

Bepalen van de functionele eisen voor oppervlaktebemonstering met behulp van een drone



Student	Jelle Hofland
Studentnummer	s1074403
Klas	LC4
Specialisatie	Analytische Chemie
Inleverdatum	29 juni 2018

Bepalen van de functionele eisen voor oppervlaktebemonstering met behulp van een drone

Afstudeerverslag
Periode: januari 2018 – juli 2018

Gegevens instituut	
Instituut	TNO Rijswijk
Afdeling	CBRN Protection
Adres	Lange kleiweg 137
Postcode en plaats	2288 GJ, Rijswijk
Stagebegeleiders	Tomas van Groningen, BSc. Jeroen van der Meer, Ing.
Telefoon	088 8668 202
E-mail adres	Tomas.vangroningen@TNO.nl

Gegevens opleiding	
Opleidingsinstituut	Hogeschool Leiden
Afdeling	Applied Science
Opleiding	B-Chemie
Type	Voltijd Bachelor
Specialisatie	Analytische Chemie
Adres	Zernikedreef 11
Postcode en plaats	2333 CK, Leiden
Afstudeerdocent	Natasja Carol-Visser, Dr.



Paraaf stagebegeleiders

.....
J.A. van der Meer

.....
T. van Groningen



Inhoudsopgave

1	Summary (EN)	1
2	Samenvatting (NL)	2
3	Verklarende woordenlijst	3
4	Inleiding	4
	4.1 Doel	4
	4.2 Incidenten	4
	4.3 Monstername	4
	4.4 Luchtbemonstering met een drone	6
	4.5 De afstudeeropdracht	6
5	Achtergrondinformatie	7
	5.1 Stofkeuze	7
	5.2 Monsternamemateriaal	8
	5.3 Limieten van een drone	8
	5.4 Effecten tijdens de opslag van het monster	9
6	Materiaal en methode	10
	6.1 Stoffenselectie	10
	6.2 Materiaalselectie	10
	6.3 Ondergronden	11
	6.4 Monsternametechnieken	12
	6.5 Opwerking & analyse methode	13
	6.6 Stabiliteit	14
7	Resultaten & Discussie	15
	7.1 Vaststellen maximale opnamecapaciteit monsternamemateriaal	15
	7.2 Afgevend vermogen monsternamemateriaal	16
	7.3 Bemonsteringstechnieken	18
	7.3.1 Monstername met droog en bevochtigd monsternamemateriaal	18
	7.3.2 Monstername met een actieve en passieve techniek en verschil in druk.	19
	7.4 Prestaties monsternamematerialen	20
	7.5 Stabiliteit	23
8	Proof of concept	25
9	Eindconclusie	26
10	Aanbevelingen	27
	Referentie	28
	Bijlage 1	29
	Bijlage 1.1 Monsteselectie	29
	Bijlage 1.2 Materiaaleigenschappen monsternamematerialen	29
	Bijlage 1.3 Monsternametechnieken	29
	Bijlage 1.4 Opwerk- & analysemethode	30
	Bijlage 1.5 Stabiliteit	30
	Bijlage 2	31
	Bijlage 3	37
	Bijlage 4	38
	Bijlage 5	40
	Bijlage 6	41
	Bijlage 7	43
	Bijlage 8	45

1 Summary (EN)

In the event of an incident, substances can be released that could potentially harm people, the environment or animals. This is why it is necessary to quickly obtain information about the released substances. The information can be obtained from results of the analyzed samples that were obtained at the incident location. Nowadays the sampling is performed by hand. By performing the sampling with a drone, it could give a number of possible advantages; the sampling might be faster, safer, and can be carried out close to the incident source.

The aim of the graduation project was to determine the functional requirements for surface sampling of solids and liquids with a drone. The requirements that were investigated are; influence of the sample material and sampling technique, stability of the sample during storage, and testing the findings with a proof of concept. The obtained sample was used for identification purposes.

Sampling was performed by applying a liquid or solid to a Chemical Agent Resistant Coating (CARC) and then was sampled with various dry or moistened sample materials. The techniques that were used were an active and passive sampling technique and sampling with a difference in downward pressure (0.2 and 1.0 Kg) on the sample material. An aging study was performed by storing spiked sample materials for different time intervals of 0, 1, 6 and 24 hours. The proof of concept was carried out with the best of the above investigated findings. The obtained samples were extracted and analyzed with a GC-MS in EI mode. The identification was executed by comparing obtained spectra against a reference library.

The results of the sampling showed that a moistened sample material was significantly better than a dry material. The sampling with a passive or active technique or difference in downward pressure were not significantly different. Preference was for a passive sampling with a small amount of downward pressure. This would minimize the battery usage for heavy lifting, thus maintain possible flight time. The aging experiment did not show a downward trend and showed that the stored sample remained stable for at least 24 hours. The proof of concept showed that, with the above findings, a significant amount of substance could be sampled. This enabled an analysis to be performed in which the analyte was identified and also could be quantified.

It was concluded that this study could be used to determine the functional requirements for surface sampling. The best sampling method was a passive sampling with a moistened sample material (sponge) with a small amount of downward pressure applied to it. After the sampling, the samples could still be analyzed within 24 hours without any significant deviation. On the basis of the findings, a proof of concept was tested and it appeared from this that the established functional requirements could lead to a usable sample for identification purposes.

2 Samenvatting (NL)

Bij een incident kunnen stoffen vrijkomen die mens, milieu en dier mogelijk in gevaar kunnen brengen. Hiervoor is het noodzakelijk om snel informatie te verkrijgen van de vrijgekomen stoffen. De informatie kan worden gehaald uit analyseresultaten van de op de locatie verkregen monsters. Hedendaags wordt de monstername met de hand uitgevoerd. Door de bemonstering met een drone uit te voeren, geeft dit mogelijk een aantal voordelen; de bemonstering is waarschijnlijk sneller, veiliger en kan dicht bij de bron worden uitgevoerd.

Het doel van de afstudeeropdracht was om de functionele eisen te bepalen voor een oppervlaktebemonstering van vaste stoffen en vloeistoffen met een drone. De eisen die waren onderzocht zijn; invloed van het monsternamemateriaal en de monsternametechniek, stabiliteit van het monster tijdens opslag en de bevindingen testen met een proof of concept. Het verkregen monster werd gebruikt voor identificatie doeleinde.

De bemonstering werd uitgevoerd door een vloeistof of vaste stof op een Chemical Agent Resistant Coating (CARC) aan te brengen en vervolgens te bemonsteren met verschillende droge of bevochtigde monsternamematerialen. De toegepaste technieken voor de bemonstering waren een actieve en passieve monsternametechniek en een bemonstering met een verschil in neerwaartse druk (0,2 en 1,0 Kg) op het monsternamemateriaal. Een verouderingsstudie werd uitgevoerd door gespikete monsternamematerialen op te slaan voor verschillende tijdsintervallen van 0, 1, 6 en 24 uur. Het proof of concept werd uitgevoerd met de beste onderzochte bevindingen. De verkregen monsters werden geëxtraheerd en geanalyseerd met een GC-MS in EI modus. De identificatie werd gedaan door het verkregen MS spectrum te vergelijken met een referentie bibliotheek.

De resultaten van de bemonstering toonden aan dat een bevochtigd monsternamemateriaal significant beter was dan een droog materiaal. De bemonstering met een passieve of actieve techniek of verschil in neerwaartse druk waren niet significant verschillend. De voorkeur ging uit naar een passieve bemonstering met een kleine hoeveelheid neerwaartse druk. Hierdoor zou mogelijk de accu minder belast worden, waardoor de vliegtijd behouden kan worden. Het verouderingsexperiment vertoonde geen afname van het monster en toonde aan dat het opgeslagen monster minimaal 24 uur stabiel bleef. De proof of concept toonde aan dat met de bovengenoemde bevindingen een significante hoeveelheid stof kon worden bemonsterd. Hiermee kon een analyse worden uitgevoerd waarbij het analiet werd geïdentificeerd en tevens kon worden gekwantificeerd.

Geconcludeerd kon worden dat met dit onderzoek de functionele eisen vastgesteld konden worden voor een oppervlaktebemonstering. De beste monsternamemethode was een passieve bemonstering met een bevochtigd monsternamemateriaal (spons) waar een kleine hoeveelheid neerwaartse druk op werd uitgeoefend. De monsters waren 24 uur na de monstername nog reproduceerbaar te analyseren. Op basis van de bevindingen werd een proof of concept getest en hieruit is gebleken dat de vastgestelde functionele eisen konden leiden tot een bruikbaar monster voor identificatiedoeleinden.

3 Verklarende woordenlijst

Een verklarende woordenlijst van afkortingen is weergegeven in *Tabel 1*. De verklarende woordenlijst van eenheden zijn weergegeven in *Tabel 2*.

Tabel 1: Verklarende woordenlijst afkortingen, alfabetisch gesorteerd.

Afkorting	Definitie
C ₆ Cl ₆	Hexachlorobenzeen
CARC	Chemical Agent Resistant Coating
CBRN	Chemische Biologische Radiologische Nucleaire
EI	Electron Impact
GC	Gaschromatografie
LEL	Lower Explosive Limit
MS	Massaspectrometrie
NATO	North Atlantic Treaty Organization
PAK	Poly Aromatische Koolwaterstof
PAR	Peak Area Ratio
PCB	Polychloorbifenyyl
PID	Photo Ionisation Detector
PTFE	Polytetrafluoroethylene
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
SIBCRA	Sampling and Identification of Biological, Chemical and Radiological Agents
SIM	Single Ion Monitoring
t.b.v.	Ter behoeve van
TIC	Total Ion Count
TNO	Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
UAV	Unmanned Aerial Vehicle
VOC	Vluchtige Organische Component

Tabel 2: Verklarende woordenlijst eenheden, alfabetisch gesorteerd.

Eenheid	Definitie
%	Procentuele verhouding
°C	Temperatuur in Graden Celsius
µg	Gewicht in microgram
µL	Volume in microliter
cm	Lengte in centimeter
cm ²	Oppervlakte in vierkante centimeter
Kg	Gewicht in kilogram
m/z	Massa/lading verhouding
m ²	Oppervlakte in vierkante meter
mg	Gewicht in milligram
mg/L	Concentratie in milligram per liter
min.	Tijdseenheid in minuten
mL	Volume in milliliter
mmHg	Druk in millimeter kwik
n	Aantal
Ø	Diameter
Pa.s	Druk in pascal per seconde
RPM	Rounds Per Minute

4 Inleiding

4.1 Doel

Het doel van de afstudeeropdracht is om de functionele eisen te bepalen voor een oppervlaktebemonstering van vaste stoffen en vloeistoffen met behulp van een drone. In de volgende hoofdstukken wordt de afstudeeropdracht verder toegelicht en de maatschappelijke relevantie omschreven.

4.2 Incidenten

Grootschalige incidenten kunnen overal en op ieder moment plaats vinden. Op het moment dat er bij een incident gevaarlijke stoffen vrijkomen, worden op de plek van het incident veelal monsters genomen door een monsternameteam van bijvoorbeeld het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) of het Ministerie van Defensie. De monsternameteams zijn 24 uur per dag beschikbaar en kunnen in geval van incidenten worden ingeschakeld. Deze teams zijn onderdeel van een responsorganisatie die gespecialiseerd zijn op het gebied van monsternamen, metingen en analyses en verspreidingsberekeningen. Zij kunnen op de locatie van het incident lucht-, depositie-, gras- en bodemonsters nemen. De metingen die het monsternameteam uitvoert vormen tijdens of na een incident een beeld van de eventuele gezondheids- en/of milieurisico's van de verspreiding van gevaarlijke stoffen.^[1] De type stoffen die vrijkomen en de manier waarop de vrijgekomen stoffen zich verspreiden hangt af van het soort incident. In het geval van een brand zullen stoffen bijvoorbeeld deels ontleden en met de windrichting mee via de lucht verspreid worden. Uiteindelijk vindt er depositie plaats waardoor de vrijgekomen stoffen weer op de grond terecht komen. De mogelijke stoffen die vrijkomen bij een brand zijn bijvoorbeeld VOCs, fijnstof, PAKs, asbest, zware metalen en dioxinen.^[2] Een ander voorbeeld van een incident is het lekken van opgeslagen chemicaliën zoals een pesticide. Gelekte pesticiden die vrij komen, stromen via run off naar lageregelegen gebieden. De pesticiden blijven op de grond liggen, worden in de grond geabsorbeerd of komen in nabijgelegen sloten terecht. Naast de bovengenoemde incidenten kunnen er ook situaties voordoen waarbij bijvoorbeeld chemische wapens ongeoorloofd zijn gebruikt. Een aantal stoffen die hierbij vrij kunnen komen zijn bijvoorbeeld VX, sarin, mosterdgas en chloorgas. Bij alle bovengenoemde situaties komen stoffen vrij, welke een gevaar kunnen vormen voor mens, milieu of dier. Voor deze dreigende situaties is het de noodzaak om zo snel mogelijk informatie te verkrijgen over de aard van de vrijgekomen stoffen. Met deze informatie wordt een risico analyse gemaakt om de dreiging en de verspreidingsroutes van de vrijgekomen stoffen vast te stellen. De informatie die hiervoor nodig is kan worden gehaald uit analyseresultaten van de op de locatie verkregen monsters. Adequate monsternamen van de vrijgekomen stoffen is dus zeer belangrijk, omdat dit de basis vormt van een goede risico analyse.

4.3 Monsternamen

Zodra een monsternameteam op de monsternamelocatie is aangekomen, worden procedures in gang gezet voor een bemonstering. Het monsternameteam van het Ministerie van Defensie volgt bijvoorbeeld de Sampling and Identification of Biological, Chemical and Radiological Agents (SIB CRA) of de North Atlantic Treaty Organization (NATO) normen. Deze normen zijn geschreven voor onder andere de Defensie om op een veilige manier een goed, representatief en efficiënt mogelijk monster te nemen. De monsternamen worden hedendaags vaak nog met de hand uitgevoerd. Hierbij is het voorwaardelijk dat de monsternemer een besmet gebied betreedt, waarbij de monsternemer het risico loopt in contact te komen met de gevaarlijke stoffen. Door beschermende maatregelen te treffen, zoals het dragen van beschermende kleding of adembescherming (zie *Figuur 1*), wordt het risico om met de gevaarlijke stoffen in contact te komen verkleind. De gradatie van de beschermende middelen hangt af van het type incident. In een worst case scenario worden Chemical Biological Radiological Nuclear (CBRN) werende pakken gebruikt. Deze gasdichte CBRN pakken bieden veel bescherming, maar belemmeren de monsternemer bij



Figuur 1: Uitvoeren van een bemonstering in een CBRN werend pak.

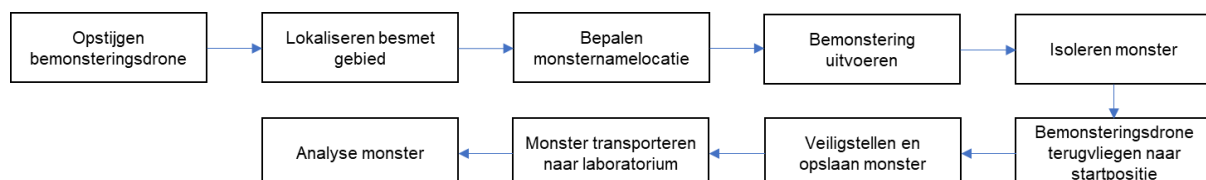
het uitvoeren van zijn taak. Daarnaast heeft de zuurstoftoevoer een bepaald limiet, waardoor de inzetduur beperkt wordt. De tijd voordat een bemonstering tot stand komt is van groot belang. Zodra een incident wordt gemeld bij het monsternameteam, worden er een aantal zaken in gang gezet. Hierbij wordt een speciaal monsternameteam opgeroepen, waarna het onderweg naar de incidentlocatie ingelicht wordt over het incident. Hierbij bereidt het team zich voor op de monstername. Eenmaal op de incidentlocatie aangekomen, worden voorbereidingen getroffen voor het nemen van monsters. Tevens wordt de beschermende kleding aangetrokken en definitieve monstername strategie vastgesteld. Pas daarna vertrekt het team voor het uitvoeren van de gekozen strategie. Hierbij gaan de monsternemers in CBRN werende pakken te voet naar de locatie waar de bemonstering gaat plaatsvinden. Vervolgens wordt de bemonstering, nadat toestemming is verkregen, uitgevoerd. Het gehele traject vanaf de binnenkomende melding tot de daadwerkelijke monstername bedraagt circa 2 tot 4 uur.^[3] In de tijd tussen het incident en de monstername kunnen de vrijgekomen stoffen zich verspreiden en is het mogelijk dat het incident escaleert. Doordat de vrijgekomen stoffen zich verspreiden neemt de concentratie af en wordt de monstername steeds moeilijker naar mate de tijd vordert. Ook kunnen stoffen ontleden waardoor de oorspronkelijke stof niet meer wordt aangetroffen. Het is daarom ook van groot belang om de bemonstering zo snel mogelijk na het incident te laten plaatsvinden.

Ten opzichte van handmatige monstername kan een bemonstering met behulp van een drone mogelijk veel voordelen geven. Een drone is een onbemand vliegend voertuig (Unmanned Aerial Vehicle, UAV), die vanaf afstand kan worden bestuurd (zie *Figuur 2*). Door op afstand te bemonsteren is het risico om direct in contact te komen met de gevaarlijke stoffen veel kleiner. Hierdoor hoeft de monsternemer niet uitgerust te worden met beschermende maatregelen en kan de bemonstering sneller plaatsvinden. De drone kan daarnaast makkelijker op moeilijk bereikbare locaties komen zoals daken, dicht bij een brand, of locaties die zijn afgezet met obstakels zoals hekken en muren. Hierdoor is het mogelijk dicht bij de bron te bemonsteren. Dit heeft als voordeel dat de concentratieniveaus in de meeste gevallen hoger liggen, waardoor er een beter monster verkregen wordt. Een monster met daarin een hogere concentratie aan analiet geeft een grotere kans om de betreffende stof te identificeren.



Figuur 2: Een op afstand bestuurbare drone.^[4]

Om een beeld te krijgen van de aspecten die komen kijken bij het monsternameproces met een drone, is in *Figuur 3* een flowschema weergegeven. De belangrijkste aspecten voor het nemen van een monster zijn; het lokaliseren van het besmette gebied, bepalen van de monsternamelocatie, het nemen van het monster en het opslaan van het genomen monster. Het lokaliseren van het besmette gebied gebeurt vanaf een hoogte van minimaal 5 meter. Dit komt omdat de drone een downwash heeft door de roterende wieken, waardoor poeders bijvoorbeeld kunnen verstuiven. Door op een hoogte van 5 meter te vliegen wordt de invloed hiervan beperkt. Vanaf deze hoogte zijn besmette gebieden met kleine hoeveelheden te bemonsteren stoffen moeilijk te lokaliseren (zie *Figuur 4*). Nadat een besmet gebied is gelokaliseerd, wordt bepaald waar het monster wordt genomen. Vervolgens wordt de bemonstering uitgevoerd. Na de bemonstering wordt het monster geïsoleerd voor de terugvlucht. Dit voorkomt kruiscontaminatie en verlies van het genomen monster, en beschermt de omgeving tegen het monster. Uiteindelijk wordt het monster in schoon gebied veilig gesteld en opgeslagen voor transport naar het laboratorium. In het laboratorium wordt het monster geanalyseerd.



Figuur 3: Flowschema monsternameproces met een drone.



Figuur 4: Met poeder besmet gebied van 0,25 m² vanaf 5,5 meter hoogte. Hoeveelheid poeder (van links naar rechts) is circa 20 mg/cm², 10 mg/cm², 4 mg/cm², 2 mg/cm² en 1 mg/cm². Resolutie camera: 16 megapixel.

4.4 Luchtbemonstering met een drone

Bij TNO is recent een project uitgevoerd waarbij een CBRN drone is ontwikkeld die gassen en dampen kan detecteren en bemonsteren. De drone maakt hierbij gebruik van triggerbased bemonstering met behulp van halfgeleidersensoren, een Photo Ionisation Detector (PID) en een Lower Explosive Limit (LEL) detector. De bemonstering wordt dus getriggered aan de hand van het signaal van de detector. Triggerbased bemonstering wordt gebruikt omdat gassen en dampen vaak niet zichtbaar zijn, waardoor het moeilijk is om op de juiste locatie te bemonsteren waar de concentratie van de te bemonsteren stof het hoogst is. Door het signaal van de PID, LEL en de halfgeleidersensoren weet de expert, die de drone bestuurt, wanneer het beste moment is om te bemonsteren met behulp van een cannister en/of Tenax buis. Deze bemonstering kan automatisch of handmatig worden geactiveerd. De bemonsterde cannisters kunnen op locatie worden geanalyseerd om een éérste indicatie te krijgen van de aangetroffen stoffen. De Tenax buizen en de overgebleven inhoud van de cannister kunnen vervolgens naar het laboratorium gebracht worden voor uitgebreidere en betrouwbaardere analyses. Deze CBRN drone was echter niet geschikt voor een bemonstering van oppervlakken. Uit dit project is dan ook een nieuw idee ontstaan voor de ontwikkeling van een monstername systeem die oppervlaktemonsters kan nemen. Het doel hiervan is dat de drone, naast een gas, ook vaste stoffen en vloeistoffen kan bemonsteren. Om een vaste stof of vloeistof te bemonsteren is echter een andere aanpak nodig dan voor het bemonsteren van een gas. Hieruit is het afstudeerproject voortgekomen.

4.5 De afstudeeropdracht

Het doel van de afstudeeropdracht is om de functionele eisen te bepalen voor een oppervlaktebemonstering van vaste stoffen en vloeistoffen met behulp van een drone. Hierbij worden eisen onderzocht die bij een monstername van invloed zijn voor de kwaliteit het genomen monster. De functionele eisen die invloed hebben op de monstername zijn bijvoorbeeld de opnamecapaciteit en het absorberend- en afgevend vermogen van het monsternamemateriaal. Dit heeft invloed op de hoeveelheid stof die verkregen wordt bij een monstername. Dit geldt eveneens voor de toegepaste bemonsteringstechniek. Daarnaast speelt de stabiliteit van het monster tijdens de opslag een belangrijke rol. Dit hangt af van het genomen monster en de materialen die worden gebruikt bij de opslag. Het monster moet uiteindelijk voldoende kwaliteit hebben om een identificerende analyse mee uit te voeren. De functionele eisen worden bepaald aan de hand van experimenten die op laboratoriumschaal worden uitgevoerd. De gebruikte techniek voor de analyse, van de uit het experiment verkregen monsters, is de GC-MS met een EI (Elektron Impact) ionisatiebron. De monsters worden middels gas chromatografie gescheiden en vervolgens geïdentificeerd middels massaspectrometrie. Daarnaast wordt er een grofstoffelijke kwantificatie uitgevoerd. Dit gebeurt aan de hand van een serie proof of principle (n=1) experimenten om zo snel mogelijk te kunnen concluderen of er potentie zit in de toegepaste monsternametechniek. Hierdoor kan er sneller een dataset worden verkregen en kunnen er in een kortere periode meer experimenten worden uitgevoerd.

5 Achtergrondinformatie

In dit hoofdstuk wordt extra informatie gegeven om het gehele verhaal te verduidelijken.

5.1 Stofkeuze

De stofkeuze voor dit onderzoek moest aan bepaalde eisen voldoen. De eisen die hiervoor gebruikt werden, waren de stofeigenschappen, relevantie voor de beoogde toekomstige toepassing en de meetbaarheid op de analysetechniek. De stoffen moesten incident-gerelateerd zijn. De stoffen die vrijkomen bij een incident zijn bijvoorbeeld PAKs, VOCs, PCBs dioxinen, zware metalen, fijnstof, asbest, pesticiden, VX, sarin, mosterdgas en chloorgas. Dit is echter een kleine fractie van de mogelijke stoffen die vrij kunnen komen bij een incident, maar geeft een algemeen beeld van de mogelijk aan te treffen stoffen.

De stofeigenschappen voor de selectie waren voornamelijk de aggregatietoestand en de dampspanning. Voor dit project werden drie vloeistoffen en drie vaste stoffen geselecteerd, gassen en dampen werden niet onderzocht omdat deze toepassing reeds was onderzocht in het *Hoofdstuk 4.4* omschreven project. Omdat stoffen na een bepaalde tijd verdampten, werd er gekozen voor stoffen met een lage dampspanning. Dit had ook te maken met de tijd tot monsternamen (circa 2 tot 4 uur) die een monsternameteam nodig heeft, in deze tijd kunnen stoffen gedeeltelijk of volledig verdampen. De beschikbare analysetechniek die voor dit onderzoek werd toegepast was een GC-MS. De stoffen moesten daarom compatibel zijn met deze analysetechniek. De stoffen PAKs, PCBs, dioxinen, pesticiden, VX en sarin voldeden aan de bovengenoemde criteria. Aangezien een aantal van deze stoffen zeer toxisch zijn, werden hiervoor modelstoffen geselecteerd die vergelijkbare functionele groepen hebben. Dit werd gedaan ten behoeve van de veiligheid.

Fysische eigenschappen van een stof kunnen invloed hebben op de bemonstering. Een aantal van deze eigenschappen worden hieronder beschreven.

Aggregatietoestand

De aggregatietoestand is de fysische toestand waarin een stof zich bevindt bij een bepaalde temperatuur. De basistoestanden zijn gas, vloeistof en vaste stof. Voor dit onderzoek werden stoffen onderzocht die bij kamertemperatuur vast en vloeibaar waren. Een bemonstering van deze twee aggregatietoestanden verliep verschillend. Een voordelige eigenschap voor de bemonstering van een vloeistof is dat een vloeistof in een materiaal kan absorberen. Hiervoor hoeft de vloeistof alleen in contact te komen met een poreus materiaal. Het materiaal zuigt zich vol met vloeistof en hierdoor wordt dan een grote hoeveelheid monster verkregen. Een vaste stof heeft deze eigenschap niet en blijft alleen op het oppervlak van het materiaal zitten (plakken). Een mogelijkheid om een vaste stof beter te bemonsteren is om de vaste stof direct op te lossen in een oplosmiddel. Dit kan worden gedaan door het monsternamemateriaal te bevochtigen en vervolgens in contact te brengen met de vaste stof. Hierdoor lost de vaste stof op in het oplosmiddel en zal in het monsternamemateriaal absorberen of beter aan het oppervlak blijven plakken.

Viscositeit

Viscositeit is een maat voor de stroperigheid van een vloeistof. Hoe viskeuzer een vloeistof is, hoe dikker de vloeistof en hoe minder snel de vloeistof stroomt. De viscositeit heeft invloed op de bemonstering van een vloeistof. Een dunne vloeistof (lage viscositeit) absorbeert gemakkelijker en daarom dus ook sneller in een materiaal (betere capillaire werking) dan een stroperige vloeistof (hoge viscositeit).^{[5][6]}

Kookpunt / dampspanning

De vluchtigheid van een stof is voornamelijk afhankelijk van het kookpunt en de dampdruk. Indien een stof een laag kookpunt heeft, betekent dit dat de stof sneller van de vloeistoffase naar de gasfase gaat. Echter heeft de dampdruk een grotere invloed op de verdamping van een stof, omdat het kookpunt op kamertemperatuur vaak niet bereikt wordt. De dampdruk is een evenwichtsinstelling tussen het volume van de vloeistof en het volume van de ruimte waarin de vloeistof zich bevindt. De dampdruk is daarom een betere maat voor de vluchtigheid van een stof. Iedere stof heeft een andere dampdruk en hoe hoger de dampdruk hoe sneller de stof verdampt (evenwicht ligt van de vloeistof naar de ruimte).^{[7][8]} Voor dit onderzoek werden stoffen met een lage dampdruk gebruikt omdat het risico op verlies van

stoffen door verdamping in dat geval minimaal was. Ook werd zo de invloed van de tijd tussen het opbrengen van een stof op een oppervlak, het bemonsteren hiervan en de opwerking van het monster geminimaliseerd.

Oplosbaarheid

De oplosbaarheid van een stof is belangrijk voor de bemonstering. De oplosbaarheid is afhankelijk van een aantal dingen. De twee belangrijkste invloeden zijn temperatuur en polariteit.^{[9][10]} Voor vloeistoffen wordt de oplosbaarheid groter indien de temperatuur wordt verhoogt. De maximale hoeveelheid stof die wordt opgelost wordt hierdoor niet groter, maar het evenwicht wordt sneller bereikt. De polariteit van een stof heeft ook invloed op de oplosbaarheid. Een polaire stof lost goed op in een stof met een vergelijkbare polariteit. Indien de polariteiten te veel verschillen, zullen de stoffen niet in elkaar oplossen. Voor de bemonstering is het van belang om te weten waar de te bemonsteren stoffen goed in oplossen. Met deze informatie kan een geschikt oplosmiddel worden geselecteerd om het monsternamemateriaal mee te bevochtigen.

5.2 Monsternamemateriaal

Het verkrijgen van een grote hoeveelheid monster heeft een aantal voordelen. Het is bijvoorbeeld mogelijk om een grote hoeveelheid monster te splitsen in meerdere deelmonsters. Deze deelmonsters kunnen worden geanalyseerd met verschillende analysemethoden door één of meerdere laboratoria. De eigenschappen van het monsternamemateriaal hebben invloed op de hoeveelheid stof die kan worden bemonsterd. Dit hangt voornamelijk af van het absorberend- en afgevend vermogen. Dit hangt af van de porositeit en het volume van het monsternamemateriaal. Om de hoeveelheid opgenomen stof vervolgens weer uit het materiaal te krijgen, moet het bemonsterde materiaal mechanisch worden verwijderd of chemisch worden geëxtraheerd. De hoeveelheid monster dat van het materiaal af komt is afhankelijk van het afgevend vermogen. Er zijn twee manieren om het geabsorbeerde monster te verkrijgen van het monsternamemateriaal; mechanisch (afdraaien/uitknippen) en chemisch (extractie). Er moet rekening worden gehouden met de inertie van het monsternamemateriaal en de reactiviteit van de te bemonsteren stof. Het is mogelijk dat het genomen monster een chemische reactie aan gaat met het monsternamemateriaal of op een actieve plaats gaat zitten. Hierdoor kan het analiet in het monster niet meer van het monsternamemateriaal af komen en treedt er verlies op van het analiet. Dit is nadelig en wordt indien mogelijk voorkomen door inerte monsternamematerialen te kiezen.

5.3 Limieten van een drone

De drone heeft een aantal limieten waar rekening mee moet worden gehouden. De belangrijkste is de pay-load, ofwel hoeveel de drone kan dragen. De pay-load van de beoogde drone, waarvoor de functionele eisen werden bepaald, is circa 1,5 Kg. Een dergelijke drone is compact genoeg om vervoerd te worden in een personenauto (zie *Figuur 5*). Het benodigde elektrisch vermogen bepaald vervolgens, samen met de capaciteit van de accu, de vliegtijd. Door de drone zo licht mogelijk te houden gaat de accu minder snel leeg, waardoor een langere vliegtijd wordt verkregen. Een actief monsternamesysteem heeft een mechanisch onderdeel nodig wat een bepaalde hoeveelheid elektrisch vermogen verbruikt, dit heeft wederom invloed op de accuduur. Door een passieve bemonstering toe te passen wordt de accuduur en daardoor de vliegtijd behouden. Naast mechanische limieten heeft de drone ruimte nodig om te vliegen. Hierdoor is het niet mogelijk om een bemonstering uit te voeren in een gebouw of in een dicht bebost gebied. De beoogde toepassing van de drone is om buiten in gevaarlijke of moeilijk bereikbare gebieden te bemonsteren.



Figuur 5: Voorbeeld geschikte drone voor een oppervlaktebemonstering.
Afmetingen lxbxh: circa 60x60x40 cm.
Gewicht: circa 4,5 Kg
Pay-load: circa 1,5 Kg.
Accuduur: circa 20 min.

5.4 Effecten tijdens de opslag van het monster

Tijdens monsternamen en opslag van een monster, kunnen zich twee problemen voordoen; het verlies van het analiet in het monster en contaminatie van het monster. Contaminatie wordt voorkomen door het monster af te schermen en zo op te slaan zodat er geen interactie is met contaminanten van buitenaf. De bron voor het verlies van het analiet heeft veel verschillende factoren. Voorbeelden van een aantal van deze factoren zijn afbraak (door UV licht, chemische reactie of microbiologische reactie), adsorptie en verdamping. Om afbraak tegen te gaan worden materialen geselecteerd die inert zijn en geen chemische reactie met het analiet kunnen aangaan. Daarnaast kan het analiet worden beschermt tegen UV licht door bijvoorbeeld donker glaswerk te gebruiken. Om biologische activiteiten te remmen kan het monster worden opgeslagen bij een lage temperatuur. Biologische activiteit kan ook worden gestopt door het chemisch doden van micro-organismen, echter bestaat de kans dat hierdoor het monster wordt aangetast. Het adsorberen van het analiet aan het monsternamemateriaal of het opslagmateriaal vormt een probleem. Hierdoor blijft het analiet aan een actieve positie op het materiaal zitten en gaat het analiet verloren. Daarom is het belangrijk om te weten welke type monsters waar in opgeslagen moeten worden. Volgens het onderzoek van de RIVM kunnen bodemonsters bijvoorbeeld het beste worden bewaard in (gedeactiveerd) glas. Glas biedt voor zowel metalen, organische en anorganische verbindingen voordelen.^[12] Verdamping van het analiet kan worden tegengegaan door het monster af te sluiten in een goed geïsoleerde opslagruimte. Indien de opslagruimte een te groot volume heeft, kan in die ruimte een headspace ontstaan. Dit is nadelig voor het behouden van de concentratie analiet.

De tijdsduur van het opslaan van een monster hangt af van de urgentie en afbraak van het monster. In het geval van een incident is de urgentie van het analyseren van een monster hoog, waardoor het monster zo snel mogelijk geanalyseerd moet worden. Een opslag van circa 24 uur, waarin het monster stabiel blijft, zou voldoende moeten zijn. Een langere opslag zou wenselijk zijn indien een heranalyse nodig is of de monsters als bewijsmateriaal bewaard moeten worden.

6 Materiaal en methode

In dit hoofdstuk worden de gebruikte methoden omschreven van de uitgevoerde experimenten. De gebruikte materialen zijn weergegeven in *Bijlage 1*.

6.1 Stoffenselectie

Meer informatie van de gebruikte materialen of chemicaliën zijn te vinden in *Bijlage 1.1*.

In dit hoofdstuk worden de geselecteerde stoffen beschreven die in het onderzoek werden gebruikt om een bemonstering mee uit te voeren. De stoffen hadden een aantal eisen waaraan voldaan moest worden en zijn beschreven in *Hoofdstuk 5.1*. De stoffen die gebruikt werden, hadden een lage dampdruk. De richtwaarde voor de gebruikte dampdruk werd bepaald aan de hand van een verdampingsexperiment met een serie alkanen. Het meest geschikte alkaan werd geselecteerd en de bijhorende dampdruk van dit alkaan werd gebruikt als richtwaarde voor de stoffenselectie. De dampdruk van het alkaan (eicosane) was $1 \cdot 10^{-5}$ mmHg bij 25 °C. De geselecteerde stoffen die werden gebruikt voor dit onderzoek zijn weergegeven in *Tabel 3*. De eisen waarop de stoffen geselecteerd waren zijn; drie vaste stoffen en drie vloeistoffen, dampspanning van circa $1 \cdot 10^{-5}$ mmHg bij 25 °C en relevant aan PAKs, pesticiden of organofosfaat/organofosfor verbindingen. Een andere vereiste was dat de stoffen compatibel waren met de GC-MS.

Tabel 3: Fysische eigenschappen en gerelateerde verbindingen van de geselecteerde stoffen. ^[12]

Geselecteerd stoffen	Smeltpunt (°C)	Kookpunt (°C)	Vapour pressure (mmHg) bij 25°C	Aggregatie-toestand bij 25°C	Stofgroep
Diazinon	<25	120 *	$9,01 \cdot 10^{-5}$	Liquid	S=P Pesticide
Phenanthrene	99	338	$1,21 \cdot 10^{-4}$ **	Solid	PAK
Hexachlorobenzene	229	325	$1,72 \cdot 10^{-5}$	Solid	Pesticide
Dibutylftalaat	-35	340	$2,01 \cdot 10^{-5}$	Liquid	Weekmaker
Malathion	3	157 bij 0,7 mmHg	$3,97 \cdot 10^{-5}$	Liquid	S=P Pesticide
Tri-p-tolyl phosphate	78	420	$4,90 \cdot 10^{-7}$	Solid	O=P Pesticide

* Deze stof ontleed bij desbetreffende temperatuur.

** Voldoet niet aan de richtwaarde, dit is een alternatieve stof voor anthracene omdat deze stof niet op voorraad was. S=P is een organofosfor verbinding en O=P is een organofosfaat verbinding, deze verbindingen zijn representatief voor strijdgasen zoals VX of sarin.

6.2 Materiaalselectie

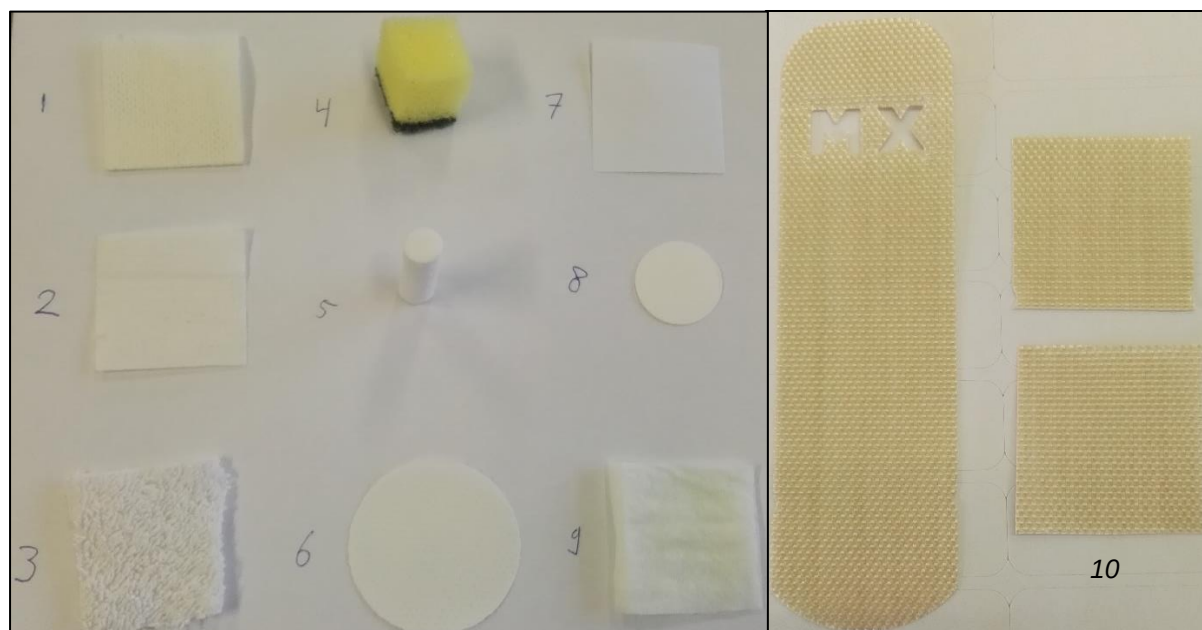
Meer informatie van de gebruikte materialen of chemicaliën zijn te vinden in *Bijlage 1.2*.

In dit hoofdstuk worden de geselecteerde monsternamematerialen beschreven die in het onderzoek gebruikt werden om een bemonstering mee uit te voeren. De geselecteerde materialen zijn omschreven en afgebeeld in *Tabel 4* en *Figuur 6*. De selectie van gebruikte materialen bestonden uit verschillende type materialen en hadden verschillende eigenschappen. Hierdoor was de diversiteit groot en was de kans groter om een goed monsternamemateriaal te verkrijgen.

Voor de geselecteerde monsternamematerialen werd het opnemend- en afgevend vermogen bepaald voor drie verschillende vloeistoffen. De vloeistoffen hadden een verschillende viscositeit en waren kraanwater (viscositeit = 0,00089 Pa.s), pentadecane (viscositeit = 0,002859 Pa.s) en glycerol (viscositeit = 1,412 Pa.s). De droge materialen werden gewogen op een analytische balans, dit bepaalde het drooggewicht van het materiaal. Vervolgens werd het materiaal in één van de drie vloeistoffen gelegd en werd er zo veel mogelijk vloeistof in het materiaal geabsorbeerd. Zodra het materiaal verzadigd was met de vloeistof, werd het gewogen om zo het maximaal opgenomen volume te bepalen. Dit gewicht werd gedefinieerd als “nat monsternamemateriaal”. Het gewichtsverschil tussen het drooggewicht en het gewicht van het natte monsternamemateriaal bepaalde het opnemend vermogen. Vervolgens werd het materiaal met de geabsorbeerde vloeistof uitgeknepen en afgewogen om het gewicht te bepalen van een vochtig materiaal. Dit gewicht werd gedefinieerd als “bevochtigd monsternamemateriaal”. Het verschil tussen het natte materiaal en het bevochtigde materiaal bepaalde het mechanisch verwijderbaar volume.

Tabel 4: Afmetingen, type materiaal en eigenschappen monsternamematerialen.

Monstername-materiaal	Afmeting lxbxh (cm)	Volume (cm ³)	(vermoedelijk) type materiaal	Overige eigenschappen
Kompres doek	4x4x0,084	1,3	67% viscose, 33% polyester	Meerdere lagen materiaal met mazen, zacht materiaal
Tork doek	4x4x0,041	0,66	Katoen	Zacht materiaal
Handdoek	4x4x0,50	8,0	Katoen	Bevat rafels, zacht materiaal
Spons	2x2x1,8	29	Cellulose	Poreus, zacht materiaal
Pipet tampon	3,8 hoog, 0,9 Ø	2,4	Katoen en cellulose	Geperst, hard materiaal
PTFE filter	0,020 hoog, 4,7 Ø	0,35	Polytetrafluoro-ethylene	Waterafstotend materiaal
A4 papier	4x4x0,011	0,18	Cellulose	Geen
Glasvezel filter	0,035 hoog, 2,5 Ø	0,17	Glasvezel	Geperst glasvezel, zacht materiaal
Luier	4x4x0,40	6,4	Cellulose	Cellulose pluizen tussen twee lagen, zacht materiaal
Glasvezel swap	2,6x2,6x0,020	0,14	Glasvezel	Gevlochten glasvezel, hard materiaal

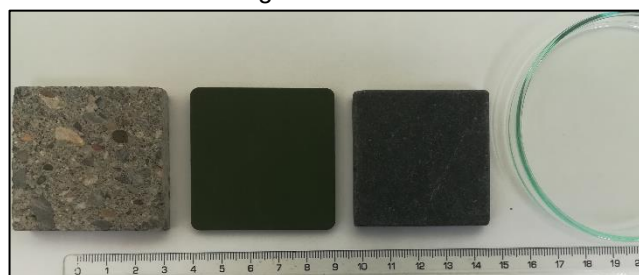


Figuur 6: Monsternamematerialen; 1. Kompres doek, 2. Tork doek, 3. Handdoek, 4. Spons, 5. Pipet tampon, 6. PTFE filter, 7. A4 papier, 8. Glasvezel filter, 9. Luier, 10. Glasvezel swap (afbeelding rechts).

6.3 Ondergronden

Een aantal ondergronden waren mogelijk voor de bemonsteringen die werden uitgevoerd. Een aantal van de beschikbare ondergronden waarop bemonsterd kon worden, zijn weergegeven in *Figuur 7*. De CARC plaat van 5x5 cm werd gekozen als ondergrond. Een CARC plaat is een metalen plaat die een coating bevat die chemisch inert is. Deze ondergrond heeft geen absorberend vermogen, is vlak en inert en is dus een ideale ondergrond voor een bemonstering zonder matrixeffecten.

Figuur 7: Verschillende ondergronden die gebruikt konden worden voor het onderzoek. Van links naar rechts: beton, CARC plaat, natuursteen en glasplaat.



6.4 Monsternametechnieken

Meer informatie van de gebruikte materialen of chemicaliën zijn te vinden in *Bijlage 1.3*.

In dit hoofdstuk worden de gebruikte monsternametechnieken omschreven voor de bemonstering van drie vloeistoffen (malathion, diazinon en dibutylftalaat) en drie vaste stoffen (phenanthrene, hexachlorobenzene en tri-p-tolyl phosphate). De bemonstering werd handmatig en middels een bemonsteringsopstelling uitgevoerd en zijn hieronder beschreven.

Handmatige bemonstering

Voor dit experiment werden CARC platen besmet met de in *Hoofdstuk 6.1* omschreven stoffen en werd het besmette oppervlak bemonsterd met de in *Hoofdstuk 6.2* omschreven monsternamematerialen. Van wege de hoge toxiciteit van een aantal vloeistoffen werd er een kleine besmetting (100 µg absoluut) uitgevoerd, dit stond gelijk aan een restbesmetting. De besmetting voor vaste stoffen bevatte circa 25 mg. Een voorbeeld van een handmatige bemonstering met een spons is weergegeven in *Figuur 8*.



Figuur 8: Handmatige bemonstering met een spons op een CARC plaat

6.4.1 Bemonstering vloeistof met droog monsternamemateriaal

Een CARC plaat werd besmet door daarop 200 µL van een 500 mg/L vloeistof te pipeteren. Het besmette oppervlak was circa 8 cm². Door 30 seconden na besmetting te wachten was het oplosmiddel (hexaan) verdampt. Hierdoor bleef 100 µg absoluut aan stof over op de CARC plaat (12,5 µg/cm²). De besmette plaat werd vervolgens bemonsterd door een droog monsternamemateriaal te swappen zoals weergegeven in *Figuur 9*. Na de bemonstering werd het monsternamemateriaal opgewerkt en geanalyseerd volgens de *Hoofdstuk 6.5* omschreven methode.



Figuur 9: Toegepaste swaptechniek met een "S" patroon en afgesloten met een vierkant. ^[13]

6.4.2 Bemonstering vloeistof met bevochtigd monsternamemateriaal

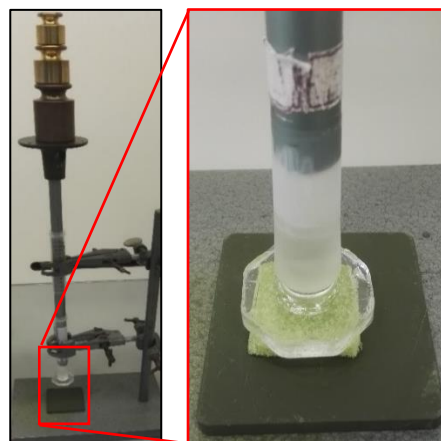
Dit experiment werd uitgevoerd zoals beschreven in *Hoofdstuk 6.4.1*, echter werd de bemonstering uitgevoerd met een bevochtigd monsternamemateriaal in plaats van een droog materiaal. Het monsternamemateriaal werd bevochtigd met hexaan zoals beschreven in *Hoofdstuk 6.2*.

6.4.3 Bemonstering vaste stof met een droog en bevochtigd monsternamemateriaal

De bemonstering van een vaste stof met een droog en bevochtigd monsternamemateriaal werd uitgevoerd zoals beschreven in *Hoofdstuk 6.4.1* en *Hoofdstuk 6.4.2*. Echter werd, in plaats van 200 µL vloeistof, een besmetting uitgevoerd van 25 ± 1 mg vaste stof over een gebied van 4 cm² (6,25 mg/cm²).

Bemonstering met een bemonsteringsopstelling

Voor dit experiment werden CARC platen besmet met de in *Hoofdstuk 6.1* omschreven stoffen en werd het besmette oppervlak bemonsterd met de in *Hoofdstuk 6.2* omschreven monsternamematerialen. Om de monstername zo constant mogelijk te houden werd de bemonstering uitgevoerd met een bemonsteringsopstelling (zie *Figuur 10*). De opstelling was opgebouwd uit een ijzeren staaf die in een statief op twee punten was bevestigd. In de bevestigingen zat een opengeknipt plastic reageerbuisje waar de staaf doorheen liep. Hierdoor bleef de staaf recht staan en kon daardoor gemakkelijk van boven naar beneden worden bewogen, zonder uit positie te komen. Daar bovenop was een kunststof plateau bevestigd waar een gewicht op kon worden gezet. Aan de onderkant was een glazen stop van een maatkolf bevestigd die een oppervlakte had van 7,8 cm². Met dit oppervlak werd de



Figuur 10: Bemonsteringsopstelling met 0,8 Kg gewichten en een spons.

bemonstering uitgevoerd. De monsternamematerialen werden het zelfde formaat geknipt als het bemonsteringsvlak van de bemonsteringsopstelling (7,8 cm²). Materialen die een kleiner oppervlak hadden dan het gebruikte oppervlak werden niet aangepast. Hiervoor werd later gecorrigeerd.

6.4.4 Bemonstering vloeistof met een passieve monsternametechniek en lichte neerwaartse druk

Een CARC plaat werd besmet door daarop 200 µL van een 500 mg/L vloeistof te pipeteren. Door 30 seconden na besmetting te wachten was het oplosmiddel (hexaan) verdampt en bleef 100 µg absoluut aan stof over op de CARC plaat (12,5 µg/cm²). De plaat werd bemonsterd met de in *Figuur 10* weergegeven opstelling. De opstelling bevatte geen extra gewichten waardoor er 0,2 Kg neerwaartse druk op het monsternamemateriaal werd uitgeoefend. De besmette CARC plaat werd onder de opstelling gelegd en het bevochtigde monsternamemateriaal werd op het besmette gebied gedrukt. De passieve monsternametechniek en de druk werd voor 1 minuut aangehouden, waarna het bemonsterde monsternamemateriaal werd opgewerkt en geanalyseerd volgens de in *Hoofdstuk 6.5* omschreven methode.

6.4.5 Bemonstering vloeistof met een passieve monsternametechniek en zware neerwaartse druk

Dit experiment werd uitgevoerd zoals beschreven in *Hoofdstuk 6.4.4*, echter werd 0,8 Kg gewichten op de bemonsteringsopstelling geplaatst waardoor er 1,0 Kg neerwaartse druk op het monsternamemateriaal werd uitgeoefend. Deze druk werd voor 1 minuut aangehouden.

6.4.6 Bemonstering vloeistof met een actieve monsternametechniek en zware neerwaartse druk

Dit experiment werd uitgevoerd zoals beschreven in *Hoofdstuk 6.4.4*, echter werd 0,8 Kg gewichten op de bemonsteringsopstelling geplaatst waardoor er 1,0 Kg neerwaartse druk op het monsternamemateriaal werd uitgeoefend. Voor een actieve monsternametechniek werd de staaf van de bemonsteringsopstelling zes keer om zijn as gedraaid tijdens het uitoefenen van de 1,0 Kg neerwaartse druk.

6.4.7 Bemonstering vaste stof

Dit experiment werd uitgevoerd zoals beschreven in *Hoofdstuk 6.4.4*, *Hoofdstuk 6.4.5* en *Hoofdstuk 6.4.6*. Echter werd, in plaats van 200 µL vloeistof, een besmetting uitgevoerd van 25 ± 1 mg vaste stof over een gebied van 4 cm² (6,25 mg/cm²).

6.5 Opwerking & analyse methode

Meer informatie van de gebruikte materialen of chemicaliën zijn te vinden in *Bijlage 1.4*.

Opwerking besmette monsternamemateriaal

In dit hoofdstuk wordt de gebruikte opwerkings- en analysemethode omschreven. De bemonsterde monsternamematerialen (verkregen uit *Hoofdstuk 6.4*) werden in een extractiebak gedaan waarin 10 mL hexaan met interne standaard (pentadecane, 10 mg/L) zat. De interne standaard werd gebruikt om voor de verdamping van het oplosmiddel te corrigeren. De extractiebak werd op een trilplaat gezet en het monsternamemateriaal werd bij 1100 RPM (10 min.) geëxtraheerd. Na 5 minuten extraheren werden de monsternamematerialen, indien mogelijk, handmatig uitgeknepen in de extractievloeistof. Dit werd gedaan om een zo homogeen mogelijke vloeistof te verkrijgen. De extractie werd vervolgens voortgezet voor de resterende 5 minuten. Na de extractie werd de extractievloeistof verdund naar gewenste concentratie ter behoeve van de analyse (tussen de 1 en 10 mg/L). Vervolgens werd de extractievloeistof geanalyseerd op de GC-MS met de hier onder beschreven analyse methode.

Analyse methode

Na de bovenstaande opwerkmethode werd 1 µL van de (verdunde) extractieoplossing splitless geïnjecteerd bij 350 °C. De oven had een temperatuursgradiënt die begon op 40 °C (holdtime 1 min.) en met 20 °C/min. naar 350 °C opliep (holdtime 8 min.). De solvent delay was 3 minuten. De MS opereerde in positieve elektron impact modus en was ingesteld op een m/z range van 25-550. Er werd een Total Ion Count (TIC) spectrum opgenomen om de componenten te kunnen identificeren. Het TIC spectrum werd met de software geïntegreerd door een specifiek m/z fragment te selecteren die representatief was voor de te analyseren component. Hierdoor werd de peak/noise ratio verbeterd omdat het achtergrondsignaal werd weg gefilterd. De geselecteerde fragmenten van de monsters zijn weergegeven in *Tabel 5*. Hiervoor werden de aanwezige pieken gecontroleerd en werd de juiste piek van de te bepalen component geselecteerd. Van deze piek werd het MS-spectrum verkregen en werd vergeleken met een MS spectrum uit de library om de gemeten component te kunnen identificeren.

Tabel 5: Kenmerkende Extracted ion fragmenten van de monsters.

Component	Kenmerkend m/z *
Dibutylftalaat	149,1
Malathion	173,1 & 127,1
Diazinon	179,2 & 137,1
Tri-p-tolyl phosphate	368,1
C ₆ Cl ₆	283,8
Phenanthrene	178,1

* Massa extracted ion verkregen vanuit het opgenomen TIC spectrum.

6.6 Stabiliteit

Meer informatie van de gebruikte materialen of chemicaliën zijn te vinden in *Bijlage 1.5*.

De materialen kompres doek, spons en luier werden gebruikt om de stabiliteit tijdens de opslag te bepalen. De monsternamematerialen werden bevochtigd met hexaan met interne standaard (pentadecane, 10 mg/L) en werden in een 20 mL vial gedaan. Vervolgens werd het bevochtigde materiaal besmet met 200 µL van een 500 mg/L vloeistof (100 µg absoluut). De 20 mL vial, met het besmette monsternamemateriaal erin, werd afgesloten voor 1 uur (verouderingstijd). Nadat de tijd was verstreken werd 10 mL oplosmiddel met interne standaard toegevoegd. De vial werd bij 50 RPM (10 min.) geëxtraheerd. De extractievloeistof werd geanalyseerd met de in *Hoofdstuk 6.5* omschreven analyse methode.

Dit experiment werd uitgevoerd met een verouderingstijd van t=0, 6 en 24 uur en met de in *Hoofdstuk 6.1* omschreven stoffen. Voor de besmetting van een vaste stof werd tussen de 10 tot 15 mg vaste stof op het monsternamemateriaal gebracht.

7 Resultaten & Discussie

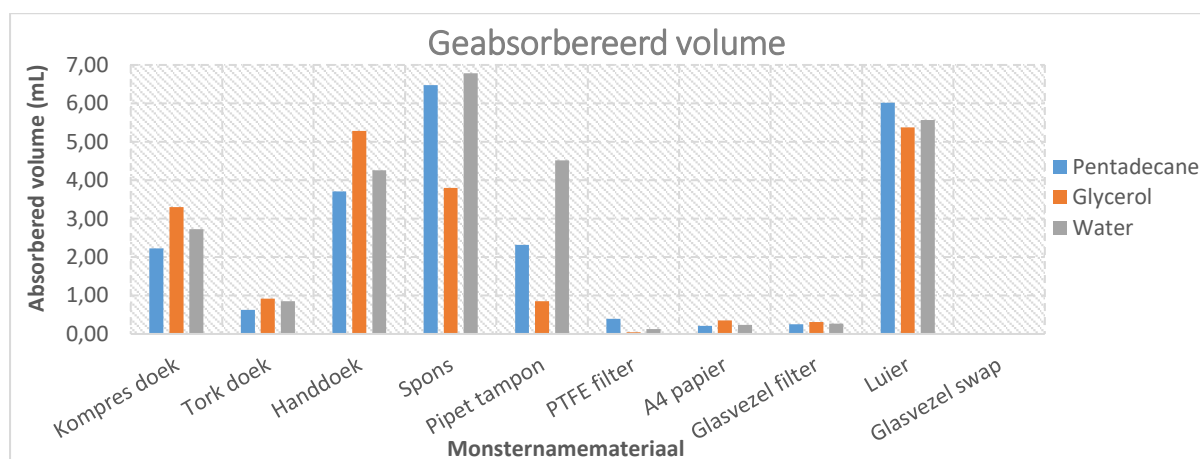
In dit hoofdstuk worden de resultaten van de belangrijkste aspecten in het onderzoek besproken en bediscussieerd. In *Hoofdstuk 7.1* wordt de opnamecapaciteit van de monsternamematerialen besproken. In *Hoofdstuk 7.2* wordt het afgevend vermogen besproken. In *Hoofdstuk 7.3* worden de monsternametechnieken en de prestaties van de monsternamematerialen besproken en in *Hoofdstuk 7.5* wordt de stabiliteit van het monster tijdens de opslag besproken.

7.1 Vaststellen maximale opnamecapaciteit monsternamemateriaal

De opnamecapaciteit van een materiaal is zeer belangrijk, want dit bepaald de uiteindelijke maximale hoeveelheid stof die kan worden bemonsterd. Zoals is besproken in *Hoofdstuk 5.2* is een grote hoeveelheid monster wenselijk. Het testen van de maximale opnamecapaciteit werd alleen uitgevoerd voor vloeistoffen, omdat deze in een materiaal absorberen en vaste stoffen alleen aan het oppervlak blijven plakken. Daarnaast is een proefopzet voor het opnemen van vaste stoffen moeilijk te realiseren. De resultaten voor het absorberend volume van vloeistoffen wordt hieronder besproken.

Absorberend volume monsternamemateriaal

Het absorberend volume voor de, in *Hoofdstuk 6.2* besproken, monsternamematerialen werden bepaald aan de hand van het, in *Hoofdstuk 6.2* omschreven, experiment waarin een maximale hoeveelheid vloeistof werd geabsorbeerd.

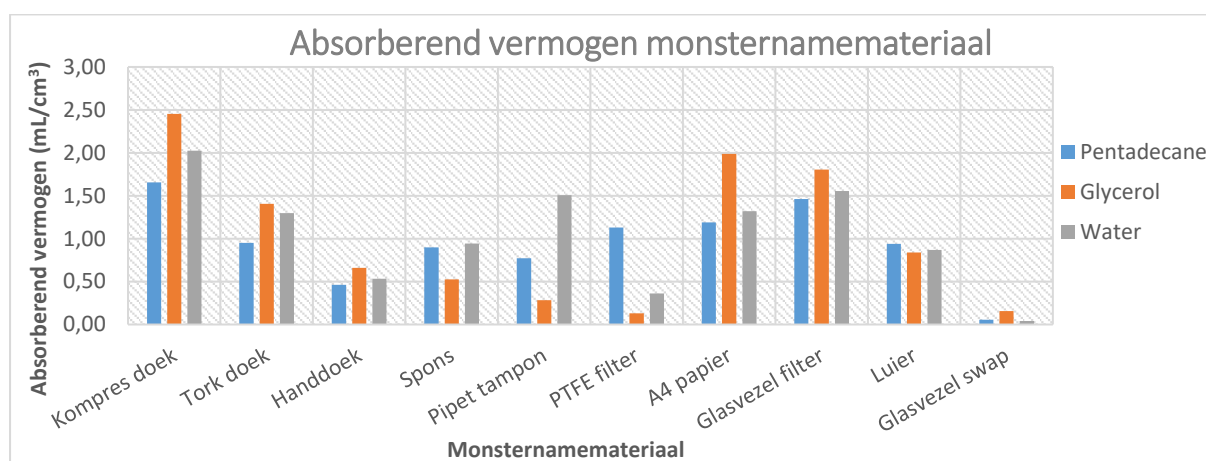


Figuur 11: Het absorberend volume van verschillende monsternamematerialen voor drie vloeistoffen met verschil in viscositeit: pentadecane = 0,002859 Pa.s, glycerol = 1,412 Pa.s, water = 0,00089 Pa.s. De x-as weergeeft het monsternamemateriaal en de y-as weergeeft het absorberend volume in mL.

In het staafdiagram van *Figuur 11* is te zien dat de monsternamematerialen kompres doek, handdoek, spons, pipet tampon en luijer een hoog geabsorbeerd volume hadden. Dit betekent een grote hoeveelheid opgenomen vloeistof en daarmee ook potentie tot opname van een grotere hoeveelheid monster. In het staafdiagram is te zien dat de spons opvallend veel volume kon opnemen, dit kwam door de porositeit en het volume van materiaal. Echter is te zien dat glycerol minder goed werd opgenomen door de spons dan water en pentadecane. Glycerol had een hogere viscositeit en kwam daardoor moeilijker door de poriën van de spons. Dit verklaarde de afname in het geabsorbeerde volume van glycerol. In tegenstelling tot de spons had de handdoek een groter volume geabsorbeerd met glycerol. Dit kwam doordat de handdoek rafels bevatte, wat er voor zorgde dat de viskeuze vloeistof vast gehouden werd. Minder viskeuze vloeistoffen vertoonden dat gedrag niet. De pipet tampon vertoonde grote verschillen in de mate waarin verschillende stoffen geabsorbeerd werden. De pipet tampon is gecompriemd katoen en daardoor een hard materiaal, hierdoor kon glycerol moeilijk het materiaal penetreren. Viscositeit heeft invloed op het nemen van een monster. Een viskeuze vloeistof kon het beste worden bemonsterd met een materiaal met rafels waar de vloeistof aan kon blijven "hangen". Een minder viskeuze vloeistof kon het beste bemonsterd worden met een poreus materiaal. In het staafdiagram is te zien dat de monsternamematerialen Tork doek, PTFE filter, A4 papier, glasvezel filter en glasvezel swap een kleine hoeveelheid vloeistof op konden nemen en hadden dus een lage hoeveelheid volume geabsorbeerd. Dit kon komen door het lage volume dat werd

geabsorbeerd met het monsternamemateriaal of door het kleine volume van het monsternamemateriaal (cm^3).

Door de opgenomen volumina te delen door het materiaalvolume is *Figuur 12* verkregen. Hierin is te zien dat twee materialen (PTFE filter en glasvezel swap) weinig vloeistof hadden opgenomen en hadden een slechte opnamecapaciteit. Alle andere materialen presteerden vergelijkbaar. Er waren 3 materialen die hoger uitschoten (kompres doek, A4 papier en glasvezelfilter) dan de grens van 1 mL/cm^3 . Kanttekening hierbij was dat het materiaalvolume lastig te bepalen was indien het materiaal dun of erg zacht was. Dit kan hierdoor een vertekend beeld geven. Hierdoor was er gekozen voor het gebruiken van het absorberend volume (mL) in plaats van het absorberend vermogen (mL/cm^3). De materialen kompres doek, handdoek, spons, pipet tampon en luier hadden een groot volume geabsorbeerd en zijn geschikt voor het opnemen van een grote hoeveelheid vloeistof.



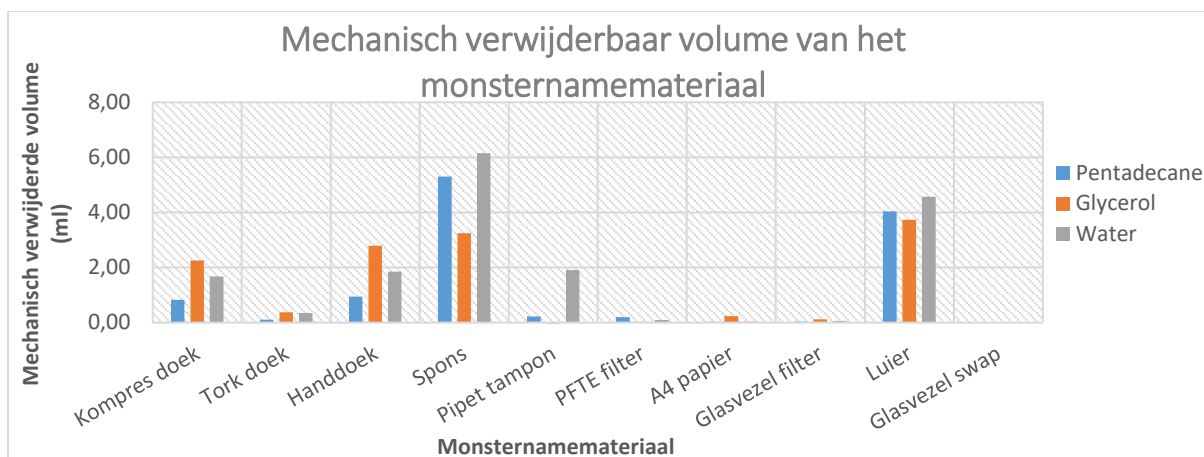
Figuur 12: Het absorberend vermogen van verschillende monsternamematerialen voor drie vloeistoffen met verschil in viscositeit: pentadecane = $0,002859 \text{ Pa.s}$, glycerol = $1,412 \text{ Pa.s}$, water = $0,00089 \text{ Pa.s}$. De x-as weergeeft het monsternamemateriaal en de y-as weergeeft het absorberend volume in mL/cm^3 .

7.2 Afgevend vermogen monsternamemateriaal

Het verwijderen van een vloeistof en vaste stof van het monsternamemateriaal is een zeer belangrijke stap in de voorbereiding op analyse. De voorkeur is om een stof intact en onverdund te verkrijgen door het materiaal uit te knippen of af te draaien. Indien dit niet mogelijk is, dan is een chemische extractie een alternatief. Dit bepaald de uiteindelijke hoeveelheid monster dat beschikbaar is voor analyse. Het verkrijgen van het monster uit het monsternamemateriaal werd gedaan door de vloeistof met de hand te verwijderen door het monsternamemateriaal 'uit te knippen' (beschreven in *Hoofdstuk 6.2*). Hierdoor kwam een genomen monster onbewerkt beschikbaar voor analyse. Het tweede experiment betrof een experiment met een chemische extractie en is beschreven in *Hoofdstuk 6.5*. De resultaten hiervan worden hieronder besproken.

Mechanische verwijderen van de bemonsterde stoffen

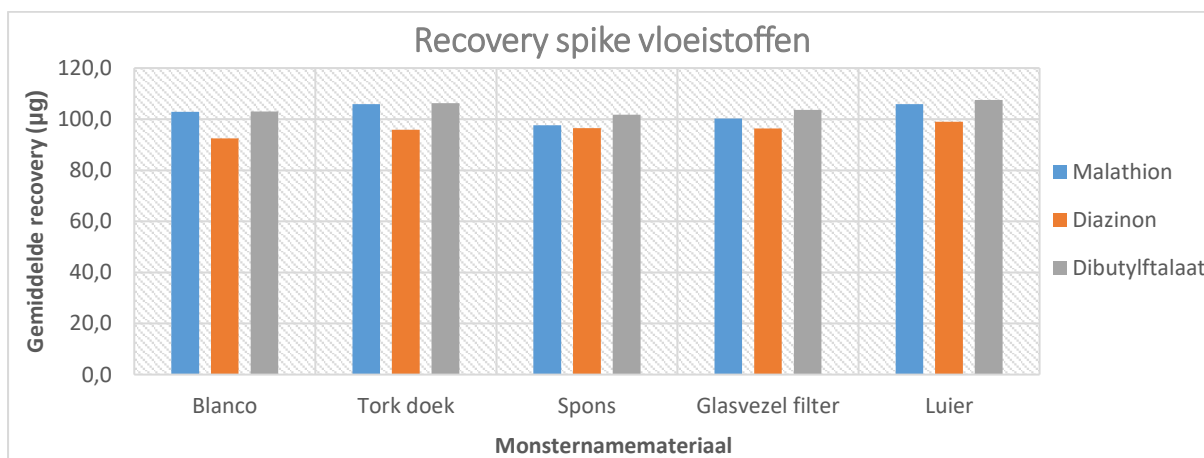
In *Figuur 13* is te zien dat de materialen Tork doek, pipet tampon, A4 papier, glasvezel filter en glasvezel swap vrijwel geen vloeistof afstaan. Eerder was al aangetoond dat het absorberend vermogen van deze materialen laag was (zie *Figuur 11*), waardoor er een kleine hoeveelheid vloeistof in het materiaal werd opgenomen. Hierdoor kon het materiaal ook weinig vloeistof afstaan. Daarnaast is ook te zien dat de pipet tampon een grote hoeveelheid water afstond. Dit kwam door de hardheid van de pipet tampon. Doordat het materiaal zich had volgezogen met water, werd het materiaal zacht. Dit gebeurde alleen bij water, de andere vloeistoffen konden het harde materiaal niet penetreren. Door het zacht worden van het materiaal, gaf dit de mogelijkheid om het materiaal uit te knippen. De hardheid van een materiaal speelde dus een rol in het mechanisch verwijderen van een vloeistof. Het materiaal moet dus zacht zijn en een hoog absorberend vermogen hebben. Alleen zo wordt de grootste hoeveelheid mechanisch verwijderbaar volume verkregen. De kompres doek, handdoek, spons en luier leverden het grootste volume op.



Figuur 13: Het mechanisch verwijderen van vloeistoffen voor verschillende monsternamematerialen. De drie vloeistoffen hadden een verschillende viscositeit: pentadecane = 0,002859 Pa.s, glycerol = 1,412 Pa.s, water = 0,00089 Pa.s. De x-as weergeeft het monsternamemateriaal en de y-as weergeeft het mechanisch verwijderde volume in mL.

Chemische extractie van de bemonsterde stoffen

De efficiëntie van de chemische extractie werd bepaald aan de hand van een experiment waarin het monsternamemateriaal in drievoud (100 µg absoluut) werd gespiked. Er werd voor spiken gekozen omdat zo exact bekend was hoeveel stof er op een monsternamemateriaal aanwezig was. De stof werd vervolgens met chemische extractie verwijderd om te bepalen hoeveel gespikete stof er terug kon worden gevonden na extractie. Dit werd gedaan met de stoffen diazinon, malathion en dibutylftalaat. Het resultaat van de extractie voor deze vloeistoffen is weergegeven in *Figuur 14*. De individuele resultaten per vloeistof zijn te vinden in *Bijlage 5*.



Figuur 14: De gemiddelde recovery van gespikete vloeistoffen per monsternamemateriaal. De spike is uitgevoerd in drievoud en weergegeven in de volgende kleuren; malathion (blauw), diazinon (oranje) en dibutylftalaat (grijs). De x-as weergeeft het monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de gemiddelde recovery in µg.

Het bovenstaande figuur toonde aan dat er geen verlies optrad bij de chemische extractie. Dit gold zowel voor elk materiaal als voor elke gespikete stof. Dit betekent dat de monsternamematerialen de gespikete stoffen goed vrijgeven. Er waren geen aanwijzingen gevonden dat stoffen verloren gingen door activiteit van het oppervlak van het monsternamemateriaal.

Samenvattend

De mechanisch verwijderbare hoeveelheid vloeistof voor de materialen kompres doek, handdoek, spons en luier waren hoog en konden gebruikt worden om een grote hoeveelheid vloeistof af te staan. De recovery van de chemisch extractie toonde aan dat er geen aantoonbare activiteit was tussen het monsternamemateriaal en de geteste stof. De monsters en standaarden werden binnen 24 uur van elkaar gemeten voor een zo'n klein mogelijke afwijking.

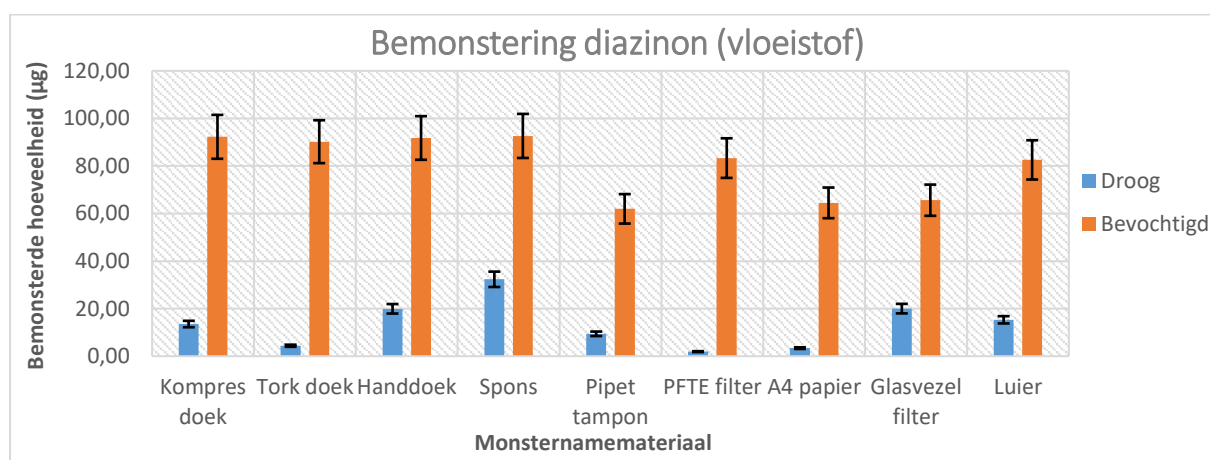
7.3 Bemonsteringstechnieken

Verscheidende monsternametechnieken werden gebruikt (zie *Hoofdstuk 6.4*) om te bepalen of deze ten opzichte van elkaar significant verschillend waren. Daarnaast werden verscheidende monsternamematerialen (zie *Hoofdstuk 6.2*) gebruikt om de bemonsteringsprestaties onderling te vergelijken. Een bemonsteringsopstelling werd gebruikt om de bemonstering zo reproduceerbaar mogelijk te maken. De resultaten worden hieronder per techniek behandeld en vergeleken.

7.3.1 Monstername met droog en bevochtigd monsternamemateriaal

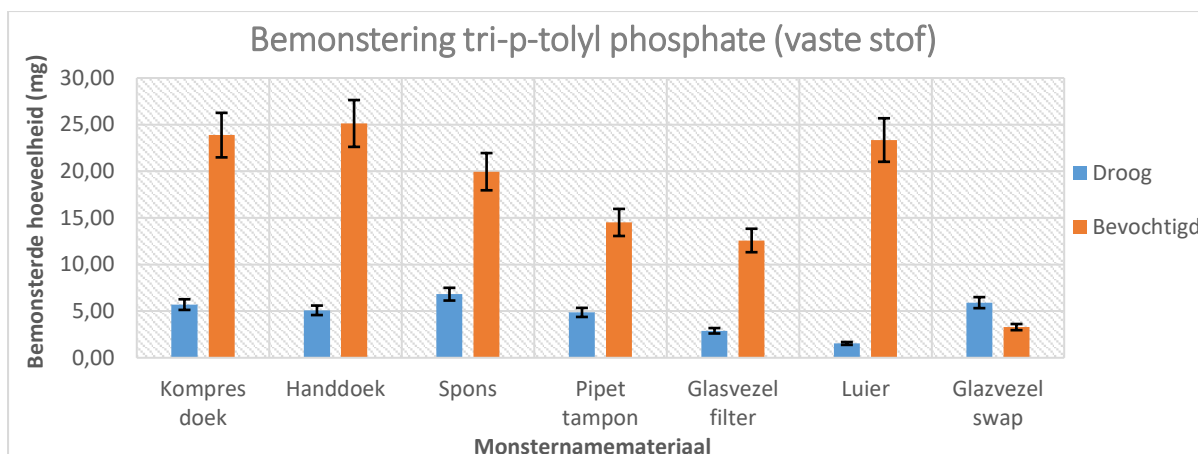
Er werd onderzocht of er een significant verschil was tussen een bemonstering met een droog of een bevochtigd monsternamemateriaal. Dit werd gedaan voor drie vloeibare en drie vaste stoffen. De resultaten voor de vloeistof diazinon en vaste stof phenanthrene worden in dit hoofdstuk behandeld, de overige resultaten zijn weergegeven in *Bijlage 6*.

Het staafdiagram van *Figuur 15* bevat de resultaten van de bemonstering van de vloeistof diazinon met een droog en een bevochtigd monsternamemateriaal. Hierin heeft iedere staaf een betrouwbaarheidsinterval van 10%. Het betrouwbaarheidsinterval werd geschat omdat het onderzoek een proof of principle karakter had ($n=1$), waardoor er geen betrouwbaarheidsinterval kon worden berekend. De schatting van het betrouwbaarheidsinterval was gebaseerd op de afwijking van de analysemethode; afwijking in injecties ($n=5$), de opwerking ($n=6$) en de recovery ($n=2$). Het geschatte betrouwbaarheidsinterval is omschreven in *Bijlage 3*. Aan de hand van de PAR en kwadratische regressie werden de concentraties berekend, dit is beschreven in *Bijlage 4*. Het onderstaande figuur toonde een groot verschil aan tussen een bemonstering met een droog en bevochtigd monsternamemateriaal. De betrouwbaarheidsintervallen van 10% hadden geen overlap tussen de bemonsteringstechnieken. Dit betekende dat er een significant verschil was en dat een bemonstering met een bevochtigd monsternamemateriaal duidelijk een betere bemonstering gaf. Dit gold voor alle monsternamematerialen en voor alle drie de geteste vloeistoffen.



Figuur 15: Bemonstering diazinon met een droog monsternamemateriaal (blauw) en een bevochtigd monsternamemateriaal (oranje). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (µg).

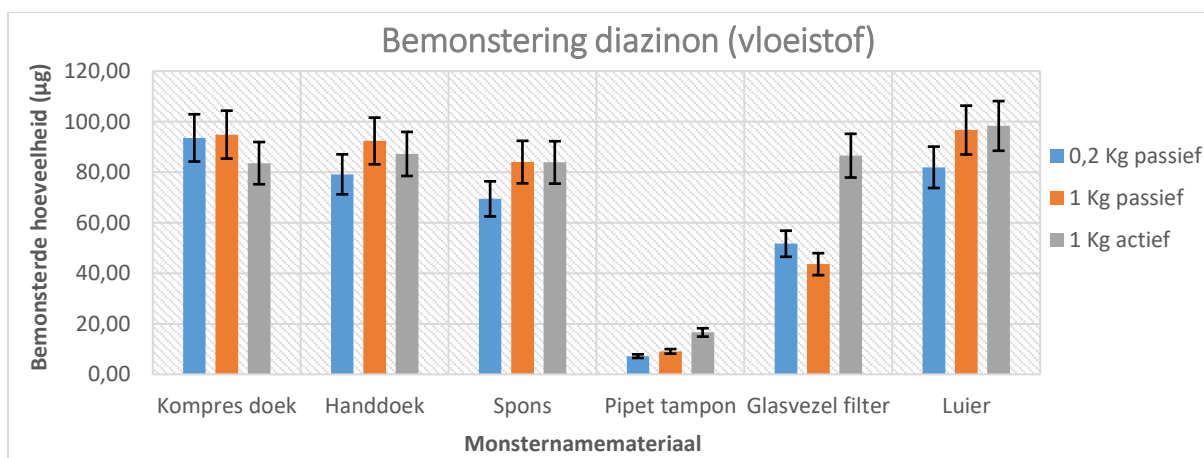
Het staafdiagram van *Figuur 16* bevat de resultaten van de bemonstering van de vaste stof tri-p-tolyl phosphate met een droog en een bevochtigd monsternamemateriaal. De verhoudingen van de bemonstering van een vaste stof waren vergelijkbaar met de bemonstering van een vloeistof. Ook bij de bemonstering van een vaste stof was er een significant verschil te zien tussen een droge of bevochtigde monstername. Dit gold alleen niet voor de bemonstering van een vaste stof met een glasvezel swap. Dit kwam omdat de glasvezel swap vrijwel geen vloeistof opnam, waardoor de bevochtigde bemonstering bijna gelijk was aan een droge bemonstering. Dit toonde wederom aan dat het belangrijk was dat het monsternamemateriaal vloeistof op kon nemen. Uit dit experiment bleek dat een bemonstering met een bevochtigd monsternamemateriaal de beste optie was voor zowel een vloeistof als een vaste stof.



Figuur 16: Bemonstering tri-p-tolyl phosphate met een droog monsternamemateriaal (blauw) en een bevochtigd monsternamemateriaal (oranje). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg).

7.3.2 Monstername met een actieve en passieve techniek en verschil in druk.

Dit experiment werd uitgevoerd om te bepalen of er een significant verschil kon worden aangetoond voor een monstername met een actieve of passieve monsternametechniek. Daarnaast werd bepaald of de, op het monsternamemateriaal uitgeoefende, druk invloed had op de bemonstering. Dit werd gedaan voor drie vloeibare en drie vaste stoffen. In dit hoofdstuk worden de vloeistof diazinon en vaste stof phenanthrene behandeld met drie verschillende toegepaste monsternametechnieken. De andere bemonsteringen zijn weergegeven in *Bijlage 2*.



Figuur 17: Bemonstering diazinon met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (µg).

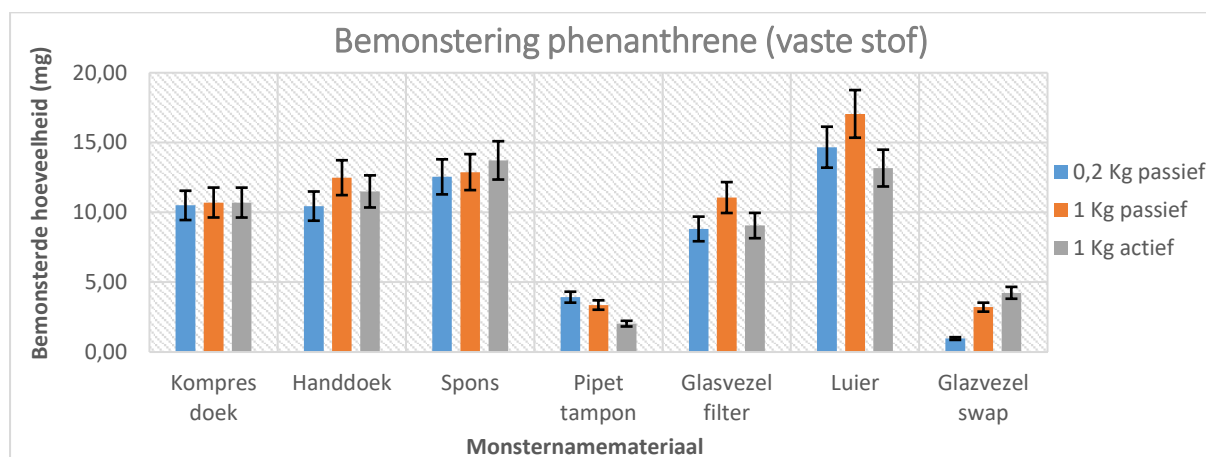
De bemonstering van diazinon is per monsternamemateriaal en per monsternametechniek weergegeven in *Figuur 17*. De monsternametechnieken actief (1,0 Kg neerwaartse druk) en passief (1,0 Kg neerwaartse druk) werden met elkaar vergeleken om te bepalen of een actieve of passieve monstername significant verschillend was. De monsternametechnieken passief (1,0 Kg neerwaartse druk) en passief (0,2 Kg neerwaartse druk) werden vergeleken om te bepalen of de uitgeoefende hoeveelheid druk op het monsternamemateriaal invloed had op de bemonstering. In het staafdiagram viel het op dat de monsternametechnieken onderling niet verschillend waren in de gevallen van kompres doek, handdoek, spons en luier. De vergeleken monsternametechnieken hadden in deze gevallen overlap met het 10% betrouwbaarheidsinterval en waren dus niet significant verschillend. Dit betekende dat het niet zou uitmaken of een bemonstering werd uitgevoerd met een actieve of passieve monsternametechniek en de hoeveelheid uitgeoefende druk. In het geval van de glasvezel filter was

de actieve monsternametechniek significant verschillend aan de passieve bemonstering. Hierbij zou een actieve techniek beter zijn voor de bemonstering, echter heeft de glasvezelfilter een laag absorberend vermogen en zal waarschijnlijk niet gebruikt worden als monsternamemateriaal. Daarnaast ging de voorkeur uit naar een passieve monsternametechniek, omdat een passieve monsternametechniek geen extra elektrisch vermogen verbruikt (besproken in Hoofdstuk 5.3).

Naast vloeistoffen werd ook gekeken naar poeders. Een voorbeeld van een bemonstering met 25 mg van een vaste stof is weergegeven in *Figuur 18*. Deze 25 mg leverde een goed zichtbare besmetting op die vergelijkbaar was met de referentiebesmetting van *Figuur 4*. Voor de experimenten met vaste stoffen werd een nieuw en niet eerder beschikbaar monsternamemateriaal toegevoegd, namelijk de glasvezel swap van het bedrijf 908 Devices. De concentratie van de bemonsteringen van phenanthrene en C_6Cl_6 werden berekend aan de hand van lineaire regressie en de concentratie van tri-p-tolyl phosphate was berekend aan de hand van kwadratische regressie.



Figuur 18: Stoffen aangebracht op CARC en verdeeld over 2x2 cm, tri-p-tolyl phosphate (links), C_6Cl_6 (midden), phenanthrene (rechts).

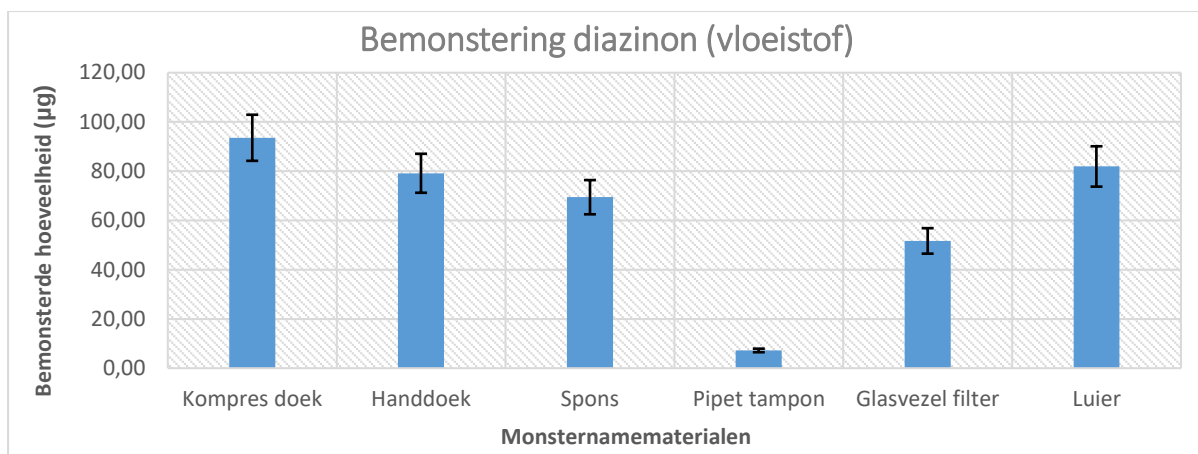


Figuur 19: Bemonstering phenanthrene met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg).

De bemonstering van phenanthrene is per monsternamemateriaal en per monsternametechniek weergegeven in *Figuur 19*. In het staafdiagram viel het op dat de monsternametechnieken, net als bij de vloeistofbemonstering, onderling in de gevallen van kompres doek, handdoek en spons niet verschillend waren. De vergeleken monsternametechnieken hadden in deze gevallen overlap met het 10% betrouwbaarheidsinterval en waren dus niet significant verschillend. Dit betekende dat, net als bij de vloeistofbemonstering, de passieve en lichte monsternametechnieken de voorkeur hadden bij een monsternametechniek met een drone.

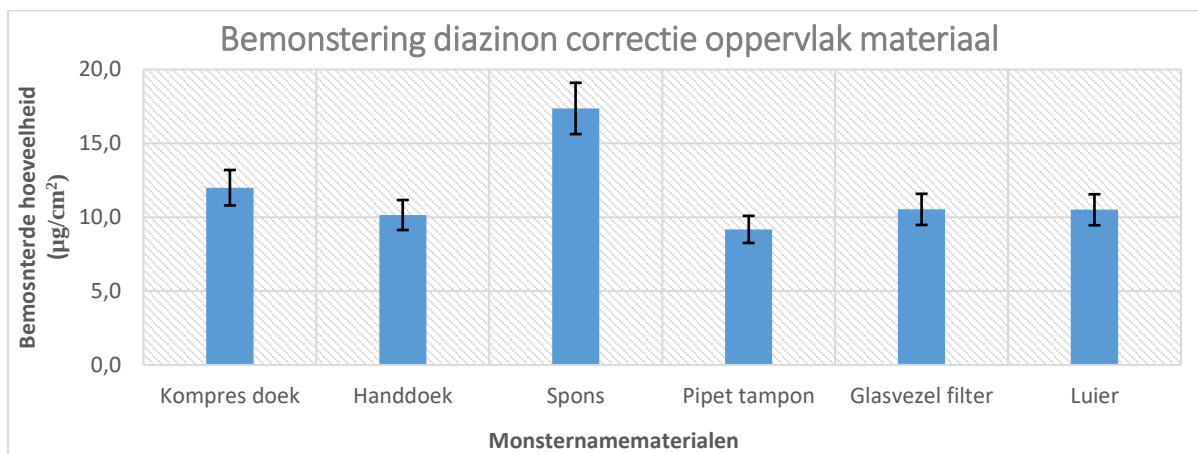
7.4 Prestaties monsternamematerialen

In staafdiagram van *Figuur 20* is de bemonsterde hoeveelheid diazinon weergegeven per monsternamemateriaal. Dit resultaat is afkomstig van de passieve lichte (0,2 Kg) bemonsteringstechniek uit *Figuur 17*, echter wordt nu de prestatie van het monsternamemateriaal besproken. In het staafdiagram van *Figuur 20* is te zien dat de kompres doek, handdoek, spons, glasvezel filter en luier een grote hoeveelheid van de aangebrachte vloeistof (100 μ g absoluut) diazinon hadden opgenomen. Deze monsternamematerialen bleken eerder al een hoog absorberend vermogen te hebben. Het materiaal pipet tampon bleek een kleine hoeveelheid vloeistof te bemonsteren.



Figuur 20: Bemonstering van diazinon met een passieve lichte (0,2 Kg) bemonsteringstechniek. Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid diazinon op het monsternamemateriaal (µg).

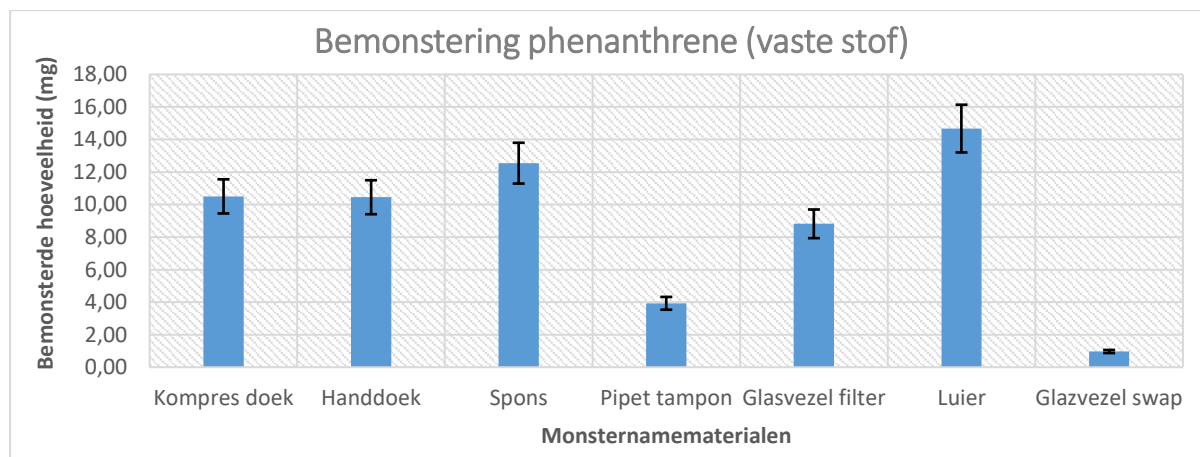
Het oppervlak van het monsternamemateriaal waren onderling niet gelijk aan elkaar, waardoor het resultaat mogelijk uit verhouding was. Daarom werd een correctie uitgevoerd voor de grootte van het bemonsterde oppervlak. Hiervoor werd de bemonsterde hoeveelheid stof (µg) gecorrigeerd voor het oppervlak van het monsternamemateriaal (cm²), zo werd de bemonsterde hoeveelheid stof per oppervlak berekend (µg/cm²). De oppervlakten van de monsternamematerialen (beschreven in Hoofdstuk 6.2) waren; kompresdoek (7,8 cm²), handdoek (7,8 cm²), spons (4,0 cm²), pipet tampon (0,79 cm²), glasvezel filter (4,9 cm²) en luijer (7,8 cm²). De gecorrigeerde resultaten van diazinon zijn weergegeven in *Figuur 21*. Uit het staafdiagram bleek dat de verschillen tussen de materialen minder groot waren dan eerder werd gesuggereerd. Kanttekening hierbij was dat de vloeistoffilm niet homogeen verdeeld kon worden op het oppervlak, waardoor de gecorrigeerde data een enigszins vertekend beeld kon geven. Wel was duidelijk dat bij de bemonsterde hoeveelheden diazinon eigenlijk alle materialen goed bemonsterden. De spons leek op basis van deze data wel als beste te presteren voor het bemonsteren van diazinon.



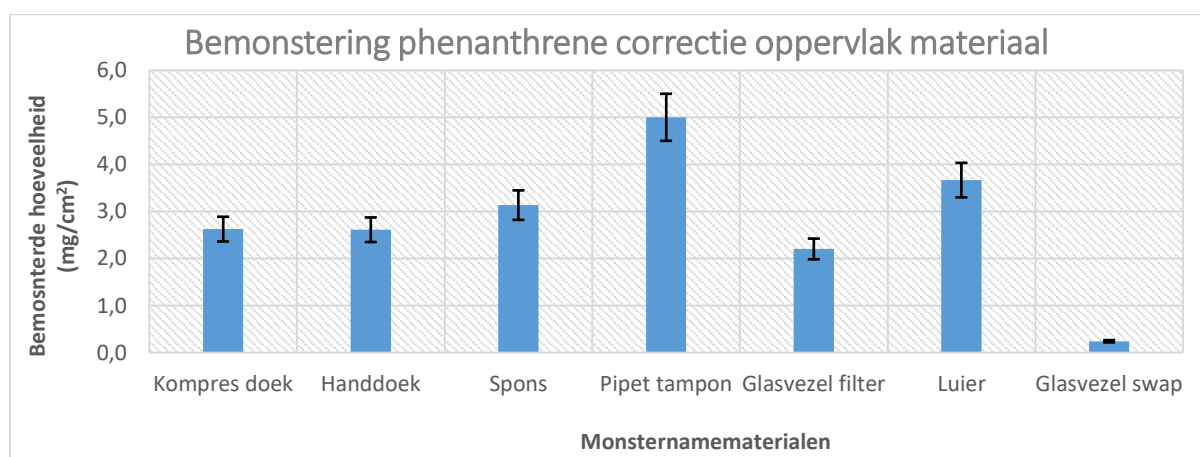
Figuur 21: Bemonstering van diazinon met een passieve lichte (0,2 Kg) bemonsteringstechniek. Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid diazinon op het monsternamemateriaal (µg/cm²).

In staafdiagram van *Figuur 22* is de bemonsterde hoeveelheid phenanthrene weergegeven per monsternamemateriaal. Net als bij de bemonsterde vloeistof, waren de materialen kompres doek, handdoek, spons, glasvezel filter en luijer die een hoge hoeveelheid stof hadden bemonsterd. Ook dit keer werd de bemonsterde concentratie gecorrigeerd voor de grootte van het oppervlak dat werd bemonsterd. Het besmette gebied was 2x2 cm (zie *Figuur 18*) en de monsternamematerialen waren groter dan het besmette gebied, waardoor er was gekozen voor een correctieoppervlak van 4 cm².

Alleen de pipet tampon had een kleiner bemonsterd oppervlakte ($0,79 \text{ cm}^2$), dit oppervlak werd gebruikt voor de correctie van de pipet tampon. Met deze gegevens werd de bemonsterde hoeveelheid per oppervlakte materiaal (mg/cm^2) berekend en is weergegeven in *Figuur 23*. Kijkend naar de verschillen tussen materialen, dan was duidelijk te zien dat alle materialen ongeveer gelijkwaardig presteerden, ofwel ze namen ongeveer evenveel stof op. De nieuwe glasvezel swab bleek maar een kleine hoeveelheid stof op te nemen en is daardoor niet geschikt voor een bemonstering.



Figuur 22: Bemonstering van phenanthrene met een passieve lichte (0,2 Kg) bemonsteringstechniek. Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid phenanthrene op het monsternamemateriaal (mg).



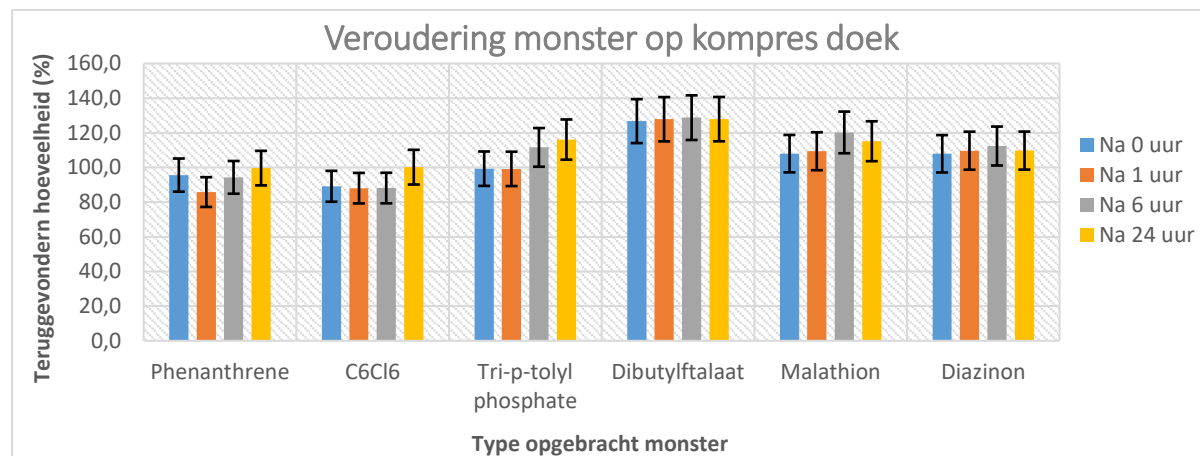
Figuur 23: Bemonstering van phenanthrene met een passieve lichte (0,2 Kg) bemonsteringstechniek. Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid phenanthrene op het monsternamemateriaal (mg/cm^2).

Algemeen

Er werd geconstateerd dat de monsternamematerialen voldoende stof opnamen om deze na opwerken te kunnen identificeren. Daarnaast was er potentie om een kwantificatie uit te voeren, zelfs bij de bemonstering van een restbesmetting van $100 \mu\text{g}$ stof. Dit toonde aan dat een kleine hoeveelheid bemonsterd kon worden en dat een grotere hoeveelheid geen problemen zal opleveren. Het meest geschikte monsternamemateriaal om een bemonstering uit te voeren was de spons met een opgenomen hoeveelheid van meer dan 3 mg/cm^2 .

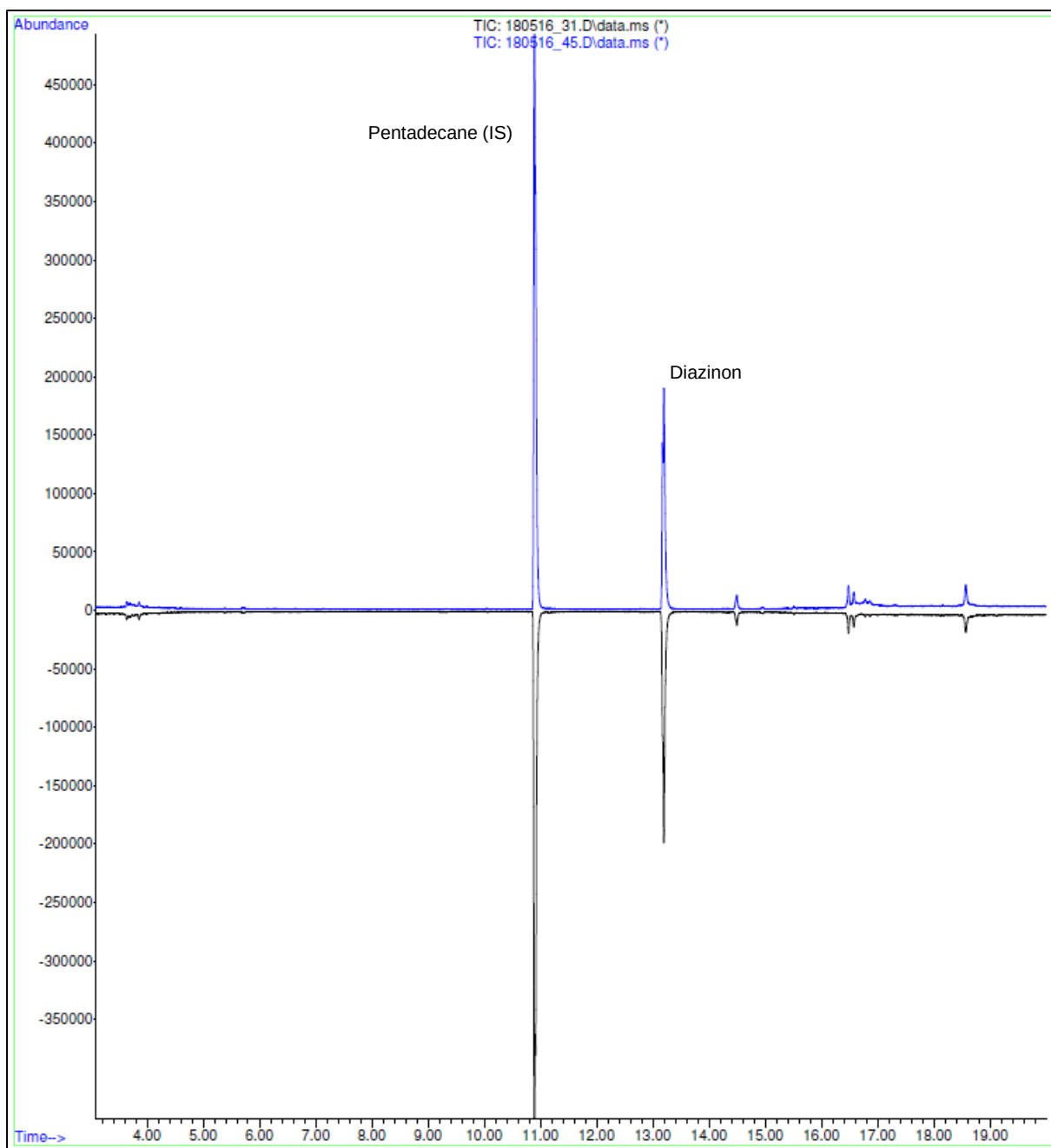
7.5 Stabiliteit

Het doel van het experiment (beschreven in *Hoofdstuk 6.6*) was om te bepalen of het monsternamemateriaal invloed had op het genomen monster naar mate de tijd verstrijkt. Dit werd gedaan door een bevochtigd monsternamemateriaal te besmetten. Vervolgens werd het monsternamemateriaal in een gesloten container gehouden voor een tijdsperiode van t=0, 1, 6 en 24 uur.



Figuur 24: Staafdiagram van de stabiliteit van het monster op het monsternamemateriaal kompres doek met een tijdsinterval van 0 uur (blauw), 1 uur (oranje), 6 uur (grijs) en 24 uur (geel). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft de opgebrachte stof en de y-as weergeeft de teruggevonden hoeveelheid stof (%).

In het staafdiagram van *Figuur 24* (zie ook *Bijlage 7*) is weergegeven dat voor elk van de geteste stoffen geen neerwaartse trend te zien was naar mate de opslagtijd toe nam. Dit toonde aan dat de geteste stoffen minimaal 24 uur stabiel bleven en dus minimaal 24 uur lang konden worden opgeslagen zonder complicaties. Dit gold eveneens voor de geteste materialen spons en luier. Het is echter niet uitgesloten dat andere stoffen wel interactie met het monsternamemateriaal konden vertonen, wat verlies van stof betekend. De monsternamematerialen lieten weinig tot geen componenten achter in het oplosmiddel. Een voorbeeld van de chromatogrammen is weergegeven in *Figuur 25*. Hierin is een spike van de spons op t=0 (zwart) en t=24 (blauw) te zien. De chromatogrammen tonen dat de te analyseren componenten overeenkomen en dat de achtergrondsignalen het zelfde bleven na 24 uur. Doordat er weinig achtergrond signalen aanwezig waren, hoefde er geen rekening te worden gehouden met het eventueel samenvallen van de interfererende componenten en de te analyseren componenten.



Figuur 25: Overlay chromatogrammen spike spons $t=0$ (zwart) en $t=24$ (blauw). De piek op 10,94 minuten was de interne standaard pentadecane en de piek op 13,20 minuten was diazinon. Deze extractieoplossing was 2x verdund. De x-as weergeeft de retentietijd (min.) en de y-as weergeeft het gemeten signaal.

8 Proof of concept

In de voorgaande hoofdstukken zijn allerlei functionele eisen onderzocht voor een bemonstering met een drone. De beste of meest voordelige eisen worden in dit hoofdstuk getest aan de hand van een testmodel. De benodigdheden en de gebruikte methode voor dit experiment zijn te vinden in *Bijlage 8*. Het zelfgemaakte testmodel bestond uit een commercieel verkrijgbaar stempelmechanisme dat werd aangepast door de reguliere stempel te vervangen voor een laag monsternamemateriaal (zie *Figuur 26*). De stempel sloot in “rust” toestand het inktkussen af, wat resulteerde in een gesloten kamer. Dit opsluitprincipe was de basis voor de keuze van het stempelmechanisme. Hierdoor kon een genomen monster direct geïsoleerd worden en werd mogelijk de verdamping en de kruiscontaminatie van het monster tegengegaan. Er werd gekozen voor een spons als monsternamemateriaal, omdat deze tijdens de eerdere experimenten altijd tot best presterende materialen behoorde. De beste of meest voordelige monsternametechniek was een passieve monsternametechniek met een bevochtigde spons waar weinig druk op werd uitgeoefend (0,2 Kg). Deze techniek werd toegepast voor de bemonstering van 25,7 mg phenanthrene op een CARC plaat. Hiervoor werd het testmodel op de te bemonsteren positie gezet en met 0,2 Kg neerwaartse druk naar beneden gedrukt. Het testmodel werd vervolgens weer naar boven gehaald waardoor de bemonsterde hoeveelheid phenanthrene direct geïsoleerd was.



Figuur 26: Testmodel stempelmechanisme en de bevestigde spons die met een neerwaartse kracht van 0,9 Kg tot het nulpunt komt en in bemonsteringspositie staat (rechts).

Na de bemonstering werd het bemonsterde materiaal en de restanten op de besmette plaat opgewerkt en geanalyseerd. De concentratie werd berekend zoals beschreven in *Bijlage 8*. De berekende concentratie van de opgenomen hoeveelheid phenanthrene op het monsternamemateriaal was 11,7 mg en was ruim voldoende voor identificatie en kwantificatie. De bemonsterde hoeveelheid phenanthrene met dit testmodel kwam ongeveer overeen met de bemonsterde hoeveelheid phenanthrene uit het onderzoek (*Hoofdstuk 7.4*). De achtergebleven hoeveelheid op de CARC plaat was 13,8 mg en de totale hoeveelheid teruggevonden phenanthrene was daarmee 25,4 mg, dit kwam overeen met een totale recovery van 98,9%. Aan de hand van deze resultaten was er aangetoond dat met de onderzochte materialen en technieken een goede en werkbare bemonsteringsmethode was ontwikkeld. Deze methode kan met dit model mogelijk verder ontwikkeld worden, waardoor dit model uiteindelijk onder een drone gekoppeld kan worden.

9 Eindconclusie

Monsternamemateriaal

Om een grote hoeveelheid monster te verkrijgen was het van belang dat het monsternamemateriaal een groot volume absorbeerde. Daarnaast had het materiaal een groot afgevend vermogen nodig om het opgenomen monster weer af te staan. De viscositeit van het monster speelde een belangrijke rol in de hoeveelheid monster dat kon worden opgenomen. Uit onderzoek bleek dat een minder viskeuze vloeistof het beste kon worden bemonsterd met een poreus en zacht materiaal. De materialen kompres doek, handdoek, spons, pipet tampon en luier konden een groot volume absorberen en dus een grote hoeveelheid monster opnemen. Deze materialen konden worden gebruikt voor een bemonstering voor een grote hoeveelheid vloeistof en waren ook geschikt voor het nemen van een vast stof.

Bij de hierboven aangeraden materialen bevatte het genomen monster ruim voldoende monsternamemateriaal voor een analyse waarbij een eventuele stof geïdentificeerd kon worden. De spons bleek het beste materiaal om mee te bemonsteren. Door de hoge bemonsteringscapaciteit van circa 4 milliliter, was het mogelijk om ook een kwantitatieve analyse uit te voeren.

Naast de eigenschap dat een materiaal veel monster kon opnemen, was het ook belangrijk dat lage concentratie van stoffen konden worden aangetoond. Uit de experimenten was gebleken dat ook lage hoeveelheden van 100 µg goed te bemonsteren waren. De materialen boden dus zowel de mogelijkheid om veel materiaal te verzamelen alsook het aantonen van een restbesmetting. De limiterende factor van de bemonstering ligt bij het herkennen van het besmette gebied met een drone.

Er kon geconcludeerd worden dat de spons het beste materiaal was voor de bemonstering van zowel een vaste stof als een vloeistof.

Monsternametechniek

Er werd geconcludeerd dat een bemonstering met een bevochtigd monsternamemateriaal significant beter werkte dan een bemonstering met een droog monsternamemateriaal. Het bevochtigde monsternamemateriaal nam meer stof op en was daardoor beter geschikt voor het nemen van een monster. Dit gold zowel voor vloeistoffen als vaste stoffen.

Uit de resultaten bleek dat er geen significant verschil waargenomen werd tussen actieve en passieve bemonstering. Dit gold voor zowel een vaste stof als een vloeistof. Voor de bemonstering met een drone ging de voorkeur uit naar een passieve monsternametechniek.

Een bemonstering, uitgevoerd met een grote neerwaartse druk (circa 1,0 Kg), verschilde niet significant met een kleine hoeveelheid druk (circa 0,2 Kg). Dit gold zowel voor een vaste stof als een vloeistof. Voor de bemonstering van een drone ging de voorkeur uit naar een monsternametechniek met een kleine hoeveelheid neerwaartse druk.

De meest optimale monsternametechniek bleek een passieve bemonstering met een bevochtigd monsternamemateriaal (spons) waarop een kleine hoeveelheid neerwaartse druk werd uitgeoefend.

Stabiliteit monster

Tijdens opslagexperimenten vertoonde het monster binnen 24 uur geen activiteit met het monsternamemateriaal. Dit betekende dat het monster 24 uur lang kon worden opgeslagen, zonder dat het monsternamemateriaal interfereerde met het monster. Bij de teruggevonden hoeveelheden monster was geen neerwaartse trend te zien. Dit toonde aan dat de analyse van het monster binnen 24 uur niet significant afweek.

Proof of concept

Op basis van bovenstaande bevindingen werd een zelfgemaakte bemonsteringsoplossing getest. De test was op basis van een bevochtigde spons die passief met een druk van circa 0,2 Kg op een besmette ondergrond werd gedrukt. Uit de resultaten was gebleken dat deze bemonsteringsoplossing resulteerde in de opname van een significante hoeveelheid stof (11,7 mg). Uit analyse bleek dat deze stof ook goed te identificeren en zelfs te kwantificeren was.

Met dit onderzoek zijn de functionele eisen vastgesteld van een monsternamesysteem voor een oppervlaktebemonstering. De monsternametechniek kan het beste uitgevoerd worden met een passieve monsternametechniek waarbij een bevochtigd, zacht/sponsachtig materiaal wordt gebruikt waarop een minimale neerwaartse druk wordt uitgeoefend.

10 Aanbevelingen

De ondergrond waar de te bemonsteren stof zich op bevindt, kan invloed hebben op de bemonstering. De stof in dit onderzoek werd bemonsterd vanaf een CARC plaat. Deze plaat was hard, inert en vlak, waardoor stoffen op het oppervlak bleven liggen en daardoor optimaal bemonsterd konden worden. Een ander ondergrond zoals beton, grond of gras is mogelijk niet inert, vlak of hard. De stof kan met het ondergrond reageren of in de ondergrond absorberen. Dit heeft mogelijk invloed op de bemonstering. Daarom wordt er aanbevolen om rekening te houden met dit aspect en dient onderzocht te worden wat de effecten hiervan zijn.

De bemonsteringen in dit onderzoek namen een zodanige hoeveelheid stof op, dat het mogelijk was om naast een identificerende analyse ook een kwantitatieve analyse uit te voeren. Met een kwantitatieve bepaling is er meer belangrijke informatie beschikbaar om een risicoanalyse te maken. Voor het vervolgonderzoek zou de bemonsteringmethode met een kwantitatieve analyse kunnen worden gevalideerd om de herhaalbaarheid te bepalen. Hierdoor wordt meer informatie verkregen voor het opstellen van een risicoanalyse.

Het mechanisch verwijderen van het monster van het monsternamemateriaal werd in dit project gedaan door het materiaal uit te knijpen. In de praktijk zal dit niet mogelijk zijn omdat daar zeer toxische stoffen op kunnen zitten. Het is veiliger en beter om het monster te verwijderen door het monsternamemateriaal af te draaien. Dit wordt gedaan door het bemonsterde monsternamemateriaal te centrifugeren waardoor het monster uit het materiaal wordt getrokken.

De limiterende factor voor de bemonstering ligt bij de zichtbaarheid van het besmette gebied vanaf de hoogte van een drone. Dit kan worden verbeterd door een betere camera te gebruiken. Dit kan zowel een “standaard” camera zijn met betere specificaties, of een camera die andere optische opties heeft zoals bijvoorbeeld infrarood. Hierdoor kan de camera mogelijk beter het besmette gebied opsporen, waardoor dit mogelijk niet meer de limiterende factor is.

Referentie

- [1] RIVM.nl, "Meetresultaten brand Shell Moerdijk", pagina 11, http://www.rivm.nl/Documenten_en_publicaties/Wetenschappelijk/Rapporten/2014/juli/Meetresultaten_en_risicobeoordeling_brand_Shell_Moerdijk/Download/Meetresultaten_en_risicobeoordeling_brand_Shell_Moerdijk, geraadpleegd op 12-01-2018.
- [2] RIVM.nl, "Meetresultaten brand Shell Moerdijk", pagina 19, http://www.rivm.nl/Documenten_en_publicaties/Wetenschappelijk/Rapporten/2014/juli/Meetresultaten_en_risicobeoordeling_brand_Shell_Moerdijk/Download/Meetresultaten_en_risicobeoordeling_brand_Shell_Moerdijk, geraadpleegd op 12-01-2018.
- [3] RIVM.nl, "Meetresultaten brand Shell Moerdijk", pagina 9, http://www.rivm.nl/Documenten_en_publicaties/Wetenschappelijk/Rapporten/2014/juli/Meetresultaten_en_risicobeoordeling_brand_Shell_Moerdijk/Download/Meetresultaten_en_risicobeoordeling_brand_Shell_Moerdijk, geraadpleegd op 12-01-2018.
- [4] Amazon.com, "Mavic quadcopter", <https://www.amazon.com/DJI-Mavic-Quadcopter-Remote-Controller/dp/B01LZ8QTSU>, geraadpleegd op 6 juni 2018.
- [5] Study.com, "Viscosity and capillary action", <https://study.com/academy/lesson/surface-tension-capillary-action-viscosity-physical-changes.html>, geraadpleegd op 16 juni 2018.
- [6] Chem.libretext.org, "Capillary action and viscosity", [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry/Map%3A_A_Molecular_Approach_\(Tro\)/11%3A_Liquids%2C_Solids%2C_and_Intermolecular_Forces/11.04%3A_Intermolecular_Forces_in_Action%3A_Surface_Tension%2C_Viscosity%2C_and_Capillary_Action](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry/Map%3A_A_Molecular_Approach_(Tro)/11%3A_Liquids%2C_Solids%2C_and_Intermolecular_Forces/11.04%3A_Intermolecular_Forces_in_Action%3A_Surface_Tension%2C_Viscosity%2C_and_Capillary_Action), geraadpleegd op 16 juni 2018.
- [7] Ilpi.com, "Vapor pressure", <http://www.ilpi.com/msds/ref/vaporpressure.html>, geraadpleegd op 16 juni 2018.
- [8] Perry, R.H.; Green, D.W., eds. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed.). McGraw-Hill. ISBN 0-07-049841-5.
- [9] a b John W. Hill, Ralph H. Petrucci, General Chemistry, 2nd edition, Prentice Hall, 1999.
- [10] Kenneth J. Williamson, Macroscale and Microscale Organic Experiments, p40, 2nd edition, D. C. Heath, Lexington, Mass., 1994.
- [11] NEN 5742: Bodem - Monsterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtige organische verbindingen en fysisch-chemische bodemkenmerken.
- [12] Pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, "Chemische eigenschappen", <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, geraadpleegd op 2 januari 2018.
- [13] Mdpi.com, "swap technique", <http://www.mdpi.com/1660-4601/11/1/804/htm>, geraadpleegd op 19 juni 2018.

Bijlage 1

Benodigheden

Bijlage 1.1 Monsterselectie

Chemicaliën

- Malathion (CAS: 121-75-5, Sigma Aldrich, analytische standaard)
- Diazinon (CAS: 333-41-5, Sigma Aldrich, 99,5%)
- Dibutylftalaat (CAS: 84-74-2, Sigma Aldrich, 99+%)
- Tri-P-tolyl phosphate (CAS: 78-32-0, Acros Organics, 96%)
- Phenanthrene (CAS: 85-01-8, Alfa Aesar, 98%)
- C₆Cl₆ (CAS: 118-71-1, Sigma Aldrich, 99%)

Bijlage 1.2 Materiaaleigenschappen monsternamematerialen

Chemicaliën

- Pentadecane (CAS: 629-62-9, Sigma Aldrich, >99%)
- Glycerol (CAS: 56-81-5, Sigma Aldrich, 86-89%)
- Kraanwater

Monsternamematerialen

Zie Tabel 6 voor de artikelinformatie van de monsternamematerialen.

Tabel 6: Artikelinformatie monsternamematerialen

Artikel	Merk	Type	Artikel nr.	Herkomst
1. Compresdoek	Klinion	NW Compres, 10x10cm	175030	Nederland
2. Tork doek	Tork	Heavy-duty Cleaning cloth	530178	Nederland
3. Handdoek	-	Wit, gewassen	-	-
4. Spons	AH Basic	Scourers schuursponsjes	602165	Nederland
5. Pipet tampon	Hartmann	Celluron, dental roll	4313020	Duitsland
6. PTFE filter	Millipore	Fluoropore membrane filters, 0,45µm, 47mm	FHLP04700	Ierland
7. A4 papier	Canon	Black Label Office, A4, 80g/m ²	99719554	Europa
8. Glasvezel filter	PALL	Type A/E Glass Fiber Filter, 25mm	61630	Mexico
9. Luier	Hartmann	MiliNea® Plus onderlegger	H2 1613004	-
10. Glasvezel swap	908devices	MX908 trace sampling swab	415-00042	-

Apparatuur

- Mettler Toledo analytische balans (model AB204, S/N 1113040566)

Bijlage 1.3 Monsternametechnieken

Chemicaliën

- Monster: malathion (CAS: 121-75-5, Sigma Aldrich, analytische standaard)
- Monster: diazinon (CAS: 333-41-5, Sigma Aldrich, 99,5%)
- Monster: dibutylftalaat (CAS: 84-74-2, Sigma Aldrich, 99+%)
- Monster: tri-p-tolyl phosphate (CAS: 78-32-0, Acros Organics, 96%)
- Monster: phenanthrene (CAS: 85-01-8, Alfa Aesar, 98%)
- Monster: C₆Cl₆ (CAS: 118-71-1, Sigma Aldrich, 99%)
- Oplosmiddel: n-hexaan (CAS: 110-54-3, GC grade) met 10 mg/L interne standaard: Pentadecane (CAS: 629-62-9, Sigma Aldrich, >99%)

Materialen

- Ondergrond 5x5 cm: CARC (Chemical Agent Resistant Coating) plaat
- Monsternamemateriaal: zie Bijlage 1.2, Tabel 6.
- Bemonsteringsopstelling (zie Figuur 10)
- Gewichten van 500, 200 en 100 gram

Apparatuur

- Mettler Toledo analytische balans (model AB204, S/N 1113040566)

Bijlage 1.4 Opwerk- & analysemethode

Chemicaliën

- Oplosmiddel: n-hexaan (CAS: 110-54-3, GC grade) met 10 mg/L interne standaard: Pentadecane (CAS: 629-62-9, Sigma Aldrich, >99%)

Materialen

- Glazen extractiebak (lenz laborglas, diameter 80 mm, hoogte 30 mm, inhoud ca. 80 mL)
- Bemonsterd monsternamemateriaal

Apparatuur

- IKA extractieplaat (model Schuttler MTS 4)
- Agilent GC 7890B, Kolom: VF-5MS capillair (30m, 0,25mm i.d., 0,25µm film)
- Agilent MS 5977A

Bijlage 1.5 Stabiliteit

Chemicaliën

- Monster: malathion (CAS: 121-75-5, Sigma Aldrich, analytische standaard)
- Monster: diazinon (CAS: 333-41-5, Sigma Aldrich, 99,5%)
- Monster: dibutylftalaat (CAS: 84-74-2, Sigma Aldrich, 99+%)
- Monster: tri-p-tolyl phosphate (CAS: 78-32-0, Acros Organics, 96%)
- Monster: phenanthrene (CAS: 85-01-8, Alfa Aesar, 98%)
- Monster: C₆Cl₆ (CAS: 118-71-1, Sigma Aldrich, 99%)
- Oplosmiddel: n-hexaan (CAS: 110-54-3, GC grade) met 10 mg/L interne standaard: Pentadecane (CAS: 629-62-9, Sigma Aldrich, >99%)

Materialen

- Monsternamemateriaal: zie Bijlage 1.2, *Tabel 6*.

Apparatuur

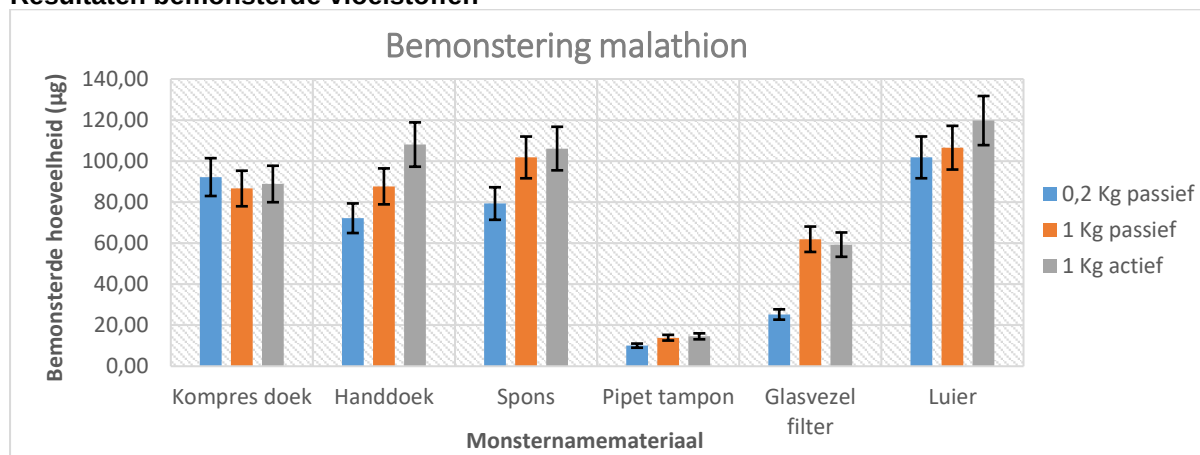
- IKA extractieplaat (model Schuttler MTS 4)
- Agilent GC 7890B, Kolom: VF-5MS capillair (30m, 0,25mm i.d., 0,25µm film)
- Agilent MS 5977A

Bijlage 2

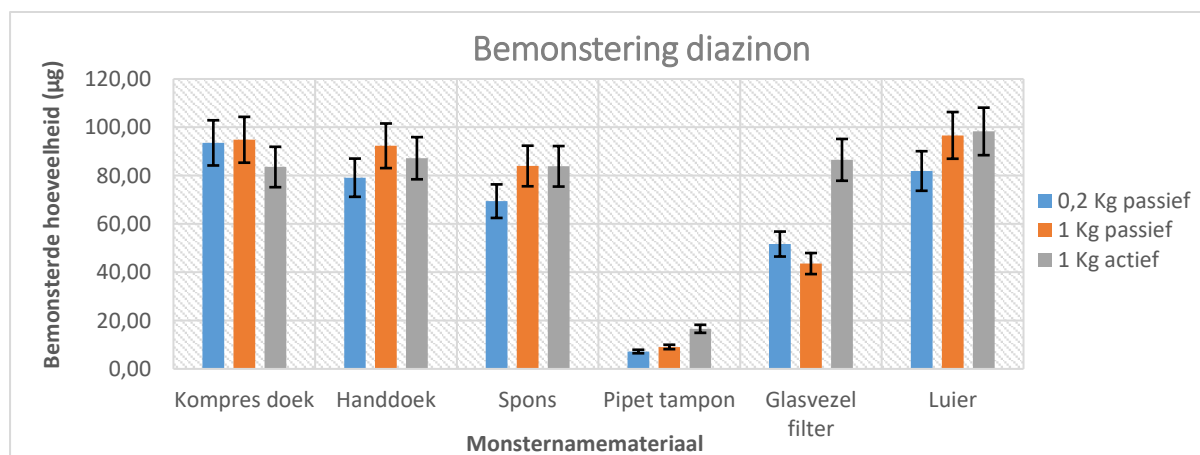
Resultaten bemonstering vaste stof en vloeistof

Hieronder zijn alle resultaten weergegeven van de bemonstering van drie vloeistoffen en drie vaste stoffen met verschillende monsternametechnieken.

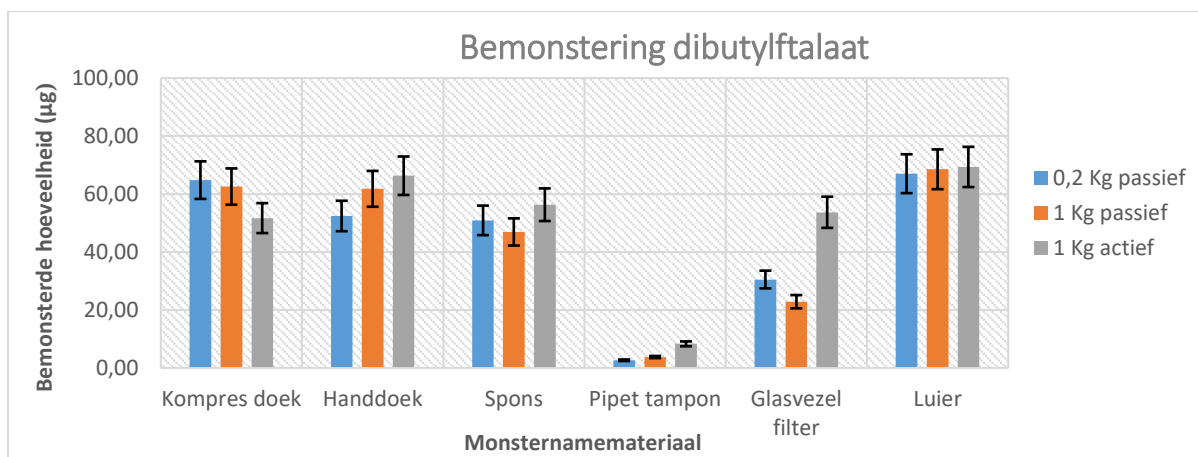
Resultaten bemonsterde vloeistoffen



Figuur 27: Bemonstering malathion met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (µg).

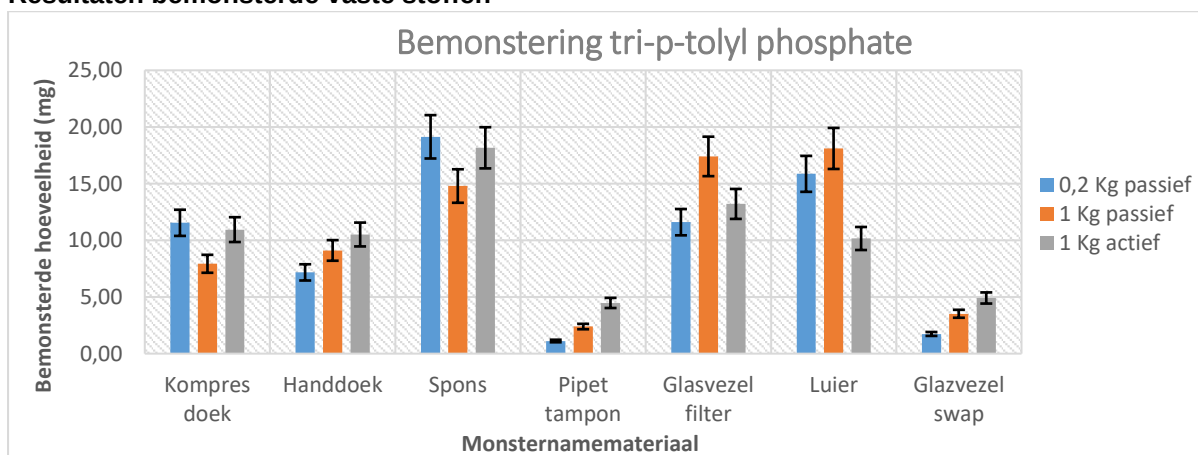


Figuur 28: Bemonstering diazinon met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (µg).

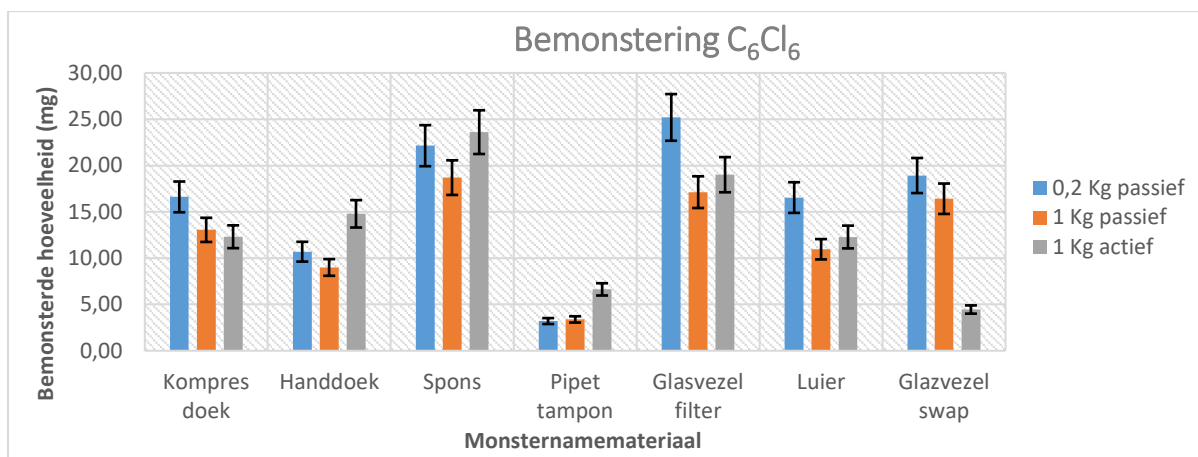


Figuur 29: Bemonstering dibutylftalaat met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (µg).

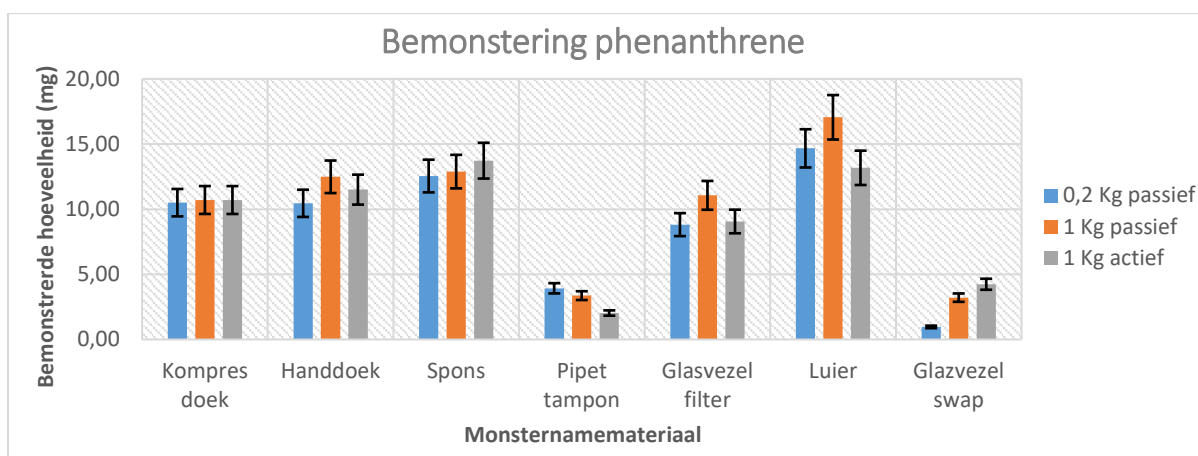
Resultaten bemonsterde vaste stoffen



Figuur 30: Bemonstering tri-p-tolyl phosphate met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg).

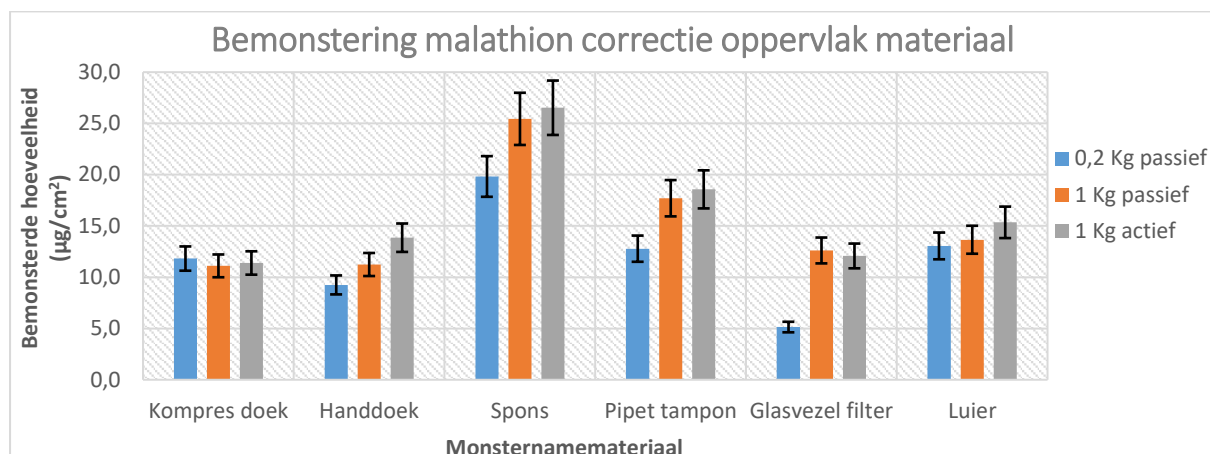


Figuur 31: Bemonstering C₆Cl₆ met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg).

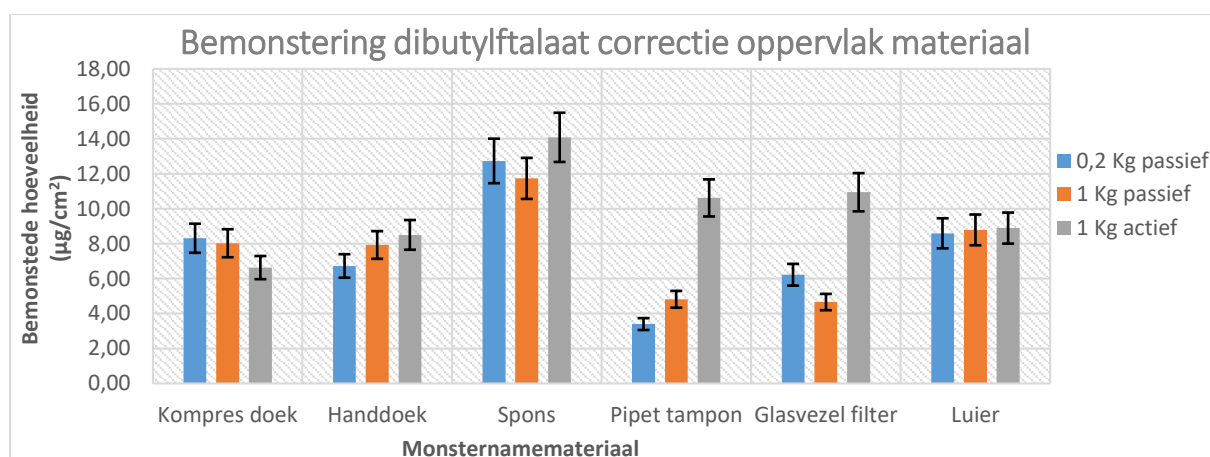


Figuur 32: Bemonstering phenanthrene met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg).

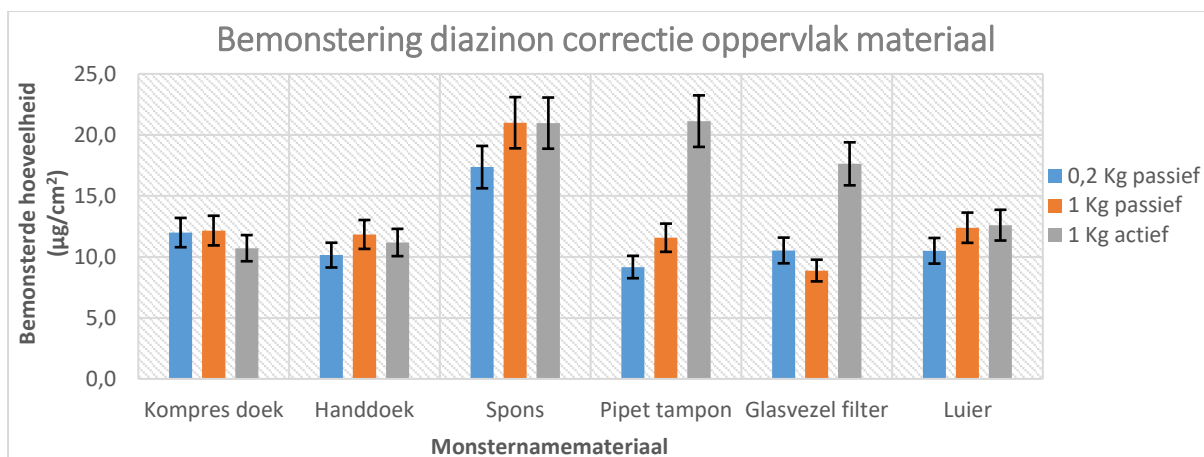
Resultaten bemonsterde vloeistoffen gecorrigeerd voor oppervlak van monsternamemateriaal.



Figuur 33: Bemonstering malathion met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de gecorrigeerde bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

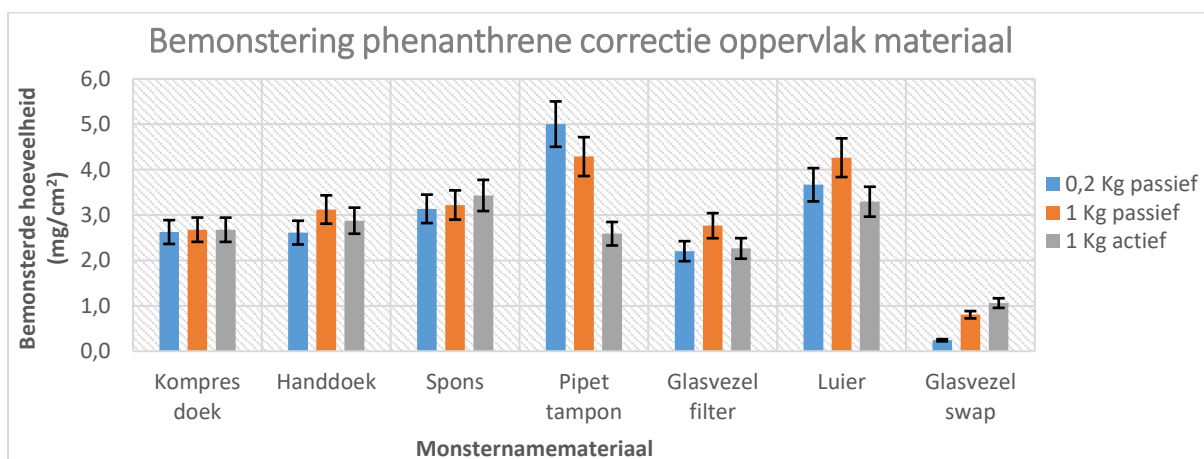


Figuur 34: Bemonstering dibutylftalaat met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de gecorrigeerde bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

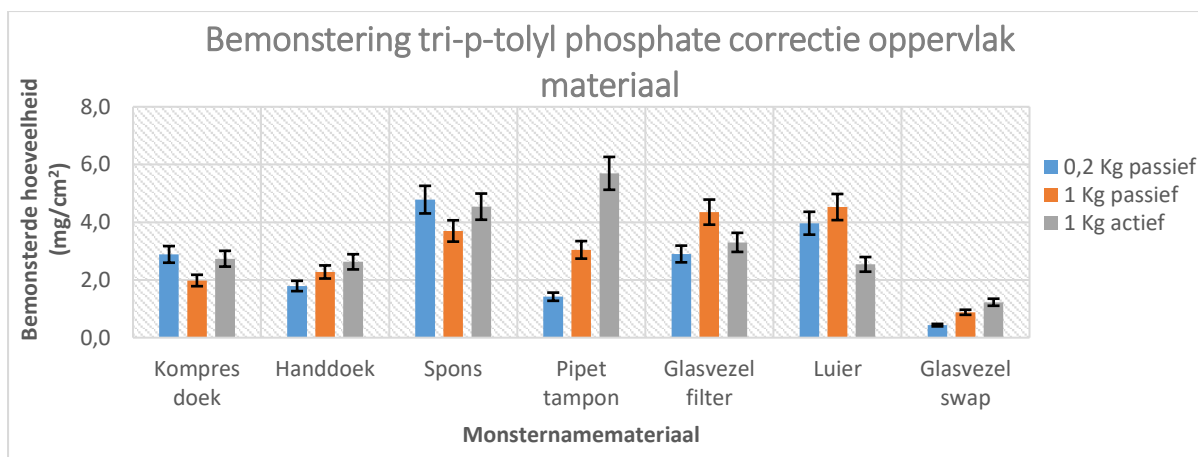


Figuur 35: Bemonstering diazinon met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de gecorrigeerde bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

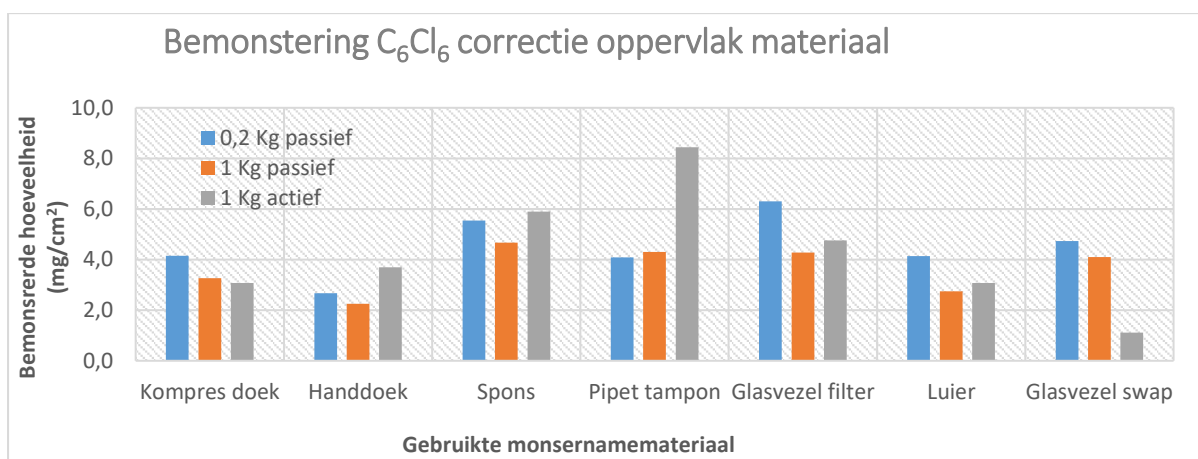
Resultaten bemonsterde vaste stoffen gecorrigeerd voor oppervlak van monsternamemateriaal.



Figuur 36: Bemonstering phenanthrene met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de gecorrigeerde bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg/cm^2).



Figuur 37: Bemonstering tri-p-tolyl phosphate met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de gecorrigeerde bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg/cm²).



Figuur 38: Bemonstering C₆Cl₆ met drie verschillende monsternametechnieken; passief met gewicht 0,2 Kg (blauw), passief met gewicht 1,0 Kg (oranje) en actief met gewicht van 1,0 Kg (grijs). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de gecorrigeerde bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg/cm²).

Bijlage 3

Geschatte betrouwbaarheidsinterval

Het onderzoek werd uitgevoerd met een semi kwantitatieve methode waarbij prove of principle werd toegepast. Door dit karakter werden de experimenten met een n=1 uitgevoerd, zo kon er snel bepaald worden of een bepaalde aanpak van een experiment goed werkte. Hierdoor kon snel informatie worden verzameld die een aangaf of de gebruikte methode potentie had. Door de experimenten uit te voeren met een n=1 kon er geen statistiek worden toegepast. Daarom werd er met een geschatte afwijking gewerkt. De geschatte afwijking was gebaseerd op een aantal kleine experimenten: afwijking in de injecties, recovery opwerkmethode en de afwijking van de verdunningsstappen. Voor de afwijking van de injecties werd standaard 3 van malathion (4 mg/L) vijf keer achter elkaar geïnjecteerd en gemeten op de GC-MS. De afwijking van de injectiemethode (n=5) was 3,2%. Voor de afwijking van de verdunningsstappen werd een stockoplossing van 1000 mg/L dibutylftalaat, diazinon en malathion in zesvoud verdund naar 100 mg/L. Vervolgens werd 1 mL van deze vloeistof in een extractiebak gedaan en werd daar 9 mL oplosmiddel aan toegevoegd. De vloeistof werd voor 10 minuten geëxtraheerd bij 1100 RPM en vervolgens onverdund geïnjecteerd op de GC-MS. De afwijking van de opwerking (n=6) was maximaal 3,7%. Voor de afwijking van de recovery opwerkmethode werden vier monsternamematerialen in drievoud gespiked met 200 µL van een 500 mg/L stockoplossing. Dit werd gedaan voor de stoffen malathion, diazinon en dibutylftalaat. De volgende monsternamematerialen werden werden gespiked; Tork doek, spons, glasvezel filter en luier. Daarnaast werd een blanco oplossing gespiked (oplosmiddel zonder gespiked monsternamemateriaal). De monsternamematerialen werden na het spiken in een extractiebak gedaan waar 10 mL oplosmiddel zat. De oplossing werd 10 minuten lang geëxtraheerd bij 1100 RPM en vervolgens geïnjecteerd op de GC-MS. De afwijking van de recovery van de opwerkmethode (n=3) was maximaal 17,1%. Dit kwam doordat de 1^e serie van het spiken op een vrijdag is gemeten en de 2^e en 3^e serie spiken op een maandag. De 1^e serie spiken week veel af van de 2^e en 3^e serie spiken. De GC-MS bleek in gevoeligheid te veranderen indien een tijd later werd gemeten. De 2^e en 3^e serie waren op de zelfde dag gemeten en hadden een maximale afwijking van 7,1% (n=2). Deze afwijking was een stuk kleiner. Alle afwijkingen werden berekend aan de hand van *Vergelijking 1* t/m *Vergelijking 3*. De gebruikelijke afwijking die op de afdeling wordt aangenomen met deze vorm van experimenten is 10%. De afwijkingen uit deze experimenten waren 3,2%, 3,7% en 7,1% en vallen binnen deze 10% gebruikelijke afwijking. Om aan de veilige kant te zitten werd voor de experimenten een afwijking van 10% aangehouden, mits de serie binnen 24 uur achter elkaar gemeten werd.

Vergelijking 1

$$\text{Standaard deviatie} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n_x}}$$

Waarin: x_i = de waarde van een getal in de reeks, $\bar{x}$ = gemiddelde waarde van de reeks, n_x = aantal getallen in de reeks

Vergelijking 2

$$\text{Gemiddelde} = \frac{\sum x_i}{n_x}$$

Waarin: x_i = de waarde van een getal in de reeks, n_x = aantal getallen in de reeks

Vergelijking 3

$$\text{Afwijking (\%)} = \frac{\text{standaard deviatie}}{\text{gemiddelde}} * 100$$

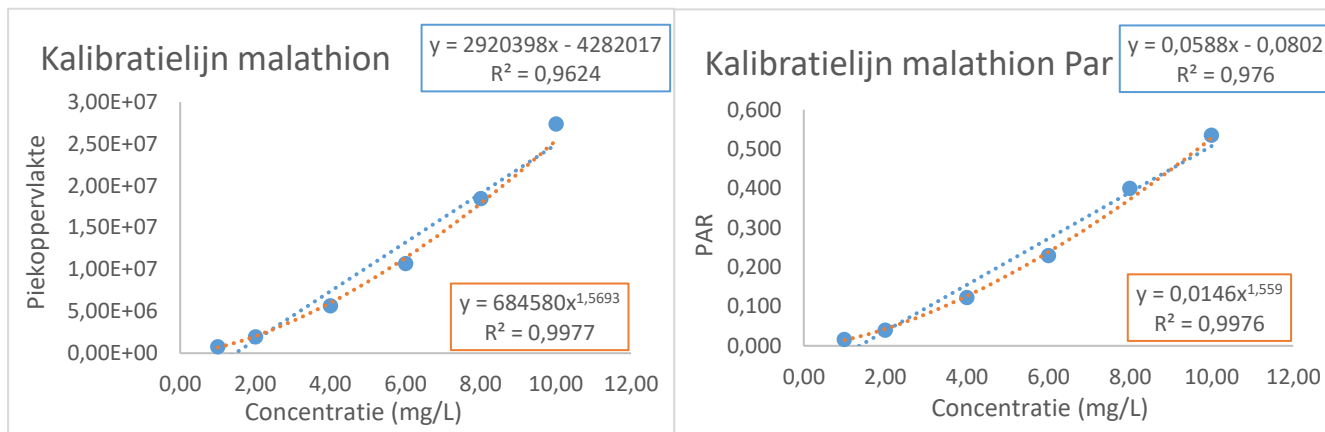
Bijlage 4

Lineaire vs. kwadratische regressie en de PAR

De kalibratielijnen (PAR en lineair/kwadratisch) van malathion zijn weergegeven in *Figuur 39*. De concentraties, van de standaarden die gebruikt waren om de kalibratielijnen te maken, waren terug gerekend om de concentraties te controleren tegen over de theoretische concentratie. De teruggerekende concentraties zijn weergegeven in *Tabel 7* en berekend aan de hand van *Vergelijking 4* t/m *Vergelijking 6*. Hierin zijn de concentraties weergegeven die berekend waren met een lineaire kalibratielijijn ($y=ax+b$), een kwadratische kalibratielijijn ($y=ax^b$), een ongecorrigeerde area (calc con by area) en een gecorrigeerde area (calc con PAR). De concentraties die het dichtst bij de theoretische concentratie in de buurt kwamen, zijn groen gemarkeerd. De berekende concentratie met behulp van een kwadratische kalibratielijijn en de PAR zaten het vaakst dicht bij de theoretische concentratie. Hier waren twee uitzonderingen op: bij standaard 2 en standaard 5 was de lineaire kalibratielijijn beter. Dit kwam omdat de lineaire kalibratielijijn deze twee punten sneed, waardoor deze waarde beter overeenkwam met de theoretische waarde. De kwadratische lijn in combinatie met de PAR beschreef het verband tussen het piekoppervlakte en de concentratie het beste, want deze rekenwijze had over het algemeen de laagste standaarddeviatie. De concentraties van een kalibratielijijn met een curve kunnen het beste berekend worden aan de hand van de PAR en met kwadratische regressie.

Tabel 7: Vergelijken van een lineaire regressie vs. kwadratische regressie en de PAR vs. een ongecorrigeerde piek area. De standaarden van malathion zijn gebruikt om de concentratie terug te rekenen en te vergelijken met de theoretische concentratie.

Standard 1	True Con (mg/L)	Calc. Con by Area (mg/L)	Calc. Con PAR (mg/L)	Dev by Area	Dev by PAR
$y=ax+b$	1	1,72	1,63	-0,72	-0,63
$y=ax^b$	1	1,05	1,05	-0,05	-0,05
Standard 2	True Con (mg/L)	Calc. Con by Area (mg/L)	Calc. Con PAR (mg/L)	Dev by Area	Dev by PAR
$y=ax+b$	2	2,13	2,03	-0,13	-0,03
$y=ax^b$	2	1,94	1,88	0,06	0,12
Standard 3	True Con (mg/L)	Calc. Con by Area (mg/L)	Calc. Con PAR (mg/L)	Dev by Area	Dev by PAR
$y=ax+b$	4	3,4	3,45	0,6	0,55
$y=ax^b$	4	3,84	3,92	0,16	0,08
Standard 4	True Con (mg/L)	Calc. Con by Area (mg/L)	Calc. Con PAR (mg/L)	Dev by Area	Dev by PAR
$y=ax+b$	6	5,13	5,26	0,87	0,74
$y=ax^b$	6	5,77	5,84	0,23	0,16
Standard 5	True Con (mg/L)	Calc. Con by Area (mg/L)	Calc. Con PAR (mg/L)	Dev by Area	Dev by PAR
$y=ax+b$	8	7,79	8,17	0,21	-0,17
$y=ax^b$	8	8,16	8,36	-0,16	-0,36
Standard 6	True Con (mg/L)	Calc. Con by Area (mg/L)	Calc. Con PAR (mg/L)	Dev by Area	Dev by PAR
$y=ax+b$	10	10,83	10,46	-0,83	-0,46
$y=ax^b$	10	10,48	10,07	-0,48	-0,07
STDEV $y=ax+b$				0,63	0,50
STDEV $y=ax^b$				0,24	0,17



Figuur 39: Regressielijnen zonder PAR (links) en met PAR (rechts) en met lineaire en kwadratische regressie. Op de x-as is de concentratie (mg/L) weergegeven en op de y-as is de piekoppervlakte (links) en de PAR (rechts) weergegeven.

Vergelijking 4

$$PAR = \frac{\text{Area analiet}}{\text{Area interne standaard}}$$

Vergelijking 5

$$y = a + bx \rightarrow x = \frac{y - a}{b}$$

Waarin: y = piekoppervlak analiet, a = intercept, b = helling, x = concentratie

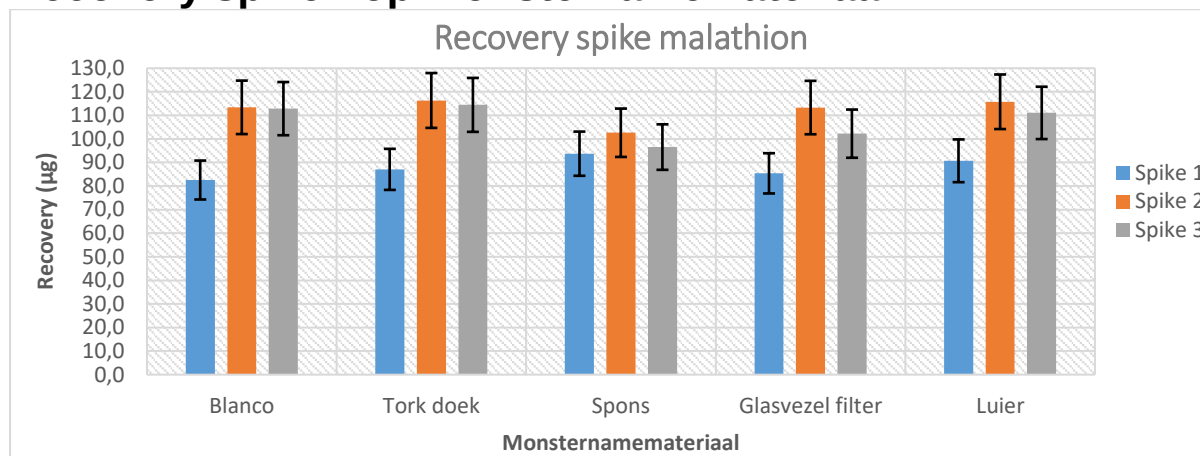
Vergelijking 6

$$y = ax^b \rightarrow x^b = \frac{y}{a} \rightarrow x = \sqrt[b]{\frac{y}{a}} \rightarrow x = \left(\frac{y}{a}\right)^{\frac{1}{b}}$$

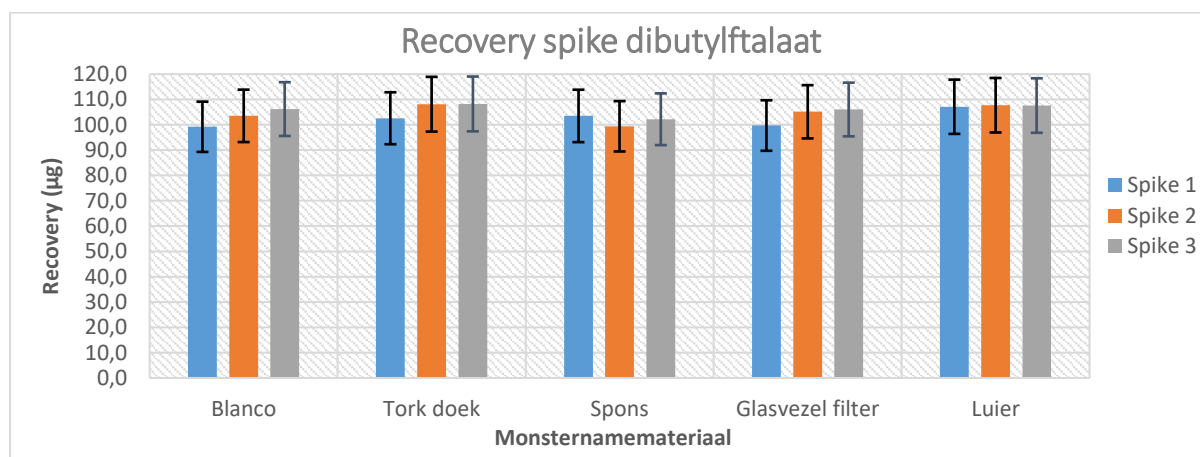
Waarin: y = piekoppervlak analiet, a = intercept, b = helling, x = concentratie

Bijlage 5

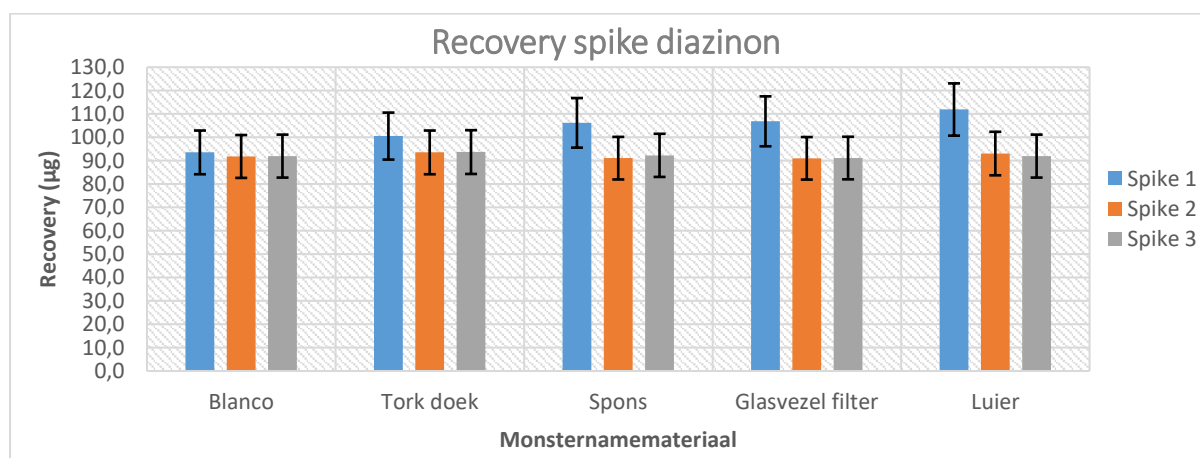
Recovery spiken op monsternamemateriaal



Figuur 40: De recovery van gespikete malathion per monsternamemateriaal. De spike is uitgevoerd in drievoud en weergegeven in de volgende kleuren; spike 1 (blauw), spike 2 (oranje) en spike 3 (grijs). De x-as weergeeft het monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de recovery in µg.



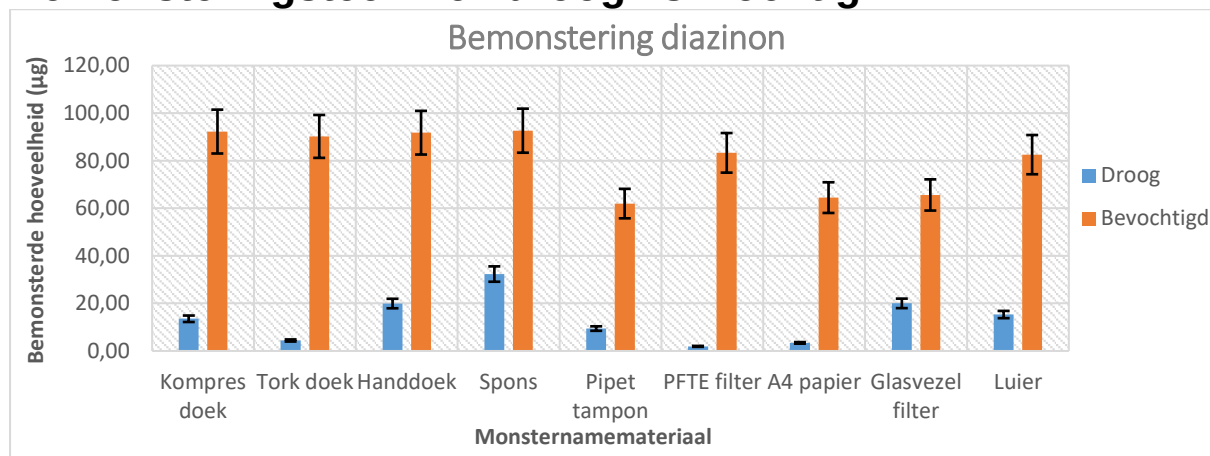
Figuur 41: De recovery van gespikete dibutylftalaat per monsternamemateriaal. De spike is uitgevoerd in drievoud en weergegeven in de volgende kleuren; spike 1 (blauw), spike 2 (oranje) en spike 3 (grijs). De x-as weergeeft het monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de recovery in µg.



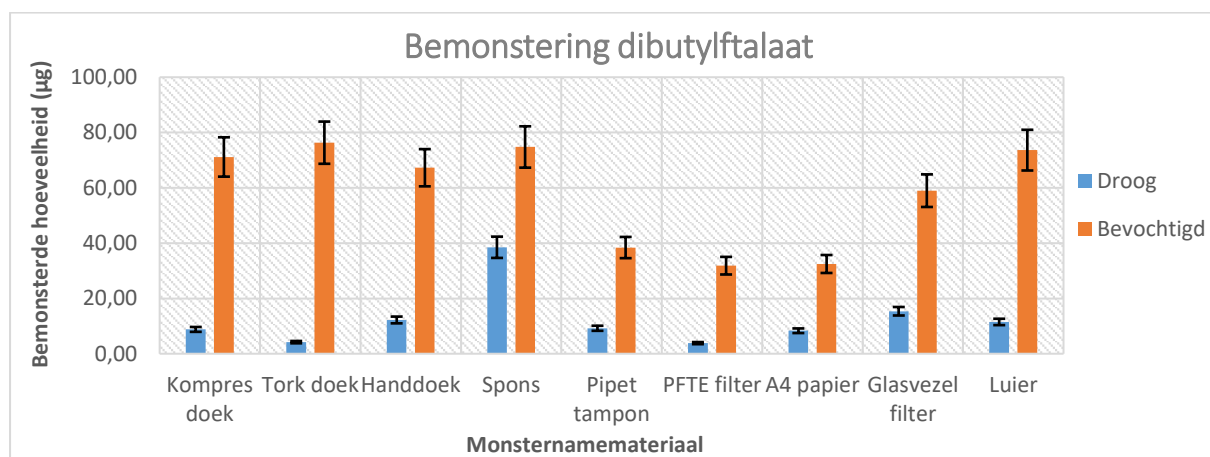
Figuur 42: De recovery van gespikete diazinon per monsternamemateriaal. De spike is uitgevoerd in drievoud en weergegeven in de volgende kleuren; spike 1 (blauw), spike 2 (oranje) en spike 3 (grijs). De x-as weergeeft het monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de recovery in µg.

Bijlage 6

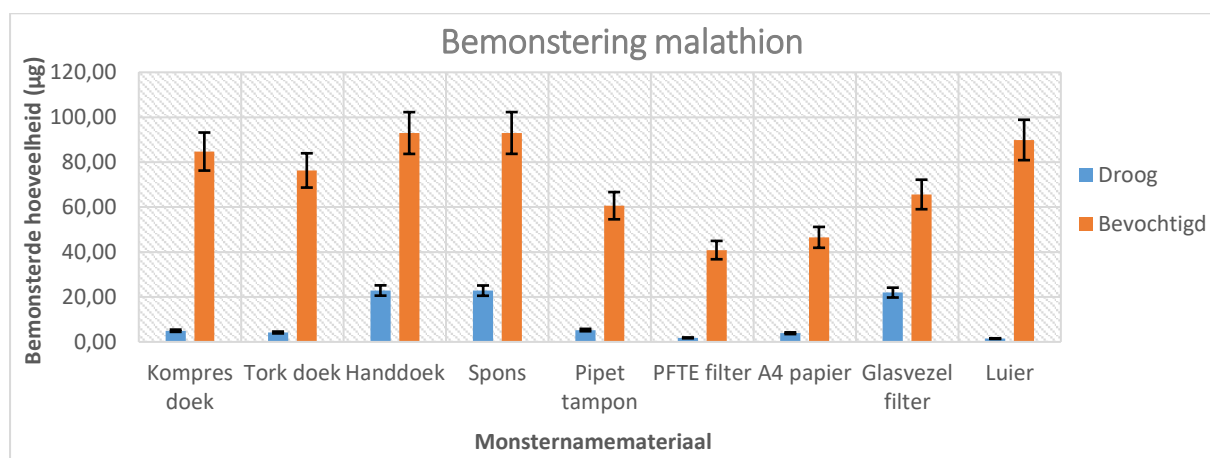
Bemonsteringstechniek droog vs. vochtig



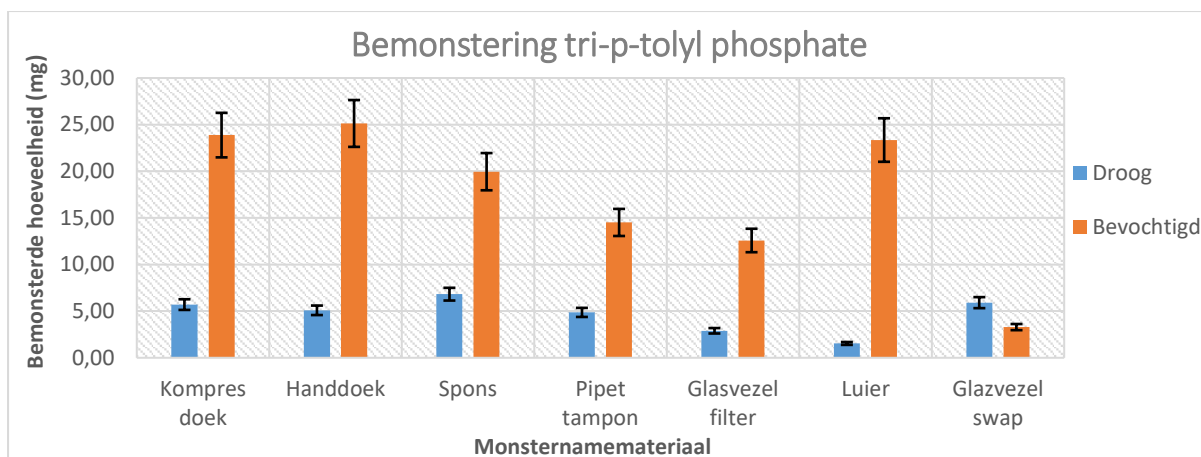
Figuur 43: Bemonstering diazinon met een droog monsternamemateriaal (blauw) en een bevochtigd monsternamemateriaal (oranje). De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (µg).



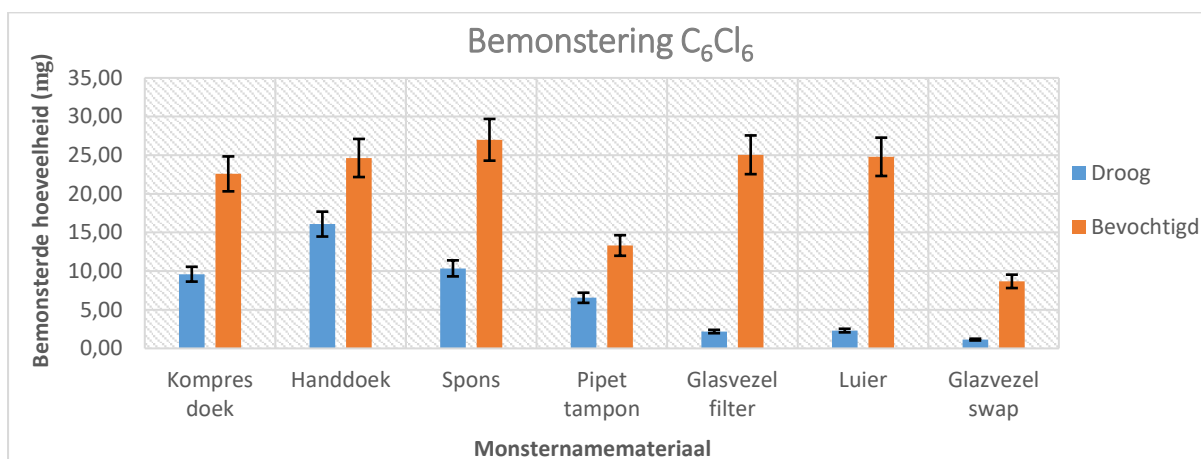
Figuur 44: Bemonstering dibutylftalaat met een droog monsternamemateriaal (blauw) en een bevochtigd monsternamemateriaal (oranje). De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (µg).



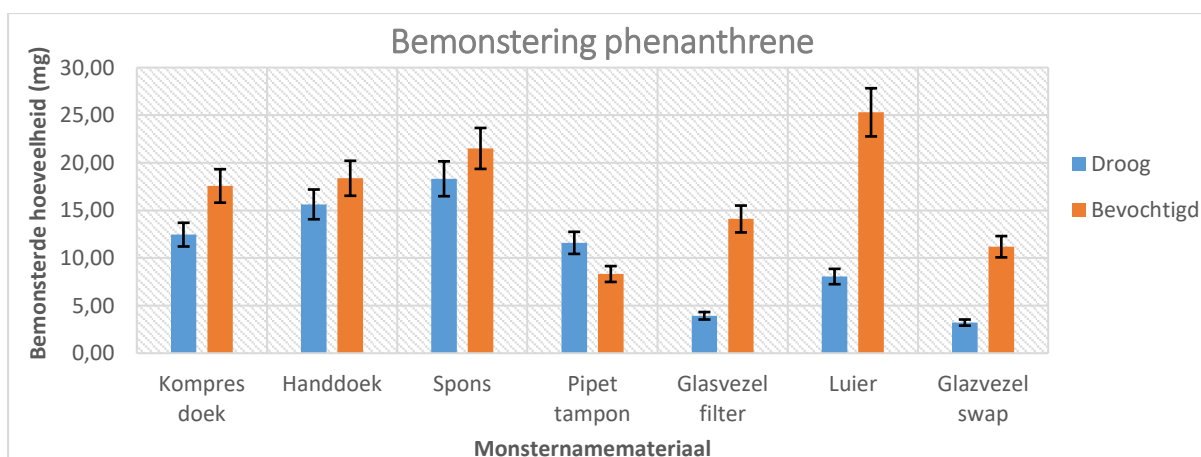
Figuur 45: Bemonstering malathion met een droog monsternamemateriaal (blauw) en een bevochtigd monsternamemateriaal (oranje). De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (µg).



Figuur 46: Bemonstering tri-p-tolyl phosphate met een droog monsternamemateriaal (blauw) en een bevochtigd monsternamemateriaal (oranje). De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg).



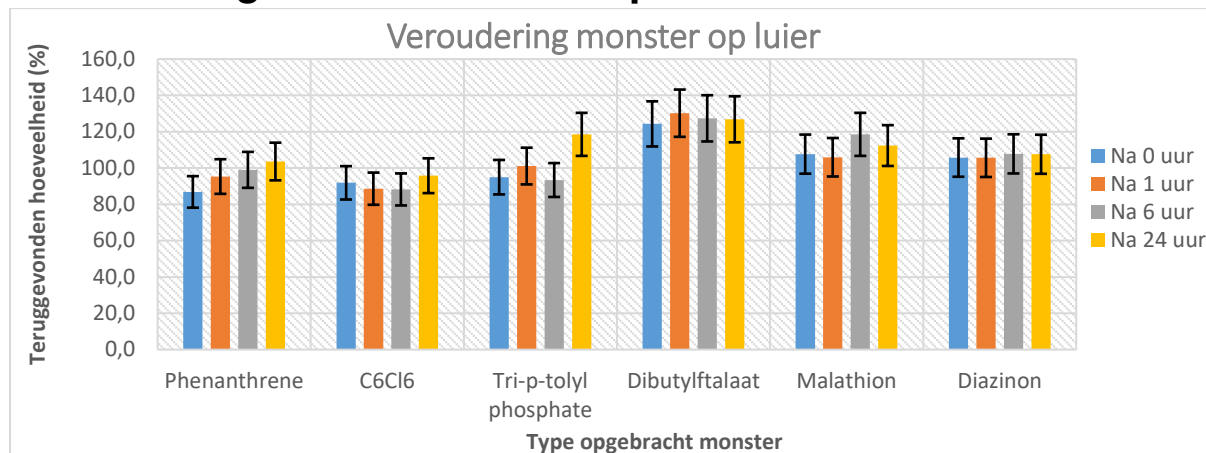
Figuur 47: Bemonstering C_6Cl_6 met een droog monsternamemateriaal (blauw) en een bevochtigd monsternamemateriaal (oranje). De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg).



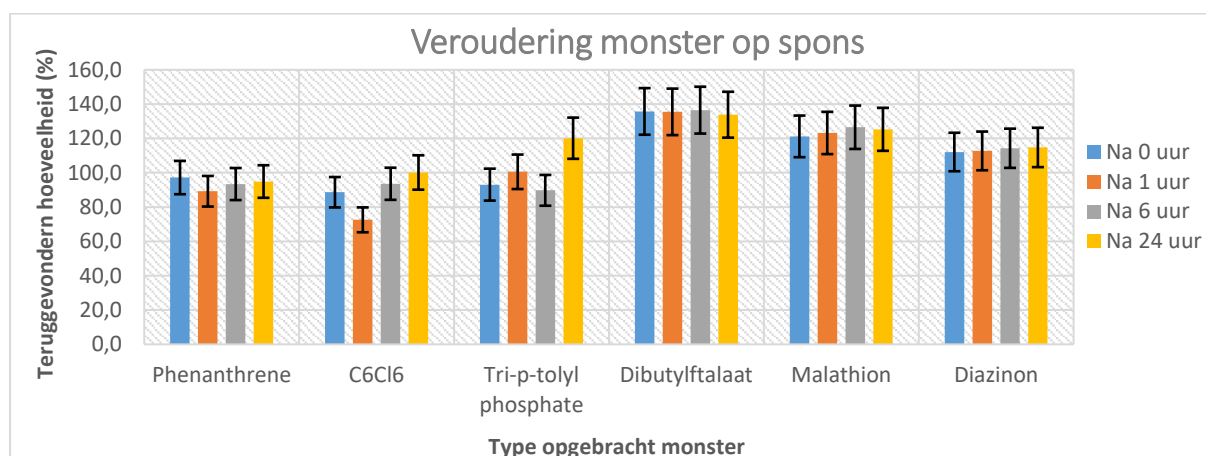
Figuur 48: Bemonstering phenanthrene met een droog monsternamemateriaal (blauw) en een bevochtigd monsternamemateriaal (oranje). De x-as weergeeft het gebruikte monsternamemateriaal en de y-as weergeeft de bemonsterde hoeveelheid stof op het monsternamemateriaal (mg).

Bijlage 7

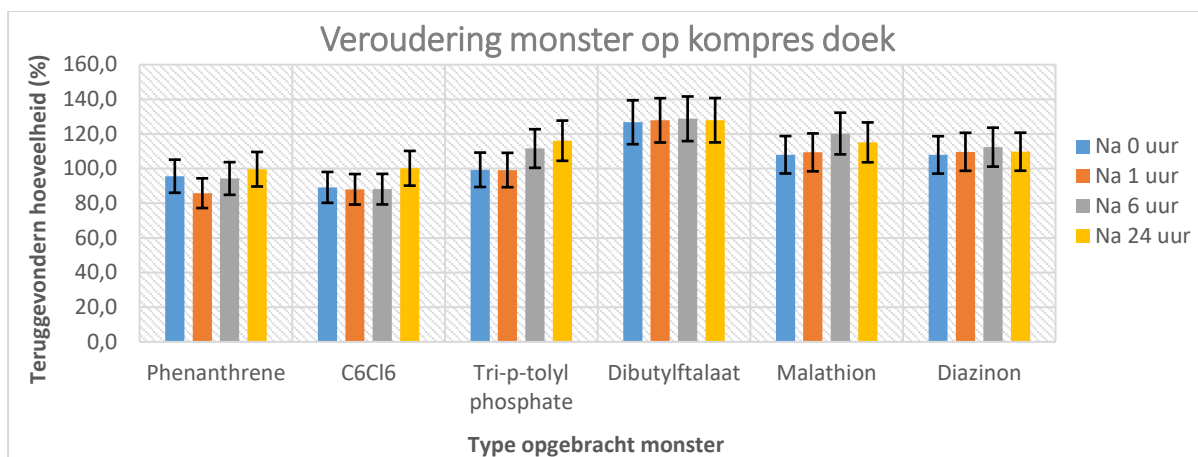
Verouderingsstudie monster op monsternamemateriaal



Figuur 49: Staafdiagram van de stabiliteit van het monster op het monsternamemateriaal luier met een tijdsinterval van 0 uur (blauw), 1 uur (oranje), 6 uur (grijs) en 24 uur (geel). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft de opgebrachte stof en de y-as weergeeft de teruggevonden hoeveelheid stof (%).



Figuur 50: Staafdiagram van de stabiliteit van het monster op het monsternamemateriaal spons met een tijdsinterval van 0 uur (blauw), 1 uur (oranje), 6 uur (grijs) en 24 uur (geel). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft de opgebrachte stof en de y-as weergeeft de teruggevonden hoeveelheid stof (%).



Figuur 51: Staafdiagram van de stabiliteit van het monster op het monsternamemateriaal kompres doek met een tijdsinterval van 0 uur (blauw), 1 uur (oranje), 6 uur (grijs) en 24 uur (geel). Op elke staaf is een 10% betrouwbaarheidsinterval weergegeven. De x-as weergeeft de opgebrachte stof en de y-as weergeeft de teruggevonden hoeveelheid stof (%).

Bijlage 8

Materiaal & methode proof of concept

Benodigdheden

Chemicaliën

- Monster: phenanthrene (CAS: 85-01-8, Alfa Aesar, 98%)
- Oplosmiddel: n-hexaan (CAS: 110-54-3, GC grade) met 10 mg/L interne standaard: Pentadecane (CAS: 629-62-9, Sigma Aldrich, >99%)

Materialen

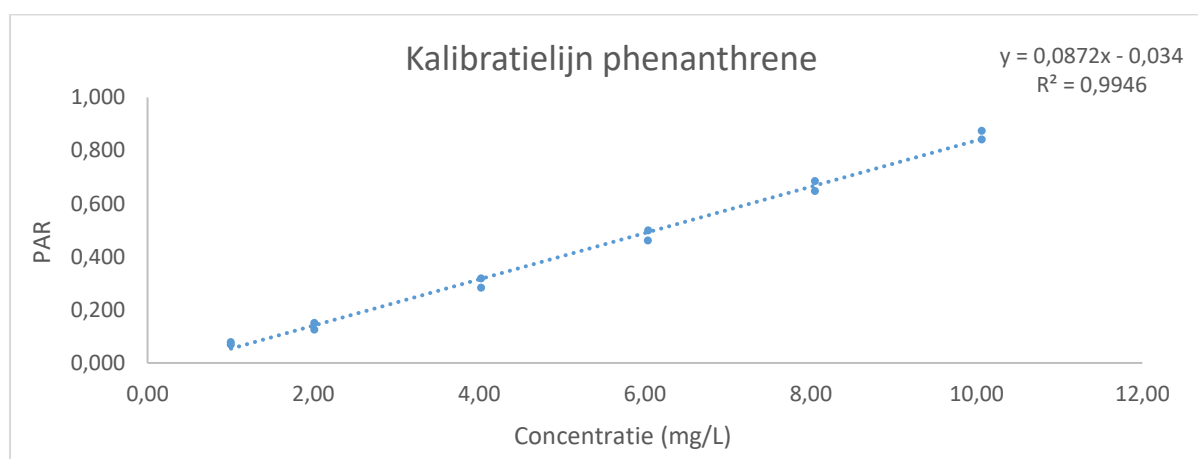
- Glazen extractiebak (lenz laborglas, diameter 80 mm, hoogte 30 mm, inhoud ca. 80 mL)
- Monsternamemateriaal: zie Bijlage 1.2, Tabel 6.
- Trodat textstempel (type 4912 typo)

Apparatuur

- IKA extractieplaat (model Schuttler MTS 4)
- Agilent GC 7890B, Kolom: VF-5MS capillair (30m, 0,25mm i.d., 0,25µm film)
- Agilent MS 5977A

Methode

De spons werd bevestigd aan het stempelmechanisme met ijzerdraad. Om een bemonstering uit te voeren met het stempelmechanisme, was er een neerwaartse druk nodig van minimaal 0,9 Kg om het "nulpunt" te bereiken. Het nulpunt was het punt waar de spons (op het stempelmechanisme) boven het besmette oppervlak hing en net niet aanraakte. Door 0,2 Kg extra naar beneden te drukken kwam de spons in aanraking met het besmette oppervlak en was de neerwaartse druk op het monsternamemateriaal 0,2 Kg. De spons werd bevochtigd met hexaan en vervolgens werd de bemonstering uitgevoerd op een CARC plaat met een besmetting van 25,7 mg phenanthrene. Na de bemonstering werd de spons in een extractiebak gedaan met 20 mL hexaan (10 mg/L interne standaard) en voor 10 minuten geëxtraheerd bij 1100 RPM. De monsters werden volgens de, in *Hoofdstuk 6.5* omschreven, analyse methode geanalyseerd. De concentratie van het monster werd berekend aan de hand van een kalibratielij (zie *Figuur 52*). De ruwe data en de berekende resultaten zijn weergegeven in *Tabel 8* en waren berekend aan de hand van *Vergelijking 7* t/m *Vergelijking 12*.



Figuur 52: Kalibratielij phenanthrene aan de hand van twee standaardreeksen van 1, 2, 4, 6, 8 en 10 mg/L. De x-as weergeeft de concentratie in mg/L en de y-as weergeeft de Peak Area Ratio (PAR). De lineaire regressie van de kalibratielij is 0,9946 en heeft de lineaire functie $y=0,0872x-0,034$.

Tabel 8: Ruwe data en berekende resultaten bemonstering phenanthrene met het testmodel. De opgenomen concentratie van de spons en van de besmette plaat.

ID	Area Phenanthrene	Area IS	Aa/Ais	Concentratie (mg/L)	Verdunningsfactor	Concentratie onverdund (mg/L)	Totaal (mg/L)	Totaal absoluut (mg)	Afweeg (mg)	Terug vinding (%)
Spons	26150115	55142939	0,474	5,83	2000	11657	25419	25,4	25,7	98,9
ID	Area Phenanthrene	Area IS	Aa/Ais	Concentratie (mg/L)	Verdunningsfactor	Concentratie onverdund (mg/L)				
Besmette plaat	27123414	60812030	0,446	5,50	2500	13762				

Vergelijking 7

$$PAR = Aa/Ais = \frac{\text{Area phenanthrene}}{\text{Area interne standaard}}$$

Vergelijking 8

$$y = a + bx \rightarrow x = \frac{y - a}{b}$$

Waarin: y = piekoppervlak alkaan, a = intercept, b = helling, x = concentratie

Vergelijking 9

Concentratie onverdund (mg/L) = x * verdunningsfactor (100 * 20)

Waarin: x = concentratie, 100 = verdunningsfactor, 20 = extractie volume (mL)

Vergelijking 10

Totaal (mg/L) = concentratie onverdund spons + concentratie onverdund besmette plaat

Vergelijking 11

$$\text{Totaal absoluut (mg)} = \frac{\text{totaal(mg/L)}}{1000} = \text{totaal(mg/ml)} = \text{totaal absoluut(mg)}$$

Vergelijking 12

$$\text{Terug vinding (\%)} = \frac{\text{Totaal absoluut (mg)}}{\text{Afweeg (mg)}} * 100$$

