

¹³ C-PFDoA	ES -	MRM	615	570	IS	17.80	0.150	0.1	20	14	14	
¹⁸ O-PFHxS	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-PFOA	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 aanwezigheid van natieve fluorverbindingen in de monsters wordt bevestigd op basis van de onderstaande gegevens en criteria:~~

- ~~— de registratie van een piek bij de karakteristieke m/z van het product-ion, met piekhoogte groter dan 3 keer de ruishoogte ('peak-to-peak' ruis);~~
- ~~— de retentietijd in het monster t.o.v. de laatste kalibratie-oplossing, waarbij een maximale afwijking van 15 sec wordt gehanteerd.~~

~~De identificatie van de isotoop aangerijkte verbindingen is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z, de signaal/ruis-verhouding en de retentietijd.~~

De perfluoroverbindingen 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 en de overeenkomstige interne standaard wordt voor elke te bepalen PFC 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.

Opm.:

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

6.4 KWANTIFICATIE

De concentraties in het monster worden vervolgens berekend als volgt:

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

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

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 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, ~~voor oppervlaktewater enkel de lineaire vorm, voor afvalwater~~ zowel de lineaire als de vertakte vormen gebruikmakend van de RRF-waarde bekomen voor de lineaire vorm.

7 KWALITEITSCONTROLES

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 x 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:

$$DL(instr) = 3 * RG * conc/PH$$

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:

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

Voor een verantwoorde kwantificering dient het terugvindingsrendement van de ^{13}C -gemerkte fluorverbindingen minimaal 30 % en maximaal 200% te bedragen.

7.6 CONTROLEMONSTER

In elke analysereeks wordt een controlemonster meegenomen. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van blancowater 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 verslag ev. 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