

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

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Bemonsteringsprocedure	4
3.1	<i>Conditie Monsternamen</i>	4
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>	6
4	Analyseprocedure	6
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>	7
4.5	<i>Meetonzekerheid</i>	7
4.6	<i>Identificatie</i>	8
4.7	<i>Kwantitatieve bepaling</i>	8
5	Berekeningen	10
5.1	<i>Kalibratie met relatieve responsfactoren</i>	10
5.2	<i>Kalibratie met kalibratierechten</i>	10
5.3	<i>Gemeten concentratie in emissie</i>	11
6	Referenties	11

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 (algemene emissiegrenswaarde) en in artikel 5.59.2.2 (sectorale emissiegrenswaarde) van Vlarem II. Met deze methode kunnen concentraties gemeten worden van 0,1 tot 3 x de emissiegrenswaarden (Tabel 1) voor lucht.

Tabel 1: Dimethylformamide en de overeenkomstige emissiegrenswaarden

Component	Algemene Emissiegrenswaarde (mg/Nm ³) (*)	Sectorale Emissiegrenswaarde (mg/Nm ³) (*)
Dimethylformamide	100	2

(*) Normaalcondities gerefereerd naar 273,15 °K, 1013,25 hPa, 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 zijn, 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 bemonsteringvoorschriften 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 doorbraakcriterium dient wel steeds gerespecteerd te worden, evenals het minimale staalnamevolume (en dus debiet) dat nodig is om 0,1 x emissiegrenswaarde (algemeen of sectoraal) 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:

$$\begin{cases} Td_{afgas} < T_{omgeving} - 2^{\circ} C \\ \text{en} \\ Td_{afgas} < 18^{\circ} C \end{cases}$$

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 ± 1 x algemene emissiegrenswaarde; het beladingsvolume was gelijk aan ± 15 NL. 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 ± 2	98 ± 1

(*) belading vanuit een droge gasatmosfeer (vochtgehalte = ± 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 dimethylformamide 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 algemene emissiegrenswaarde bemonsterd, en één volume (75 l) op het niveau van de sectorale emissiegrenswaarde; het resultaat is in *Tabel 3* weergegeven.

Tabel 3: Doorbraakvolume dimethylformamide

Component	Minimaal veilig monsternamevolume (l) (hoeveelheid in back-upsectie <5% van de totaal beladen hoeveelheid)	
	Algemene Emissiegrenswaarde	Sectorale Emissiegrenswaarde
Dimethylformamide	> 20	> 50

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.
2. Bij de bepaling van de doorbraakvolumes werd bemonsterd met een debiet van 500 ml/min.

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 verworpen te worden.

3.4 MONSTERVOORBEREIDING

3.4.1 EXTRACTIE

De carboxen 1000 wordt gedurende 30 minuten op een schudtafel gedesorbeerd met 10 g dichloormethaan/methanol (D₂M/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 ()*

Desorptierendement (%)	Algemene Emissiegrenswaarde			Sectorale Emissiegrenswaarde
	$\pm 0.1 \times \text{EGW}$	$\pm 1 \times \text{EGW}$	$\pm 2 \times \text{EGW}$	$0.1 \times \text{EGW}$
Dimethylformamide	104 ± 1	106 ± 2	106 ± 1	98 ± 2

(*) het vochtgehalte van de bemonsterde atmosfeer bedroeg $\pm 0.8\%$ 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 μm

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 μl

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:

$$L.O.D. = 3 * RG_x / PH_x * g_x$$

met L.O.D. : aantoonbaarheidsgrens (detectielimiet)
 RG_x : de "peak-to-peak" ruisgrootte aan de voet van de chromatogrampiek van het minst intense ion van component x
 PH_x : de piekhoogte van het minst intense ion van component x
 g_x : 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:

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

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

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. Er werden drie bemonsteringen uitgevoerd van een droge atmosfeer, en drie bemonsteringen van een natte atmosfeer ($\pm 5\%$ vocht absoluut) op het niveau van drie maal de algemene emissiegrenswaarde. De meetonzekerheid op het niveau van de sectorale emissiegrenswaarde werd bepaald op basis van metingen in vijfvoud.

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

Dimethylformamide concentratie in mg/Nm^3	Bias b %	U_{tot} %	U %
265	-10,9	2,4	15,7
2,12	-10,5	6,2	22,8

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^(*)

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

De kwantitatieve bepaling wordt uitgevoerd met behulp van relatieve responsfactoren, of alternatief met lineaire regressie zoals beschreven in CEN/TS 13649.

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.

Door het grote verschil tussen de algemene en de sectorale emissiegrenswaarde, is het niet mogelijk om met eenzelfde kalibratie het volledige werkgebied lineair te bepalen met een massaspectrometer. Daarom moet een [...] kalibratiegebied gekozen worden in functie van het meetbereik tussen minstens 0,1 en 3 keer de te toetsen emissiegrenswaarde. In *Tabel 8* tot en met *Tabel 11* zijn de kalibratiegegevens van dimethylformamide weergegeven zoals ze bepaald werden tijdens de methodevalidatie.

In Tabel 8 zijn de relatieve responsfactoren [...] weergegeven [...] voor de algemene emissiegrenswaarde. In Tabel 9 zijn de relatieve responsfactoren [...] weergegeven [...] voor de sectorale emissiegrenswaarde.

Tabel 8: Relatieve responsfactoren i.f.v. de concentratie (algemene emissiegrenswaarde)

Component	Relatieve responsfactoren					
	$\pm 10 \text{ mg/m}^3$	$\pm 50 \text{ mg/m}^3$	$\pm 100 \text{ mg/m}^3$	$\pm 200 \text{ mg/m}^3$	$\pm 300 \text{ mg/m}^3$	gemiddelde
Dimethylformamide	0,330	0,440	0,464	0,479	0,480	$0,439 \pm 0,063$

Tabel 9: Relatieve responsfactoren i.f.v. de concentratie (sectorale emissiegrenswaarde)

Component	Relatieve responsfactoren					
	$\pm 0,06 \text{ mg/m}^3$	$\pm 0,2 \text{ mg/m}^3$	$\pm 0,4 \text{ mg/m}^3$	$\pm 2 \text{ mg/m}^3$	$\pm 7 \text{ mg/m}^3$	gemiddelde
Dimethylformamide	0,207	0,213	0,214	0,234	0,262	$0,226 \pm 0,022$

Tijdens de validatiestudie werd ook een kalibratie uitgevoerd door middel van lineaire regressie.

In Tabel 10 zijn de modelafwijkingen weergegeven voor de algemene emissiegrenswaarde. In Tabel 11 zijn de modelafwijkingen weergegeven voor de sectorale emissiegrenswaarde.

Tabel 10: Afwijkingen van de ijkpunten ten opzichte van de concentratie uit de regressierechte (algemene emissiegrenswaarde)

	Concentratie ($\mu\text{g/g}$)	Berekende Concentratie ($\mu\text{g/g}$)	Afwijking
$\pm 0,1 \times \text{EGW}$	10,4	11,4	8,8%
$\pm 0,5 \times \text{EGW}$	105	100	-5,0%
$\pm 1 \times \text{EGW}$	206	202	-1,9%
$\pm 2 \times \text{EGW}$	290	293	0,7%
$\pm 3 \times \text{EGW}$	405	407	0,5%

Tabel 11: Afwijkingen van de ijkpunten ten opzichte van de concentratie uit de regressierechte (sectorale emissiegrenswaarde)

	Concentratie ($\mu\text{g/g}$)	Berekende Concentratie ($\mu\text{g/g}$)	Afwijking
$\pm 0,03 \times \text{EGW}$	0,099	0,084	-15%
$\pm 0,1 \times \text{EGW}$	0,29	0,25	-12%
$\pm 0,4 \times \text{EGW}$	1,06	0,93	-12%
$\pm 1 \times \text{EGW}$	3,28	3,15	-3,9%
$\pm 3,5 \times \text{EGW}$	10,5	11,3	7,4%

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 ^e , 2 ^e of 3 ^e 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 ^e , 2 ^e of 3 ^e ion (m/z) van de inwendige standaard

Hoeveelheid component op carboxen 1000:

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

met	m _x	:	massa component x op Carboxen 1000 (µg)
	A _x	:	piekoppervlakte 1 ^e , 2 ^e of 3 ^e ion (m/z) van de component x
	m _{IS}	:	massa inwendige standaard in de standaardoplossing (µg)
	A _{IS}	:	piekoppervlakte 1 ^e , 2 ^e of 3 ^e 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 5 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 ^e , 2 ^e of 3 ^e 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/Nm³)

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

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>

CEN/TS 13649: 2014, Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds - Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption

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/referentielabo-ovam>

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

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.

VLAREM II

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

[http://navigator.emis.vito.be/milnav-](http://navigator.emis.vito.be/milnav-consult/consultatieLink?wettekstId=263&appLang=nl&wettekstLang=nl)

[consult/consultatieLink?wettekstId=263&appLang=nl&wettekstLang=nl](http://navigator.emis.vito.be/milnav-consult/consultatieLink?wettekstId=263&appLang=nl&wettekstLang=nl)