

## Bepaling van gebromeerde brandvertragers in water

## INHOUD

<b>1</b>	<b>Toepassingsgebied</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Principe</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Apparatuur en materiaal</b>	<b>3</b>
3.1	<i>Apparatuur</i>	3
3.2	<i>Materiaal</i>	4
<b>4</b>	<b>Reagentia en standaarden</b>	<b>5</b>
4.1	<i>Reagentia</i>	5
4.2	<i>Standaarden en standaardoplossingen</i>	5
<b>5</b>	<b>Monstervoorbereiding</b>	<b>6</b>
5.1	<i>Vloeistof/vloeistof extractie</i>	6
5.2	<i>Zuivering</i>	7
5.2.1	<i>Zuivering over een gecombineerde silica/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – silica/NaOH kolom</i>	7
5.2.2	<i>Zuivering over alumina (zie ISO 22032)</i>	8
5.2.3	<i>Zuivering met gel permeatie chromatografie</i>	8
5.3	<i>Finale concentrering en toevoeging van de recovery standaard</i>	8
<b>6</b>	<b>GC-MS analyse</b>	<b>8</b>
6.1	<i>Meting</i>	8
6.2	<i>Identificatie</i>	9
6.3	<i>Kalibratie</i>	9
6.4	<i>Kwantificering</i>	10
<b>7</b>	<b>Kwaliteitscontrole</b>	<b>10</b>
7.1	<i>Responlineariteit</i>	11
7.2	<i>Chromatografische scheiding</i>	11
<b>8</b>	<b>Rapportering</b>	<b>11</b>
<b>9</b>	<b>Referenties</b>	<b>11</b>

## 1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure **vervangt procedure WAC/IV/A/030 van oktober 2017 en** beschrijft een methode voor de extractie, zuivering en analyse van een aantal gebromeerde brandvertragers in water. De methode is toepasbaar op grondwater, oppervlaktewater, drinkwater en afvalwater. Onderstaande tabel toont de van toepassing zijnde verbindingen.

- Polybroomdifenylethers (PBDE)
  - BDE 28: 2,4,4'-tribroomdifenyl ether
  - BDE 47: 2,2',4,4'-tetrabroomdifenyl ether
  - BDE 99: 2,2',4,4',5-tentabroomdifenyl ether
  - BDE 100: 2,2',4,4',6-pentabroomdifenyl ether
  - BDE 153: 2,2',4,4',5,5'-hexabroomdifenyl ether
  - BDE 154: 2,2',4,4',5,6'-hexabroomdifenyl ether
  - BDE 183: 2,2',3,4,4',5',6-heptabroomdifenyl ether
  - BDE 209: decabroomdifenyl ether
- Hexabroomcyclododecaan (HBCD)
- Decabroomdifenylethaan (DBDPE)

~~Opm.: In sommige gevallen kan HBCD omwille van adsorptie/degradatiefenomenen minder betrouwbaar bepaald worden. In dat geval kan het berekende gehalte van deze verbinding enkel als indicatief gerapporteerd worden.~~

## 2 PRINCIPE

Vloeistoffen worden door vloeistof/vloeistof extractie met dichloormethaan geëxtraheerd.

In geval van sterk vervuilde monsters kan een zuiveringsstap noodzakelijk zijn om interferenties te verwijderen. Zuivering gebeurt door kolomchromatografie op alumina of op een meerlagen kolom en/of met behulp van gel permeatie chromatografie.

De meting wordt uitgevoerd met een gaschromatograaf (GC), uitgerust met een massaspectrometrische detector (MS). ~~In sommige gevallen kan HBCD omwille van adsorptie/degradatiefenomenen minder betrouwbaar bepaald worden. In dat geval kan het berekende gehalte van deze verbinding enkel als indicatief gerapporteerd worden. Alternatief mag HBCD met LC bepaald worden in plaats van GC.~~

De kwantificatie van de PBDE, DBDPE en HBCD congenereën gebeurt aan de hand van isotoop gemerkte standaarden of niet voorkomende, niet interfererende BDE-congenereën, die als interne standaard voor de zuivering aan het staal worden toegevoegd. Door toevoegen van een zgn. 'recovery'-standaard juist voor de instrumentele meting kan men de recuperatierendementen van de interne standaarden bepalen.

## 3 APPARATUUR EN MATERIAAL

### 3.1 APPARATUUR

- Analytische balans met afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg

- Bovenweger met afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
  - Eenheid voor indampen onder vacuum of stikstofstroom met regelbaar debiet of met vortex luchtstroom.
  - GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf met PTV, on-column of split/splitless injector, een autosampler, een massaspectrometer en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogramma. Volgende detectiewijzen zijn mogelijk:
    - o electron impact hoge resolutie MS (EI-HRMS)
    - o electron impact lage resolutie tandem MS (EI-LRMS/MS)
    - o electron capture negatief ion chemische ionisatie lage resolutie MS (ECNI-LRMS)
    - o electron capture negatief chemische ionisatie lage resolutie tandem MS (ENCI-LRMS/MS)
- Opmerking: voor de meting van HBCD mag ook LC toegepast worden in plaats van GC**
- GPC-opstelling bestaande uit een geschikte GPC-kolom (zie hieronder), een fractiecollector en een UV-detector.

### 3.2 MATERIAAL

- Gebruikelijk laboratoriummateriaal zoals bv.:
  - o Scheitrechter (500-1000 ml) voor vloeistof-vloeistofextractie
  - o Injectiespuiten van 50-250 µl, voor het doperen met resp. interne standaard en recovery standaard
  - o Glazen chromatografie kolommen, i.d. 10-15 mm met gefritteerde basis en teflonkraan; de kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden
  - o Erlenmeyers (100 en 250 ml)
  - o Maatcilinder (100 ml)
  - o Injectiespuit van 10 µl
  - o Glazen amberkleurige monsterflesjes (penicillineflesjes)
  - o Pasteurpipetten
- Fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase, fenylmethylpolysiloxaan of overeenkomstige carboraanpolymeer (bv. HT-5, HT-8, DB5-HT, CP-Sil 8, ...) met maximale kolomlengte van 30 m, maximale filmdikte van 0.1 µm en typische inwendige diameter van 0.22-0.25 mm; geschikte kolommen zijn ook de zogenaamde 0.53 mm i.d. vacuum outlet kolommen zoals bv. CP-Sil 8 rapid MS; voorwaarde is dat de capillaire inlaat van de MS voldoende groot moet zijn voor de montage van de kolom
- GPC-kolom: geschikt voor milieutoepassingen (Envirogel (Waters), Enviroprep (Polymer Laboratories) of gelijkwaardig).  
Bepaal aan de hand van een standaardmengsel de fractie van het GPC-eluens dat genomen moet worden voor de verdere uitvoering van de analyse. Dit standaardmengsel bevat bv. zwavel, maïsolie en de te bepalen brandvertragers.

## 4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

### 4.1 REAGENTIA

- Extractievloeistof: dichloormethaan (DCM) of n-hexaan of een ander vluchtig alkaan (bvb. isohexaan), voor residu-analyse.
- Aceton, isopropanol, methanol: voor residu-analyse
- Nonaan, toluen: voor residu-analyse: voor de aanmaak van standaardoplossingen; als alternatief voor nonaan kan een ander alkaan (bvb. iso-octaan) gebruikt worden. *Opm.:* BDE-209 en DBDPE stockoplossingen worden omwille van hun beperkte oplosbaarheid aangemaakt in toluen
- Natriumsulfaat (gedroogd)
- Zwavelzuur (95-97 % pro analyse)
- Natriumhydroxide 1 M : los 10 g NaOH-pellets op in 250 ml ultrapuur water
- Alumina, basisch, geactiveerd: activeer basische aluminiumoxide, activiteit B Super I gedurende 16 u bij 150°C; laat vervolgens afkoelen in een exsiccator.
- Silica: een laag van ongeveer 25 mm silicagel 100 mesh wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130 °C. Voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen.
- Silica/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 44%: giet 28 g geactiveerde silica en 22 g geconcentreerd zwavelzuur in een erlenmeyer en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; bewaar in een afgesloten recipiënt.
- Silica/NaOH 1 N 33 %: aan 33,5 g geactiveerde silica wordt 16,5 g 1 N NaOH oplossing toegevoegd; het geheel wordt geschud tot alle agglomeraten verdwenen zijn; bewaar in een afgesloten recipiënt.
- Brij 35 (Polyoxyethylene(23)lauryl ether), bv. 30% oplossing

### 4.2 STANDAARDEN EN STANDAARDOPLOSSINGEN

#### *Natieve verbindingen:*

Afzonderlijke oplossingen of mengoplossingen van de natieve verbindingen vermeld onder 1 zijn commercieel beschikbaar; alternatief kan vertrokken worden van de zuivere producten.

Maak voor het vastleggen van het lineair bereik (zie 8.1) en de responsfactor (zie 6.3) geschikte verdunningen (in nonaan of een ander alkaan of toluen) i.f.v. de gekozen detectietechniek.

#### *Inwendige standaarden:*

Voorbeelden van inwendige standaarden zijn:

- voor EI-MS:
  - <sup>13</sup>C-BDE-47
  - <sup>13</sup>C-BDE-99
  - <sup>13</sup>C-BDE-153
  - <sup>13</sup>C-BDE-183
  - <sup>13</sup>C-BDE-209
  - <sup>13</sup>C-HBCD
  - <sup>13</sup>C-DBDPE

- voor NCI-MS:
  - <sup>12</sup>C-BDE-77 (3,3',4,4-tetrabroomdifenylether)
  - <sup>12</sup>C-BDE-181 (2,2',3,4,4,5,6-heptabroomdifenylether)
  - <sup>13</sup>C-BDE-209

Afzonderlijke oplossingen of mengoplossingen van de inwendige standaarden zijn commercieel beschikbaar; maak van deze oplossingen i.f.v. de gekozen detectietechniek geschikte verdunningen, enerzijds voor additie aan de monsters, anderzijds voor de controle van de lineariteit en de kalibratie. Typische concentraties voor de inwendige standaarden zijn opgenomen in tabel 1. Binnen een lineariteitsreeks zijn de inwendige standaarden aanwezig in een constante concentratie.

Bij additie aan monsters wordt die hoeveelheid inwendige standaard toegevoegd opdat de concentratie in het eindextract analoog is aan deze van de kalibratiestandaard.

#### *Recovery standaard (injectiestandaard)*

Gebruik hiervoor een verbinding die niet interfereert met de te bepalen verbindingen en zelf niet geïntereerd wordt door matrixcomponenten. Voorbeelden zijn dibroomoctafluorbifenyyl, PCB-209 of <sup>13</sup>C-PCB-209. Voeg de verbinding toe aan de kalibratie-oplossing in een concentratie vergelijkbaar met deze van de inwendige standaard (zie tabel 1).

#### *Belangrijke opmerking:*

Broomverbindingen zijn lichtgevoelig; gebruik amberkleurige recipiënten en bewaar de standaardoplossingen in het donker.

**Tabel 1:** typische inwendige standaard en recovery standaard concentraties voor kalibratie-oplossingen en eindextract in ng/ml

	EI-LRMS/MS	ECNI-LRMS
<sup>13</sup> C-BDE-47	20	
<sup>13</sup> C-BDE-99	20	
<sup>13</sup> C-BDE-153	20	
<sup>13</sup> C-BDE-183	40	
<sup>13</sup> C-BDE-209	50	200
<sup>13</sup> C-HBCD	100	2000
<sup>12</sup> C-BDE-77		100
<sup>12</sup> C-BDE-181		200
PCB-209	40	
Dibroomoctafluorbifenyyl		50-100

## 5 MONSTERVEROORBEREIDING

### 5.1 VLOEISTOF/VLOEISTOF EXTRACTIE

Waterstalen worden aan een vloeistof/vloeistof extractie onderworpen.

Vooraf wordt in de scheidrecter 10 ml isopropanol gebracht waaraan een geschikte hoeveelheid van de inwendige standaarden additie-oplossing wordt toegevoegd. Het monster wordt in de scheidrecter overgebracht en de monsterfles wordt nagespoeld met 25 ml DCM, die vervolgens aan het watermonster in de scheidrecter wordt toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10

minuten geschud en de organische fase wordt afgescheiden. De extractie wordt nog tweemaal hernomen met telkens 25 ml DCM.

*Opmerking:*

Deelmonsternamen (waarbij slechts een deel van de flesinhoud gebruikt wordt) is toegestaan, op voorwaarde dat aan het waterstaal een niet-schuimend detergent (bv. 0.05 m/m% Brij 35) of een watermengbaar solvent (methanol >5% of isopropanol >15%) toegevoegd wordt om de BDE's van de glaswand en van de eventueel aanwezige gesuspendeerde deeltjes te verwijderen. Indien Brij 35 gebruikt wordt dient een 'backflush' injectie toegepast te worden om vervuiling van de GC-kolom te voorkomen.

De verzamelde extracten worden gedroogd met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en onder een stikstofstroom / vortexstroom ingedampt tot enkele ml. In geval gekozen wordt voor verdere zuivering van het extract met zure silica, alumina of GPC (zie 5.2) wordt er verder ingedampt tot bijna droog en wordt het residu opgenomen in enkele ml hexaan. In geval geen zuivering toegepast wordt wordt er overgegaan op de finale concentrering en additie van de recovery standaard (zie 5.3).

*Opmerking:*

De stalen die latex bevatten, geven een brede emulsielaag tussen het water en de DCM-fase. De emulsielaag wordt mee afgelaten met de DCM-fase. Na centrifugeren en uitzakken van de emulsielaag wordt de bovenstaande waterlaag zo goed mogelijk afgepipetteerd en opnieuw geëxtraheerd met DCM. De verzamelde extracten worden gefiltreerd over een papierfilter met ca 3 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  waarbij de laatste resten water en de latex worden verwijderd.

Bij sommige monsters is de aanwezige hoeveelheid latex echter te groot, wat resulteert in zeer lage terugvindingen van de inwendige standaarden (zie 7.3). In dat geval wordt de latex/DCM fase na centrifugatie zo goed mogelijk afgezonderd en vervolgens wordt de DCM afgedampt. Het residu wordt vermengd met een voldoende hoeveelheid  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en gedurende 24 uur aan een Soxhletextractie met DCM onderworpen.

In geval van latexhoudende en andere sterk vervuilde afvalwaters verdient het aanbeveling om te vertrekken kleinere monsterhoeveelheden (bv. 50 ml) opdat na opzuivering voldoende zuivere extracten bekomen zouden worden: voeg 10 % isopropanol toe aan het monster (giet ev. eerst over in een ander monsterreceptiënt en spoel de fles na met isopropanol en voeg toe aan het monster), homogeniseer en neem vervolgens een deelmonster. Gevolg is wel dat in dit geval hogere rapportteergrenzen van toepassing gelden.

## 5.2 ZUIVERING

Of een zuivering van het monsterextract noodzakelijk is en welke zuivering best wordt toegepast is afhankelijk van de oorsprong van het monster. Propere oppervlaktewaters kunnen doorgaans zonder zuivering geanalyseerd worden en in de meeste gevallen worden met GPC-zuivering reeds goede resultaten bekomen.

*Opmerking:*

In geval van deelmonsternamen kunnen de hieronder beschreven zuiveringen uitgevoerd worden met kleinere hoeveelheden reagentia.

### 5.2.1 ZUIVERING OVER EEN GECOMBINEERDE SILICA/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ – SILICA/NAOH KOLOM

Een chromatografiekolom wordt achtereenvolgens gevuld met 1g silica/NaOH 33%1N, 5g silica/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  44% en 1 cm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . De kolom wordt gewassen met 12 ml hexaan. Vervolgens brengt

men het ingedamppte extract op de kolom en laat doordringen, waarna men elueert met 40 ml hexaan. Het volledige eluaat wordt opgevangen.

### 5.2.2 ZUIVERING OVER ALUMINA (ZIE ISO 22032)

Een chromatografiekolom wordt achtereenvolgens gevuld met 1-2 cm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 25g aluminiumoxide en 1-2 cm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Het ingedamppte extract wordt met hexaan verdund tot 10 ml en vervolgens op de kolom gebracht. Men elueert met 150 ml n-hexaan:DCM 98:2 voor de verwijdering van koolwaterstoffen en vervolgens met 200 ml n-hexaan:DCM 1:1 voor de vrijstelling van de brandvertragers.

### 5.2.3 ZUIVERING MET GEL PERMEATIE CHROMATOGRAFIE

Controleer vooraf aan de hand van een geschikte standaardoplossing en een UV detector de goede werking van de GPC-kolom.

De GPC-zuivering kan rechtstreeks gebeuren vertrekkend van het ingedamppte monsterextract ofwel uitgaande van het eluaat van de kolomzuivering. Damp het eluaat van de kolomzuivering in tot ca 0.5 ml en verdun tot 1-2 ml met het voorgeschreven solvent van de GPC zuivering.

Injecteer, elueer doorheen de GPC kolom en vang de fractie op die de BDE congenen, HBCD en DBDPE bevat.

## 5.3 FINALE CONCENTRERING EN TOEVOEGING VAN DE RECOVERY STANDAARD

Het extract, het eluaat van de kolomzuivering of de opgevangen GPC fractie wordt onder een stikstofstroom / vortexstroom ingedamp tot 1-2 ml. Het concentraat wordt vervolgens overgebracht naar een meetflesje geschikt voor de GC-auto-injector, waarin vooraf als 'keeper' 100-500  $\mu\text{l}$  nonaan (of iso-octaan of toluen) werd gebracht. Aan het eindextract wordt een geschikte hoeveelheid recovery standaard toegevoegd.

## 6 GC-MS ANALYSE

### 6.1 METING

De extracten en de meetstandaarden worden geanalyseerd met gaschromatografie met massaspectrometrische detectie.

In geval van een on-column of een PTV-type gesimuleerde on-column injector gebeurt de injectie bij een temperatuur lager dan het kookpunt van het solvent. Typisch wordt 1  $\mu\text{l}$  van het extract geïnjecteerd.

De scheiding gebeurt op een apolaire korte kolom (zie 3.). Het is belangrijk de verblijftijd in de kolom kort te houden, bij een oventemperatuur die maximaal 310°C bedraagt. De detectie gebeurt met een quadropool, sector of ion trap massaspectrometer of een tandem massaspectrometer (EI-HRMS, EI-LRMS/MS, ECNI-LRMS of ENCI-LRMS/MS).

De typische werkvoorwaarden voor de bepaling van PBDE, DBDPE en HBCD zijn opgenomen in de tabel 1. De bijhorende chromatogrammen van standaardoplossingen zijn weergegeven in de figuur 1.

Indien de bovenste lineaire grens van de detector overschreden is (zie 8.1), dan wordt het extract verdund en opnieuw gemeten; indien de verdunning tot gevolg zou hebben dat de interne



standaarden niet goed meer kunnen gemeten worden dan wordt aan het verdund extract een extra hoeveelheid interne standaard toegevoegd.

## 6.2 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van de PBDE-congeneren, DBDPE en HBCD in de afvalwaters wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's zoals vermeld in procedure WAC/VI/A/003.

## 6.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende PBDE congenen en HBCD gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoopgemerkte verbinding die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd.

De kwantificatie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar WAC/VI/A/003) :

- Aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met minstens één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. De RRF van elke te bepalen verbinding wordt vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve verbinding en de overeenkomstige interne standaard:

$$RRF_i = \frac{A_i \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_i}$$

met

RRF <sub>i</sub>	=	relatieve responsfactor van de broomverbinding i
A <sub>i</sub>	=	piekoppervlakte van de broomverbinding i bij injectie van de kalibratie-oplossing
C <sub>i</sub>	=	concentratie (in ng/ml) van de broomverbinding i in de kalibratie-oplossing
C <sub>IS</sub>	=	concentratie (in ng/ml) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratie-oplossing
A <sub>IS</sub>	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratie-oplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratie-oplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.
- Aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige

interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.

- Aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de te bepalen verbindingen en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt d.m.v. kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

*Opmerking:*

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \cdot C_{RS}}{A_{RS} \cdot C_{is}}$$

met

- RRF<sub>is</sub> = relatieve responsfactor van de interne standaard  
A<sub>is</sub> = piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratie-oplossing  
C<sub>is</sub> = concentratie (in ng/ml) van de interne standaard in de kalibratie-oplossing  
C<sub>RS</sub> = concentratie (in ng/ml) van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratie-oplossing  
A<sub>RS</sub> = piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard bij injectie van de kalibratie-oplossing

#### 6.4 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden de ionenchromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Van de geïdentificeerde componenten worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De terugvindingen van de interne standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

## 7 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie (GC), procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar WAC/VI/A/003.

## 7.1 RESPONSLINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in WAC/VI/A/001.

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de interne standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

## 7.2 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een kritisch paar in het chromatogram van de kalibratie-oplossing. Een voorbeeld van een kritisch paar op een DB5-HT is BDE-47 en BDE-66. Het gaschromatografisch scheidingspercentage (hoogte vallei / hoogte laagste piek) dient hiervoor kleiner te zijn dan 10% (beide componenten dienen in ongeveer gelijke concentraties aanwezig te zijn in het kalibratiemengsel). De keuze van het kritisch paar en het scheidingscriterium zijn afhankelijk van de gekozen kolom.

Alternatief kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen  $N_{th}$  wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left( \frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is  $t_{R_i}$  de waargenomen retentietijd voor de verbinding  $i$  en  $w_{1/2}$  de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

## 8 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van elke component in  $\mu\text{g/l}$ .

## 9 REFERENTIES

ISO/DIS 22032:2004 Water quality – Determination of selected polybrominated diphenyl ethers in sediment and sewage sludge – method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry

EPA 1614: Brominated diphenyl ethers in water, soil, sediment and tissue by HRGC-HRMS, draft 2003

**Tabel I: Typische GC-MS werkvoorwaarden voor de bepaling van PBDE en HBCD****Voorbeeld 1: GC-EI-MS**Kolom: DB5-HT, 15 m x 0.25 mm x 0.1 µmVoorkolom: Restek, siltek deactivated guard kolom 2m, 0.53mmDraaggas en druk : Helium, constant flow 1.0 ml/minInjectie :

Modus : on-column  
 Injectietemperatuur : 143 °C (begin temperatuur)  
 Injectievolume : 1 µl  
 Temperatuursprogrammatie: idem als oven

GC-oven programmatie :

143°C (3 min) → 300°C (20°C/min, dan 9 min) → 340°C (60°C/min, dan 0.5 min)

EI-MS-instellingen:

Transfer line temperatuur: 290 °C  
 Brontemperatuur : 280 °C  
 EI energie: 70 eV

m/z-waarden en isotoopverhoudingen:

	HRMS	MS/MS (ion trap)
BDE-28	405.8026 (100) 407.8006 (97)	406->242-254
BDE-47	483.7131 (68) 485.7111 (100)	486->320-332
BDE-99	563.6215 (100) 565.6195 (98)	564->398-410
BDE-100	id	id
BDE-153	481.6975 (68) 483.6955 (100)	644->478-490
BDE-154	id	id
BDE-183	561.6060 (100) 563.6040 (98)	564->448-460
BDE-209	797.3355 (85) 799.3335 (100)	799->630-650

DBDPE	484.6032 (100) 486.6012 (98)	
HBCD	478.8043 (69) 480.8023 (100)	239
<sup>13</sup> C-BDE-47	495.7533 (68) 497.7513 (100)	418->254-266
<sup>13</sup> C-BDE-99	575.6619 (100) 577.6599 (98)	498->332-344
<sup>13</sup> C-BDE-153	493.7378 (68) 495.7357 (100)	576->410-422
<sup>13</sup> C-BDE-183	573.6462 (100) 575.6442 (98)	654->490-502
<sup>13</sup> C-BDE-209	811.3914 (100) 813.3893 (78)	811->266-278
<sup>13</sup> C-DBDPE	491.6267 (100) 493.6247 (98)	
<sup>13</sup> C-HBCD	251.0838 (100) 253.0818 (98)	
PCB-209		498
<sup>13</sup> C-PCB-209	509.7229 (100) 511.7199 (86)	

**Voorbeeld 2: GC-ECNI-MS**

Kolom: HT-5 12m x 0.22mm x 0.1µm.

Voorkolom: Varian, Methyl deactivated fused silica tubing 0.53 mm

Draaggas en druk: Helium, programmed flow 1.5 ml/min (8 min), dan toename met 5 ml/min naar 3 ml/min (17 min)

Injectie:

Modus : on-column  
 Injectietemperatuur : 60°C  
 Injectievolume : 2 µl  
 Temperatuurprogrammatie: idem als oven

GC-oven programmatie :

60°C (3 min) → 260°C (50°C/min, 0 min) → 300°C (30°C/min, dan 16 min)

ECNI-MS-instellingen:

Transfer line temperatuur: 310°C  
 Brontemperatuur : 180°C

Ionisatiegas: CH<sub>4</sub> of NH<sub>3</sub> (1.5 ml/min)

Damping gas flow: 3 ml/min

m/z-waarden:

	quadrupool	ion trap
BDE-28	79 81	[77-83]
BDE-47	79 81	[77-83]
BDE-99	79 81	[77-83]
BDE-100	id	[77-83]
BDE-153	79 81	[77-83]
BDE-154	id	[77-83]
BDE-183	79 81	[77-83]
BDE-209	484.7 486.7	[481-483] + [637-648] + [716-726] + [793-800]
DBDPE	79 81	[77-83]
HBCD	79 81	[77-83]
BDE-77	79 81	[77-83]
BDE-181	79 81	[77-83]
<sup>13</sup> C-BDE-209	494.7 496.7	[503-506] + [655-662] + [734-741] + [810-818]
DBOFBP		[369.5-385.5] + [449.5-460.5]

**Figuur 1:** GC-MS chromatogrammen voor standaardoplossingen van PBDE congenen, HBCD en DBDPE



