

Bepaling van de concentratie aan per- en polyfluoroalkylverbindingen (PFAS) in een geleide gasstroom

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	4
2	Principe & opstelling	6
2.1	OTM-45 opstelling	6
3	STAALNAMEPROCEDURE	8
3.1	Vorbereiding	8
3.2	Bemonstering	9
3.3	Controles	9
3.4	Andere te registreren parameters	10
3.5	Recuperatie en aggregatie veldstalen	10
3.6	Behandeling analytische fracties	11
3.7	transport & bewaring	12
4	Analyseprocedure	12
4.1	Materiaal en reagentia	12
4.2	Extractie van filters (Fractie F1)	12
4.3	Extractie spoelsel condensor en condensfles (Fractie 2)	13
4.4	Extractie van de XAD-2 patronen (Fractie F3 en F5)	14
4.5	Extractie waterfractie XAD-2 en condensaat van condensfles en Impingers (Fractie 4)	14
4.6	Extractie cyclohexaan spoelsels sonde en condensor (Fractie 6)	15
4.7	LC-MS/MS Meting	15
5	Rapportering	16
6	Kwaliteitscontrole	16
6.1	Kwaliteitscontrole staalname	16
6.1.1	Staalnameblanco's	16
6.1.2	Staalname standaarden (SS)	18
6.1.3	Relatieve doorbraak	18
7	Materiaal	18
7.1	Staalname	18
8	aanvullingen of Afwijkingen t.o.v. OTM-45	19
8.1	Afwijkingen	19
8.2	Staalnamevarianten	20
8.2.1	OTM-45 variant opstelling	20
8.2.2	Gekoelde lans opstelling	21
9	Referenties	22

10	APPENDIX	23
----	----------	----

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van per- en polyfluoroalkylverbindingen (PFAS) in een afgaskanaal. Het omvat de concentratiebepaling in massa per eenheid gas volume (ng/Nm³) van zowel (semi-)vluchtige als deeltjesgebonden PFAS (kookpunt >100°C, >C4) via LC-MS/MS analyse van volgende stalen afkomstig uit een bemonsteringstrein (zie schematische weergave in Figuur 1):

- Spoelvloeistof van de sonde en de filterhouder
- Filter
- Spoelvloeistof uit de condensor
- XAD2 patronen: 1 aan begin (primaire) en 1 aan einde (secundaire/doorbraak) van de trein
- Condensaat uit condensfles
- Absorptievloeistof (water) uit impingers
- Spoelvloeistof van de impingers

De procedure is in eerste instantie gericht op de kwantitatieve analyse van 19 PFAS componenten die onderwerp waren van een validatietest op basis van 3 herhaalde metingen (+ veldblanco) met monsternametreinen (§2.1) op een achtergrondlocatie in Mol (dichtstbijzijnde omgevingsmeting in Dessel: 0.012 en 0.003 ng/m³ voor respectievelijk totaal en EFSA4). De monsternametrein werd uitgerust met media (filter/XAD2 patroon/impinger water) die op een representatief niveau gespiked werden. De bijhorende meetonzekerheid (U, k=2) volgens WAC/VI/A/002 voor elk van deze componenten wordt weergegeven in Tabel 1. Voor kwantificatieve analyse wordt een U van <50% en totale trein recovery van 70-130% vooropgesteld. Een LOQ bepaling werd per analysefractie verricht op basis van een lage kalibratiestandaard met S/N ratio van 6 en indien nodig verhoogd op basis van de procedureblanco. De resulterende LOQ's werden per analysefractie berekend en weergegeven in Tabel 1.

Van de meeste perfluorverbindingen komt uitsluitend de lineaire vorm voor. Van een aantal perfluorverbindingen (PFOA, PFHxS, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA, MePFOSAA en EtPFOSAA) kunnen meerdere vertakte isomeren (zelfde moleculaire formule, verschillende structuurformule) voorkomen. In deze procedure wordt met L-PFOA, L-PFHxS, L-PFOS, L-PFOSA, L-MePFOSA, L-EtPFOSA, L-MePFOSAA en L-EtPFOSAA de lineaire vorm bedoeld. De totale concentratie (som lineaire en vertakte vormen) wordt afzonderlijk gerapporteerd als resp. T-PFOA, T-PFHxS, T-PFOS, T-PFOSA, T-MePFOSA, T-EtPFOSA, T-MePFOSAA en T-EtPFOSAA.

Tabel 1 Meetonzekerheid (U), totale spike recovery (%) en kwantificatielimiet (LOQ) van de kwantitatieve PFAS componenten zoals bepaald door middel van een validatietest. Voor 8 componenten wordt er onderscheid gemaakt tussen de lineaire vorm (L-) en de som van lineaire en vertakte isomeren (T-).

COMPONENT	CAS	U (k=2)	REC (%)	LOQ*			
				Filter + spoelsel	XAD2*	water	spoelsel
		%	%	ng	ng	ng	ng
PFBA	375-22-4	14%	103%	0.07	0.46	0.07	0.06
PFPeA	2706-90-3	11%	104%	0.07	0.3	0.06	0.05
PFHxA	307-24-4	10%	104%	0.14	0.24	0.17	0.108

PFHpA	375-85-9	11%	105%	0.07	0.14	0.22	0.05
L-PFOA	335-67-1	11%	105%	0.06	0.3	0.06	0.05
T-PFOA	335-67-1	9%	104%	0.06	0.32	0.06	0.05
PFNA	375-95-1	11%	108%	0.06	0.34	0.06	0.05
PFDA	335-76-2	15%	111%	0.07	0.42	0.06	0.05
PFUnDA	2058-94-8	14%	112%	0.07	0.38	0.06	0.05
PFDoDA	307-55-1	14%	111%	0.07	0.34	0.06	0.05
4:2FTS	757124-72-4	12%	96%	0.07	0.09	0.07	0.05
8:2FTS	39108-34-4	12%	108%	0.07	0.07	0.06	0.06
L-MePFOSAA	2355-31-9	6%	101%	0.07	0.07	0.06	0.05
T-MePFOSAA	2355-31-9	6%	99%	0.07	0.07	0.06	0.05
L-EtPFOSAA	2991-50-6	3%	101%	0.07	0.07	0.06	0.05
T-EtPFOSAA	2991-50-6	3%	100%	0.07	0.07	0.06	0.05
HFPO-DA	13252-13-6	17%	100%	0.1	0.1	0.1	0.1
ADONA	919005-14-4	14%	101%	0.06	0.06	0.06	0.05
PFECHS	646-83-3	26%	85%	0.06	0.06	0.06	0.05

*Voor de XAD2 fractie werd de LOQ opgetrokken op basis van de veldblanco aangezien de procedure blanco voor een aantal componenten verhoogde concentraties vertoonde. De LOQ's die hier vermeld zijn, zijn gebaseerd op 1 validatie-experiment. Deze dienen bij elke nieuwe meting opnieuw berekend en geëvalueerd te worden.

Tegelijk kunnen de onderstaande verbindingen (22) indicatief bepaald worden (Tabel 2). In de validatieoefening voldeden de sulfonaten (PFBS-PFDS in Tabel 2) aan een meetonzekerheid van <50% en totale trein recovery van 70-130%. Dit bleek echter niet reproduceerbaar in een nieuwe validatietest. Deze componenten worden voorlopig dan ook als indicatief opgenomen.

Tabel 2 Meetonzekerheid (U), totale spike recovery (%) en kwantificatielimiet (LOQ) van de indicatieve PFAS componenten zoals bepaald door middel van een validatietest. Voor 8 componenten wordt er onderscheid gemaakt tussen de lineaire vorm (L-) en de som van lineaire en vertakte isomeren (T-).

COMPONENT	CAS	U (k=2)	REC (%)	LOQ*			
				Filter + spoelsel	XAD2*	water	spoelsel
		%	%	ng	ng	ng	ng
PFTTrDA	72629-94-8	38%	101%	0.07	0.24	0.06	0.05
PFTeDA	376-06-7	68%	85%	0.07	-	0.06	0.05
PFHxDA	67905-19-5	104%	79%	0.05	-	0.04	0.1
PFODA	16517-11-6	105%	62%	0.05	-	0.11	0.1
PFBS**	375-73-5	19%	107%	0.07	0.2	0.06	0.05
PFPeS**	2706-91-4	10%	101%	0.06	0.1	0.06	0.05
L-PFHxS**	355-46-4	13%	106%	0.06	0.1	0.06	0.05
T-PFHxS**	355-46-4	12%	104%	0.06	0.1	0.06	0.05
PFHpS**	375-92-8	14%	97%	0.06	0.1	0.06	0.05
L-PFOS**	1763-23-1	8%	104%	0.68	1.3	0.56	0.46
T-PFOS**	1763-23-1	8%	103%	1.02	2	0.86	0.7
PFNS**	68259-12-1	18%	98%	0.07	0.2	0.06	0.05
PFDS**	335-77-3	37%	89%	0.07	0.2	0.06	0.05

PFUnDS	749786-16-1	60%	81%	0.07	0.2	0.06	0.05
PFDoDS	79780-39-5	96%	70%	0.07	0.2	0.06	0.05
PFTrDS	791563-89-8	104%	74%	0.07	0.2	0.06	0.05
6:2FTS	27619-97-2	48%	64%	0.07	0.32	40	0.05
10:2FTS	120226-60-0	14%	108%	0.06	0.1	0.06	0.05
L-PFOA	754-91-6	70%	72%	0.07	0.1	0.15	0.2
T-PFOA	754-91-6	72%	71%	0.07	0.1	0.15	0.2
6:2diPAP	57677-95-9	51%	90%	0.07	0.1	0.06	0.05
6:2/8:2diPAP	943913-15-3	85%	75%	0.07	0.1	0.06	0.05

*Voor de XAD2 fractie werd de LOQ opgetrokken op basis van de veldblanco aangezien de procedure blanco voor een aantal componenten verhoogde concentraties vertoonde. De LOQ's die hier vermeld zijn, zijn gebaseerd op 1 validatie-experiment. Deze dienen bij elke nieuwe meting opnieuw berekend en geëvalueerd te worden.

**Hoewel deze componenten voldoen aan de meetonzekerheid en recovery vereisten in de validatie, werden later recovery problemen (<30%) vastgesteld voor de sulfonzuren. Deze worden verder onderzocht.

2 PRINCIPE & OPSTELLING

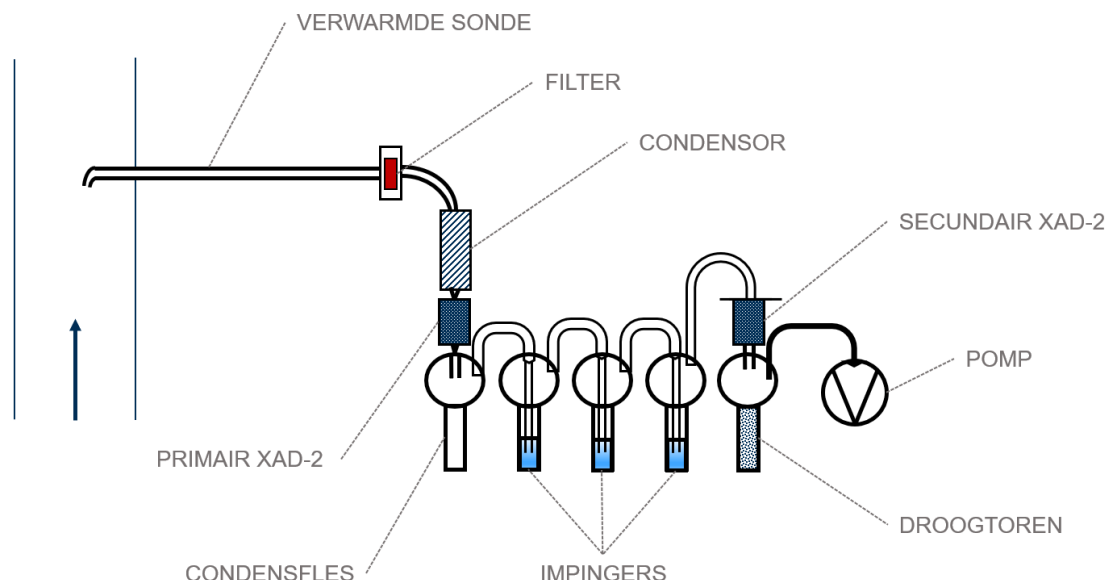
Voor de meting van PFAS (>C4, kookpunt >100°C) in geleide emissies wordt een staalnametrein gebruikt gebaseerd op de OTM-45 methode¹ van EPA (gepubliceerd 13/1/2021) en zoals weergegeven in Figuur 1. Deze OTM-45 methode werd door EPA gepubliceerd om consistentie te promoten in de staalname en analyse van PFAS in geleide emissies en wordt beschouwd als best beschikbare techniek. Gasvormige en deeltjesgebonden PFAS (>C4, kookpunt >100 °C) worden met behulp van een verwarmde sonde isokinetisch (zelfde grootte en richting van de gassnelheid) bemonsterd uit de schoorsteen. Deeltjesgebonden PFAS worden opgevangen op een verwarmde glaswol- of kwartsfilter (120 °C of minimaal 10 °C boven temperatuur schoorsteen), waarna gasvormige PFAS worden gecapteerd via een primair adsorbent (XAD-2) patroon, een condensfles, een serie impingers met absorptiereagens (ultrapuur water) en vervolgens een secundair adsorbent (XAD-2; doorbraak) patroon.

2.1 OTM-45 OPSTELLING

De OTM-45 opstelling wordt weergegeven in Figuur 1 en bestaat uit:

- een verwarmde sonde met kwarts- of glaswolfilter
- een condensor
- een primair adsorbent (XAD-2) patroon
- een lege condensfles om het condensaat op te vangen
- een serie van 3 impingers die met ultrapuur water gevuld zijn
- een secundair adsorbent (XAD-2) patroon (doorbraak)
- een droogtoren (silica of equivalent droogmiddel) met pomp

¹ https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/otm_45_semivolatile_pfes_1-13-21.pdf



Figuur 1 Schematische weergave van OTM-45 bemonsteringstrein

De bemonsteringstrein bestaat uit borosilicaat- of kwartsglas (sonde, filterhouder, condensor, condensfles, impingers,). Hoewel teflon (PTFE) zoveel mogelijk dient vermeden te worden (risico op contaminatie), kan het eventueel toegepast worden in verbinding-, O-ringen en/of coatings. Polypropyleen (PP) of polyethyleen (PE, HDPE) producten kunnen gebruikt worden ter vervanging van PTFE. Eventuele contaminatie in de gebruikte media of bemonsteringstrein kan vastgesteld worden in de respectievelijke medium- en veldblanco's.

Verdere specificaties voor de verschillende onderdelen van de bemonsteringstrein omvatten:

- De kwartsfILTER heeft een efficiëntie van minstens 99.95 % (<0.05% penetratie) voor 0.3 µm deeltjes en wordt tijdens de schoorsteenmeting op een temperatuur van 120±12°C gehouden om condensatie/vocht op de filter te vermijden. Deze temperatuur dient opgemeten te worden in het filterhuis.
- Tubing, condensor en XAD-2 patronen moeten verticaal georiënteerd worden in de bemonsteringstrein om maximale doorstroming te promoten en vochtophoping te voorkomen (enkel vereist voor OTM-45 methode).
- Adsorbentpatronen bestaan uit glazen patronen met watermantel en bevatten 20 tot 40 g vast adsorbent (XAD-2).
- De temperatuur van de ingaande gasstroom ter hoogte van de XAD-2 patronen moet lager dan 20°C gehouden worden. Deze (ingaande) temperatuur wordt opgemeten ter hoogte van het primaire XAD-2 patroon. Een ijsbad kan worden gebruikt om met een pomp gekoeld water te circuleren naar de condensor en adsorbent patronen. Indien de omgevingstemperatuur >20°C bedraagt, worden de XAD-2 patronen verplicht gekoeld.
- Impingers zijn van het standaard type.
- Het adsorbent (XAD-2) wordt opgeslagen en vervoerd in glazen patronen of propere HDPE potten met brede opening.
- Tijdens de bemonstering worden de XAD-2 patronen omwikkeld met aluminiumfolie om het adsorbent te beschermen tegen stralingswarmte en zonlicht
- De impingers worden gevuld met ongeveer 100ml ultrapuur water

Recuperatie van de stalen gebeurt in bestaande patronen (vb. XAD-2 patronen) of polyethyleen (HDPE) flessen en resulteert in 28 verschillende stalen (Appendix 1; inclusief medium-, veld-, en naspoelblanco's) die verder worden opgewerkt tot 6 analytische fracties (Tabel 2).

Aangezien het condensaat in de hierboven beschreven bemonsteringstrein doorheen het primaire XAD-2 wordt gestuurd kan het adsorbentpatroon erg nat worden bij schoorstenen met een hoog vochtgehalte. Dit zou mogelijks een effect kunnen hebben op de captatie-efficiëntie van het adsorbentpatroon of de benodigde onderdruk in de aanzuiging van de bemonsteringstrein. Er werden dan ook 2 alternatieve staalnametreinen gedefinieerd waarbij het condenswater voorafgaandelijk in een condensfles wordt opgevangen, met name de OTM-45 variant (§8.2.1) en de gekoelde lans methode (§8.2.2). De gelijkwaardigheid van deze staalnamevarianten werd aangetoond voor 3 PFAS componenten (PFBA, T-PFOA en PFHxA; C4-C8) door middel van simultane schoorsteenmetingen met meerdere labo's (interlaboratoriumproef). De gelijkwaardigheid van deze staalnametreinen zal nog verder onderzocht worden voor de gehele WAC/IV/A/025 scope door middel van een nieuwe interlaboratoriumproef.

3 STAALNAMEPROCEDURE

3.1 VOORBEREIDING

Al het glaswerk dient vooraf uniek gemerkt te worden, zodat traceerbaarheid naar mogelijke contaminatie mogelijk is. Afhankelijk van het (her)gebruik van het glaswerk zijn er 2 verschillende reinigingsprocedures. Glazen liners (sonde) worden bij elke meting vernieuwd en gespoeld met methanol.

Voor nieuw glaswerk is volgende van toepassing:

- Het glaswerk (uitgezonderd liner) wordt maximaal 2 weken voor staalname gespoeld met warm water, vervolgens gespoeld met methanol en gedroogd bij 150°C. In afwachting van de bemonstering wordt het glaswerk opgeslagen in een afgesloten recipiënt.
- Glazen liner (sonde) wordt gespoeld met methanol

Voor bestaand glaswerk dat hergebruikt wordt is volgende van toepassing:

- Het glaswerk (uitgezonderd liner) wordt maximaal 2 weken voor staalname gereinigd met warm water, en achtereenvolgens gespoeld met methanol en cyclohexaan.
- Het glaswerk wordt na cleaning met methanol en cyclohexaan uitgestookt bij min. 450°C gedurende min. 3 uur. Het glaswerk is nu klaar voor de bemonstering. In afwachting van de bemonstering wordt het glaswerk opgeslagen in een afgesloten recipiënt.
- Glazen liners (sonde) worden bij elke meting vernieuwd en voorafgaand gespoeld met methanol

De verschillende onderdelen van de staalnametrein worden vooraf gereinigd met methanol zodat ze vrij zijn van PFAS.

- Adsorbent: Het adsorbent (XAD-2) wordt voor de monstername overnacht (16 uur) geëxtraheerd met methanol door middel van een soxhletextractie. Nadien worden de XAD-2 patronen gedroogd bij 40°C in een oven en (verpakt in aluminiumfolie) bewaard in een afgesloten glazen pot. De **reiniging van het XAD-2 wordt maximaal 1 week voor de staalname** uitgevoerd. De patronen worden gevuld met 20-40 g gezuiverd XAD-2, met een minimale hoogte-breedte verhouding van 2. De recovery standaarden (13C3 PFBA, 13C8 PFOA, 13C8 PFOS) worden voor de staalname toegevoegd aan het primaire XAD-2 patroon.

Typisch wordt het XAD-2 patroon gedopeerd met 30 pg van elke standaard. Het XAD-2 wordt in het patroon vastgezet door middel van gezuiverd glaswol.

- Glaswol: Glaswol wordt gezuiverd met methanol en bij kamertemperatuur gedroogd met N₂.

3.2 BEMONSTERING

De staalnameprocedure hangt af van de gebruikte staalnametrein (OTM-45 (§2.1), OTM-45 variant (§8.2.1) of gekoelde lans variant (§8.2.2)) en bestaat achtereenvolgens uit:

- Opbouwen staalnametrein, uitvoeren lektest en verzamelen van veldblanco stalen (6, Appendix 1)
- Verwarmen (of koelen) van sonde en filterhuis;
- Installeren van de sonde in het gaskanaal;
- Registreren van gasmeterstanden;
- Starten van de pomp en instellen van vereiste isokinetische aanzuigdebieten;
- Bemonstering van het afgaskanaal gedurende minstens 3u (~2 Nm³);
- Uitvoeren van een nieuwe lektest na bemonstering om te garanderen dat gedurende de meting geen lekken werden gecreëerd.

De nodige aandacht moet besteed worden om te vermijden dat de inhoud van de impingers terug gezogen wordt ten gevolge van een onderdruk in het gaskanaal of ten gevolge van drukvariaties in de monsternamelijne bij het opstarten van de pompen.

- Controleer de aanzuigdebieten regelmatig en regel deze indien nodig bij. Registreer de druk, temperatuur, debieten en gasmeterstanden. Als de staalname op verschillende punten uitgevoerd moet worden, verplaats de monsternamesonde dan van punt tot punt zonder de pomp te stoppen en stel de bemonsteringsparameters in afhankelijk van een isokinetische bemonstering. Bij verandering van meetopening moet de pomp worden uitgeschakeld.
- Vervolgens wordt de pomp gestopt. Registreer de gasmeterstanden opnieuw. Haal de sonde uit het gaskanaal.
- Ga vervolgens over tot de recuperatie van de veldstalen (11; §3.5)
- Spoel het glaswerk opnieuw na en recupereer de naspoelblanco stalen (6; § 6.1.1)

3.3 CONTROLES

Tijdens een schoorsteenmeting worden volgende controles uitgevoerd:

- controleer de gassnelheden in de monsternamapunten en bereken de bemonsteringsparameters die in elk punt moeten ingesteld worden (debiet, bemonsteringsduur) indien nodig;
- controleer de bemonsteringstrein vóór elke bemonstering op lekdichtheid (zie ook procedure essentiële kwaliteitsvereisten LUC/0/005);
- voor elke meetreeks en tenminste 1 keer per dag moet een blanco van de uitrusting genomen worden (veldblanco);
- installeer de sonde in het gaskanaal en conditioneer het bemonsteringssysteem gedurende minstens 10 minuten, zodat de gehele bemonsteringstrein op de werkingscondities komt te staan en controleer de goede werking van de sonde;
- controleer tijdens de schouwmeting de temperatuur van:
 - Filter: de temperatuur ter hoogte van de filter (filterhuis of rechtstreeks in de uitgaande gasstroom) bedraagt 120±12°C. Monitor de temperatuur van de filter tijdens de schoorsteenmeting;
 - XAD-2 patronen: de temperatuur van de XAD-2 patronen moet lager dan 20°C zijn voor een efficiënte captatie van de targetcomponenten.

- Recupereer de veldstalen onmiddellijk na het verwijderen van de probe uit de schoorsteen;

3.4 ANDERE TE REGISTREREN PARAMETERS

Om de gekwantificeerde massa (ng/analysefractie) om te rekenen naar genormaliseerde schoorsteenemissies (ng/Nm³), is het noodzakelijk om bijkomende schoorsteenparameters op te meten gedurende de bemonsteringsperiode (LUC/0/005):

- volumedebiet (m³) en temperatuur (°C) van de geëmitteerde gassen, samen met een continue meting van deze parameters op een referentiepunt indien het debiet niet constant is.
- watergehalte (%)
- O₂-concentratie (%)

3.5 RECUPERATIE EN AGGREGATIE VELDSTALEN

Bij elke emissiemeting worden 28 stalen verzameld (Appendix 1), waaronder medium blanco stalen (5), veldblanco stalen (6) en naspoelblanco stalen (6). Behandeling van de veldstalen (S12-22 in Appendix 1) wordt hieronder specifiek toegelicht:

Spoelsel sonde + voorste deel filterhouder (S12 + S13 in Appendix 1): Het voorste deel van de filterhouder en sonde worden na de staalname (ten velde) 3x gespoeld met alkalische methanol (methanol/1% NH₄OH) en deze spoelvloeistof wordt aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt (S12). Deze spoeling wordt opnieuw herhaald (3x) met cyclohexaan en in een apart HDPE recipiënt aangeleverd aan het labo (S13). Bij de gekoelde lans methode (§8.2.2) worden de spoelsels van de sonde en filterhouder als aparte veldstalen (S12_1 en S12_2) gerecupereerd.

Filter (S14 in Appendix 1): De beladen filter wordt uit de opstelling genomen en in een aluminium verpakte petrischaal aan het labo geleverd.

Spoelsel achterste deel filterhouder tot condensor (S15 + S16 in Appendix 1): Vanaf het achterste deel van de filterhouder tot en met condensor wordt na de staalname (ten velde) 3x gespoeld met alkalische methanol (methanol/1% NH₄OH) en aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt (S15). Deze spoeling wordt opnieuw herhaald (3x) met cyclohexaan en in een apart HDPE recipiënt aangeleverd aan het labo (S16).

Condensaat (S18 in Appendix 1): Het condensaat uit de condensfles wordt overgebracht in een gereinigd HDPE recipiënt en aangeleverd aan het labo.

Spoelsel condensfles (S19 in Appendix 1): De condensfles wordt 3x nagespoeld met alkalische methanol (methanol/1% NH₄OH) en aangeleverd aan het labo in HDPE recipiënt.

Water (S20 in Appendix 1): Het water uit de impingers wordt als mengstaal overgebracht in een gereinigd HDPE recipiënt en aangeleverd aan het labo.

Spoelsel impingers (S21 in Appendix 1): De impingers worden 3x nagespoeld met alkalische methanol (methanol/1% NH₄OH) en aangeleverd aan het labo in HDPE recipiënt.

XAD-2 (S17+S22 in Appendix 1): De XAD-2 patronen worden uit de opstelling genomen en in hun glazen houder (op de uiteindes worden 2 geslepen glazen doppen geplaatst) of in een HDPE pot als afzonderlijke stalen (17 en 22 in Appendix 1) aangeleverd aan het labo. Naarmate er via deze

methode meer gegevens worden verzameld over het voorkomen van doorbraak, worden de analysevereisten van de XAD-2 patronen als afzonderlijke fracties mogelijks versoepeld.

Indien de gekoelde lans variant opstelling (§8.2.2) werd toegepast, zal eventuele depositie van deeltjesgeboden PFAS in het condensaat in rekening genomen worden door een bijkomende filtratie uit te voeren van het condensaat waarna het residu bij het filterstaal (S14*) en filtraat bij het condensaat (S18*) wordt gevoegd. Bovendien worden de sonde en filterhouder afzonderlijk gespoeld met methanol en cyclohexaan en als aparte spoelsels aan het labo (S12_1 en S12_2) aangeleverd.

Alle verzamelde veldstalen worden bewaard en getransporteerd in het donker (afgeschermd tegen UV licht) en op ijs (~4°C). Om contaminatie van de media en veldstalen te vermijden, dient bijzondere aandacht besteed te worden aan hygiëne tijdens transport, veldbehandeling, bemonstering, recuperatie en laboratoriumanalyse, evenals tijdens de voorbereiding van de XAD-2 patronen.

Iedere staalname resulteert in 28 stalen (Appendix 1) die worden geaggregeerd tot 5 analytische fracties die verder opgewerkt en geanalyseerd worden (Tabel 2).

Tabel 3 Aggregatie veldstalen tot analytische fracties (F1-F5) bij de 3 variant opstellingen (OTM-45, OTM-45 variant en gekoelde lans). De referenties van de veldstalen verwijzen naar de beschreven behandeling van de veldstalen hierboven (§3.5).

FRACTIE	OTM-45	OTM-45 variant	Gekoelde lans
F1	Filter (S14) + spoelsel sonde + Filterhouder (S12)	Filter (S14) + spoelsel sonde + Filterhouder (S12)	Filter (S14) + Residu (S14*)
F2	Spoelsel condensor (S15) + spoelsel condensfles (S19)	Spoelsel condensor (S15) + spoelsel condensfles (S19)	Spoelsel sonde (S12_1) + spoelsel condensflessen (S19)
F3	Primair XAD-2 (S17)	Primair XAD-2 (S17)	Primary XAD-2 (S17)
F4	Condensaat (S18) + water impingers (S20) + spoelsel impingers (S21)	Condensaat (S18) + water impingers (S20) + spoelsel impingers (S21)	Condensaat (S18) + Filtraat (S18*) + water impingers (S20) + spoelsel impingers (S21)
F5	Secundair XAD-2 (S22)	Secundair XAD-2 (S22)	Secundair XAD-2 (S22)
F6	Spoelsel sonde cyclohex (S13) + spoelsel condenser cyclohex (S16)	Spoelsel sonde cyclohex (S13) + spoelsel condenser cyclohex (S16)	Spoelsel sonde cyclohex (S13)

3.6 BEHANDELING ANALYTISCHE FRACTIES

In het labo worden de geaggregeerde analytische fracties (Tabel 2) verder behandeld:

- Indien het primaire XAD-2 patroon (F3) zichtbaar water bevat, wordt het water uit het patroon geblazen dmv een stikstofstroom (en een koppelstuk) en bij het condensaat van de condensfles (F4) gevoegd. Een deelstaal van dit condensaat wordt daarna samengevoegd met een deelstaal van het water uit de impingers (50/50). Aan dit mengstaal worden interne standaarden toegevoegd en het staal wordt geëxtraheerd met vaste-fase-extractie (SPE) zoals verder beschreven. Het XAD-2 patroon wordt na de verwijdering van het water geëxtraheerd met alkalische methanol.
- De spoelvroeststof van de condensor wordt samengevoegd met de spoelvroeststof van de condensfles (F2). Aan dit mengstaal worden interne standaarden toegevoegd en het staal wordt ingedampt onder een stikstofstroom.

- De spoelvroelstof van de filterhouder en sonde wordt gebruikt om de filter te extraheren (F1).
- De spoelvroelstof van de impingers worden samengevoegd met het eluaat van de SPE kolom na extractie van het waterstaal (F4).
- Het secundaire XAD-2 patroon (F5) bevat geen water en wordt als een apart staal geëxtraheerd met alkalische methanol.
- De cyclohexaan spoelingen van sonde en condensor worden samengevoegd (F6). Aan dit mengstaal worden interne standaarden toegevoegd en het staal wordt ingedampt onder een stikstofstroom.

3.7 TRANSPORT & BEWARING

Alle veldstalen worden getransporteerd op ijs (4°C; behalve de filter) en in het donker (afgeschermd tegen UV licht). In het labo worden de analytische fracties (F1-F6) in het donker en gekoeld (<6°C) bewaard en geëxtraheerd binnen de 28 dagen na de bemonstering. De extracten kunnen vervolgens nog tot 1 jaar gekoeld (<4°C) en in het donker bewaard worden.

Opmerkingen:

- Contact met teflon of andere fluorhoudende polymeren dient vermeden te worden.
- De concentratie van >C10 PFAS in waterstalen kan afnemen bij toenemende bewaartijd, door sorptie aan recipientwand of neerslaan (WAC/IV/A/025).

4 ANALYSEPROCEDURE

De kwantitatieve analyse van de fracties gebeurt conform WAC/IV/A/025. Het gehalte van de verschillende PFAS wordt berekend met de interne standaard methode. De per- en polyfluoralkylverbindingen en de interne standaarden worden geïdentificeerd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's zoals vermeld in WAC/VI/A/003.

Indien een hoog gehalte aan PFAS verwacht wordt, kunnen de stalen vooraf gescreend worden vb. door middel van een non-target analyse. Daartoe wordt een klein deel (max 2%) van het XAD-2 patroon en/of van het condensaat afgenomen voor analyse.

4.1 MATERIAAL EN REAGENTIA

Voor het gebruikte materiaal, reagentia, standaarden en oplossingen wordt naar WAC/IV/A/025 verwezen.

4.2 EXTRACTIE VAN FILTERS (FRACTIE F1)

- Breng de filter over in een (PP) tube.
- Voeg de spoelvroelstof van de sonde en filterhouder toe, zorg dat de filter volledig ondergedompeld is. Voeg indien nodig extra alkalische methanol toe.
- Noteer het totaalvolume van de toegevoegde vroelstof.
- Indien gewenst kan mengstaal hier verdeeld worden in 2 gelijke delen en kan een deel bewaard worden voor heranalyse.

- Voeg een geschikte hoeveelheid van de standaardoplossing van interne standaarden (IS) toe, zodat de theoretische concentratie van de IS in het meetextract gelijk is aan deze in de kalibratiestandaarden.
- Vortex het geheel gedurende enkele minuten.
- Soniceer gedurende 1 uur en schud om de 15 minuten op.
- Decanteer de vloeistof in een andere (PP) tube.
- 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 methanol of ultrapuur water. De kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten.
- Breng over in een meetvial
- De filter wordt voor een tweede maal geextraheerd met cyclohexaan (volledige onderdompeling van de filter).
- Voeg een geschikte hoeveelheid van de standaardoplossing van interne standaarden (IS) toe, zodat de theoretische concentratie van de IS in het meetextract gelijk is aan deze in de kalibratiestandaarden.
- Het geheel wordt gevortexed voor enkele minuten
- Soniceer gedurende 1 uur en schud om de 15 minuten op.
- Decanteer de vloeistof in een andere (PP) tube.
- Damp droog onder een N₂ stroom (cyclohexaan is niet mengbaar met ultrapuur water of methanol).
- Leng het extract desgewenst aan met methanol of ultrapuur water. De kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten.
- Breng over in een meetvial.

Van de 2 extracten 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.

4.3 EXTRACTIE SPOELSEL CONDENSOR EN CONDENSFLES (FRACTIE 2)

- Breng de spoelvloeistof van de condensor samen met de spoelvloeistof van de condensfles.
- Indien gewenst kan het monster hier verdeeld worden in 2 gelijke delen en kan een deel bewaard worden voor heranalyse.
- Voeg een geschikte hoeveelheid van de standaardoplossing van interne standaarden toe, zodat de theoretische concentratie van de interne standaarden in het meetextract gelijk is aan deze in de kalibratiestandaarden.
- 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 of methanol; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten.
- Breng over in een meetvial.

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.

4.4 EXTRACTIE VAN DE XAD-2 PATRONEN (FRACTIE F3 EN F5)

- Voor extractie wordt het XAD-2 patroon leeggeduwd onder een N₂ stroom, de druppels water van het XAD2 patroon worden bijgehouden en toegevoegd aan het condensaat (zie §4.4 voor de extractie).
- Voeg een geschikte hoeveelheid van de standaardoplossing van interne standaarden toe, zodat de theoretische concentratie van de interne standaarden in het meetextract gelijk is aan deze in de kalibratiestandaarden.
- Breng 75 mL van de ammoniak/methanol oplossing in het XAD-2 patroon. Het adsorbens dient volledig ondergedompeld te zijn.
- Sluit het patroon aan beide kanten af met een glazen dop.
- Schud het geheel gedurende enkele minuten.
- Soniceer gedurende 1 uur en schud om de 15 minuten op.
- De glazen doppen worden vervangen door koppelstukken en de extractievloeistof wordt door middel van een N₂ stroom uit het patroon geduwd en opgevangen in een PP tube.
- Het geheel wordt nagespoeld met 20 mL methanol en wordt gecombineerd met de 75 mL.
- Indien gewenst kan het extract hier verdeeld worden in 2 gelijke delen en kan een deel bewaard worden voor heranalyse.
- Damp indien nodig het volledige extract in onder een N₂ stroom tot 500 µl; laat het extract daarbij niet droogdampen.
- Leng het extract desgewenst aan met ultrapuur water of methanol; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten.
- Breng over in een meetvial.

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.

4.5 EXTRACTIE WATERFRACTIE XAD-2 EN CONDENSAAT VAN CONDENSFLES EN IMPINGERS (FRACTIE 4)

- Bepaal het totaalgewicht van de waterfractie afkomstig van het XAD-2 patroon, het condensaat en van de impingers.
- De monsterflessen worden eerst geledigd en vervolgens nagespoeld met voldoende methanol (< 10% 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.
- Neem een deelmonster bv. 25 mL van de waterfractie afkomstig van het XAD-2 patroon en condensaat en 25 mL van de impingerfractie en voeg deze samen (2*25 mL).
- De rest van de waterfracties (afkomstig van het XAD-2 patroon, het condensaat en impingers) kunnen bewaard worden voor heranalyse.
- Voeg een geschikte hoeveelheid van de standaardoplossing van interne standaarden 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-WAX patroon. De procedure omvat volgende stappen:
 - conditioneer het SPE-patroon met 4 ml ammoniak/methanol oplossing;
 - conditioneer het SPE-patroon met 4 ml methanol;
 - spoel het SPE-patroon met 4 ml ultrapuur water; let erop om het patroon niet droog te laten komen;
 - breng het deelmonster (25 mL van het condensaat met het water afgeblazen van het XAD2 patroon en 25 mL water van de impingers, 50 mL) 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 en elueer hiermee het SPE-patroon; combineer deze fractie met de voorgaande;
 - Voeg de spoelvloeistof toe van impinger 2,3,4 toe aan de elutievloeistof;
 - 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 of methanol; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten;
 - breng over in een meetvial;

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.

4.6 EXTRACTIE CYCLOHEXAAN SPOELSELS SONDE EN CONDENSOR (FRACTIE 6)

- Breng de spoelvloeistof van de sonde samen met de spoelvloeistof van de condensor.
- Indien gewenst kan het monster hier verdeeld worden in 2 gelijke delen en kan een deel bewaard worden voor heranalyse.
- Voeg een geschikte hoeveelheid van de standaardoplossing van interne standaarden toe, zodat de theoretische concentratie van de interne standaarden in het meetextract gelijk is aan deze in de kalibratiestandaarden.
- 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 of cyclohexaan; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten.
- Breng over in een meetvial.

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.

4.7 LC-MS/MS METING

De meting gebeurt conform WAC/IV/A/025.

5 RAPPORTERING

Het rapporteringsverslag bestaat uit de gemeten massaconcentraties per analytische fractie (ng/fractie) voor de veldstalen en veldblanco (<10%) en de resulterende relatieve doorbraak (<30%). De emissieconcentratie (C_{emissie}) van elke component (gesommeerd over de verschillende analysefracties) wordt vervolgens berekend in ng/Nm³. Deze wordt berekend uit de som concentratie van de monsters (geanalyseerde fracties), het bemonsterde debiet en heersende O₂ concentratie in de schouw. Als er een som van PFAS gemaakt wordt dan dient de ondergrensmethode ("lower bound": <LOQ = 0) toegepast te worden conform WAC/IV/A/025. De ondergrensmethode wordt toegepast op elke afzonderlijke fractie.

Het bemonsterde debiet (V_{samp}) wordt berekend uit de bemonsteringsgegevens van de gasteller, temperatuur- en drukmeter volgens:

$$V_{\text{samp}} = \frac{(V_{\text{eind}} - V_{\text{start}}) * 273,15 * P_{\text{gas}}}{(273,15 + T_{\text{gas}}) * 1013,25}$$

met V_{samp} het bemonsterde volume (Nm³dr), V_{start} en V_{eind} respectievelijk het start- en eindvolume op de gasteller (m³), P_{baro} de absolute druk (mbar) aan de gasteller en T_{gas} de temperatuur op de gasteller (°C). Verder is 273.15 de referentietemperatuur (Kelvin) en 1013.25 de referentiedruk (mbar).

De gekwantificeerde monsterconcentraties (ng/fractie) worden vervolgens gesommeerd over de verschillende analysefracties volgens de ondergrensmethode (<DL = 0) en tot slot genormaliseerd voor het bemonsterde debiet (V_{samp} in Nm³) en het zuurstofgehalte (O₂) om de emissieconcentratie (C_{emissie} in ng/Nm³) te bekomen:

$$C_{\text{emissie}} = \frac{C_{\text{mon}}}{V_{\text{samp}}} * \left[\frac{(21 - O_{2_REF})}{(21 - O_{2_schoorsteen})} \right]$$

met C_{emissie} de genormaliseerde emissieconcentratie (ng/Nm³ dr), C_{mon} de gesommeerde monsterconcentratie (ng) volgens de ondergrensmethode (<DL = 0), O_{2_REF} het referentie zuurstofgehalte (11%) en $O_{2_schoorsteen}$ het zuurstofgehalte in de schoorsteen (%).

6 KWALITEITSCONTROLE

6.1 KWALITEITSCONTROLE STAALNAME

6.1.1 STAALNAMEBLANCO'S

Door het contaminatierisico wordt een strenge kwaliteitscontrole voorzien in deze LUC methode. Deze volgt de OTM-45 kwaliteitsprocedure, maar versoepelt het blancogebruik afhankelijk van het glaswerkgebruik. Er worden 3 staalname blanco's beschouwd:

1. **Medium blanco (S1-S5 in Appendix 1):** Een blanco filter, spoelvoelstof (alkalische methanol en cyclohexaan), blanco XAD-2 en ultrapuur water (5 stalen) worden aan het labo aangeleverd in HDPE recipiënten. Met deze blanco is niets in het veld gedaan, enkel een overdracht naar het staalnamerecipiënt. Het doel van de medium blanco is om te bepalen

of gebruikte media of andere interferenties in het monster worden geïntroduceerd door transport, opslag en de veldomgeving.

2. **Veldblanco (S6-S11 in Appendix 1):** De opstelling in zijn geheel wordt opgebouwd, filterhuis verwarmd, voorzien van een lektest en net voor bemonstering gespoeld met alkalische methanol. Recuperatie en aggregatie van de veldstalen volgt dezelfde procedure als omschreven in §3.5, met uitzondering van de cyclohexaan spoelsels en het secundaire XAD-2 patroon. De resulterende analytische fracties (6) worden aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt:

S6: Spoelvloeistof van de sonde en de filterhouder

S7: Glaswol- of kwartsfilter

S8: Spoelvloeistof van de condensor

S9: XAD-2 (enkel primair)

S10: Ultrapuur water van de impingers

S11: Spoelvloeistof van de impingers en condensfles

De gemeten veldblanco concentraties in elke fractie worden mee gerapporteerd ter interpretatie van de analysesresultaten.

3. **Naspoelblanco (S23-S28 in Appendix 1):** Na bemonstering en (3x) spoeling met alkalische methanol (methanol/1% NH₄OH) en cyclohexaan worden de sonde en filterhouder (S23-24), condensor (S25-26) condensfles en impingers opnieuw 3x nagespoeld met alkalische methanol en cyclohexaan. De condensfles (S27) en impingers (S28) worden 3x nagespoeld met methanol. De spoelsels worden per solvent samengevoegd tot 1 mengstaal en in HDPE recipiënten (1 methanol: S23 + S25 + S27 + S28 en 1 cyclohexaan: S24 + S26) aan het labo aangeleverd. Het doel van de naspoelblanco is om na te gaan of alle PFAS voldoende werden gecapteerd in het veldstaal (bemonstering + 3x spoelen).

De verschillende staalnameblanco's worden bij elke campagne (maximaal 3 opeenvolgende meetdagen op eenzelfde meetlocatie/bedrijf*) of meting verzameld afhankelijk van het glaswerkgebruik (schema):

- Indien voor elke meting **hetzelfde glaswerk** wordt gebruikt hoeft er maar 1 veldblanco verzameld te worden per campagne, en een naspoelblanco bij elke meting.
- Indien voor elke meting **nieuw glaswerk** wordt gebruikt is een veldblanco vereist voor elke meting en een naspoelblanco per meetcampagne.

Om onnodige analyse van medium blanco's (4 stalen) te vermijden, is analyse enkel vereist wanneer veldblanco resultaten hoger zijn dan de 10% van het veldstaal. Wanneer op eenzelfde locatie/bedrijf een nieuwe schoorsteen wordt bemonsterd is het gebruik van nieuw glaswerk vereist.



*Campagne = max. 3 opeenvolgende meetdagen op eenzelfde meetlocatie

**Nieuwe Schoorsteen = nieuw glaswerk

6.1.2 STAALNAME STANDAARDEN (SS)

Voor elke schoorsteenmeting worden isotoopgemerkte staalname standaarden (SS; Appendix 2) toegevoegd aan het primaire XAD-2 ter controle van het ganse staalname en analyseproces. Er worden in deze LUC methode zowel staalname standaarden voor C8 ($^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}$ en $^{13}\text{C}_8\text{-PFOS}$) als voor C4 ($^{13}\text{C}_3\text{-PFBA}$) componenten beschouwd. De recoveries van deze standaarden moeten, na correctie voor de terugvinding van de interne standaarden (IS), per schoorsteenmeting aantonen dat terugwinning van de gelabelde standaarden voldoet aan de vereiste range van 70-130%. Tussen 50-70% zijn recoveries nog acceptabel maar moeten de recoveries geflagd en gerapporteerd worden. Onder 50% standaard recovery moet nagegaan worden wat de reden hiervoor is en is een hermeting desgevallend nodig.

Als recovery wordt het percentage terugvinding (%) doorheen de gehele bemonsteringstrein gerapporteerd aangezien een migratie van de recovery standaarden doorheen de trein niet kan uitgesloten worden.

6.1.3 RELATIEVE DOORBRAAK

De relatieve doorbraak (RD; %) van PFAS doorheen de bemonsteringstrein wordt per component berekend op basis van de massaverhouding tussen het secundaire (doorbraak) adsorbent (F5) en de som van alle fracties (F1-F6) in de bemonsteringstrein via volgende formule:

$$RD(\%) = \frac{F5_{\text{massa}}}{(F1_{\text{massa}} + F2_{\text{massa}} + F3_{\text{massa}} + F4_{\text{massa}} + F5_{\text{massa}} + F6_{\text{massa}})} \times 100\%$$

Indien de relatieve doorbraak kleiner is dan 30%, wordt de gekwantificeerde massa voor elke PFAS component uit fractie F5 (secundaire XAD-2 patroon) gesommeerd met de andere fracties voor de berekening van de totale PFAS schouwemissie. Indien de relatieve doorbraak groter is dan 30% moet nagegaan worden wat de reden hiervoor is en is een hermeting desgevallend nodig.

7 MATERIAAL

7.1 STAALNAME

- Verwarmde sonde + filterhuis
- Filter
- Uniek gemerkt glaswerk + koppelingen (eventueel met glazen bolkoppelingen):
 - Condensor
 - Condensfles (1)
 - Impingers (3)
 - XAD-2 patronen (2), gespiked met sampling standaarden (SS)
- Teflon leidingen (indien nodig)
- Droogkolom met silica
- Pomp
- Koelbad met pomp
- Aluminiumfolie
- Frigobox met ijs (bewaring veldstalen)
- Solventen: alkalische methanol (methanol/1% NH_4OH) en cyclohexaan
- Voldoende HDPE recipiënten (28)

8 AANVULLINGEN OF AFWIJINGEN T.O.V. OTM-45

Op basis van de opgebouwde praktijkervaring van het referentielabo met PFAS schoorsteenmetingen, vergelijkende metingen en bilaterale communicatie met de Environmental Protection Agency (EPA) en Vlaamse commerciële labo's, werden een lijst van toegelaten afwijkingen ten opzichte van de OTM-45 methode (§9.1) en 2 alternatieve staalnametreinen (§9.2) gedefinieerd.

8.1 AFWIJINGEN

Een overzicht van de toegelaten afwijkingen van deze methode ten opzichte van de OTM-45 procedure, met bijhorende argumentatie, wordt weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4 Overzicht van aanvullingen of afwijkingen ten opzichte van de OTM-45 methode

OTM-45	LUC
STAALNAME	
Een verhitte leiding tussen filterhouder en condensor	Geen nood aan verhitting en dus geen vereiste
Condensaat door het primaire XAD-2 patroon gestuurd	varianten staalname (gekoelde lans, OTM-45 variant)
analytische fracties (4): - filter + spoelsel probe en filterhuis - spoelsel filterhuis - condensor + primair XAD-2 - condensaat + spoelsel condensfles + water impingers + spoelsel impingers - secundair XAD-2	analytische fracties (6): - filter + spoelsel probe en filterhuis - primair XAD-2 - spoelsel filterhuis - condensor + spoelsel condensfles - condensaat + water impingers + spoelsel impingers - secundair XAD-2 - cyclohexaan spoeling
medium blanco's verzameld bij elke meetcampagne en veld- en naspoelblanco's bij elke meting.	Op basis van de waargenomen blancoconcentraties versoepeling van de frequenties van veld- of naspoelblanco's op basis van glaswerkgebruik.
XAD-2 patronen worden gekoeld	XAD-2 patronen moeten enkel gekoeld worden, als niet aan de temperatuursvereisten (<20°C) wordt voldaan.
De OTM-45 methode voorziet in 1 condensfles en 3 bijkomende wasflessen/impingers.	minimum 1 condensfles en 2 wasflessen/impingers in de staalnametrein
concentratie ammoniak in methanol is 5%	concentratie ammoniak in methanol kan verlaagd worden van 5% naar 1%
Filter kwaliteitscontrole (3 filters per batch) inclusief extractie en opwerking. (§7.1.1.1)	Controle reeds inbegrepen in de procedure/medium blanco
Adsorbent (XAD2) kwaliteitscontrole inclusief extractie en opwerking (§7.1.3)	Controle reeds inbegrepen in de procedure/medium blanco
Minimum bemonstering van 3 Nm ³ dr afgas (§8.1.2.1)	Soms moeilijk door waargenomen tegendruk in de bemonsteringstrein: min 3u meten -> ~2 Nm ³ dr
Kleur (staat) noteren van silicaten in veldrapport (§8.2.10)	Niet verplicht te rapporteren
Naspoelblanco (Sample Train Field Blank STFB) bestaat opnieuw uit volledige gebruikte staalnametrein met nieuwe media.	Naspoelblanco bestaat uit enkel spoeling ter controle van de bemonsteringstrein
Temperatuur van de filter (120°C) wordt opgemeten in de gasstroom	Temperatuur kan ook worden opgemeten in het filterhuis.
De 1e, 3e en 4e impinger zijn van het Greenburg-Smith type met aangepaste (langere) tip. Enkel de 2e impinger is van het Greenburg-Smith type.	Alle impingers zijn van het standaard type
Recuperatie van filter in glazen petrischaal afgesloten met HDPE tape of hersluitbare PE zak.	Filter wordt gerecupereerd in een petrischaal verpakt in aluminium folie

Spoel aluminiumfolie voor gebruik 3x met 5% ammonium hydroxide in methanol en bewaar in gereinigde petrischaal of gazen pot.	Na initiële labotesten wordt deze procedure niet meer toegepast.
Recuperatie XAD-2 in originele container, HDPE container met PP of PE deksel of in glazen houder afgesloten met glazen deksels.	Recuperatie XAD-2 in glazen houder of HDPE pot
Reinigen glaswol door middel van 3x onderdopen in 5% ammonium hydroxide in methanol, droging in oven op 110°C en bewaring in 5% ammonium hydroxide in methanol gespoelde glazen pot met PE of PP-liner deksel.	Glaswol wordt gespoeld met methanol en gedroogd met N ₂ op kamertemperatuur
Ammonium hydroxide, 5% in methanol spoelvloeistof	Na initiële labotesten kan het percentage ammoniak verlaagd worden naar 1%
Wasprocedure glaswerk: Heet water + zeep - kraanwater - gedeïoniseerd water - aceton, dichloormethaan, methanol - droging op 300°	Nieuw glaswerk: Glaswerk wordt gespoeld met warm water en methanol en minstens 3u uitstoken bij +/- 150°C Gebruikt glaswerk: Achtereenvolgens 1 uur sonicatie met methanol, 1 uur sonicatie met cyclohexaan (volledig ondergedompeld) en minstens 3u uitstoken bij 450°C.
Sluit glaswerk af met glazen deksels of gereinigd aluminiumfolie	Glaswerk wordt opgeslagen in afgesloten bak
Spoel glaswerk voor gebruik opnieuw met 5% ammonium hydroxide in methanol	enkel gespoeld met methanol
Filtertemperatuur wordt op 120°C gehouden of 10°C boven schoorsteentemperatuur om condensatie op de filter te voorkomen.	Filterhuis wordt standaard op 120± 14 °C gehouden
Gebruik een borstel tijdens het spoelen van de sonde om eventueel afgezet materiaal mee te verzamelen.	Enkel spoeling wordt toegepast (Geen contaminatie van naspoelblanco's waargenomen)
OPWERKING/ANALYSE	
7 bemonsterde stalen worden geaggregeerd naar 4 analytisch fracties.	7 bemonsterde stalen worden geaggregeerd naar 5 analytische fracties naar aanleiding van de vluchtige XAD-2 en traceerbaarheid doorheen de trein.
Recovery standaarden voor C8 PFOA en PFOS (13C8-PFOA, 13C8-PFOS)	Naast standaard recoveries voor C8 PFOA en PFOS (13C8-PFOA, 13C8-PFOS), bijkomend ook een spike van een C4 component (13C3-PFBA)
18u schudden voor extractie.	Na initiële labotesten: 1u soniceren als alternatief (+4x opschudden)
aanlenging met water (of methanol) bij indampen	aanlenging met methanol bij indampen
Analyse van de PFAS componenten (50) omschreven in OTM-45	Analyse van de PFAS componenten uitgevoerd via LC-MS/MS analyse conform WAC/IV/A/025. Deze methodiek werd gevalideerd voor 52 componenten.
QC/ REPORTING	
Indien de relatieve doorbraak groter is dan 10%, wordt de fractie van het 2 ^e XAD-2 mee bij de som van de andere fracties geteld en gerapporteerd.	De 2de XAD-2 patroon concentratie wordt steeds gesommeerd met andere fracties. Enkel indien >30% moet nagegaan worden wat de reden is en kan een hermeting desgevallend nodig zijn.

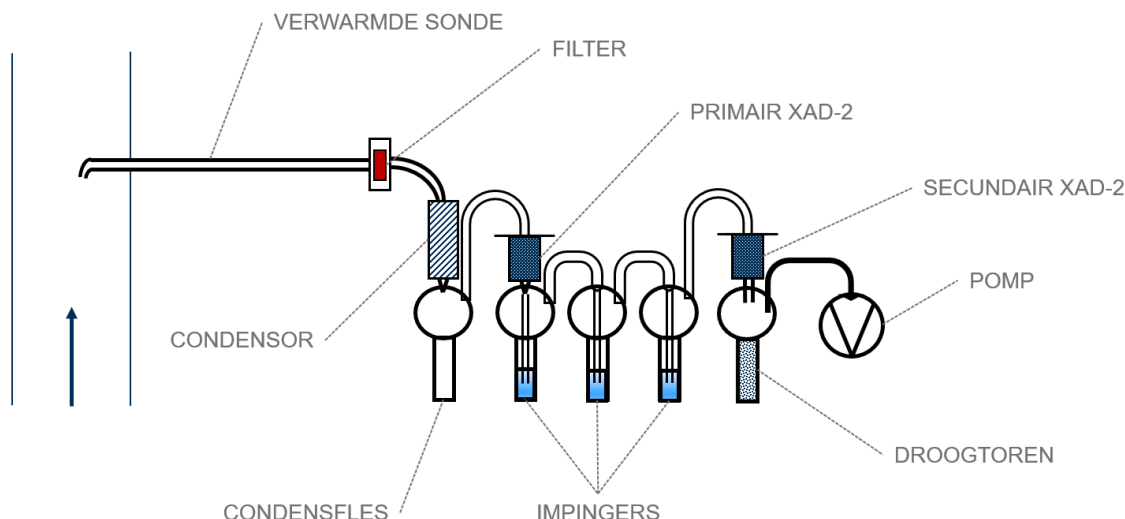
8.2 STAALNAMEVARIANTEN

8.2.1 OTM-45 VARIANT OPSTELLING

Deze bemonsteringstrein omvat hetzelfde meetprincipe, onderdelen en behandeling als de OTM-45 methode (§2.1) maar vangt het condensaat op in een condensfles alvorens de gasstroom over het primaire XAD-2 patroon wordt geleid (zie onderstaand schema in Figuur 2). Na het primaire XAD-2 patroon worden 3 impingers en een secundair XAD-2 patroon (breakthrough) geschakeld. De OTM-45 variant opstelling omvat:

- een verwarmde sonde met kwartsfilter
- een condensor
- een lege condensfles om het condensaat op te vangen
- een primair XAD2 patroon (begin)
- een reeks van 3 impingers die met ultrapuur water gevuld zijn

- een secundair XAD2 patroon (einde)
- een droogtoren (silica of equivalent droogmiddel) met pomp



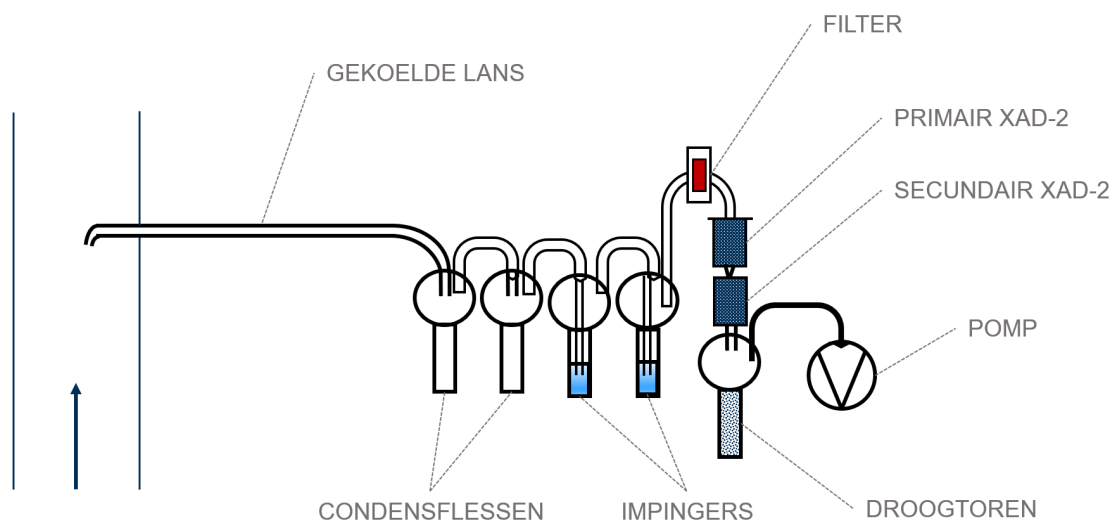
Figuur 2 Schematische voorstelling van de OTM-45 variant opstelling

De bemonsteringstrein bestaat voornamelijk uit borosilicaat- of kwartsglas (sonde, impingers, filterhouder) en hoewel teflon (PTFE) zoveel mogelijk dient vermeden te worden (risico op contaminatie), kan het eventueel toegepast worden in verbings-, O-ringen en/of coatings. Recuperatie van de stalen gebeurt in bestaande patronen (vb. XAD2 patronen), polypropyleen (PP) of polyethyleen (HDPE) flessen en resulteert in 7 verschillende stalen (§3.5).

8.2.2 GEKOELDE LANS OPSTELLING

Deze bemonsteringstrein voorziet de isokinetische bemonstering door middel van een gekoelde lans, waarna 2 condensflessen het condensaat opvangen (zie onderstaand schema in Figuur 3). De resulterende droge afgassen gaan vervolgens over een glaswol filter, een primair XAD-2 patronen, 2 impingers en een secundair XAD-2 patroon. Eventuele depositie van deeltjesgebonden PFAS in het condensaat wordt in rekening genomen door een bijkomende filtratie waarna het residu bij het filterstaal en het filtraat bij het condensaat wordt gevoegd. De gekoelde lans opstelling omvat:

- een gekoelde lans
- 2 condensflessen om het condensaat op te vangen
- 2 impingers die met ultrapuur water gevuld zijn
- een glaswol filter
- een primair XAD-2 patroon
- een secundair XAD-2 patroon
- een droogtoren (silica of equivalent droogmiddel) met pomp



Figuur 3 Schematische voorstelling van de gekoelde lans opstelling

De bemonsteringstrein bestaat hoofdzakelijk uit borosilicaat of kwartsglas (sonde, impingers, filterhouder) en hoewel teflon (PTFE) zoveel mogelijk dient vermeden te worden (risico op contaminatie), kan het eventueel toegepast worden in verbindingen-, O-ringen en/of coatings. Recuperatie van de stalen gebeurt in bestaande patronen (vb. XAD2 patronen), polypropyleen (PP) of polyethyleen (HDPE) flessen en resulteert in 7 verschillende stalen (§3.5).

9 REFERENTIES

Other test Method 45 (OTM-45): Measurement of selected Per- and Polu fluorinated alkyl substances from stationary sources, Revision 0 (1/13/2021). https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/otm_45_semivolatile_pfas_1-13-21.pdf

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), LUC/0/005, Essentiële kwaliteitseisen voor emissiemetingen, <https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/lucht-gop/compendium-luc>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC), WAC/VI/A/003: Kwaliteitseisen voor de analysemethoden, <https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC), WAC/VI/A/025: Kwaliteitseisen voor de analysemethoden, <https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

10 APPENDIX

Appendix 1: Stalen ter recuperatie bij een PFAS emissiemeting, inclusief medium blanco, veldblanco en naspoelblanco.

S1	MEDIUM BLANCO	blanco filter
S2		blanco spoelvoeistof methanol
S3		blanco spoelvoeistof cyclohexaan
S4		blanco XAD2
S5		blanco water
S6	VELDBLANCO	Spoelsel sonde - veldblanco
S7		filter- veldblanco
S8		spoelsel condensor- veldblanco
S9		XAD2-1+spike- veldblanco
S10		impinger water - veldblanco
S11		impinger spoelsel- veldblanco
S12	STAAL	Spoelsel sonde MeOH- Staal
S13		Spoelsel sonde Cyclohex- Staal
S14		filter- Staal
S15		spoelsel condensor MeOH - Staal
S16		spoelsel condensor Cyclohex - Staal
S17		XAD2-1 + spike - Staal
S18		impinger 1 condensaat - Staal
S19		impinger 1 spoelsel- Staal
S20		impinger 2-3-4 water- Staal
S21		impinger 2-3-4 spoelsel - Staal
S22		XAD2-2 - Staal
S23	NASPOELBLANCO	Spoelsel sonde - naspoelen MeOH- Staal
S24		Spoelsel sonde - naspoelen Cyclohex- Staal
S25		spoelsel condensor - naspoelen MeOH- Staal
S26		spoelsel condensor - naspoelen Cyclohex- Staal
S27		impinger 1 spoelsel - naspoelen MeOH- Staal
S28		impinger 2-3-4 spoelsel- naspoelen MeOH- Staal

Appendix 2: Gebruikte sampling standaarden (SS)

		COMPONENT		STANDAARD VOOR
SS	SS1	Perfluoro-n-(13C8)octanoic acid (M8PFOA)	¹³ C8-PFOA	PFOA
	SS2	Sodium perfluoro-1-[13C8]octanesulfonate (M8PFOS)	¹³ C8-PFOS	PFOS
	SS3	Perfluoro-n-(2.3.4-13C3) butanoic acid (M3PFBA)	¹³ C3-PFBA	PFBA