

## De kwantitatieve bepaling van op koolstof moleculaire zeef geadsorbeerde dimethylformamide met GC-MS

---

**INHOUD**

<b>1</b>	<b>Toepassingsgebied</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Principe</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Bemonsteringsprocedure</b>	<b>3</b>
3.1	<i>Conditie Monsternamen</i>	3
3.2	<i>Stabiliteit</i>	4
3.3	<i>Doorbraak</i>	5
3.4	<i>Monstervoorbereiding</i>	5
3.4.1	<i>Extractie</i>	5
3.4.2	<i>Desorptierendement</i>	5
<b>4</b>	<b>Analyseprocedure</b>	<b>6</b>
4.1	<i>Apparatuur</i>	6
4.2	<i>Reagentia</i>	6
4.3	<i>Validatiecondities voor de bepaling van dimethylformamide</i>	6
4.4	<i>Aantoonbaarheidsgrens</i>	6
4.5	<i>Meetonzekerheid</i>	7
4.6	<i>Identificatie</i>	8
4.7	<i>Kwantitatieve bepaling</i>	8
<b>5</b>	<b>Berekeningen</b>	<b>9</b>
5.1	<i>Kalibratie met relatieve responsfactoren</i>	9
5.2	<i>Kalibratie met kalibratierechten</i>	9
5.3	<i>Gemeten concentratie in emissie</i>	10
<b>6</b>	<b>Referenties</b>	<b>10</b>

## 1 TOEPASSINGSGEBIED

In deze methode staat de bepaling van dimethylformamide in emissies (matrix lucht) beschreven. De gereguleerde emissie van dimethylformamide is vermeld in bijlage 4.4.2 van Vlarem II. Met deze methode kunnen concentraties gemeten worden van 0,1 tot 3 x de algemene emissiegrenswaarde (*Tabel 1*) voor lucht.

De concentraties vermeld in deze methode gelden voor een bemonsteringsvolume van 15 NI, een aanzuigdebiet van 500 Nml/min en een desorptievolume van 8 ml.

*Tabel 1: Dimethylformamide en de overeenkomstige algemene emissiegrenswaarde*

Component	Algemene Emissiegrenswaarde (EGW) (mg/Nm <sup>3</sup> ) (*)
Dimethylformamide	100

(\*) Normaalcondities gerefereerd naar 273,15 K, 1013,25 mbar, droog gas

## 2 PRINCIPE

Dimethylformamide wordt op carboxen 1000 gepreconcentreerd. De extractie - oplossing - verkregen na solventdesorptie - wordt m.b.v. GC-MS (gaschromatografie - massaspectrometrie) geanalyseerd. Zowel de identificatie (verificatie van de beoogde component) als de kwantitatieve bepaling van de koolwaterstof gebeurt in SIM (Selected Ion Monitoring)-mode. Voor de kwantificatie kan indien de bemonsterde luchtmatrix en zijn interferenten gekend is, ook een niet component specifieke detector gebruikt worden met identificatie op basis van retentietijd. De kennis over de luchtmatrix is gebaseerd op een eerdere massaspectrometrische analyse, dan wel op een dubbele analyse met een niet component specifieke detector middels twee chromatografische kolommen met verschillende polariteit. In geval van twijfel dient echter steeds een confirmatie - analyse met GC-MS uitgevoerd te worden.

Voor kwantificering kan gebruik gemaakt worden van een interne standaard.

Een samenvatting van de kwaliteitsvereisten wordt gegeven in compendium methode LUC/0/005. Indien mogelijk dienen de vermelde prestatiekenmerken gevalideerd te worden voor de combinatie van bemonstering en aansluitende analyse. Indien niet mogelijk dient de validatie minimaal op de analysemethode uitgevoerd te worden en dit conform de procedure CMA/6/A.

## 3 BEMONSTERINGSPROCEDURE

### 3.1 CONDITIES MONSTERNAME

Voor de algemene bemonsteringsvoorschriften van individuele gasvormige componenten wordt verwezen naar methode LUC/IV/000. In deze methode wordt Carboxen 1000 (Supelco, 180/90 mg) als adsorptiemedium gebruikt. Andere adsorbentia kunnen gebruikt worden.

Conform methode LUC/IV/000 kan het debiet aangepast worden in functie van het te verwachten meetbereik. Het doorbraak criterium dient wel steeds gerespecteerd te worden, evenals het minimale stalnamevolume (en dus debiet) dat nodig is om 0,1 EGW analytisch te kunnen rapporteren.

Wegens de wateroplosbaarheid van dimethylformamide moet een verdunning of een verwijdering van water via condensatie in een gekoelde wasfles toegepast worden indien niet voldaan is aan:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{d_{afgas}} < T_{omgeving} - 2^{\circ}C \\ \text{en} \\ T_{d_{afgas}} < 18^{\circ}C \end{array} \right.$$

Indien de condensatiemethode wordt toegepast dient de volledige bemonsteringstrein nagespoeld te worden. Het condensaat en de spoelvloeistof dienen geanalyseerd te worden met een gevalideerde methode.

OPMERKING: In deze validatietesten werden adsorptiepatronen van het merk Supelco gebruikt. Andere merken en types mogen ook gebruikt worden op voorwaarde van volgende vereisten:

- Er moet voldaan zijn aan de in LUC/0/005 opgenomen vereisten;
- Het patroon zelf is van inert materiaal;
- Het patroon bevat minimaal 100 mg front sectie;
- Het patroon bevat minimaal 50 mg back-up sectie.

### 3.2 STABILITEIT

De spreiding van de experimenteel bepaalde recoveries (stabiliteit) en desorptierendementen (zie 3.4.2) bedraagt maximaal 5%.

Zowel de recoveries als de desorptie-efficiënties zijn bepaald door carboxen 1000 -patronen te beladen vanuit een gesimuleerd (dynamisch bereid) afgas waarin de betrokken pollutanten op een gekend concentratieniveau aanwezig waren (Goelen et al. 1991). Criteria voor recoveries (stabiliteit) en desorptierendement zijn opgenomen in methode LUC/0/005.

Tijdens de validatietesten bij VITO werden carboxen 1000 monsters beladen met dimethylformamide en na respectievelijk 1 week en 4 weken stockage in een koelkast ( $\pm 4^{\circ}C$ ) geanalyseerd. De concentratie bij belading bedroeg  $\pm 1 \times EGW$ ; het beladingsvolume was gelijk aan  $\pm 15$  NI. De resultaten van dit stabiliteitsonderzoek zijn samengevat in *Tabel 2*.

*Tabel 2 Stabiliteit na 1 week en 4 weken stockage in een koelkast (4°C) (\*)*

Component	Recovery (%)	
	na 1 week stockage	na 4 weken stockage
Dimethylformamide	100 $\pm$ 2	98 $\pm$ 1

(\*) belading vanuit een droge gasatmosfeer (vochtgehalte =  $\pm 0.8$  % absoluut)

Opmerkingen:

1. De stabiliteit kan worden beïnvloed door de bemonsteringscondities en aanwezige interferenten. Het is aan te raden monsters zo kort mogelijk te stockeren en zo vlug mogelijk te desorberen.
2. De monsters dienen in een koelkast gestockeerd te worden.

### 3.3 DOORBRAAK

Het criterium voor doorbraak is opgenomen in methode LUC/0/005. De samenstelling (aantal componenten, concentratieniveaus, vochtgehalte, ...) van reëel te bemonsteren emissies kan sterk variëren in ruimte en tijd. De bepaling van doorbraakvolumes van individuele componenten werd daarom bij de validatie niet uitgevoerd; er is geopteerd om een "indicatief doorbraakvolume" te bepalen. Hiertoe zijn verschillende volumes (15 en 30 l) van een droge atmosfeer op het concentratieniveau van drie maal de emissiegrenswaarde bemonsterd; het resultaat is in *Tabel 3* weergegeven.

*Tabel 3: Doorbraakvolume dimethylformamide*

Component	Minimaal Veilig monstervolume (l) (hoeveelheid in back-upsectie <5% van de totaal beladen hoeveelheid)
dimethylformamide	> 20

Opmerking:

1. Doorbraakvolumes van sommige componenten zijn afhankelijk van de beladingscondities. De condities ter bepaling van het doorbraakvolume in *Tabel 3* zijn deze beschreven in 3.3

In de praktijk dienen doorbraak (back-up-) en voorste (front)sectie afzonderlijk geanalyseerd te worden. Indien de teruggevonden hoeveelheid component in de doorbraaksectie meer dan 5% bedraagt van de totaal geanalyseerde hoeveelheid (=som van doorbraak- en voorste sectie) (LUC/0/005), dient het resultaat voor de desbetreffende component verworpen te worden.

### 3.4 MONSTERVEROORBEREIDING

#### 3.4.1 EXTRACTIE

De carboxen 1000 wordt gedurende 30 minuten op een schudtafel gedesorbeerd met 10 g dichloormethaan/methanol (D<sub>2</sub>M/MeOH) (95/5). Indien de berekening wordt uitgevoerd met behulp van relatieve responsfactoren dient er een geschikte interne standaard toegevoegd te worden aan de desorptievloeistof.

#### 3.4.2 DESORPTIERENDEMENT

In *Tabel 4* wordt het desorptierendement weergegeven in functie van de concentratie zoals bepaald tijdens de VITO validatie.

*Tabel 4: Desorptierendement op verschillende concentratieniveaus, bij belading vanuit een droge gasatmosfeer (\*)*

Component	Desorptie-efficiëntie (%)		
	± 0.1 x EGW	± 1 x EGW	± 2 x EGW
Dimethylformamide	104 ± 1	106 ± 2	106 ± 1

(\*) het vochtgehalte van de bemonsterde atmosfeer bedroeg ± 0.8% absoluut (droog).

## 4 ANALYSEPROCEDURE

### 4.1 APPARATUUR

De bepalingen in deze procedure zijn uitgevoerd met volgende apparatuur:

- Thermo Finnigan Trace GC Ultra Gaschromatograaf;
- Thermo Finnigan DSQ II met EI (Electron Ionization) (70 eV);
- CTC Analytics Combipal automatische (split/splitless) injector.

### 4.2 REAGENTIA

- N,N-dimethylformamide met zuiverheid  $\geq 99\%$ ;
- Dichloormethaan: kwaliteit voor organische sporenanalyse of equivalent;
- Methanol: kwaliteit voor chromatografie of equivalent;

### 4.3 VALIDATIECONDITIES VOOR DE BEPALING VAN DIMETHYLFORMAMIDE

Kolomspecificaties : DB-5MS (5% dimethylpolysiloxaan);  
60 m x 0.25 mm x 1  $\mu$ m

#### GC-instellingen

Dragergas en debiet : Helium, 1 ml/min (constant flow mode)  
Injectietemperatuur : 250 °C  
Interfacetemperatuur : 250 °C

#### Injectie

Mode : Split, met split ratio van 1:50  
Injectievolume : 1  $\mu$ l

#### Temperatuursprogrammatie

40°C : isotherm gedurende 1 min  
40°C  $\rightarrow$  220°C : 15° C/min  
220°C : isotherm gedurende 2 min

### 4.4 AANTOONBAARHEIDSGRENS

Om de waarde van de procedure m.b.t. de identificatie van de te bepalen componenten te behouden, wordt voor elke component de aantoonbaarheidsgrens bepaald volgens CMA/6/A. Deze bepaling gebeurt onder dezelfde condities als de bepaling van het gehalte van de te bepalen component. Deze bepaling gebeurt met behulp van volgende formule:

$$\text{L.O.D.} = 3 * \text{RG}_x / \text{PH}_x * g_x$$

met L.O.D. : aantoonbaarheidsgrens (detectielimiet)  
RG<sub>x</sub> : de "peak-to-peak" ruisgrootte aan de voet van de chromatogrampiek van het minst intense ion van component x  
PH<sub>x</sub> : de piekhoogte van het minst intense ion van component x  
g<sub>x</sub> : de hoeveelheid geïnjecteerde component x

Tabel 5: Detectielimiet dimethylformamide

Component	Detectielimiet (pg)
dimethylformamide	51

Opmerkingen:

- in deze methode wordt split geïnjecteerd (zie 4.3); bij het meten van zeer lage concentraties (aantoonbaarheidsgrens) dient echter splitless geïnjecteerd te worden;
- de detectielimiet is sterk toestelafhankelijk en dient bijgevolg voor elk toestel afzonderlijk bepaald te worden.
- De detectielimiet moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

#### 4.5 MEETONZEKERHEID

Een methode voor berekening van de meetonzekerheid is de "top-down" methode die in procedure CMA/6/B van het 'Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA)' beschreven wordt. Deze werkwijze maakt gebruik van de vastgestelde prestatiekenmerken en kwaliteitscontrolegegevens om een redelijke schatting van de totale meetonzekerheid te maken. Deze benadering werd hier toegepast.

De meetonzekerheid wordt uit de resultaten van validatie-experimenten berekend als:

$$U = |b| + 2u_{tot}$$

$$CV_{tot} = \sqrt{(CV_{RW})^2 + \sum (u_{sup,i})^2}$$

met:

$U$	gecombineerde meetonzekerheid op het resultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor $k=2$ ), in %
$b$	bias, in %
$u_{tot}$	standaardonzekerheid, in %
$CV_{RW}$	intra-reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt, in %
$u_{sup,i}$	supplementaire onzekerheidsfactoren, in %

Een uitgebreidere toelichting van deze begrippen is terug te vinden in de procedure CMA/6/B van het 'Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet'.

Op basis van bemonsteringen van een gesimuleerde testgasatmosfeer werd een inschatting van de meetonzekerheid gemaakt op het niveau van drie maal de algemene emissiegrenswaarde. Er werden drie bemonsteringen uitgevoerd van een droge atmosfeer, en drie bemonsteringen van een natte atmosfeer ( $\pm 5\%$  vocht absoluut).

Tabel 6: Meetonzekerheid op de meting van dimethylformamide in een gasstroom

Dimethylformamide concentratie in mg/Nm <sup>3</sup>	Bias b %	$u_{tot}$ %	U %
265	-10,9	2,4	15,7

#### 4.6 IDENTIFICATIE

In de SIM-mode (GC/MS) worden 3 specifieke ionen (m/z) per component gemeten. Identificatie gebeurt op basis van (relatieve) retentietijden (chromatografische scheiding) en aan de hand van de relatieve intensiteiten van de gemeten ionen. De relatieve intensiteiten van de ionen zijn in *Tabel 7* weergegeven. Indien de bepaling uitgevoerd wordt met een niet component specifieke detector gebeurt de identificatie enkel op basis van (relatieve) retentietijd.

*Tabel 7: Relatieve intensiteiten van de ionen per component<sup>(\*)</sup>*

Component	Ion 1 (m/z)	Ion 2 (m/z)	Ion 3	Rel. intens. 1 (ion 2/ion 1)	Rel. intens. 2 (ion 3/ion 1)
dimethylformamide	73	44	42	0,88	0,42

(\*) bron : MS NBS bibliotheek

(+) DB-5MS capillaire GC-kolom, in de praktijk worden de (relatieve) retentietijden van de componenten en de relatieve intensiteiten van de ionen experimenteel bepaald. Hiertoe worden calibratiestandaarden in analysereeksen met onbekende extractieoplossingen geplaatst. Monsters en standaardoplossingen worden in identieke omstandigheden geanalyseerd.

#### 4.7 KWANTITATIEVE BEPALING

Indien gebruik wordt gemaakt van de interne standaardmethode, wordt de kwantitatieve bepaling uitgevoerd op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van het meest intense ion van de component die interferentievrij is en een interferentievrij ion van de inwendige standaard.

In *Tabel 8* zijn de relatieve responsfactoren van dimethylformamide weergegeven in functie van de concentratie (lineariteit).

*Tabel 8: Relatieve responsfactoren i.f.v. de concentratie*

Component	Relatieve responsfactoren					
	±0,1 x EGW	±0,5 x EGW	±1 x EGW	±2 x EGW	±3 x EGW	gemiddelde
dimethylformamide	0,330	0,440	0,464	0,479	0,480	0,439 ± 0,063

Opmerkingen:

- de relatieve responsfactoren in *Tabel 8* zijn berekend met de respons van het meest intense ion van de component (zie *Tabel 7*) en van de inwendige standaard;

Alternatief kan er ook een kwantificatie uitgevoerd worden met behulp van lineaire regressie zoals beschreven in NBN-EN-13649.

*Tabel 9: Afwijkingen van de ijkpunten ten opzichte van de concentratie uit de regressierechte*

	Concentratie (µg/g)	Berekende Concentratie (µg/g)	Afwijking
±0,1 x EGW	10	11	8,8%
±0,5 x EGW	105	100	-5,0%
±1 x EGW	206	202	-1,9%
±2 x EGW	290	293	0,7%
±3 x EGW	405	407	0,5%



De kwantitatieve bepalingen zijn toestelafhankelijk. Indien de bepaling wordt uitgevoerd met een niet component specifieke detector, gebeurt de bepaling aan de hand van de retentietijd en op basis van de oppervlakte van de desbetreffende chromatografische piek. De also bekomen resultaten wordt gecorrigeerd voor het desorptierendement.

## 5 BEREKENINGEN

### 5.1 KALIBRATIE MET RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Als volgens de interne standaardmethode gewerkt wordt kan de kalibratie uitgevoerd worden aan de hand van relatieve responsfactoren (RRF).

$$RRF_x = \frac{A_x}{C_x} \cdot \frac{C_{IS}}{A_{IS}}$$

met	$RRF_x$	:	relatieve responsfactor component x
	$A_x$	:	piekoppervlakte 1 <sup>e</sup> , 2 <sup>e</sup> of 3 <sup>e</sup> ion (m/z) van de component x
	$C_x$	:	concentratie component x in de standaardoplossing (µg/g)
	$C_{IS}$	:	concentratie inwendige standaard in de standaardoplossing (µg/g)
	$A_{IS}$	:	piekoppervlakte 1 <sup>e</sup> , 2 <sup>e</sup> of 3 <sup>e</sup> ion (m/z) van de inwendige standaard

$$m_x = \frac{1}{RRF_x} \cdot \frac{A_x}{A_{IS}} \cdot \frac{m_{IS}}{D.E._x} \cdot 100$$

Hoeveelheid component op carboxen 1000:

met	$m_x$	:	massa component x op carboxen 1000 (µg)
	$A_x$	:	piekoppervlakte 1 <sup>e</sup> , 2 <sup>e</sup> of 3 <sup>e</sup> ion (m/z) van de component x
	$m_{IS}$	:	massa inwendige standaard in de standaardoplossing (µg)
	$A_{IS}$	:	piekoppervlakte 1 <sup>e</sup> , 2 <sup>e</sup> of 3 <sup>e</sup> ion (m/z) van de inwendige standaard
	$D.E._x$	:	desorptie - efficiëntie (%) component x
	$RRF_x$	:	relatieve responsfactor component x

### 5.2 KALIBRATIE MET KALIBRATIERECHTEN

In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 3 kalibratie - oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het lineair gebied. De kalibratie moet uitgevoerd worden met lineaire regressie:

$$A_x = f_x \cdot m_x + b_x$$

met	$A_x$	:	piekoppervlakte 1 <sup>e</sup> , 2 <sup>e</sup> of 3 <sup>e</sup> ion (m/z) van de component x
	$m_x$	:	massa van component x in het geïnjecteerde extract
	$f_x$	:	richtingscoëfficiënt van de kalibratierechte
	$b_x$	:	intercept van de kalibratierechte

De massa van specifieke componenten in het staal kan dan bepaald worden aan de hand van de kalibratierechte. De zo bekomen massa dient nog wel gecorrigeerd te worden voor de desorptierendement.

### 5.3 GEMETEN CONCENTRATIE IN EMISSIE

met  $C_x$  : concentratie component x in emissie (matrix lucht) (mg/Nm<sup>3</sup>)

$$C_x = \frac{m_x}{V} \cdot \frac{1013,25}{p} \cdot \frac{T}{273,15} \cdot k$$

$m_x$	:	massa component x op carboxen 1000 (µg)
$V$	:	monstervolume (l) (bij p en T)
$p$	:	druk gemeten bij monstervolume (mbar)
$T$	:	temperatuur gemeten bij monstervolume (K)
$k$	:	correctiefactor voor het vochtgehalte

Opmerking: normaalcondities zijn gerefereerd naar 1013,25 mbar; 273,15 K, droog gas. Indien de bemonsterde gasstroom droog was bij de bepaling van het volume (V); is de correctiefactor (k) gelijk aan 1.

## 6 REFERENTIES

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), LUC/0/005, Essentiële kwaliteitseisen voor emissiemetingen, <http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), LUC/IV/000, Bemonstering van individuele vluchtige organische stoffen in een gasstroom, <http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA), CMA/6/A, Prestatiekenmerken, <http://www.emis.vito.be/referentielabovam>

Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA), CMA/6/B, Meetonzekerheid, <http://www.emis.vito.be/referentielabovam>

Goelen, E., Lambrechts, M., Geyskens, F. en Rymen, T., VITO (April 1991), Een nieuwe techniek en vernieuwde infrastructuur voor het genereren en bemonsteren van werkplaatsatmosferen.

NBN - EN 13649 – 2002, Emissies van stationaire bronnen - Bepaling van de massaconcentratie van individuele gasvormige organische componenten - Methode met geactiveerde koolstof en oplosmiddeldesorptie

### VLAREM II

Besluit van de Vlaamse regering van 1 juni 1995 houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne.

<http://navigator.emis.vito.be/milnav-consult/consultatieLink?wettekstId=263&appLang=nl&wettekstLang=nl>