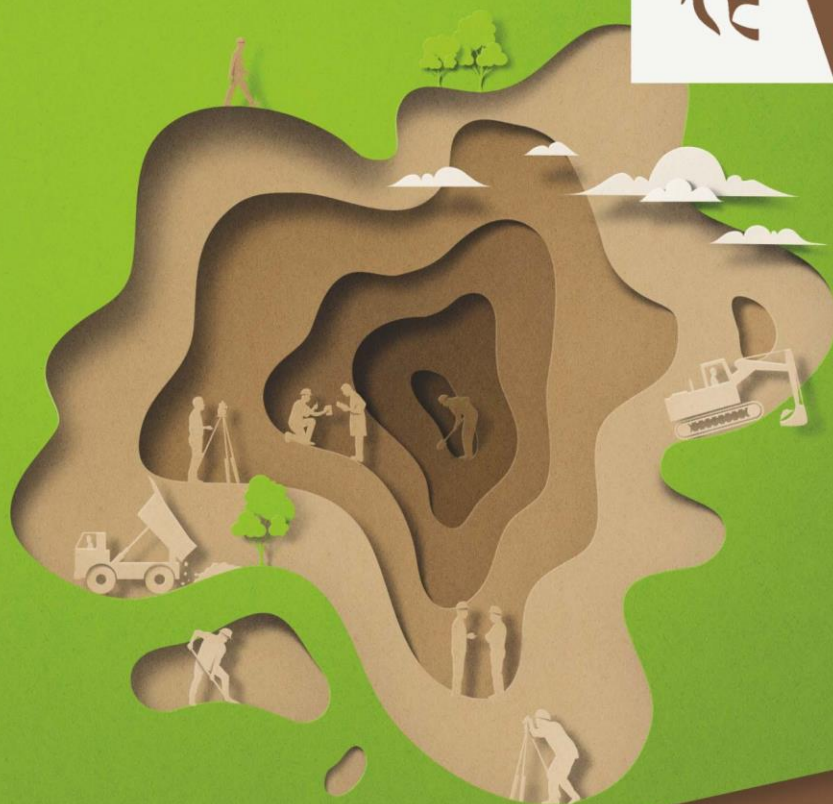




Vlaanderen
is bodembewust



**CODE VAN GOEDE PRAKTIJK:
AANVULLENDE RICHTLIJNEN BBO
VOOR BODEMVERONTREINIGINGEN
MET PFAS
IN WERKING VANAF 15 MEI 2022**

SAMEN MAKEN WE
MORGEN MOOIER

OVAM

WWW.OVAM.BE

DOCUMENTBESCHRIJVING

- 1 *Titel van publicatie:*
Code van goede praktijk: aanvullende richtlijnen BBO voor bodemverontreinigingen met PFAS – in werking vanaf 15 mei 2022
- 2 *Verantwoordelijke Uitgever:*
OVAM
- 3 *Wettelijk Depot nummer:*
- 4 *Trefwoorden:*
PFAS, BBO, beschrijvend bodemonderzoek
- 5 *Samenvatting:*
Deze code van goede praktijk omvat aanvullende richtlijnen voor het uitvoeren van een beschrijvend bodemonderzoek voor bodemverontreinigingen met PFAS
- 6 *Aantal bladzijden:* 17
- 7 *Aantal tabellen en figuren:* :
- 8 *Datum publicatie:*
3 mei 2022
- 9 *Prijs:* /
- 10 *Begeleidingsgroep en/of auteur:*
Sam Fonteyne, Nick Bruneel, Griet Van Gestel, Johan Ceenaeme, Kristel Declercq (OVAM), Kaatje Touchant, Ilse Van Keer, Ingeborg Joris, Mirja Van Holderbeke (VITO)
- 11 *Contactpersonen:*
Sam Fonteyne (OVAM), Kristel Declercq (OVAM)
- 12 *Andere titels over dit onderwerp:* /

INHOUD

1	Algemene uitgangspunten	4
2	Specifieke aandachtspunten	5
2.1	Gefaseerde uitvoering van het beschrijvend bodemonderzoek is niet toegestaan	5
2.2	Onderzoek alle relevante media (grondwater, vaste deel van de aarde,...) gelijktijdig	5
2.3	PFAS: een groep van parameters	5
2.4	Gebruik van gidsstoffen niet toegestaan	5
2.5	Bijkomend onderzoek naar de bronzone(s)	5
2.6	iso-concentratielijnen	6
2.7	Staalname en analysestrategie	6
2.7.1	Aanvullende voorschriften staalnames/analyses	6
2.8	Bepaling grondwaterstromingsrichting	8
2.9	Uitgangspunten globale risico-evaluatie	9
2.10	Humaan- toxicologische risico-evaluatie	10
2.10.1	Uitgangspunten	10
2.10.2	Concrete toepassing van S-Risk	10
2.11	risico op uitloging	14
2.12	Verspreidingsrisico	14
2.13	Gebruiksadviezen	14
2.14	Toetsingstabellen	15
2.15	Labels	15
2.16	Plannen	16
2.17	PDF-Administratieve gegevens:	16
2.18	Bijlagen	17
2.19	specifieke aanbevelingen voor land- en tuinbouwers	17
3	Bijlagen.....	18
3.1	CMA/3/D (vaste deel van de aarde, versie november 2021)	18
3.2	WAC/IV/A/025 (grond- en oppervlaktewater, versie november 2021)	18

1 ALGEMENE UITGANGSPUNTEN

De algemene principes voor de uitvoering van beschrijvende bodemonderzoeken naar bodemverontreinigingen met PFAS verschillen niet van deze voor de reeds gekende “klassieke” verontreinigingen (bv. BTEX, PAK's, VOCl's, zware metalen,...).

De uitvoering van beschrijvende bodemonderzoeken naar met PFAS verontreinigde bodem moeten dan ook voldoen aan:

- de vigerende standaardprocedure “Standaardprocedure voor beschrijvend bodemonderzoek” (hierna ‘SP voor BBO’);
- de code van goede praktijk “Methodologie DAEB, risico-evaluatie en risicogebaseerde terugsaneerwaarden”;
- de vigerende versie van het document “Toetsingswaarden voor PFOS en PFOA in bodem en voor PFAS in grondwater” (hierna ‘document toetsingswaarden’);
- het document “basisinformatie voor risico evaluaties: Deel 2: ‘Uitvoeren van een humaan-toxicologische locatiespecifieke risico-evaluatie’ (herziening 2016)”;
- De code van goede praktijk “Richtlijnen voor onderzoek van moestuin of kippenren”.

Omwille van onder andere het grote aantal individuele PFAS-parameters en de hiermee gepaard gaande variabiliteit in fysicochemische eigenschappen, de mogelijke toxiciteit, persistentie, mobiliteit, het diffuse karakter,... en het handelingskader zoals gepresenteerd door de opdrachthouder Karl Vranken op 1 april 2022 aan de Vlaamse Regering in zijn tweede tussentijds rapport is het noodzakelijk om rekening te houden met specifieke aandachtspunten bij de uitvoering van beschrijvende bodemonderzoeken voor bodemverontreinigingen met PFAS.

Deze richtlijnen zijn dan ook aanvullend aan voormelde documenten en specifiek voor het uitvoeren van een beschrijvend bodemonderzoek voor bodemverontreiniging met PFAS.

Omdat het wetenschappelijk onderzoek naar PFAS volop lopende is en het voortschrijdend inzicht rond PFAS dan ook sterk evolueert is voorliggend document een ‘levend document’. Deze code van goede praktijk zal dan ook regelmatig aangepast worden.

Aanvullend aan deze code van goede praktijk zal op termijn nog een leidraad met onderbouwende en achtergrondinformatie gepubliceerd worden. Deze leidraad is momenteel in samenwerking met de VITO in opmaak.

2 SPECIFIEKE AANDACHTSPUNTEN

2.1 GEFASEERDE UITVOERING VAN HET BESCHRIJVEND BODEMONDERZOEK IS NIET TOEGESTAAN

Daar er in het algemeen nog weinig gekend is over de omvang van PFAS-verontreinigingen in de onverzadigde zone, de verspreiding naar en via grondwater en de omvang van grondwaterpluimen met PFAS wordt afgeweken van de mogelijkheid om het BBO gefaseerd te laten verlopen en moet de verontreiniging met PFAS steeds volledig onderzocht, afgeperkt en geëvalueerd worden. Afwijking hiervan is enkel mogelijk in samenspraak met en na akkoord van de OVAM.

2.2 ONDERZOEK ALLE RELEVANTE MEDIA (GRONDWATER, VASTE DEEL VAN DE AARDE,...) GELIJKTIJDIG

Het beschrijvend bodemonderzoek (BBO) moet uitgevoerd worden voor alle relevante media (vaste deel van de aarde, grondwater,...). Dit ongeacht het medium of de media, bv. het vaste deel van de aarde, het grondwater, waterbodem..., waarin de bodemverontreiniging met PFAS tijdens eerder onderzoek, zoals een verkennend of oriënterend bodemonderzoek,..., werd vastgesteld en dit ongeacht de in de briefwisseling, bv. aanmaning tot beschrijvend bodemonderzoek vermelde media. Afwijking hiervan is enkel mogelijk in samenspraak met en na akkoord van de OVAM.

2.3 PFAS: EEN GROEP VAN PARAMETERS

PFAS worden als groep beschouwd en verder onderzocht in het BBO. Het gaat immers om parameters waarvan bekend is dat ze vaak samen worden aangetroffen (bijmengingen). Om deze reden worden tijdens de uitvoering van het BBO al de stalen van het vaste deel van de aarde en waterstalen geanalyseerd op het PFAS analysepakket (kwantitatieve en indicatieve parameters) opgenomen in CMA/3/D (vaste deel van de aarde, versie november 2021 - bijlage 1) en WAC/IV/A/025 (grond- en oppervlaktewater, versie november 2021 - bijlage 2).

2.4 GEBRUIK VAN GIDSSTOFFEN NIET TOEGESTAAN

Daar er momenteel nog te weinig gekend is over het 'gelijktijdig' voorkomen van PFAS-componenten in mengsels en er nog veel hiaten zijn met betrekking tot de verspreiding van PFAS-componenten, wordt er momenteel geen beperking tot gidsstoffen toegestaan met betrekking tot het afperken van de bodemverontreiniging met PFAS.

2.5 BIJKOMEND ONDERZOEK NAAR DE BRONZONE(S)

Op basis van het voorgaand onderzoek zijn de bronzones, zijnde de zone(s) waar de verontreiniging met PFAS in of op de bodem tot stand is gekomen, vaak nog niet of niet nauwkeurig gekend. Daarom moet u bij de opmaak van het conceptueel sitemodel (CSM) uiterste aandacht besteden aan de wijze waarop de bodemverontreiniging met PFAS tot stand gekomen is, bv. via atmosferische depositie, afstroming of wegwaaien van blusschuim ,...).

Niet limitatief wordt hier verwezen naar de neerslag van nevelonderdrukker (mist surpressant) nabij galvanisatiebaden of onverharde (gras)zones gelegen op of naast terreinen waar PFAS-houdend blusschuim is gebruikt of opgeslagen wordt of werd.

Als de locatie van de bronzones niet of in onvoldoende mate gekend zijn, voert u altijd gericht bijkomend onderzoek uit om deze bronzones zowel in het vaste deel van de aarde als in het grondwater te lokaliseren.

Indien bv. de effectieve locatie waar blusschuim in de bodem is getreden niet of onvoldoende gekend is, kan u op basis van de topografie of zelfs proefondervindelijk met behulp van een test met een hoeveelheid (bv 50 tot 100 liter) leidingwater de effectieve afstroming (run-off) trachten na te gaan om de locatie van effectieve bronzone(s) te bepalen.

2.6 ISO-CONCENTRATIELIJNEN

Hier verwijzen we in eerste instantie naar het document toetsingswaarden.

De volgende toetsingswaarde “richtwaarde” en de toetsingswaarde “bodemsanering” worden gehanteerd:

- vaste deel van de aarde:
 - toetsingswaarde “richtwaarde”
 - PFOS: 3 µg/kg ds;
 - PFOA: 3 µg/kg ds;
 - som PFAS (kwantitatief): 8 µg/kg ds;
 - toetsingswaarde “bodemsanering”
 - PFOS: zie document toetsingswaarden;
 - PFOA: zie document toetsingswaarden.
- grondwater:
 - toetsingswaarde “bodemsanering”
 - som PFAS (EU 20 DWRL)¹: 100 ng/l;
 - som PFAS (30 kwantitatieve + 13 indicatieve parameters): 500 ng/l.

Het is niet de bedoeling dat u bijkomende toetsingswaarden “richtwaarde” of “bodemsanering” ontwikkelt voor individuele of groepen van PFAS-parameters.

2.7 STAALNAME EN ANALYSESTRATEGIE

U voorziet het nodige veldwerk/analyses om de bodemverontreiniging overeenkomstig de SP voor BBO en de voormelde toetsingswaarden af te perken in horizontale en verticale richting.

2.7.1 Aanvullende voorschriften staalnames/analyses

Bij het uitvoeren van het veldwerk neemt u volgende aanvullende voorschriften voor staalname en analyses in acht.

¹ 20 PFAS parameters uit de Europese drinkwaterrichtlijn (EU DWRL): Perfluorbutaanzuur (PFBA), Perfluorpentaanzuur (PFPeA), Perfluorhexaanzuur (PFHxA), Perfluorheptaanzuur (PFHpA), Perfluoroctaanzuur (PFOA), Perfluornonaanzuur (PFNA), Perfluordecaanzuur (PFDA), Perfluorundecaanzuur (PFUnDA), Perfluordodecaanzuur (PFDoDA), Perfluortridecaanzuur (PFTrDA), Perfluorbutaansulfonzuur (PFBS), Perfluorpentaansulfonzuur (PFPeS), Perfluorhexaansulfonzuur (PFHxS), Perfluorheptaansulfonzuur (PFHpS), Perfluoroctaansulfonzuur (PFOS), Perfluornonaansulfonzuur (PFNS), Perfluordecaansulfonzuur (PFDS), Perfluorundecaansulfonzuur (PFUnDS), Perfluordodecaansulfonzuur (PFDoDS), Perfluortridecaansulfonzuur (PFTrDS)

Deze aanvullende voorschriften en eventuele afwijkingen licht u zeer grondig en gemotiveerd toe bij het luik 'bepaling van de onderzoeksstrategie' in het PDF-rapport.

2.7.1.1 Atmosferische depositie, verontreiniging door PFAS-houdend blusschuim (wegwaaien of afstromen schuim) of door verneveling (bv galvanisatiebaden)

U neemt minimaal stalen in de 4 windrichtingen volgens de volgende voorschriften voor de horizontale en verticale afperking:

- staalnamediepte: telkens neemt u een staal van het vaste deel van de aarde voor de horizonten:
 - o 0-15 cm-mv (toplaag);
 - o van een aantal representatieve boringen (bijvoorbeeld in de vermoedelijke overheersende windrichting) neemt u tevens diepere stalen (0,15-0,50 m-mv en desgevallend dieper om mogelijke uitloging na te gaan);
- bij verontreiniging door PFAS-houdend blusschuim of verneveling: vanaf de bronzone:
 - o tot een straal van 50 m: minimaal 1 staalname per 10 tot 25 lopende meter;
 - o vanaf een straal van 50 m: minimum 1 staalname per 25 lopende meter.
- bij verontreiniging door atmosferische depositie: vanaf de bronzone:
 - o tot een straal van 100 m: minimaal 1 staalname per 50 lopende meter;
 - o vanaf een straal van 100 m: minimum 1 staalname per 100 lopende meter.
 - o tot een straal van 500 m: minimaal 1 staalname per 250 lopende meter;
 - o vanaf een straal van 500 m: door u te bepalen in functie van de gekende of verwachte PFAS-concentraties.

2.7.1.2 Gevoelige receptoren

Bij aanwezigheid van een moestuin (individueel, collectief, volkstuint, plukboerderij,...):

- staalname: telkens neemt u ter hoogte van de moestuin de voorziene mengsta(a)l(en) van het vaste deel van de aarde voor de horizont (0-30 cm-mv);
- minimale voorziene staalnames/analyses per receptor:
 - o zone $\leq 50 \text{ m}^2$: minstens 1 staalname;
 - o zone $\leq 200 \text{ m}^2$: minstens 2 staalnames;
 - o zone $> 200 \text{ m}^2$: minstens 4 staalnames;
 - o zone $\geq 1000 \text{ m}^2$: door u te bepalen in functie van de gekende of verwachte PFAS-concentraties.

Bij aanwezigheid van een ren voor pluimvee (kippen, kalkoenen,...) met vrije uitloop:

- staalnames: telkens neemt u ter hoogte van de ren de voorziene mengsta(a)l(en) van het vaste deel van de aarde voor de horizont (0-10 cm-mv);
- minimale voorziene staalnames/analyses per receptor:
 - o zone $\leq 50 \text{ m}^2$: minstens 1 staalname;
 - o zone $\leq 200 \text{ m}^2$: minstens 2 staalnames;
 - o zone $> 200 \text{ m}^2$: door u te bepalen in functie van de gekende of verwachte PFAS-concentraties.

Bij aanwezigheid van weilanden:

- staalnames: telkens neemt u de voorziene sta(a)l(en) van het vaste deel van de aarde voor de horizont (0-10 cm-mv);
- minimale voorziene staalnames/analyses per receptor:
 - o zone $\leq 5.000 \text{ m}^2$: minstens 1 staalname;
 - o zone $\leq 20.000 \text{ m}^2$: minstens 3 staalnames;
 - o zone $> 20.000 \text{ m}^2$: door u te bepalen in functie van de gekende of verwachte PFAS-concentraties.

Bij aanwezigheid van akkers/fruit- of tuinbouw:

- staalnames: telkens neemt u de voorziene sta(a)l(en) van het vaste deel van de aarde voor de horizont (0-30 cm-mv);
- minimale voorziene staalnames/analyses per receptor:
 - o zone $\leq 5.000 \text{ m}^2$: minstens 1 staalname;
 - o zone $\leq 20.000 \text{ m}^2$: minstens 3 staalnames;
 - o zone $> 20.000 \text{ m}^2$: door u te bepalen in functie van de gekende of verwachte PFAS-concentraties.

Van elke receptor neemt u de nodige toelichtende foto's (minimaal 3 foto's van de receptor zelf en indien relevant aanvullende foto's van de omgeving). U vermeldt de nodige gegevens in tabel 2 (zie 2.17) en voegt de foto's met corresponderende nummer toe aan de bijlagen (zie 2.18).

Tijdens de staalname gaat u na of het aangewezen is om reeds in dit stadium de nodige gewasstalen te verzamelen voor eventueel navolgende gewasonderzoeken (zie 2.10.5.2) of reeds de nodige afspraken te maken voor het verzamelen van eieren door de eigenaar voor eventueel navolgende ei metingen (zie 2.10.2.7). In voorkomend geval voorziet u uiteraard een correcte bewaring van de stalen (op een koele, droge en donkere plaats) en een unieke identificatie met bijhorende efficiënte traceerbaarheid.

2.7.1.3 Gevoelige receptoren water gerelateerd

Bij aanwezigheid van (drink)waterwinningen, putwaters, oppervlaktewater, recreatiewater, viswater... binnen een lopende afperking bemonstert u deze receptor en laat u het waterstaal analyseren op PFAS. Indien aanwezig, bemonstert u aanvullend de waterbodem en laat u het sediment of het staal van het vaste deel van de aarde analyseren op PFAS.

Van elke receptor neemt u de nodige toelichtende foto's (minimaal 3 foto's van de receptor zelf en indien relevant aanvullende foto's van de omgeving). U vermeldt de nodige gegevens in tabel 2 (zie 2.17) en voegt de foto's met corresponderende nummer toe aan de bijlagen (zie 2.18).

2.8 BEPALING GRONDWATERSTROMINGSRICHTING

Indien een grondwaterverontreiniging met PFAS werd vastgesteld, bepaalt u de grondwaterstromingsrichting. De nivellering van de peilbuizen mag gebeuren ten opzichte van een vast punt op het terrein, waarvan de coördinaten mee gerapporteerd worden.

Aanvullend raadt de OVAM echter ten zeerste aan de nivellering van peilbuizen en het opmeten van de grondwaterstand uit te voeren in m-TAW. Redenen hiervoor zijn:

- Het gegeven dat PFAS-verontreinigingen vaak over grote oppervlakten en meerdere percelen worden vastgesteld;
- Invloed van meerdere bronnen en bijgevolg de uitvoering van verschillende bodemonderzoeken met elk een eigen referentiepunt;
- De mogelijke vorming van omvangrijke grondwaterpluimen met hieraan gekoppeld mogelijke onderstroming en/of vermenging van pluimen.

Wanneer de grondwaterstromingsrichting bepaald is, moet u nagaan of er stroomafwaarts (min < 500m) receptoren zoals (drink)waterwinningen, putwaters, oppervlaktewater, recreatiewater, viswater...) gelegen zijn. Indien aanwezig gaat u na of het aangewezen is om deze reeds in een vroeg stadium te bemonsteren en een waterstaal te analyseren op PFAS. Dit om in een zo vroeg mogelijk stadium reeds kennis te hebben van een mogelijke aantasting van de betrokken receptor.

2.9 UITGANGSPUNTEN GLOBALE RISICO-EVALUATIE

S-Risk is momenteel nog gebaseerd op de TDI van 20 ng/kg lw d (US-EPA, 2016). Sinds EFSA in 2020 de gezondheidkundige waarde 'TWI = 4,4 ng/kg ds voor 4 PFAS' (0,63 ng/kg lw. d) heeft gepubliceerd, is er heel wat discussie over het te hanteren eindpunt voor het afleiden van normen voor milieu-media.

Gelet op de lopende discussie en de evolutie van het wetenschappelijk inzicht wordt in de mate van het mogelijke bij het uitvoeren van de risico-evaluatie rekening gehouden met het handelingskader zoals gepresenteerd door de opdrachthouder Karl Vranken in zijn tweede tussentijds rapport aan de Vlaamse Regering op 1 april 2022.

Voor de uit te voeren risico-evaluatie werd dan ook een pragmatische aanpak uitgewerkt. Op basis van het voortschrijdend wetenschappelijk inzicht en de bijhorende beleidskeuzes zal deze aanpak voortdurend verfijnd en bijgesteld worden.

PFOA behoort tot de groep van de perfluor-alkylcarboxylzuren (PFCA's). Vanuit het oogpunt van gedrag en verspreiding vormen de PFCA's een groep. De eigenschappen van deze groep zijn bijgevolg ook van toepassing op PFOA, hoewel er voor bepaalde eigenschappen kwantitatieve trends kunnen zijn die bepaald worden door de ketenlengte. De precursoren x:2 FTS en x:2 diPAP worden eveneens ingedeeld onder de PFCA's. In kolom 1 van tabel 1 worden de 20 PFAS weergegeven die bij de PFCA's worden ingedeeld.

PFOS behoort tot de groep van de perfluor-alkylsulfonzuren (PFSA's). Vanuit het oogpunt van gedrag en verspreiding vormen de PFSA's een groep. De eigenschappen van de groep zijn bijgevolg ook van toepassing op PFOS, hoewel er voor bepaalde eigenschappen kwantitatieve trends kunnen zijn die bepaald worden door de ketenlengte. De precursoren PFOSA, EtPFOSA, MePFOSA, EtPFOSAA, MePFOSAA worden eveneens ingedeeld onder de PFSA's. In kolom 2 van tabel 1 worden de 14 PFAS weergegeven die bij de PFCA's worden ingedeeld.

Tenslotte zijn er nog twee **andere PFAS** die niet onder de PFCA's of PFSA's kunnen worden ingedeeld. Deze derde groep wordt weergegeven in de laatste kolom van tabel 1.

PFCA's (20)		PFSA's (14)		Andere PFAS (2)	
PFBA	375-22-4	PFBS	375-73-5	HFPODA - GenX	13252-13-6
PFPeA	2706-90-3	PFPeS	2706-91-4	ADONA	919005-14-4
PFHxA	307-24-2	PFHxS	355-46-4		
PFHpA	375-85-9	PFHpS	375-92-8		
PFOA	335-67-1	PFOS	1763-23-1		
PFNA	375-95-1	PFNS	68259-12-1		
PFDA	335-76-2	PFDS	335-77-3		
PFUnDA	2058-94-8	PFECHS	646-83-3		
PFDoA	307-55-1	PFDoS	79780-39-5		
PFTrDA	72629-94-8	PFOSA	754-91-6		
PFTeDA	376-06-7	MePFOSA	31506-32-8		
PFHxDA	67905-19-5	EtPFOSA	4151-50-2		
PFODA	16517-11-6	MePFOSAA	2355-31-9		
4:2 FTS	757124-72-4	EtPFOSAA	2991-50-6		
6:2 FTS	27619-97-2				
8:2 FTS	39108-34-4				
10:2 FTS	120226-60-0				
6:2 diPAP	57677-95-9				
6:2/8:2 diPAP	943913-15-3				
8:2 diPAP	678-41-1				

Tabel 1: Pragmatische indeling van de PFAS-parameters

Voor de eerste 2 groepen sommeert u telkens de individuele PFAS-concentraties uit het respectievelijke staal (analyseresultaat) van het vaste deel van de aarde en het grondwater met de hoogste somconcentratie voor de kwantitatieve PFAS-parameters.

Enkel de kwantitatieve parameters en de concentraties boven detectielimiet worden hierbij in rekening gebracht.

Zo berekent u een PFAS som (PFCA - kwantitatief) en een PFAS som (PFSA - kwantitatief).

2.10 HUMAAN- TOXICOLOGISCHE RISICO-EVALUATIE

2.10.1 Uitgangspunten

In het S-Risk model zijn momenteel enkel PFOS en PFOA opgenomen. Hierdoor kan enkel voor deze 2 parameters een locatiespecifieke humane risico-evaluatie uitgevoerd worden, waarbij rekening kan gehouden worden met 'locatiespecifieke' elementen zoals het uitschakelen van bepaalde blootstellingswegen, aanpassing van het bodemprofiel, aanpassingen aan terrein- en gebouwparameters, enz.

Het is **NIET** de bedoeling dat via S-Risk risico-evaluaties voor andere PFAS-parameters worden uitgevoerd.

2.10.2 Concrete toepassing van S-Risk

Zoals steeds vertrekt u vanuit het scenario dat het best aansluit bij het feitelijke of potentieel gebruik.

Indien nodig (bijvoorbeeld bij verschillende types van feitelijk terreingebruik omwille van de horizontale verspreiding van de bodemverontreiniging met PFAS of bij verschillende scenario's voor de actuele en potentiële situatie,...) voert u meerdere risico-evaluaties met verschillende locatiespecifieke scenario's uit. Hierbij houdt u steeds rekening met de specifieke scenario-selectie zoals vermeld in 2.10.2.1.

Vervolgens voert u de nodige locatiespecifieke aanpassingen, bijvoorbeeld voor bodemopbouw, vastgestelde concentraties,... door. Bij aanpassing van 'defaultparameters' voegt u steeds een onderbouwing toe.

Per risico-evaluatie voert u dus minimaal 2 keer een evaluatie uit in S-Risk waarbij PFOS gehanteerd wordt als vertegenwoordiger voor groep 1 (PFSA) en PFOA de vertegenwoordiger is voor groep 2 (PFCA). Telkens geeft u in S-Risk de overeenstemmende somconcentratie PFAS som (PFSA - kwantitatief) en PFAS som (PFCA - kwantitatief) in voor het vaste deel van de aarde en het grondwater voor respectievelijk PFOS en PFOA.

Indien voor GenX en/of ADONA de maximale gemeten concentratie in het vaste deel van de aarde de van toepassing zijnde toetsingswaarde "bodemsanering" voor PFOS overschrijdt, voert u een aanvullende derde evaluatie uit in S-Risk. Hierbij geeft u in S-Risk de maximale gemeten concentratie in het vaste deel van de aarde van hetzij GenX hetzij ADONA en de bijhorende maximale concentratie voor het grondwater in voor PFOS. PFOS wordt hierbij dus gehanteerd als vertegenwoordiger.

2.10.2.1 Specifieke scenarioselectie

Op basis van de momenteel gekende studies blijkt de opname van PFAS via voeding, en specifiek eigen geteelde groenten en eigen gekweekte eieren, te beschouwen als belangrijkste blootstellingsroutes.

Bij toepassing van S-Risk voor locaties waar moestuinen of rennen voor pluimvee (kippen, kalkoenen,...) met vrije uitloop effectief aanwezig zijn of aanwezig kunnen zijn, gebruikt u **ALTIJD** het in S-Risk gedefinieerde standaardscenario 'landbouw'. U voert dus geen wijzigingen op vlak van 'Bodemgebruik' (blootstellingsroutes, tijds patronen,...) door. In dit geval werkt u dus **NIET** met een scenario op basis van 'wonen'.

Bij effectieve of mogelijke aanwezigheid van een ren voor pluimvee (kippen, kalkoenen,...) met vrije uitloop en effectieve consumptie van lokale eieren selecteert u **ALTIJD** (ook in het voormelde standaardscenario 'Landbouw') aanvullend de blootstellingsroute 'opname via lokaal geproduceerde eieren'. Deze blootstellingsroute is immers niet standaard aangevinkt in S-Risk.

Bij toepassing van S-Risk voor locaties met effectief of potentieel gebruik als industrie (bestemmingstype V) selecteert u **ALTIJD** het in S-Risk gedefinieerde standaardscenario 'dagrecreatie – outdoor sport'. U voert dus geen wijzigingen op vlak van 'Bodemgebruik' (blootstellingsroutes, tijds patronen,...) door. In dit geval werkt u dus **NIET** met een scenario op basis van 'lichte industrie' of 'zware industrie'.

2.10.2.2 Impact van locatiespecifieke aanpassingen in S-Risk

De concentratie in de toplaag van 0-30 cm-mv is bepalend voor de opname door planten (groenten en voeder). Vaak wordt in een eerste conservatieve benadering in de eerste stap van de risico-evaluatie gebruik gemaakt van 'maximale' gemeten concentraties in het vaste deel van de aarde ter hoogte van de locaties (individuele moestuin, collectieve moestuin, volkstuinen, plukboerderij,...).

Wanneer dit aanleiding geeft tot een risico, dan kan u in een volgende stap nagaan of een meer representatieve concentratie voor de toplaag 0-30 cm-mv van de locaties kan ingevoerd worden op basis van voor de betrokken locatie beschikbare metingen of na het uitvoeren van aanvullende bodemmetingen.

U kan er voor opteren om mengstalen van het vaste deel van de aarde te nemen. Zie de CVGP “Richtlijnen voor onderzoek van moestuin of kippenren”. Deze concentraties worden in S-Risk ingevoerd bij de route-specifieke bodemconcentraties in het tabblad ‘concentraties’ (bodem - planten).

2.10.2.3 Landbouwproductie

Indien de concentratie-index (CI) voor groenten of voedergewassen na invoer van een representatieve bodemconcentratie of route-specifieke bodemconcentratie nog steeds wordt overschreden, dan kan u gericht gaan meten (gewasonderzoek, zie verder).

Wanneer het gaat over landbouwproductie (kweken van gewassen voor menselijke of dierlijke consumptie of het kweken van dieren (klein- of grootvee) dan volgt u de geldende richtlijnen van het Federaal Agentschap voor de Veiligheid van de Voedselketen (FAVV). U gaat dit na bij het FAVV.

2.10.2.4 Moestuin

Indien de blootstellingsroute ‘inname via groenten’ na invoer van een representatieve bodemconcentratie nog steeds de dominante blootstellingsroute is die bijdraagt tot een humaan risico, dan kan u steeds gerichte metingen (gewasonderzoek) uitvoeren om het actueel humaan risico te bepalen.

Als meerdere particuliere (kleine) moestuinen (> 3) of een grotere moestuin (volkstuinten, collectieve moestuin, plukboerderij,...) gelegen is/zijn in één van de iso-concentratielijnen toetsingswaarde ‘richtwaarde’ voor het vaste deel van de aarde voert u in principe altijd een gewasonderzoek uit.

Als u beslist om alsnog geen gerichte metingen (gewasonderzoek) uit te voeren, neemt u hiervoor een zéér grondige motivatie op in het beschrijvend bodemonderzoek en besluit u dat er tot bodemsanering moet worden overgegaan.

Voor het **potentieel humaan risico** gaat u na of de aanwezigheid van een moestuin binnen één van de iso-concentratielijnen toetsingswaarde voor het vaste deel van de aarde ‘richtwaarde’ realistisch is. Niet elk mogelijk gebruik van een grond of zelfs elke tuin leent zich immers voor het aanleggen van een moestuin.

Concreet voorbeeld: in een sterk verstedelijkte omgeving is een woning met een klein stadstuintje gelegen binnen de iso-concentratielijn toetsingswaarde voor het vaste deel van de aarde ‘richtwaarde’. Momenteel is er geen moestuin aanwezig. Op basis van de locatiespecifieke omstandigheden (zoals ligging, oppervlakte, verharding, zontoetreding,...) is een moestuin in de toekomst ook niet realistisch.

Ook hiervoor verwijzen we naar de CVGP “Richtlijnen voor onderzoek van moestuin of kippenren”. Indien de aanwezigheid van een moestuin binnen de één van de iso-concentratielijnen toetsingswaarde ‘richtwaarde’ voor het vaste deel van de aarde realistisch is, selecteert u altijd het voormelde scenario ‘landbouw’ in S-Risk.

2.10.2.5 Gerichte metingen – gewasonderzoek - concentraties in transfermedia (AHR)

In de CVGP “voor onderzoek van moestuin of kippenren” wordt beschreven hoe u een gewasonderzoek uitvoert.

Hierbij streeft u er naar om per locatie minstens 1 gewas te analyseren uit het volgende 'standaard groentepakket':

- een bladgewas (bij voorkeur sla, spinazie);
- een knolgewas (bij voorkeur aardappel);
- een wortelgewas (bij voorkeur wortel);
- een 4de gewastype (peul-, kool-, bol- en/of vruchtgewas; bij voorkeur kool).

Indien mogelijk opteert u per onderverdeling (bladgewas, knolgewas,...) steeds voor hetzelfde gewas voor elke onderzochte locatie.

De concentraties gemeten in groenten (mg/kg vg) kunnen in S-Risk in de 'uitgebreide modus' ingevoerd worden bij 'concentraties in transfermedia' en dan via de knop 'planten'.

2.10.2.6 Een ren voor pluimvee (kippen,...) met vrije uitloop

De huidig gekende studies geven aan dat zelfs bij lage bodemconcentraties (bv. lager dan de achtergrondconcentratie voor Vlaanderen van 1,5 µg/kg ds) reeds verhoogde PFOS-concentraties in eieren worden gemeten die als zorgwekkend beschouwd worden bij een consumptie van 2 à 3 eieren per week.

Omdat er op basis van de huidige studies geen correlatie tussen de (lage) bodemconcentraties aan PFAS en de PFAS-concentraties in ei kan worden afgeleid, moet u bij aanwezigheid van een ren voor pluimvee met vrije uitloop steeds het PFAS-gehalte in de eieren meten indien ter hoogte van de betrokken zones voor het vaste deel van de aarde een waarde voor PFAS som (PFCA - kwantitatief) en PFAS som (PFSA - kwantitatief) hoger dan respectievelijk 4,3 µg/kg ds en/of 3,8 µg/kg ds wordt vastgesteld.

Als u beslist om alsnog geen gerichte metingen (ei metingen) uit te voeren, neemt u hiervoor een zéér grondige motivatie op in het beschrijvend bodemonderzoek en besluit u dat er tot bodemsanering moet worden overgegaan.

Voor het potentieel humaan risico gaat u na of de mogelijke aanwezigheid van een ren voor pluimvee (kippen, kalkoenen,...) binnen één van de iso-concentratielijnen toetsingswaarde 'richtwaarde' voor het vaste deel van de aarde realistisch is.

Concreet voorbeeld: in een vrij landelijke omgeving is een woning met een tuin (oppervlakte van 220 m²) gelegen binnen de iso-concentratielijn toetsingswaarde voor het vaste deel van de aarde 'richtwaarde'. Momenteel is er geen ren voor pluimvee (kippen, kalkoenen,...) aanwezig. Op basis van de locatiespecifieke omstandigheden zoals bijvoorbeeld de aard en de grootte van de tuin -is in dit geval de aanwezigheid van een dergelijke ren in de toekomst echter wel degelijk realistisch.

Indien de aanwezigheid van ren(nen) voor pluimvee (kippen, kalkoenen,...) realistisch is, gaat er steeds een potentieel humaan risico uit van de PFAS-verontreiniging als ter hoogte van de betrokken zones voor het vaste deel van de aarde een waarde voor PFAS som (PFCA - kwantitatief) en PFAS som (PFSA - kwantitatief) hoger dan respectievelijk 4,3 µg/kg ds en/of 3,8 µg/kg ds wordt vastgesteld.

2.10.2.7 Gerichte metingen – ei metingen - concentraties in transfermedia (AHR)

Er wordt een ei-meting uitgevoerd op een mengstaal van een 10 à 15-tal eieren. De eieren worden door de eigenaar zelf verzameld over een periode van enkele weken. Voor meer informatie verwijzen we naar de CVGP "Richtlijnen voor onderzoek van moestuin of kippenren".

De concentraties gemeten in eieren (mg/kg vg) kunnen in S-Risk in de 'uitgebreide modus' ingevoerd worden bij 'concentraties in transfermedia' en dan via de knop 'dierlijke producten' - 'ei concentratie'.

2.11 RISICO OP UITLOGING

Om het risico op uitloging van een bodemverontreiniging met PFAS in te schatten wordt in de eerste plaats verwezen naar de SP voor BBO en de methodiek beschreven in de code van goede praktijk "leidraad DAEB, risico-evaluatie en risicogebaseerde terugsaneerwaarden".

Omwille van de specifieke eigenschappen van PFAS en de mobiliteit in het bijzonder zal de (mogelijke) (verdere) uitloging van de PFAS-parameters vanuit het vaste deel van de aarde naar het grondwater en de bijhorende aantasting van het grondwater niet meer uit te sluiten zijn vanaf een specifieke concentratie.

Ongeacht het resultaat van voormelde evaluatie besluit u bij aanwezigheid van een verontreiniging met PFAS in het vaste deel van de aarde ter hoogte van een locatie die effectief of potentieel wordt gebruikt voor recreatie (bestemmingstype IV) of industriegebied (bestemmingstype V) dan ook dat **ALTIJD** een verspreidingsrisico uitgaan van deze verontreiniging als voor het vaste deel van de aarde de waarde voor respectievelijk PFAS som (PFCA - kwantitatief) en PFAS som (PFSA - kwantitatief) de toetsingswaarde "bodemsanering" voor respectievelijk PFOA en PFOS overschrijdt.

Van zodra op basis van het wetenschappelijk onderzoek en het voortschrijdend inzicht meer informatie beschikbaar is, zal dit opgenomen worden in de code van goede praktijk.

2.12 VERSPREIDINGSRISICO

Om verspreidingsrisico van een bodemverontreiniging met PFAS in te schatten wordt verwezen naar de SP voor BBO en de code van goede praktijk "leidraad DAEB, risico-evaluatie en risicogebaseerde terugsaneerwaarden".

Van zodra op basis van het wetenschappelijk onderzoek en het voortschrijdend inzicht meer informatie beschikbaar is, zal dit opgenomen worden in de code van goede praktijk.

2.13 GEBRUIKSADVIEZEN

In het beschrijvend bodemonderzoek brengt u de bodemverontreiniging met PFAS in de betrokken media (vaste deel van de aarde, het grondwater,...) drie-dimensioneel in kaart. Aanvullend moet u ook uitsluitel geven over de (mogelijke) risico's die uitgaan van de aanwezige verontreiniging. Bijgevolg is dus ook de eventuele blootstelling van de omgeving (gevoelige receptoren) aan de bodemverontreiniging gekend.

Na opmaak van het BBO zal het Vlaams Agentschap Zorg en Gezondheid (AZG) in principe dan ook geen No Regret Maatregelen (NRM) meer adviseren aan de lokale besturen. Dergelijke NRM hebben immers tot doel om de blootstelling van omwonenden (burgers) aan een mogelijke bodemverontreiniging met PFAS te beperken.

Bij aanwezigheid van een verontreiniging met PFAS evalueert u dan ook grondig de eventuele noodzaak om gebruiksadviezen te formuleren. Hierbij gaat u zo maximaal mogelijk uit van de bestaande gebruiksadviezen (GA1, GA2, GA3, GA4) zoals geformuleerd in de SP BBO.

Specifiek voor een verontreiniging met PFAS worden de volgende specifieke gebruiksaanbevelingen gesuggereerd:

- GA5a: Het wordt afgeraden om bodem onbegroeid te laten, bv. door gebruik te maken van houtschors, de bodem in te zaaien met gras of te beplanten met bodembedekkers;
- GA5b: Het wordt afgeraden om een ren voor pluimvee (kippen, kalkoenen,...) met vrije uitloop te voorzien.
Bij aanwezigheid van een dergelijke ren voor pluimvee:
 - wordt de consumptie van eieren van eigen kweek en van vlees van eigen kweek afgeraden;
 - wordt aangeraden om de dieren niet te voederen met grasmaaisel of afval van eigen geteelde groenten.

U evalueert grondig of deze specifieke of andere bijkomende gebruiksaanbevelingen nodig zijn.

2.14 TOETSINGSTABELLEN

De toetsingstabellen voor het vaste deel van de aarde en het grondwater moeten zowel de kwantitatieve als de indicatieve PFAS parameters vermelden.

U toetst de analyseresultaten aan de voormelde richtwaarden "richtwaarde" en "bodemsanering".

U vermeldt in de toetsingstabellen ook de volgende waarden:

- Som van de kwantitatieve PFAS parameters - xml 'PFAS som (=som Kwantitatief)';
- Som van de indicatieve PFAS parameters - xml 'som PFAS Indicatief';
- Som EFSA-4² (enkel voor het vaste deel van de aarde) - xml 'PFAS (EFSA-4)';
- Som 20 EU DWRL (enkel voor het grondwater) - xml 'PFAS (EU DWRL-20)';
- PFAS som (PFCA - kwantitatief);
- PFAS som (PFSA - kwantitatief).

Concrete voorbeelden voor de toetsingstabellen vindt u terug in het vigerende onderzoeksprotocol "Onderzoeksprotocol verkennend bodemonderzoek naar PFAS-verontreiniging door fluorhoudend blusschuim en t.h.v. PFAS-verdachte risicolocaties".

2.15 LABELS

Indien van toepassing koppelt u de volgende labels aan de opdracht:

- PFAS-verdachte (voormalige) brandweerkazerne;
- PFAS-verdachte (voormalige) bedrijfsactiviteit;
- PFAS-verdacht (voormalig) oefenterrein brandweer;
- PFAS-verdachte brand;
- PFAS-waterbodem (als in het kader van het bodemonderzoek ter hoogte van een waterbodem veldwerk werd uitgevoerd);
- PFAS-analyses;
- PFAS VZ/VM.

² 4 PFAS parameters waarvoor de Europese Autoriteit voor Voedselveiligheid (European Food Safety Authority, EFSA) een gezondheidkundige grenswaarde heeft gepubliceerd: perfluorooctansulfonzuur (PFOS), perfluorooctaanzuur (PFOA), perfluornonaanzuur (PFNA) en Perfluorhexaansulfonzuur (PFHxS)

2.16 PLANNEN

U voegt de nodige plannen toe waarop minimaal de volgende zaken aangeduid zijn (indien relevant):

- de onderzoekslocatie;
- de kadastrale perceelgrenzen en de kadastrale nummers;
- de huidige en voormalige (indien relevant) gebouwen;
- de huidige en voormalige (indien relevant) verhardingen;
- de huidige en voormalige potentiële PFAS verdachte risico-locaties;
- de locatie en nummers van de geplaatste boringen en peilbuizen;
- de locatie en nummers van de gestaakte boringen;
- de receptornummers (zie 2.17) van de gevoelige receptoren (zie 2.7.1.2 en 2.7.1.3);
- per medium (vaste deel van de aarde, grondwater,...) vermeldt u minimaal de volgende (som)concentratie:
 - o PFOS;
 - o PFOA;
 - o som PFAS kwantitatief - enkel voor het vaste deel van de aarde;
 - o PFAS som (PFCA - kwantitatief);
 - o PFAS som (PFSA - kwantitatief);
 - o som PFAS (EU 20 DWRL) - enkel voor het grondwater;
 - o som PFAS (kwantitatieve + indicatieve parameters) - enkel voor het grondwater;
- weergave van de iso-concentratielijnen overeenkomstig voormelde toetsingswaarden "richtwaarde" / "bodemsanering";
- de afgeleide grondwaterstromingsrichting;
- de vermoedelijke overheersende windrichting.

U voorziet het plan van een legende.

2.17 PDF-ADMINISTRATIEVE GEGEVENS:

Aanvullend aan de voorschriften van de SP BBO neemt u in de PDF-administratieve gegevens onderstaande tabel 2 op. In deze tabel 2 geeft u de gegevens van de gevoelige receptoren (zie 2.7.1.2 en 2.7.1.3) weer.

receptornummer (zie 2.16 Plannen)	type receptor (moestuin, ren voor pluimvee, putwater,...)	Nummers foto's (zie 2.18 Bijlage)	Kadastrale gegevens (capakey bv. 12345D0567/00X001)	Adres en contactgegevens ³

Tabel 2: Gegevens van gevoelige receptoren

³ Enkel in te vullen indien deze informatie niet vermeld wordt in tabel 3 van de SP BBO

2.18 BIJLAGEN

Aanvullend aan de voorschriften van de SP BBO neemt u in de bijlagen de foto's van de gevoelige receptoren (zie 2.7.1.2 en 2.7.1.3) op. U duidt duidelijk de nummering aan zoals opgenomen in tabel 2 (zie 2.17).

2.19 SPECIFIEKE AANBEVELINGEN VOOR LAND- EN TUINBOUWERS

Als via de blootstellingsroutes 'dierlijke producten' en 'voedergewassen' (actuele) humane risico's niet kunnen worden uitgesloten vragen wij u om bij eventueel contact met de betrokken land- of tuinbouwers volgende zaken mee te delen:

U raadt de betrokken land- of tuinbouwer de geldende richtlijnen van het Federaal Agentschap voor de Veiligheid van de Voedselketen (FAVV) na te kijken en desgevallend contact op het nemen met het FAVV.

Bij aanwezigheid van een PFAS-verontreiniging in het grondwater ter hoogte van de betrokken gronden raadt u desgevallend ook aan om verontreinigd (opgepompt) grondwater niet te gebruiken als drinkwater of als irrigatiewater voor het besproeien van velden.

3 BIJLAGEN

3.1 CMA/3/D (VASTE DEEL VAN DE AARDE, VERSIE NOVEMBER 2021)

3.2 WAC/IV/A/025 (GROND- EN OPPERVLAKTEWATER, VERSIE NOVEMBER 2021)

Per- en polyfluorverbindingen (PFAS)

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	5
3	Apparatuur en materiaal	5
4	Reagentia en standaarden	5
5	Monsterbewaring en -voorbehandeling	6
6	Analyseprocedure	7
6.1	<i>Extractie</i>	7
6.2	<i>Zuivering van het extract</i>	7
6.3	<i>LC-MS/MS analyse</i>	8
6.3.1	LC-condities	8
6.3.2	MS-condities	10
6.3.3	Identificatie en integratie	13
6.3.4	Kalibratie	13
7	Berekeningen	14
8	Kwaliteitscontrole	14
8.1	<i>Instrumentele detectielimiet</i>	15
8.2	<i>Procedureblanco</i>	15
8.3	<i>Controle van de geldigheid van de kalibratievergelijking</i>	15
8.4	<i>Terugvinding van de isotoopgemerkte fluorverbindingen</i>	15
8.5	<i>Controlemonster</i>	16
9	Prestatiekenmerken	16
10	Referenties	16

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/D van november 2020 en beschrijft de kwantitatieve bepaling van per- en polyfluorverbindingen in bodem en sediment, ~~slib, baggerspecie, vast afval en bodemverbeterende middelen~~ met behulp van vloeistofchromatografie. ~~Voor de bepaling van PFAS in grondwater wordt verwezen naar WAC/IV/A/025.~~

De verbindingen worden veelvuldig gebruikt voor het water- en vuilafstotend maken van textiel (incl. tapijten), leder, papier en karton en in brandblusmiddelen. Deze verbindingen zijn schadelijk bij langdurige blootstelling, zijn persistent en bioaccumuleren. De belangrijkste van deze verbindingen zijn perfluoralkaanzuren (bv. PFOA), perfluoralkaan-sulfonzuren (bv. PFOS) en -amides en fluortelomeerverbindingen. De laatste verbindingen gelden ook als precursoren voor de eerste.

Deze methode beschrijft de extractie en analyse van volgende verbindingen:

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluoro-n-butaanzuur	PFBA	375-22-4
perfluor-n-pentaanzuur	PFPeA	2706-90-3
perfluor-n-hexaanzuur	PFHxA	307-24-4
perfluor-n-heptaanzuur	PFHpA	375-85-9
perfluor-n-octaanzuur	PFOA	335-67-1
perfluor-n-nonaanzuur	PFNA	375-95-1
perfluor-n-decaanzuur	PFDA	335-76-2
perfluor-n-undecaanzuur	PFUnDA	2058-94-8
perfluor-n-dodecaanzuur	PFDoDA	307-55-1
perfluor-n-tridecaanzuur	PFTTrDA	72629-94--8
perfluor-n-tetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7
perfluor-n-hexadecaanzuur	PFHxDA	67905-19-5
perfluor-n-butaansulfonzuur	PFBS	375-73-5
Perfluor-n-pentaansulfonzuur	PFPeS	2706-91-4
perfluor-n-hexaansulfonzuur	PFHxS	355-46-4
perfluor-n-heptaansulfonzuur	PFHpS	375-92-8
perfluor-n-octaansulfonzuur	PFOS	1763-23-1
perfluor-n-nonaansulfonzuur	PFNS	68259-12-1
perfluor-1-decaansulfonzuur	PFDS	335-77-3
perfluor-1-octaansulfonamide	PFOSA	754-91-6
N-methylperfluoroctaansulfonamide	MePFOSA	31506-32-8
N-ethylperfluoroctaansulfonamide	EtPFOSA	4151-50-2
N-methylperfluoroctaansulfonamidoazijnzuur	MePFOSAA	2355-31-9
N-ethylperfluoroctaansulfonamidoazijnzuur	EtPFOSAA	2991-50-6
4:2 fluortelomeersulfonzuur	4:2 FTS	757124-72-4
6:2 fluortelomeersulfonzuur	6:2 FTS	27619-97-2
8:2 fluortelomeersulfonzuur	8:2 FTS	39108-34-4
10:2 fluortelomeersulfonzuur	10:2 FTS	120226-60-0
8:2 fluortelomeerfosfaat diester	8:2 diPAP	678-41-1
hexafluorpropyleenoxidedimeerzuur	HFPO-DA	13252-13-6

4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur	ADONA	919005-14-4
perfluor-4-ethylcyclohexaansulfonzuur	PFECHS	646-83-3

Tegelijk kunnen ook de onderstaande verbindingen bepaald worden. Hiervoor worden echter minder betrouwbare gehalten bekomen als gevolg van onvoldoende terugvinding, verlies door adsorptie of mogelijke interferentie. De gemeten gehalten kunnen in dat geval enkel gerapporteerd worden als indicatief.

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluor-n-octadecaanzuur	PFODA	16517-11-6
perfluor-1-dodecaansulfonzuur	PFDoDS	79780-39-5
N-methylperfluor-octaansulfonamide	MeFOSA	31506-32-8
N-ethylperfluor-octaansulfonamide	EtFOSA	4151-50-2
N-ethylperfluor-octaansulfonamidoazijnzuur	MeFOSAA	2355-31-9
N-methylperfluor-octaansulfonamidoazijnzuur	EtFOSAA	2991-50-6
6:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2 diPAP	57677-95-9
6:2/8:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2/8:2 diPAP	943913-15-3
10:2 fluortelomeersulfonzuur	10:2 FTS	120226-60-0
perfluor-1-butaansulfonamide	PFBSA	30334-69-1
N-methylperfluorbutaansulfonamide	MePFBSA	68298-12-4
N-methylperfluorbutaansulfonamide acetaat	MePFBSAA	159381-10-9
perfluor-1-hexaansulfonamide	PFHxSA	41997-13-1

Daarnaast kunnen optioneel (wanneer de aanwezigheid vermoed wordt), de onderstaande verbindingen bepaald worden; de bepaling hiervan maakt echter gebruik van een LC-MS methode met een andere mobiele fase.

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluor-octaansulfonamidoazijnzuur	PFOSAA	2355-31-9 2806-24-8
6:2 fluortelomeerfosfaat monoester	6:2 PAP	57678-01-0
8:2 fluortelomeerfosfaat monoester	8:2 PAP	57678-03-2

Opmerkingen:

- Voor de bepaling van per- en polyfluorverbindingen in grondwater wordt verwezen naar procedure WAC/IV/A/025 van het Compendium voor Analyse van Water.
- Van de meeste perfluorverbindingen komt uitsluitend de lineaire vorm voor; de beschikbare standaarden zijn ook lineair. Van een aantal perfluorverbindingen kan ook de vertakte vorm teruggevonden worden. ~~die al dan niet afhankelijk van regelgeving en aard van het water staal mee gekwantificeerd wordt (zie 7). Voor technische PFOA en PFOS gesynthetiseerd via telomerisatie geldt dat enkel de lineaire vorm voorkomt. Voor PFOA gesynthetiseerd via electrochemische fluorering geldt een typische samenstelling van 78% lineair en 22% vertakt; voor PFOS is dit 70% lineair en 30% vertakt.~~ In deze procedure wordt met PFOS, PFOA, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS de som van de lineaire en de vertakte vormen bedoeld van resp. PFOS, PFOA, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS.

2 PRINCIPE

Aan de **gedroogde** stalen worden gekende hoeveelheden isotoopgemerkte fluorverbindingen toegevoegd. De stalen worden vervolgens geëxtraheerd waarna het extract **indien nodig** verder opgezuiverd **en ingedampt** wordt. Het **ingedampte residu extract** wordt opgenomen in een gekend volume mobiele fase en geanalyseerd met vloeistofchromatografie met tandem massaspectrometrische detectie. Het gehalte van de verschillende PFAS wordt berekend met de interne standaard methode.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 Schudtoestel
- 3.4 Vortexmenger
- 3.5 Centrifuge-toestel
- 3.6 Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.7 Polypropyleen centrifugebuizen van bv. 50 ml en 15 ml
- 3.8 **Aktieve kool SPE-patronen (bv. ENVI-Carb)**
- 3.9 SPE patronen met een zwakke anionenwisselaar fase: bv. OASIS WAX 6cc cart, 150mg. Andere patronen kunnen ook gebruikt worden mits gevalideerd
- 3.10 **Polyamidefilters 0.20 µm Glasvezelfilters (bv. Pall Glass Acrodisc 1 µm)**
- 3.11 Meetvials van 1,5 ml
- 3.12 LC-MS systeem bestaande uit:
 - Een HPLC of UPLC vloeistofchromatograaf met injectie-automaat, vloeistofpomp, gethermostatiseerde kolom en ontgassingseenheid.
Opm.: met het oog op de reductie van de systeemblanco wordt een *isolator* kolom, die geplaatst wordt tussen LC-pomp en injector, sterk aanbevolen
 - Een tandem quadrupool massaspectrometer met electrospray ionisatiekamer
Opm.: Alternatief kan gebruik gemaakt worden van een ion trap of een hoge resolutie accurate massa (time-of-flight (TOF) of Fourier Transform) massaspectrometer
 - Een datastation voor de instelling van de instrumentele settings, de data-acquisitie en de data-analyse
- 3.13 HPLC of UPLC-kolom, bv. Waters Acquity UPLC BEH C18 1.7µm kolom, 2.1x100 mm
- 3.14 Ultrasoonbad
- 3.15 SPE vacuum- of drukeenheid

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 Methanol, acetonitrile: residukwaliteit
- 4.2 Water: ultrapuur (Milli-Q)
- 4.3 Ammoniumacetaat p.a.
- 4.4 Mierezuur p.a.
- 4.5 Ammoniak/methanol oplossing (0.1%): voeg 0,4 ml van een 25 % NH₃-oplossing toe aan 99,6 ml methanol

- 4.6 Acetaatbufferoplossing: los 0,286 ml azijnzuur op in 200 ml ultrapuur water (oplossing 1). Los 0,097 g ammoniumacetaat op in 50 ml ultrapuur water (oplossing 2). Voeg oplossing 1 en oplossing 2 samen, eindvolume is 250 ml
- 4.7 Stock kalibratie-oplossingen van natieve PFAS in methanol: monocomponent- of mengstockoplossingen, aangekocht of zelf aangemaakt vanuit de zuivere stoffen
- 4.8 Stock controlestandaard van natieve PFAS: dit is een onafhankelijke mengstandaard in methanol
- 4.9 Standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFAS (inwendige standaarden): deze wordt als mengstandaardoplossing aangekocht of aangemaakt obv. individuele standaarden en verdund naar een concentratie van bv. 400 µg/l. De volgende isotoopgemerkte PFAS worden minimaal gebruikt:

Perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₁]-butaanzuur	¹³ C ₄ -PFBA
Perfluor-n-[¹³ C ₅]-hexaanzuur	¹³ C ₅ -PFPeA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-hexaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxA
Perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]-octaanzuur	¹³ C ₄ -PFOA
Perfluor-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]-nonaanzuur	¹³ C ₅ -PFNA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-decaanzuur	¹³ C ₂ -PFDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-undecaanzuur	¹³ C ₂ -PUnDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-dodecaanzuur	¹³ C ₂ -PFDoDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-tetradecaanzuur	¹³ C ₂ -PFTeDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-hexadecaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxDA
Perfluor-1-hexaan[¹⁸ O ₂]sulfaaat	¹⁸ O ₂ -PFHxS
Perfluor-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]-octaansulfaaat	¹³ C ₄ -PFOS
Natrium 1H,1H,2H,2H-perfluor-1-[1,2- ¹³ C ₂]-octaansulfaaat	¹³ C ₂ -6:2FTS
Perfluor-1-[¹³ C ₈]-octaansulfonamide	¹³ C ₈ -PFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-1-octaansulfonamide	D ₃ -MePFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-1-octaansulfonamidoazijnzuur	D ₃ -MePFOSAA
Natrium 1H,1H,2H,2H-[1,2- ¹³ C ₂]perfluordecylfosfaat	¹³ C ₂ -8:2-PAP
Natrium bis(1H,1H,2H,2H-[1,2- ¹³ C ₂]perfluordecyl)fosfaat	¹³ C ₂ -8:2 diPAP
2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)- ¹³ C ₃ -propaanzuur	¹³ C ₃ -HFPO-DA

Opm. : Van sommige isotoop gemerkte verbindingen zijn ook varianten beschikbaar (bv. ¹³C₃-PFHxS)

- 4.10 Kalibratiestandaarden: maak uitgaande van de stock kalibratieoplossingen van natieve PFAS (4.7) en de standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFAS (4.9) een reeks verdunningen in 1/1 methanol/water met wisselende concentraties aan natieve PFAS, lopende van bv. 0.1 tot 100 µg/l en constante concentraties aan isotoop aangerijkte PFAS van ca. 4 µg/l; deze oplossingen worden bij elke meetreeks opnieuw aangemaakt
- 4.11 QC standaarden: uitgaande van de stock controlestandaard (4.8) worden QC standaarden in 1/1 methanol/water aangemaakt op één of meer concentratieniveaus

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterbewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

De stalen worden vooraf gedroogd door middel van overnacht drogen aan de lucht bij 40°C, vriesdrogen of chemisch drogen.

Opmerkingen:

- Contact met teflon of andere fluorhoudende polymeren dient vermeden te worden
- Indien de stalen verkleind worden mbv een kogelmolen dan mag het staal enkel gedroogd worden aan de lucht bij 40°C.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

- Weeg ~~ca 1 g~~ 1 tot 5 g gedroogd en gehomogeniseerd staal af in een polypropyleen (PP) centrifugebuis
- Voeg de aangewezen hoeveelheid van de interne standaard oplossing (4.9) toe, zodanig dat de concentratie van de inwendige standaarden in het eindextract gelijk is aan deze van de kalibratiestandaarden. ~~Laat de interne standaarden ongeveer 15 min inwerken alvorens de extractievloeistof aan het staal toe te voegen.~~
- Voeg minstens 5 ml methanol toe per gram staalinname, vortex het staal en schud gedurende 60 min. op een schudtoestel. ~~en soniceer het mengsel gedurende 60 min bij 40°C met tussentijds opschudden~~
- Laat de vaste fase bezinken, al dan niet met behulp van centrifugatie, en neem het supernatans af.
~~— Damp indien geen opzuivering dient te gebeuren het extract in tot 0.5 ml met behulp van een stikstofstroom. Leng aan met ultrapuur water tot 1 ml; deze meetoplossing wordt voor de analyse alleen indien noodzakelijk gefiltreerd over een polyamidefilter van 0,20 µm.~~

Opmerking.:

Afhv. de matrix worden soms lagere extractierementen bekomen voor MePFOSAA, EtPFOSAA en diPAPS; ~~in dat geval kunnen~~ betere extractierementen bekomen worden ~~gelden~~ bij aanwending van alkalische methanol (bv. 50 mM NaOH) als extractiesolvent.

6.2 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

~~Opm.: Extracten van bodemstalen dienen in de regel niet opgezuiverd te worden~~

6.2.1 ~~Zuivering met EnviCarb~~

- Het extract (6.1) wordt opgezuiverd door het over een ~~aktieve kool patroon EnviCarb-SPE-patroon~~ (3.8) te brengen, die voorafgaandelijk werd gespoeld met 10 ml acetonitrile. Het eluaat wordt opgevangen in een PP centrifugebuis van 15 ml. Het ~~EnviCarb~~-patroon wordt nagespoeld met twee maal 2,5 ml acetonitrile.
- ~~Indien nodig wordt~~ het opgezuiverde extract ~~wordt vervolgens~~ ingedampt onder een stikstofstroom ~~tot een volume van 0.5 ml~~; daarbij moet vermeden worden dat het extract droog damp.
- Leng het extract desgewenst aan met ultra puur water ~~en/of methanol~~. De meetoplossingen van de kalibratiestandaarden worden in hetzelfde solventmengsel aangemaakt als het meetextract van het staal. ~~tot een verhouding van 1 ml~~; deze meetoplossing wordt voor de analyse alleen

indien noodzakelijk gefiltreerd over een ~~polyamidefilter van 0,20 µm~~ glasvezelfilter of gecentrifugeerd.

6.2.2 ~~Zuivering met SPE-WAX~~

- ~~— De SPE kolom (3.9) wordt achtereenvolgens geconditioneerd met:
 - 4 ml methanol (0.1 % mierzuur)
 - 4 ml methanol
 - 4 ml ultrapuur water~~
- ~~— Een deel van het extract (6.1) wordt 1:1 verdund met water dat 0,1% mierzuur bevat en vervolgens op de SPE kolom gebracht~~
~~*Opm.:* bij een volume-aandeel van 50% methanol mag de hoeveelheid methanol maximaal 2 ml per 60 mg SPE adsorbens bedragen om verlies van korte keten PFAS agv. doorbraak te vermijden~~
- ~~— De SPE kolom wordt achtereenvolgens gewassen met:
 - 4 ml H₂O
 - 4 ml wasoplossing (aceton/acetonitrile/mierzuur 50/50/1)
 - 4 ml methanol~~
- ~~— Elueer vervolgens de verbindingen 2 maal met 5 ml methanol (0.1% NH₃)(4.5) en vang op~~
~~*Opm.:* het elutievolume bedraagt 2 ml per 60 mg adsorbens~~
- ~~— Het opgezuiverde extract wordt vervolgens ingedampt onder een stikstofstroom tot een volume van 0.5 ml~~
- ~~— Leng aan met ultra puur water tot 1 ml; deze meetoplossing wordt voor de analyse alleen indien noodzakelijk gefiltreerd over een polyamidefilter van 0,20 µm glasvezelfilter.~~

Opmerkingen:

- ~~— Met deze clean up werkwijze gaan PFOSA en de PFOSAA's verloren bij SPE wasstap met de aceton/acetonitrile/mierzuur wasoplossing~~
- ~~— Met deze clean up werkwijze gaan MePFOSA en EtPFOSA verloren bij de SPE wasstap met methanol~~

6.3 LC-MS/MS ANALYSE

Opm.: De houdbaarheid van preparaten bedraagt, bij bewaring in de koelkast, 1 maand. Preparaten die in de koelkast hebben gestaan worden best gevortext vooraleer deze in de injectie-automaat te plaatsen.

6.3.1 LC-CONDITIES

Een UPLC-analyse gebeurt bv. op een UPLC BEH C18 kolom, 1,7µm, 2.1 x 100 mm, met gradiëntelutie.

Typische UPLC-instellingen zijn:

- mobiele fase:
 - A= Water + 5 % MeOH en 2 mM ammoniumacetaat
 - B= MeOH + 2 mM ammoniumacetaat
- debiet: 0.3 ml/min
- kolomtemperatuur: 40°C
- injectievolume: 10 µl

- gradiënt:

Tijd	A%	B%
min	%	%
0,00	70	30
0,50	70	30
25,00	10	90
27,00	10	90
28,00	1	99
30,00	70	30

De LC-analyse kan ook gebeuren op een HPLC installatie, op een C18 kolom met gradiëntelutie. Typische HPLC instellingen zijn:

- mobiele fase:
 - A= methanol
 - B= water + 2 mM ammoniumacetaat
- debiet: 1 ml/min.
- kolomtemperatuur: 35°C
- injectievolume: 100 µl
- gradiënt:

Time	A	B
min	%	%
0	50	50
15	100	0
16	100	0
17	50	50
23	50	50

Voor de detectie van FOSAA, 6:2 PAP en 8:2 PAP is een alkalische mobiele fase nodig; een voorbeeld van UPLC-instellingen is hieronder gegeven:

- mobiele fase:
 - A = Water + 2 mM ammoniumacetaat + NH₃ (pH 10.5)
 - B = ACN/MeOH 1/1 + 5 mM methylpiperidine
 - C = Water/MeOH/ACN/isopropanol 25/25/25/25
- debiet: 0.3 ml/min
- kolomtemperatuur: 40°C
- injectievolume: 10 µl
- gradiënt:

Tijd	A	B	C
	(%)	(%)	(%)
0.0	90	10	0
0.5	90	10	0
5	55	45	0
10	55	45	0
20	0	95	5
23	0	95	5
25	90	10	0

6.3.2 MS-CONDITIES

Alle opnamen worden met Multiple Reaction Monitoring (MRM) uitgevoerd, met ionisatie via electrospray in negatieve modus (ES-).

Typische instellingen voor de MS-acquisitie zijn hieronder voor een Waters Xevo TQ-S gegeven:

Ion Mode :	ES-
Cappillary Voltage :	1kV
Cone Voltage :	componentafhankelijk
Source Offset :	30V
Desolvation Temperature :	450°C
Source Temperature :	150°C
Desolvation :	800L/Hr
Cone :	150L/Hr
Nebuliser :	7Bar
Ion Energy1 :	0.9
Ion Energy2 :	1.1
Collision gas flow :	0.20ml/min
Collision energy:	componentafhankelijk

De onderstaande ionentransities worden geregistreerd. Tegelijk zijn typische UPLC retentietijden aangegeven. Deze kunnen verschuiven afhankelijk van de gebruikte kolom. In de tabel is ook aangegeven welke isotoop gemerkte inwendige standaard gebruikt kan worden voor de kwantificatie van de natieve verbinding. Om zoveel mogelijk problemen van geringe terugvinding of spreiding van resultaten te vermijden (agv. sorptie aan recipiëntwand of injector en/of matrixonderdrukking/versterking), dient ernaar gestreefd te worden om een zo groot mogelijk aantal overeenkomstige inwendige standaarden te gebruiken.

Compound	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	(Q/q)	Cone (V)	Collision (V)	IS	Rt NH ₄ Ac (min)	Rt NH ₃ (min)
PFBA	213	169	Q	30	8	13C-PFBA	2.01	3.91
PFPeA	263	219	Q	30	8	13C-PFPeA	4.78	5.96
PFHxA	313	119	q	40	20	13C-PFHxA	8.72	7.24
		269	Q	40	8			
PFHpA	363	169	q	40	20	13C-PFHxA	12.21	8.75
		319	Q	40	11			
PFOA	413	169	q	40	17	13C-PFOA	14.94	11.81
		369	Q	40	11			
PFNA	463	169	q	40	17	13C-PFNA	17.13	14.48
		419	Q	40	11			
PFDA	513	219	q	40	20	13C-PFDA	18.95	15.69
		469	Q	40	11			
PFUnDA	563	169	q	40	23	13C-PFUnDA	20.5	16.57
		519	Q	40	11			
PFDoDA	613	319	q	40	20	13C-PFDoDA	21.84	17.27

		569	Q	40	11			
PFTTrDA	663	319	q	40	23	13C-PFDoDA	22.97	17.87
		619	Q	40	14			
PFTTeDA	713	319	q	40	20	13C-PFTeDA	23.96	18.4
		669	Q	40	14			
PFHxDA	813	219	q	40	32	13C-PFHxDA	25.56	19.24
		769	Q	40	14			
PFODA	913	219	q	50	29	13C-PFHxDA	26.79	19.89
		869	Q	50	17			
PFBS	299	80	Q	50	41	13C-PFHxS	5.76	6.84
		99	q	50	41			
PFPeS	349	80	Q	50	32	18O2-PFHxS	9.53	8.09
		99	q	50	30			
PFHxS	399	80	Q	50	38	18O2-PFHxS	12.7	10.4
		99	q	50	32			
PFHpS	449	80	Q	50	41	13C-PFHxS	15.23	13.8
		99	q	50	36			
PFOS	499	80	Q	60	50	13C-PFOS	17.29	15.26
		99	q	60	40			
PFNS	549	80	Q	60	46	13C-PFOS	19.04	16.2
		99	q	60	45			
PFDS	599	80	Q	65	50	13C-PFOS	20.53	16.94
		99	q	65	50			
PFDoDS	699	80	Q	65	49	13C-PFOS	22.95	18.11
		99	q	65	47			
4:2 FTS	327	80.5	q	40	26	13C 6:2 FTS	8.37	7
		306.9	Q	40	20			
6:2 FTS	427	80.7	q	40	28	13C 6:2 FTS	14.8	10.83
		406.9	Q	40	30			
8:2 FTS	527	80.7	q	40	32	13C 6:2 FTS	18.92	15.44
		506.9	Q	40	34			
10:2 FTS	627	80.7	q	40	37	13C 6:2 FTS	21.87	17.14
		606.9	Q	40	30			
PFOSA	498	78	Q	50	29	13C-PFOSA	19.99	14.67
		169	q	50	32			
MePFOSA	512	169	Q	40	25	D3-MePFOSA	22.64	15.84
		219	q	40	22			
EtPFOSA	526	169	Q	50	25	D3-MePFOSA	23.49	16.69
		219	q	50	25			
PFOSAA	556	419	q	86	26	D3-MePFOSAA	-	9.61
		498	Q	86	28			
MePFOSAA	570	419	Q	40	19	D3-MePFOSAA	19.7	16.05
		483	q	40	15			
EtPFOSAA	584	419	Q	40	20	D3-MePFOSAA	20.44	16.45
		526	q	40	20			
6:2 PAP	443	79	q	28	46	13C 8:2 PAP	-	6.5
	443	97	Q	28	18			

8:2 PAP	543	79 97	q Q	32 32	58 16	13C 8:2 PAP	-	8.62
6:2 diPAP	789	97 443	Q q	40 40	31 19	13C 8:2 diPAP	23.75	18.19
6:2/8:2 diPAP	889	97 443	Q q	40 40	30 20	13C 8:2 diPAP	25.18	19
8:2 diPAP	989	97 543	Q q	50 50	30 25	13C 8:2 diPAP	26.3	19.63
HFPO-DA	285	119 169	Q q	7 7	18 14	13C HFPO-DA	9.7	7.64
ADONA	376.97	84.95 250.96	q Q	8 8	26 12	13C HFPO-DA	12.54	9.31
PFECHS	461	99 381	q Q	40 40	24 24	13C-PFOA	14.84	13.47
PFBSA	298	78 64	q Q	50 50	29 32	13C-PFOA		
MePFBSA	312	219 65	q Q	40 40	25 22	13C-PFOA		
MePFBSAA	370	283 312	q Q	86 86	26 28	13C-PFOA		
PFHxSA	398	78 119	q Q	50 50	29 32	13C-PFOA		
13C-PFBA	217	172	IS	30	8		2.01	3.9
13C-PFPeA	268	223	IS	30	8		4.77	5.96
13C-PFHxA	315	270	IS	40	11		8.72	7.24
13C-PFOA	417	372	IS	40	8		14.95	11.8
13C-PFNA	468	423	IS	40	11		17.13	14.47
13C-PFDA	515	470	IS	50	11		18.95	15.69
13C-PFUnDA	565	520	IS	50	14		20.5	16.57
13C-PFDoDA	615	570	IS	50	14		21.84	17.27
13C-PFTeDA	715	670	IS	50	14		23.96	18.4
13C-PFHxDA	815	770	IS	50	14		25.56	19.25
18O2-PFHxS	403	84	IS	50	40		12.7	10.41
13C-PFOS	503	80	IS	60	40		17.28	15.26
13C 6:2 FTS	429	409	IS	10	24		14.8	10.82
13C-PFOA	506	78	IS	50	40		19.99	14.68
D3-MePFOSA	515	169	IS	50	40		22.62	15.82
D3-MePFOSAA	573	419	IS	40	20		19.69	16.03
13C 8:2 PAP	545	97	IS	32	16			8.62
13C 8:2 diPAP	993	97	IS	25	20		23.75	18.19
13C HFPO-DA	287	119	IS	10	18		9.7	7.64

Q: Transitie voor kwantificatie van de component

q: Transitie ter bevestiging (kwalificatie) van de kwantificatietransitie

6.3.3 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

De aanwezigheid van natieve fluorverbindingen in de monsters wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's zoals vermeld in CMA/6/D.

De identificatie van de isotoop aangerijkte verbindingen is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z en de retentietijd.

De geïdentificeerde pieken worden geïntegreerd met behulp van de software van de apparatuur en manueel geverifieerd.

6.3.4 KALIBRATIE

De kalibratie omvat de injectie van minstens 5 standaardoplossingen die de te bepalen fluorverbindingen bevatten in oplopende concentraties en de isotoopgemerkte verbindingen in een constante concentratie. ~~De kalibratievergelijking heeft een lineair verloop:~~

$$\frac{A_i}{A_{is}} = a \frac{C_i}{C_{is}} + b$$

~~met~~

~~A_i = de gemeten piekoppervlakte voor de natieve fluorverbinding i in de standaardoplossing~~

~~A_{is} = de gemeten piekoppervlakte voor de overeenkomstige inwendige standaard in de standaardoplossing~~

~~C_i = de concentratie van de fluorverbinding i in ng/ml in de standaardoplossing~~

~~C_{is} = de concentratie van de inwendige standaard i in ng/ml in de standaardoplossing~~

~~De verhouding van piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige inwendige standaard wordt voor elke te bepalen PFAS uitgezet i.f.v. van de verhouding van de concentraties van beide verbindingen. De coëfficiënten a (helling of relatieve reponsfactor) en b (afgesneden stuk) worden bepaald door lineaire regressie met 1/X weging.~~

~~De correlatiecoëfficiënt dient > 0.995. Het werkgebied wordt bepaald door de concentraties waarvoor de residuele afwijking tot de rechte < 20%.~~

De berekening van de kalibratiecurve gebeurt bij elke analysereeks.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 20% bedragen.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische

curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend. De afwijking van elk punt tot de curve mag niet meer dan 15% bedragen.

7 BEREKENINGEN

~~De concentraties in het monster worden vervolgens berekend als volgt:~~

$$C_i(\text{monster}) = \left(\frac{A_i}{A_{is}} - b \right) \frac{g_{is}}{m_m} \cdot a$$

met

~~$C_i(\text{monster})$ = de concentratie van de fluorverbinding i in het monster in ng/g~~

~~A_i = de gemeten piekoppervlakte voor de natieve fluorverbinding i in het monsterextract~~

~~A_{is} = de gemeten piekoppervlakte voor de overeenkomstige inwendige standaard in het monsterextract~~

~~g_{is} = de aan het monster toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard in ng~~

~~a en b = de coëfficiënten van de kalibratievergelijking~~

~~m_m = beginmassa monster in g~~

Voor de monsterextracten worden de transities geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend. De bepalingsgrenzen van de methode bedragen voor de kwantitatieve PFAS in bodem ten hoogste 0.5 µg/kg ds per component

Opmerkingen:

- Bij overschrijding van de bovenste grens van het werkgebied dient voor de bepaling van de betrokken fluorverbinding het extract verdund te worden ~~met mobiele fase~~ en opnieuw gemeten.
- Voor ~~een aantal perfluorverbindingen zoals~~ PFOS, PFOA, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS ~~en PFOA~~ bestaan de technische mengsels uit zowel lineaire als vertakte isomeren. De standaarden daarentegen zijn zuiver lineaire vormen. Kwantificeer, in afwachting van geschikte standaarden en duidelijke regelgeving/internationale afspraken, zowel de lineaire als de vertakte vormen gebruikmakend van de MRM transitie en RRF-waarde van de lineaire vorm.
- Voor de bepaling van totaal PFAS wordt de som gemaakt van de concentraties van de kwantitatieve PFAS, waarbij het "lower bound" principe toegepast wordt.

8 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, controle op gevoeligheid, controlestaal, driftcontrole en onafhankelijke controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

Opmerking:

- Voor de procedureblanco dient een blanco bodem (eventueel voorgespoeld met methanol) als staal ingenomen te worden. De procedureblanco dient de volledige voorbehandeling en opwerking te doorlopen, inclusief het drogen en homogeniseren van het staal.

8.1 INSTRUMENTELE DETECTIELIMIET

De instrumentele detectielimiet is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van het chromatogram van de laagste kalibratie-oplossing wordt voor elke fluorverbinding de kleinste meetbare concentratie bepaald, gedefinieerd als:

$$DL(\text{instr}) = 3 \cdot RG \cdot \text{conc} / PH$$

met

DL(instr) = de instrumentele detectielimiet in ng/ml

RG = de "peak-to-peak" ruishoogte aan de voet van de chromatogrampiek van de fluorverbinding

PH = de piekhoogte van de fluorverbinding

C = concentratie van de fluorverbinding in de kalibratie-oplossing in ng/ml

De aldus bekomen DL(instr) mogen niet groter zijn dan de minimale waarden noodzakelijk voor het bekomen van de gevraagde rapporteergrenzen. Uitzonderingen hierop kunnen worden toegelaten voor zover dit de bruikbaarheid van de analyseresultaten niet in het gedrang brengt (bijv. in het geval van sterk met fluorverbindingen verontreinigde monsters).

8.2 PROCEDUREBLANCO

Bij elke analysereeks wordt een blanco extractie met de bovenstaande procedure opgewerkt en gemeten. M.b.t. de blancobijdrage worden volgende regels gehanteerd:

- voor monsterwaarden groter dan 5 maal de rapporteergrens: de chromatogrammen dienen vrij te zijn van pieken in een concentratie groter dan 10%
- voor monsterwaarden kleiner dan 5 maal de rapporteergrens: de chromatogrammen dienen vrij te zijn van pieken in een concentratie groter dan de helft van de rapporteergrens.

8.3 CONTROLE VAN DE GELDIGHEID VAN DE KALIBRATIEVERGELIJKING

Vlak na de kalibratiestandaarden, op het einde van de meetreeks en om de 12 injecties worden de twee QC meetstandaarden geïnjecteerd en de concentraties worden bepaald a.h.v. de kalibratievergelijking. De berekende concentraties worden genoteerd in de respectievelijke controlekaarten van de QC-standaarden en moeten binnen de aangegeven grenzen vallen.

8.4 TERUGVINDING VAN DE ISOTOOPGEMERKTE FLUORVERBINDINGEN

Voor elk monster wordt de terugvinding van isotoopgemerkte inwendige standaarden bepaald, d.i. de experimenteel teruggevonden hoeveelheid van elk van de bij het begin van de analyse toegevoegde standaarden. Dit gebeurt door vergelijking van de oppervlakte van de isotoop aangerijkte verbinding bekomen voor het monster ($A_{is}(\text{monster})$) t.o.v. de oppervlakte verwacht voor een kalibratiestandaard ($A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$) waarin ongeveer dezelfde concentratie aan

natieve verbinding aanwezig is als gemeten in het monsterpreparaat (dit om rekening te houden met de onderdrukking van het signaal van de isotoopgemerkte verbinding door de coëluerende natieve verbinding). De terugvinding wordt gegeven door:

$$R\% = A_{is}(\text{monster}) * 100 / A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$$

Het terugvindingsrendement is afhankelijk van sorptiefenomenen, signaalsuppressie/versterking door matrixbestanddelen en extractie/clean up rendement. Voor een verantwoorde kwantificering dient het terugvindingsrendement van de ¹³C-gemerkte fluorverbindingen minimaal 30 % en maximaal 200% te bedragen. Indien desgevallend (bv. indien geen monster meer beschikbaar is of indien heranalyse niet relevant is i.f.v. gebruik van het resultaat ...) toch resultaten worden gerapporteerd waarbij aan het criterium voor terugvinding niet voldaan is, dient dit als opmerking op het verslag vermeld te worden.

8.5 CONTROLEMONSTER

~~In elke analysereeks wordt een controlemonster meegenomen. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van blanco monster gedopeerd met fluorverbindingen in een concentratie relevant voor het beoogde toepassingsgebied.~~

~~De terugvindingen worden genoteerd op de respectievelijke controlekaart van het controlemonster en dienen gelegen te zijn tussen de controlegrenzen van deze kaarten.~~

9 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

10 REFERENTIES

- DIN 38414-14 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14)
- ISO 21675:2019: Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)
- C.R. Powley, S.W. George, T.W. Ryan, R.C. Buck, Matrix Effect-Free Analytical Methods for Determination of Perfluorinated Carboxylic Acids in Environmental Matrixes, Analytical Chemistry 2005, 77 (19)
- ~~Nederlandse Technische Afspraak (NTA): Analyse van PFAS in bodem, waterbodem en slib, met HPLC en massaspectrometrie.~~

Bepaling van per- en polyfluorverbindingen in water met LC-MS/MS

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	5
3	Materiaal	5
4	Reagentia en standaarden	6
5	Monsterbewaring	7
6	Analyseprocedure	8
6.1	<i>Extractie</i>	8
6.2	<i>Meting</i>	9
6.2.1	LC-condities	9
6.2.2	MS-condities	11
6.2.3	Identificatie en integratie	15
6.3	<i>Kalibratie</i>	16
6.4	<i>Kwantificatie</i>	17
7	Kwaliteitscontroles	17
7.1	<i>Chromatografische scheiding</i>	18
7.2	<i>Instrumentele detectielimiet</i>	18
7.3	<i>Procedureblanco</i>	18
7.4	<i>Controle van de geldigheid van de kalibratievergelijking</i>	18
7.5	<i>Terugvinding van de isotoopgemerkte fluorverbindingen</i>	18
7.6	<i>Controlemonster</i>	19
8	Rapportering	19
9	Referenties	19

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

De hieronder beschreven analysemethode **vervangt de procedure WAC/IV/A/025 van september 2016** en wordt gebruikt voor het bepalen van **per- en polyfluorverbindingen (PFAS) (PFC)**:

in drink-, grond- en oppervlaktewater
in afvalwater

en is gericht op de kwantificering van volgende componenten:

<i>PFAS</i>	<i>Afkorting</i>	<i>CAS nr</i>
perfluoro-n-butaanzuur	PFBA	375-22-4
perfluor-n-pentaanzuur	PFPeA	2706-90-3
perfluor-n-hexaanzuur	PFHxA	307-24-4
perfluor-n-heptaanzuur	PFHpA	375-85-9
perfluor-n-octaanzuur	PFOA	335-67-1
perfluor-n-nonaanzuur	PFNA	375-95-1
perfluor-n-decaanzuur	PFDA	335-76-2
perfluor-n-undecaanzuur	PFUnDA	2058-94-8
perfluor-n-dodecaanzuur	PFDoDA	307-55-1
perfluor-n-tetradecaanzuur	PFTeDA	376-06-7
perfluor-n-hexadecaanzuur	PFHxDA	67905-19-5
perfluor-n-butaansulfonzuur	PFBS	375-73-5
perfluor-n-pentaansulfonzuur	PFPeS	2706-91-4
perfluor-n-hexaansulfonzuur	PFHxS	355-46-4
perfluor-n-heptaansulfonzuur	PFHpS	375-92-8
perfluor-n-octaansulfonzuur	PFOS	1763-23-1
perfluor-n-nonaansulfonzuur	PFNS	68259-12-1
perfluor-1-decaansulfonzuur	PFDS	335-77-3
4:2 fluortelomeersulfonzuur	4:2 FTS	757124-72-4
6:2 fluortelomeersulfonzuur*	6:2 FTS	27619-97-2
8:2 fluortelomeersulfonzuur	8:2 FTS	39108-34-4
perfluor-1-octaansulfonamide	PFOSA	754-91-6
N-methylperfluor-octaansulfonamide	MePFOSA	31506-32-8
N-ethylperfluor-octaansulfonamide	EtPFOSA	4151-50-2
N-methylperfluor-octaansulfonamido-azijnzuur	MePFOSAA	2355-31-9
N-ethylperfluor-octaansulfonamido-azijnzuur	EtPFOSAA	2991-50-6
8:2 fluortelomeerfosfaat diester	8:2 diPAP	678-41-1
hexafluorpropyleenoxidedimeerzuur	HFPO-DA	13252-13-6
4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur	ADONA	919005-14-4
perfluor-4-ethylcyclohexaansulfonzuur	PFECHS	646-83-3

* in DW, GW en OW

— perfluoropentaanzuur — PFPA
 — perfluorhexaanzuur — PFHxA
 — perfluorheptaanzuur — PFHpA

perfluorooctaanzuur	PFOA
perfluornonaanzuur	PFNA
perfluordecaanzuur	PFDA
perfluorundecaanzuur	PFUdA
perfluordodecaanzuur	PFDoA
perfluorbutaansulfonaat	PFBS
perfluorhexaansulfonaat	PFHxS
perfluorooctaansulfonaat	PFOS
perfluorooctaansulfonamide	PFOSA

De verbindingen kunnen bepaald worden vanaf een concentratie van 10 ~~tot 20~~ ng/l voor drink-, grond- en oppervlaktewater en ~~100~~ 20 ng/l voor afvalwater.

Opmerkingen:

- Tegelijk kunnen de onderstaande verbindingen bepaald worden. Afhankelijk van de toegepaste methode kunnen hiervoor minder betrouwbare gehalten bekomen als gevolg van onvoldoende terugvinding, verlies door adsorptie of mogelijke interferentie. De gemeten gehalten kunnen in dat geval enkel gerapporteerd worden als indicatief. **Deze verbindingen kunnen bepaald worden vanaf 50 ng/l.**

perfluorbutaanzuur	PFBA
perfluortridecaanzuur	PFTrDA
perfluortetradecaanzuur	PFTeDA
perfluorhexadecaanzuur	PFHxDA
perfluoroctadecaanzuur	PFODA
perfluordecaansulfonaat	PFDS

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluor-n-tridecaanzuur	PFTrDA	72629-94--8
Perfluor-n-pentadecaanzuur	PFPeDA	141074-63-7
perfluor-n-octadecaanzuur	PFODA	16517-11-6
perfluor-1-dodecaansulfonzuur	PFDoDS	79780-39-5
perfluor-1-undecaansulfonzuur	PFUnDS	749786-16-1
perfluor-1-tridecaansulfonzuur	PFTTrDS	791563-89-8
10:2 fluortelomeersulfonzuur	10:2 FTS	120226-60-0
6:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2 diPAP	57677-95-9
6:2/8:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2/8:2 diPAP	943913-15-3
6:2 fluortelomeersulfonzuur*	6:2 FTS	27619-97-2
perfluor-1-butaansulfonamide	PFBSA	30334-69-1
N-methylperfluorbutaansulfonamide	MePFBSA	68298-12-4
N-methylperfluorbutaansulfonylamide acetaat	MePFBSAA	159381-10-9
perfluor-1-hexaansulfonamide	PFHxSA	41997-13-1

* in AW

- Daarnaast kunnen optioneel (wanneer de aanwezigheid vermoed wordt) de onderstaande verbindingen bepaald worden; de bepaling hiervan maakt echter gebruik van een LC-MS methode met een andere mobiele fase

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluorooctaansulfonamidoazijnzuur	PFOSAA	2806-24-8

6:2 fluortelomeerfosfaat monoester	6:2 PAP	57678-01-0
8:2 fluortelomeerfosfaat monoester	8:2 PAP	57678-03-2

- Van de meeste perfluorverbindingen komt uitsluitend de lineaire vorm voor; de beschikbare standaarden zijn ook lineair. Van een aantal perfluorverbindingen kan ook de vertakte vorm teruggevonden worden, die al dan niet afhankelijk van regelgeving en aard van het water mee gekwantificeerd wordt (zie 6.4). In deze procedure wordt met PFOS, PFOA en PFOSA de som van de lineaire en de vertakte vormen van resp. PFOS, PFOA en PFOSA bedoeld.

2 PRINCIPE

Aan waterstalen worden gekende hoeveelheden isotoopgemerkte fluorverbindingen toegevoegd. De waterstalen worden vervolgens geëxtraheerd met vaste fase extractie. De vaste fase wordt geëluëerd met methanol en het methanolextract wordt ingedampt. Het residu wordt opgenomen in een gekend volume mobiele fase en geanalyseerd met vloeistofchromatografie met massaspectrometrische detectie. Het gehalte van de verschillende ~~PFCs~~ PFAS wordt berekend met de interne standaard methode.

Opmerkingen:

- ~~In bepaalde gevallen kan~~, Afhankelijk van de aard van de monsters, de toestelgevoeligheid en de gewenste rapportagelimiten, kan de meting rechtstreeks gebeuren zonder voorafgaandelijke opwerking.
- ~~Alternatief aan de interne standaardmethode kan gekozen worden voor de externe standaardmethode, met controle op de aanwezigheid van matrixeffecten, ofwel kwantificatie aan de hand van standaard additie. In geval de meetreeks steeds hetzelfde type monster omvat dan kan de kalibratiereeks aangemaakt worden in het monster of het monsterextract ("matrix matched calibration").~~
- Voor sommige PFAS kan geen isotoopdilutie toegepast worden omdat de identieke isotoopgemerkte verbinding niet beschikbaar is. Deze PFAS worden gekwantificeerd aan de hand van een zo goed mogelijk gelijkende isotoopgemerkte verbinding (zie ook tabel onder 6.2.2). Alternatief mag voor deze componenten de externe standaardmethode toegepast worden (met controle op de aanwezigheid van matrixeffecten), ofwel kwantificatie aan de hand van standaard additie, op voorwaarde dat aangetoond wordt dat daarmee betere resultaten bekomen worden. In geval de meetreeks steeds hetzelfde type monster omvat dan kan de kalibratiereeks aangemaakt worden in het monster of het monsterextract ("matrix matched calibration").

3 MATERIAAL

- 3.1 Gebruikelijk laboratoriumglaswerk
- 3.2 Injectiespuiten van 25 tot 100 µl voor het doperen van isotoopgemerkte fluorverbindingen of matrixaddities
- 3.3 Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- 3.4 Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- 3.5 Opstelling voor elutie van de SPE patronen
- 3.6 SPE patronen met een zwakke anionenwisselaar fase, bv OASIS WAX 6cc cart, 150mg. Andere

- patronen kunnen ook gebruikt worden mits gevalideerd.
- 3.7 Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.8 LC-MS systeem bestaande uit:
- een HPLC of UPLC vloeistofchromatograaf met injectie-automaat, vloeistofpomp, gethermostatiseerde kolom en ontgassingseenheid
Opm.: met het oog op de reductie van de systeemblanco wordt een isolator of delay kolom, die geplaatst wordt tussen LC-pomp en injector, sterk aanbevolen
 - een tandem quadrupool massaspectrometer met electrospray ionisatiekamer
Opm.: Alternatief kan gebruik gemaakt worden van een ion trap of een hoge resolutie accurate massa (time-of-flight (TOF) of Fourier Transform) massaspectrometer
 - een datastation voor de instelling van de instrumentele settings, de data-acquisitie en de data-analyse
- 3.9 LC-kolom:
- bv. voor UPLC: Waters Acquity UPLC BEH Shield RP18, 1.7µm, 2.1 x 100 mm kolom en bijhorende prekolom
 - bv. voor HPLC: Altima C18, 5 µm, 4 x 150 mm en bijhorende prekolom

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 Methanol, p.a.
- 4.2 Water, ultrapuur
- 4.3 Ammoniumacetaat, p.a.
- 4.4 NH₃-oplossing, p.a.: bv. 25 %
- ~~4.5 Azijnzuur 100 %, p.a.~~
- 4.6 Ammoniak/methanol oplossing: 0,4 ml van een 25 % NH₃-oplossing in 99,6 ml methanol
- ~~4.7 Acetaatbufferoplossing: los 0,286 ml azijnzuur op in 200 ml ultrapuur water (oplossing 1). Los 0,097 g ammoniumacetaat op in 50 ml ultrapuur water (oplossing 2). Voeg oplossing 1 en oplossing 2 samen, eindvolume is 250 ml.~~
- 4.8 Stock kalibratiestandaardenoplossingen van PFC's natieve PFAS in methanol: monocomponent stockoplossingen, aangekocht of zelf aangemaakt vanuit de zuivere stoffen
- ~~4.9 Stock kalibratieoplossingen van natieve PFC's: dit zijn monocomponentstandaarden aangemaakt in methanol vanuit de stock kalibratiestandaarden uit 4.8, in een concentratie van +/- 10 mg/l~~
- 4.10 Stock controlestandaard van natieve PFC's PFAS: dit is een onafhankelijke mengstandaard in methanol
- 4.11 Standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFC's PFAS (inwendige standaarden): deze wordt als mengstandaardoplossing aangekocht of aangemaakt mbv individuele standaarden in een concentratie van bv. 400 µg/l. ± 2000 µg/l en verdund naar een concentratie van ± 400 µg/l. De volgende isotoopgemerkte PFC's PFAS worden minimaal gebruikt :

Perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C1]-butaanzuur	¹³ C ₄ -PFBA
Perfluor-n-[¹³ C5]-hexaanzuur	¹³ C ₅ -PFPeA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C2]-hexaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxA
Perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C4]-octaanzuur	¹³ C ₄ -PFOA
Perfluor-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C5]-nonaanzuur	¹³ C ₅ -PFNA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C2]-decaanzuur	¹³ C ₂ -PFDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C2]-undecaanzuur	¹³ C ₂ -PUnDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C2]-dodecaanzuur	¹³ C ₂ -PFDoDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C2]-tetradecaanzuur	¹³ C ₂ -PFTeDA

Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-hexadecaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxDA
Perfluor-1-hexaan[18O ₂]sulfonaat	¹⁸ O ₂ -PFHxS
Perfluor-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]-octaansulfonaat	¹³ C ₄ -PFOS
Natrium 1H,1H,2H,2H-perfluor-1-[1,2- ¹³ C ₂]-octaansulfonaat	¹³ C ₂ -6:2FTS
Perfluor-1-[¹³ C ₈]-octaansulfonamide	¹³ C ₈ -PFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-1-octaansulfonamide	D ₃ -MePFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-1-octaansulfonamidoazijnzuur	D ₃ -MePFOSAA
Natrium bis(1H,1H,2H,2H-[1,2- ¹³ C ₂]perfluordecyl)fosfaat	¹³ C ₄ -8:2 diPAP
2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)- ¹³ C ₃ -propaanzuur	¹³ C ₃ -HFPO-DA

Opm. : Van sommige isotoop gemerkte verbindingen zijn ook varianten beschikbaar (bv. ¹³C₃-PFHxS)

¹³C₄-PFBA
¹³C₂-PFHxA
¹³C₄-PFOA
¹³C₅-PFNA
¹³C₂-PFDA
¹³C₂-PFUdA
¹³C₂-PFDoA
¹⁸O-PFHxS
¹³C₄-PFOS
¹³C₈-PFOSA

- 4.12 ~~Natieve PFC-standaardreeks : maak uitgaande van de stock kalibratieoplossingen van natieve PFC's (4.9) een mengsel van alle natieve PFC's en hieruit een reeks verdunningen met wisselende concentraties aan natieve PFC's, lopende van ca 2 tot 500 µg/l; deze worden aangemaakt in methanol~~
- 4.13 ~~Kalibratiestandaarden: maak uitgaande van de natieve PFC-standaardreeks (4.12) een reeks verdunningen in 1/1 methanol-water met wisselende concentraties aan natieve PFC's, lopende van ca 1 tot 250 µg/l, en constante concentraties aan isotoop aangerijkte PFC's van ca. 4 µg/l; deze oplossingen worden bij elke meetreeks opnieuw aangemaakt~~
- 4.14 ~~Kalibratiestandaarden: maak uitgaande van de stock kalibratieoplossingen van natieve PFAS en de standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFAS een reeks verdunningen in 1/1 methanol/water met wisselende concentraties aan natieve PFAS, lopende van bv. 0.1 tot 100 µg/l, en constante concentraties aan isotoop aangerijkte PFAS van ca. 4 µg/l; deze oplossingen worden bij elke meetreeks opnieuw aangemaakt~~
- 4.15 ~~QC standaarden: uitgaande van de stock controlestandaard worden twee QC standaarden in 1/1 methanol/water aangemaakt op twee verschillende op één of meer concentratieniveaus~~
- ~~4.16 QC meetstandaarden: van de twee QC standaarden (4.14) worden QC meetstandaarden aangemaakt door ze 1/1 te verdunnen met ultra-puur water~~
- 4.16 PFOS standaard voor de controle van de chromatografische scheiding: uitgaande van technische PFOS wordt een oplossing van ~~ca~~ **bv.** 50 µg/l in 1/1 methanol-water gemaakt

5 MONSTERBEWARING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar WAC/I/A/010.

Grondwaterstalen (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden bij aankomst in het labo opgeschud en men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen. Waterstalen die geanalyseerd worden in het kader van menselijke consumptie worden niet gedecanteerd.

Opmerkingen:

- Contact met teflon of andere fluorhoudende polymeren dient vermeden te worden.
- Polypropyleen (PP) of high density polyethyleen (HDPE) monsterflessen verdienen de voorkeur boven glas (ISO 21675); voor neutrale PFAS zoals FOSAs is echter glas meer geschikt.
- De concentratie van >C10 PFAS in waterstalen neemt af bij toenemende bewaartijd, door sorptie aan recipientwand of neerslaan.
- Het is belangrijk om het volledige monster (voor grondwater: het volledig monster na decantatie) in bewerking te nemen, gevolgd door naspoelen van monsterfles met methanol; afhankelijk van de laboratoriumwerkwijze, toestelgevoeligheid en aard van het staal worden de watermonsters genomen in recipiënten van geschikt volume (bv. 25 ml, 50 ml, 100 ml, ...); de flessen worden volledig gevuld om de verhouding specifiek oppervlak/volume zo klein mogelijk te houden.
- In geval van analyse via directe injectie is het toevoegen van een organisch solvent aan het watermonster in de monsterfles noodzakelijk (bv. 50% methanol) ofwel wordt de monsterfles in het laboratorium geledigd en vervolgens gespoeld met voldoende methanol, waarna het water en de methanol samengevoegd worden vooraleer een deelmonster te nemen.
- In geval omwille van concentratieredenen of de organische belading van het water het monster niet in zijn volledigheid kan opgewerkt worden en verdunning van een deelmonster noodzakelijk blijkt, dan zal de monsterfles eerst geledigd worden en vervolgens gespoeld met voldoende methanol, waarna het water en de methanol samengevoegd worden vooraleer een deelmonster te nemen. Het laboratorium vermeldt in dit geval op het verslag dat de analyse uitgevoerd werd op een deelmonster.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

~~Het watermonster wordt gehomogeniseerd door opschudden en hiervan wordt een deelmonster genomen van 25 ml (indien afvalwater) of 50 ml (indien drink-, grond- of oppervlaktewater). Aan dit deelmonster worden de interne standaarden gedopeerd (10 µl van een 400 µg/l oplossing of 4 ng absoluut; dit resulteert bij een eindextract van 1 ml in een theoretische concentratie die gelijk is aan deze van de kalibratiestandaarden).~~

~~Voor de extractie wordt gebruik gemaakt van een 6-ml patroon met 150 mg Oasis WAX. Andere patronen kunnen ook gebruikt worden mits gevalideerd.~~

De procedure omvat volgende stappen:

- ~~▪ conditioneer het SPE-patroon met 4 ml ammoniak/MeOH oplossing~~
- ~~▪ conditioneer het SPE-patroon met 4 ml MeOH~~
- ~~▪ spoel het SPE-patroon met 4 ml ultrapuur water~~

- breng het staal over de SPE-cartridge
- spoel met 4 ml acetaatbufferoplossing
- droog de cartridges door 15 minuten te centrifugeren aan 3000 rpm
- elueer met 4 ml MeOH, gevolgd door 4 ml ammoniak/MeOH oplossing
- damp het extract in onder een N₂-stroom tot 500 µl
- leng aan met 500 µl ultrapuur water
- breng over in een meetvial van 1,5 ml

Hiervan wordt 10 µl in de LC-MS geïnjecteerd.

- Weeg de monsterfles met stop en inhoud.
- Voeg een geschikte hoeveelheid van de standaardoplossing van isotoop gemerkte PFAS toe, zodat de theoretische concentratie van de IS in het meetextract gelijk is aan deze in de kalibratiestandaarden.
- Schud het geheel krachtig op.
- Voor de extractie wordt gebruik gemaakt van een SPE-patroon (3.6). De procedure omvat volgende stappen:
 - conditioneer het SPE-patroon met 4 ml ammoniak/MeOH oplossing;
 - conditioneer het SPE-patroon met 4 ml MeOH;
 - spoel het SPE-patroon met 4 ml ultrapuur water; let erop om het patroon niet droog te laten komen;
 - breng het volledige staal over het SPE-patroon;
 - spoel de monsterfles met 4 ml methanol en elueer hiermee het SPE-patroon; vang deze fractie op;
 - spoel de monsterfles met 4 ml methanol/ammoniak oplossing (4.6) en elueer hiermee het SPE-patroon; combineer deze fractie met de voorgaande;
 - damp indien nodig het extract in onder een N₂ stroom tot 500 µl; laat het extract daarbij niet droogdampen;
 - leng het extract desgewenst aan met ultrapuur water en/of methanol; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten;
 - breng over in een meetvial;
 - bepaal het volume van het opgebrachte staal door herweging van de monsterfles met stop.

Van het extract wordt typisch 10 µl in de LC-MS geïnjecteerd.

De houdbaarheid van preparaten bedraagt, bij bewaring in de koelkast, 1 maand. Preparaten die in de koelkast hebben gestaan worden best gevortext vooraleer deze in de injectie-automaat te plaatsen.

6.2 METING

6.2.1 LC-CONDITIES

Een voorbeeld van een geschikte kolom voor de UPLC bepaling van perfluorverbindingen is Acquity UPLC BEH Shield RP18, 1.7µm, 2.1 x 100 mm.

Typische UPLC-instellingen zijn:

- mobiele fase:
 - A= Water + 5 % MeOH en 2 mM ammoniumacetaat

- B= MeOH + 2 mM ammoniumacetaat
- debiet: ~~0.25~~ 0.3 ml/min
 - kolomtemperatuur: 40°C
 - injectievolume: 10 µl
 - gradiënt:

Time min	A% %	B% %
0,00	75	25
0,50	75	25
20,00	10	90
22,00	10	90
22,20	1	99
23,00	1	99
23,20	75	25
25,00	75	25

Tijd min	A% %	B% %
0	70	30
0.5	70	30
25	10	90
27	10	90
28	1	99
30	70	30

Opmerkingen:

- De LC-analyse kan ook gebeuren met een HPLC configuratie, gebruikmakend van een C18 kolom en gradiëntelutie.
- Voor de detectie van FOSAA, 6:2 PAP en 8:2 PAP is een alkalische mobiele fase nodig; een voorbeeld van UPLC-instellingen is hieronder gegeven:
 - mobiele fase:
 - A = Water + 2 mM ammoniumacetaat + NH₃ (pH 10.5)
 - B = ACN/MeOH 1/1 + 5 mM methylpiperidine
 - C = Water/MeOH/ACN/isopropanol 25/25/25/25
 - debiet: 0.3 ml/min
 - kolomtemperatuur: 40°C
 - injectievolume: 10 µl
 - gradiënt:

Tijd	A (%)	B (%)	C (%)
0.0	90	10	0
0.5	90	10	0
5	55	45	0
10	55	45	0
20	0	95	5
23	0	95	5
25	90	10	0

6.2.2 MS-CONDITIES

Alle opnamen worden met Multiple Reaction Monitoring (MRM) uitgevoerd, met ionisatie via electrospray in negatieve modus (ES-).

Hieronder zijn bij wijze van voorbeeld, voor een ~~Waters Quattro Premier XE~~ Waters Xevo TQ-S, typische instellingen voor de MS-acquisitie gegeven:

Ion Mode :	ES-
Capillary Voltage :	1kV
Cone Voltage :	componentafhankelijk
Source Offset :	30V
Desolvation Temperature :	450°C
Source Temperature :	150°C
Desolvation :	800L/Hr
Cone :	150L/Hr
Nebuliser :	7Bar
Ion Energy1 :	0.9
Ion Energy2 :	1.1
Collision gas flow :	0.20 ml/min
Collision energy:	componentafhankelijk

Polarity	ES-
Calibration	Static 2
Capillary (kV)	3.00
Cone (V)	componentafhankelijk
Extractor (V)	3.00
RF Lens (V)	0.1
Source Temperature (°C)	120
Desolvation Temperature (°C)	350
Cone Gas Flow (L/Hr)	49
Desolvation Gas Flow (L/Hr)	799
LM 1 Resolution	14.0
HM 1 Resolution	14.0
Ion Energy 1	1.0
Entrance	0
Collision	componentafhankelijk
Exit	1
LM 2 Resolution	14.0
HM 2 Resolution	14.0
Ion Energy 2	1.0
Multiplier (V)	650

De onderstaande ionentransities worden geregistreerd. Tegelijk zijn typische UPLC retentietijden aangegeven. Deze kunnen verschuiven afhankelijk van de gebruikte kolom. In de tabel is ook aangegeven welke isotoop gemerkte interne standaard gebruikt kan worden voor de kwantificatie van de native verbinding. Om zoveel mogelijk problemen van geringe terugvinding of spreiding van resultaten te vermijden (agv. sorptie aan recipiëntwand of injector en/of

matrixonderdrukking/versterking), dient ernaar gestreefd te worden om een zo groot mogelijk aantal overeenkomstige inwendige standaarden te gebruiken.

Compound	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	(Q/q)	Cone (V)	Collision (V)	IS	Rt NH ₄ Ac (min)	Rt NH ₃ (min)
PFBA	213	169	Q	30	8	13C-PFBA	2.01	3.91
PFPeA	263	219	Q	30	8	13C-PFPeA	4.78	5.96
PFHxA	313	119	q	40	20	13C-PFHxA	8.72	7.24
		269	Q	40	8			
PFHpA	363	169	q	40	20	13C-PFHxA	12.21	8.75
		319	Q	40	11			
PFOA	413	169	q	40	17	13C-PFOA	14.94	11.81
		369	Q	40	11			
PFNA	463	169	q	40	17	13C-PFNA	17.13	14.48
		419	Q	40	11			
PFDA	513	219	q	40	20	13C-PFDA	18.95	15.69
		469	Q	40	11			
PFUnDA	563	169	q	40	23	13C-PFUnDA	20.5	16.57
		519	Q	40	11			
PFDoDA	613	319	q	40	20	13C-PFDoDA	21.84	17.27
		569	Q	40	11			
PFTrDA	663	319	q	40	23	13C-PFDoDA	22.97	17.87
		619	Q	40	14			
PFTeDA	713	319	q	40	20	13C-PFTeDA	23.96	18.4
		669	Q	40	14			
PFHxDA	813	219	q	40	32	13C-PFHxDA	25.56	19.24
		769	Q	40	14			
PFOA	913	219	q	50	29	13C-PFHxDA	26.79	19.89
		869	Q	50	17			
PFBS	299	80	Q	50	41	13C-PFHxS	5.76	6.84
		99	q	50	41			
PFPeS	349	80	Q	50	32	18O2-PFHxS	9.53	8.09
		99	q	50	30			
PFHxS	399	80	Q	50	38	18O2-PFHxS	12.7	10.4
		99	q	50	32			
PFHpS	449	80	Q	50	41	13C-PFHxS	15.23	13.8
		99	q	50	36			
PFOS	499	80	Q	60	50	13C-PFOS	17.29	15.26
		99	q	60	40			
PFNS	549	80	Q	60	46	13C-PFOS	19.04	16.2
		99	q	60	45			
PFDS	599	80	Q	65	50	13C-PFOS	20.53	16.94
		99	q	65	50			
PFDoS	699	80	Q	65	49	13C-PFOS	22.95	18.11
		99	q	65	47			
PFUnDS	649	80	Q	65	49	13C-PFOS		
		99	q	65	47			

PFTrDS	749	80 99	Q q	65 65	49 47	13C-PFOS		
4:2 FTS	327	80.5 306.9	q Q	40 40	26 20	13C 6:2 FTS	8.37	7
6:2 FTS	427	80.7 406.9	q Q	40 40	28 30	13C 6:2 FTS	14.8	10.83
8:2 FTS	527	80.7 506.9	q Q	40 40	32 34	13C 6:2 FTS	18.92	15.44
10:2 FTS	627	80.7 606.9	q Q	40 40	37 30	13C 6:2 FTS	21.87	17.14
PFOSA	498	78 169	Q q	50 50	29 32	13C-PFOSA	19.99	14.67
MePFOSA	512	169 219	Q q	40 40	25 22	D3-MePFOSA	22.64	15.84
EtPFOSA	526	169 219	Q q	50 50	25 25	D3-MePFOSA	23.49	16.69
PFOSAA	556	419 498	q Q	86 86	26 28	D3-MePFOSAA	-	9.61
MePFOSAA	570	419 483	Q q	40 40	19 15	D3-MePFOSAA	19.7	16.05
EtPFOSAA	584	419 526	Q q	40 40	20 20	D3-MePFOSAA	20.44	16.45
6:2 PAP	443	79 97	q Q	28 28	46 18	13C 8:2 PAP	-	6.5
8:2 PAP	543	79 97	q Q	32 32	58 16	13C 8:2 PAP	-	8.62
6:2 diPAP	789	97 443	Q q	40 40	31 19	13C 8:2 diPAP	23.75	18.19
6:2/8:2 diPAP	889	97 443	Q q	40 40	30 20	13C 8:2 diPAP	25.18	19
8:2 diPAP	989	97 543	Q q	50 50	30 25	13C 8:2 diPAP	26.3	19.63
HFPO-DA	285	119 169	Q q	7 7	18 14	13C HFPO-DA	9.7	7.64
ADONA	376.97	84.95 250.96	q Q	8 8	26 12	13C HFPO-DA	12.54	9.31
PFECHS	461	99 381	q Q	40 40	24 24	13C-PFOA	14.84	13.47
PFBSA	298	78 64	q Q	50 50	29 32	13C-PFOSA		
MePFBSA	312	219 65	q Q	40 40	25 22	13C-PFOSA		
MePFBSAA	370	283 312	q Q	86 86	26 28	13C-PFOSA		

PFHxSA	398	78 119	q Q	50 50	29 32	13C-PFOA		
PFPeDA	763	319 719	q Q	40 40	24 24	13C-PFPeDA		
13C-PFBA	217	172	IS	30	8		2.01	3.9
13C-PFPeA	268	223	IS	30	8		4.77	5.96
13C-PFHxA	315	270	IS	40	11		8.72	7.24
13C-PFOA	417	372	IS	40	8		14.95	11.8
13C-PFNA	468	423	IS	40	11		17.13	14.47
13C-PFDA	515	470	IS	50	11		18.95	15.69
13C-PFUnDA	565	520	IS	50	14		20.5	16.57
13C-PFDoDA	615	570	IS	50	14		21.84	17.27
13C-PFPeDA	715	670	IS	50	14		23.96	18.4
13C-PFHxDA	815	770	IS	50	14		25.56	19.25
18O2-PFHxS	403	84	IS	50	40		12.7	10.41
13C-PFOS	503	80	IS	60	40		17.28	15.26
13C 6:2 FTS	429	409	IS	10	24		14.8	10.82
13C-PFOA	506	78	IS	50	40		19.99	14.68
D3-MePFOSA	515	169	IS	50	40		22.62	15.82
D3-MePFOSAA	573	419	IS	40	20		19.69	16.03
13C 8:2 PAP	545	97	IS	32	16			8.62
13C 8:2 diPAP	993	97	IS	25	20		23.75	18.19
13C HFPO-DA	287	119	IS	10	18		9.7	7.64

Q: transitie voor kwantificatie van de component

q: transitie ter bevestiging (kwalificatie) van de kwantificatietransitie

komponente #	mode		Parent-ion	Daughter-ion		Retentietijd (min)	dwelttime (s)	span	cone-V	Collision-E	Function#	IS
PFBA	ES-	MRM	213	169	Q	3.50	0.150	0.1	14	8	1	¹³ C-PFBA
PFPeA	ES-	MRM	263	219	Q	6.67	0.175	0.1	14	8	2	¹³ C-PFHxA
PFHxA	ES-	MRM	313	269	Q	9.54	0.150	0.1	14	8	4	¹³ C-PFHxA
	ES-	MRM		119	q		0.150	0.1	14	20	4	
PFHpA	ES-	MRM	363	319	Q	11.73	0.150	0.1	17	11	5	¹³ C-PFOA
	ES-	MRM		169	q		0.150	0.1	17	20	5	
PFOA	ES-	MRM	413	369	Q	13.43	0.150	0.1	17	11	7	¹³ C-PFOA
	ES-	MRM		169	q		0.150	0.1	17	17	7	
PFNA	ES-	MRM	463	419	Q	14.80	0.075	0.1	17	11	9	¹³ C-PFNA
	ES-	MRM		169	q		0.075	0.1	17	17	9	
PFDA	ES-	MRM	513	469	Q	15.96	0.100	0.1	17	11	11	¹³ C-PFDA
	ES-	MRM		219	q		0.100	0.1	17	20	11	
PFUnDA	ES-	MRM	563	519	Q	16.96	0.100	0.1	17	11	12	¹³ C-PUnDA
	ES-	MRM		169	q		0.100	0.1	17	23	12	
PFDoA	ES-	MRM	613	569	Q	17.80	0.150	0.1	20	11	14	¹³ C-PFDoA

	ES-	MRM		319	q		0.150	0.1	20	20	14	
PFT _r DA	ES-	MRM	662	619	Q	18.53	0.175	0.1	17	14	15	¹³ C-PFDeA
	ES-	MRM		319	q		0.175	0.1	17	23	15	
PFT _e DA	ES-	MRM	713	669	Q	19.15	0.150	0.1	20	14	16	¹³ C-PFDeA
	ES-	MRM		319	q		0.150	0.1	20	20	16	
PFH _x DA	ES-	MRM	813	769	Q	20.17	0.150	0.1	20	14	17	¹³ C-PFDeA
	ES-	MRM		219	q		0.150	0.1	20	32	17	
PFODA	ES-	MRM	913	869	Q	20.96	0.150	0.1	23	17	18	¹³ C-PFDeA
	ES-	MRM		219	q		0.150	0.1	23	29	18	
PFBS	ES-	MRM	299	80	Q	7.48	0.150	0.1	44	41	3	¹⁸ O-PFH _x S
	ES-	MRM		99	q		0.150	0.1	44	41	3	
PFH _x S	ES-	MRM	399	80	Q	12.00	0.150	0.1	47	38	6	¹⁸ O-PFH _x S
	ES-	MRM		99	q		0.150	0.1	47	32	6	
PFOS	ES-	MRM	499	80	Q	14.90	0.075	0.1	59	50	8	¹³ C-PFOS
	ES-	MRM		99	q		0.075	0.1	59	40	8	
PFDS	ES-	MRM	599	80	Q	16.97	0.100	0.1	65	50	13	¹³ C-PFOS
	ES-	MRM		99	q		0.100	0.1	65	50	13	
PFOSA	ES-	MRM	498	78	Q	16.04	0.100	0.1	41	29	10	¹³ C-PFOSA
	ES-	MRM		169	q		0.100	0.1	41	32	10	
¹³ C-PFBA	ES-	MRM	217	172	IS	3.50	0.150	0.1	14	10	1	
¹³ C-PFH _x A	ES-	MRM	315	270	IS	9.54	0.150	0.1	14	11	4	
¹³ C-PFOA	ES-	MRM	417	372	IS	13.43	0.150	0.1	17	8	7	
¹³ C-PFNA	ES-	MRM	468	423	IS	14.80	0.075	0.1	17	11	9	
¹³ C-PFDA	ES-	MRM	515	470	IS	15.96	0.100	0.1	17	11	11	
¹³ C-PFUDA	ES-	MRM	565	520	IS	16.96	0.100	0.1	17	14	12	
¹³ C-PFDeA	ES-	MRM	615	570	IS	17.80	0.150	0.1	20	14	14	
¹⁸ O-PFH _x S	ES-	MRM	403	84	IS	12.00	0.150	0.1	47	40	6	
¹³ C-PFOS	ES-	MRM	503	80	IS	14.90	0.075	0.1	59	40	8	
¹³ C-PFOSA	ES-	MRM	506	78	IS	16.04	0.100	0.1	41	36	10	

Q: ——— transitie voor kwantificatie van de component

q: ——— transitie ter bevestiging (kwalificatie) van de kwantificatietransitie

6.2.3 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

De per- en polyfluorverbindingen en de interne standaarden worden geïdentificeerd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's zoals vermeld in WAC/VI/A/003.

De geïdentificeerde pieken worden geïntegreerd met behulp van de software van de apparatuur en manueel geverifieerd.

6.3 KALIBRATIE

De kalibratie omvat de injectie van minstens 5 standaardoplossingen die de te bepalen fluorverbindingen bevatten in oplopende concentraties en de isotoopgemerkte verbindingen in een constante concentratie. ~~De kalibratievergelijking heeft gewoonlijk een lineair verloop:~~

$$\frac{A_i}{A_{is}} = a \frac{C_i}{C_{is}} + b$$

met

~~A_i = de gemeten piekoppervlakte voor de natieve fluorverbinding i in de standaardoplossing~~

~~A_{is} = de gemeten piekoppervlakte voor de overeenkomstige interne standaard in de standaardoplossing~~

~~C_i = de concentratie van de fluorverbinding i in ng/ml in de standaardoplossing~~

~~C_{is} = de concentratie van de interne standaard i in ng/ml in de standaardoplossing~~

~~De verhouding van piekoppervlakten van de natieve PFC/PFAS en de overeenkomstige interne standaard wordt voor elke te bepalen PFC/PFAS uitgezet ifv van de verhouding van de concentraties van beide verbindingen. De coëfficiënten a (helling of relatieve reponsfactor) en b (afgesneden stuk) worden bepaald door lineaire regressie met inbegrip van het punt (0,0) en met 1/X weging.~~

~~De correlatiecoëfficiënt dient > 0.990. Het werkgebied wordt bepaald door de concentraties waarvoor de residuele afwijking tot de rechte < 20%.~~

De berekening van de kalibratiecurve gebeurt bij elke analysereeks.

Opmerking:

~~Indien het verloop van de kalibratiecurve niet aan de lineariteit voldoet dan kan gebruik gemaakt worden van een kwadratische of andere functie.~~

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

- ~~aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De afwijking van elk punt tot de rechte mag maximum 20% bedragen.~~
- ~~aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten~~

van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend. De afwijking van elk punt tot de curve mag maximum 15% bedragen.

6.4 KWANTIFICATIE

De concentraties in het monster worden vervolgens berekend als volgt:

$$C_i(\text{monster}) = \left(\frac{A_i - b}{A_{is}} \right) \cdot \frac{g_{is}}{V}$$

met

$C_i(\text{monster})$ = de concentratie van de fluorverbinding i in het monster in ng/l

A_i = de gemeten piekoppervlakte voor de natieve fluorverbinding i in het monsterextract

A_{is} = de gemeten piekoppervlakte voor de overeenkomstige interne standaard in het monsterextract

g_{is} = de aan het monster toegevoegde hoeveelheid interne standaard in ng

V = het ingenomen volume van het monster in l

a en b = de coëfficiënten van de kalibratievergelijking

Voor de monsterextracten worden de transities geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

Opmerkingen:

- Het eindextract bedraagt in de regel 1 ml, het monstervolume 50 ml voor drink- en oppervlaktewater en 25 ml voor afvalwater.
- Bij overschrijding van de bovenste grens van het werkgebied dient voor de bepaling van de betrokken fluorverbinding het extract verdund te worden met mobiele fase en opnieuw gemeten.
- Voor een aantal perfluorverbindingen zoals PFOS, PFOA en PFOSA bestaan de technische mengsels uit zowel lineaire als vertakte isomeren. De standaarden daarentegen zijn zuiver lineaire vormen. Kwantificeer, in afwachting van geschikte standaarden en duidelijke regelgeving/internationale afspraken, zowel de lineaire als de vertakte vormen gebruikmakend van de MRM-transitie en de RRF-waarde bekomen voor de lineaire vorm.
- Voor de bepaling van totaal PFAS wordt de som gemaakt van de concentraties van de kwantitatieve PFAS, waarbij het "lower bound" principe toegepast wordt.

7 KWALITEITSCONTROLES

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, controle op gevoeligheid, controlestaal, driftcontrole en onafhankelijke controlestandaard wordt verwezen naar WAC/VI/A/003.

7.1 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van het kritische paar PFOS(vertakt)-PFOS(lineair) in het chromatogram van de oplossing met technische PFOS (zie 4.16). Het scheidingspercentage ($100 \times$ hoogte vallei / hoogte hoogste piek) dient kleiner te zijn dan 30 %.

7.2 INSTRUMENTELE DETECTIELIMIET

~~De instrumentele detectielimiet is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van het chromatogram van de laagste kalibratie-oplossing wordt voor elke fluorverbinding de kleinste meetbare concentratie bepaald, gedefinieerd als:~~

~~$$DL(\text{instr}) = 3 \cdot RG \cdot \text{conc} / PH$$~~

met

DL(instr)	de instrumentele detectielimiet in ng/ml
RG	de "peak-to-peak" ruishoogte aan de voet van de chromatogrampiek van de fluorverbinding
PH	de piekhoogte van de fluorverbinding
conc	concentratie van de fluorverbinding in de kalibratie-oplossing in ng/ml

~~De aldus bekomen DL(instr) mogen niet groter zijn dan de minimale waarden noodzakelijk voor het bekomen van de gevraagde rapporteergrenzen.~~

7.3 PROCEDUREBLANCO

~~Bij elke analysereeks wordt blancowater met de bovenstaande procedure opgewerkt en gemeten. M.b.t. de blancobijdrage worden volgende regels gehanteerd:~~

- ~~— voor monsterwaarden groter dan 5 maal de rapporteergrens: de chromatogrammen dienen vrij te zijn van pieken in een concentratie groter dan 10%~~
- ~~— voor monsterwaarden kleiner dan 5 maal de rapporteergrens: de chromatogrammen dienen vrij te zijn van pieken in een concentratie groter dan de helft van de rapporteergrens.~~

7.4 CONTROLE VAN DE GELDIGHEID VAN DE KALIBRATIEVERGELIJKING

~~Vlak na de kalibratiestandaarden, op het einde van de meetreeks en om de 12 injecties worden de twee QC meetstandaarden geïnjecteerd en de concentraties worden bepaald a.h.v. de kalibratievergelijking. De berekende concentraties worden genoteerd in de respectievelijke controlekaarten van de QC standaarden en moeten binnen de aangegeven grenzen vallen.~~

7.5 TERUGVINDING VAN DE ISOTOOPGEMERKTE FLUORVERBINDINGEN

Voor elk monster wordt de terugvinding van de isotoopgemerkte interne standaarden bepaald, d.i. de experimenteel teruggevonden hoeveelheid van elk van de bij het begin van de analyse toegevoegde standaarden. Dit gebeurt door vergelijking van de oppervlakte van de isotoop aangerijkte verbinding bekomen voor het monster ($A_{is}(\text{monster})$) t.o.v. de oppervlakte bekomen voor een kalibratiestandaard ($A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$) waarin ongeveer dezelfde concentratie aan

natieve verbinding aanwezig is als gemeten in het monsterpreparaat (dit om rekening te houden met de onderdrukking van het signaal van de isotoopgemerkte verbinding door de coëluerende natieve verbinding). De terugvinding wordt gegeven door:

$$R\% = A_{is}(\text{monster}) * 100 / A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$$

Het terugvindingsrendement is afhankelijk van sorptiefenomenen, signaalsuppressie/versterking door matrixbestanddelen en extractierendement. Voor een verantwoorde kwantificering dient het terugvindingsrendement van de ¹³C-gemerkte fluorverbindingen minimaal 30 % en maximaal 200% te bedragen.

Opmerking:

Als voor een bepaalde interne standaard in praktijk systematisch te hoge of te lage terugvindingen bekomen worden, dan hoeft dit niet als afwijking op het analyserapport vermeld te worden op voorwaarde dat aan de hand van validatiegegevens aangetoond werd dat dit geen negatieve invloed heeft op het resultaat.

7.6 ~~CONTROLEMONSTER~~

~~In elke analysereeks wordt een controlemonster meegenomen. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van blawater gedopeerd met fluorverbindingen in een concentratie relevant voor het beoogde toepassingsgebied (bv. 20 ng/l voor drink- en oppervlaktewater en 1000 ng/l voor afvalwater). De terugvindingen worden genoteerd op de respectievelijke controlekaart van het controlemonster en dienen gelegen te zijn tussen de controlegrenzen van deze kaarten.~~

8 ~~RAPPORTERING~~

~~Voor rapportering worden de gehalten afgerond tot op twee beduidende cijfers.~~

~~Vermeld op het analyseverslag het gehalte van elke component in µg/l of ng/l. Vermeld op het verslag ook eventueel vastgestelde afwijkingen.~~

~~Streefwaarden voor de rapporteergrenzen zijn 10 ng/l voor drink-, grond- en oppervlaktewater en 100 ng/l voor afvalwater~~

9 ~~REFERENTIES~~

~~ISO 25101:2009: Water quality — Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) — Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry~~

~~ISO 21675:2019: Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)~~