Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

Bepaling van per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in water met LC-MS/MS

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

emis

INHOUD

1 Doel en toepassingsgebied 3

2 Principe 5

3 Materiaal 5

4 Reagentia en standaarden 6

5 Monsterbewaring 7

6 Analyseprocedure 7

6.1 Extractie 7

6.2 Meting 8

6.2.1 LC-condities 8

6.2.2 MS-condities 9

6.2.3 Identificatie en integratie 12

6.3 Kalibratie 13

6.4 Kwantificatie 13

7 Kwaliteitscontroles 14

7.1 Chromatografische scheiding 14

7.2 Terugvinding van de isotoopgemerkte fluorverbindingen 14

8 Rapportering 14

9 Referenties 15

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024
http://www.emis.vito.be

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

De hieronder beschreven analysemethode vervangt de procedure WAC/IV/A/025 van december 2022 en wordt gebruikt voor het bepalen van per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS):

in drink-, grond- en oppervlaktewater
in afvalwater

en is gericht op de kwantificering van volgende componenten:

Tabel 1: kwantitatieve PFAS

PFAS	*Afkorting*	*CAS nr*
perfluor-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-n-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-n-octaansulfonamide	PFOSA	754-91-6
N-methylperfluor-n-octaansulfonamide	MePFOSA	31506-32-8
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamide	EtPFOSA	4151-50-2
N-methylperfluor-n-octaansulfonamido-azijnzuur	MePFOSAA	2355-31-9
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamido-azijnzuur	EtPFOSAA	2991-50-6
8:2 fluortelomeerfosfaat diester	8:2 diPAP	678-41-1
perfluor-2-propoxypropaanzuur	HFPO-DA	13252-13-6
4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur	DONA	919005-14-4
perfluor-4-ethylcyclohexaansulfonzuur	PFECHS	646-83-3
perfluor-n-butaansulfonamide	PFBSA	30334-69-1
N-methylperfluor-n-butaansulfonamide	MePFBSA	68298-12-4
N-methylperfluor-n-butaansulfonylamide azijnzuur	MePFBSAA	159381-10-9
perfluor-n-hexaansulfonamide	PFHxSA	41997-13-1

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

* in DW, GW en OW

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

Tabel 2: indicatieve PFAS

PFAS	*Afkorting*	*CAS nr*
perfluor-n-tridecaanzuur	PFTrDA	72629-94-8
perfluor-n-octadecaanzuur	PFODA	16517-11-6
perfluor-n-dodecaansulfonzuur	PFDoDS	79780-39-5
perfluor-n-undecaansulfonzuur	PFUnDS	749786-16-1
perfluor-n-tridecaansulfonzuur	PFTrDS	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

* 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*~~
~~perfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur~~	~~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 (PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS) kunnen ook vertakte vormen teruggevonden worden, die al dan niet afhankelijk van regelgeving en aard van het water mee gekwantificeerd wordt (zie 6.4). In deze procedure worden voor PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS zowel de lineaire vormen als ~~de som~~ het totaal van de lineaire en vertakte vormen bepaald. ~~De som~~ Het totaal van de lineaire en vertakte vormen, gerapporteerd als respectievelijk PFOAtotaal, PFOStotaal, PFOSAtotaal, MePFOSAtotaal, EtPFOSAtotaal en PFHxStotaal, kan bepaald worden vanaf 50 ng/l.

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

2 PRINCIPE

Aan waterstalen worden gekende hoeveelheden isotoopgemerkte fluorverbindingen toegevoegd. De waterstalen worden vervolgens geëxtraheerd met vaste fase extractie. De vaste fase wordt geëlueerd 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 PFAS wordt berekend met de interne standaard methode.

Opmerkingen:

- Afhankelijk van de aard van de monsters, de toestelgevoeligheid en de gewenste rapportagelimieten, kan de meting rechtstreeks gebeuren zonder voorafgaandelijke opwerking.
- 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

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

Opmerking:
Van PFECHS komen 2 isomeren voor (cis- en trans-), die op een C18-kolom niet gescheiden zijn. Er zijn echter kolomfases waarop deze wel gescheiden zijn. In beide gevallen wordt onder PFECHS het totaal van de 2 isomeren verstaan.

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

4.1 Methanol, p.a.
4.2 Water, ultrapuur
4.3 Ammoniumacetaat, p.a.
4.4 NH_3-oplossing, p.a.: bv. 25 %
4.5 Ammoniak/methanol oplossing: 0,4 ml van een 25 % NH_3-oplossing in 99,6 ml methanol
4.6 Stock kalibratieoplossingen van natieve PFAS in methanol: monocomponent stockoplossingen, aangekocht of zelf aangemaakt vanuit de zuivere stoffen
4.7 Stock controlestandaard van natieve PFAS: dit is een onafhankelijke mengstandaard in methanol
4.8 Standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFAS (inwendige standaarden): deze wordt als mengstandaardoplossing aangekocht of aangemaakt mbv individuele standaarden in een concentratie van bv. 400 µg/l. De volgende isotoopgemerkte PFAS worden minimaal gebruikt :

Perfluor-n-[1,2,3,4-13C1]-butaanzuur	$^{13}C_4$-PFBA
Perfluor-n-[13C5]-pentaanzuur	$^{13}C_5$-PFPeA
Perfluor-n-[1,2-13C2]-hexaanzuur	$^{13}C_2$-PFHxA
Perfluor -n-[1,2,3,4-13C4]-octaanzuur	$^{13}C_4$-PFOA
Perfluor-n-[1,2,3,4,5-13C5]-nonaanzuur	$^{13}C_5$-PFNA
Perfluor-n-[1,2-13C2]-decaanzuur	$^{13}C_2$-PFDA
Perfluor-n-[1,2-13C2]-undecaanzuur	$^{13}C_2$-PUnDA
Perfluor-n-[1,2-13C2]-dodecaanzuur	$^{13}C_2$-PFDoDA
Perfluor-n-[1,2-13C2]-tetradecaanzuur	$^{13}C_2$-PFTeDA
Perfluor-n-[1,2-13C2]-hexadecaanzuur	$^{13}C_2$-PFHxDA
Perfluor-1-hexaan[18O2]sulfonaat	$^{18}O_2$-PFHxS
Perfluor-1-[1,2,3,4-13C4]-octaansulfonaat	$^{13}C_4$-PFOS
Natrium 1H,1H,2H,2H-perfluor-1-[1,2-13C2]-octaansulfonaat	$^{13}C_2$-6:2FTS
Perfluor-1-[13C8]-octaansulfonamide	$^{13}C_8$-PFOSA
N-methyl-d3-perfluor-1-octaansulfonamide	D_3-MePFOSA
N-methyl-d3-perfluor-1-octaansulfonamidoazijnzuur	D_3-MePFOSAA
Natrium bis(1H,1H,2H,2H-[1,2-13C2]perfluordecyl)fosfaat	$^{13}C_4$-8:2 diPAP
2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)-13C3-propaanzuur	$^{13}C_3$-HFPO-DA
d4-10:2 fluortelomeersulfonzuur	D_4-10:2 FTS

Opmerkingen :
- van sommige isotoop gemerkte verbindingen zijn ook varianten beschikbaar (bv. $^{13}C_3$-PFHxS, $^{13}C_8$-PFOS,…)
- $^{13}C_3$-HFPO-DA is mogelijk niet stabiel in acetonitrile en oplossingen worden beter aangemaakt in methanol

4.9 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

4.10 QC standaarden: uitgaande van de stock controlestandaard worden ~~twee~~ QC standaarden in 1/1 methanol/water aangemaakt op één of meer concentratieniveaus

4.16 PFOS standaard voor de controle van de chromatografische scheiding: uitgaande van technische PFOS wordt een oplossing van 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.
- 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; 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.
- De staalnamerecipiënten dienen bij in gebruikname van een nieuwe batch gecontroleerd te worden op contaminatie met PFAS.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

- Weeg de monsterfles met stop en inhoud.

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024
http://www.emis.vito.be
emis

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

- 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 N_2 stroom bij 40 – 65 °C tot 500 µl; laat het extract daarbij niet droggdampen; (voeg eventueel een keeper toe, bv. 50 µl DMF);
  - 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: 0.3 ml/min
- kolomtemperatuur: 40°C
- injectievolume: 10 µl
- gradiënt:

Tijd	A%	B%
min	%	%
0	70	30
0.5	70	30
25	10	90

http://www.emis.vito.be

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

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 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

http://www.emis.vito.be

Ion Energy2 :	1.1
Collision gas flow :	0.20 ml/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 interne 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 matrixonderdukking/versterking), dient ernaar gestreefd te worden om een zo groot mogelijk aantal overeenkomstige inwendige standaarden te gebruiken.

Tabel 3: ionentransities van de PFAS

Compound	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	(Q/q)	Cone (V)	Collision (V)	IS	Rt NH_4Ac (min)	Rt NH_3 (min)
PFBA	213	169	Q	30	8	13C-PFBA	2.01	3.91
PFPeA	263	219 ~~69~~	Q ~~q~~	30 ~~40~~	8 ~~8~~	13C-PFPeA	4.78	5.96
PFHxA	313	119 269	q Q	40 40	20 8	13C-PFHxA	8.72	7.24
PFHpA	363	169 319	q Q	40 40	20 11	13C-PFHxA	12.21	8.75
PFOA	413	169 369	q Q	40 40	17 11	13C-PFOA	14.94	11.81
PFNA	463	169 419	q Q	40 40	17 11	13C-PFNA	17.13	14.48
PFDA	513	219 469	q Q	40 40	20 11	13C-PFDA	18.95	15.69
PFUnDA	563	169 519	q Q	40 40	23 11	13C-PFUnDA	20.5	16.57
PFDoDA	613	319 569	q Q	40 40	20 11	13C-PFDoDA	21.84	17.27
PFTrDA	663	319 619	q Q	40 40	23 14	13C-PFDoDA	22.97	17.87
PFTeDA	713	319 669	q Q	40 40	20 14	13C-PFTeDA	23.96	18.4
PFHxDA	813	219 769	q Q	40 40	32 14	13C-PFHxDA	25.56	19.24
PFODA	913	219 869	q Q	50 50	29 17	13C-PFHxDA	26.79	19.89
PFBS	299	80 99	Q q	50 50	41 41	13C-PFHxS	5.76	6.84
PFPeS	349	80 99	Q q	50 50	32 30	18O2-PFHxS	9.53	8.09
PFHxS	399	80	Q	50	38	18O2-PFHxS	12.7	10.4

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024
http://www.emis.vito.be

		99	q	50	32			
PFHpS	449	80 99	Q q	50 50	41 36	13C-PFHxS	15.23	13.8
PFOS	499	80 99	Q q	60 60	50 40	13C-PFOS	17.29	15.26
PFNS	549	80 99	Q q	60 60	46 45	13C-PFOS	19.04	16.2
PFDS	599	80 99	Q q	65 65	50 50	13C-PFOS	20.53	16.94
PFDoS	699	80 99	Q q	65 65	49 47	13C-PFOS	22.95	18.11
PFUnDS	649	80 99	Q q	65 65	49 47	13C-PFOS		
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~~ D4-10:2 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	185 169	Q q	7 7	18 14	13C HFPO-DA	9.7	7.64

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024
http://www.emis.vito.be

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

DONA	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-PFOSA		
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
D4-10:2 FTS	633	612	IS	40	30		21.87	17.14

Q: transitie voor kwantificatie van de component
q: transitie ter bevestiging (kwalificatie) van de kwantificatietransitie

Opmerking:
Voor 8:2 diPAP is de quantifier transitie (Q) soms geïnterfereerd. Voor deze PFAS mag ook de qualifier transitie (q) gebruikt worden als quantifier.

6.2.3 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

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.

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

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

6.3 KALIBRATIE

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

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. Het extract mag daarbij maximum 10 keer verdund worden. Indien dit niet volstaat mag verder verdund worden met toevoeging van verse interne standaard, op voorwaarde dat de terugvinding van de betrokken IS in het oorspronkelijk extract tussen 30% en 200% ligt; op het analyseverslag dient dit vermeld te worden.
- Voor een aantal perfluorverbindingen (PFOA, PFOS, 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 de RRF-waarde bekomen voor 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 en vertakte vormen wordt gerapporteerd als resp. PFOAtotaal, PFOStotaal, PFOSAtotal, MePFOSAtotaal, EtPFOSAtotaal en PFHxStotaal.

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

- Als er een som van PFAS gemaakt wordt dan dient het “lower bound” principe toegepast te worden.
- 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.

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 x hoogte vallei / hoogte hoogste piek) dient kleiner te zijn dan 30 %. Alternatief kan de kolomkwaliteit opgevolgd worden aan de hand van het schotelgetal.

7.2 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}(monster)) t.o.v. de oppervlakte bekomen voor een kalibratiestandaard (A_{is}(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:

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

Het terugvindingsrendement is afhankelijk van sorptiefenomenen, signaalsuppressie/versterking door matrixbestanddelen en extractierendement. Voor een verantwoorde kwantificering dient het terugvindingsrendement van de ^{13}C-gemerkte fluorverbindingen minimaal 30 % en maximaal 200% te bedragen, met uitzondering van 13C-8:2diPAP en 13C-PFHxDA waar de ondergrens 10% bedraagt.

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.

8 RAPPORTERING

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

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

9 REFERENTIES

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*)