



RIKZ/IT/2000.601X

(Alleen intern)
-uitgeleend- 612

ONTWIKKELING VAN EEN ANALYSEMETHODE VOOR POLYBROOMDIFENYLETERS IN MARIEN SEDIMENT MET GC-MS

Werkdocument RIKZ/IT/2000.601X

Auteur : Jorrit Jorritsma
Studentennummer : 53813

Opleiding : Noordelijke Hogeschool Leeuwarden
HLO-chemisch
Tesselschadestraat 12
8913 HB Leeuwarden

Begeleider : R. Koning
Stageplaats : Rijks Instituut voor Kust en Zee (RIKZ)
Kerklaan 30
9751 NN Haren

Stagebegeleiders : W.M.G.M. van Loon
J.H. Hermans

Haren, 21 januari 2000



VOORWOORD

Bij het laboratorium Rijksinstituut voor Kust en Zee te Haren heb ik de kans gekregen stage te lopen. Hier heb ik een zeer interessant onderzoek naar polybroomdifenylenethers in marien sediment uitgevoerd. Ik heb deze stage veel geleerd en het is voor mij een fijne periode geweest. Hierbij heb ik altijd met veel plezier gewerkt en de begeleiding was altijd bereidt mij te woord te staan.

Mijn stagebegeleiders bij het RIKZ: Willem en Jos wil ik bedanken voor de begeleiding tijdens mijn stage verder wil ik alle ander collega's van het RIKZ bedanken voor hun inzet en aandeel om van mijn stage een succes te maken.

Een bedankje is voor het Rijksinstituut voor Visserijonderzoek is ook op zijn plaats. Tijdens de korte stage bij het RIVO is veel informatie verkregen over de analysemethode van polybroomdifenylenethers en dat heeft de ontwikkeling in een stroomversnelling gezet. Hartelijk dank voor de medewerking aan de ontwikkeling van deze analysemethode.

Tenslotte wil ik de Roel Koning bedanken voor de begeleiding namens Noordelijke Hogeschool Leeuwarden.

Jorrit Jorritsma

SAMENVATTING

In dit verslag worden de resultaten van mijn stage-onderzoek aan Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ) beschreven. Hier heb ik een onderzoek gedaan naar polybroomdifenylethers in marien sediment.

Het doel van mijn stage-onderzoek is de ontwikkeling van analysemethode voor polybroomdifenylethers met behulp van gaschromatografie en als detectiemethode massaspectrometrie (GC-MS). De opzet is om de GC-MS analyse van polybroomdifenylethers in essentie goed op te zetten en uit te testen. Hierbij zullen ook diverse sedimentextracten, welke zijn opgewerkt volgens de standaard RIKZ opwerkingsmethode voor polychloorbifenylen, worden gemeten.

Uit het stage-onderzoek is naar voren gekomen dat electron capture met single ion monitoring (EI-SIM) met de huidige apparatuur onvoldoende gevoelig is voor de analyse van PBDE's.

Het blijkt dat de vijf geselecteerde broomdifenylethers (BDE47, 99, 100, 153 en 154) zeer gevoelig met GC-ECNI (electron capture negative ionization)-MS-SIM in drie sedimentextracten uit de Nederlandse kust te kunnen worden gemeten. In tabel 1 worden per locatie de gemeten indicatieve concentraties gegeven.

Tabel 1 - Indicatieve meetresultaten van PBDE's in sedimenten gemeten met GC-ECNI-MS-SIM

Doelstof	Waddenzee $\mu\text{g/kg}$	Terneuzen $\mu\text{g/kg}$	Vlissingen $\mu\text{g/kg}$
BDE47	1	1	1
BDE99	1	2	< 0,3
BDE100	1	< 0,3	1
BDE153	2	12	< 0,3
BDE154	< 0,3	2	< 0,3

De interne standaard, 2,2',5,5'-tetrabroombifenyyl blijkt zeer goed te voldoen en onder andere een prima herhaalbaarheid (relatieve standaarddeviatie < 3%) te geven. De goede resultaten komen in principe door de grote structurele gelijkenis van de interne standaard met polybroomdifenylethers en hetzelfde kenmerkende bromide-verlies bij ECNI als ionisatie-techniek.

Er zijn voor alle vijf bovengenoemde broomdifenylethers kalibratielijnen met een vrij goede lineariteit ($R > 0,993$) in de range van 5 tot 500 $\mu\text{g/l}$ gemeten.

Er is een opzet gemaakt voor de extractie met de accelerated solvent extractor (ASE) en clean-up methode met een aluminiumoxide /silicagel-kolom en ontzwaveling met koperpoeder voor de polybroomdifenylethers. De extractie en clean-up is getest voor bovengenoemde vijf broomdifenylethers. De bestaande clean-up procedure voor polychloorbifenylen is aangepast door te elueren met 30 ml hexaan/ethylacetaat (85:15). Een test met het spiken van het intern referentiemateriaal uit de Waddenzee toont aan dat >99,5% van de doelstoffen in deze fractie elueren.

Door instrumentele storingen van de GC-MS (Automass) heeft het stage-onderzoek enige vertraging opgelopen en is niet meer toegekomen aan het opzetten van de analysemethode met een korte kolom voor decabroomdifenylether. Op grond van de ervaring die nu is opgedaan met ECNI, en op grond van de informatie van het Rijksinstituut voor Visserijonderzoek, worden geen echte problemen verwacht bij het opzetten van deze methode.



INHOUDSOPGAVE

VOORWOORD	2
SAMENVATTING	3
AFKORTINGEN- EN VERKLARENDE WOORDENLIJST	6
1. ALGEMENE INLEIDING	7
1.1 Stageopdracht	7
1.2 Probleemstelling	8
1.3 Structuur verslag	8
2. LITERATUURONDERZOEK	9
2.1 Inleiding	9
2.2 Polybroomdifenylethers	10
2.2.1 Inleiding	10
2.2.2 Vlamvertragende werking van PBDE's	10
2.2.3 Fysische en chemische eigenschappen	11
2.2.4 Naamgeving	11
2.2.5 Applicatie van vlamvertragers	11
2.2.6 PBDE's in het milieu	12
2.2.7 Toxiciteit	13
2.2.8 Alternatieven	13
2.3 Analytische methoden	14
2.3.1 Doelstoffen	14
2.3.2 Interne standaard	14
2.3.3 Monstername	15
2.3.4 Extractie	15
2.3.4.1 Soxhlet-extractie	16
2.3.4.2 Accelerated Solvent Extractor (ASE)	16
2.3.4.3 Supercritical Fluid Extraction (SFE)	16
2.3.4.4 Centrifuge-extractie	16
2.3.5 Clean-up	17
2.3.5.1 Clean-up methode van het RIVO voor vlamvertragers	17
2.3.5.2 Clean-up methode van het RIKZ voor PCB's	17
2.3.6 Scheidings- en detectietechnieken	17
2.3.6.1 Kolom	17
2.3.6.2 Injectietechniek	18
2.3.6.3 Oventemperatuurprogramma	18
2.3.6.4 Detectorkeuze	18
2.3.7 Massaspectrometrie	18
2.3.7.1 Inleiding	18
2.3.7.2 Ionisatietechniek	19
2.3.7.3 Analysator	19
2.3.7.4 Vlamvertrageranalyse	20
2.4 Conclusies en werkplan	21
2.4.1 Conclusies	21
2.4.2 Werkplan	21
3. ELECTRON IMPACT	22
3.1 Bepalen van de zuiverheid van doelstoffen en interne standaarden	22
3.2 Bepalen van de massaspectra van de doelstoffen en interne standaarden	23
3.3 Het optimaliseren van insteekdiepte van de kolom bij de GC-MS	24
3.4 Het optimaliseren van het GC-condities voor doelstoffen en interne standaard	25
3.5 Het optimaliseren van de insteekdiepte van de kolom in de injector	26
3.6 Het bepalen van de elutievolgorde van de doelstoffen en interne standaarden	27



3.7 Het optimaliseren van de brontemperatuur voor doelstoffen en interne standaard	28
3.8 Het bepalen van de decimale massa's van doelstoffen en interne standaard	29
3.9 Het vergelijken van de injectietechniek: hot- en coldneedle	30
4. ELECTRON CAPTURE NEGATIVE IONIZATION	31
4.1 Het optimaliseren van de moderatorgasdruk voor ECNI-MS	31
4.2 De tuning van de GC-ECNI-MS	31
4.3 Het optimaliseren van het temperatuurprogramma voor doelstoffen in testmonsters	33
4.4 Het bepalen van de decimale massa's voor de doelstoffen en de interne standaard	33
4.5 Het bepalen van herhaalbaarheid voor de doelstoffen	34
4.6 Het bepalen memory-effecten van doelstoffen en interne standaarden	35
4.7 Het indicatief vergelijken van S/R-verhoudingen van ECNI en EI	36
4.8 Het schatten van de detectiegrens voor ECNI	36
4.9 Het meten van een kalibratielijns voor GC-ECNI-MS-SIM	37
5. ORIËNTERENDE METINGEN IN SEDIMENT EXTRACTEN	38
5.1 Inleiding	38
5.2 Resultaten	38
5.2.1 Waarnemingen	38
5.2.2 Analyse testmonster op de GC-ECNI-MS	39
5.3 Conclusies	40
AANBEVELINGEN	41
REFERENTIELIJST	42
BIJLAGEN	45
Bijlage A - Systematische nummering van de PCB's	46
Bijlage B - Inventarisatie chemicaliën	47
Bijlage C - Werkplan stage-onderzoek	49
Bijlage D - Literatuuroverzicht van de analysegegevens van PBDE's in sediment/ zwevend stof	51
Bijlage E - Literatuuroverzicht van de analysegegevens van PBDE's in biota	53
Bijlage F - Bepaling van de zuiverheid van doelstoffen en interne standaard	54
Bijlage G - Bepalen van de massaspectra van de doelstoffen en interne standaarden voor GC-EI-MS	55
Bijlage H - Overzicht massafragmenten van de doelstoffen en interne standaarden voor EI	57
Bijlage I - Het optimaliseren van de injectietechniek: hot- en coldneedle voor GC-EI-MS	58
Bijlage J - Bepaling herhaalbaarheid GC-ECNI-MS-SIM	60
Bijlage K - Het optimaliseren van de brontemperatuur voor doelstoffen voor GC-EI-MS	61
Bijlage L - Berekening kalibratiereeks voor ECNI-SIM	62
Bijlage M - Kalibratielijnen	63
Bijlage N - Interpolatie en berekening extracten en blanco ECNI-SIM	65
Bijlage O - Het vergelijken van de respons voor EI en ECNI	66
Bijlage P - Extractie en clean-up procedure PBDE's	67
Bijlage Q - Instrumentmethoden GC-MS (Automass)	70
Bijlage R - Chromatogram ECNI voor een 50pg/µl PBDE standaard	74
Bijlage S - Chromatogram ECNI van testmonster bij Terneuzen	75
Bijlage T - Structuurformules	76



AFKORTINGEN- EN VERKLARENDE WOORDENLIJST

ASE	accelerated solvent extractor
BB52	2,2',5,5'-tetrabroombifenyl
BDE47	2,2',4,4'-tetrabroomdifenylether ¹
congeneren	isomeren van PBDE's
d.w.	dry weight (droog gewicht)
DDT	dichloordifenyiltrichloorethaan
DecaBDE	decabroomdifenylether
Doelstoffen	zijn de te analyseren componenten
EBFRIP	European Brominated Flame Retardant Industry Panel
ECD	electron capture detector
ECNI	electron capture negative ionization
EI	electron impact
FID	flame ionization detector
GC	gaschromatografie
GPC	gel permeatie chromatografie
HBCD	hexabroomcyclododecaan
HexaBDE	hexabroomdifenylether
HPVC's	high production volume chemicals
IARC	International Agency for Research on Cancer
IS	interne standaard
log K _{ow}	logaritmische verdelingscoëfficiënt tussen octanol en water
moderatoregas	een gas die de vrij gekomen elektronen afremt
MS	massaspectrometrie
NCI	negatieve chemische ionisatie
PBB's	polybroombifenylen
PBDD's	polybroomdibenzodioxinen
PBDE's	polybroomdifenylethers
PBDF's	polybroomdibenzofuranen
PBP's	polybroomfenolen
PCB's	polychloorbifenylen
PCI	positieve chemische ionisatie
PCT's	polychloorterfenylen
PentaBDE	pentabroomdifenylether
PFTBA	perfluorotributylamine
RIKZ	Rijks Instituut voor Kust en Zee
RRT	relatieve retentietijd
RSD	relatieve standaarddeviatie
RT	retentietijd
S/R	signaal/ruis
SD	standaarddeviatie
SFE	supercritical fluid extraction
SIM	single ion monitoring
T4	tetrajoodhyronine
TBBP-A	tetrabroombisfenol-A
TetraBDE	tetrabroomdifenylether
WHO	World Health Organization

¹ Nummering gelijk aan de PCB-nummering door Ballschmiter, zie bijlage A



1. ALGEMENE INLEIDING

1.1 Stageopdracht

Het Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ) is een onderdeel van het Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat van het ministerie van Verkeer en Waterstaat. Rijkswaterstaat bestaat één hoofdkantoor, zes specialistische diensten en uit tien regionale directies. Het RIKZ is één van de zes specialistische diensten die nadrukkelijk zorg dragen voor de kennis binnen het ministerie. Deze kennis staat ten dienste van alle onderdelen van Verkeer en Waterstaat en - binnen randvoorwaarden - van relevante partners, daarbuiten zoals overige ministeries, lagere overheden, bedrijfsleven en het onderwijs. Een 'eigen' kennisfunctie is voor V&W van groot belang om nu en in de toekomst in samenwerking met anderen de maatschappelijke vragen van adequate oplossingen te kunnen voorzien. Het RIKZ werkt in opdracht van klanten, voornamelijk de regionale directies van Rijkswaterstaat, die zijn belast met het beheer en de uitvoering van de infrastructuur.

Het RIKZ bestaat organisatorisch uit drie hoofdafdelingen en drie stafafdelingen. Het personeelsbestand bedraagt 392 medewerkers, verdeeld over de vestiging Den Haag (circa 246), Haren (circa 50) en Middelburg (circa 90) en het veldstation Jacobahaven inclusief het veldstation (circa 6).

Het Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ) is in 1994 voortgekomen uit de Dienst Getijdewateren (DGW). De Dienst Getijdewateren (1985-1993) kwam op haar beurt weer voort uit samenvoeging van delen van de Deltadienst (DD), de directie Waterhuishouding en Waterbeweging (Wat en Wat), RIZA-Groningen en elf medewerkers van de toenmalige directie Groningen (de Meet- en Adviesdienst Delfzijl). De diensten zijn opgeheven in 1985 en gedeeltelijk voortgezet in de DGW (Dienst Getijdewateren) en in DBW/ RIZA (Dienst Binnenwateren/Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater). DBW/RIZA is later gewijzigd in het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA).

In 1994 is door het Directie Team de doelstelling geformuleerd. Naar aanleiding daarvan is de naamgeving Dienst Getijdewateren veranderd in het Rijksinstituut voor Kust en Zee (RIKZ).

Het Rijksinstituut voor Kust en Zee levert als onderdeel van de Rijkswaterstaat advies en gegevens gericht op het duurzaam gebruik van estuaria, kusten en zeeën en de bescherming tegen overstromingen door de zee.

Onlangs is het laboratorium van RIKZ door de Raad van Accreditatie geaccrediteerd en heeft op 28 oktober het STERLAB-certificaat ontvangen.

Tijdens mijn stage op de afdeling ITLH heb ik een project toegewezen gekregen van de analyse van polybroomdifenylethers in marien sediment met behulp van de GC-MS. Het betreft hier methode-ontwikkeling waarbij het accent sterk op de analysemethode ligt en niet op de opwerking van de monsters. Hierbij heb ik de mogelijkheid gekregen kennis te maken en ervaring op te doen met o.a. de GC-MS, troubleshooting, werken in een kwaliteitssysteem, maken van kalibratie-oplossingen, het opwerken van extracten en samenwerken in teamverband.

De stage wordt begeleidt door Willem van Loon projectleider van het aan mij toegewezen vlamvertragerproject en door Jos Hermans de beheerder van de GC-MS is.

1.2 Probleemstelling

In het mariene milieu (biota en sediment/zwevend stof) worden het laatste decennium toenemende concentraties van polybroomdifenylethers (PBDE's) gemeten. De concentraties van polybroombifenylen (PBB's) zijn relatief laag ten opzichte van die van PBDE's en lijken verder te verlagen. Deze stoffen worden toegevoegd als vlamvertragers aan allerlei kunststoffen en migreren langzaam in het milieu. In Nederland wordt alleen door het Rijksinstituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) te IJmuiden analyses van PBDE's en PBB's hoofdzakelijk in biota, en in mindere mate in sediment, uitgevoerd. Het RIKZ heeft belangstelling om een analysemethode voor broomhoudende vlamvertragers in sediment en zwevend stof op te zetten.

Gezien de beperkte tijdsduur van mijn stage is het van belang om tot een afbakening van het ontwikkelingswerk te komen. De opzet is om de GC-MS analyse van broomhoudende vlamvertragers in essentie goed op te zetten en uit te testen. Hierbij zullen ook diverse sedimentextracten, welke zijn opgewerkt volgens de standaard RIKZ opwerkingsmethode voor PCB's, worden gemeten. Er zal echter geen optimalisatie aan deze opwerkingsmethode worden verricht ten behoeve van de afbakening van de stage.

Samengevat worden getracht de volgende doelstellingen tijdens mijn stage te voltooien:

- Opzetten en optimalisatie van een GC-MS methode voor de PBDE's
- Indicatief meten van sedimentextracten op de aanwezigheid van PBDE's die opgewerkt worden volgens de standaard PCB-methode van het RIKZ
- Voorlopige analyse voorschrift opstellen voor de analysemethode voor de GC-MS

1.3 Structuur verslag

Hoofdstuk 2 Uitgebreid literatuuronderzoek van alle relevante informatie die gebruikt is voor de uitvoering van mijn stage.

Hoofdstuk 3 Voor de vlamvertrageranalyse zijn twee ionisatietechnieken uitgetest: electron impact (EI) en electron capture negative ionization (ECNI). De optimalisatie van de techniek EI staat in dit hoofdstuk beschreven door middel van korte verslagen van de uitgevoerde experimenten.

Hoofdstuk 4 In dit staan korte verslagen van uitgevoerde experimenten voor ECNI en het hoofdstuk ECNI wordt afgesloten met een vergelijking van EI en ECNI.

Hoofdstuk 5 In dit hoofdstuk wordt de indicatieve metingen in extracten beschreven.

Hoofdstuk 6 Tenslotte wordt dit verslag afgesloten met enkele aanbevelingen voor de verder ontwikkelingswerk ter aanleiding van mijn stage.



2. LITERATUURONDERZOEK

2.1 Inleiding

In de afgelopen eeuw zijn een groot aantal gehalogeneerde chemicaliën gesynthetiseerd en toegepast voor verschillende doeleinden. Enkele voorbeelden hiervan zijn DDT, werd gebruikt als pesticide, PCB's vond zijn toepassing als diëlektrisch medium en PBB's en PBDE's worden gebruikt als vlamvertragers. Veel van deze stoffen zijn geproduceerd en gebruikt in grote hoeveelheden als High Production Volume Chemicals (HPVC's) en zijn hierdoor in het milieu gekomen met opzet (pesticiden) of per ongeluk door onzorgvuldig handelen. Een goed voorbeeld hiervan is een ongeluk met Firemaster FF-1 mengsel, een commercieel PBB-mengsel, in Michigan (VS) in het jaar 1972. Per vergissing werd in diervoedsel Firemaster FF-1 toegevoegd in plaats van het supplement magnesiumoxide. Gevolg hiervan was dat 9400 koeien, 2000 varkens en 2.000.000 kippen preventief moesten worden afgemaakt. De consumptie van PBB's is sinds die tijd terug gedrongen en tegenwoordig bijna geheel gestopt (behalve BB209).

Organohalogeenvbinding zijn meestal lipofiel en persistent en kunnen zich ophopen in de voedselketens. Goede voorbeelden hiervan zijn PCB's en DDT, want deze werden eind jaren zestig in zeer hoge concentraties gevonden in levende organismen. Tevens kwam toen naar voren hoe gevaarlijk deze stoffen zijn. Sinds de jaren zeventig hebben vele landen deze stoffen uitgebannen of verboden, hierdoor zijn de concentratie in het milieu afgenomen. Vlamvertragers worden wereldwijd steeds in grotere mate toegepast, ondanks de ervaringen uit het verleden.

Vlamvertragers zijn chemicaliën die worden toegevoegd aan polymeren om hun toepassingen zoals in elektronische apparatuur, verf, textiel (vooral kantoorgebouwen) en om auto's en vliegtuigen beter bestendig te maken tegen ontbranding. Er zijn twee verschillende groepen vlamvertragers [3]:

1. *Organische vlamvertragers*

Organofosfaten (primaire fosfaatesters) en gebromeerde aromaten (PBDE's en PBB's), alifaten en cyclo-alifaten zijn allemaal organische vlamvertragers. Bij gehalogeneerde vlamvertragers gaat het met name om broomverbindingen.

2. *Anorganische vlamvertragers*

enkele voorbeelden hiervan zijn: antimoontrioxide, aluminiumtrihydraat en magnesiumhydroxide

Er kan tevens nog onderscheidt worden gemaakt tussen reactieve en additieve vlamvertragers. Reactieve vlamvertragers, bijvoorbeeld tetrabroombisfenyl-A, zijn covalent gebonden aan het polymeer en zullen dus minder snel in het milieu terecht komen. Additieven worden alleen met het polymeer gemengd (bijvoorbeeld decaBDE) hierdoor kunnen deze stoffen gedurende de gehele levensduur uit het polymeer migreren.

Er zijn verschillende mechanismen waarop de werking van vlamvertragers berusten. Ze hebben allen gemeen dat ze toegevoegd zijn om thermische stabiliteit van het polymeer te verbeteren. De ideale situatie wordt verkregen wanneer de temperatuur waarbij de vlamvertrager ontleedt 50°C lager is dan de ontledingstemperatuur van het polymeer. Dit is het geval met de gebromeerde vlamvertragers en het is een van de redenen waarom de gebromeerde vlamvertragers in toenemende mate worden toegepast.



2.2 Polybroomdifenylethers

2.2.1 Inleiding

Polybroomdifenylethers zijn gebromeerde koolwaterstoffen die in polymeren als additieve vlamvertragers worden toegepast. De meest gebruikte technische producten zijn gebaseerd op penta-, octa- en decaBDE, alleen deze zijn commercieel interessant. Ze worden voornamelijk in acrylonitrile butadiëne styrene (ABS) en high impact polystyrene (HIPS) kunststoffen gebruikt die hun toepassing als TV-omhuizingen, computers, fotokopieerapparaten en andere kantoor- en consumenten elektronica. De concentratie PBDE's moet in het polymeer ongeveer 10-30 gewichtprocenten bedragen [8].

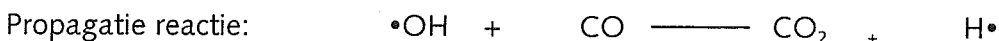
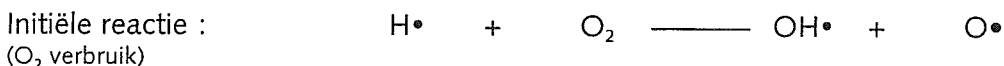
PBDE's zijn, zover bekend is in de literatuur, geen biodegraderende stoffen. Bij afbraak van gebromeerde difenylethers ontstaan lager gebromeerde difenylethers en tevens ook PBDF en PBDD. De afbraak kan een gevolg zijn van fotochemisch degradatie van de zwaardere gebromeerde difenylethers of door pyrolyse van hiervan.

De meeste PBDE's gevonden in commerciële vlamvertragermengsels zijn persistent, lipofiel en bioaccumuleren, wat een bedreiging is voor mens en milieu. De concentratie van PBDE's zijn in milieumonsters doorgaans hoger dan in vergelijking met PBB's [5].

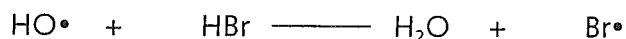
2.2.2 Vlamvertragende werking van PBDE's

Polybroomdifenylethers danken hun vlamvertragende werking aan het vermogen in de gasfase waterstofbromides te vormen [33]. De waterstofbromide, uiteindelijk gevormd uit de gebromeerde vlamvertragers, ondergaat gemakkelijk een serie radicaalreacties. De binding tussen broom en koolstof is instabieler in vergelijking met de binding tussen chloor en koolstof. Hierdoor zijn gebromeerde vlamvertragers betrouwbaarder bij thermolyse dan gechlloreerde vlamvertragers. Nadeel van gebromeerde vlamvertragers dat ze onderhevig zijn aan fotolyse wat zich vaak manifesteert in verkleuring van het polymeer.

De waterstofbromide verhinderen de oxidatiekettingreactie die in een vlam ontstaat. De meest reactieve propagatie radicalen $H\bullet$ en $OH\bullet$ ondergaan de volgende exotherme reacties:



De radicalen worden gevangen en omgezet in broomradicalen met lage reactiviteit.



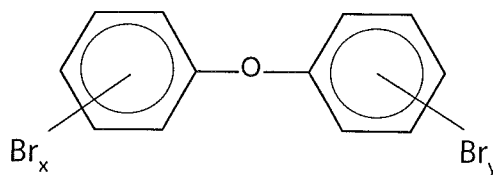
De gevormde broomradicalen zijn relatief onreactief en kunnen de propagatiereactie van het oxidatieproces niet voortzetten. De snelheid van oxidatie wordt verlaagd en de hitteontwikkeling zal misschien onder het vlampunt dalen.

2.2.3 Fysische en chemische eigenschappen

Er zijn theoretisch 209 verschillende congenen in de groep van de gebromeerde difenylethers. De nummering van de PCB's¹, door Ballschmiter en Zell, is geadopteerd voor de PBB's en de PBDE's [7].

PBDE's zijn nog niet gerapporteerd als een natuurlijk voorkomende stoffen in het milieu, maar de gerelateerde polybroomfenoxyfenolen komen wel voor in verschillende mariene organismen [7]. Door het aanwezig zijn van het zuurstofatoom in PBDE-molecuul is er minder overeenkomst met PCB's dan in vergelijking met PBB's en PCB's. De commercieel PBDE's zijn vrij stabiele componenten met een kookpunt tussen de 310 en 425 °C en met een lage dampdruk. De vluchtigheid is laag en PBDE's zijn zeer slecht oplosbaar in water. Ze zijn lipofiele componenten met een oplopende log K_{ow} bij toenemende bromeringsgraad.

Figuur 1 - Algemene structuurformule PBDE's



Tabel 2 - Overzicht molecuulmassa's en log K_{ow} van PBDE's

PBDE's	Log K _{ow} [20]	MW
diBDE	5,03	328,00
triBDE	5,47 - 5,58	406,90
tetraBDE	5,87 - 6,16	485,80
pentaBDE	6,64 - 6,97	564,69
hexaBDE	6,86 - 7,92	643,59
octaBDE	8,35 - 8,90	801,38
decaBDE	9,97	959,17

2.2.4 Naamgeving

De meest gebruikte naam is polybroomdifenylether, maar andere synoniemen die worden gebruikt zijn polybroomdifenyloxyde en polybroombifenylether.

Er zijn tevens vele technische producten bestaande uit vele verschillende congenen, maar met als hoofdbestanddeel penta-, octa- en decaBDE waarvan in tabel 3 een overzicht is opgenomen van de producten tot 1994.

Tabel 3 - Overzicht van technische vlamvertrager producten [1]

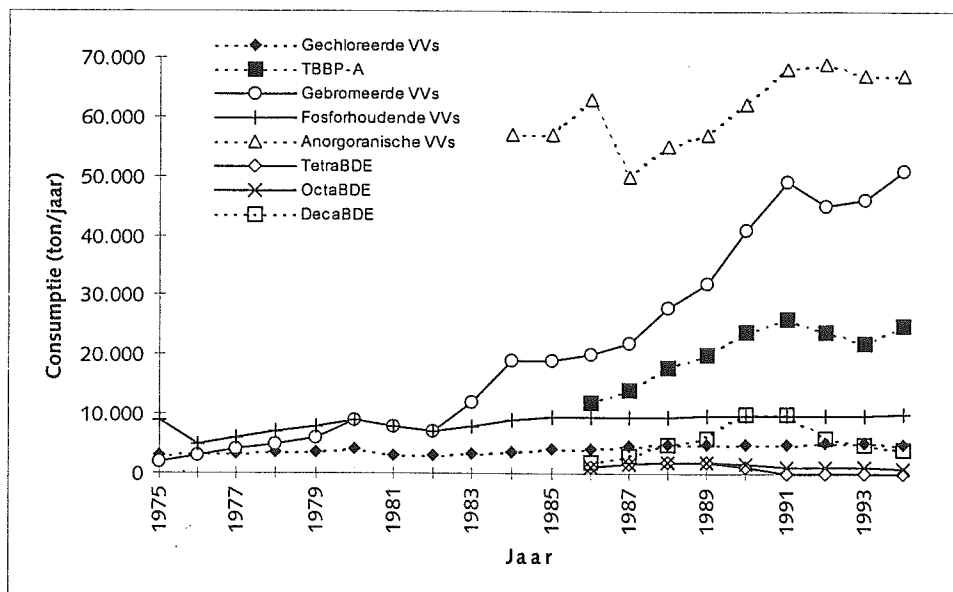
Hoofdcomponent	Handelsnaam
pentaBDE	DE 71; Bromkal 70-5 DE; FR 1205/1215; Bromkal 70; Bromkal G1; Penta-bromprop; De-60 F
octaBDE	Bromkal 79-8 DE; DE-79™; FR 143; Tardex 80; FR 1208; Adine 404; Saytex 111
decaBDE	FR-300 BA; DE-83-RTM; Saytex 102; Saytex 102E; FR-1210; Adine 505; AFR 1021; Berkflam B10E; BR55N; Bromkal 81; Bromkal 82-ODE; Bromkal 83-10 DE; Caliban F/R-P 39P; Caliban F/R-P 44; Chemflam 011; DE 83; DP 10F; EB 20FP; EBR 700; Flame Cut BR 100; FR 300BA; FR P-39; FRP 53; FR-PE; FR-PE(H); Planelon DB 100; Tardex 100; NC-1085; HFO-102; Hexcel PF1; Phoscon Br-250; ECNI-C5587; Caliban-F/RP-44

2.2.5 Applicatie van vlamvertragers

Het gebruik van gebromeerde vlamvertragers is toegenomen door striktere brandvoorschriften in vele landen en door toenemende gebruik van kunststoffen en synthetisch materialen. Wereldwijd werd er in 1992 600.000 ton vlamvertragermengsels verbruikt [8]. 27% van de totale productie van 1992 zijn PBDE's, dit komt overeen met 40.000 ton. De decaBDE werd het meeste geproduceerd namelijk 30.000 ton en octaBDE en pentaBDE respectievelijk 6.000 en 4.000 ton.

¹ Overzicht van de nummering van de congenen van PCB's staat in bijlage A

Figuur 2 - Trends in de applicatie van vlamvertragers in Japan [8]



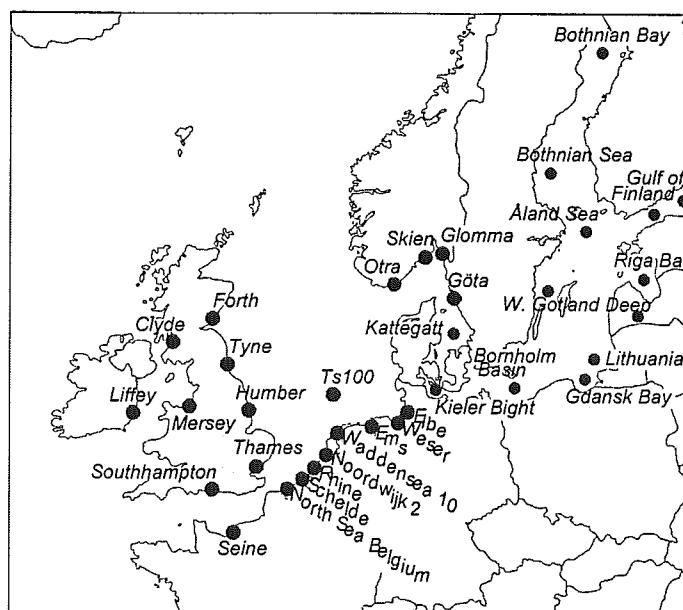
De applicatie van PBDE's is bijna geheel verschoven naar decaBDE, want uit cijfers van 1996 is de productie voor 97% decaBDE [15]. Komt met name omdat de industrie claimt dat decaBDE niet bioaccumuleert daarom niet milieubezwaarlijk zou zijn. 'De penta-mix' bioaccumuleert sterk. De industrie heeft geen rekening gehouden met de omzetting van decaBDE naar lagere gebromeerde congenen.

2.2.6 PBDE's in het milieu

PBDE's is voor het eerst waargenomen in een snoek in 1981 in een Zweedse rivier. Tegenwoordig wordt PBDE's in vissen, vogels, zoogdieren, sedimenten en zelfs menselijk vet [46] en moedermelk [29] worden al sporen PBDE's gevonden.

In 1995 is door de projectgroep DIFFCHEM [16,19] een uitgebreid onderzoek gedaan naar onder andere vlamvertragers in sediment. Bij dit onderzoek komt naar voren dat er veel variatie in de gehalten van de gebromeerde vlamvertragers zit. De hoogste concentratie BDE209 werd gevonden in UK, namelijk 1700 µg/kg d.w. gevolgd door de Schelde in België waar een concentratie van BDE209 gevonden werd van 200 µg/kg d.w. Hierbij moet worden opgemerkt dat in Terneuzen (Nederland) de chemische industrie, namelijk Broomchemie, is gevestigd¹. Uit figuur 4 komt naar voren dat er niet een duidelijke samenhang tussen hoge concentratie BDE209 en BDE47+99 is, dit kan duiden op verschillende bronnen [16]. Over het

Figuur 3 - Overzicht van de bemonsteringsplaatsen van sediment ten behoeve van het DIFFCHEM project [16]

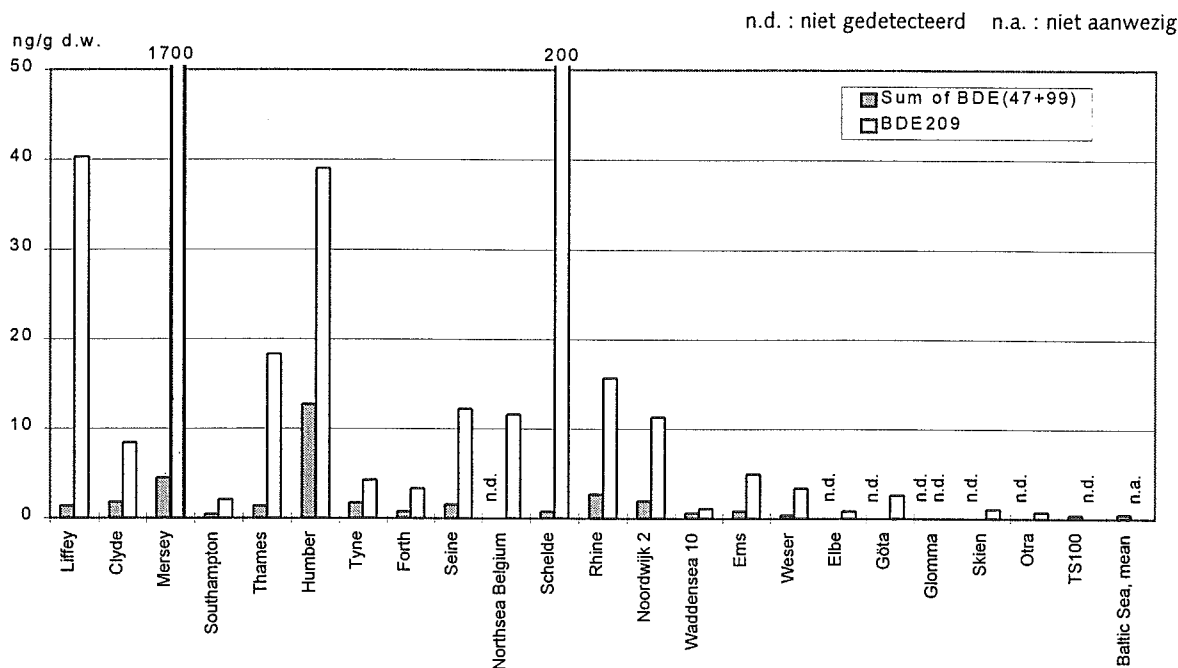


¹ Meer informatie over producenten van vlamvertragers kan op de internetpagina van EBFRIP, panel van vlamvertragende producenten, gevonden worden [58]



algemeen kan geconcludeerd worden dat zuidelijk deel van het onderzochte gebied meer verontreinigd is dan het noordelijke gedeelte.

Figuur 4 - Concentraties van PBDE's in sediment in Europese estuaria en in de Baltische Zee [16]



2.2.7 Toxiciteit

Het is van deze groep stoffen bekend dat de acute toxiciteit relatief laag is, maar dat bij lange termijn blootstellingen het endocriene systeem kunnen verstoren van dier en mens [50]. De gezondheidsraad doet melding dat PBDE's potentiële hormoonontregelaars van het T4 hormoon (schildklier) [50]. In recent artikel uit de Volkskrant wordt tevens ook verondersteld dat PBDE's het schildklierhormoon kunnen nabootsen en de effectiviteit vele malen beter is dan bij PCB's.

Naar de carcinogeniteit van de PBDE's is in 1990 onderzoek gedaan door IARC (International Agency for Research on Cancer) en in 1994 door de WHO (World Health Organization) en er is geen bewijs gevonden dat bij de huidige concentraties deze groep stoffen carcinogeen zijn [1,5].

2.2.8 Alternatieven

Alternatieven voor broomhoudende vlamvertragers zijn: fosforester, magnesiumhydroxide, aluminiumtrihydraat [45]. Echter er kan ook op een andere manier de toepassing van vlamvertrager worden terug gedrongen volgens PHILIPS, want door veilige plaatsing van brandgevoelige onderdelen in het apparaat kan ook voldoende veiligheid worden bewerkstelligd.



2.3 Analytische methoden

2.3.1 Doelstoffen

Theoretisch zijn er 209 mogelijke congenen van broomdifenylethers mogelijk, echter slechts enkele tientallen die veel in het milieu voorkomen. Een reden hiervoor is dat er bij de synthese van de PBDE's door middel van de *Ullman ether synthese* de broomatoemen een grote affiniteit hebben voor ortho en para substitutie door het zuurstofatoom en sterische hinder [34]. Uit de literatuur blijkt dat BDE47, 99 en 209 de meest teruggevonden congenen zijn in het milieu [5,23]. In minder mate moeten daar ook BDE100, 153 en 154 [5,23] aan toe worden gevoegd.

Bij de analyse van deze vlamvertragers is het probleem geweest aan de zuivere congenen te komen. Hedendaags zijn er meer congenen als analytische standaarden te verkrijgen en er wordt uit de literatuur nu meer melding gedaan van andere congenen die in sediment monsters worden terug gevonden.

Een ander probleem is dat BDE209 fotochemisch instabiel is met een halfwaarde tijd van ongeveer 15 minuten onder UV-licht als het in oplossing is [5]. Om deze reden is het van belang dat bij de opwerking van decaBDE het onder lichtvrij condities gebeurt. Uit onderzoek is gebleken dat amberglaswerk hiervoor volstaat [19].

Het RIVO heeft een grootscale aan PBDE's en PBB's in de kalibratiereeks zitten, maar slechts enkele worden regelmatig teruggevonden [57].

2.3.2 Interne standaard

Een interne standaard is een component die in een bepaalde hoeveelheid wordt toegevoegd aan het monster die dezelfde bewerking onder gaat inclusief monster voor bewerking. Deze stof wordt gekozen omdat deze fysisch en chemisch dezelfde eigenschappen vertoont als de doelstoffen [49]. Om deze reden is het meestal een derivaat van de doelstoffen.

Door toevoeging van de interne standaard is de mogelijkheid verkregen te corrigeren voor extractie, verschillende eindvolumina en bij massaspectrometrie voor verschil in gevoeligheid van de massaspectrometer. Er zijn enkele eisen waaraan de interne standaard aan dient te voldoen.

1. De interne standaard dient fysisch en chemisch grote overeenkomsten vertonen met de doelstoffen.
2. De interne standaard dient chromatografisch gescheiden te zijn van alle doelstoffen.
3. De interne standaard dient chemisch stabiel te zijn.
4. In het mariene milieu mogen de stoffen die fungeren als interne standaard niet voorkomen.

In de literatuur¹ wordt verschillende interne standaarden voorgesteld: dechlorane[®] (Mirex), dechlorane[®]-603, 2,2',5,6'-tetrachloorbifenyyl (CB53), 2,3,3',5,6-pentachloorbifenyyl (CB112), 2,3,3',4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (CB189), decachloorbifenyyl (CB209), octachloor-naphtaleen en 2,2',5,5'-tetrabroombifenyyl (BB52). De laatste groep (PBB's) is uitermate geschikt om als interne standaard te fungeren, want deze groep stoffen vertoont grote gelijkenis in structuur en eigenschappen met de gebromeerde difenylethers. Uit recent onderzoek van het RIVO blijkt alleen BB153 en BB209 terug kunnen worden gevonden in heel lage concentraties in milieumonsters. In overleg met het RIVO is daarom als interne standaard voorgesteld BB52 en BB101. Uit ervaringen hiermee kan besloten worden of de BB52 en de BB101 voldoen. Alternatieven voor de PBB's kunnen bijvoorbeeld niet in het mariene milieu voorkomende PBDE's en ¹³C-gelabelde PBDE's^{II}.

¹ Overzicht van de literatuur met betrekking tot analysemethode staat op bijlage D en E

^{II} ¹³C-gelabelde PBDE's zijn nog niet verkrijgbaar als analytische standaard, maar kunnen in opdracht wel worden gesynthetiseerd.



2.3.3 Monstername

Sedimentmonster kunnen op verschillende manieren worden genomen. Bij het RIKZ worden mariene sedimenten met behulp van een boxcorer genomen [56]. Het sedimentmonster wordt vervolgens voorgezeefd om schelpen en andere resten te verwijderen. Uit onderzoek is gebleken dat in de fractie kleiner dan $63\ \mu\text{m}$ merendeel van de organische microverontreiniging zich bevindt; daarom wordt de fractie $< 63\ \mu\text{m}$ er uitgezeefd [51]. Vervolgens wordt het gezeefde sediment gedroogd. Op verschillende manieren kan het sedimentmonster worden gedroogd. Drogen is niet noodzakelijk, maar heeft als voordelen dat minder ingewogen hoeft te worden, monster langer houdbaar is en dat er geen water bij de extractie aanwezig is. Er zijn twee principes waarop het droogproces gebaseerd is, namelijk chemisch en fysisch drogen.

✓ *Chemisch drogen*

Chemische drogen kan door toevoegen van Na_2SO_4 of MgSO_4 aan het monster. Het water wordt hierdoor chemische gebonden en een tweede is een kolom maken van wateradsorberend materiaal, bijvoorbeeld Al_2O_3 en SiO_2 en het extract hierover te elueren.

✓ *Fysisch drogen*

Van fysisch drogen zijn twee varianten: a) in oven aan de lucht bij 40°C en b) vriesdrogen. Vriesdrogen is een moderne techniek die bestaat uit twee verschillende ruimtes die onder vacuüm worden gezet. In de monsterkamer heerst een hogere temperatuur en daardoor een hogere dampspanning dan in de condensatorkamer. In de condensatorkamer heerst een zeer lage temperatuur ($< -35^\circ\text{C}$) en daarmee samenhangend een zeer lage dampspanning. Door de open verbinding tussen de beide kamers zal een evenwicht in dampspanningen ontstaan. Het evenwicht ontstaat pas wanneer in de monsterkamer geen water meer aanwezig is, want alleen bij afwezigheid van water kan de dampspanning tussen deze twee kamers gelijk zijn.

Het Rijksinstituut voor Visserijonderzoek (RIVO) is sinds 1978 al actief bezig met de gebromeerde vlamvertragers in diverse matrices. Het RIKZ heeft toestemming gekregen een aantal dagen te oriënteren op welke wijze de gebromeerde vlamvertragers worden geanalyseerd [57]. De sedimentenmonster worden bij het RIVO niet gezeefd, maar wel gedroogd doormiddel van chemisch drogen. Hierbij wordt Na_2SO_4 als droogmiddel gebruikt.

Bij het RIKZ wordt voor het drogen van sedimenten een andere methode toegepast. De sedimenten worden gevriesdroogd en vervolgens gehomogeniseerd. Een groot voordeel hiervan is dat de monster kunnen worden bewaard gedurende een lange periode. Voor monitoring van microverontreinigingen, de primaire taak van RIKZ, is dit een hele geschikte methode.

2.3.4 Extractie

Voor vlamvertragers wordt de extractie op verschillende manieren uitgevoerd, maar de extractie vertonen wel veel overeenkomsten met de extractie van PCB's. Veel gebruikte extractietechnieken zijn soxhlet-extractie en centrifuge-extractie en tevens worden SFE en ASE ook toegepast. De laatste twee technieken zijn moderne technieken en worden in de literatuur nog niet veel gebruikt.

De hoeveelheden monster en extractievloeistof hangen sterk van de extractiemethode af. De hoeveelheid sediment die ingewogen wordt ligt tussen 2 tot 20 gram en het gebruikte volume extractievloeistof variërend van 40 tot 150 ml.

Het is bekend dat PBDE's gemakkelijk plakken aan glaswerk en zijn met de normale schoonmaak technieken moeilijk van glaswerk te verwijderen, daarom wordt geadviseerd wegwerpglaswerk te gebruiken om hoge blanco te vermijden [12].



2.3.4.1 Soxhlet-extractie

De klassieke soxhlet-extractie is de meest gebruikte extractie methode voor de extractie van vlamvertragers uit sediment. Als extractievloeistof wordt meestal aceton/n-hexaan mengsel gebruikt in de verhouding 1:1 [5], 1:3 [9] of 1:9 [7]. Verder wordt ook n-pentaan/dichloormethaan [28] en n-hexaan/ether [22] als extractievloeistoffen gebruikt. Het benodigde volume extractievloeistof is afhankelijk van het ingewogen monster.

De klassieke soxhlet-extractie wordt voor de vlamvertragers door het RIVO toegepast en deze wordt tevens gebruikt voor de PCB-extractie. Hierbij wordt als elutiemiddel aceton/n-hexaan mengsel gebruikt met de verhouding van 1 : 1. Inweeg is 5 gram nat sediment en er wordt 200 ml extractievloeistof gebruikt. De interne standaard wordt voordat de extractie wordt ingezet al aan toegevoegd.

2.3.4.2 Accelerated Solvent Extractor (ASE)

De ASE of in het Nederlands: *versnelde vloeistof extractie*, wordt slechts door één bron [30] in de literatuur genoemd. De ASE is een nieuwe techniek waarbij de extractie plaats vindt onder hoge druk en temperatuur. De extractiesnelheid is vele malen groter dan de klassieke soxhlet-extractie, maar door de hoge aanschaf kosten wordt deze techniek nog weinig gebruikt. Het RIKZ gebruikt deze techniek voor de PCB's en PAK's in sediment.

Het sedimentmonster wordt met een aceton/hexaan (1:3) mengsel in een gesloten systeem (ASE) geëxtraheerd. Het systeem versnelt het traditionele extractieproces door het oplosmiddel tot een hogere temperatuur op te voeren dan onder normale omstandigheden. De extractie vindt plaats onder hoge druk om het oplosmiddel tijdens de extractie vloeibaar te houden. Na verhitting wordt het extract automatisch van de monstercel naar een opvangvial overgebracht en is het gereed voor verdere analyse.

Voordelen van de ASE ten opzichte van de soxhlet-extractie zijn:

- Extractie vindt plaats in een gesloten systeem, waardoor er geen licht in het monster kan komen. Hierdoor zal tijdens de extractie de decaBDE niet kunnen ontleden.
- Minder oplosmiddel per extract nodig, ca. 20 ml i.p.v. 100 ml.
- Meer sediment ingewogen worden ca. 8 gram dan bij de soxhlet-extractie, ongeveer 2-4 gram.
- De tijdsduur van de extractie bedraagt 30 minuten per testmonster en dit is aanzienlijk korter dan bij de soxhlet-extractie.

Bij toepassen van de ASE voor vlamvertragers moet nog wel worden uitgezocht of de PBDE's bij deze hoge druk en temperatuur niet ontleden. Maar in het beginsel is deze techniek aan te bevelen voor de vlamvertragers.

2.3.4.3 Supercritical Fluid Extraction (SFE)

SFE is nog een hele nieuwe extractietechniek waarbij met supercritische vloeistof de extractie wordt uitgevoerd [30,46]. Als extractiemedium kan supercritische koolstofdioxide worden gebruikt.

2.3.4.4 Centrifuge-extractie

De extractie met behulp van de centrifuge wordt ook voor de vlamvertragers gebruikt [4,7, 17,19]. De extractie wordt uitgevoerd in verschillende batches waarbij diverse extractievloeistoffen worden gebruikt zoals, aceton, aceton/n-hexaan en diethylether. Er wordt eerst grondig geschud en volgens met de centrifuge wordt sediment van het extractiemiddel gescheiden.



2.3.5 Clean-up

Sediment is een sterk vervuilde matrix en waarbij een deel van deze matrix bij de extractie in het ruwe extract zal komen. Dit dient verwijderd te worden uit de extracten om problemen door vervuiling van de GC-MS en interferenties bij de analyse tot een minimum te beperken. Er zijn diverse clean-up methoden te onderscheiden die in combinatie of alleen kunnen volstaan.

- Het ruwe extract over een kolom van 3 g gedeactiveerd alumina (5% water) elueren [5].
- Fractionering van het ruwe extract over een 1,6 g silicagelkolom die gedeactiveerd is met 2% Milli-Q-water [9, 26].
- Zwavel uit het ruwe extract verwijderen met behulp van ionpaar extractie tetrabutylammoniumsulfiet en 2-propanol [19] of met behulp van koperpoeder [30].
- Ruwe extract fractioneren met behulp van GPC [26] of HPLC [19].
- Het ruwe extract opzuiveren met zwavelzuur [26].

Na de clean-up wordt het gezuiverde extract ingedampt onder stikstof tot het gewenste eindvolume. Bij deze stap wordt meestal iso-octaan als *keeper solvent* gebruikt om te voorkomen dat het extract droogdampt.

2.3.5.1 Clean-up methode van het RIVO voor vlamvertragers

Het RIVO doet een zeer uitvoerige clean-up die bestaat uit diverse onderdelen. Het ruwe extract wordt gefractioneerd door middel van GPC met als elutiemiddel dichloormethaan, hierbij wordt de zwavel uit het extract verwijderd. Vervolgens wordt de fractie met de vlamvertragers met zwavelzuur behandeld gedurende een nacht en tenslotte wordt het extract over een silicagelkolom geleidt. Als elutiemiddel wordt n-hexaan en n-hexaan/diëthylether gebruikt in de verhouding 85:15.

2.3.5.2 Clean-up methode van het RIKZ voor PCB's

De methode voor PCB's van het RIKZ wordt het ruwe extract over een aluminium/silicagelkolom geleidt als elutiemiddel wordt 25 ml n-hexaan gebruikt en vervolgens met koperpoeder wordt het elementaire zwavel verwijderd.

2.3.6 Scheidings- en detectietechnieken

2.3.6.1 Kolom

Vlamvertrageranalyse is een typische GC analyse, waarbij een apolaire capillaire (30-60 meter) kolom wordt gebruikt. In de literatuur wordt een groot scala aan kolommen gebruikt. De kolomlengte, diameter en filmdikte is zeer wisselend, maar voor de decaBDE wordt meestal een 15-25 meter kolom gebruikt. Om tailing te voorkomen moet de inwendige diameter van de capillaire kolom groter of gelijk aan 0,25 mm zijn [6]. De meest gebruikte kolom is de DB-5 met een stationaire fase van (5%)-phenylmethyl-polysiloxane (J&W Scientific) [36].

Bij het RIVO zijn vele problemen geweest een goede te vinden voor de decabroomdifenylether. Het RIVO adviseert een DB-5 kolom te gebruiken, omdat zij slechte ervaringen hebben met de MS uitvoering van deze kolom wordt deze niet toegepast voor de BDE209 voor de lager gebromeerde wel.

Tabel 4 - GC-kolom voor VVs scheiding

Naam	Referentie
HP Ultra 2	4
DB-5	5, 7, 15, 17, 19, 23, 36
OV-1	7, 20
OV-101	7
SE-30	7, 20, 30
SE-54	7, 30
CP Sil 8CB	7, 6, 9, 28, 30
DB-1	14, 30
OV-17	20



2.3.6.2 *Injectietechniek*

Splitless injectietechniek is voor de vlamvertragers noodzakelijk om het feit dat de concentraties van de vlamvertragers in het milieu zeer gering zijn. Bij de injectie worden voor de lichte gebromeerden wordt een temperatuur gebruikt variërend tussen 250 en 300 °C. Voor de zware decaBDE wordt vaak een hoger injectietemperatuur gebruikt 280 tot 350 °C [14].

2.3.6.3 *Oventemperatuurprogramma*

In de literatuur worden diverse oventemperatuurprogramma's toegepast om de PBDE's congenen van elkaar te scheiden. De begintemperatuur ligt, afhankelijk van het kookpunt van het oplosmiddel, tussen 80 en 120 °C. De tijdsduur van deze initiële tijd is sterk afhankelijk van de gebruikte kolom, maar is gemiddeld ongeveer 2 minuten voor een 30-60 meter kolommen.

De zware vlamvertragers beginnen pas bij hoge temperatuur te elueren, daarom wordt in de eerste stap van het temperatuurprogramma snel verhit naar 200-250 °C met een programmeersnelheid van ongeveer 20 a 30 °C/min. In de tweede stap wordt meestal met 4 tot met 10 °C/min verhit tot ongeveer 300 °C. Deze temperatuur wordt ongeveer 20 minuten constant gehouden.

Voor de zware BDE209 wordt de tweede stap wat sneller geprogrammeerd, ongeveer 10 °C/min en de eindtemperatuur ligt meestal rond de 315 °C.

2.3.6.4 *Detectorkeuze*

Het is van belang dat de detectietechniek gevoelig genoeg en selectief genoeg is voor de gebromeerde vlamvertragers, omdat PCB's en PCT's kunnen kunnen interferen bij de analyse van PBDE's, daarom is het raadzaam een selectieve detectietechniek te gebruiken die kans op vals-positieven minimaliseerd [7,20]. Om die reden wordt er in de literatuur slechts enkele detectietechnieken voor de analyse van gebromeerde vlamvertragers gebruikt. De ECD [6,12,14,29,30], MS-EI [30,46,7], MS-ECNI [4, 7,17,19,20,23,26,36] en MS-ECNI [9,20,30] zijn voor het meten van broomverbindingen geschikt. Uit de literatuur blijkt dat de voorkeur wordt gegeven aan MS als detectiemethode.

2.3.7 **Massaspectrometrie**

2.3.7.1 *Inleiding*

Massaspectrometrie is een analysemethode gebaseerd op het scheiden van ionen naar hun massa/ladingsverhouding (m/z) waarin de m de massa en z de ladingsdichtheid voorstelt. De belangrijkste toepassingsgebieden voor de GC-MS zijn: a) kwantitatieve en zeer selectieve gaschromatografische detectie en b) structuuropheldering van organische stoffen [47].

In de GC-MS vinden de volgende processen plaats: Dampmoleculen van neutrale organische verbindingen worden van de kolom al dan niet via de interface naar de ionisatiekamer geleidt, waar ze door middel van een ionisatieproces worden omgezet in ionen. Deze ionisatie vindt plaats onder hoog vacuüm [$1 \cdot 10^{-5}$ torr]. In de analysator worden de ionen gescheiden op een massa/ladingsverhouding en vervolgens worden de deeltje met behulp van een electronmultiplier gedetecteerd [49].

2.3.7.2 Ionisatietechniek

Electron-impact ionisatie (EI)

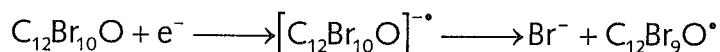
Electron-impact is de oudste ionisatietechniek voor MS, maar tot op heden nog steeds de meest gebruikte. Omdat bij deze methode bij vele verbindingen naast ionisatie van de moleculen tot positief geladen ionen ook fragmentatie van de gevormde ionen in kleinere deeltjes optreedt en daarom is electron-impact ionisatie uitermate geschikt voor het krijgen van structuurinformatie van de te analyseren verbindingen.

In een electron-impact ionenbron bevindt zich een gloeidraad die elektronen emitteert die door een versnellend veld van meestal 70 Volt de ionisatiekamer ingestuurd en door de trap- of collector plaat weer worden weggevangen. Door plaatsing van een magneet buiten de ionenkamer krijgen de elektronen een spiraalvormige baan, waardoor de weglengte van elektronenstraal belangrijk wordt vergroot. Een gevolg hiervan is dan het ionisatierendement aanzienlijk vergroot wordt [49].

Een molecuul M wordt door de elektronenbombardement in de ionisatiekamer omgezet in $M^{+ \cdot}$. Het elektronenbombardement zorgt voor deformatie van de banen van de valentie-elektronen dusdanig dat een valentie-elektron kan worden verwijderd. Het invangen van een elektron komt slechts in zeer geringe mate voor, de vorming van negatieve ionen is verwaarloosbaar.

Electron capture negative ionization (ECNI)

Electron capture negative ionization is een fysisch ionisatieproces. Het gas, bijvoorbeeld methaan, fungeert als een moderator voor de elektronen. Bij ionisatie ontstaan door de vertraging van de elektronen negatieve radicaalanionen en deze onstabiele deeltjes zullen een ion afstaan. Een voorbeeld hiervan is de onderstaande reactievergelijking van de afsplitsing van bromide-ion bij decaBDE.

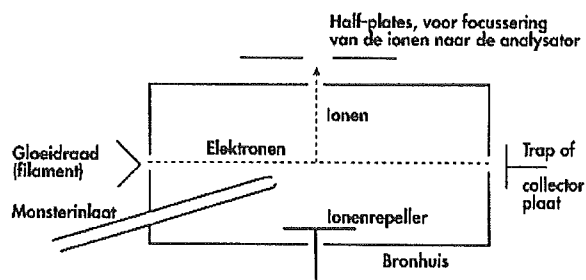


Het bromide-ion zal bijvoorbeeld zeer gemakkelijk worden afgesplitst. Er ontstaat verder nog een radicaal die verder regeren, maar deze worden niet gedetecteerd. ECNI is een zachte ionisatie techniek, waarbij weinig fragmentatie plaats vindt. Het signaal per fragment is hierdoor groter met tot gevolg dat er vele malen gevoeliger gemeten kan worden dan onder EI ionisatie. Deze grote specificiteit geldt voornamelijk voor halogenen, stikstof- en zuurstofverbindingen.

2.3.7.3 Analysator

Het meest gebruikte type analysator voor de massaspectrometer is de quadrupool. Deze is opgebouwd uit vier evenwijdig geplaatste cilindrisch of hyperbolische staven die in een vierkant zijn opgesteld. De tegenoverliggende staven zijn elektrische met elkaar verbonden. In de quadrupool analysator worden de ionen naar hun m/z waarden gescheiden op basis van elektrische velden binnen de quadrupool. Dit type analysator werkt als massafilter.

Figuur 5 Schema van de EI-bron



¹ Er ontstaat een radicaalkation, dit is een ion waarbij een ongepaard elektron achterblijft. Radicaalkation wordt aangegeven met een punt achter de lading.

Tussen de ionenbron en de quadrupool bevinden zich nog enkele ionontische lenzen voor de optimale extractie ionen uit de bron en focussing quadrupool. Voor die ionen die de massafilter worden doorgelaten uiteindelijk de detector bereiken in relatie:

$$\frac{m}{z} = \frac{0,136V}{r^2 f^2}$$

waarin :

m : massa geladendeeltje

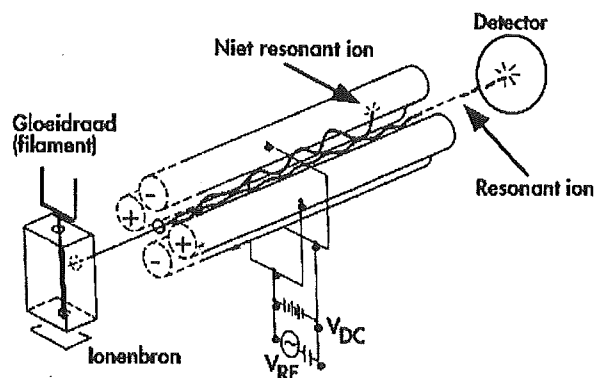
V : voltage ($V_{DC} + V_{RF} \cdot \cos \omega t$)

z : lading van het deeltje

r : straal binnezijde cirkel tussen de quadrupoolstaven in cm

f : frequentie van de Rf spanning in megahertz

Figuur 6 - Quadrupool



Het massaspectrum wordt verkregen door het voltage V te variëren in de tijd, waarbij de verhouding van de V_{DC} en V_{RF} constant is. Er is hier dus een lineaire relatie tussen massa en spanning. Het scannen is niets anders dan het veranderen van een spanning en daarom kan de scansnelheid hoog opgevoerd worden. Dit levert groot voordeel bij kwantitatieve analyses.

2.3.7.4 Vlamvertrageranalyse

Er wordt helaas weinig in detail getreden over de instellingen van de massaspectrometer. Over EI wordt slechts in één artikel de brontemperatuur genoemd, namelijk 150°C [7]. De brontemperatuur bij ECNI varieert van 150 tot 200°C, maar voor de decaBDE wordt een brontemperatuur van 220°C gebruikt. Als reactiegas voor ECNI kan methaan worden gebruikt. Ammonia is sterk af te raden als moderatorgas, omdat het corrosief is.

Het RIVO gebruikt ECNI als ionisatie techniek met methaan, waarbij de bron 200°C en er wordt gescand naar bromide-ion (m/z 79 en 81). De voorkeur gaat uit naar EI vanwege de betere robuustheid en EI geeft meer informatie over de componenten door fragmentatie.



2.4 Conclusies en werkplan

2.4.1 Conclusies

- De meest teruggevonden PBDE's zijn BDE47, 99 en 209 en deze worden daarom dan ook als hoofddoelstoffen aangemerkt. Hiervan is BDE209 hedendaags de belangrijkste, omdat de productie van PBDE's vrijwel geheel tot decaBDE gericht is.
- PBB's zijn in sediment vrijwel niet aantoonbaar (RIVO) en de productie is vrijwel nihil, daarom kan een tetra- of pentaBB als interne standaard worden gebruikt.
- PBDE's kunnen op een gelijke wijze worden opgewerkt als de PCB's. De RIKZ methode voor de PCB's lijkt na aanleiding van deze literatuurstudie zeer geschikt als opwerkingsmethode.
- DecaBDE kan niet tegelijk met de lager gebromeerden worden geanalyseerd op de GC-MS. Hiervoor zal een aparte korte kolommethode moeten worden op gezet om deze veel toegepaste decaBDE te analyseren.
- De milieuconcentraties lopen sterk uit een, daarom is het nodig bij de kalibratielijnen met dit feit rekening te houden.
- Als analysetechniek is GC-MS de meest betrouwbare methode, maar voor decaBDE kan GC-ECD misschien voldoende zijn, gezien de late elutie en de afwezigheid van interferenties.
- De literatuur geeft geen uitsluitend of EI gebruikt kan worden als detectietechniek of dat expliciet ECNI moet worden toegepast.

2.4.2 Werkplan

- De opwerkingmethode voor PCB's van het RIKZ moet worden aangepast en getoetst worden voor de PBDE's.
- De analyse wordt op de GC-MS uitgevoerd en proefondervindelijk zal moeten worden aangetoond of EI als ionisatiemethode kan worden gebruikt of dat de voorkeur wordt gegeven aan ECNI.
- GC-MS condities moeten worden geoptimaliseerd.
- Als interne standaard wordt een PBB gebruikt en deze zal getest moeten worden.
- Voor decaBDE zal een aparte analysemethode op moeten worden gezet op de GC-MS of GC-ECD

Zie bijlage C voor verder uitwerking van deze punten.



3.ELECTRON IMPACT

3.1 Bepalen van de zuiverheid van doelstoffen en interne standaarden

Doel

In dit experiment wordt de zuiverheid van de doelstoffen en interne standaarden bepaald. Voor onze doeleinden is het vereist dat de standaarden een goede zuiverheid bevatten, daarom wordt er experimenteel bepaald of de standaarden aan deze eisen voldoen.

Opzet experiment

De stockoplossingen van ca. 4000 pg absoluut bij injectie worden gemeten op de GC-MS om eventuele onzuiverheden te kunnen detecteren. De instellingen van de GC-MS staan in experiment 4. Er is full-scan gemeten in de range van m/z 300-700.

Resultaten

In de verkregen chromatogrammen¹ is voor de de IS en de tetra- en pentaBDE geen detecteerbare verontreiniging aanwezig die analyse kan storen. Voor de hexaBDE kan er niet worden uitgesloten dat verontreinigingen aanwezig zijn. Hierbij moet worden opgemerkt dat de belangrijkste doelstoffen, BDE47 en 99, geen detecteerbare verontreinigingen aanwezig zijn en de hexaBDE wordt slechts indicatief gemeten.

Discussie

Bij de eerste meting van de interne standaard BB52 waren er diverse verontreiniging aanwezig, deze bleken uit het septum van de vial te komen. Na verversen van de oplossing was dit probleem uit de wereld geholpen. Voor de stoffen BB101, BDE47, BDE99 en BDE100 zijn er geen detecteerbare vervuiling aanwezig en geen problemen bij het analyseren opgetreden, maar voor de hexaBDE zijn wel moeilijkheden geconstateerd om deze op een correcte manier te analyseren. Daarom is besloten eerst het GC-programma te optimaliseren² en dan de acquisitie nogmaals te herhalen en die resultaten in dit verslag mee te nemen.

In de chromatogrammen, gemeten met de geoptimaliseerde GC-programma, kan er geen aantoonbare vervuiling worden gedetecteerd. Hierbij moet worden opgemerkt dat de respons voor de doelstoffen BDE153 en 154 gering is waardoor er niet kan worden uitgesloten dat er storende componenten in de stockoplossingen aanwezig zijn. Helaas is er geen mogelijkheid deze te concentreren of meer te injecteren.

Conclusie

De standaarden bevatten geen detecteerbare verontreinigingen en zijn daarom goedgekeurd voor gebruik.

¹ Zie de chromatogrammen van de doelstoffen en de interne standaarden, deze staan bijlage F

² De optimalisatie van de GC-condities staan beschreven in paragraaf 3.4

3.2 Bepalen van de massaspectra van de doelstoffen en interne standaarden

Doel

In dit experiment worden de EI-massaspectra van de doelstoffen en interne standaarden gemeten. Er zijn enkele redenen te bedenken waarom dit noodzakelijk is:

- I. Om het gewenste detectiegrens te kunnen behalen wordt er in de SIM-mode gemeten, hiervoor is het vereist informatie te verzamelen over de massaspectra. Op die manier kan een goede keuze gemaakt naar welke massafragmenten er gescand gaat worden.
- II. Voor de keuze van de interne standaard is het van belang informatie van de massaspectra in kaart te brengen. Met deze informatie kan bekeken worden over de massaspectra van de doelstoffen met de interne standaarden interfereren. Interferentie van de interne standaard met de doelstoffen maakt de analyse moeilijker om het feit dat deze stoffen dan chromatografisch gescheiden dienen te worden.

Opzet experiment

De stockoplossingen worden gemeten op de GC-MS onder de volgende condities:

Tabel 5 - GC-MS condities

Geïnjecteerde hoeveelheid	≈ 4000 pg absoluut
Scanmode	full-scan
Massa bereik	m/z = 50-600 (hexa 50-700)
Bron temperatuur	200 °C
Transferline temperatuur	300 °C
PM-spanning	750 V
Filamentstroomsterkte	800 mA
Elektronenenergie	70 eV

Het ovenprogramma is voor alle metingen niet gelijk, doordat de hexaBDE chromatografisch moeilijkere verbindingen zijn en daardoor een andere temperatuurprogramma vereist is¹. Voor het vergelijken van de massaspectra is dit ook niet relevant.

Resultaten

De resultaten staan samengevat in tabel 6 waar de belangrijkste massafragmenten per component staan vermeldt, de informatie is verkregen uit bijlage G en H.

Voor het meten met SIM staat in tabel 6 de voorkeurmassa's per component vermeld. Tevens is relatieve intensiteit van de massa's weergegeven. De relatieve intensiteit is berekend door de hoogste piek naar 100% te normaliseren en vervolgens de andere intensiteiten daaraan te relateren.

Discussie

Uit de massaspectra blijkt dat de spectra van de doelstoffen volledige gescheiden zijn van de beide interne standaarden. Dit levert een groot voordeel op bij de analyse, want het is niet vereist de interne standaard chromatografisch te scheiden van de doelstoffen.

Bij het meten in de SIM-mode volstaat één massa niet, al zou dit wel de meeste respons winst opleveren. Om tot een betrouwbare identificatie te komen worden er drie massa's gescand en de relatieve intensiteiten vergeleken. Bij het scannen bij zo hoog mogelijke massa kan de kans op interferentie van andere componenten geminimaliseerd worden.

¹ GC-programma van 3.4 is gebruikt voor de hexaBDE's



Conclusie

De massa van interne standaarden interfereren niet met de massa van de doelstoffen.

Tabel 6 - Voorkeurmassa's bij het meten in de SIM-mode

BB52 m/z (RI%)	BB101 m/z (RI%)	BDE47 m/z (RI%)	BDE99 m/z (RI%)	BDE100 m/z (RI%)	BDE153 m/z (RI%)	BDE154 m/z (RI%)
470 (100)	469 (100)	486 (100)	406 (100)	406 (100)	484 (100)	484 (100)
472 (67)	550 (77)	488 (65)	404 (92)	404 (97)	482 (66)	482 (68)
391 (87)	548 (81)	326 (86)	564 (50)	564 (80)	404 (19)	404 (18)

3.3 Het optimaliseren van insteekdiepte van de kolom bij de GC-MS

Doel

Om een zo laag mogelijk detectiegrens te verkrijgen is het van belang de insteekdiepte van de kolom bij de massaspectrometer te optimaliseren. Een tekorte insteekdiepte van de kolom levert in de transferline een dood volume op met tot gevolg dat er responsverlies optreedt. Is de kolom in de ionisatiekamer geschoven zal de respons waarschijnlijk afnemen. Bij gebrek aan een handleiding (nog niet geleverd door de leverancier) bij deze massaspectrometer moet deze afstand experimenteel worden vastgesteld.

Opzet experiment

Enkele metingen worden met de 25 pg HCB-standaard uitgevoerd bij verschillende kolominsteeklengten. Aan de hand van de oppervlakte van de piek bij massa $m/z = 284$ wordt bepaald wat de optimale insteeklengte van de kolom is. Een Thermoquest-installateur adviseerde een kolominsteek van 210 mm en in beginsel zal deze waarde worden toegepast.

Resultaten

De resultaten staan in de onderstaande tabel samengevat. De verkregen signaal/ruis-waarden (s/r) en oppervlakten zijn in triplo gemeten met dezelfde tune-file en GC-condities.

Tabel 7 - Optimaliseren van de insteeklengte van de kolom bij $m/z = 284$

Insteeklengte kolom (± 1 mm)	S/R (gemid.)	Oppervlak (gemid.)	RSD%	n
210 mm	3	10783	15	5
220 mm	14	60108	6	3
230 mm	11	63953	4	3

Discussie

Uit de resultaten van de metingen blijkt dat de optimale S/R-verhouding wordt verkregen bij een insteekdiepte van de kolom van 220 mm en de gemiddelde oppervlakten bij 220 mm en 230 mm zijn niet significant verschillend.

In de metingen komt goed naar voren dat het effect van een te korte insteekdiepte duidelijker zichtbaar is dan een te lange insteekdiepte van de kolom.

Conclusie

Met dit experiment is vastgesteld dat de optimale insteekdiepte van de kolom voor de Automass 220 mm¹ gemeten van de achterkant van de moer.

¹ Een aantal weken later is na een defect aan de transferline er een nieuwe ingeplaatst en de afstand is nu geschat op 210 mm.



3.4 Het optimaliseren van het GC-condities voor doelstoffen en interne standaard

Doel

Gaschromatograaf wordt zo ingesteld dat er voldoende scheiding plaats vindt en dat de piekbreedte minimaal blijft voor de lichtere BDE's.

Opzet experiment

Als begin programma wordt de instellingen die bij het RIVO zijn verkregen gebruikt er zijn wel enkele wijzigingen, omdat sommige instellingen apparaat afhankelijk zijn. Er is gemeten met een mengstandaard van 250pg/ μ l die de volgende componenten bevat: BDE47, 99,100, 153 en 154 en de IS BB52.

Resultaten

De instellingen van het GC-programma staan in bijlage Q. Tevens zijn de instellingen van de massaspectrometer ook genoemd, maar deze worden in volgende experimenten geoptimaliseerd.

Tabel 8 - Wijzigingen temperatuurprogramma ten opzichte van RIVO-programma

Geprogrammeerde flow	Bij constante flow van 1,1 ml/min verslechtert voor de zwaardere BDE de piekbreedte. Om de dit te beperken wordt er bij injectie een flowpuls (2,2ml/min) gegeven en de flow wordt op 1,2 ml/min gezet.
Ramp #1	De na de eerste ramp houdt het RIVO de temperatuur 27 minuten lang constant. Er is besloten in eerste instantie deze op 2 min te zetten.
Eindtemperatuur	Om de piekbreedte van de hexaBDE te verbeteren is de eindtemperatuur met 10°C verhoogd naar 300°C.
Injectortemperatuur	Verlaagd van 275 naar 260 °C om de uitstooktemperatuur niet te hoog in te stellen ($T_{\text{uitstook}} = T_{\text{injector}} + 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$) en een lage injector-temperatuur is ook beter voor het septum.

Discussie

De nu verkregen GC-condities lijkt voldoende te zijn om de vlamvertrager congenen goed te scheiden. Alleen voor de hexaBDE is de piekvorm niet optimaal, doordat de piekbreedte vrij groot is. Een oplossing hiervoor zou zijn de flow aan het einde van het programma te verhogen. Met de huidige opstelling is bij flow van 1,1 ml/min bij 300 °C de maximale druk (250kPa) bereikt. Om deze reden wordt nu er niet verder geëxperimenteerd op de piekvorm van deze hexaBDE te verbeteren.

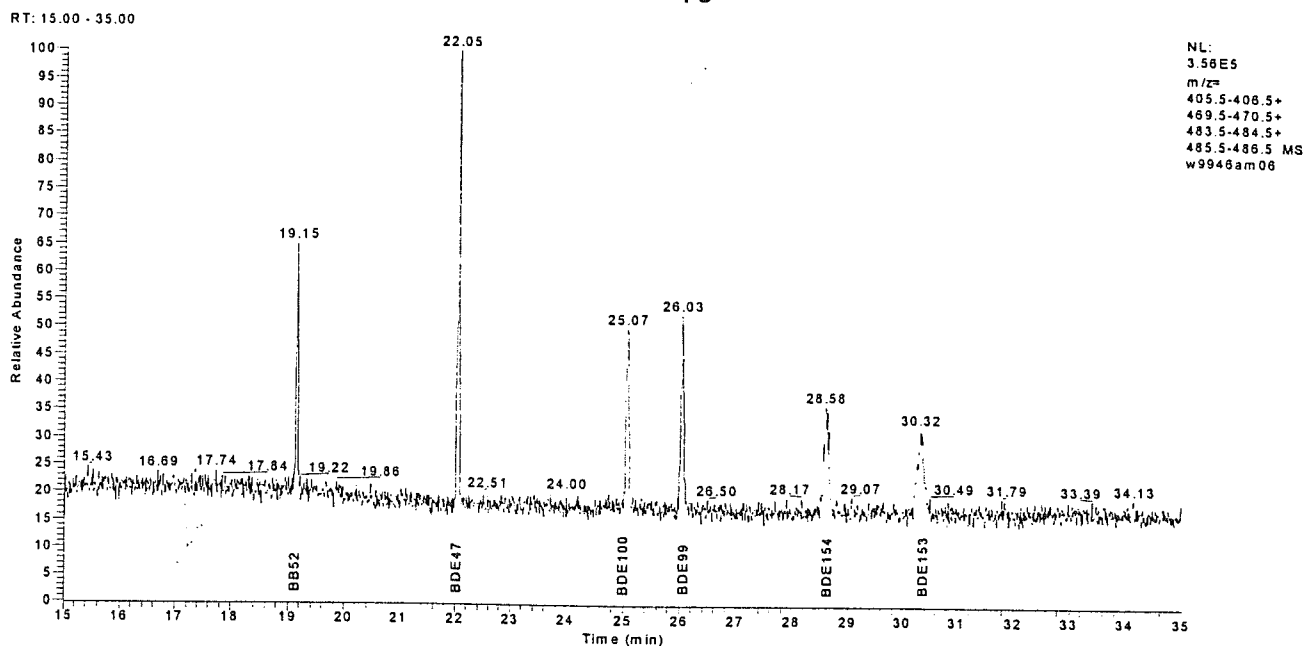
Verder moet bij extracten nog worden bewezen of na ramp #1 er gelijk verder geprogrammeerd kan worden of dat het noodzakelijk is een tijd isotherm te programmeren om bijvoorbeeld vervuiling te verwijderen uit het systeem.

Met de post-run optie kan niet worden gebruikt, omdat bij na het einde van de post-run de flow op 2,2ml/min wordt gezet. Dit wordt reeds bij 300°C gedaan en dan is de druk bij die hoge flow ver boven het bereik van de GC, daarom is er extra ramp ingebouwd om de GC af te koelen bij een geringe flow om te zorgen dat de GC de druk aankan.

Conclusie

Met de huidige GC-condities kan de mengstandaard goed worden gescheiden.

Figuur 7 - Voorbeeld chromatogram PBDE-mengsel (ca. 500 pg absoluut)



3.5 Het optimaliseren van de insteekdiepte van de kolom in de injector

Doel

Om te zorgen dat de zware broomverbindingen allemaal op de kolom worden gebracht moet de kolom op de hoogte zitten van het tapse gedeelte van de liner (zie figuur 1a). Als de kolom boven het tapse gedeelte zit zullen de zware broomverbindingen moeilijker op de kolom kunnen komen, daarom moet dit voorkomen worden.

Opzet experiment

In een oude liner wordt een metalen balletje in gedaan en glaswol (om het balletje tegen te houden, figuur 1b). Vervolgens wordt deze liner in de injector geplaatst en deze wordt afgesloten. Uit de oven kan met behulp van een oud stuk kolom de afstand van het metalen balletje tot achterkant van moer worden bepaald.

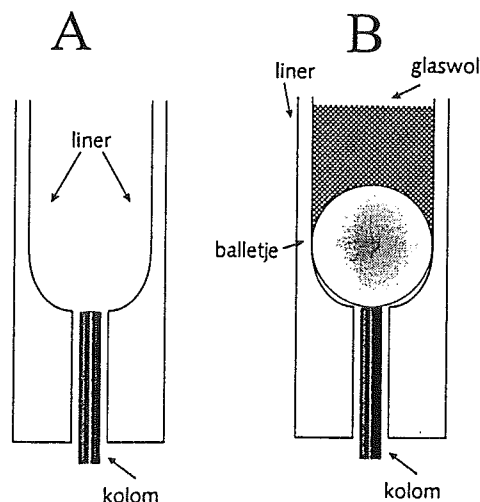
Resultaten

Uit het opmeten in duplo blijkt dat de afstand van het tapse gedeelte van de liner naar de achterkant van de moer, waarmee de kolom bevestigd is in de oven, 540 mm bedraagt. Om zeker te zijn dat de kolom niet te hoog in de liner zit wordt de kolom op 510 mm in de injector gestoken.

Conclusie

De kolom moet 510 mm aan de injectorzijde worden ingestoken.

Figuur 8 a) Doorsnede van de onderkant van de liner, b) voorbeeld uitvoering experiment



3.6 Het bepalen van de elutievolgorde van de doelstoffen en interne standaarden

Doel

De elutie volgorde van doelstoffen, PBDE congenen, en de interne standaard moet worden vastgesteld.

Opzet experiment

De individuele stockoplossing van alle doelstoffen en interne standaard wordt in duplo gemeten en de retentietijd zijn de maat voor de elutie volgorde. De geïnjecteerde hoeveelheid is 4 ng absoluut en de parameters voor de GC-MS staan in experiment 4.

Resultaten

Bij dit experiment is de elutievolgorde bepaald in een duplo meting en de resultaten staan in de tabel.

Tabel 9 - Elutievolgorde en retentietijd van de doelstoffen en interne standaarden gemeten in duplo

Component	Naam	Retentietijd min. ¹
BB52 (IS)	2,2',5,5'-tetrabroombifenyyl	19,21
BDE47	2,2',4,4'-tetrabroomdifenylether	22,14
BDE100	2,2',4,4',6-pentabroomdifenylether	25,27
BDE99	2,2',4,4',5-pentabroomdifenylether	26,29
BDE154	2,2',4,4',5,6'-hexabroomdifenylether	29,20
BDE153	2,2',4,4',5,5'-hexabroomdifenylether	31,19
BB101 (alternatieve IS)	2,2',4,5,5'-pentabroombifenyyl	24,03

Om de retentietijden te bevestigen zijn de retentietijden van de meting van 3.9 gebruikt deze staan in de onderstaande tabel. Tevens is de RSD% en de RRT (relatieve retentietijd) berekend met de onderstaande formules:

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{X}} * 100\%$$

$$RRT = \frac{RT_i}{RT_{IS}}$$

Tabel 10 - Retentietijden, rel. retentietijden en RSD van de doelstoffen en interne standaarden (n=10)

Component	Retentietijd min.	RSD %	RRT
BB52 (IS)	19,21	0,04	1
BDE47	22,16	0,03	1,15
BDE100	25,28	0,06	1,37
BDE99	26,32	0,06	1,32
BDE154	29,17	0,23	1,63
BDE153	31,24	0,13	1,54

De standaarddeviatie van de retentietijden is zeer gering alleen bij de hexaBDE's neemt deze toe. Een verklaring hiervoor is dat de hexaBDE's een grotere piekbreedte hebben en hierdoor neemt de spreiding toe.

Conclusie

De elutievolgorde is als volgt bepaalt: BB52, BDE47, BB101, BDE100, 99, 154, 153.

¹ De tijd wordt in minuten weergegeven ook achter de komma, voorbeeld 6 s = 0,10 min



3.7 Het optimaliseren van de brontemperatuur voor doelstoffen en interne standaard

Doel

De PBDE zijn verbindingen die relatief zwaar zijn en daarom moet de brontemperatuur, maar waarbij de temperatuur niet te laag staat in verband met condensatie en snelle vervuiling in de ionisatiekamer en een te hoge temperatuur kunnen de PBDE ontleden. Om een optimale respons te verkrijgen moet de brontemperatuur geoptimaliseerd worden.

Opzet experiment

Het instrument wordt bij 200 °C getund en de tune-file wordt met verschillende brontemperaturen opgeslagen. Elke meting wordt in viervoud gedaan en voor elke meting wordt een blanco gemeten om het systeem te laten stabiliseren. Tevens wordt voor elke meetserie van 5 metingen een nieuw vial met standaard gebruikt om indampeffecten te minimaliseren. Er wordt onder herhaalbaarheidcondities gemeten. Zie paragraaf 3.4 en bijlage Q voor de parameters van de apparatuur.

Resultaten

Bij de acquisitie zijn de volgende resultaten verkregen en deze staan samengevat het onderstaande werkblad. Tijdens de meting is er door een software bug niet de meting bij 240°C in viervoud gemeten, maar in drievoud.

Figuur 9 - Resultaten optimalisatie brontemperatuur

Stoffen		m/z	Gemiddelde oppervlakte				Relatieve standaarddeviatie			
			180,00	200,00	220,00	240,00	180	200	220	240
BB52	Q ₁	470	155977	130199	107378	210777	10	17	8	18
BDE47	Q ₁	486	127589	105005	92200	154441	21	22	24	27
BDE100	Q ₁	406	113005	99679	105025	140211	6	11	11	7
BDE99	Q ₁	406	134160	108719	120283	154411	21	8	17	5

Stoffen		m/z	Gemiddelde signaal/ruis				Relatieve standaarddeviatie			
			180	200	220	240	180	200	220	240
BB52	Q ₁	470	12	10	8	14	10	17	8	18
BDE47	Q ₁	486	10	8	6	12	16	25	15	34
BDE100	Q ₁	406	6	6	5	8	17	12	17	18
BDE99	Q ₁	406	7	5	5	8	20	10	19	21

Discussie

Bij de brontemperatuur van 240°C wordt de optimale oppervlakte verkregen. Daarin tegen neemt de spreiding weer toe. Uit deze acquisitie kunnen geen significant verschillen worden aangetoond tussen de verschillende brontemperaturen.

Bij het meten werkte de GC-MS niet optimaal, met name in het hoge massabereik, en door een software bug is er niet onder herhaalbaarheidcondities gemeten. Om deze redenen is besloten als het systeem weer goed functioneert de meting te herhalen.

Conclusie

Er kon met deze acquisitie niet worden vastgesteld of de brontemperatuur optimaal is ingesteld.



3.8 Het bepalen van de decimale massa's van doelstoffen en interne standaard

Doel

Om de decimale massa's van de massafragmenten te bepalen die nodig zijn voor het meten met SIM wordt er d.m.v. profile-meting de massa op één decimaal bepaald voor de doelstoffen en de interne standaard.

Opzet experiment

De kalibratie-oplossing met de doelstoffen BDE47, 99, 100, 153 en 154 en de IS BB52 wordt in de profile mode van de massaspectrometer gemeten. De meting wordt in drievoud uitgevoerd en wordt onder herhaalbaarheidscondities gemeten. Het massabereik is in tweeën opgesplitst om voldoende scans per massa-eenheid te krijgen.

Tabel 11 - GC-MS condities

Kolom	J&W DB-5MS [30m(KL)*0,25mm(ID)*0,25µm(FD)]
Stationaire fase	(5%-phenyl) methylpolysiloxane
Injectietechniek	Splitless (2 min)
Injectietemperatuur	250 °C
Geïnjecteerde hoeveelheid	≈ 500 pg absolute
Scanmode	profile-scan
Metingen / massa	16
Massa bereik	m/z = 300-410 en 460-570
Bron temperatuur	200 °C
Transferline temperatuur	300 °C
PM-spanning	750 V
Filamentstroomsterkte	800 mA
Elektronenenergie	70 eV

Resultaten

De profile-metingen in triplo uitgevoerd en de resultaten staan in de onderstaande tabel.

Tabel 12 - SIM-massa's voor de doelstoffen en interne standaard

BB52	BDE47	BDE99	BDE100	BDE153	BDE154
m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z
469,8	325,9	405,9	405,9	483,8	483,8
471,8	487,8	403,9	403,9	485,8	485,8
390,9	485,8	563,8	563,8	-	-

Discussie

Voor de SIM meting zijn voor alle doelstoffen en de interne standaard de SIM-massafragmenten bepaald, maar allen voor de hexaBDE zijn er slechts twee massafragmenten opgegeven. Dit is gedaan, omdat de hexaBDE niet een goede derde massa heeft in het hoge massa bereik met voldoende intensiteit. De respons bij een profile meting neemt af (korte scantijd) hierdoor kan het derde SIM-massafragment m/z 404 (RI 18%) niet boven de ruis waar worden genomen.

Conclusie

Met dit experiment zijn de decimale massa's t.b.v. SIM voor de doelstoffen en de interne standaard vastgesteld.



3.9 Het vergelijken van de injectietechniek: hot- en coldneedle

Doel

Het monster wordt op twee verschillende manieren geïnjecteerd in de liner, namelijk met hotneedle en coldneedle injectie. Hotneedle injectie betekend dat de naald als de in de injectiepoort is gebracht nog enkele seconden wordt omgewarmd en dan vervolgens de injectie plaats vindt, deze techniek wordt door de fabrikant geadviseerd. Bij een coldneedle wordt er gelijk geïnjecteerd en wordt de naald niet verwarmd voor de daadwerkelijke injectie. Coldneedle wordt door het RIVO gebruikt voor de vlamvertrageranalyse. Met dit experiment wordt er gekeken of er significant verschil tussen hot- en coldneedle injectie is.

Opzet experiment

De mengstock van 500 pg absoluut wordt met de instellingen verkregen bij experiment 3.4 in viervoud gemeten onder herhaalbaarheidscondities. Voor coldneedle wordt alleen de vertraging van de vloeistofoverbrengen in de liner na injectie er uitgehaald.

Resultaten

Tijdens de meting is de gevoeligheid van de massaspectrometer ingezakt met tot gevolg een grote spreiding in oppervlak en ratio's in de hotneedle-serie (zie bijlage I). Hierdoor is uit deze meting geen goede vergelijking mogelijk tussen hot- coldneedle.

Bij het verwijderen van de gegevens waarbij de MS inzakt zijn de RSD's van coldneedle beter, maar statistische kan dit niet worden onderbouwd. Er is voor hot- en coldneedle een Dixons Q-toets uitgevoerd en statistische gezien mogen er geen metingen worden verwijderd uit de serie.

Discussie

Er is met dit experiment geen significant verschil aangetoond tussen de beide meet injectie-technieken. Met de huidige stand van de apparatuur kunnen er geen verschillen worden aangetoond om deze reden is het raadzaam de meting op een later tijdstip te herhalen om discriminatie-effecten bij injectie uit te sluiten.

Conclusie

Onder de huidige meetomstandigheden kan er geen significant verschil tussen hot- en coldneedle worden aangetoond.



4. ELECTRON CAPTURE NEGATIVE IONIZATION

4.1 Het optimaliseren van de moderatorgasdruk voor ECNI-MS

Inleiding

Voor ECNI is de methaangasdruk (moderatorgas) een belangrijke parameter en deze dient daarom zorgvuldig te worden geoptimaliseerd om een maximale respons te verkrijgen voor de analyse van PBDE's.

Opzet experiment

Om de maximale respons te verkrijgen wordt er in de PCI-mode gescand naar de massa's CH_5^+ , C_2H_5^+ en C_3H_5^+ . Door de druk te veranderen kan het maximum worden bepaald.

Resultaat

Uit de optimalisatie blijkt dat hoe hoger de moderatorgasdruk is des te meer signaal. Er is alleen een beperking want als het voor vacuüm van de MS boven de kritische druk van 0,5 Torr komt schakelen de turbopompen uit.

Discussie

Met de huidige opstelling is het afstellen van moderatorgas zeer kritisch. Als de voordruk op de gasfles boven de 1 atmosfeer komt, kan de druk zeer slecht afgesteld worden met het naaldventiel, doordat bij een klein stukje openen de kritische druk al wordt overschreden.

Door de voordruk te in te stellen 1,0 atmosfeer en de afsluitkraan bijna geheel te sluiten op de gasfles kan de druk met het naaldventiel redelijk in worden ingesteld. Het naaldventiel moet ongeveer een kwart slag worden geopend om de optimale druk voor het moderatorgas te verkrijgen. Deze druk kan worden afgelezen doormiddel van het voorvacuüm van de MS, die moet $(0,25 \pm 0,03)$ Torr zijn. Hoger dan 0,28 Torr is niet mogelijk, omdat dan bij injectie van 1 μl de kritische druk wordt overschreden door de oplosmiddelpiek (oplosmiddelpiek zorgt voor een verlaging van het vacuüm).

De stabiliteit van de druk laat te wensen over en dient te worden verbeterd, maar door het toevoegen van de interne standaard kan er voor de verandering van gevoeligheid worden gecorrigeerd.

Conclusie

Voor ECNI is de optimale druk voor het moderatorgas $(0,25 \pm 0,03)$ torr voor de Automass (maximale injectie van 1 μl).

4.2 De tuning van de GC-ECNI-MS

Doel

De PBDE's zijn kenmerkend om hun vermogen van het gemakkelijk afsplitsen van bromide-ionen. Om die reden moet de massa-as in het lage gebied worden gekalibreerd en tevens moet de resolutie worden bijgesteld. Te lage resolutie veroorzaakt dat een deel van de respons van massa 79 bij massa 78 en 80 staan (zie figuur 10).

Opzet experiment

Er wordt in het kalibratiegas gezocht om een piek in het lage gebied die genoeg intensiteit heeft om in de tuning meer te nemen. Hiervan kan dan ook automatisch de resolutie worden bijgesteld.

Resultaten

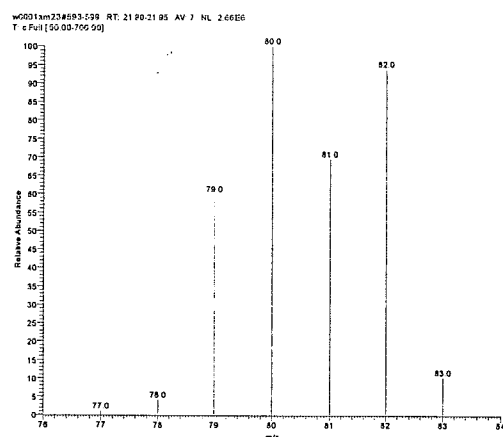
Er is getund op de massa's staande in de tabel, massa 133 is er handmatig bijgezet en de massa is geschat. Proefondervindelijk is er vastgesteld dat massa 133 goede schatting is. Het vaststellen vindt plaats door een vlamvertragerstandaard te injecteren en te kijken naar het massaspectrum van bijvoorbeeld BDE47. Uit dit massaspectrum blijkt of de massa-as goed gekalibreerd is en of de resolutie voldoende groot is (zie figuur 11).

Er wordt getund op massa 283, dit ion heeft namelijk de hoogste intensiteit bij een zo laag mogelijk massa.

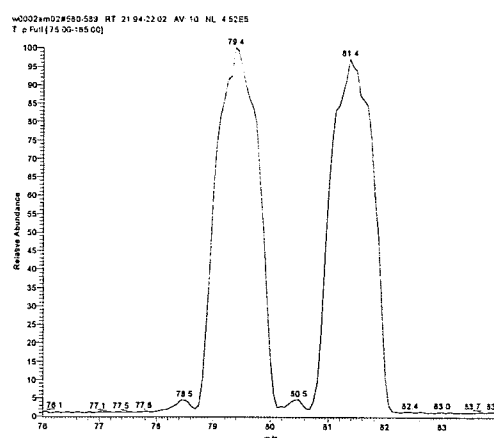
Tabel 13 - Kalibratiemassa's voor ECNI met kalibratiegas PFTBA

Ion (m/z)	Resolutie	Rel. Int. ¹
133	1,5	0,6
283	1,3	20,4
376	1,3	3,2
414	1,3	6,7
452	1,3	100,0
557	1,3	4,5
595	1,3	19,1
633	1,3	55,0

Figuur 11 - Voorbeeld van te lage resolutie en slechte massa-as kalibratie voor m/z 79 en 81



Figuur 10- Voorbeeld van een betere resolutie en een acceptabele massa-as kalibratie voor m/z 79 en 81 (profile meting van 32 scans per amu)



Discussie

Met de huidige methode kan de massa-as voor het bromide-ion (m/z 78,9 en 81,9) op 0,1 ame nauwkeurig worden gekalibreerd, maar met systematische massadefect van +0,5 amu. De beste oplossing is te zoeken naar een kalibratiegas die een ion heeft met een goed intensiteit voor een lage massa.

Voor indicatieve metingen is een goede massa-as kalibratie niet vereist, want er wordt alleen naar bromide gekeken en de doelstoffen worden doormiddel van relatieve retentietijden en ratioverhoudingen tussen de verschillende massa's geïdentificeerd.

Conclusie

De massa-as met een massadefect van +0,5 amu worden gekalibreerd en de resolutie kan goed worden bijgesteld met ion 133 in PFTBA-kalibratiegas.

¹ De relatieve intensiteit zijn indicatieve waarden en geen richtwaarden.

4.3 Het optimaliseren van het temperatuurprogramma voor doelstoffen in testmonsters

Doel

De massaspectra zien er eenvoudig uit en in de massaspectra is de intensiteit van bromide-ion en HBr_2^- groot. De chromatografische scheiding is voor de PBDE-analyse een kritische factor, daarom dient deze geoptimaliseerd te worden.

Opzet experiment

Het Waddenzee-extract (IRM) wordt met drie verschillende temperatuurprogramma's geanalyseerd en de chromatogrammen worden beoordeeld aan de hand van de scheiding BDE47 en 99. Aan de hand hiervan wordt er besloten welk ovenprogramma het beste voor polybroomdifenylethers gebruikt kan worden.

De instellingen voor de GC-MS worden verkregen uit de EI optimalisatie (paragraaf 3.4). Er zijn enkele wijzigingen t.o.v. dit programma: de flow is constant ingesteld op 1,1 ml/min i.v.m. kritische druk MS en de instellingen van de MS zijn aangepast voor ECNI.

Er zijn drie varianten van het ovenprogramma vergeleken: a) het ovenprogramma dat voor EI is geoptimaliseerd, ramp 2 5°C/min, b) ovenprogramma van het RIVO, na ramp 1 een isotherme tijd van 20 minuten en c) ovenprogramma voor EI, maar dan is ramp 2 2,5°C/min.

Resultaten

Uit vergelijken van de chromatogrammen blijkt dat het programma aanbevolen door het RIVO de beste scheiding op heeft geleverd voor BDE47 en 99 in het Waddenzee-extract. Hierbij is de resolutie beter, maar de breedte van de pieken blijft gelijk.

Discussie

Met de RIVO-programma kan een vrij goede resolutie voor de vlamvertragers worden behaald, maar i.v.m. geringe selectiviteit van de detectiemethode is een optimale chromatografische scheiding vereist. De scheiding kan bevorderd worden door de inwendig diameter van de kolom te verkleinen, maar met de huidige opstelling is maximale druk 250kPa voor de gas box en met een kleiner diameter kan de optimale flow van 1,1 ml/min niet meer worden bereikt i.v.m. de beperking van de gasbox.

Conclusie

Met de huidige GC-MS opstelling levert het ovenprogramma van het RIVO de beste resolutie op (zie bijlag Q voor de instellingen van de GC-MS).

4.4 Het bepalen van de decimale massa's voor de doelstoffen en de interne standaard

Doel

Met een profile-meting worden de decimale massa's die nodig zijn voor de SIM instellingen voor ECNI bepaald.

Opzet experiment

Een PBDE-standaard van 50 pg/ μl wordt geïnjecteerd en met een profile-meting van 32 scans per amu worden de SIM-instellingen bepaald. Er wordt gebruik gemaakt van GC-MS instellingen die in bijlage Q staan weergegeven.

Resultaten

Voor elke doelstof en de interne standaard zijn de SIM-instellingen bepaald. Een voorbeeld van profile scan zie figuur 12. Voor de interne standaard hebben alleen de ionen m/z 79,4¹ en 81,4 voldoende intensiteit en voor de doelstoffen zijn dit m/z 79,4; 81,4; 158,8; en 160,8. De molecuulmassa's hebben niet voldoende intensiteit om mee te worden genomen.

Discussie

Voor de interne standaard en de doelstoffen zijn eigenlijk slechts twee massafragment geschikt voor identificatie, maar voor de doelstoffen is er bij m/z 158,8 en 160,8 ook nog twee ionen met een intensiteit van ongeveer 20% van het bromide signaal. Bij lage concentraties die tegen het detectie-limiet zitten kunnen deze niet meer van de ruis worden onderscheiden.

Voor de identificatie is het eigenlijk vereist voor 3-5 massa's de onderlinge verhoudingen worden gecontroleerd, dit lijkt voor de vlamvertragers niet mogelijk. Met een optimalisatie van ionisatieproces kan misschien dit wel worden bewerkstelligd, maar dit zal moeten worden uitgezocht.

Conclusie

Voor SIM worden voor iedere doelstof de massa's 79,4; 81,4; 158,8 en 160,8 gescand.

4.5 Het bepalen van herhaalbaarheid voor de doelstoffen

Doel

In deze acquisitie wordt de herhaalbaarheid bepaald van de ratio's voor ECNI en tevens ook de herhaalbaarheid van de verhoudingen tussen de verschillende massafragmenten. Tevens kan ook de herhaalbaarheid van de retentietijd worden bepaald in dezelfde acquisitie.

Opzet experiment

Een 50 pg/ μ l standaard wordt in tienvoud gemeten in de SIM-mode (zie voor de instellingen bijlage Q).

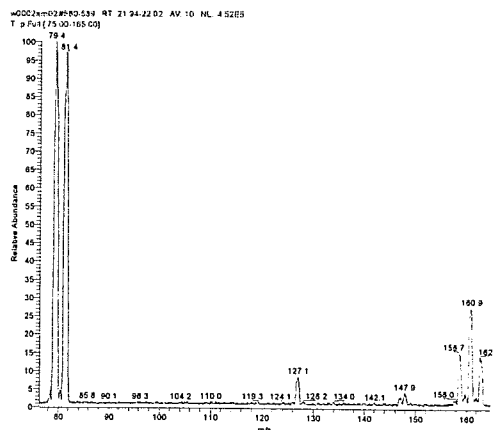
Resultaten

De resultaten en de berekening staan in bijlage J en in de tabel staan de resultaten samengevat voor het kwantificeerion (Q_1) m/z 79,4 die de grootste intensiteit heeft.

Discussie

Uit de resultaten blijkt dat de herhaalbaarheid van de responsratio's voor ECNI goed is. De spreiding hierin is zeer gering, maar zonder correctie van de interne standaard is de

Figuur 12 - Profile meting van BDE47 50pg/ μ l



Figuur 13 - Resultaten herhaalbaarheidsmeting voor m/z 79,4

Stof	Responsratio RSD %
BB52	-
BDE47	1,4
BDE100	2,7
BDE99	2,7
BDE154	2,9
BDE153	3,0

¹ De massa-as is bij deze acquisitie niet correct gekalibreerd (78,9 + 0,5) en deze moet na elke tuning wel worden gecontroleerd of deze is niet veranderd. Dit kan d.m.v. een profile-meting voor elke sequence.



spreading echter ongeveer 25%. Dit geeft goed aan hoe belangrijk de toevoeging van de interne standaard is voor de vlamvertrager analyse.

Conclusie

De herhaalbaarheid voor het meten van de responsratio's voor de doelstoffen met GC-ECNI-MS-SIM is $< 3\%$.

4.6 Het bepalen memory-effecten van doelstoffen en interne standaarden

Doel

Om te controleren of memory-effecten¹ voorkomen wordt er in een korte acquisitie bepaald of er aantoonbare memory-effecten zijn die de analyse kunnen verstoren.

Opzet experiment

Met de instellingen van GC-MS uit bijlage Q wordt eerst de hoogste PBDE-standaard gemeten en vervolgens wordt er iso-octaan geïnjecteerd om te controleren of er nog meetbare signalen van de doelstoffen en de interne standaard kunnen worden aangetoond.

Resultaten

Alleen voor de interne standaard is een meetbaar signaal teruggevonden in de blanco. Het signaal heeft een oppervlak van 2693 en dat is vergeleken met de oppervlak van de interne standaard in de hoge standaard 0,025%. Deze fout is verwaarloosbaar ten opzichte van het signaal van de interne standaard. De concentratie van de interne standaard moet in ECNI waarschijnlijk toch herzien worden (zit tegen verzadiging aan), daarom wordt er tijdens de stage geen maatregelen tegen genomen en wordt de fout verwaarloost.

Conclusie

Er zijn geen memory-effecten van de doelstoffen, maar zeer geringe memory-effecten van de interne standaard die verwaarloost kunnen worden.

¹ Sporen van de doelstoffen en de interne standaard uit de vorige run in het chromatogram van de huidige run worden memory-effecten genoemd en deze moeten ten allen tijden worden voorkomen.

4.7 Het indicatief vergelijken van S/R-verhoudingen van ECNI en EI

Om een goede indicatieve vergelijking te maken tussen EI of ECNI als ionisatiemethode voor de PBDE-analyse zijn de resultaten in bijlage O op een rijtje gezet. De gegevens staan in de onderstaande tabel samengevat.

Tabel 14 - Resultaten vergelijken ECNI en EI voor de vlamvertrageranalyse

Component	Signaal/Ruis [pg^{-1}]			
	<i>EI-full scan</i> <i>m/z 50-700</i>	<i>ECNI-full scan</i> <i>m/z 50-700</i>	<i>EI-SIM</i>	<i>ECNI-SIM</i>
IS	0,051	0,57	0,36	1,27
BDE47	0,070	0,49	0,25	0,88
BDE100	0,029	0,33	0,12	1,00
BDE99	0,024	0,30	0,19	0,82
BDE154	0,009	0,11	0,11	0,85
BDE153	0,007	0,08	0,16	0,48

Discussie

ECNI geeft voor full scan een respons winst van tien maal en voor SIM vijf maal. Dit geeft wel aan dat ECNI een grotere signaal/ruis-verhouding geeft voor de vlamvertragers en mede daarmee een lagere detectiegrens. Het is daarom aan te bevelen ECNI als ionisatie techniek te gebruiken voor de vlamvertragers en geen EI te gebruiken.

Het grote nadeel van EI is dat er veel lagere respons is dan met ECNI en hierdoor meer gevoelig voor apparatuur storingen en tijdens de EI-meting is duidelijk naar voren gekomen.

Conclusie

ECNI wordt als ionisatietechniek geprefereerd in plaats van EI. De signaal/ruis-verhoudingen zijn voor ECNI vijf tot tien maal beter dan voor ionisatie met EI.

4.8 Het schatten van de detectiegrens voor ECNI

Met de resultaten uit de vorige paragraaf kan een voorzichtige schatting gemaakt worden van de detectiegrens. En tevens kan ook een schatting gemaakt worden van de detectiegrens in de testmonsters. De indicatieve schatting van de detectiegrens in sediment kan als volgt worden berekend:

$$DG_i = \frac{SR_{DG}}{SR_i} \quad DG_{BDE47} = \frac{3}{0,88} = 3,4 \text{ pg} \approx 4 \text{ pg}$$

$$DGE_i = \frac{DG_i * 1000}{M} \quad DGE_{DG, BDE47} = \frac{3,4 * 1000}{8} = 0,43 \mu\text{g.kg}^{-1} \approx 0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$$

DG_i : Indicatieve detectiegrens component i [pg]

SR_{DG} : signaal/ruis-verhouding per definitie vereist voor de detectiegrens

SR_i : signaal/ruis-verhouding voor component [pg^{-1}]

DGE_i : Indicatieve detectiegrens in sediment testmonster [$\mu\text{g/kg}$]

M : geschatte inweeg testmonster ongeveer 8,0 gram bij de ASE [g]

In de onderstaande tabel staan voor de doelstoffen de indicatieve detectiegrens weergegeven voor GC-ECNI-MS.

Tabel 15 - Indicatieve berekening detectiegrens met signaal/ruis-verhoudingen per picogram

Component	Indicatieve detectiegrens $\text{pg} \cdot \mu\text{l}^{-1}$
BDE47	4
BDE100	3
BDE99	4
BDE154	4
BDE153	7

Discussie

Voor GC-ECNI-MS wordt de indicatieve detectiegrens voor de BDE47, 99, 100, 153 en 154 geschat op $0,5 \mu\text{g}/\text{l}$. In sedimenten zijn enkele testmonster opgewerkt en uit deze resultaten blijkt dat concentraties van doelstoffen kleiner dan $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ nog aan te tonen zijn in sediment met de huidige analysemethode en de detectiegrens wordt geschat op $0,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ in de extracten. Deze waarde voor de detectiegrens is een reële indicatieve waarde voor de detectiegrens voor PBDE's in extracten.

Conclusie

De detectiegrens voor de doelstoffen is indicatief bepaald op $0,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ marien sediment.

4.9 Het meten van een kalibratielijns voor GC-ECNI-MS-SIM

De kalibratiereeks is in drievoud gemeten en de resultaten staan in de onderstaande tabel. De meting is gerandomiseerd te meten. In bijlage M staan voor de doelstoffen BDE47, 99 en 153 de kalibratielijns weergegeven.

Tabel 16 - Gegevens kalibratielijns voor de doelstoffen ($\text{Responratio} = A \cdot \text{concentratie} + B$)

	Richtingscoëff. A	Asafsnede Y-as B	Cor. coëff. R	Cor. coëff. v/h gemiddelde R(gem.)
BDE47	0,00295	-0,0136	0,9983	0,9993
BDE100	0,00275	-0,0171	0,9971	0,9986
BDE99	0,00274	-0,0236	0,9964	0,9979
BDE154	0,00209	-0,0195	0,9950	0,9970
BDE153	0,00180	-0,0241	0,9929	0,9945

Voor de kalibratielijns kunnen op twee manieren de correlatiecoëfficiënt worden opgegeven. Er kan namelijk de correlatiecoëfficiënt van alle metingen worden opgegeven en een van de gemiddelde van de responratio's per concentratieniveau. De laatste methode is het meest gebruikelijk.

De extracten kunnen worden geïnterpoleerd in de kalibratielijns, maar er wordt geen betrouwbaarheidsinterval voor de extracten opgegeven. Om de reden dat de extracten slechts eenmaal zijn gemeten ten gevolge van de tijd.

Discussie

De kalibratielijns lijken en vrij goed lineair gedrag te vertonen in het concentratie gebied van 5-250 pg absoluut in de massaspectrometer..

Conclusie

De eerste indicatieve meting van een kalibratielijns met GC-ECNI-MS lijken de doelstoffen goed lineair gedrag te vertonen.

5. ORIËTERENDE METINGEN IN SEDIMENT EXTRACTEN

5.1 Inleiding

Het sediment wordt volgens het RIKZ-methode met de ASE geëxtraheerd. De extractie wordt uitgevoerd met hexaan/aceton-oplossing in de verhouding van 3 : 1. Vervolgens wordt het extract opgezuiverd over een aluminiumoxide/silicagel-kolom met een elutiemiddel van hexaan/ethylacetaat in de verhouding van 85 : 15. Het eluaat wordt met koperpoeder ontzwaveld en op eindvolume van 1 ml ingedampt. Zie voor een uitgebreide beschrijving van het uitvoering van deze extractieprocedure in bijlage P.

Er zijn een aantal sedimenten opgewerkt om indicatief te meten of PBDE's in sediment kunnen worden teruggevonden. Tevens is er blanco en een gespikt Waddenzee sediment meegenomen om kijken of er: a) geen contaminatie tijdens de extractie heeft plaatsgevonden en b) er inderdaad met de extractie- en opzuiveringsmethode PBDE's uit sediment worden geëxtraheerd. Ter controle of alle vlamvertragers wel van de aluminiumoxide/silicagelkolom geëluëerd zijn in de eerste fractie wordt er nog een tweede fractie over de kolom geëluëerd die afzonderlijk verder wordt opgewerkt.

5.2 Resultaten

5.2.1 Waarnemingen

- Na extractie met de ASE zijn de extracten vrij donker groengeel gekleurd en na de clean-up zijn de extracten lichtergeel van kleur.
- De blanco heeft ook een beetje gele kleur.
- Het indampen op het waterbad gaat zeer langzaam en daarom is de temperatuur naar 85 °C verhoogd om het indampen te bevorderen.
- Bij het indampen na extractie zijn in de ruwe extracten onderin de puntkolf twee vloeistoffassen te onderscheiden. De onderste fase $\pm 0,3$ ml wil niet mengen met de bovenste fase. Bij de tweede maal indampen, na de aluminiumoxide/silicagel-kolom, is deze onderste fase verwijderd.

Discussie

- De groengele kleur komt zeer waarschijnlijk van humuszuren en algenmateriaal die in het sedimentextracten aanwezig zijn. Na de clean-up blijft de kleur in verminderde aanwezig daardat het elutiemiddel bij deze methoden een polairder karakter heeft dan bij de PCB-opwerking. Bij een apolair oplosmiddel zullen deze humuszuren in een veel mindere mate van de kolom elueren.
- Een verklaring voor de gele kleur van de blanco is de enige mogelijkheid dat de gebruikte bom niet goed gereinigd is na gebruik. Om dit probleem te elimineren zullen de gebruikte bommen beter moeten worden gereinigd na gebruik.
- Het water moet de temperatuur 5°C, omdat door de aanwezigheid van ethylacetaat in het elutiemiddel het kookpunt van de oplossing verhoogd is (kookpunt ethylacetaat 77,1°C).

5.2.2 Analyse testmonster op de GC-ECNI-MS

Blanco

Tijdens de extractie met de ASE wordt voor en na de sequence een blanco extractie uitgevoerd. De blanco voor de sequence heeft als doel de ASE nogmaals te reinigen voordat de sequence start en wordt na het einde van de sequence uit de serie verwijderd. De blanco na de sequence wordt als blanco verder opgewerkt.

Uit de resultaten van de meting blijkt dat na analyse van de blanco geen PBDE's geen waarneembare pieken van de doelstoffen kunnen worden aangetoond.

Recovery bepaling extractie

De eerste en tweede fractie van het gespikte sediment uit de Waddenzee is geanalyseerd op de GC-ECNI-MS. In de eerste fractie van dit gespikte testmonster werden de doelstoffen teruggevonden met oppervlakten vergelijkbaar met die van de interne standaard.

Hierbij werd bepaald dat in de tweede fractie bij elutie over de aluminiumoxide/silicagel-kolom $< 0,5\%$ van de totale hoeveelheid PBDE's in het extract elueerd.

Testmonsters

De testmonsters zijn geanalyseerd en er zijn een aantal doelstoffen in teruggevonden. Deze zijn geïdentificeerd aan de hand van de relatieve retentietijden. Verder is de verhouding tussen de massa 79 en 81 gecontroleerd.

De verkregen oppervlakten voor massa 79 zijn de responsratio's uitgerekend en vervolgens de in de kalibratielijn geïnterpoleerd. De berekeningen en resultaten staan in N.

Tabel 17 - Resultaten indicatieve metingen van PBDE's in sedimenten

Doelstof	Waddenzee $\mu\text{g/kg}$	Terneuzen $\mu\text{g/kg}$	Vlissingen $\mu\text{g/kg}$
BDE47	1	1	1
BDE99	1	2	$< 0,3$
BDE100	1	$< 0,3$	1
BDE153	2	12	$< 0,3$
BDE154	$< 0,3$	2	$< 0,3$

Discussie

Met de recovery bepaling is aangetoond dat er met de huidige opwerkingsmethode vlamvertragers uit het sediment kunnen worden geëxtraheerd en na clean-up met de GC-ECNI-MS kunnen worden aangetoond in het extract. Tevens is er vastgesteld dat $>>99,5\%$ van PBDE's met 30 ml hexaan/ethylacetaat wordt geëluëerd van de kolom. De samenstelling van het elutiemiddel moet nog geoptimaliseerd worden. Er moet zo weinig mogelijk ethylacetaat in het elutiemiddel bevinden om polaire verontreinigingen uit van de kolom niet mee te elueren.

In de extracten zijn enkele doelstoffen teruggevonden, dit zijn met name BDE47, 99 en 153. De zijn in het literatuur onderzoek ook aangeduid als de meest voorkomende PBDE's. In de testmonster van Terneuzen is een indicatieve concentratie gevonden van BDE47+99 van $2 \mu\text{g/kg}$. De projectgroep DIFFCHEM heeft in 1995 voor BDE47+99 een waarde gerapporteerd van $2 \mu\text{g/kg}$ in de Schelde [paragraaf 2.2.6], deze waarden komen goed overeen.

Aan de van de chromatogrammen wordt de detectiegrens op $0,3 \mu\text{g/kg}$ geschat dit is $0,2 \mu\text{g/kg}$ lager dan indicatief is berekend.



5.3 Conclusies

- Met elutiemiddel hexaan/ethylacetaat in verhouding 85 : 15 wordt 99,5% van de aanwezige PBDE's met 30 ml val de aluminiumoxide/silicagel-kolom geëluëerd.
- In de testmonster worden diverse doelstoffen teruggevonden die boven de indicatieve detectiegrens liggen van 0,3 µg/kg.



AANBEVELINGEN

- De analysemethode met GC-ECNI-MS-SIM dient nog verder geoptimaliseerd te worden, maar lijkt veel belovend te zijn.
- De decabroomdifenylether is een zeer interessante PBDE en daarvoor moet nog een GC-MS methode voor ontwikkeld worden.
- Er moet een oplossing worden gevonden om de druk van methaan, moderatorgas bij ECNI, stabiel in te stellen. Een ander naaldventiel kan hier de oplossing voor zijn.
- Het voor de lager bromeerde BDE's aan te bevelen op en 50 m DB-5MS kolom te gebruiken met een interne diameter van 0,20 mm. Hiermee wordt een nog betere scheiding verkregen die voor de lager bromeerde BDE's gunstig zal zijn.
- De samenstelling van het elutiemiddel voor de clean-up dient geoptimaliseerd om de verontreinigingen die door de polaire fractie in het elutiemiddel mee elueren hiermee geminimaliseerd kan worden.
- Indicatief meten TBBA en HBCD wordt door het RIVO aanbevolen, echter deze zijn niet als analytisch standaard te verkrijgen.
- Voor ECNI moet een goed kalibratiegas worden gezocht waarmee goed de resolutie en de mass-as kan worden getund. Het huidige PFTBA is hier voor niet geschikt.
- Er moet nog geverifieerd worden of hot- of coldneedle significante verschillen geven als injectietechniek.



REFERENTIELIJST

Algemeen

- 1 Brominated Diphenyls Ethers, Environmental Health Criteria 162, Dr. G.J. van Esch, World Health Organization, Geneva, 1994
- 2 Polybrominated Biphenyls, Environmental Health Criteria 152, Dr W Gross, Dr J Kielhoorn, Dr C Melber, World Health Organization, Geneva, 1994
- 3 Flame Retardants: A General Introduction, Environmental Health Criteria 192, Dr GJ van Esch, World Health Organization, Geneva, 1997
- 4 Nylund K, Asplund L, Jansson B, Jonsson P, Litzen K, Sellström U (1992) Chemosphere 24: 1721
- 5 Polybrominated diphenylethers (PBDEs) in sediment and biota downstream of potential sources in the UK. Environ Pollut, in press, Allchin CR, Law RJ, Morris S, 1999
- 6 Bioaccumulatie en genotoxiciteit van polybromodifenylether vlam vertragers in relatie tot hun resistentie tegen in vitro biotransformatie door microsomale leverpreparaten van zeezoogdieren en vogels. Jan. P. Boon e.a., concept BEON Rapport, project NIOZ 95 M03
- 7 Polybrominated biphenyls and diphenylethers, Jacob de Boer, Karen de Boer, Jan P. Boon, RIVO/NIOZ
- 8 Sellström U (1996) Polybrominated Diphenyl Ethers in the Swedish environment. Licentiate thesis, ITM-Rapport 1996 45, Stockholm University, Stockholm, Sweden
- 9 Bijlage 23 Analyse PBB's/PBDE's, Protocolen t.b.v. LOES, Jacob de Boer, RIVO, IJmuiden.
- 10 Needham LL, Burse VW, Price HA (1981) J Assoc Off Anal Chem 64: 1134
- 11 Fries GF (1985) CRC Crit Rev. Toxicol 16:105
- 12 Willet LB, Brumm CJ, Williams CL (1978) J Agric Food Chem 26: 122
- 13 Boer J de (1995) Analysis and biomonitoring of complex mixtures of persistent halogenated micro-contaminants. Ph.D. Thesis, Free University, Amsterdam, The Netherlands
- 14 Yamamoto H, Okumura T, Nishikawa Y, Knishi H (1998) J Assoc Off Anal Chem 80: 102
- 15 Örn U, Eriksson L, Jakobsson E, Bergman Å, (1996) Acta Scandinavica 50: 802
- 16 Sellström U, Kierkegaard, Wit C de (1999) Organohalogen Compounds 40: 383
- 17 Sellström U, Kierkegaard A, Wit C de, Jansson B (1998) Environ Toxicol Chem 17: 1065
- 18 Colborn T, Saal FS van, Soto AM (1993) Environ Health Perspect 101: 378
- 19 Anon (1997) Report of the results of the one-off survey DIFFCHEM. Oslo and Paris Commissions, Working Group on concentrations, trends and effects of substances in the marine environment (SIME), London, UK
- 20 Polybrominated Biphenyls and Diphenylether Flame Retardants: Analysis, Toxicity, and Environmental Occurrence Pijnenburg AMCM, Everts JW, Boer J de, Boon JP, Rev. Environ Contam Toxicol 141: 1, New York, 1995
- 21 Do flame retardants threaten ocean life, J de Boer, PG Wester, HJC Klammer, WE Lewis, JP Boon, Nature vol 394, 2 July 1998
- 22 Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants in blue mussels, Gustafson K, Björk, Bureau S, Gilek M, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol 18 pp 1218-1224, 1999
- 23 Dietary Uptake and Biological Effects of Decabromodiphenyl Ether in Rainbow Trout Kierkegaard A, Balk L, Tjarnlund, Wit CA de, Jansson B, Environ. Sci. Technol. 1999, 33, p 1612-1617
- 24 Trac: Trends in analytical chemistry, Smedes F, Boer J de, Elsevier (reprint from trends in the analytical chemistry, vol 16, no. 9) 1997

- 25 Quality Peak Identification Data system (QPID), Loon WMGM van, Leonards PEG, Stee LLP van, Brinkman UA Th, Vakgroep Analytische Chemie, Vrij Universiteit, Amsterdam, 27 aug. 1999 (Haren)
- 26 The Standard, Polybrominated difenylethers - Environmental Contaminants of Concern Vol. 4, No.1, june 99, Cambridge Isotope Laboratories
- 27 Isolation and identification of tetrabromobisphenol-S-bis(2,3-dibromopropyl ether) as flame retardant in polypropylene, Dettmer FT, Wich H, Boer J de, Bahadir M, Chemosphere, vol 39, no 9 pp 1523-1532, 1999
- 28 Overview of bromodiphenylether data in aquatic biota and sediment, Boer J de, Dao QT, RIVO Report C020/93, 15 september 1993
- 29 Organohalogen Compounds, Volume 38, Human Exposure Epidemiology Risk Assessment and Management, 18th Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants, Stockholm, Sweden, August 17-21, 1998
- 30 Capillary gas chromatography for the determination of halogenated micro-contaminants, Boer J de, Journal of Chromatography A, 843 (1999) 179-198, Elsevier
- 31 Polychlorinated Diphenylethers: Origen, Analysis, Distibution, and Toxicity in the Marine Environment, Boer J de, Denneman M, Rev Environ Contam Toxicol 157: 131-144, © Springer-Verlag 1998
- 32 Moedermelk minder brandbaar, Didde René, wetenschap, de Volkskrant, 9 oktober 1999
- 33 Vorming van polygehalogeneerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen tijdens thermische ontledingsprocessen, Luijk R, Academisch Proefschrift, Universiteit van Amsterdam, 25 mei 1993
- 34 Application Note Env 10, Polybrominated difenylethers - Environmental Contaminants of Concern, Cambridge Isotope Laboratories
- 35 Voinov VG, El'kin Yu, ea, Use of mass spectrometry for the detection and identification of bromine-containing diphenyl ethers, Journal of Chromatography 586 (1991), p 360-362, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam
- 36 Sjördin A, Jacobsson E, Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product Bromkal 70-5DE, Journal of Chromatography 822 (1998), p 83-89, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam
- 37 Haglund PS, Zook DR, ea, Identification and Quantification of Polybrominated Diphenyl Ethers and Methoxy-Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Biota, Environ Sci Technol (1997), 31, p 3281-3287
- 38 Jansson B, Andersson R, ea, Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol 12, p 1163-1174, 1993
- 39 Kok de JJ, Kok de A, Brinkman A, Analysis of polybrominated aromatic ethers, Journal of Chromatography, 171 (1979), p 269-278, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam
- 40 Watanabe I, ea, Polybrominated biphenyl ethers in marine fish, shellfish and river and marine sediments in Japan, Chemosphere Vol. 16, Nos 10-12, p 2389-2396, 1987
- 41 Tijdbom van brandvertragers tikt door, Consumentengids augustus 1995, p 514-515
- 42 Ikonomou MG, Crewe N, ea, Polybrominated-diphenyl-ethers in Biota Samples from Costal British Columbia, Canada, Organohalogen compounds, Vol 40 (1999), p 341
- 43 Wit de CA, Organohalogen compounds, Vol 40 (1999), p 329
- 44 Jansson B, Andersson R, ea, Multiresidu method for gc analysis of some polychlorinated and polybrominated pollutants in biological samples, Fresenius J Anal Chem (1991) 340, p 439-445
- 45 Factsheet: Broomhoudende brandvertragers, Greenpeace
- 46 Lindström G, Current level of BDE47 in human adipose tissue in Sweden, diox'98
- 47 Klaessens J, Leeuwen H, Praktische statistiek voor het laboratorium, tenHagenStam, 1996
- 48 En goed verslag, Laan R van der, Kooij A van der, derde druk, 1983
- 49 Chromatografie in de praktijk GC, Baars Ben, Ten Hagen Stam b.v., Den Haag, september 1996

*RIKZ*

- 50 Standaard Voorschrift A034, Het vriesdrogen van sediment en organismen t.b.v. de analyse van anorganische en organische microverontreinigen, Jong AS de, versie 1.2, 1999
- 51 Standaard Voorschrift A069, Sediment - Zeven t.b.v. de analyse van anorganische en organische microverontreinigen, Nummerdor GAN, versie 2.1, 1998
- 52 Standaard Voorschrift A406, Sediment - Voorschrift voor de bepaling van de gehalten van enkele PCB's en HCB m.b.v. GC, Hermans JH, versie 2.0, 1999
- 53 Standaard Voorschrift A413, Bereiding van kalibratie-oplossingen voor organische microverontreinigen, Hermans JH, versie 2.0, 1998
- 54 Handleiding nr. HL024H, Bediening Accelerated Solvent Extractor, Koning K, versie 1.0, 1998
- 55 Concept Voorschrift, Sediment - Extractie van sediment monsters m.b.v. ASE, Koning K, 1999
- 56 Concept voorschrift, Sediment - Bemonstering met de boxcorer, Nummerdor G
- 57 Verslag van korte stage gebromeerde vlamvertragers RIVO, RIKZ/IT-99.648, van Loon, WMGM, 1999

Websites

- 58 <http://www.ebfrip.org/mission.html>
- 59 <http://www.zeeland-seaprots.com/terneuzen/b-broomchemie.html>



BIJLAGEN

**Bijlage A - Systematische nummering van de PCB's**

No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure
Monochlorobiphenyls		Tetrachlorobiphenyls		Pentachlorobiphenyls		Hexachlorobiphenyls	
1	2	52	2,2',5,5'	105	2,3,3',4,4'	161	2,3,3',4,5',6
2	3	53	2,2',5,6'	106	2,3,3',4,5	162	2,3,3',4',5,5'
3	4	54	2,2',6,6'	107	2,3,3',4',5	163	2,3,3',4',5,6
Dichlorobiphenyls		55	2,3,3',4	108	2,3,3',4,5'	164	2,3,3',4',5',6
4	2,2'	56	2,3,3',4'	109	2,3,3',4,6	165	2,3,3',5,5',6
5	2,3	57	2,3,3',5	110	2,3,3',4',6	166	2,3,4,4',5,6
6	2,3'	58	2,3,3',5'	111	2,3,3',5,5'	167	2,3',4,4',5,5'
7	2,4	59	2,3,3',6	112	2,3,3',5,6	168	2,3',4,4',5',6
8	2,4'	60	2,3,4,4'	113	2,3,3',5',6	169	3,3',4,4',5,5'
9	2,5	61	2,3,4,5	114	2,3,4,4',5	Heptachlorobiphenyls	
10	2,6	62	2,3,4,6	115	2,3,4,4',6	170	2,2',3,3',4,4',5
11	3,3'	63	2,3,4',5	116	2,3,4,5,6	171	2,2',3,3',4,4',6
12	3,4	64	2,3,4',6	117	2,3,4',5,6	172	2,2',3,3',4,5,5'
13	3,4'	65	2,3,5,6	118	2,3',4,4',5	173	2,2',3,3',4,5,6
14	3,5	66	2,3',4,4'	119	2,3',4,4',6	174	2,2',3,3',4,5,6'
15	4,4'	67	2,3',4,5	120	2,3',4,5,5'	175	2,2',3,3',4,5',6
Trichlorobiphenyls		68	2,3',4,5'	121	2,3',4,5',6	176	2,2',3,3',4,6,6'
16	2,2',3	69	2,3',4,6	122	2',3,3',4,5	177	2,2',3,3',4',5,6
17	2,2',4	70	2,3',4',5	123	2',3,4,4',5	178	2,2',3,3',5,5',6
18	2,2',5	71	2,3',4',6	124	2',3,4,5,5'	179	2,2',3,3',5,6,6'
19	2,2',6	72	2,3',5,5'	125	2',3,4,5,6'	180	2,2',3,4,4',5,5'
20	2,3,3'	73	2,3',5',6	126	3,3',4,4',5	181	2,2',3,4,4',5,6
21	2,3,4	74	2,4,4',5	127	3,3',4,5,5'	182	2,2',3,4,4',5,6'
22	2,3,4'	75	2,4,4',6	Hexachlorobiphenyls		183	2,2',3,4,4',5',6
23	2,3,5	76	2',3,4,5	128	2,2',3,3',4,4'	184	2,2',3,4,4',6,6'
24	2,3,6	77	3,3',4,4'	129	2,2',3,3',4,5	185	2,2',3,4,5,5',6
25	2,3',4	78	3,3',4,5'	130	2,2',3,3',4,5'	186	2,2',3,4,5,6,6'
26	2,3',5	79	3,3',4,5'	131	2,2',3,3',4,6	187	2,2',3,4',5,5',6
27	2,3',6	80	3,3',5,5'	132	2,2',3,3',4,6'	188	2,2',3,4',5,6,6'
28	2,4,4'	81	3,4,4',5	133	2,2',3,3',5,5'	189	2,3,3',4,4',5,5'
29	2,4,5	Pentachlorobiphenyls		134	2,2',3,3',5,6	190	2,3,3',4,4',5,6
30	2,4,6	82	2,2',3,3',4	135	2,2',3,3',5,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
31	2,4',5	83	2,2',3,3',5	136	2,2',3,3',6,6'	192	2,3,3',4,5,5',6
32	2,4',6	84	2,2',3,3',6	137	2,2',3,4,4',5	193	2,3,3',4',5,5',6
33	2',3,4	85	2,2',3,4,4'	138	2,2',3,4,4',5'	Octachlorobiphenyls	
34	2',3,5	86	2,2',3,4,5	139	2,2',3,4,4',6	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
35	3,3',4	87	2,2',3,4,5'	140	2,2',3,4,4',6'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
36	3,3',5	88	2,2',3,4,6	141	2,2',3,4,5,5'	196	2,2',3,3',4,4',5,6'
37	3,4,4'	89	2,2',3,4,6'	142	2,2',3,4,5,6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
38	3,4,5	90	2,2',3,4',5	143	2,2',3,4,5,6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
39	3,4',5	91	2,2',3,4',6	144	2,2',3,4,5',6	199	2,2',3,3',4,5,5',6'
Tetrachlorobiphenyls		92	2,2',3,5,5'	145	2,2',3,4,6,6'	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
40	2,2',3,3'	93	2,2',3,5,6	146	2,2',3,4',5,5'	201	2,2',3,3',4,5',6,6'
41	2,2',3,4	94	2,2',3,5,6'	147	2,2',3,4',5,6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
42	2,2',3,4'	95	2,2',3,5',6	148	2,2',3,4',5,6'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
43	2,2',3,5	96	2,2',3,6,6'	149	2,2',3,4',5',6	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
44	2,2',3,5'	97	2,2',3',4,5	150	2,2',3,4',6,6'	205	2,3,3',4,4',5,5',6
45	2,2',3,6	98	2,2',3',4,6	151	2,2',3,5,5',6	Nonachlorobiphenyls	
46	2,2',3,6'	99	2,2',4,4',5	152	2,2',3,5,6,6'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
47	2,2',4,4'	100	2,2',4,4',6	153	2,2',4,4',5,5'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
48	2,2',4,5	101	2,2',4,5,5'	154	2,2',4,4',5,6'	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
49	2,2',4,5'	102	2,2',4,5,6'	155	2,2',4,4',6,6'	Decachlorobiphenyl	
50	2,2',4,6	103	2,2',4,5',6	156	2,3,3',4,4',5	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
51	2,2',4,6'	104	2,2',4,6,6'	157	2,3,3',4,4',5'		
				158	2,3,3',4,4',6		
				159	2,3,3',4,5,5'		
				160	2,3,3',4,5,6		

Bron : Boer J de (1995) Analysis and biomonitoring of complex mixtures of persistent halogenated microcontaminants. Ph.D. Thesis, Free University, Amsterdam, The Netherlands

Bijlage B - Inventarisatie chemicaliën

Voor het project vlamvertragers is een inventarisatie gemaakt van alle beschikbare polybroomdifenylethers, potentiële interne standaarden en technische vlamvertragers mengsels. De onderstaande tabel geeft overzicht wat er te verkrijgen is aan standaarden voor de gebromeerde difenylethers. Gewenste standaarden van PBDE die niet in de tabel vermeld staan kunnen soms door de leverancier wel geleverd worden, daarom is het raadzaam altijd met de leverancier contact op te nemen. Een indicatieprijs voor de commercieel verkrijgbare PBDE is F1200,- exclusief BTW (najaar 1999) en BDE209 zijn de kosten slechts F 100,-.

Tabel 18 - Inventarisatie van commercieel verkrijgbare polybroomdifenylether standaarden

BDE No.	Br No.	Structuur	Leverancier	Zuiverheid	Concentratie mg.l ⁻¹	Oplosmiddel	Hoeveelheid
1	1	2	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
2	1	3	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
3	1	4	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
7	2	2,4	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
8	2	2,4'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
10	2	2,6	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
11	2	3,3'	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
12	2	3,4	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
13	2	3,4'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
15	2	4,4'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
17	3	2,2',4	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
25	3	2,3',4	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
28	3	2,4,4'	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
30	3	2,4,6	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
32	3	2,4',6	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
33	3	2',3,4	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
35	3	3,3',4	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
37	3	3,4,4'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
47	4	2,2',4,4'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
49	4	2,2',4,5'	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
60	4	2,3',4,4'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
66	4	2,3,4,4'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
71	4	2,3',4',6	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
75	4	2,4,4',6	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
77	4	3,3',4,4'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
77	4	3,3',4,4' (¹³ C ₁₂ , 99%)	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
85	5	2,2',3,4,4'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
99	5	2,2',4,4',5	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
100	5	2,2',4,4',6	1, 2	90%	50	nonaan	1,2 ml
116	5	2,3,4,5,6	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
119	5	2,3',4,4',6	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
138	6	2,2',3,4,4',5'	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
140	6	2,2',3,4,4',6'	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
153	6	2,2',4,4',5,5'	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
154	6	2,2',4,4',5,6'	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
155	6	2,2',4,4',6,6'	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
166	6	2,3,4,4',5,6	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
181	7	2,2',3,4,4',5,6	1	90%	50	nonaan	1,2 ml
190	7	2,3,3',4,4',5,6	2	90%	50	nonaan	1,2 ml
209	10	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	3	99,5%	n.v.t.	n.v.t.	100 mg
209	10	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	3	n.s.	10	n.s.	10 ml

n.s. : niet gespecificeerd door de leverancier in de catalogi

n.v.t. : niet van toepassing



Tabel 19 - Technische vlamvertragers mengsels

Omschrijving	Mengselcode	Hoeveelheid
Decabromobiphenylether (tech.)	DE-83R-Great Lakes	500 mg
Octabromodiphenylether (tech.)	DE-79-Great Lakes	500 mg
Tetrabroombisfenol-A (tech.)	BA-59P-Great Lakes	500 mg
Hexabroomcylcododecaan (tech.)	CD-75P-Great Lakes	500 mg

Tabel 20 - Potentiële interne standaarden (vet weergegeven heeft de voorkeur)

Stof	Leverancier	Zuiverheid	Concentratie	Oplosmiddel	Hoeveelheid
2,2',5,5'-tetrabromobifenyyl	2, 3	n.s.	n.v.t.	n.v.t.	20 mg
2,2',4,5,5'-pentabromobifenyyl	2, 3	n.s.	n.v.t.	n.v.t.	5 mg
Dechlorane® (Mirex)	2, 3	gecertificeerd	n.v.t.	n.v.t.	250 mg
2,2',5,6'-tetrachlorobifenyyl	2, 3	n.s.	n.v.t.	n.v.t.	10 mg
Octachloronaphthalene	2, 3	n.s.	10 ng/µl	iso-octaan	10 ml
Octachloronaphthalene	2	n.s.	n.v.t.	n.v.t.	5 mg
Decachlorobifenyyl	2, 3	gecertificeerd	n.v.t.	n.v.t.	20 mg
2,3,3',5,6-pentachlorobifenyyl	2, 3	n.s.	n.v.t.	n.v.t.	5 mg
2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobifenyyl	2, 3	n.s.	n.v.t.	n.v.t.	5mg

n.s. : niet gespecificeerd door de leverancier in de catalogi

n.v.t. : niet van toepassing

Tabel 21 - Leveranciers van chemicaliën (C.N. Schmidt vertegenwoordigt Promochem in Nederland)

1	Cambridge Isotope Laboratories Inc 50 Frontage Road Andover MA 01810-5413 USA Tel: 800.322.1174 (USA) Fax: 978.749.8000	E-mail: cilsales@isotope.com URL: http://www.isotope.com
2	C.N. Schmidt B.V. Jan Rebelstraat 8 1069 CB Amsterdam Tel: 020-6196444 Fax: 020-6195726	
3	Dr. Ehrenstorfer Brunschwig Chemie PO.Box 74213 1070 BE Amsterdam Tel: 020-6113133 Fax: 020-6137596	E-mail: info@analytical-standards.com URL: http://www.analytical-standards.com
	Promochem URL: http://www.promochem.com	



Bijlage C - Werkplan stage-onderzoek

ONTWIKKELING VAN EEN ANALYSEMETHODE VOOR BROOMHOUDENDE VLAMVERTRAGERS IN SEDIMENT MET GC-MS

J.H. Jorritsma, W.M.G.M. van Loon

11 oktober 1999

Inleiding

In het mariene milieu (biota en sediment/zwevend stof) worden het laatste decennium toenemende concentraties van polybroomdifenyylethers (PBDE's) gemeten. De concentraties van polybroombifenylen (PBB's) zijn relatief laag ten opzichte van die van PBDE's en lijken verder te verlagen. Deze stoffen worden toegevoegd als brandvertragers aan allerlei kunststoffen en spoelen langzaam uit in het milieu. In Nederland wordt alleen door het Rijksinstituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) te IJmuiden analyses van PBDE's en PBB's hoofdzakelijk in biota, en in mindere mate in sediment, uitgevoerd. Het laboratorium ITL van het RIKZ te Haren heeft belangstelling om een analysemethode voor broomhoudende vlamvertragers in sediment/zwevend stof op te zetten. In dit kader zal Jorrit Jorritsma verkennend onderzoek gaan doen aan de GC-MS analyse van broomhoudende vlamvertragers. Hierbij zal hij worden begeleid door Willem van Loon van ITL Haren.

Gezien het beperkte tijdsbestek van de stage van Jorrit is het van belang om tot een afbakening van het ontwikkelingswerk te komen wat in deze periode naar verwachting goed kan worden afgerond. De opzet is om de GC-MS analyse van broomhoudende vlamvertragers in essentie goed op te zetten en uit te testen. Hierbij zullen ook diverse sedimentextracten, welke zijn opgewerkt volgens de standaard RIKZ opwerkingsmethode voor PCB's, worden gemeten. Het ligt echter niet in de bedoeling om in de stage te gaan werken aan het optimaliseren van de extractie- en clean-up methode. Hier zal in voorjaar 2000 door een analist van ITL aan gaan worden gewerkt.

Het is uit de literatuur bekend dat PBDE's in aanzienlijk hogere concentraties (circa factor 50) in sediment voorkomen dan PBB's. Hier komt bij dat de productievolumes van PBDE's nog steeds toenemen, terwijl mogelijk PBB's steeds minder worden gebruikt. Dit kan een goede reden zijn de analyse van broomhoudende vlamvertragers te beperken tot PBDE's; hetgeen het methodenontwikkelingstraject zou vereenvoudigen. Hiervoor moet echter eerst worden aangetoond, dat in het Nederlandse mariene milieu PBDE's in aanzienlijk hogere concentraties voorkomen dan PBB's. Verder moet kunnen worden aangetoond dat de ecotoxiciteit van PBB's niet hoger is dan die van PBDE's.

Activiteiten

- Literatuur verzamelen over PBDE- en PBB-congeneren en inventariseren.
- Het inventariseren van PBDE- en PBB-congeneren welke daadwerkelijk in sediment en in biota worden aangetroffen.
- Het inventariseren welke PBDE- en PBB-congeneren commercieel verkrijgbaar zijn.
- Het volgen van een korte stage in de analyse van broomhoudende vlamvertragers bij het RIVO.



- Het inwerken op de Automass GC-MS.
- Het maken van calibratiestandaarden.
- Het opzetten van een GC-MS analysemethode.
 - testen van hot-splitless injectie.
 - testen van een korte kolom methode.
 - het testen van een SIM-methode.
 - kiezen en testen van een interne standaard.
Voor een goede interne standaard keuze gaan wij ons bij het RIVO oriënteren
- Oriënterende recovery-metingen met PBB's en PBDE's met standaard PCB-methode.
- Oriënterende metingen van sedimentextracten op de detecteerbaarheid van de PBDE's en PBB's en globale indruk van de verhoudingen van PBB's/PBDE's.
- Het indicatief meten van enkele prestatiekenmerken van de GC-MS analyse voor geselecteerde PBDE's en evt. PBB's in extracten:
 - detectiegrenzen
 - herhaalbaarheden
 - lineariteit
- Het opstellen van een eerste versie van de analysevoorschrift van vlamvertragers.
- Het schrijven van een stageverslag over bovengenoemde onderzoeksactiviteiten.
N.B.: Hierbij worden concept verslagen ingeleverd en de definitieve versie wordt d.m.v. een paraaf door het R.I.K.Z. toestemming verleend voor inzage aan derden.
- Het geven van een presentatie over de onderzoeksresultaten binnen RIKZ te Haren.

Referentie

- J. de Boer, K. de Boer and J.P. Boon, Polybrominated biphenyls and diphenylethers, submitted for publication, 1999.

Bijlage D - Literatuuroverzicht van de analysegegevens van PBDE's in sediment/ zwevend stof

Ref	Extractie	Clean-Up	GC Temp. programma	Injectietechniek	Kolom	Draaggas	Detectie	Interne standaard	Opmerking
4	Centrifuge-extractie 60 min met acetone (40ml) en vervolgens 30 min. met acetone/n-hexaan (3:1).	Wassen met 2-propanol, TBA-sulfiet reagens en vervolgens met water en vervolgens centrifugeren.	BT: 180°C TD: 2 min rate #1: 20°C/min rate #1 ET: 220°C rate #2: 5°C/min rate #2 ET: 310°C TD: 20 min	IT: 250 °C	HP Ultra 2 KL: 25m ID: 0,20mm FD: 0,33µm	Helium	MS-ECNI Ionenbron-T: 150°C Elektronen energie: 70 eV Reactiegas: methaan 0,4 torr	• Dechlorane® (Mirex) • 2,2',5,6'-tetrachlorobiphenyl • Octachloronaphthalene	• Inweeg sediment ongeveer 15-20 g • Eindvolume 0,1 ml • Informatie over spiken
5	Soxhlet-extractie met acetone/n-hexaan (1:1) gedurende 4 uur.	Kolom met 3 gram gedeactiveerd alumina (5% water)	BT: 90°C (2 min) rate #1: 15°C/min rate #1 ET: 165°C rate #2: 20°C/min rate #2 ET: 285°C (DBE209 ET 295°C) ET blijft gehandhaafd tot een totale run tijd van 120 min.	Injector : Splitless IT: 270°C	DB-5- capillaire kolom KL: 60m ID: 0,25mm FD: 0,25µm (DBE209 25m KL, 0,2mm ID, 0,33µm FD)	-	Ion-trap Transfer line: 295°C Ionenbron-T: 280°C (BDE209 IS: 220°C) Elektronen energie: 70 eV Electron-impact werkt ook	• Decachlorobiphenyl	• Veel cijfers over metingen in sediment en beestjes e.d.
7	Extractie met acetone/n-hexaan (1:9) Opmerking is verder synchroon aan de PCB opwerking	Florisil kolom	tussen de 240°C-300°C	-	methyltype: SE-30, OV-1, OV-101 methyl + 5% fenyl groepen: DB-5, SE-54, CP Sil 8 CB		MS-EI/ECNI Voordeel van chem. ion. is dat deze 10 maal gevoeliger is dan een ECD	-	• Hexaan of iso-octaan worden als oplosmiddelen gebruikt • hoge gechloreerde PCB's en PCT's kunnen de analyse storen
9	Soxhlet-extractie met 150 ml acetone/n-hexaan (1:3 v/v) bij 70°C gedurende 8 uur. Indampen tot 1,5ml en opnemen in iso-octaan.	Fractionering over een 1,6g silica gel kolom gedeactiveerd met 2% milli-Q water.			CP Sil 8 KL: 50m DecaBDE kan ook op de ECD KL: 10m		GC/MS-ECNI Interne standaard monitoren op m/z=324 en 326 Broomcomponenten op m/z=79, 81, 159 en 161	• CB112	• Artikel van toepassing op water, zwevende stof, rioolslib en sediment.
14	SPED-C ₁₈ extractie disk	-	BT: 120°C (2min) rate #1: 30°C/min rate #1 ET: 255°C rate #2: 10°C/min rate #2 ET: 295°C	Injectie: 1µl Injector T: 350°C	DB-1 cross-linked met een methyl silicone met: ID: 0,32mm FD: 0,1µm KL: 5m	Stikstof flow: 4,4ml/min	ECD	-	• Methode is alleen gericht op decaBDE.
15	-	-	BT: 80°C (1min) rate #1: 30°C/min (200°C) rate #2: 10°C/min (280°C) TD: 10 min	Injector T: 260°C	DB-5 KL: 30m ID: 0,25mm FD: 0,25µm	Helium	MS-EI Ionenbron-T: 150°C scan: 50-700amu	-	• Informatie over de synthese van deze stoffen • MS m/z informatie van de di-hexaBDE
17	Centrifuge-extractie 60 min met acetone en vervolgens 30 min met acetone/n-hexaan mengsel.	Wassen NaCl/NaH ₂ PO ₄ buffer en vervolgens met indampen tot 2ml. Vervolgens wordt zwavel er uitgehaald met ionpaar extractie en vervolgens met zwavelzuur behandelen.	BT: 80°C (2min) rate #1: 25°C/min rate #1 ET: 240°C (voor BDE209 20°C/min tot ET van 280°C) rate #2: 4°C/min rate #2 ET: 315°C TD: 50 min (voor BDE209 5°C/min (315°C) en TD: 17 min)	Injector: Splitless Injector T: 270°C (IT: 280°C voor BDE209) Splitless tijd: 1,5 min	DB5MS KL: 30m ID: 0,25mm FD: 0,25µm (KL: 15m voor de analyse van BDE209)	-	MS-ECNI Ionenbron-T: 200°C (BDE209 IS: 220°C) Elektronen energie: 70 eV	• Dechlorane® (IS) • Methyl sulfone van CB174, 3-MeSO ₂ CB174-(MeSO) ₂ wordt als injectie standaard gebruikt	• Inweeg sediment ongeveer 10 g. • Informatie over spiken staat op blz. 1067.

Ref	Extractie	Clean-Up	GC Temp. programma	Injectietechniek	Kolom	Draaggas	Detectie	Interne standaard	Opmerking
19	Centrifuge met aceton voor 5 gram sediment plu 3,5 ml milli-Q water. Staat zeer nauwkeurig besproken.	Elementaire zwavel wordt verwijderd door ionpaar extractie met tetrabutylammonium sulfiet en 2-propanol. Hierna fractienering met HPLC.	BT: 80°C (2min) rate #1: 25°C/min rate #1 ET: 200°C (voor BDE209 20°C/min tot ET van 280°C) rate #2: 4°C/min rate #2: 315°C TD: 21 min (voor BDE209 5°C/min tot 315°C en TD: 17 min)	Injector: Splitless Injector T: 270°C Splitless tijd: 1,5 min	DB-5MS KL: 30m (KL is 15m voor BDE209) ID: 0,25 mm FD: 0,25µm		GC/MS-ECNI Ionenbron-T: 200°C (220°C voor BDE209) Transfer line: 300°C Elektronen energie: 70 eV Emissie stroom: 150µA Reactiegas: ammonia Monitoring m/z= -79 en -81.	Dechlorane ^o -603 • 2,2',5,5'-tetrabromobiphenyl (BB52) • 2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl (CB189)	• Extractie e.d. allemaal in bruingswerk behalve de vial die zijn met aluminiumfolie afgesloten • Eindvolume 1,0 ml en dan spiken. • Methode voor VV's en PCB's
26		GPC en vervolgens silica gel/ zwavelzuur					GC/MS-ECNI scannen m/z 79 en 81 GC/ECD		• Veel informatie over standaarden
30	Enkele technieken genoemd, maar er wordt niet verder op in gegaan. ASE, SFE, microwave extraction, vloeistof-vloeistof- en soxhlet-extractie en verdamping	GPC, zwavelzuur of koperpoeder voor zwavel			SE-30 SE-54 CP Sil 8 DB-5 CP Sil 19		ECD en MS EI of ECNI Bij gebruik van ECNI moet er rekening worden gehouden dat het type reactiegas de data sterk kan beïnvloeden.		• Algemeen artikel die veel basis informatie bevat. • BDE47,99 zijn de meest detecteerde ondanks productie bijna geheel BDE209 gericht.
36				Splitless	DB-5MS	Helium	GC-MS/ECNI Ionenbron-T: 200°C Elektronen energie: 70 eV Reactiegas: ammonia Monitoring m/z 79,81 en 237/239 voor IS GC-MS Ionenbron T: 230 °C	Dechlorane 603	• Tabel 1, 2, 3 en 4 zijn zeer interessant. Veelinfo over kolomen, congenen en samenstelling bromkal 70-5DE • Oplosmiddel is iso-octaan
39									• Bromikal 82-0 DE (deca-BDE)

BT begintemperatuur ID inwendige diameter Ref referentienummer (zie referentielijst)

ET eindtemperatuur IT injector temperatuur T temperatuur

FD filmdikte KL kolom lengte TD tijdsduur

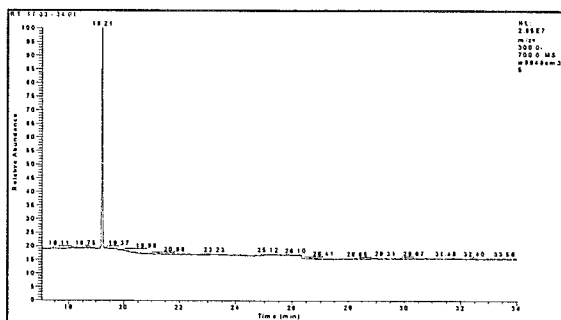
Bijlage E - Literatuuroverzicht van de analysegegevens van PBDE's in biota

Ref	Extractie	Clean-Up	GC Temp. programma	Injectietechniek	Kolom	Draaggas	Detectie	Interne standaard	Opmerking
6	-	-	90°C- 300°C met 20°C/min totale tijd is 28 min.	Injectie: 1µl Injector T: 250°C	CP-Sil-8CB KL: 25m ID: 0,32mm FD: 0,12µm (instellingen voor de BDE209)	Waterstof lineaire gassnelheid 107cm/s	ECD	-	<ul style="list-style-type: none"> Extractie technieken die genoemd staan zijn van toepassing op biologische monsters ID moet $\geq 0,25$mm zijn, anders veel last van tailing van de BDE209-piek
12	Meervoudige extractie met di-ethyl- en petroleumether (zie tabel 1 blz. 123). Deze beschreven extractie is bedoeld voor plasma, faeces, melk en gal.	Florisil, silica gel en natriumsulfaat kolom.	Oven (constant) : 260°C	Injector : 300°C	Gepakte kolom KL: 0,5m ID: 3mm 5% OV-17 op 80/100 mesh Gas-Chrom Q en silanized met Silyl-8	5%-melhaan/ 95%-argon druk: $2,1 \cdot 10^{-4}$ kg.m ⁻² flow: 120 ml/min	2 ECD's	-	<ul style="list-style-type: none"> Er wordt geadviseerd met wegwerpglaswerk te werken om de reden dat de broomverbindingen slecht met zeer veel inspanningen van het glaswerk zijn te verwijderen. Dit voorkomt contaminatie van de monsters en standaarden.
20	Extractie met dichloromethaan/n-pentaan. Deze beschreven extractie is bedoeld voor voedsel voor dieren.	<ul style="list-style-type: none"> Aluminium/SiO₂-kolom SX-3 biobeads gel permeation en silica gel chromatografie 	240°C-300°C	-	SE-30, OV-1, OV-17	-	ECD, MS-EI/ECNI	-	<ul style="list-style-type: none"> Storing door PCB's en PCT's bij de analyse van PBDE's.
22	Extractie voor mosselen met hexaan/ether (9:1)	Kolom met 1 cm neutraal silica gel (10% gedeactiveerd met water), 30mm KOH-geïmpregneerd neutraal silica gel, 30mm H ₂ SO ₄ -geïmpregneerd neutraal silica gel en op de top nog 5-10mm waterloos NaSO ₄	BT: 65°C (1min) rate #1: 20°C/min (210°C) rate #2: 10°C/min (300°C) TD: 10 min	-	-	-	GC-MS	• PCB-189	-
23	Biota extractie d.m.v. centrifuge	-	BT: 80°C (1min) rate #1: 25°C/min (240°C) rate #2: 5°C/min (315°C) TD: 17 min	Injector: Splitless Injector T: 280°C Splitless tijd : 1 min	DB-5 ID: 0,25mm FD: 0,25µm KL: 15m	Helium	MS-ECNI Ionbron-T : 200°C Interface T: 300°C Emissie-stroom: 150µA Elektronen energie 70eV Reactiegas: ammonia	• Dechlorane 603	-
28	Soxhlet-extractie n-pentaan/dichloromethaan (1:1)	Aluminium/silica kolommen			CP Sil 8 CP Sil 19 KL: 50m ID: 0,15mm		FID		<ul style="list-style-type: none"> Samenstelling Bromkal 70 5DE: 36,1% TBDE, 35,5% PeBDE Veel informatie betreffende voorkomen van TBDE en PeBDE in milieu
29		Verscheidende technieken worden er genoemd: aluminiumoxide, silicagel, GPC on biobeads, activated charcoal					GC-MS GC-ECD		• Monster moedermelk
46	SFE met als extractiemedium CO ₂	LC zuivering					MS-EI (SIM) m/z = 483,7/485,7 (BDE47) m/z = 509,7/511,7 (PCB209)	• PCB209	• Menselijk vet zijn de metingen in uitgevoerd

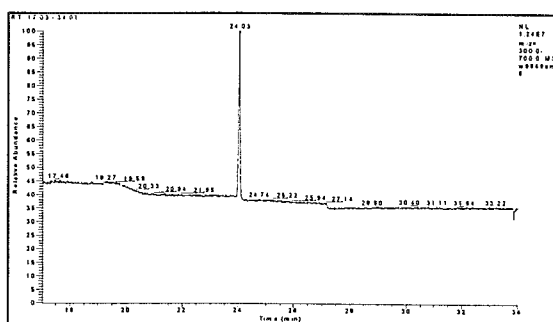


Bijlage F - Bepaling van de zuiverheid van doelstoffen en interne standaard

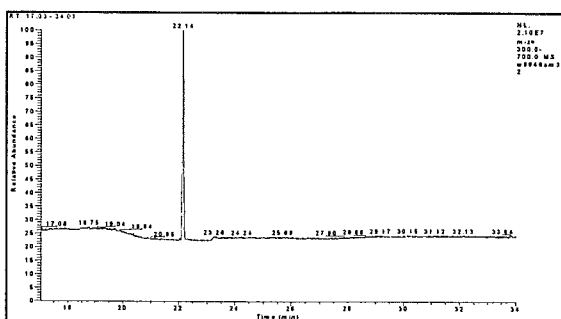
Figuur 14 - BB52 (w9948am35)



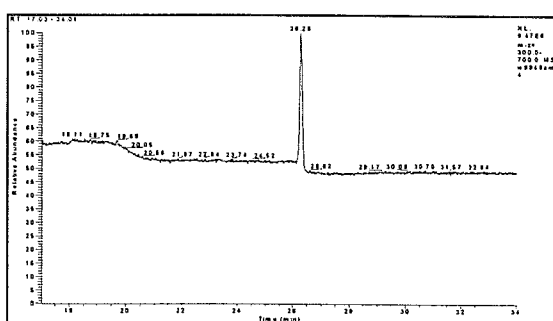
Figuur 15 - BB101 (w9948am38)



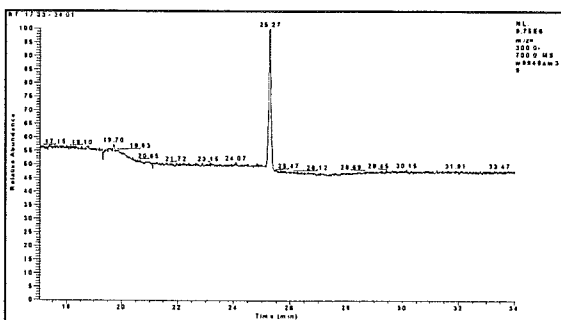
Figuur 16 - BDE47 (w9948am32)



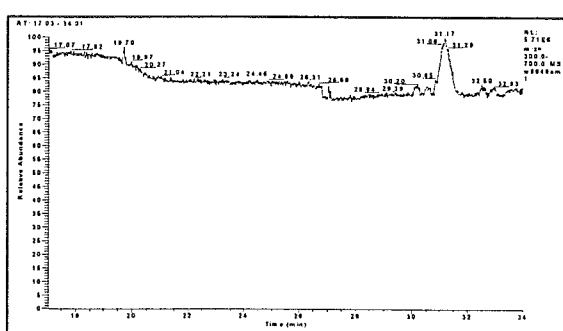
Figuur 17 - BDE99 (w9948am34)



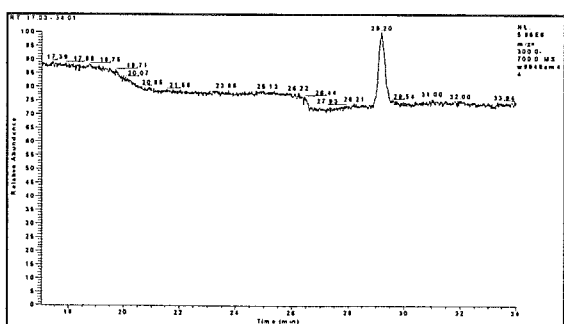
Figuur 18 - BDE100 (w9948am39)



Figuur 19 - BDE153 (w9948am41)



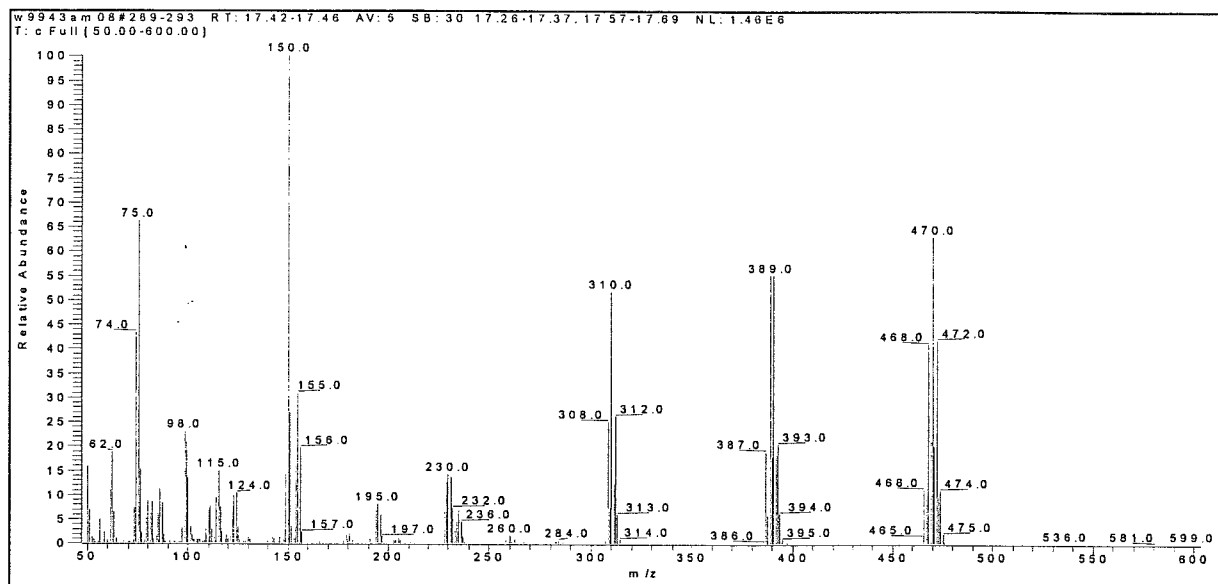
Figuur 20 - BDE154 (w9948am44)



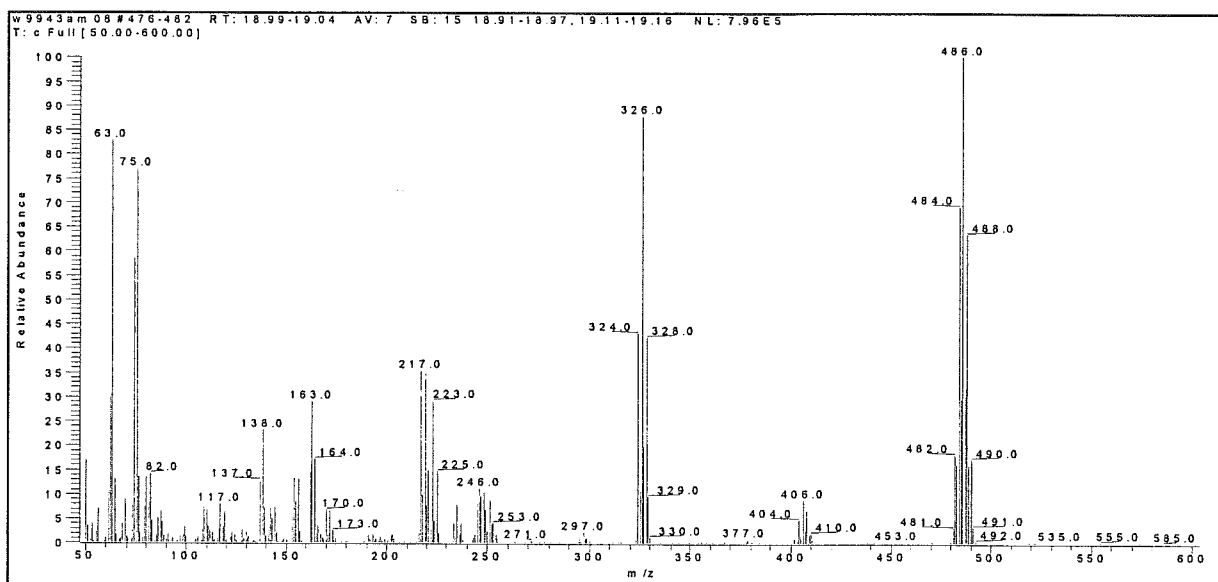


Bijlage G - Bepalen van de massaspectra van de doelstoffen en interne standaarden voor GC-EI-MS

Figuur 21 - Massaspectrum BB52

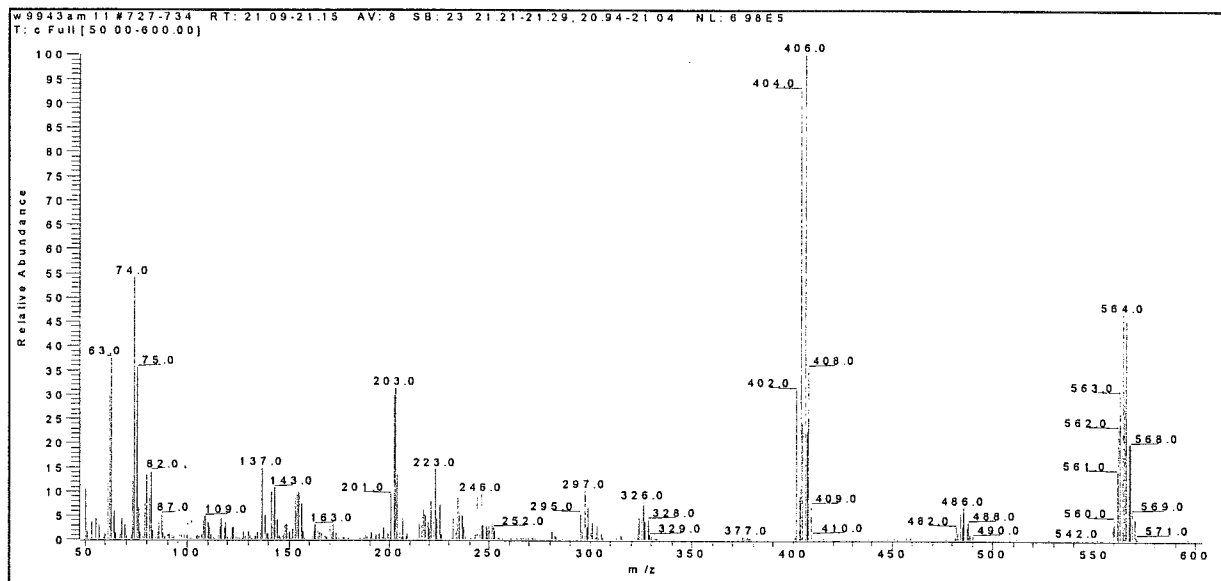


Figuur 22 - Massaspectrum BDE47

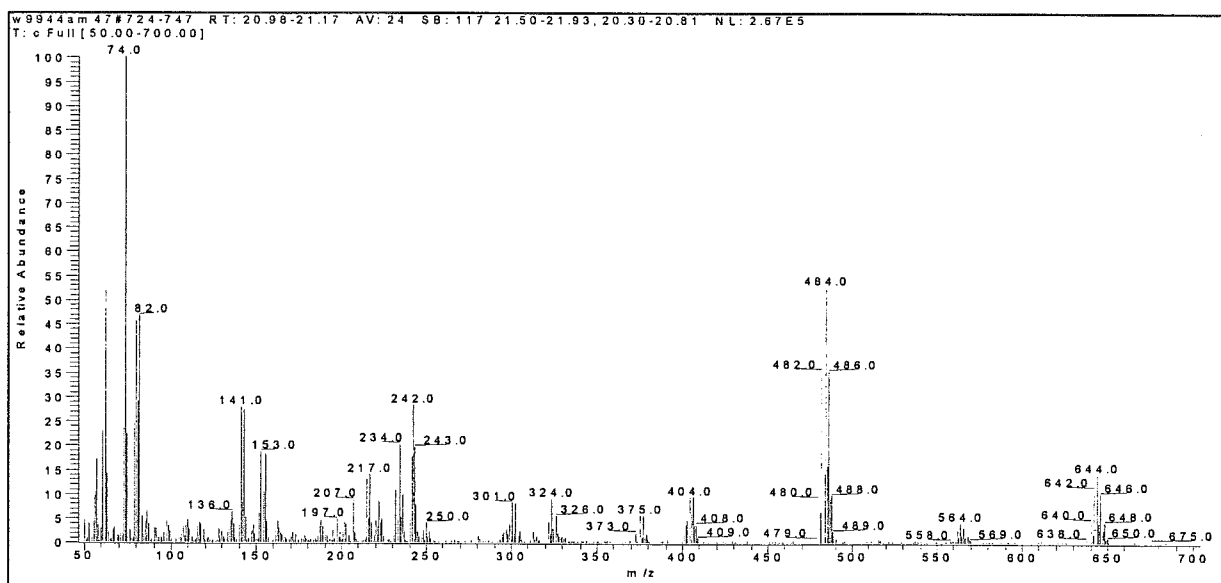




Figuur 23 - Massaspectrum BDE99



Figuur 24 - Massaspectrum BDE153





Bijlage H - Overzicht massafragmenten van de doelstoffen en interne standaarden voor EI

Tabel 22 - Overzicht van de belangrijkste massafragmenten van de doelstoffen (BDE47, 99, 100, 153 en 154) en mogelijke interne standaarden (BB52 en 101)

BB52 m/z (RI%)	BB101 m/z (RI%)	BDE47 m/z (RI%)	BDE99 m/z (RI%)	BDE100 m/z (RI%)	BDE153 m/z (RI%)	BDE154 m/z (RI%)
					650 (1) 648 (4) 646 (10) 644 (14) 642 (11) 640 (5) 638 (<1)	650 (1) 648 (5) 646 (15) 644 (21) 642 (16) 640 (8) 638 (1)
			570 (4) 568 (20) 566 (46) 564 (50) 562 (22) 560 (4)	570 (8) 568 (36) 566 (72) 564 (80) 562 (41) 560 (8)		
	554 (7) 552 (32) 550 (68) 548 (71) 546 (36) 544 (7)				568 (1) 566 (3) 564 (4) 562 (2) 560 (<1) 558 (<1)	568 (2) 566 (5) 564 (6) 562 (4) 560 (2) 558 (<1)
		490 (16) 488 (65) 486 (100) 484 (65) 482 (18)	488 (4) 486 (7) 484 (5) 482 (3) 480 (<1)	488 (3) 486 (5) 484 (4) 482 (2) 480 (<1)	488 (10) 486 (35) 484 (53) 482 (35) 480 (9)	488 (10) 486 (37) 484 (56) 482 (38) 480 (10)
474 (11) 472 (42) 470 (63) 468 (41) 466 (11)	473 (16) 471 (61) 469 (88) 467 (60) 465 (16)					
		408 (5) 406 (7) 404 (4) 402 (<1)	408 (37) 406 (100) 404 (92) 402 (32)	408 (34) 406 (100) 404 (97) 402 (33)	408 (4) 406 (9) 404 (10) 402 (4)	408 (4) 406 (10) 404 (10) 402 (4)
393 (20) 391 (55) 389 (55) 387 (19)	392 (27) 390 (72) 388 (68) 386 (22)					
		328 (41) 326 (86) 324 (42)				
312 (26) 310 (52) 308 (25)						

RI% : relatieve intensiteit in procenten in het zuivere spectrum



Bijlage I - Het optimaliseren van de injectietechniek: hot- en coldneedle voor GC-EI-MS

Berekening met oppervlakte

De standaarddeviatie (SD), gemiddelde oppervlak en relatieve standaarddeviatie (RSD) wordt voor elk massafragment berekend die reeds gecorrigeerd is voor de interne standaard. Tevens is er met een Dixons Q-toets getoetst op uitbijters [47].

Formules

$$SD = \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{X}} * 100\%$$

$$Q_{\min} = \frac{(X_2 - X_1)}{(X_n - X_1)}$$

$$Q_{\max} = \frac{(X_n - X_{n-1})}{(X_n - X_1)}$$

SD : standaarddeviatie

X_i : waarde van component per massaspoor ($i = 1, 2, \dots, n$)

N : aantal metingen

RSD% : relatieve standaarddeviatie in procenten

Q : berekende waarde voor de Dixons Q-toets

Berekening

Is de berekende waarde voor de Dixons Q-toets kleiner dan de kritische waarde Q_k ($Q < Q_k$) dan zijn er geen uitbijters in de meetserie. In dat geval mag er geen waarde uit de reeks worden verwijderd. De kritische waarde Q_k kan in literatuur worden opgezocht.

De volgende hypothesen kunnen worden opgesteld: H_0 : er zijn geen uitbijters en H_1 : er zijn uitbijters

Uitkomst van de toets is dat er geen metingen mogen worden verwijderd.

Figuur 25 - Werkblad oppervlakte berekening hot- en coldneedle

	Oppervlakte	BDE47			BDE100			BDE99			BDE154		BDE154	
	Filenaam	486 Q ₁	326 Q ₂	488 Q ₃	406 Q ₁	564 Q ₂	404 Q ₃	406 Q ₁	404 Q ₂	564 Q ₃	484 Q ₁	482 Q ₂	484 Q ₁	482 Q ₂
HOT-NEEDLE	w9948am45	320014	670875	230629	255749	167776	274727	265884	266765	140331	214259	155208	240847	158236
	w9948am46	319463	625869	227906	225011	173764	216523	274439	258595	140417	203137	131775	256067	170134
	w9948am47	381762	567242	247362	240777	188617	241746	302167	288582	158017	206988	146484	237758	172983
	w9948am48	171042	782125	156420	175104	118249	163270	187949	215060	92172	106970	82436	152803	87636
	w9948am49	292241	807671	254100	328740	138892	310361	381951	362979	125629	156181	94661	195307	159248
	w9948am50	344599	675920	251006	262672	139315	262482	291610	326036	98606	134468	110048	187011	162703
Q _k		0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625
Q _{MAX}		0,176	0,106	0,032	0,430	0,211	0,242	0,411	0,250	0,267	0,068	0,120	0,147	0,033
Test		H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0
Q _{MIN}		0,575	0,244	0,732	0,325	0,293	0,362	0,402	0,294	0,098	0,256	0,168	0,331	0,827
Test		H0	H0	H1	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H1
Gemiddelde		304854	688284	227904	248009	154436	244852	284000	286336	125862	170334	120102	211632	151823
SD		72114	91719	36650	50376	26456	50917	62654	52322	25819	44386	29092	39608	31993
RSD%		23,66	13,33	16,08	20,31	17,13	20,79	22,06	18,27	20,51	26,06	24,22	18,72	21,07



Oppervlakte		BDE47			BDE100			BDE99			BDE154		BDE154	
Filenaam		486	326	488	406	564	404	406	404	564	484	482	484	482
		Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₁	Q ₂
COLD-NEEDLE	w9948am51	378049	803288	264923	248383	182524	301769	279149	294924	114832	185348	114575	222202	172207
	w9948am52	377871	731111	219300	271140	169982	269836	260492	257193	124689	160844	119803	181234	131218
	w9948am53	383242	929695	262441	286857	195206	289576	294736	295026	127204	176202	107748	198765	156527
	w9948am54	330172	712094	272398	253540	184018	237797	266362	249570	112003	160594	107009	191996	148263
Q _K		0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829
Q _{MAX}		0,098	0,581	0,141	0,409	0,444	0,191	0,455	0,002	0,165	0,369	0,409	0,572	0,383
Test		H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0
Q _{MIN}		0,899	0,087	0,812	0,134	0,497	0,501	0,171	0,168	0,186	0,010	0,058	0,263	0,416
Test		H1	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0
Gemiddelde		367334	794047	254766	264980	182932	274745	275185	274178	119682	170747	112284	198549	152054
SD		24899	98595	24019	17539	10323	27926	15184	24215	7396	12167	6060	17342	17075
RSD %		6,78	12,42	9,43	6,62	5,64	10,16	5,52	8,83	6,18	7,13	5,40	8,73	11,23

Berekening met ratio's

De verhouding tussen de interne standaard en de doelstoffen wordt berekend en die verhouding tussen massafragment van de interne standaard en de massafragment van de doelstoffen wordt de ratio genoemd.

Berekening

Is de berekende waarde voor de Dixons Q-toets kleiner dan de kritische waarde Q_K ($Q < Q_K$) dan zijn er geen uitbijters in de meetserie. In dat geval mag er geen waarde uit de reeks worden verwijderd. De kritische waarde Q_K kan in literatuur worden opgezocht.

De volgende hypothesen kunnen worden opgesteld: H_0 : er zijn geen uitbijters en H_1 : er zijn uitbijters

Uitkomst van de toets is dat er geen metingen mogen worden verwijderd.

Figuur 26 - Werkblad ratio berekening hot- en coldneedle

Ratio		BDE47			BDE100			BDE99			BDE154		BDE154	
Filenaam		486	326	488	406	564	404	406	404	564	484	482	484	482
		Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₁	Q ₂
HOT-NEEDLE	w9948am45	1,2574	2,6360	0,9062	1,0049	0,6592	1,0795	1,0447	1,0482	0,5514	0,8419	0,6098	0,9463	0,6217
	w9948am46	1,2552	2,4592	0,8955	0,8841	0,6828	0,8508	1,0783	1,0161	0,5517	0,7982	0,5178	1,0061	0,6685
	w9948am47	1,5000	2,2288	0,9719	0,9461	0,7411	0,9499	1,1873	1,1339	0,6209	0,8133	0,5756	0,9342	0,6797
	w9948am48	1,0497	4,8001	0,9600	1,0747	0,7257	1,0020	1,1535	1,3199	0,5657	0,6565	0,5059	0,9378	0,5378
	w9948am49	1,2545	3,4670	1,0907	1,4111	0,5962	1,3322	1,6395	1,5581	0,5393	0,6704	0,4063	0,8384	0,6836
	w9948am50	1,3540	2,6558	0,9863	1,0321	0,5474	1,0313	1,1458	1,2811	0,3874	0,5284	0,4324	0,7348	0,6393
Q _K		0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625	0,625
Q _{MAX}		0,324	0,518	0,535	0,638	0,079	0,525	0,760	0,440	0,236	0,091	0,168	0,220	0,027
Test		H0	H0	H0	0,000	H0	H0	BDE154	H0	H0	H0	H0	H0	H0
Q _{MIN}		0,455	0,090	0,055	0,118	0,252	0,206	0,057	0,059	0,650	0,409	0,128	0,382	0,576
Test		H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H1	H0	H0	H0	H0
Gemiddelde		1,2785	3,0411	0,9684	1,0588	0,6587	1,0409	1,2082	1,2262	0,5361	0,7181	0,5080	0,8996	0,6384
SD		0,1474	0,9577	0,0701	0,1851	0,0750	0,1627	0,2177	0,2031	0,0783	0,1207	0,0789	0,0971	0,0548
RSD %		11,53	31,49	7,24	17,48	11,39	15,63	18,02	16,57	14,61	16,81	15,52	10,79	8,59

Ratio		BDE47			BDE100			BDE99			BDE154		BDE154	
Filenaam		486	326	488	406	564	404	406	404	564	484	482	484	482
		Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₁	Q ₂
COLD-NEEDLE	w9948am51	1,4854	3,1563	1,0409	0,9759	0,7172	1,1857	1,0968	1,1588	0,4512	0,7283	0,4502	0,8731	0,6766
	w9948am52	1,4847	2,8727	0,8617	1,0654	0,6679	1,0602	1,0235	1,0106	0,4899	0,6320	0,4707	0,7121	0,5156
	w9948am53	1,5058	3,6530	1,0312	1,1271	0,7670	1,1378	1,1581	1,1592	0,4998	0,6923	0,4234	0,7810	0,6150
	w9948am54	1,2973	2,7980	1,0703	0,9962	0,7230	0,9344	1,0466	0,9806	0,4401	0,6310	0,4205	0,7544	0,5826
Q _K		0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829	0,829
Q _{MAX}		0,098	0,581	0,141	0,409	0,444	0,191	0,455	0,002	0,165	0,369	0,409	0,572	0,383
Test		H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0
Q _{MIN}		0,899	0,087	0,812	0,134	0,497	0,501	0,171	0,168	0,186	0,010	0,058	0,263	0,416
Test		H1	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0	H0
Gemiddelde		1,4433	3,1200	1,0010	1,0412	0,7188	1,0795	1,0813	1,0773	0,4703	0,6709	0,4412	0,7801	0,5974
SD		0,0978	0,3874	0,0944	0,0689	0,0406	0,1097	0,0597	0,0951	0,0291	0,0478	0,0238	0,0681	0,0671
RSD %		6,78	12,42	9,43	6,62	5,64	10,16	5,52	8,83	6,18	7,13	5,40	8,73	11,23



Bijlage J - Bepaling herhaalbaarheid GC-ECNI-MS-SIM

Figuur 27 - Werkblad berekeningen herhaalbaarheidsmeting voor ECNI-SIM (formules zie 7.4.3 en 3.2.6)

Verhoudingen massafragmenten voor 50pg/ul PBDE standaard

Component	Massafragment m/z	w0002am15 Verhoudingen	w0002am16 Verhoudingen	w0002am17 Verhoudingen	w0002am18 Verhoudingen	w0002am19 Verhoudingen	w0002am20 Verhoudingen	w0002am21 Verhoudingen	w0002am22 Verhoudingen	w0002am23 Verhoudingen	w0002am24 Verhoudingen	Gemiddelde	SD	RSD
B852	79,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	0	0
	81,4	98,51	97,89	97,83	98,09	97,88	98,00	97,80	98,21	97,80	98,12	98,0132397	0,213944	0,218281
	158,8	0,61	0,62	0,59	0,59	0,51	0,61	0,58	0,55	0,55	0,62	0,5839739	0,033663	5,764497
	160,8	0,55	0,54	0,51	0,51	0,46	0,52	0,45	0,48	0,51	0,49	0,50224156	0,030892	6,150757
BDE47	79,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	0	0
	81,4	98,70	98,05	98,27	97,95	98,75	98,43	98,58	97,81	99,63	98,10	98,4261979	0,501159	0,509172
	158,8	14,04	15,05	15,53	15,68	16,03	16,20	15,96	16,13	16,67	16,40	15,7688761	0,720869	4,571465
	160,8	26,67	28,62	29,28	30,56	30,74	30,84	30,59	30,66	31,50	30,59	30,0051409	1,357427	4,52398
BDE100	79,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	0	0
	81,4	98,13	97,83	97,93	97,02	98,03	98,25	98,83	97,76	98,65	97,36	97,978582	0,513988	0,524592
	158,8	10,23	10,86	11,04	11,45	11,89	12,00	11,96	12,22	11,57	11,27	11,4496266	0,583093	5,092682
	160,8	19,13	19,77	20,91	21,47	22,20	22,48	21,79	22,54	21,76	21,36	21,3405355	1,067277	5,001172
BDE99	79,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	0	0
	81,4	98,11	98,19	98,89	97,91	98,95	98,37	98,10	98,13	98,32	98,50	98,3477614	0,325527	0,330996
	158,8	10,60	11,73	11,13	11,77	12,02	12,15	12,28	12,86	12,03	12,63	11,9201977	0,634003	5,31873
	160,8	19,92	21,46	21,69	22,39	22,72	23,00	22,73	23,82	22,60	23,04	22,3367392	1,024799	4,587954
BDE154	79,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	0	0
	81,4	98,14	97,84	97,64	97,76	98,38	98,00	97,16	97,97	97,97	98,57	97,9439097	0,372739	0,380564
	158,8	4,79	5,22	5,19	5,03	5,34	5,35	5,26	5,36	4,87	5,62	5,2031286	0,235827	4,532416
	160,8	8,78	9,56	9,19	9,53	10,21	9,65	10,11	10,23	10,20	10,35	9,7797256	0,496427	5,076084
BDE153	79,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	0	0
	81,4	98,09	99,02	96,69	99,56	96,37	98,62	98,03	97,58	99,81	98,1373651	1,077405	1,097854	4,2561
	158,8	5,55	5,77	6,07	5,54	6,31	5,77	5,75	5,82	5,47	5,99	5,80325626	0,246992	4,56585
	160,8	9,79	10,64	11,01	10,81	11,64	11,47	10,53	11,14	10,90	11,22	10,9152786	0,498375	4,56585

Responsratio's

Component	Massafragment m/z	w0002am15 RR	w0002am16 RR	w0002am17 RR	w0002am18 RR	w0002am19 RR	w0002am20 RR	w0002am21 RR	w0002am22 RR	w0002am23 RR	w0002am24 RR	Gemiddelde RR	SD	RSD
BDE47	79,4	0,10498	0,10777	0,10775	0,10886	0,10976	0,10959	0,10855	0,11080	0,10832	0,11024	0,10866	0,00156	1,43858
	81,4	0,08981	0,10567	0,10589	0,10663	0,10838	0,10787	0,10701	0,10838	0,10792	0,10815	0,10695	0,00146	1,36264
	158,8	0,01474	0,01622	0,01673	0,01707	0,01759	0,01775	0,01732	0,01787	0,01806	0,01808	0,01714	0,00098	5,72927
	160,8	0,02800	0,03085	0,03155	0,03326	0,03374	0,03380	0,03321	0,03397	0,03412	0,03372	0,03262	0,00185	5,67730
BDE100	79,4	0,09152	0,09659	0,09700	0,09678	0,09888	0,09973	0,09794	0,09944	0,09795	0,10213	0,09780	0,00263	2,68919
	81,4	0,08981	0,09449	0,09499	0,09389	0,09692	0,09799	0,09679	0,09721	0,09663	0,09943	0,09582	0,00255	2,65690
	158,8	0,00936	0,01049	0,01071	0,01108	0,01176	0,01197	0,01171	0,01216	0,01133	0,01151	0,01121	0,00080	7,09411
	160,8	0,01751	0,01909	0,02028	0,02078	0,02195	0,02242	0,02135	0,02241	0,02132	0,02181	0,02089	0,00148	7,10487
BDE99	79,4	0,09269	0,10001	0,09795	0,09848	0,10019	0,09982	0,09980	0,10198	0,09953	0,10368	0,09941	0,00272	2,74089
	81,4	0,09094	0,09820	0,09686	0,09642	0,09914	0,09819	0,09790	0,10007	0,09787	0,10212	0,09777	0,00275	2,81384
	158,8	0,00983	0,01173	0,01090	0,01159	0,01204	0,01212	0,01226	0,01311	0,01198	0,01310	0,01187	0,00092	7,77920
	160,8	0,01847	0,02146	0,02125	0,02205	0,02276	0,02295	0,02269	0,02429	0,02249	0,02389	0,02223	0,00154	6,94154
BDE154	79,4	0,06576	0,07310	0,07134	0,06859	0,07123	0,07100	0,07125	0,07205	0,07091	0,07322	0,07085	0,00209	2,94969
	81,4	0,06454	0,07153	0,06966	0,06706	0,07008	0,06958	0,06922	0,07059	0,06947	0,07218	0,06939	0,00208	2,99926
	158,8	0,00315	0,00382	0,00370	0,00345	0,00380	0,00380	0,00375	0,00386	0,00345	0,00412	0,00369	0,00026	6,96570
	160,8	0,00577	0,00699	0,00656	0,00653	0,00727	0,00685	0,00720	0,00737	0,00723	0,00758	0,00694	0,00050	7,25662
BDE153	79,4	0,05655	0,06329	0,06181	0,05933	0,06079	0,06173	0,06189	0,06253	0,06200	0,06223	0,06121	0,00185	3,02259
	81,4	0,05547	0,06266	0,05977	0,05906	0,05858	0,06088	0,06067	0,06102	0,06053	0,06211	0,06007	0,00194	3,22276
	158,8	0,00314	0,00365	0,00375	0,00329	0,00383	0,00356	0,00356	0,00364	0,00339	0,00373	0,00355	0,00021	5,87095
	160,8	0,00554	0,00673	0,00681	0,00641	0,00708	0,00708	0,00652	0,00697	0,00676	0,00698	0,00669	0,00044	6,54919

Figuur 28 - Werkblad retentietijden

Retentietijden NCI-Sim met RIVO-temperatuurprogramma

Component	Massa m/z	w0002am15 Retentietijd	w0002am16 Retentietijd	w0002am17 Retentietijd	w0002am18 Retentietijd	w0002am19 Retentietijd	w0002am20 Retentietijd	w0002am21 Retentietijd	w0002am22 Retentietijd	w0002am23 Retentietijd	w0002am24 Retentietijd	Gemiddelde	SD	RSD
BB52	79,4	30,67	30,72	30,73	30,72	30,73	30,72	30,72	30,71	30,71	30,72	30,72	0,01628	0,05300
	81,4	30,67	30,72	30,72	30,72	30,72	30,72	30,72	30,70	30,71	30,72	30,71	0,01536	0,05002
	158,8	30,69	30,74	30,74	30,74	30,74	30,74	30,74	30,72	30,72	30,74	30,73	0,01578	0,05135
	160,8	30,69	30,74	30,75	30,74	30,74	30,74	30,74	30,72	30,72	30,74	30,73	0,01661	0,05406
BDE47	79,4	36,77	36,81	36,81	36,81	36,81	36,81	36,81	36,80	36,81	36,80	36,80	0,01200	0,03261
	81,4	36,77	36,81	36,81	36,81	36,81	36,81	36,81	36,79	36,81	36,80	36,80	0,01269	0,03448
	158,8	36,77	36,81	36,81	36,81	36,81	36,80	36,79	36,80	36,79	36,80	36,80	0,01221	0,03317
	160,8	36,77	36,81	36,81	36,80	36,81	36,80	36,81	36,79	36,80	36,80	36,80	0,01183	0,03215
BDE100	79,4	41,23	41,26	41,26	41,25	41,26	41,25	41,25	41,25	41,25	41,25	41,25	0,00831	0,02014
	81,4	41,23	41,26	41,26	41,25	41,26	41,25	41,25	41,25	41,25	41,25	41,25	0,00831	0,02014
	158,8	41,23	41,26	41,27	41,25	41,26	41,25	41,25	41,25	41,25	41,24	41,25	0,01044	0,02531
	160,8	41,23	41,25	41,25	41,25	41,26	41,25	41,25	41,25	41,24	41,25	41,25	0,00748	0,01814
BDE99	79,4	42,52	42,54	42,54	42,54	42,54	42,54	42,54	42,53	42,54	42,53	42,54	0,00663	0,01559
	81,4	42,52	42,54	42,54	42,54	42,54	42,54	42,53	42,53	42,54	42,53	42,54	0,00671	0,01577
	158,8	42,51	42,54	42,54	42,54	42,54	42,53	42,53	42,53	42,54	42,53	42,53	0,00980	0,02304
	160,8	42,51	42,53	42,54	42,53	42,54	42,54	42,53	42,53	42,54	42,53	42,53	0,00872	0,02050
BDE154	79,4	45,38	45,40	45,40	45,40	45,40	45,40	45,39	45,39	45,39	45,39	45,40	0,00671	0,01478
	81,4	45,38	45,40	45,40	45,40	45,40	45,40	45,39	45,39	45,39	45,39	45,39	0,00663	0,01461
	158,8	45,38	45,40	45,40	45,40	45,39	45,40	45,39	45,39	45,39	45,39	45,39	0,00663	0,01461
	160,8	45,38	45,40	45,40	45,40	45,39	45,39	45,39	45,39	45,38	45,39	45,39	0,00775	0,01707
BDE153	79,4	47,07	47,09	47,10	47,09	47,09	47,09	47,08	47,08	47,08	47,08	47,09	0,00806	0,01712
	81,4	47,06	47,09	47,09	47,09	47,09	47,09	47,08	47,08	47,08	47,08	47,08	0,00900	0,01912
	158,8	47,06	47,08	47,09	47,09	47,09	47,09	47,08	47,08	47,08	47,08	47,08	0,01077	0,02288
	160,8	47,06	47,08	47,10	47,09	47,09	47,08	47,08	47,08	47,08	47,07	47,08	0,01044	0,02218



Bijlage K - Het optimaliseren van de brontemperatuur voor doelstoffen voor GC-EI-MS

Figuur 29 - Werkblad berekening oppervlakte en signaal/ruis (formules zie 7.4.3)

Stoffen		m/z	Gemiddelde oppervlakte				Relatieve standaarddeviatie			
			180	200	220	240	180	200	220	240
BB52	Q ₁	470	155977	130199	107378	210777	11	17	7	19
	Q ₂	391	148729	146353	127091	221387	14	13	29	8
	Q ₃	472	111268	97018	82811	151031	10	15	15	20
BDE47	Q ₁	486	127589	105005	92200	154441	21	22	24	27
	Q ₂	326	74162	80900	72260	89930	22	8	22	19
	Q ₃	488	92061	77778	64107	106813	16	15	21	34
BDE100	Q ₁	406	113005	99679	105025	140211	6	11	11	7
	Q ₂	404	100307	98515	92077	148463	9	15	22	11
BDE99	Q ₁	406	134160	108719	120283	154411	21	8	17	5
	Q ₂	404	123874	107063	114831	133229	12	7	17	6

Stoffen		m/z	Gemiddelde signaal/ruis				Relatieve standaarddeviatie			
			180	200	220	240	180	200	220	240
BB52	Q ₁	470	12	10	8	14	10	17	8	18
	Q ₂	391	10	11	9	13	15	17	27	8
	Q ₃	472	8	7	6	10	6	20	16	19
BDE47	Q ₁	486	10	8	6	12	16	25	15	34
	Q ₂	326	6	5	4	6	21	6	23	9
	Q ₃	488	7	5	4	8	15	16	13	47
BDE100	Q ₁	406	6	6	5	8	17	12	17	18
	Q ₂	404	6	6	5	9	13	10	20	6
BDE99	Q ₁	406	7	5	5	8	20	10	19	21
	Q ₂	404	6	6	4	7	15	5	55	8

Q₁ : kwantificeer ion (worden de berekeningen op uitgevoerd)

Q_{2 en 3} : kwalificeer ion (verhouding tussen massa's controleren t.b.v. identificatie)



Bijlage L - Berekening kalibratiereeks voor ECNI-SIM

Concentratie kalibratiereeks

Tabel 23 - Concentratie van de verschillende kalibratiestandaarden

Standaard	BDE47 µg/l	BDE99 µg/l	BDE100 µg/l	BDE153 µg/l	BDE154 µg/l	BB52 µg/l
VV1005	243,00	246,10	257,60	242,60	253,50	249,20
VV1006	113,60	115,00	120,50	113,40	118,50	234,10
VV1007	47,25	47,84	50,09	47,16	49,28	268,60
VV1009	22,89	23,17	24,26	22,84	23,87	250,40
VV1010	11,54	11,69	12,24	11,52	12,04	247,00
VV1011	4,45	4,51	4,72	4,44	4,64	249,00

Oppervlakten doelstoffen corrigeren voor de IS en berekenen responsratio's

Een probleem bij de kalibratiereeks is dat de interne standaard niet in gelijke hoeveelheid in de kalibratiereeks aanwezig is en daarom wordt de interne standaard genormaliseerd naar de absoluut toegevoegde hoeveelheid in de extracten, 246 ng/ml. Met de volgende formules kan de interne standaard worden genormaliseerd en de responsratio's van de doelstoffen worden berekend:

$$CF_{IS} = \frac{C_{IS}}{246}$$

$$NO_{IS} = \frac{O_{IS}}{CF_{IS}}$$

$$RR_i = \frac{O_i}{NO_{IS}}$$

CF_{IS} : correctiefactor IS

C_{IS} : concentratie IS in kalibratie-oplossing

O_{IS} : oppervlakte van IS in de ruwe data

NO_{IS} : genormaliseerd oppervlak van de IS

O_i : oppervlakte van doelstof i

RR_i : responsratio van doelstof i

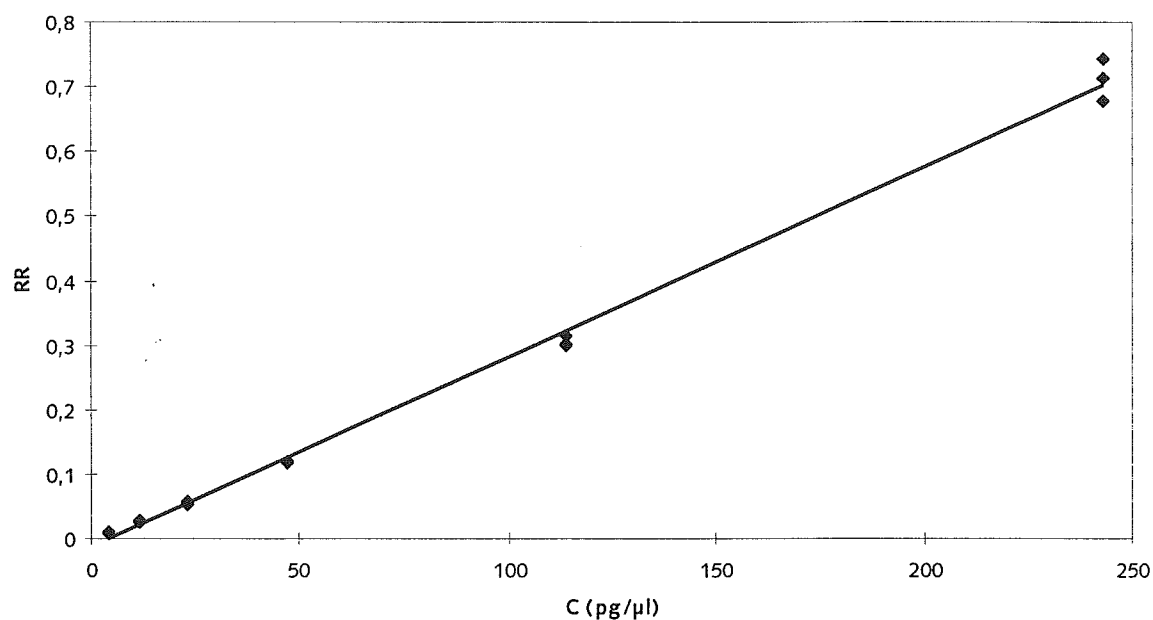
Figuur 30 - Normaliseren piekoppervlakten van de interne standaard en ruwe data doelstoffen

File	Standaard	C_{IS}	O_{IS}	CF_{IS}	NO_{IS}	BDE47	BDE100	BDE99	BDE154	BDE153
w0002am28	VV1011	249,0	1210637	1,012	1196051	10830	9095	6818	4461	2018
w0002am34	VV1011	249,0	1100047	1,012	1086793	8987	7709	6428	4542	1163
w0002am41	VV1011	249,0	1075786	1,012	1062825	10122	8179	6664	4463	4025
w0002am30	VV1010	247,0	1127637	1,004	1123072	29445	23463	21031	13279	8133
w0002am35	VV1010	247,0	1119133	1,004	1114602	28295	24267	21115	13736	8452
w0002am39	VV1010	247,0	1107390	1,004	1102907	28897	26253	22968	14556	8961
w0002am32	VV1009	250,4	1293004	1,018	1270283	72039	59496	56712	36961	26643
w0002am38	VV1009	250,4	1120951	1,018	1101254	57655	51482	46597	32445	20318
w0002am43	VV1009	250,4	716220	1,018	703635	38668	34403	30648	20579	11727
w0002am29	VV1007	268,6	1238305	1,092	1134114	132829	114387	108058	71701	53987
w0002am37	VV1007	268,6	1171834	1,092	1073236	125120	110649	107718	72925	55198
w0002am42	VV1007	268,6	739331	1,092	677124	80428	73735	69312	46193	31745
w0002am31	VV1006	234,1	1110651	0,952	1167109	349974	310090	312026	212566	180113
w0002am33	VV1006	234,1	1157742	0,952	1216593	365665	329278	332300	225636	187848
w0002am40	VV1006	234,1	975689	0,952	1025286	320880	301689	306848	222219	180658
w0002am36	VV1005	249,2	1114648	1,013	1100335	745986	695146	723714	516803	462028
w0002am45	VV1005	249,2	779750	1,013	769737	549371	520629	544983	390646	348092
w0002am46	VV1005	249,2	761296	1,013	751520	557788	527736	546425	393538	350449

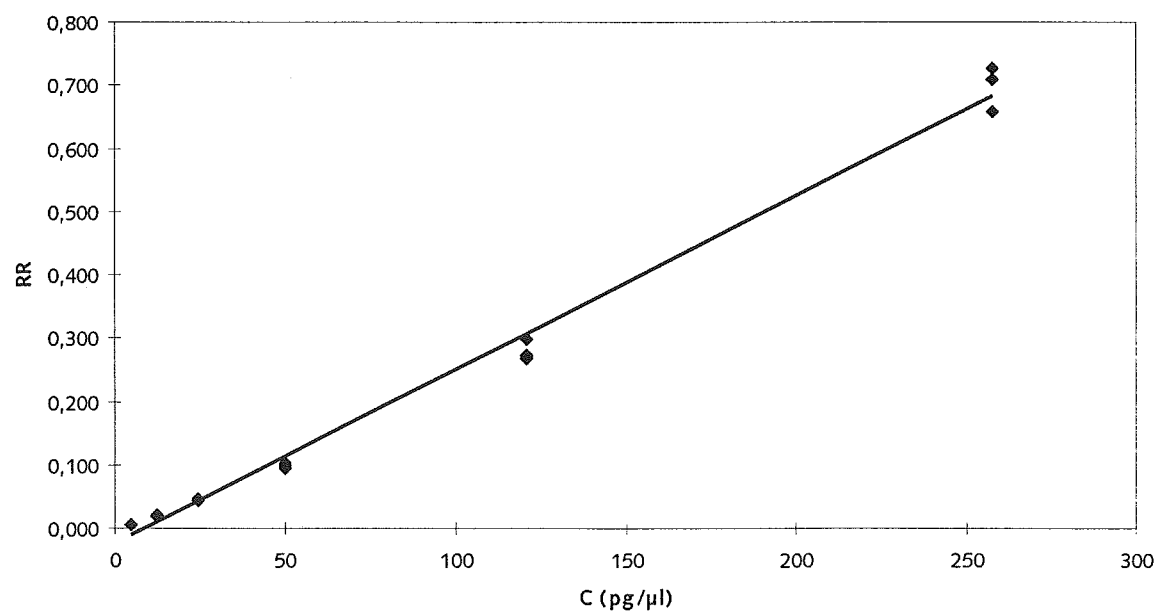


Bijlage M - Kalibratielijnen

Kalibratielijn BDE47 m/z 79,4

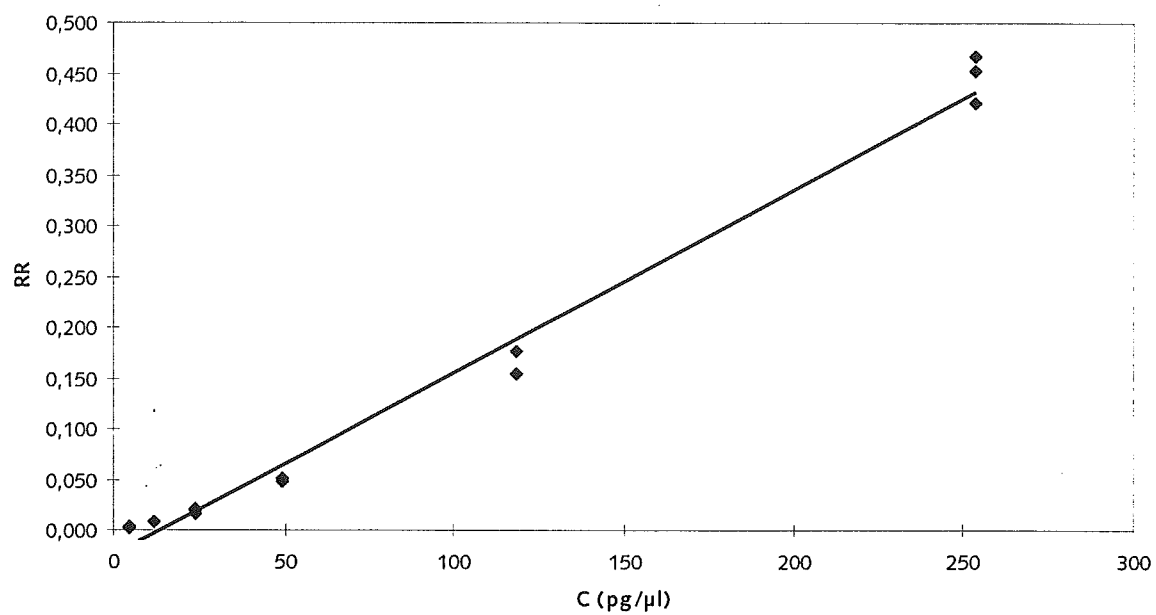


Kalibratielijn BDE99 m/z 79,4





Kalibratielijn BDE153 m/z 79,4





Bijlage N - Interpolatie en berekening extracten en blanco ECNI-SIM

De voor de teruggevonden doelstoffen in de extracten moeten de RRT en de verhouding tussen massa 79 en 81 worden gecontroleerd. Vervolgens wordt de verkregen ratio geïnterpoleerd in de kalibratielijn en op die manier kan de concentratie worden berekend.

De gehalte in het extract, uitgaande van 1,00 ml eindvolume in het extract, wordt met de volgende formule omgerekend naar de gehalte in het testmonster:

$$G = \frac{C}{X}$$

G : gehalte in sediment (µg/kg)

C : concentratie in ng

X : afgewogen hoeveelheid testmonster (g)

Tabel 24 - Inweeg extracten voor extractie met ASE

RIKZ LABNR	Omschrijving	Afgewogen g
IRM324	Waddenzee sediment, intern referentie materiaal	9,380
IRM324	Waddenzee sediment gespijkt met 250 ng VVs	9,113
98007735	Terneuzen sediment	8,417
98009764	Vlissingen sediment	9,512

Figuur 31 - Werkblad gehalte berekening extracten

	Stoffen	RT min	Oppervlakte m/z		RRT	Ratio m/z 79	Conc. pg/µl	Gehalte µg/kg
			79,4	81,4				
IRM324	BB52	30,74	816209	795154	1,000	1	-	-
	BDE47	36,8	13416	13006	1,197	0,01644	10,429	1,1
	BDE100	41,27	5260	5496	1,343	0,00644	8,961	1,0
	BDE99	42,54	10106	10389	1,384	0,01238	13,597	1,4
	BDE154	-	-	-	-	-	-	-
	BDE153	47,09	4824	4778	1,532	0,00591	17,552	1,9
98007735	BB52	30,8	1407897	1370275	1,000	1	-	-
	BDE47	36,85	15018	15109	1,196	0,010667	8,478	1,0
	BDE100	-	-	-	-	-	-	-
	BDE99	42,58	34445	34194	1,382	0,024466	17,971	2,2
	BDE154	45,46	15524	16531	1,476	0,011026	15,191	1,8
	BDE153	47,15	226124	218790	1,531	0,160611	102,470	12,3
98009764	BB52	30,75	1761916	1728243	1,000	1	-	-
	BDE47	36,82	3598	3489	1,197	0,002042	5,5612	0,6
	BDE100	-	-	-	-	-	-	-
	BDE99	42,53	2265	2137	1,383	0,001286	9,5814	1,0
	BDE154	-	-	-	-	-	-	-
	BDE153	-	-	-	-	-	-	-

	Stoffen	RT	Oppervlakte m/z	
			79,4	81,4
Blanco	BB52	30,71	728330	710466
	BDE47	-	-	-
	BDE100	-	-	-
	BDE99	-	-	-
	BDE154	-	-	-
	BDE153	-	-	-



Bijlage O - Het vergelijken van de respons voor EI en ECNI

De vergelijkingsfactor van de verschillende ionisatie methoden wordt de signaal/ruis verhouding per picogram gebruikt en deze kunnen vervolgens worden vergeleken.

Figuur 32 - Werkblad vergelijking responsmetingen

EI-SIM

Component	Massa m/z	w9951am24 S/R	w9951am26 S/R	w9951am18 S/R	Gemiddelde S/R	Concentratie pg/µl	(S/R)/pg
IS	469,8	307	189	40	179	249,20	0,36
BDE47	485,7	228	109	34	124	243,00	0,25
BDE100	403,9	56	104	24	61	246,10	0,12
BDE99	403,9	101	160	39	100	257,60	0,19
BDE154	483,8	50	74	33	52	242,60	0,11
BDE153	483,8	118	85	33	79	253,50	0,16

EI-FULLSCAN

Component	Massa m/z	w9948am45 S/R	w9948am46 S/R	w9948am47 S/R	w9948am51 S/R	w9948am52 S/R	w9948am53 S/R	w9948am54 S/R	Gemiddelde S/R	Concentratie pg/µl	(S/R)/pg
IS	469,8	27,08	32,51	29,25	24,41	20,85	20,98	22,83	25,42	249,20	0,051
BDE47	485,7	43,69	44,61	44,83	23,86	26,33	29,64	24,01	33,85	243,00	0,070
BDE100	403,9	19,60	18,19	15,49	9,08	13,66	11,65	12,21	14,27	246,10	0,029
BDE99	403,9	16,97	16,85	16,88	8,06	8,16	11,51	9,62	12,58	257,60	0,024
BDE154	483,8	6,54	5,30	5,54	2,86	2,88	4,29	3,67	4,44	242,60	0,009
BDE153	483,8	4,70	4,21	3,42	3,10	2,44	3,04	2,97	3,41	253,50	0,007

NCI-FULLSCAN

Component	Massa m/z	w0001am35 S/R	Concentratie pg/µl	(S/R)/pg
IS	79	134	234,10	0,57
BDE47	79	56	113,60	0,49
BDE100	79	38	115,00	0,33
BDE99	79	36	120,50	0,30
BDE154	79	12	113,40	0,11
BDE153	79	9	118,50	0,08

NCI-SIM

Component	Massa m/z	w0002am15 S/R	w0002am16 S/R	w0002am17 S/R	w0002am18 S/R	w0002am19 S/R	w0002am20 S/R	w0002am21 S/R	w0002am22 S/R	w0002am23 S/R	w0002am24 S/R	Gemiddelde S/R	Concentratie pg/µl	(S/R)/pg
IS	79,4	554	423	338	362	340	319	284	281	260	261	342,2	268,60	1,27
BDE47	79,4	68	52	47	44	42	38	34	32	29	30	41,6	47,25	0,88
BDE100	79,4	74	59	51	50	46	41	46	39	38	35	47,9	47,84	1,00
BDE99	79,4	65	53	44	40	40	36	36	35	31	31	41,1	50,09	0,82
BDE154	79,4	58	49	47	43	40	35	35	35	30	30	40,2	47,16	0,85
BDE153	79,4	36	29	27	24	24	23	21	20	16	19	23,9	49,28	0,48



Bijlage P - Extractie en clean-up procedure PBDE's

Doel

Uit enkele sedimenten de PBDE extraheren m.b.v. van de standaard PCB-extractie van RIKZ.

Opzet experiment

Extractie en opwerking wordt volgens het voorschrift *Extractie van sediment monsters m.b.v. ASE en Voorschrift voor de bepaling van de gehalten van enkele PCB's en HCB m.b.v. gaschromatografie (A406)* uitgevoerd met enkel wijzigingen.

Reagentia en hulpstoffen

Oplosmiddelen

- Aceton CH_3COCH_3
- Ethylacetaat $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
- Hexaan C_6H_{14}
- Iso-oktaan, resi analyzed $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- Aceton/Hexaan mengsel (1:3)
 - Meng 1 volumedeel aceton met 3 volumedelen hexaan.
- Hexaan/Ethylacetaat (85:15)
 - Meng 8,5 volumedeel hexaan met 1,5 volumedelen ethylacetaat.

Gassen

- Stikstof, zuiverheidscode 5.0 N_2

Hulpstoffen

- Cellulosefilter Ø 1.91 cm, grade D28.
- Septa voor amber opvangvial

Kalibratie-oplossingen

- Additie-oplossing BB52; ca. 2000 µg/L in iso-octaan (VV004).
- Additie-oplossing mengstock PBDE; BDE47, 99, 100, 153 en 154; ca 2000 µg/L in iso-octaan (VV003).

Apparatuur en hulpmiddelen

Hulpmiddelen

- Puntkolven amberkleurig van 100 ml, met een maatverdeling van 1 tot 5 ml, slijpstuk NS 14.
- Opvangvials 40 ml amberkleurig.
- Pasteurpipetten 150 en 250 mm.
- Spatels en pincetten, Rvs.
- Pipetzuiger.
- Injectiespuiten 100 en 250 µl.



- Houder voor het opslaan van vials.
- Staaf voor aandrukken cellulosefilter in de bom.

Apparatuur

- Weeginstrument met een weegbereik van 200 g, en nauwkeurigheid van 1 mg.
- Weeginstrument met een weegbereik van 200 g, en nauwkeurigheid van 0,1 mg.
- Accelerated Solvent Extractor. (ASE)
- Spoelmachine met mogelijkheid om te spoelen met demiwater.
- Explosievrije koelkast instelbaar op 4°C.
- Droogstoof instelbaar tot minstens 250 ± 10°C.
- Waterbad

Blanco/Controlemonsters/Testmonsters

- *Blanco*
Geen sediment in de ASE-bom toevoegen, maar geheel volgens de werkwijze verder behandelen.
- *Recovery bepaling extractie*
Spike het waddenzeemonster met 100 µl van additie-oplossing mengstock PBDE en neem het in bewerking vanaf punt 1 van de extractie.
- *Sediment Waddenzee*
Om goed de recovery te kunnen bepalen wordt het Waddenzee sediment meegenomen. Behandel deze Waddenzee sediment gewoon als testmonster.
- *Sediment Terneuzen*
Een sedimentmonster die in de Westerschelde bij Terneuzen (binnen de sluis) is genomen 1998 (RIKZ Labnr. 98007735).
- *Sediment Vlissingen*
Een sedimentmonster die in de Westerschelde ten hoogte van Vlissingen bij boei SSVH is genomen in de zomer van 1998 (RIKZ Labnr. 98009764).

Analyse testmonster

Extractie

1. Bereid extractieoplossing aceton/hexaan (5.2.4) en breng dit over in de fles aan de voorzijde van de extractor.
(reken ongeveer 20 ml extractiemiddel per monster)
2. Voor het inwegen van de monsters worden bommen gebruikt. Op de bom staat een nummer vermeld. Dit nummer wordt op de lijst ingevuld. Er bevindt zich een dunne groef op de bom, deze altijd aan de bovenzijde.
N.B. De schroefdoppen van de bom steeds op dezelfde plaats op bom, dus onderste schroefdoop onder en bovenste boven. Let hierop bij het schoonmaken.
3. De bovenste schroef eraf draaien en cellulosefilter met pincet in de bom doen en aandrukken met staaf (Zie operator's manual ASE blz. 3-7).
4. Nu bom op de balans en monster inwegen (ongeveer 5 gram sediment op 0,001 g nauwkeurig, maak de schroefdraad voorzichtig schoon met een tissue. Plaats bom weer op balans en noteer de inweeg op de lijst. (Bom kan gevuld worden tot ongeveer 5mm onder de rand.)



5. Voeg met een 250 µl injectiespuit 125 µL additie-oplossing BB52 toe en sluit de bom.
(Goed aandraaien want de bommen komen onder druk te staan)
6. De opvangvials labelen (Voor labelen vials kijk operator's manual ASE blz. 3-10)
7. Alles is nu klaar voor extractie. Voor werkwijze ASE neem handleiding HL024H erbij.

Opwerking

8. Haal de opvangvials met extract uit de ASE.
9. Voor de analyse van VVS's wordt het totaal extract in bewerking genomen. Het extract voor analyse van VVS's wordt in een amberkleurige puntkolf gedaan. De kolf wordt enkele malen gespoeld met 1 ml hexaan
10. Voeg kooksteentjes toe en 1 ml iso-octaan en damp in op waterbad en onder N₂ tot 1 ml.
11. Weeg achtereenvolgens af in een amberkleurige chromatografiebuis 2 g ± 5% siliciumoxide en 4 g ± 5% aluminiumoxide.
12. Spoel de kolom voor door de elutie van met 25 ml hexaan/ethylacetaat (85:15) en plaats een schoon amberkleurige puntkolfje van 100 ml onder de kolom.
13. Breng het extract op de kolom met een pasteurpipet en was de puntkolf na met 3 maal 1 ml hexaan/ethylacetaat (85:15) waarbij de kolom tussentijds steeds even droogvalt.
14. Breng vervolgens 25 ml hexaan/ethylacetaat (85:15) op de kolom en vang het eluaat op in het kolfje.
15. Plaats vervolgens een schoon amberpuntkolfje van 100 ml onder de chromatografiebuis en elueer nogmaals met 25 ml hexaan/ethylacetaat (85:15).
Ter controle of alle vlamvertragers wel van de kolom geëluëerd zijn in de eerste fractie wordt er nog een tweede fractie over de kolom geëluëerd die afzonderlijk verder wordt opgewerkt.
16. Voeg kooksteentjes toe en 1,5 ml iso-octaan en damp in op waterbad tot 2 ml.
17. Voeg minstens 200 mg koperpoeder toe en schud gedurende minimaal 30 minuten in het ultrasoonbad. Voeg nogmaals 200 mg koperpoeder toe en schud deze ook nogmaals gedurende 30 minuten.
Er kan voor worden gekozen in de vial een beetje koperpoeder te doen om de aanwezigheid van elementair zwavel te minimaliseren.
18. Damp verder in onder stikstof tot een eindvolume van 1,0 ± 0,2 ml.
19. Breng na homogeniseren de inhoud over van de kolf kwalitatief over in de amberkleurige vial en sluit de vial met een crimp cap. Codeer de vial en reinig de kolf met aceton/hexaan mengsel voor deze in de spoelmachine wordt geplaatst.
20. Bewaar de meetoplossingen in de koelkast tot de analyse.



Bijlage Q - Instrumentmethoden GC-MS (Automass)

Autosampler parameters EI en ECNI

Sample Volume EI	2,0	µl
Sample Volume ECNI	1,0	µl
Air Volume	3,0	µl
Injection Delay	4,0	sec
Pull-Out Delay	0	sec
Injection Speed	50,0	µl/sec
Sample Cleans	2	
Pull-Ups Pumps	5	
Pull-Ups Volume	6,0	µl
Pull-Ups Delay	1,0	sec
Pre-Injection Washes	10	
Pre-Injection Volume	6,0	µl
Pre-Injection Solvent	A	
Pre-Wash	Every Time	
Post-Injection Washes	10	
Post-Injection Volume	7,0	µl
Post-Injection Solvent	B	
Post-Wash	Every Time	

Injector parameters EI en ECNI

Base Temperature	260	°C
Mode	Splitless	
Split Flow	50	ml/min
Splitless Time	2,00	min
Constant Purge	On	
Gas Saver	On	
Gas Saver Flow	20	ml/min
Gas Saver Time	10,00	min
Insert depth column	510	mm

Flow parameters EI

Mode	Programmed Flow	
Initial Value	2,20	ml/min
Initial Time	2,00	min
Rate #1	100,0	ml/min
Final Value #1	1,20	ml/min
Hold Time #1	17,00	min
Rate #2	0,1	ml/min
Final Value #2	1,10	ml/min
Hold Time #2	24,00	min
Vacuum Compensation	On	

*Flow parameters ECNI*

Mode	Constant Flow	
Initial Value	1,10	ml/min
Vacuum Compensation	On	

Oven parameters EI

Kolom	J&W DB-5MS	
Phase	(5%-phenyl) methylpolysiloxane	
KL*ID*FD	(50m*0,25mm*0,25µm)	
Maximum Temperature	325	°C
Equilibration Time	0,50	min
Initial Temperature	90	°C
Initial Time	3,00	min
Number of ramps	3	
Rate #1	30,0	°C/min
Final Temperature #1	210	°C
Hold Time #1	2,00	min
Rate #2	5,0	°C/min
Final Temperature #2	300	°C
Hold Time #2	10,00	min
Rate #3	50,0	°C/min
Final Temperature #3	90	°C
Hold Time #3	0,00	min
Post Run Temperature	Off	
Auto Prep Run	On	
Oven Sub-ambient	Off	

Oven parameters ECNI

Kolom	J&W DB-5MS	
Phase	(5%-phenyl) methylpolysiloxane	
KL*ID*FD	(50m*0,25mm*0,25µm)	
Maximum Temperature	325	°C
Equilibration Time	0,50	min
Initial Temperature	90	°C
Initial Time	3,00	min
Number of ramps	2	
Rate #1	30,0	°C/min
Final Temperature #1	210	°C
Hold Time #1	20,00	min
Rate #2	5,0	°C/min
Final Temperature #2	300	°C
Hold Time #2	20,00	min
Post Run Temperature	Off	
Auto Prep Run	On	
Oven Sub-ambient	Off	

*Massaspectrometer parameters EI-full scan*

Transferline tempature	300	°C
Source temperature	200	°C
Emission current	800	µA
Ionization energy	70	eV
Insert depht column	210	mm
Mode	Step	
Detector (PM) off at the end of the run	Off	
CI valve off after end of the run	Off	
Filament on	17,00	min
Filament off at the end of the run	On	

#	Start time (min)	End Time (min)	Start mass (amu)	End mass (amu)	Scan Time (ms)	PM (Volts)
1	17,00	35,00	50	700	500	750

Massaspectrometer parameters EI-SIM

Transferline tempature	300	°C
Source temperature	200	°C
Emission current	800	µA
Ionization energy	70	eV
Insert depht column	210	mm
Mode	Step	
Detector (PM) off at the end of the run	Off	
CI valve off after end of the run	Off	
Filament on	17,00	min
Filament off at the end of the run	On	

#	Start time (min)	End Time (min)	Start mass (amu)	End mass (amu)	Scan Time (ms)	PM (Volts)
1	17,00	20,00	390,9	390,9	166	750
2	17,00	20,00	469,8	469,8	166	750
3	17,00	20,00	471,8	471,8	166	750
4	20,00	23,00	325,9	325,9	166	750
5	20,00	23,00	485,7	485,7	166	750
6	20,00	23,00	487,8	487,8	166	750
7	23,00	27,00	403,9	403,9	166	750
8	23,00	27,00	405,9	405,9	166	750
9	23,00	27,00	563,8	563,8	166	750
10	27,00	33,00	404,0	404,0	166	750
11	27,00	33,00	483,8	483,8	166	750
12	27,00	33,00	485,8	485,8	166	750

*Massaspectrometer parameters ECNI-full scan*

Transferline tempature	300	°C
Source temperature	200	°C
Emission current	1200	µA
Ionization energy	150	eV
Moderatorgas	Methane	
Prepressure on gas cannister	1,0	Bar
Primary pressure	$2,5 \cdot 10^{-1}$	Torr
Secondary pressure	$\approx 1,0 \cdot 10^{-5}$	Torr
Insert depht column	210	mm
Mode	Step	
Detector (PM) off at the end of the run	Off	
CI valve off after end of the run	Off	
Filament on	7,00	min
Filament off at the end of the run	On	

#	Start time (min)	End Time (min)	Start mass (amu)	End mass (amu)	Scan Time (ms)	PM (Volts)
1	7,00	65,00	50	700	500	700

Massaspectrometer parameters ECNI-SIM

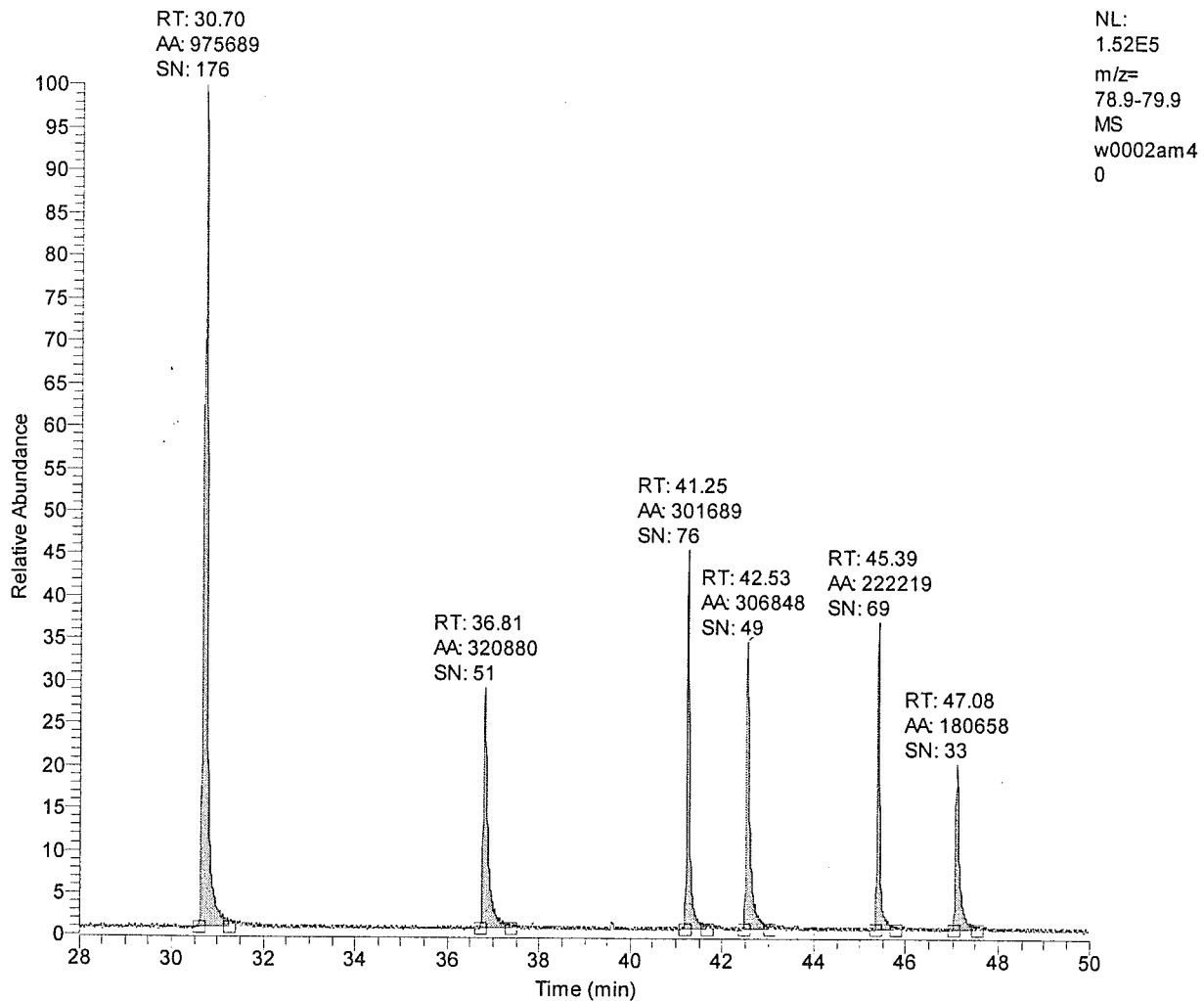
Transferline tempature	300	°C
Source temperature	200	°C
Emission current	1200	µA
Ionization energy	150	eV
Moderatorgas	Methane	
Prepressure on gas cannister	1,0	Bar
Primary pressure	$2,5 \cdot 10^{-1}$	Torr
Secondary pressure	$\approx 1,0 \cdot 10^{-5}$	Torr
Insert depht column	210	mm
Mode	Step	
Detector (PM) off at the end of the run	Off	
CI valve off after end of the run	Off	
Filament on	7,00	min
Filament off at the end of the run	On	

#	Start time (min)	End Time (min)	Start mass (amu)	End mass (amu)	Scan Time (ms)	PM (Volts)
1	7,00	65,00	79,4	79,4	125	700
2	7,00	65,00	81,4	81,4	125	700
3	7,00	65,00	158,8	158,8	125	700
4	7,00	65,00	160,8	160,8	125	700



Bijlage R - Chromatogram ECNI voor een 50pg/ μ l PBDE standaard

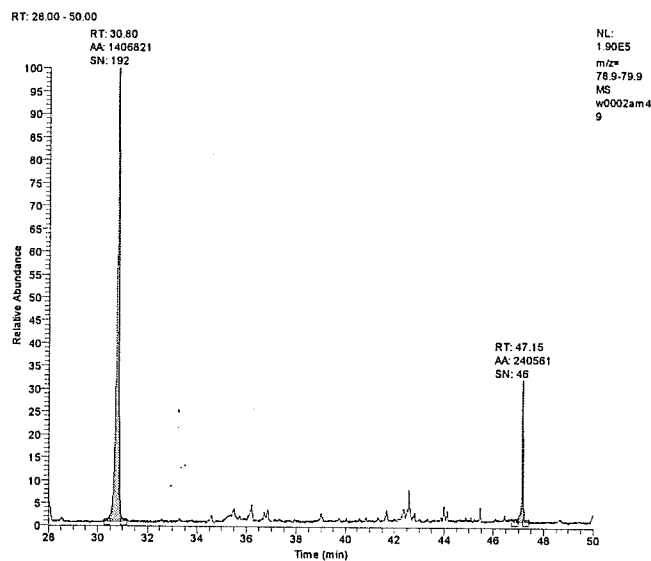
RT: 28.00 - 50.00



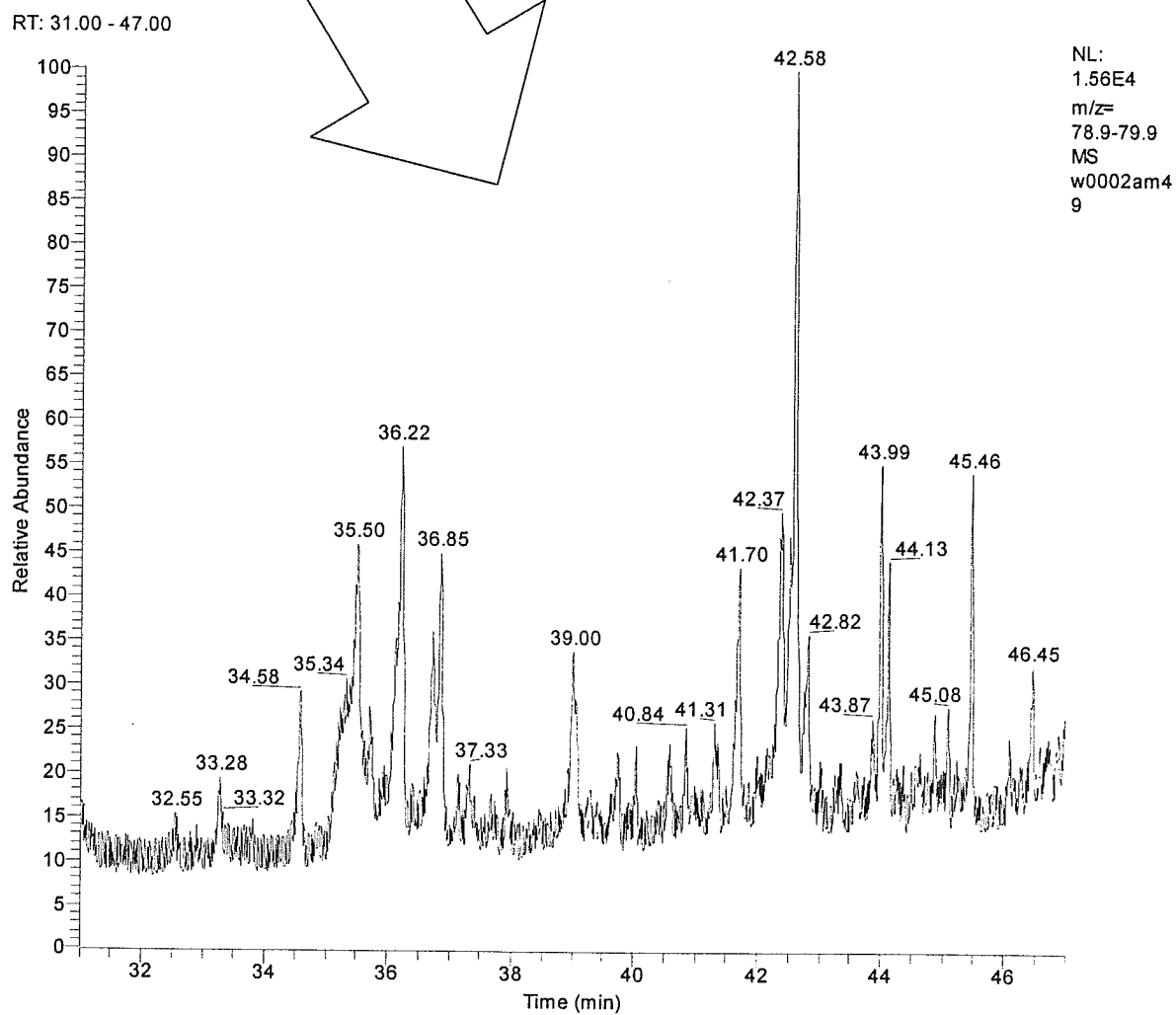
elutievolgorde BB52-BDE47-BDE100-BDE99-BDE154-BDE154



Bijlage S - Chromatogram ECNI van testmonster bij Terneuzen



Uitvergroting 31-47 minuten

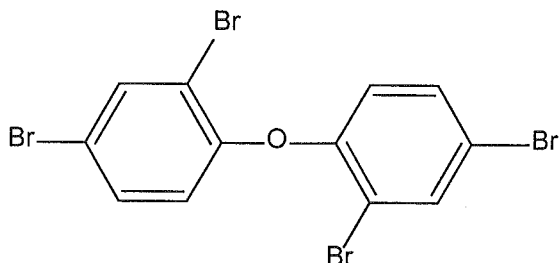




Bijlage T - Structuurformules

Doelstoffen

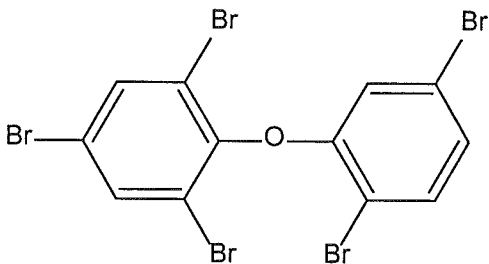
figuur 33 - BDE47



Formule : $C_{12}H_6OBr_4$

Naam : 2,2',4,4'-tetrabroomdifenylether

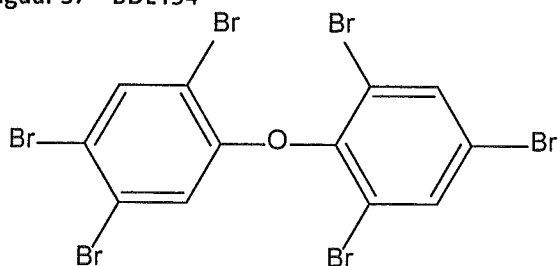
Figuur 35 - BDE100



Formule : $C_{12}H_5OBr_5$

Naam : 2,2',4,4',5-pentabroomdifenylether

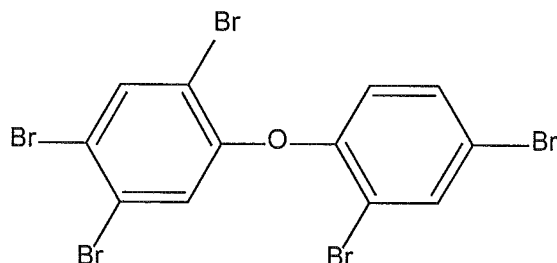
Figuur 37 - BDE154



Formule : $C_{12}H_6OBr_4$

Naam : 2,2',4,4'-tetrabroomdifenylether

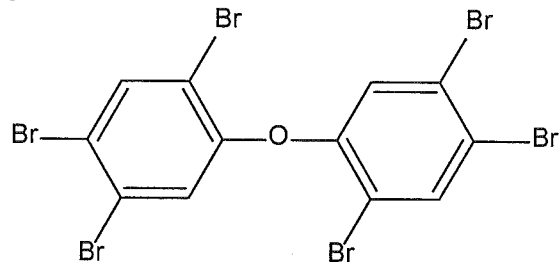
Figuur 34 - BDE99



Formule : $C_{12}H_5OBr_5$

Naam : 2,2',4,4',5-pentabroomdifenylether

Figuur 36 - BDE153



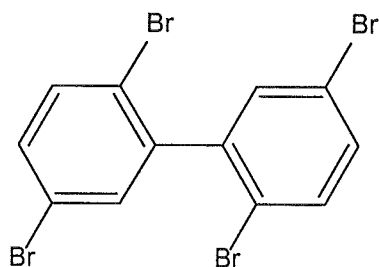
Formule : $C_{12}H_4OBr_6$

Naam : 2,2',4,4',5,5'-hexabroomdifenylether



Interne standaarden

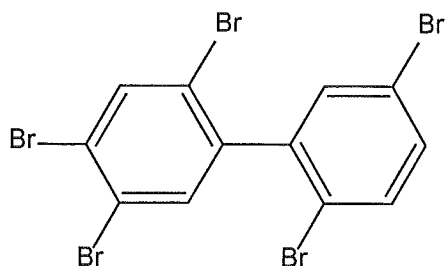
Figuur 38 - BB52



Formule : $C_{12}H_6Br_4$

Naam : 2,2',5,5'-tetrabroombifenyl

Figuur 39 - BB101

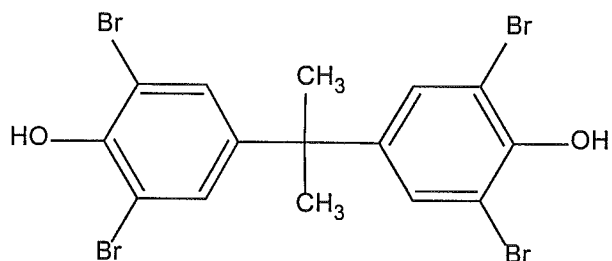


Formule : $C_{12}H_5Br_5$

Naam : 2,2',4,5,5'-pentabroombifenyl

Indicatieve doelstoffen

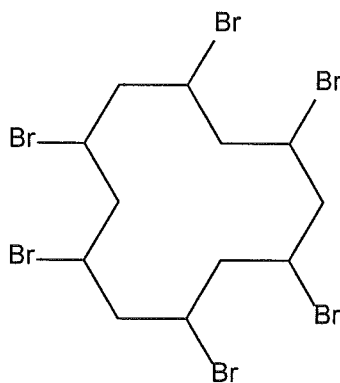
Figuur 40 - TBBP-A



Formule : $C_{15}H_{12}O_2Br_4$

Naam : Tetrabroombisfenol-A

Figuur 41 - HBCD



Formule : $C_{12}H_{18}Br_6$

Naam : Hexabroomcyclododecaan