

Tabel 3: ionentransities van de PFAS

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
		69	q	40	8			
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			
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	13C 10:2 FTS		
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	q	32	58	13C 8:2 PAP	-	8.62
		97	Q	32	16			
6:2 diPAP	789	97	Q	40	31	13C 8:2 diPAP	23.75	18.19
		443	q	40	19			
6:2/8:2 diPAP	889	97	Q	40	30	13C 8:2 diPAP	25.18	19
		443	q	40	20			
8:2 diPAP	989	97	Q	50	30	13C 8:2 diPAP	26.3	19.63
		543	q	50	25			
HFPO-DA	285	185	Q	7	18	13C HFPO-DA	9.7	7.64
		169	q	7	14			
ADONA	376.97	84.95	q	8	26	13C HFPO-DA	12.54	9.31
		250.96	Q	8	12			
PFECHS	461	99	q	40	24	13C-PFOA	14.84	13.47
		381	Q	40	24			
PFBSA	298	78	q	50	29	13C-PFOSA		
		64	Q	50	32			
MePFBSA	312	219	q	40	25	13C-PFOSA		
		65	Q	40	22			
MePFBSAA	370	283	q	86	26	13C-PFOSA		
		312	Q	86	28			
PFHxSA	398	78	q	50	29	13C-PFOSA		
		119	Q	50	32			
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-PFOSA	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 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

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:
 - o wordt het extract maximum 10 keer verdund en opnieuw gemeten;
 - o als de terugvinding van de interne standaarden hoger ligt dan 70% mag meer dan 10 keer verdund worden met extra additie van interne standaard;
 - o alternatief wordt het staal opnieuw opgewerkt met minder staalinname en/of meer extractiesolvent.
- Voor de rapportering van de "som van gemeten kwantitatieve PFAS" wordt de "lower bound" som gemaakt van de kwantitatieve PFAS (zie tabel 1); de rapportagegrens van elke kwantitatieve PFAS in bodem bedraagt ten hoogste 0.5 µg/kg ds.
- Voor de rapportering van de "som van gemeten indicatieve PFAS" wordt de "lower bound" som gemaakt van de indicatieve PFAS (zie tabel 2); de rapportagegrens van elke indicatieve PFAS in bodem bedraagt ten hoogste 4 µg/kg ds.
- Voor de rapportering van de "som van gemeten PFAS" wordt de "lower bound" som gemaakt van de kwantitatieve PFAS (zie tabel 1) en de indicatieve PFAS (zie tabel 2).
- Voor PFOS, PFOA, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS 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 PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS worden zowel de lineaire vormen als ~~de som~~ het totaal van de lineaire en vertakte vormen bepaald. ~~Deze som~~ Het totaal van de lineaire vormen en de vertakte vormen wordt gerapporteerd als resp. PFOAtotaal, PFOS-totaal, PFOSAtotaal, MePFOSAtotaal, EtPFOSAtotaal en PFHxStotaal.
- ~~Voor de bepaling van totaal PFAS wordt de som gemaakt van de concentraties van de kwantitatieve PFAS, waarbij het "lower bound" principe toegepast wordt.~~
- Indien de vertakte PFAS afzonderlijk gerapporteerd dienen te worden dan worden deze berekend als het verschil van het resultaat voor de lineaire en vertakte vormen en het resultaat van de lineaire vorm.
- Voor grondwater wordt de som van de gemeten PFAS gemaakt zoals hierboven beschreven voor bodem. Daarbij wordt de indeling in kwantitatieve en indicatieve parameters toegepast zoals vermeld in WAC/IV/A/025. Voor de PFAS met vertakte vormen wordt het totaal van lineair en vertakt meegenomen in de som van de gemeten kwantitatieve PFAS. Voor de rapportegrenzen van PFAS in grondwater wordt verwezen naar WAC/VI/A/001.

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.
- **In geval van een analysereeks met zowel bodem- als sedimentstalen dienen 2 controlestalen meegenomen te worden (een bodem en een sediment).**

8.1 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 sortiefenomenen, signaalsuppressie/versterking door matrixbestanddelen en extractie/clean up rendement. Voor een verantwoorde kwantificering dient het terugvindingsrendement van de ^{13}C -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.

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.