen zijn.

Dit aspect is onderzocht door een sampler gedurende 16 uur met uitgeschoven fiber in een afgesloten flesje direct boven een hoeveelheid pure PMK te plaatsen. Hierbij is voor PMK gekozen omdat deze moeilijker te desorberen is dan het vluchtiger BMK. De sampler is vervolgens geanalyseerd, 15 minuten geconditioneerd bij 300°C, voor de tweede keer geanalyseerd, weer 15 minuten geconditioneerd bij 300°C, enzovoorts. De resultaten hiervan zijn opgenomen in figuur 11 waaruit blijkt dat er inderdaad sprake is van een memory effect. Toch is het signaal van de tweede meting nog

slechts 0,25% van de eerste meting wat meevalt als we bedenken dat er sprake is geweest van een extreme blootstelling. Als dit memory effect altijd zou optreden (wat niet de verwachting is) dan zou bij een opname van meer dan 400 keer de detectiegrens, dus een opname van 4 ng, theoretisch een memory effect kunnen optreden. Praktisch is dit echter niet te verwachten en het is ook tijdens het onderzoek in geen enkel geval waargenomen.

**Figuur 11. Memory effect na een extreme belading met PMK**



## 4.8 Praktijkmetingen

### 4.8.1 Metingen rond een gesimuleerd XTC laboratorium

Als voorbereiding op echte praktijkmetingen is in een leegstaande ruimte een XTC laboratorium gesimuleerd. In de ruimte zijn twee schaaltes met BMK en PMK neergezet waarbij de verdamping van deze stoffen de verliezen moest simuleren die in een echt laboratorium als gevolg van handelingen met deze stoffen optreden. Na een nacht conditioneren van de ruimte blijkt echter dat de concentraties door verdamping niet zo hoog oplopen, waarschijnlijk mede als gevolg van de ventilatie van de ruimte. Metingen met SPME samplers in de ruimte wijzen uit dat de concentraties BMK en PMK in de ruimte zich gestabiliseerd hebben op een niveau van ca. 200 en 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . In en rond deze ruimte zijn vervolgens een aantal metingen met SPME samplers uitgevoerd. Er zijn metingen in de ruimte zelf uitgevoerd resultaten zijn samengevat in tabel 11.

De resultaten geven aan dat BMK door de hogere gehalten in bijna alle situaties wordt aangetroffen. De meting van het gehalte BMK in de ruimte zelf met een monsterduur van slechts 15 seconden geeft een aardige indruk van de gevoeligheid van de methode. Zelfs na zo'n korte periode blijkt het gehalte op de sampler nog altijd 30 keer hoger te zijn dan de detectiegrens van de methode zodat gesproken mag worden van een betrouwbare meting. Ook metingen door een sampler door het sleutelgat van de deur naar de ruimte te steken blijken een goede indruk te geven van de aanwezigheid van BMK, maar ook van het gehalte ervan in de ruimte. Opvallend is dat de gehalten die zijn gevonden op een sampler die voor het sleutelgat buiten de ruimte was bevestigd, op samplers op de vloer voor de deur (er bevond zich een duidelijke kier onder de deur), en vooral voor het open raam aanzienlijk lager zijn. Achteraf lijkt dit te komen doordat er geen sprake is van een luchtstroming vanuit de ruimte naar de omgeving (waarom immers ook). Als de ruimte voorzien zou zijn van een actieve afzuiging is het zelfs waarschijnlijk dat er buiten de ruimte niets gemeten zou zijn omdat er in de ruimte zelf sprake is van een geringe onderdruk waardoor er alleen maar lucht de ruimte instroomt en er geen BMK of PMK

verontreinigde lucht naar buiten stroomt. In het geval van het open raam blijkt de concentratie in de ruimte gedurende de nacht bovendien te zijn afgenomen, waarschijnlijk doordat verliezen als gevolg van ventilatie groter zijn dan de aanvoer door verdamping.

Behalve BMK is ook PMK in veel gevallen nog goed aantoonbaar ondanks de relatief lage concentratie van  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in de ruimte zelf. Wel is duidelijk dat we in dit geval bij metingen buiten de ruimte zelf in de buurt van de detectiegrens van de methode komen. Omdat de meeste metingen zijn verricht met een meettijd van 5 of 15 min is er echter wel ruimte voor verbetering door een langere meettijd te kiezen. Zo wordt er op 6 meter afstand wel een signaal gevonden als een volledige nacht wordt bemonsterd.

**Tabel 11. Overzicht van metingen in en rond een gesimuleerd XTC lab**

stof	locatie	meetijd (min)	gehalte (ng)	aantal keren boven detectiegrens
<b>BMK</b>	in simu XTC lab	0,25	0,31	31
	in simu XTC lab	1	1,2	117
	in simu XTC lab	5	5,0	503
	in simu XTC lab	15	16	1570
	via sleutelgat	1	0,84	84
	voor sleutelgat buitenzijde	5	0,88	88
	op de grond voor de deur, 10 cm	5	0,28	28
	op de grond voor de deur, 50 cm	5	0,09	9
	op de grond voor de deur, 100 cm	5	0,01	1
	buiten voor open raam, 1 meter	15	0,23	23
	buiten voor open raam, 3 meter	15	0,01	1
	buiten voor open raam, 6 meter	15	<0,01	-
	buiten voor open raam, 6 meter	960	0,04	4
<b>PMK</b>	in simu XTC lab	0,25	0,03	3
	in simu XTC lab	1	0,14	14
	in simu XTC lab	5	0,66	66
	in simu XTC lab	15	1,9	187
	via sleutelgat	1	0,10	10
	voor sleutelgat buitenzijde	5	0,10	10
	op de grond voor de deur, 10 cm	5	0,03	3
	op de grond voor de deur, 50 cm	5	0,01	1
	pp de grond voor de deur, 100 cm	5	<0,01	-
	buiten voor open raam, 1 meter	15	0,03	3
	buiten voor open raam, 3 meter	15	<0,01	-
	buiten voor open raam, 6 meter	15	<0,01	-
	buiten voor open raam, 6 meter	960	0,01	1

#### 4.8.2 Metingen aan kleding en in auto's

Behalve metingen in en om de ruimte zelf zijn er ook metingen uitgevoerd aan kledingsstukken die in de ruimte zijn geweest. In eerste instantie ging het daarbij om lapjes stof van 20 bij 20 cm die gedurende de nacht in het XTC lab waren achtergelaten. De lapjes zijn uit de ruimte verwijderd,

opgeborgen in schone plastic zakjes en overgebracht naar het reguliere laboratorium. Hier is de aanwezigheid van BMK en PMK op de lapjes bepaald door de naald van de SPME sampler door het plastic zakje te steken en gedurende 1 min te bemonsteren. In alle gevallen leverde dit een duidelijk signaal op voor de aanwezigheid van BMK en PMK. De hoogte van het signaal lag in alle gevallen ca. 100 keer boven de detectiegrens van de methode.

Vervolgens zijn deze experimenten herhaald met een volledig kledingsstuk, in dit geval een jas die werd gedragen door een medewerker die vijf minuten in het XTC lab heeft rondgelopen. Nadat medewerker en jas uit het XTC lab waren verwijderd is de jas overgebracht in een schone vuilniszak en naar het reguliere laboratorium gebracht. Uit deze zak zijn monsters genomen met SPME samplers met een meettijd van 1 en 15 minuten. In beide gevallen kon de aanwezigheid van BMK en PMK duidelijk worden aangetoond.

Als laatste zijn metingen uitgevoerd in een auto bestuurd door een medewerker die een jas droeg die gedurende 30 min aanwezig was geweest in het XTC lab. Voordat de medewerker in de auto plaats nam zijn blanco monsters genomen met een meettijd van 15 min. Hierop werd geen BMK of PMK aangetroffen. Vervolgens zijn vier 15 min monsters genomen, twee voorin de auto (luchttoevoer) en twee achterin (luchtafvoer), terwijl met de auto werd rondgereden. Uit de resultaten blijkt opnieuw de aanwezigheid van BMK en PMK. De grootte van de pieken in het chromatogram ligt nog altijd 10 tot 20 keer boven de detectielimiet van de methode. Verder valt op dat de hoeveelheid BMK en PMK op de samplers achter in de auto groter is dan op de samplers voor in de auto. Gezien de luchtstroming in de auto werd dat ook verwacht.

#### 4.8.3 Achtergrondmetingen in steden

Op verschillende locaties in Zwolle, Apeldoorn en Amsterdam zijn metingen verricht in de buitenlucht of in ruimtes, winkels en openbare gebouwen. Alle metingen zijn uitgevoerd met SPME samplers met CAR/PDMS fibers en met een meettijd van 15 min. Deze metingen zijn niet gedaan om te onderzoeken of BMK of PMK aanwezig zijn op deze locaties, maar juist als een controle op vals positieve resultaten. De locaties betreffen dan ook allen onverdachte locaties die in het geval van Amsterdam in samenspraak met de Politie zijn geselecteerd. De resultaten zijn samengevat in tabel 12.

Geen enkele van de metingen resulteerde in een positieve identificatie van BMK of PMK. Ook locaties waar een sterke geur in de lucht hing zoals in de drogisterij, de parfumerie en bij het benzinestation gaven geen signaal voor BMK of PMK. Trimethylbenzeen (TMB) is gaandeweg het project toegevoegd als een controle om vast te stellen of een SPME sampler ook daadwerkelijke is blootgesteld aan de lucht. Zowel binnen- als buitenlucht bevat namelijk TMB meestal in concentraties tussen 0,5 en 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , en het resultaat dient enkel als een controle van een succesvolle blootstelling van de SPME sampler.

**Tabel 12. Overzicht van metingen op onverdachte locaties**

Locatie	datum	BMK	PMK	TMB
Slaapkamer (Zwolle)	2-2-2005	-	-	nb
Trein van Zwolle naar Deventer	2-2-2005	-	-	nb
Tunnel station Apeldoorn	2-2-2005	-	-	nb
Interieur auto (Toyota Picknick)	3-2-2005	-	-	nb
Praxis doe-markt (Zwolle)	3-2-2005	-	-	nb
AH supermarkt (Zwolle-zuid)	3-2-2005	-	-	nb
Esso benzine station (Zwolle-zuid)	3-2-2005	-	-	nb

Tuinland drogisterij (Marslanden Zwolle)	3-2-2005	-	-	nb
Assendorp (Zwolle)	3-2-2005	-	-	nb
Douglas parfumerie (Apeldoorn)	16-2-2005	-	-	nb
Orangerie binnenstad (Apeldoorn)	16-2-2005	-	-	nb
Snelweg A1 (Apeldoorn)	16-2-2005	-	-	nb
Interieur buslijn 95 (Zwolle-Apeldoorn)	17-2-2005	-	-	nb
Vrije Universiteit (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	1,4
Leueninglaan (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	0,9
Beethovenstraat (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	1,5
Willem Froger plein (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	1,2
Hermanus van der Tuukhof (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	0,9
Riekerhof (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	0,8
Pr. Irenestraat (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	1,1
Wally Moespad (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	1,1
orlyplein (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	0,8
Raderweg 1 (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	0,9
Raderweg 2 (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	0,8
Hatostraat (Amsterdam)	30-3-2005	-	-	0,6
Uitgang van C.S. (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	1,7
Ingang H.S.(Amsterdam)	6-4-2005	-	-	2,4
Amsteldijk (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	2,3
Bart der Ligstraat (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	1,2
Rosendaalstraat (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	1,0
Afrikanenplein (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	1,1
Wiboutstraat (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	1,1
Waterlooplein (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	1,2
Oude Hoogstraat (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	2,8
Mc Donald's (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	1,2
Westerdokstraat 1 (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	1,4
Westerdokstraat 2 (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	1,5
Westerdokstraat 3 (Amsterdam)	6-4-2005	-	-	2,1

#### 4.8.3 Metingen bij een oefenlaboratorium van de Politie

Als onderdeel van dit onderzoek zijn in samenwerking met de regiopolitie Amsterdam en de KLPD, Dienst Nationale Recherche, Landelijke Faciliteit Ondersteuning Ontmantelen (LFO) een aantal metingen uitgevoerd in een XTC lab dat door de politie, KLPD en LFO wordt gebruikt voor oefeningen. Hoewel in dit laboratorium geen XTC wordt geproduceerd of aanwezig is, staat er wel apparatuur opgesteld die in het verleden voor dergelijke doeleinden is gebruikt. De monsters zijn genomen op 8 juni 2005 in samenwerking met de Politie Amsterdam en het LFO. De SPME samplers, type CAR/PDMS, zijn vooraf geconditioneerd in het laboratorium van TNO. Gedurende monsterneming zelf zijn de samplers op een aantal locaties in het XTC oefenlab of de directe omgeving gedurende ca. 30 min blootgesteld aan de omgevingslucht. De samplers zijn vervolgens weer afgesloten en naar het laboratorium vervoerd.

De monsternemers zijn geanalyseerd volgens het werkvoorschrift dat als bijlage aan dit rapport toegevoegd. In het kort: De monsternemers worden thermisch gedesorbeerd in de hete injectiepoort van een gaschromatograaf. De vrijkomende componenten worden geanalyseerd met gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrie (GC/MS). Identificatie van componenten vindt plaats op basis van retentietijd en correcte kwalificatie verhoudingen. Kwantificering vindt plaats op basis van het piekoppervlak



en een externe standaard die met de monsters geanalyseerd wordt. Het correcte verloop van de monsterneming wordt beoordeeld op de aanwezigheid van trimethylbenzeen in het monster. De resultaten van de monsternemingen zijn vermeld in tabel 13.

Eén SPME sampler is niet gebruikt en heeft dienst gedaan als veldblanco, enerzijds om vast te stellen dat ze correct geconditioneerd zijn, anderzijds om vast te stellen dat er geen contaminatie heeft plaatsgevonden tijdens het transport. Om dezelfde reden is ook een monster genomen van de lucht in de auto van de LFO. Om ook zeer lage gehalten te kunnen detecteren is deze monsterneming niet gedurende 30 min maar gedurende 60 min uitgevoerd. Op beide samplers is geen BMK of PMK aangetroffen. Buiten het oefenlab zijn metingen uitgevoerd in de portiek op de begane grond en boven aan de trap voor de ingang van het oefenlab. Alleen in de portiek is een laag gehalte PMK aangetroffen.

Vervolgens zijn 6 metingen uitgevoerd in diverse ruimtes in het oefenlab. Hoewel een bepaling van het gehalte BMK en PMK in lucht feitelijk geen doel is, het gaat in eerste instantie om het vaststellen van de aanwezigheid ervan, zijn de aangetroffen gehalten in de lucht eveneens vermeld uitgedrukt in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Om enig houvast bij deze getallen te geven; de gehalten benzeen in buitenlucht als gevolg van verkeersemisies zullen in een stad als Amsterdam tussen de 2 en  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  liggen. Uit de resultaten blijkt dat PMK in alle gevallen en BMK in de helft van de gevallen wordt aangetroffen. De gehalten PMK variëren van 0,11 tot 1,0 ng/l, zijn laag maar goed aantoonbaar. Zoals eerder vermeld is in dit oefenlab geen XTC aanwezig, en wordt er niet daadwerkelijk XTC geproduceerd. Volgens opgave van de Politie Amsterdam zijn er bij voorlichtingsbijeenkomsten wel eens kleine afgesloten flesjes BMK en PMK aanwezig geweest en is de apparatuur authentiek en in het verleden gebruikt. Dit wijst erop dat de aangetroffen gehalten BMK en PMK waarschijnlijk afkomstig zijn van residuen die nog aanwezig zijn op of in de apparatuur. Dat PMK vaker wordt aangetroffen dan BMK kan in dat geval komen doordat BMK vluchtiger is en historische residuen dus eerder verdwenen zullen zijn. Anderzijds kan het natuurlijk ook zo zijn dat in het verleden met de betreffende apparatuur meer PMK is verwerkt dan BMK. Doordat de gehalten BMK en PMK in de ruimten in het oefenlab zeer laag waren werd PMK slechts op één van de twee locaties buiten het oefenlab aangetroffen.

Samenvattend blijkt uit de resultaten dat in alle ruimten in het XTC oefenlab PMK en/of BMK kon worden aangetoond. Aangezien hier geen productie plaats vindt maar alleen apparatuur staat opgesteld die in het verleden voor dat doel is gebruikt, en er is dus hooguit sprake is van residuen van deze stoffen, geven de resultaten een indruk van de gevoeligheid van de methode. Doordat de gehalten BMK en PMK in de ruimten in het oefenlab zeer laag waren werd PMK slechts op één van de twee locaties buiten het oefenlab aangetroffen. Op de veldblanco werd geen BMK of PMK aangetroffen. De verwachting is dat de gehalten BMK en PMK in illegale XTC-labs waar productie plaats vindt orden van grootte (schatting 100 - 1000) hoger zullen zijn dan hier het geval was. De gevoeligheid van de methode lijkt dan ook meer dan genoeg om de precursors ook in de directe omgeving van een in bedrijf zijnd XTC lab aan te tonen.

**Tabel 13. Gehaltes BMK en PMK die op de verschillende monsters werden aangetroffen.**

Monstercode TNO-B&O	Aard en locatie monsterneming	BMK <sup>A</sup> +/- ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PMK <sup>A</sup> +/- ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
	<b><i>Achtergrond metingen:</i></b>		
52004075-01	Niet gebruikte monsternemer 2 weken na conditionering = veldblanco	- (<0,05)	- (<0,02)
52004075-02	Interieur auto van LFO	- (<0,05)	- (<0,02)
	<b><i>Metingen buiten het XTC-oefenlab:</i></b>		
52004075-03	Portiek	- (<0,05)	+ (0,04)
52004075-04	Boven aan de trap	- (<0,05)	- (<0,02)



---

<b><i>Metingen in het XTC-oefenlab:</i></b>			
52004075-05	XTC ruimte	- (<0,05)	+ (1,0)
52004075-06	Amfetamine ruimte	+ (0,09)	+ (0,14)
52004075-07	Pillendraaikamer	+ (0,29)	+ (0,36)
52004075-08	LSD ruimte	+ (0,18)	+ (0,18)
52004075-09	In de gang van het oefenlab	- (<0,05)	+ (0,11)
52004075-10	Op het balkon van het oefenlab	- (<0,05)	+ (0,25)

---

A: + = component aanwezig. - = component niet aanwezig. Aangetroffen concentratie vermeld tussen haakjes.

## 5. Conclusies

In dit onderzoek is een methode voor het aantonen van BMK en PMK opgezet en gevalideerd. Van de twee beschikbare samplers bleek de SPME sampler het best aan de eisen te voldoen. Op grond van de resultaten van het onderzoek en de besprekingen met de Politie worden de volgende conclusies getrokken:

- De SPME sampler is in staat lage gehalten BMK en PMK in lucht aan te tonen. De detectiegrens van de methode ligt bij 0,01 ng absoluut voor beide componenten. Uitgaande van een opnamesnelheid van 5 ml/min betekent dit dat BMK en PMK concentraties gelijk aan die van andere organische stoffen in lucht al met een meettijd van 5 minuten kunnen worden aangetoond. Lagere concentraties kunnen worden aangetoond door de meettijd te verlengen. Bij concentraties zoals die verwacht worden in een XTC lab ligt de benodigde meettijd zelfs onder 1 minuut.
- Omgevingsfactoren hebben slechts een beperkte invloed op het gedrag van de sampler. De meettijd, de hoogte van de BMK en PMK concentratie in lucht en de luchtsnelheid zijn van invloed maar spelen geen rol bij het vaststellen van de aanwezigheid van BMK en PMK. Parameters als temperatuur, relatieve vochtigheid en de aanwezigheid van andere organische stoffen in de lucht spelen geen rol.
- De SPME sampler is compatible met de instrumentele analysemethode. Hoewel deze analyse nog steeds in het laboratorium uitgevoerd zal moeten worden is er geen voorbereiding of manipulatie van het monster noodzakelijk. Resultaten kunnen daardoor snel, binnen 1 uur, beschikbaar zijn.
- De identificatie van BMK en vooral PMK is selectief. Op basis van de gebruikte criteria worden in een database van 100.000 stoffen 10 stoffen geïdentificeerd als BMK en slechts 1 als PMK. Ook uit achtergrondmetingen op onverdachte locaties blijkt dat BMK en PMK niet worden aangetroffen en dus onderscheiden kunnen worden van andere organische stoffen die daar als gevolg van o.a. verkeersemisies of emissies door producten (winkels, drogisterijen, parfumeries) altijd in de lucht aanwezig zijn.
- Behalve het aantonen van de aanwezigheid van BMK en PMK blijkt de methode ook in staat kwantitatieve uitspraken te doen, dat wil zeggen een indicatie te kunnen geven van de concentratie van deze stoffen in de lucht. Rekening houdend met de reproduceerbaarheid van de methode en de variatie als gevolg van wisselende omstandigheden tijdens de monsterneming moet een onzekerheid in het kwantitatieve resultaat van 30% worden verwacht.
- De SPME sampler is klein, onopvallend en maar goed hanteerbaar. Na gebruik door medewerkers van de Politie blijkt uit gesprekken dat deze goed met de samplers om kunnen gaan en dat aanpassing niet strikt noodzakelijk zijn en mogelijk zelfs ongewenst als dit zou leiden tot een minder onopvallende sampler.
- Uit metingen in gesimuleerde XTC labs en XTC oefenlabs blijkt dat BMK en PMK goed kunnen worden aangetoond zelfs als het gaat om residuen die nog aanwezig zijn op apparatuur die in het verleden is gebruikt voor de productie van XTC. BMK en PMK blijken ook op korte

afstand buiten de ruimtes aantoonbaar maar dit zal bij een werkelijk XTC lab ook afhankelijk zijn van een eventuele afzuiging in de ruimte.

- BMK en PMK kunnen ook worden aangetoond op kledingsstukken die in een ruimte zijn geweest waarin BMK en PMK aanwezig waren. Beide stoffen konden vervolgens ook worden aangetoond in de lucht in een auto waarin een “besmet” kledingsstuk aanwezig was geweest. Dit geeft aan dat de techniek wellicht breder inzetbaar is en naast het aantonen van productie mogelijk ook een rol kan spelen bij het traceren van transport en handel in XTC.

## **6. Kwaliteitsborging**

TNO Bouw & Ondergrond voldoet aan de kwaliteitssysteem standaard ISO 9001 (certificaat nr. 07246-2003-AQ-ROT-RvA). Het onderzoek is uitgevoerd onder een kwaliteitsborgingsysteem dat voldoet aan de eisen van bovenstaande standaard

## **7. Verantwoording**

Naam en adres van de opdrachtgever:

LSOP/NPA  
Programma Politie & Wetenschap  
De Kleiberg 12  
Postbus 1201  
7301 BL Apeldoorn

Namen en functies van de projectmedewerkers:

Dr. R.J.B. Peters	projectleider
Ing. J.A.D. van Renesse	wetenschappelijk medewerker
Ing. A. Nijhuis	stagiair Saxion hogeschool IJsselland

Namen en instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

n.v.t.

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek is uitgevoerd:

Juni 2004 – Januari 2006

Ondertekening:

Goedgekeurd door:

Dr. R.J.B. Peters  
Projectleider Analyse

Ir. H. Buijtenhek  
Hoofd Expertise team Analyse

## **Bijlage:**

### **Procedure: “Identificatie van XTC precursors in lucht met SPME”**



---

**Identificatie van XTC precursors in lucht met SPME.**

Werkvoorschrift : ORG/  
Versie/datum : 16-2-2005  
Bladnummer : 1 van 11

---

**Opgesteld door** R.J.B. Peters

**Geautoriseerd door** H. Buijtenhek  
Hoofd Expertiseteam Analyse

**Datum** 16-2-2005

**Vervangt** nvt

---

**Verboden kopieën van dit werkvoorschrift te maken. Extra exemplaren kunnen worden aangevraagd bij de functionaris kwaliteitszorg van de afdeling. Alleen geldig indien genummerd en met kwaliteitsstempel in rood gewaarmerkt**

---

Engelse titel Identification of XTC-precursors in air using SPME.

---

## 1. Inhoudsopgave

1.	Inhoudsopgave	1
2.	Inleiding	1
3.	Methode en eigenschappen	2
3.1	Principe van de methode	2
3.2	Prestatiekenmerken	2
4.	Werkwijze	4
4.1	Apparatuur en hulpmiddelen	4
4.2	Standaarden	4
4.3	Conditionering	4
4.4	Monsterneming	5
4.5	Analyse	5
4.6	Identificatie en kwantificering	6
5.	Kwaliteitsborgende maatregelen	7
5.1	Performance GC-MS systeem	8
5.2	Blanco SPME samplers	8
5.3	Controle van de bemonstering	8
6.	ARBO en Milieu	7
7.	Taken en bevoegdheden	7
8.	Documenten	7

Bijlage: 1 t/m 3

## 2. Inleiding

De aanwezigheid van benzylmethylketon (BMK) en piperonylmethylketon (PMK) in lucht kan wijzen op de aanwezigheid van een laboratorium voor de productie van XTC. Een kwalitatieve en kwantitatieve bepaling van deze stoffen in lucht kan worden uitgevoerd met SPME samplers. Deze worden blootgesteld aan de te bemonsteren lucht waarbij adsorptie van de aanwezige organische componenten plaatsvindt. Na desorptie van de componenten in de injectiepoort van een gaschromatograaf (GC) worden deze geanalyseerd met behulp van gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrie (GC/MS). Het voordeel van deze methode is dat er geen monster-voorbewerking (extractie met oplosmiddelen) noodzakelijk is waardoor de methode snel is, er minder risico's zijn op interferenties, en de gevoeligheid hoog is doordat het gehele monster wordt geanalyseerd en niet een gedeelte van een extract. Een bijkomend voordeel is dat



de SPME samplers klein zijn en daardoor onopvallend zijn tijdens de monsterneming. Dit werkvoorschrift beschrijft de identificatie van BMK en PMK in omgevingslucht met behulp van SPME en GC-MS. Verschillende prestatiekenmerken van de methode zijn onderzocht en beschreven in dit werkvoorschrift.

### **3. Methode en eigenschappen**

#### **3.1 Principe van de methode**

Bij blootstelling van het met gecoate deel van een SPME sampler aan een matrix adsorbeert deze organische componenten uit de matrix. In dit werkvoorschrift wordt gebruikt gemaakt van een CAR/PDMS gecoate fiber die in staat is om laagmoleculaire componenten te adsorberen. Bij de analyse van de SPME sampler worden de componenten in de injectiepoort van de GC onder invloed van de hoge temperatuur gedesorbeerd. De vrijgekomen componenten worden door hun verschil in retentie op de gaschromatografische kolom gescheiden en met behulp van massa selectieve detectie geïdentificeerd. Als controle voor de monsterneming wordt naast BMK en PMK ook 1,2,4-trimethylbenzeen (124TMB) gemeten. Als gevolg van emissies door wegverkeer is deze component altijd in de achtergrond van omgevingslucht aanwezig. Omdat de opnamesnelheid vergelijkbaar is met die van BMK kan ze als controle voor een geslaagde monsterneming worden gebruikt.

#### **3.2 Prestatiekenmerken**

Diverse prestatiekenmerken van de methode zijn bepaald. Een aantal daarvan zijn samengevat in tabel 1 in de bijlage. De prestatiekenmerken zijn hieronder verder toegelicht.

##### **3.2.1 Meetbereik**

Het meetbereik van de methode wordt beperkt door het meetbereik van de detector en de capaciteit van de gaschromatografische kolom. Uit ervaring blijkt dat bij injecties boven 500 ng absoluut afwijkingen optreden in zowel de chromatografische scheiding, als in de detectie (overlading). Daarnaast wordt het meetbereik beperkt door de opnamecapaciteit van de SPME sampler zelf. Uit metingen blijkt dat overlading van de detector de beperkende factor voor het meetbereik is.

##### **3.2.2 Lineariteit**

De lineariteit van de instrumentele analyse is bepaald aan de hand van standaarden in vloeistoffen met gehalten die variëren van 10 tot 1000 ng/ml, wat overeenkomt met een injectie van 0,02 tot 2 ng absoluut. De correlatiecoëfficiënten van de verkregen calibratiecurves zijn voor beide componenten beter dan 0,99.

De lineariteit van de opname van de SPME sampler is bepaald door fibers gedurende perioden van 8 minuten tot 1 week te beladen met BMK en PMK. De correlatiecoëfficiënten van de verkregen adsorptiecurves zijn voor beide componenten beter dan 0,99.

##### **3.2.3 Opnamesnelheid van de SPME-fiber**

De opnamesnelheid van de SPME sampler is de hoeveelheid van een component die door de fiber in een bepaalde periode wordt opgeno-

men en wordt in dit werkvoorschrift uitgedrukt in ml/min. De gemiddelde opnamesnelheid bedraagt ca. 5 ml/min voor BMK en PMK.

### **3.2.4 Aantoonbaarheidsgrens**

De aantoonbaarheidsgrens van de instrumentele analyse is bepaald op basis van de signaal/ruis verhouding (S/N) van injecties van vloeistofstandaarden van 5 ng/ml. De aantoonbaarheidsgrens bij S/N=3 bedraagt voor beide componenten 0,01 ng absoluut.

De aantoonbaarheidsgrens van de gehele methode is bepaald door een SPME sampler gedurende 10 minuten bloot te stellen aan een lage concentratie BMK en PMK in lucht. De aantoonbaarheidsgrens is voor beide componenten lager dan 0,5 ng/l. Bij een beladingstijd van 60 min is de aantoonbaarheidsgrens lager dan 0,1 ng/l.

### **3.2.5 Herhaalbaarheid**

De herhaalbaarheid is bepaald als de standaardafwijking van het resultaat van 6 analyses van één en dezelfde SPME sampler die op één dag 6 keer is beladen met BMK en PMK in lucht (10 ng/l, 10 min). De herhaalbaarheid bedraagt  $\pm 3\%$  voor BMK en  $\pm 9\%$  voor PMK.

### **3.2.6 Reproduceerbaarheid**

De reproduceerbaarheid is bepaald als de standaardafwijking van het resultaat 6 analyses van 6 verschillende SPME samplers die op verschillende dagen zijn beladen met BMK en PMK in lucht (10 ng/l, 10 min). De reproduceerbaarheid bedraagt 11% voor BMK en 8% voor PMK.

### **3.2.7 Juistheid**

De juistheid is niet bepaald.

### **3.2.8 Robuustheid**

De robuustheid van de methode is bepaald door de invloed van verschillende parameters op de opnamesnelheid vast te stellen. De opnamesnelheid is afhankelijk van de tijdsduur van de monsterneming, de concentraties van BMK en PMK en de luchtsnelheid langs de fiber. Variaties als gevolg van deze parameters zullen in de praktijk beperkt zijn tot 25%. De opnamesnelheid blijkt niet afhankelijk te zijn van de temperatuur, de luchtvochtigheid en de aanwezigheid van andere componenten in concentraties 500 keer hoger dan die van BMK en PMK.

### **3.2.9 Houdbaarheid van bemonsterde samplers**

Bemonsterde samplers kunnen, mits goed afgesloten van de omgevingslucht, minimaal 7 dagen worden bewaard. De verliezen van BMK en PMK zijn beperkt tot maximaal 5%.

### **3.2.10 Houdbaarheid van geconditioneerde samplers**

Geconditioneerde samplers zijn, mits goed afgesloten van de omgevingslucht, minimaal 1 maand houdbaar. Niet afgesloten samplers zullen doordat de naald open is nog steeds componenten uit de omgevingslucht opnemen. De opnamesnelheid is echter wel ca. 1000 keer lager dan in uitgeschoven toestand.

### **3.2.11 Memory effecten**

In het geval van beladingen met zeer hoge concentraties blijkt dat SPME samplers ook na opnieuw conditioneren nog een restant BMK en PMK kunnen bevatten. Dit doet zich alleen voor bij geadsorbeerde gehalten BMK of PMK boven 10 ng.

### 3.2.12 Meetonzekerheid van de methode

Primair is het aantonen van de aanwezigheid van BMK en PMK van belang. Daarom is de meetonzekerheid bepaald als het identificerende vermogen van de instrumentele methode, IP<sub>GC-MS</sub>. Uit berekeningen op basis van de NIST database volgt dat 10 op de 100.000 stoffen voldoen aan de criteria voor BMK en 1 op de 100.000 aan de criteria voor PMK. De methode is derhalve selectief voor deze componenten.

Op basis van de mogelijke variatie in de opnamesnelheid en de reproduceerbaarheid van de methode wordt de meetonzekerheid in een bepaalde concentratie geschat op  $\pm 30\%$ . Concentraties die volgens de methode in dit werkvoorschrift zijn bepaald zijn uitsluitend indicatief.

## 4. Werkwijze

### 4.1 Apparatuur en hulpmiddelen

#### 4.1.1 Apparatuur

- Gaschromatograaf: HP 6890 uitgerust met een capillaire kolom en split/splitless injector of gelijkwaardig.
- Massaspectrometer: HP 5973 of gelijkwaardig.
- SPME sampler: Supelco 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS (cat. nr.: 57318).

### 4.2 Standaarden

#### 4.2.1 Maken van de standaard

Voor het vaststellen van de retentietijden en eventueel kwantificeren van de gehalten wordt gebruik gemaakt van een vloeistof standaard, een oplossing van BMK, PMK en 124TMB in

dichloormethaan met een concentratie van 500 ng/ml.

In afgesloten crimp-cap vials is de standaard in de koelkast bij een temperatuur van 4°C minimaal 1 jaar houdbaar.

### 4.3 Conditionering

Voorafgaand aan de monsterneming dienen SPME samplers te worden geconditioneerd. Ga als volgt te werk:

- Stel de temperatuur van de injectiepoort van een GC in op 300°C
- Conditioneer al eerder gebruikte samplers door deze gedurende 5 minuten te desorberen in de injectiepoort. Nieuwe, nog niet eerder geconditioneerde samplers, worden op dezelfde manier gedurende 60 minuten geconditioneerd.
- Voer op minimaal één, of bij grotere aantallen op minimaal één op de tien samplers een analyse uit om te controleren of deze daadwerkelijk blanco zijn. BMK en/of PMK mogen in de blanco niet aantoonbaar zijn. Een sampler waarop na een meting BMK of PMK is aangetroffen wordt altijd gecontroleerd.
- Nadat alle samplers zijn geconditioneerd wordt de GC oven gedurende 30 min op 300°C gezet bij een normale kolom flow om te voorkomen dat componenten die van de sampler zijn gedesorbeerd de eerstvolgende meting beïnvloeden.
- Sluit de sampler van de omgeving af door de naald door de crimp-cap van een 0,5 ml GC-vial te steken. Bewaar dit in een kunststof koker. Op deze manier zijn de SPME samplers minimaal 1 maand houdbaar.

**Opmerking:** Zorg dat het gecoate deel van de SPME sampler altijd ingetrokken is als deze in de GC injector wordt geplaatst of daaruit wordt

verwijderd. Door contact met het septum wordt de coating onherstelbaar beschadigd.

#### 4.4 Monsterneming

Tijdens het transport naar en van de plek van monsterneming worden de fibers bewaard in daarvoor geschikte houders.

Het bemonsteren van lucht met SPME samplers dient met enige voorzichtigheid plaats te vinden gezien de kwetsbaarheid van de SPME sampler. Hieronder is de monsterneming stap voor stap beschreven.

- Kies de locatie van de monsterneming. Houd daarbij rekening met de wind (richting en snelheid), de aanwezigheid van andere emissiebronnen en weerscondities (regen).
- Verwijder de dop van de houder en haal de SPME sampler er uit.
- Houd de monsternemer met één hand vast en schuif de fiber zover uit de naald dat het gehele gecoate gedeelte zichtbaar is.
- Plaats de monsternemer in een houder, bevestig hem op een of andere wijze aan een drager, of houd hem in de hand. ***Gebruik in geen geval tape of plakband omdat de lijmlaag daarvan ook vluchtige stoffen bevat die door de monsternemer worden opgenomen.*** Zorg dat het gecoate gedeelte van de sampler niet wordt aangeraakt in verband met verontreiniging en de kwetsbaarheid ervan.
- Neem gedurende 15 min een monster van de omgevingslucht.
- Schuif de fiber na de bemonsteringstijd weer volledig terug in de naald en berg de monsternemer weer op in de houder. Voorzie de houder van een eenduidige code.
- Noteer de plaats van de monsterneming, de code van de monsternemer, evenals de datum en de tijd. Indien in de directe omge-

ving een andere emissiebron (bijv. sterk wegverkeer, schilderwerkzaamheden e.d.) wordt waargenomen maak dan daarvan een notitie en leg de windrichting t.o.v. deze bron vast.

#### 4.5 Analyse

##### 4.5.1 Instellingen GC/MS

Gebruik de volgende instellingen tijdens de analyse van de vloeistofstandaard en de bemonsterde SPME-fibers.

GC-instellingen:

- Injector: 280°C, pulsed splitless; pulse 330 kPa, 1 min
- Kolom: HP-5MS, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm filmdikte, flow 1 ml He/min
- GC-oven: van 50°C (1 min) met 10°/min naar 140°C, met 15°/min naar 200°C, met 20°/min naar 220°C (15 min)

MS-instellingen:

- Solvant delay: 5 minuten
- SIM groepen: zie bijlage 2 voor target en qualifier ionen
- Dwell time: 50 msec
- Sampling factor: 2

##### 4.5.2 Analyse van de standaard

Begin met de analyse van de vloeistofstandaard ter controle van geschiktheid en instellingen van het systeem.

- Gebruik de vloeistofinjector voor de injectie (in methode “injection source” is GC-ALS, injectie volume 2 µl).
- Plaats een vial met de standaard en start de meting.
- Controleer aan de hand van de resultaten de geschiktheid van het systeem, de retentie-

tijden en de instellingen van de acquisitie vensters.

#### 4.5.3 Analyse van het monster

Anders dan de vloeistofstandaard moet de SPME sampler handmatig worden geanalyseerd.

- Stel de methode in op handmatige injectie (in methode “injection source” is Manual).
- Zet de acquisitie klaar en druk op “Prep Run”.
- Steek de naald van de sampler met de fiber nog in de naald zover door het septum dat het metalen ring zich nog 1 cm boven de injector bevindt.
- Schuif de fiber vervolgens zover uit de naald dat de afstand tussen de zwarte kunststof en de metalen ring nog 1 cm is. Start de analyse onmiddellijk daarna.
- Verwijder de monsternemer na 2 minuten weer uit de injector.

**Opmerking:** Zorg dat het gecoatete deel van de SPME sampler altijd ingetrokken is als deze in de GC injector wordt geplaatst of daaruit wordt verwijderd. Door contact met het septum wordt de coating onherstelbaar beschadigd.

**Opmerking:** doordat de naald van de SPME sampler dikker is dan een normale injectie-naald gaat het septum eerder stuk. Worden meerdere analyses uitgevoerd, controleer dan regelmatig of het septum nog goed afsluit.

### 4.6 Identificatie en kwantificering

#### 4.6.1 Controle van de monsterneming

Het gehalte 124TMB in omgevingslucht is redelijk constant en varieert van 0,5 – 2,0 ng/l. De aanwezigheid van deze component op de monsternemer is dan ook een indicatie dat de

bemonstering heeft plaatsgevonden. Uitgaande van een gemiddelde opnamesnelheid van 5 ml/min voor 124TMB en een bemonsteringsduur van 15 min is het verwachte gehalte op de monsternemer circa 0,1 ng.

- Controleer of 124TMB in het chromatogram aanwezig is (uitsluitend kwalitatief). Indien dat het geval is wordt verondersteld dat de monsterneming correct is uitgevoerd.

#### 4.6.2 Identificatie van BMK en PMK

BMK en PMK worden geïdentificeerd op basis van retentietijd en de verhouding tussen de verschillende gemeten ionen.

- Vergelijk de retentietijden van BMK en PMK in het monster met die na injectie van de vloeistofstandaard. De retentietijden in het monster mogen niet meer dan 1% afwijken van de retentietijden in de standaard.
- Vergelijk de ratio's van de qualifier ionen met de ratio's die zijn vermeld in de tabel in bijlage 2. Houd hierbij rekening met de respons; bij kleine signalen wordt een grotere afwijking toegestaan dan bij grotere signalen.

#### 4.6.3 Kwantificering van BMK en PMK

Hoewel de methode primair bedoeld is om BMK en PMK te identificeren is het wel mogelijk een schatting te maken van de concentratie in de lucht. Bereken de gehalten als volgt:

$$C_x = \frac{A_x}{A_{st}} \times C_{st} \times V_i \times \frac{1000}{(F \times t)}$$

waarin:

$C_x$ : gehalte analyt in lucht in ng/l

- $A_x$ : piekoppervlak target-ion analyt in monster  
 $A_{st}$ : piekoppervlak target-ion analyt in standaard  
 $C_{st}$ : gehalte analyt in standaard in ng/ml  
 $V_i$ : injectievolume standaard in ml (0,002 ml)  
 $F$ : opnamesnelheid SPME-fiber in ml/min (typisch 5 ml/min)  
 $t$ : tijdsduur monsterneming in min. (typisch 15 min)

## 5. Kwaliteitsborgende maatregelen

### 5.1 Performance GC-MS systeem

De performance van het GC-MS systeem wordt gecontroleerd aan de hand van de vloeistofstandaard. Het systeem voldoet indien:

- De respons van het target ion van BMK minimaal 20000 counts/ng bedraagt.
- De respons van het target ion van PMK minimaal 40000 counts/ng bedraagt.
- De respons voor het target ion van 124TMB minimaal 40000 counts/ng bedraagt.

Bijlage 3 geeft een voorbeeld van een chromatogram met daarin 124TMB, BMK en PMK.

### 5.2 Blanco van SPME samplers

Na conditionering mag op de SPME samplers geen BMK of PMK aanwezig zijn. Van elke serie samplers wordt minimaal één sampler gecontroleerd, bij series groter dan tien, minimaal één op de tien.

Een sampler waarop in een voorgaande analyse BMK of PMK werd aangetroffen wordt altijd gecontroleerd voor deze opnieuw wordt gebruikt.

## 5.3 Controle van de bemonstering

Controleer of de bemonstering correct is uitgevoerd door de aanwezigheid van de 124TMB piek vast te stellen. Indien deze component aanwezig is wordt verondersteld dat de bemonstering correct is uitgevoerd.

## 6. ARBO en Milieu

### 6.1 Veiligheid

Geen bijzondere opmerkingen.

### 6.2 Milieu

De vloeistofstandaarden gemaakt in dichloormethaan worden afgevoerd als chemisch afval, categorie: "halogeen rijk".

## 7. Taken en bevoegdheden.

T & B	Projectleider	Analyst
Uitvoering analyses		T
Controle resultaten	B	t

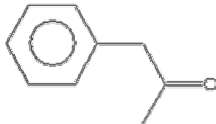
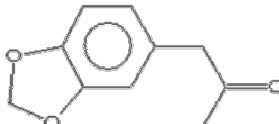
## 8. Documenten.

Wat ?	Wie ?	Waar ?	Hoe lang ?
Standaarden stratie	regi- Analyst	Data systeem	5 jaar

## Identificatie van XTC precursors in lucht met SPME

Werkvoorschrift : ORG/444  
Versie/datum : 16-2-2006  
Bladnummer : 9 van 11

### Bijlage 1: Kenmerken voor de analyse van BMK en PMK

Kenmerk	§	BMK	PMK
naam		benzylmethylketon	piperonylmethylketon
CAS nr.		103-79-7	4676-39-5
molecuulformule		$C_9H_{10}O$	$C_{10}H_{10}O_3$
structuurformule			
typische opnamesnelheid	3.2.3	5 ml/min	5 ml/min
aantoonbaarheids grens absoluut	0	0,01 ng	0,01 ng
aantoonbaarheids grens als concentratie in lucht bij monsterneming gedurende 15 min.	3.2.4	0,5 ng/l	0,5 ng/l
herhaalbaarheid	3.2.5	3%	9%
reproduceerbaarheid	3.2.6	11%	8%
retentietijden bij vloeistof injectie	4.6.2	$8,44 \pm 0,01$ min	$12,96 \pm 0,01$ min
retentietijd bij SPME injectie	4.6.2	$8,43 \pm 0,01$ min	$12,94 \pm 0,01$ min

**Identificatie van XTC precursors in lucht met SPME**

Werkvoorschrift : ORG/444  
Versie/datum : 16-2-2006  
Bladnummer : 10 van 11

**Bijlage 2: Target ionen, qualifier ionen en ratio's daarvan voor de bepaling van 124TMB, BMK en PMK**

Component	Target ion (amu)	Qualifier ionen (amu)	Qualifier ratio <sup>A</sup> (% t.ov. target)
BMK	91	43	120 ± 20
		134	30 ± 6
		119 <sup>B</sup>	< 5
PMK	135	77	25 ± 5
		178	30 ± 6
124TMB	105	120	45 ± 9

<sup>A</sup>: De maximaal toegestane afwijking van de qualifier ratio (20%) geldt voor pieken met S/N > 10. Voor pieken met S/N < 10 bedraagt de toegestane afwijking het dubbele (40%).

<sup>B</sup>: Ionmassa 119 amu is toegevoegd als controle op de aanwezigheid van C<sub>4</sub>-benzenen. Deze bezitten namelijk eveneens een molmassa van 134, maar een fragment 105 in plaats van 91. Een duidelijke aanwezigheid van ion 119 kan duiden op potentiële interferentie door een C<sub>4</sub>-benzenen.



### Bijlage 3: Voorbeeld chromatogram

Chromatogram van een vloeistofstandaard met 124TMB (1074 ng/ml), BMK (996 ng/ml) en PMK (975 ng/ml).

