

Testprotocol Waterproef t.b.v. GC-MSMS analyses

Maart 2026

Waterproef, laboratorium voor onderzoek van water en bodem

Dijkgraaf Poschlaan 6 –1135 ZG Edam

T 0299 391700 - klantenservice@waterproef.nl

Samenvatting

Om de GCMS-systemen van de verschillende firma's te kunnen vergelijken wordt door Waterproef een set met vials beschikbaar gesteld. Deze bevatten extracten/standaarden die kunnen worden geanalyseerd.

Er worden twee sets met monsters standaarden aangeleverd.

Stichting Waterproef bepaalt uit de resultaten o.a. de gevoeligheid van het systeem en of op de aangegeven concentratieniveaus nog betrouwbare resultaten kunnen worden gerapporteerd. Vervolgens wordt de kwaliteit van de identificatie bepaald om te voorkomen dat in de toekomst vals positieve resultaten worden opgegeven. Dit dient vermeden te worden.

Als leidraad volgt Stichting Waterproef hierbij 'NTA 8379 (en) Water Water - Richtlijnen voor identificatie van doelstoffen door gas- en vloeistofchromatografie en massaspectrometrie'.

Set 1 Hexaan extracten WB

Deze bestaat uit extracten van waterbodembodem met lage concentraties van PAK/OCB/PCB. De matrix is relatief vuil. Het extract is gereinigd met aluminiumoxide (ALOX). Aan de kalibratiestandaarden is een hoeveelheid matrix toegevoegd.

Set 2 Dichloormethaan (DCM) extracten OW

Deze bestaat uit extracten van oppervlaktewater. Hierin zijn de concentraties relatief laag vanwege de analyse van GBM met als doel lagere concentraties te kunnen analyseren. De matrix is relatief schoon. Aan de kalibratiestandaarden is een hoeveelheid matrix toegevoegd.

De Inschrijver dient contact op te nemen met Stichting Waterproef over het ophalen van de testmonsters en bijbehorende oplossingen. In de planning (zie de Tender bij tabblad Planning) staat aangegeven vanaf wanneer de testmonsters beschikbaar zijn en wanneer/tot wanneer u deze kunt ophalen.

De monsters worden zonder voorbereiding geïnjecteerd en geanalyseerd in een vaste volgorde en meetomstandigheden die voor alle inschrijvers identiek zijn om de vergelijkbaarheid van de resultaten zoveel mogelijk te waarborgen.

De resultaten worden aan Opdrachtgever gerapporteerd volgens de aangeleverde sjabloon en de daarop aangegeven voorwaarden. Stichting Waterproef bepaalt uit de resultaten die door de inschrijver zijn gerapporteerd de uiteindelijke score.

De resultaten worden door Opdrachtgever beoordeeld zoals beschreven in de Tender.

Contactgegevens Stichting Waterproef

Adres	Dijkgraaf Poschlaan 6 - 1135 GP - Edam	
Telefoon	+31 299 39 1700	
Auke Batstra	a.batstra@waterproef.nl	projectleider
Chanika out	c.out@waterproef.nl	inhoudelijk/monsters
Gerrit van der Honing	g.vanderhoning@waterproef.nl	inhoudelijk/monsters
Annelies Potjes	a.potjes@waterproef.nl	inhoudelijk/monsters

1.1 Ophalen van de monsters

Waterproef bereidt de te meten oplossingen, codeert deze, test deze en vult deze af in vials.

Alle oplossingen worden bewaard in de vriezer. Op de afgesproken dag zorgt Waterproef dat er een tempex doos (inclusief koelelementen) beschikbaar is met een set van de te meten oplossingen.

De inschrijver verzorgt het gehele transport door een koerier, of haalt de monsters zelf op, en regelt alle (papier) formaliteiten met de koerier. Waterproef stelt vooraf alle relevante gegevens beschikbaar die

de opdrachtnemer nodig heeft voor het verzenden van de te meten oplossingen.

De opdrachtnemer vult de benodigde formulieren in (zoals garantstelling, verklaringen giftigheid etc.) t.b.v. de verzending.

Waterproef codeert de doos, in overleg met de koerier, en plaatst de door de inschrijver opgestuurde documenten per mail/post en (aangeleverde) documenten in/op de doos.

Waterproef documenteert op de dag van verzending:

- Naam bedrijf Inschrijver
- Geplande datum ophalen van de testmonsters
- Datum + tijdstip ophalen van de monsters
- Bedrijf/persoon die de monsters meeneemt
- De inschrijver bevestigt, na transport, per mail de ontvangst van de monsters op locatie.

Risico's van breuk, zoekraken etc. zijn voor rekening voor de Inschrijver. Hiervoor heeft Waterproef enkele sets reservemonsters beschikbaar op basis van beschikbaarheid.

1.2 Te meten componenten

De te meten componenten zijn weergegeven in onderstaande tabel:

Groep	Component	CAS-nummer
WB	44-DDD	72-54-8
WB	Antraceen	120-12-7
WB	Benzo(a)pyreen	50-32-8
WB	Benzo(ghi)peryleen	191-24-2
WB	Cis-chloordaan	5103-71-9
WB	Endrin	72-20-8
WB	Hexachloorbutadieen	87-68-3
WB	Naftaleen	91-20-3
WB	Pentachloorbenzeen	608-93-5
WB	PCB 28	7012-37-5
WB	PCB 31	16606-02-3
OW	Alachloor	15972-60-8
OW	Atrazine	102029-43-6
OW	Chloorpyrifos-ethyl	2921-88-2
OW	Flutianil	958647-10-4
OW	Fosalon	2310-17-0
OW	Penconazool	66246-88-6
OW	Pyrimethanil	53112-28-0
OW	Terbutylazine	5915-41-3

In bovenstaande tabel staan de componenten die per sequence moeten worden gemeten.

De aangeleverde extracten bevatten naast de geselecteerde componenten uit bovenstaande tabel nog ongeveer 200 andere GBM-componenten.

Er is een selectie van deze componenten gemaakt omdat het voor de inschrijver een onredelijke hoeveelheid werk is om voor te veel componenten de gevraagde parameters te rapporteren.

De selectie bestaat uit diverse bestrijdingsmiddelen en PAK.

Hierbij is een selectie gemaakt met criteria zoals:

- Hoge en lage massa's van precursor/fragment
- Polariteit
- Lastig/eenvoudige analyse
- Selectiviteit (daarom veel andere componenten aanwezig)

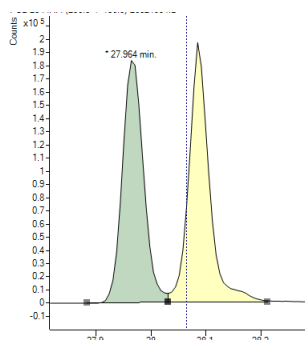
Met de resultaten uit de geselecteerde componenten kan Stichting Waterproef een goed beeld krijgen van de prestatiekenmerken en performance van het systeem.

1.3 Opzet instrument / processing / rapportage

Om de resultaten correct met elkaar te kunnen vergelijken zijn de volgende eisen gesteld aan enkele parameters/onderdelen om de meetomstandigheden voor de verschillende opdrachtnemers zo gelijk mogelijk te houden.

Onderdeel	Eis
Injectievolume	50 µl
Injectie	Elke injectie uit een aparte vial, geen meerdere injecties uit een vial
MRM	Minimaal 2 MRM's per component (indien mogelijk), geen sommaties van respons toepassen
Tr bereik	Tussen de 4 min – 45 min
Voorbehandeling	De extracten in de vials mogen geen verdere voorbehandeling ondergaan (bijvoorbeeld: concentratie, clean-up) en moeten worden geanalyseerd zoals ze zijn.
Interne standaard	Geen interne standaard correctie toegestaan
Kolom / dimensie	ID >0,18 mm, lengte max 60 m,
Monster voorbehandeling	Alle vials moeten gemeten worden zoals ze zijn. Er mag niets aan de inhoud worden aangepast (filtreren, cleanen, concentreren etc.)
Meting	Alle metingen worden uitgevoerd volgens de aangeleverde volgorde van de sequence in het rapportageformulier. Hiervan mag niet afgeweken worden
PCB-28 / PCB31 analyse	De minimale resolutie van deze componenten moet 0.500 zijn. Als de resolutie lager is geeft dit automatisch een score van 0 punten voor de gehele WB analyse
CM analyse WB	Indien de relatieve standaarddeviatie >10% is wordt de score voor deze component 0 punten
CM analyse OW	Indien de relatieve standaarddeviatie >15% is wordt de score voor deze component 0 punten
Correcties	Het is niet toegestaan om correcties van de verkregen resultaten uit te voeren (blanco correctie etc.) De resultaten worden in het rapportageblad ingevoerd waarbij daar mogelijk automatisch een correctie wordt uitgevoerd.
Foutieve data	Wanneer er na de sluitingsdatum een fout in de data wordt geconstateerd kan deze niet meer door de inschrijver worden gecorrigeerd. Waterproef heeft de mogelijkheid (steekproefsgewijs) de ingestuurde data te vergelijken met die geproduceerd door de dataverwerkingssoftware.
AG analyse	Indien er ruis wordt geïntegreerd en niet een duidelijk waarneembare piek heeft dit tot gevolg dat er een te lage (niet reële) aantoonbaarheidsgrens wordt berekend. Waterproef heeft het recht deze naar haar mening te beoordelen. Als dit het geval is wordt voor de betreffende component(en) de score op dit onderdeel 0 gezet en een nieuwe eindscore berekend.
Smoothing	Er is geen smoothing toegestaan
Kalibratie	Kalibratielijn type kwadratisch, niet geforceerd door 0, 1/x. Alle kalibratiepunten moeten worden meegenomen, er mag geen kalibratiepunt verwijderd worden.
Rapportage	Alleen resultaten aangeleverd in de Bijlage Rapportage formulier worden verwerkt voor de puntenscore. Er kunnen/mogen ook andere bestanden worden meegestuurd ter verduidelijking (bijvoorbeeld chromatogrammen en lijsten van meetomstandigheden)

De integratie van de PCB-31 en PCB-28 moet met loodlijnen uitgevoerd worden zoals aangegeven in onderstaand voorbeeld:



Het doel is om de performance van de apparatuur te meten en dit zo weinig mogelijk te laten beïnvloeden door andere factoren zoals voorbereiding en handelingen van de extracten.

De retentietijden van de componenten moeten liggen tussen de range van ca. 4 minuten en ca. 45 minuten. Het is niet de bedoeling om tijdens de analyse van de testmonsters een zo snel mogelijke chromatografie te realiseren voor de doelcomponenten. De methode in het laboratorium bestaat, na validatie, uit circa 50 – 100 componenten. Hiervoor is de chromatografie ook belangrijk waarbij de componenten verdeeld zullen zijn over het retentiegebied van ca. 4-45 minuten.

1.4 Monsters

De monstersets bestaat uit twee series oplossingen.

- Een serie met hexaan extracten van waterbodems (WB)
- Een serie met dichloormethaan (DCM) extracten van oppervlaktewater (OW)

Van sommige vials worden extra vials aangeleverd t.b.v. optimalisatie, testen en heranalyse.

De monsters worden voor het verzenden in de vriezer van -18°C bewaard. Voor de vergelijkbaarheid tussen de inschrijvers en het verkrijgen van goede resultaten (mogelijke afbraak voorkomen) is het van belang om de monsters direct na ontvangst bij -18°C te bewaren.

1.5 Sequence voor de meting

Beide sequences staan vermeld in het rapportageformulier en moeten in de vastgestelde volgorde in één run worden geanalyseerd voor alle gevraagde componenten. Beide sequences mogen ook achter elkaar worden geanalyseerd.

Het is ook toegestaan, maar dit is ter beoordeling van de inschrijver, om de twee sequences op twee verschillende instrumenten te analyseren omdat de nadruk bij serie 1 ligt op robuustheid, het kunnen meten van lagere concentraties aan componenten in een wat zwaardere matrix.

Hierbij moet er wel herleidbaar zijn op welke wijze en op welke apparatuur (configuratie) de monsters zijn geanalyseerd.

De nadruk van meting van de waterbodem extracten (WB) sequence ligt meer in het gevoelig kunnen meten van componenten in de matrix waterbodem met een zwaardere matrix.

De nadruk van meting van de oppervlaktewater extracten (OW) sequence ligt meer in het gevoelig kunnen meten van componenten in de matrix waterbodem met een zwaardere matrix.

Vooraf aan de kalibratie is het toegestaan om enkele proefinjecties plaatsvinden ($n=x$) om het systeem te optimaliseren. Dit is ter beoordeling van de opdrachtnemer zelf.

Hiervoor zullen extra vials worden geleverd.

Daarna moeten de monsters van de aangeleverde sequence gemeten worden.

1.6 Kalibratiestandaarden

De concentraties staan vermeld in het Rapportage formulier.

1.7 Rapportage

De rapportage moet volgens "Bijlage rapportage formulier" (zie onderstaande beschrijving) worden gerapporteerd.

Dit om de volgende redenen:

- de dataverwerking van de opdrachtgever te vereenvoudigen
- invoerfouten te voorkomen die leiden tot foute scores

In de rapportage moeten alle belangrijke parameters worden weergegeven zowel van de instrumentgegevens, methodegegevens als de respons.

"Bijlage C - Rapportage formulier met scores en eisen" bestaat uit zes tabbladen waarvan er vier ingevuld dienen te worden door de opdrachtnemer.

- Sequence + methode WB + OW (2)
- Rapportage formulier WB + OW (2)

Alle witte cellen in dit formulier moeten zijn ingevuld. Wanneer voor een meting geen resultaat is verkregen, moet er 0 worden ingevuld.

Wanneer voor een onderdeel waar punten aan worden toegekend een lege cel wordt gerapporteerd, wordt er voor dat component/onderdeel geen punten toegekend.

Wanneer er door de opdrachtgever, voor de sluitingsdatum voor het inleveren van de data, een fout in het formulier wordt geconstateerd die invloed zou kunnen hebben op de resultaten, dan worden alle resultaten van de inschrijver opnieuw verwerkt in het aangepaste spreadsheet.

Wanneer er na de sluitingsdatum een fout in de data wordt geconstateerd kan deze niet meer worden gecorrigeerd.

Bijstellen van score in verificatie: Het aantal punten dat Inschrijver binnen deze steekproef minder behaald wordt naar rato bijgesteld over het gehele resultaat van de applicatietest.

Voorbeeld: indien Inschrijver tijdens deze verificatie 10% minder punten gehaald blijkt te hebben zullen niet enkel de punten uit de steekproef in mindering worden afgetrokken maar wordt 10% van het totaal uit de applicatietest in mindering afgetrokken.

Rapportage in tabblad Sequence + methode

Vul de witte cellen in voor meting 1 mogen eerst andere metingen plaatst vinden, vanaf meting 1 moet de sequence volgorde aangehouden worden.

Noteer van de sequence de onderstaande gegevens in de juiste kolommen:

- Injectienummer
 - Injectie datum + tijd
 - Naam acquisitiemethode.
- Noteer van de methode de volgende gegevens:
- Precursor 1 (Da, afronding 0,1)
 - Fragment 1 (Da, afronding 0,1)
 - Precursor 2 (Da, afronding 0,1)
 - Fragment 2 (Da, afronding 0,1)
 - Vergelijking van de kalibratielijijn
 - Correlatiecoëfficiënt van de kalibratielijijn (afroonden 0.0001)
 - Merk en type analytische kolom, filmdikte, lengte en diameter
 - Verder de velden die gevraagd worden.

Rapportage in "Rapportage formulier"

In het tabblad "Rapportage formulier" moeten van alle metingen en componenten het onderstaande worden ingevuld in de aangegeven velden:

- Retentietijd per component (min, afronding 0,001)
- Piekoppervlak Quantitation overgang (area)
- Piekoppervlak Kwalificatie overgang (area)
- WB: Berekende concentratie in $\mu\text{g/l}$ afgerond op 0.0001 $\mu\text{g/l}$
- OW: Berekende concentratie in ng/l afgerond op 0.0001 ng/l

Als er sprake is van onverwachte afbraak (bijvoorbeeld voordat de analyse wordt uitgevoerd, gedurende de analyse of in de aangeleverde standaarden) en dat de resultaten van alle laboratoria daardoor beïnvloed worden, heeft de opdrachtgever het recht om bij alle opdrachtnemers deze component/scores te verwijderen zodat de vergelijking tussen de opdrachtnemers eerlijk kan verlopen.

Verder een kalibratie overzicht met minimaal de volgende parameters

- Grafische weergeving van kalibratielijnen
- Instellingen van de PTV en het type

Ter ondersteuning wordt het op prijs gesteld als er aanvullende data wordt opgestuurd (in andere formats zoals docx, pdf etc.) ter verduidelijking van de resultaten, zoals (deel van) chromatogrammen etc.