

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

---

**INHOUD**

<b>1</b>	<b>Doel en toepassingsgebied</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Principe &amp; opstelling</b>	<b>5</b>
2.1	OTM-45 opstelling	5
<b>3</b>	<b>Staalnameprocedure</b>	<b>7</b>
3.1	Vorbereiding	7
3.2	Bemonstering	8
3.3	Controles	8
3.4	Andere te registreren parameters	9
3.5	Recuperatie en aggregatie veldstalen	9
3.6	Transport & Bewaring	10
<b>4</b>	<b>Analyseprocedure</b>	<b>10</b>
4.1	Materiaal en reagentia	11
4.2	Extractie filter (Fractie F1)	11
4.3	Extractie MeOH spoelfractie (Fractie 2)	11
4.4	Extractie van de XAD-2 patronen (Fractie F3 en F5)	12
4.5	Extractie waterfractie (Fractie 4)	12
4.6	Extractie cyclohexaan spoelfractie (Fractie 6)	13
4.7	LC-MS/MS Meting	13
<b>5</b>	<b>Rapportering</b>	<b>14</b>
<b>6</b>	<b>Kwaliteitscontrole</b>	<b>14</b>
6.1	Kwaliteitscontrole Staalname	14
6.1.1	Staalnameblanco's	14
6.1.2	Staalname standaarden (SS)	16
6.1.3	Relatieve doorbraak	16
<b>7</b>	<b>Materiaal</b>	<b>17</b>
7.1	Staalname	17
<b>8</b>	<b>Aanvullingen of afwijkingen t.o.v. OTM-45</b>	<b>17</b>
8.1	Afwijkingen	17
8.2	Staalnamevarianten	19
8.2.1	OTM-45 variant opstelling	19
8.2.2	Gekoelde lans opstelling	20
<b>9</b>	<b>Referenties</b>	<b>21</b>
<b>10</b>	<b>Appendix</b>	<b>22</b>

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

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/Nm<sup>3</sup>) 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):

- Spoelvoestof van de sonde en de filterhouder
- Filter
- Spoelvoestof uit de condensor
- XAD2 patronen: 1 aan begin (primair) en 1 aan einde (secundair/doorbraak) van de trein
- Condensaat uit condensfles
- Absorptievoestof (water) uit impingers
- Spoelvoestof van de impingers

De procedure is in eerste instantie gericht op de kwantitatieve analyse van 22 PFAS componenten die onderwerp waren van een validatietest op basis van 4 herhaalde metingen (+ veldblanco) met gespikte monsternametreinen (§2.1) tijdens een interlaboratoriumtest (ILC) in Februari 2024. De monsternametreinen werden 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 en totale trein terugvinding (REC) voor elk van deze componenten wordt weergegeven in Tabel 1. Voor kwantificatieve analyse wordt een U van <50% en totale trein terugvinding van 70-120% voor zowel de bemonstering (LUC/VI/003) als analyse (WAC/IV/A/025) vooropgesteld. De kwantificatielimiet (LOQ) werd per analysefractie (filter, XAD2 en water) berekend als 10x de standaard afwijking op basis van 5 herhaalde metingen ( $n=5$ ) op zowel lage (+/- 0.05 ng/fractie) als hoge (+/- 3 ng/fractie) gespikte fracties (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), native spike recovery (%) en kwantificatielimiet (LOQ) van de kwantitatieve PFAS componenten zoals bepaald door middel van een validatietest bij VITO.**

COMPONENT	CAS	U ( $k=2$ )	REC (%)	LOQ*		
				XAD2 ng	Filter ng	Water ng
PFPeA	2706-90-3	24%	105%	3	0.8	0.01
PFHxA	307-24-4	29%	104%	1	1.3	0.01
PFHpA	375-85-9	38%	102%	0.9	0.9	0.01
L-PFOA	335-67-1	49%	103%	5	0.1	0.3
PFBS	375-73-5	7%	96%	0.4	0.8	0.01

PFPeS	2706-91-4	13%	92%	0.03	0.03	0.01
L-PFHxS	355-46-4	15%	93%	0.05	0.05	0.02
PFHpS	375-92-8	23%	87%	0.07	0.04	0.01
L-PFOS	1763-23-1	16%	104%	3	0.8	0.6
PFNS	68259-12-1	20%	93%	0.08	0.04	0.5
PFDS	335-77-3	27%	87%	0.1	1.2	1.3
4:2FTS	757124-72-4	4%	98%	0.02	0.4	0.01
6:2FTS	27619-97-2	12%	95%	2.7	0.8	0.09
8:2FTS	39108-34-4	20%	95%	0.1	0.5	1.4
PFBSA	30334-69-1	7%	99%	6	1.8	1.1
MePFBSAA	159381-10-9	10%	104%	0.8	0.1	1.1
PFHxSA	41997-13-1	14%	96%	0.4	0.8	1.3
L-MePFOSAA	2355-31-9	19%	96%	0.05	0.01	0.4
L-EtPFOSAA	2991-50-6	19%	99%	0.05	0.7	1.6
HFPO-DA	13252-13-6	12%	104%	3.5		0.1
DONA	919005-14-4	17%	90%	0.1	0.02	0.2
PFECHS	646-83-3	20%	89%	0.1	0.04	0.2

\*De kwantificatielimiet (LOQ) werd per analysefractie (filter, XAD2 en water) berekend als 10x de standaard afwijking op basis van 5 herhaalde metingen (n=5) op zowel lage (+/-0.05 ng/fractie) als hoge (+/- 3 ng/fractie) gespikte fracties

Tegelijk kunnen de onderstaande verbindingen (20) indicatief bepaald worden (Tabel 2). Deze componenten vertoonden een hogere meetonzekerheid (>50%) of afwijkende totale trein terugvinding (<70% of >120%) tijdens de interlaboratoriumproef, of worden als indicatief opgelijst in de WAC/IV/A/025.

**Tabel 2 Meetonzekerheid (U), totale spike recovery (%) en kwantificatielimiet (LOQ) van de indicatieve PFAS componenten zoals bepaald door middel van een validatietest.**

COMPONENT	CAS	U (k=2) %	REC (%) %	LOQ*		
				XAD2 ng	Filter ng	Water ng
PFBA	375-22-4	59%	129%	ND	0.9	0.01
PFNA	375-95-1	68%	108%	0.8	0.01	0.2
PFDA	335-76-2	75%	116%	2	0.05	1.2
PFUnDA	2058-94-8	89%	124%	0.2	0.04	1.3
PFDoDA	307-55-1	90%	126%	0.5	0.04	0.9
PFTrDA	72629-94-8	78%	124%	0.1	0.01	1.2
PFTeDA	376-06-7	76%	112%	0.3	0.01	0.8
PFHxDA	67905-19-5	50%	82%	0.5	0.03	1.1
PFODA	16517-11-6	103%	54%	ND	0.7	1.3
PFUnDS	749786-16-1	31%	82%	0.09	0.03	1.0
PFDoDS	79780-39-5	35%	79%	0.03	0.7	0.4
PFTrDS	791563-89-8	60%	69%	0.02	0.02	0.2
10:2FTS	120226-60-0	27%	109%	0.1	0.7	1.1
MePFBSA	68298-12-4	123%	55%	ND	1.4	1.3
L-PFOSA	754-91-6	78%	55%	0.08	0.8	1.0

L-MePFOSA	31506-32-8	331%	1%	0.2	1.4	1.6
L-EtPFOSA	4151-50-2	345%	0%	ND	0.7	1.6
6:2diPAP	57677-95-9	41%	99%	0.09	0.005	1.0
6:2/8:2diPAP	943913-15-3	67%	77%	0.1	0.05	1.6
8:2diPAP	678-41-1	91%	61%	0.7	0.08	1.7

*\*De kwantificatielimiet (LOQ) werd per analysefractie (filter, XAD2 en water) berekend als 10x de standaard afwijking op basis van 5 herhaalde metingen (n=5) op zowel lage (+/-0.05 ng/fractie) als hoge (+/- 3 ng/fractie) gespikte fracties*

## 2 PRINCIPE & OPSTELLING

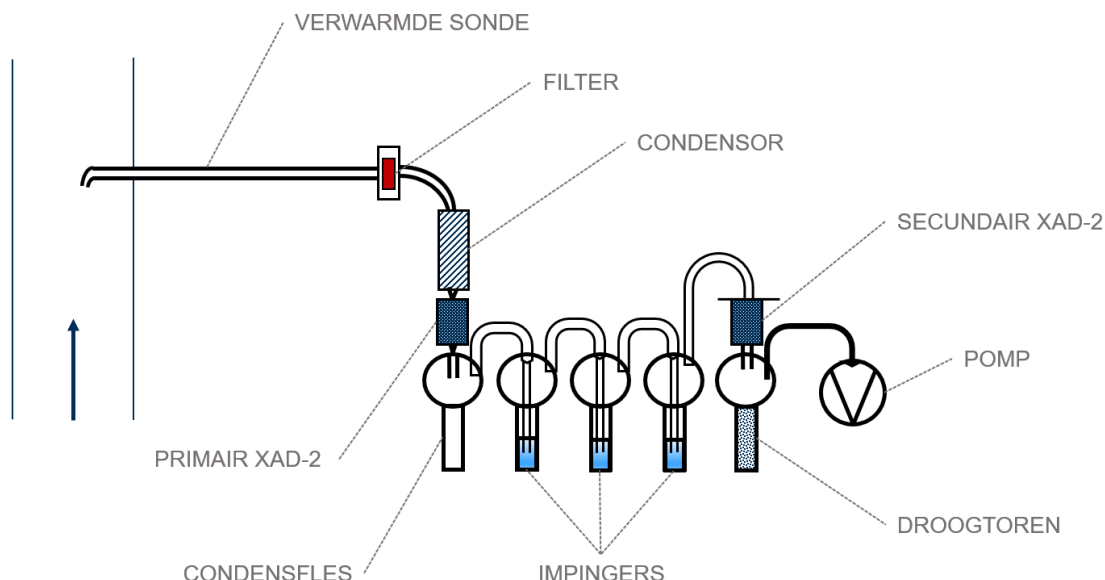
Voor de meting van PFAS (>C4, kookpunt >100°C) in geleide emissies wordt een staalnametrein gebruikt gebaseerd op de OTM-45 methode<sup>1</sup> van EPA (gepubliceerd 13/1/2021) en zoals weergegeven in Figuur 1. Deze OTM-45 methode werd door EPA gepubliceerd om consistentie te promoten in de staalname 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 kwartsvezelfilter (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 kwartsfilter
- 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

<sup>1</sup> [https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/otm\\_45\\_semivolatile\\_pfas\\_1-13-21.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/otm_45_semivolatile_pfas_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 kwartsvezelfilter heeft een efficiëntie van minstens 99.95 % (<0.05% penetratie) voor 0.3  $\mu\text{m}$  deeltjes en wordt tijdens de schoorsteenmeting op een temperatuur van  $120 \pm 12^\circ\text{C}$  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  $20^\circ\text{C}$  gehouden worden. Deze (ingående) 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  $>20^\circ\text{C}$  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 19 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 voor de aanzuiging van de bemonsteringstrein. Er werden dan ook 2 alternatieve staalnamevarianten gedefinieerd waarbij het condenswater in een condensfles wordt opgevangen alvorens doorheen het primaire XAD2 patroon geleid te worden, 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 en voor de gehele WAC/IV/A/025 scope tijdens een interlaboratoriumproef (Februari, 2024).

### 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 staalnameproef worden vooraf gereinigd met methanol zodat ze vrij zijn van PFAS.

- Adsorbent: Het adsorbent (XAD-2) wordt voor de staalname 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 10 ng 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 N<sub>2</sub>.

### 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 (5, 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 Nm<sup>3</sup>);
- 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 monsternamelijijn 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 (7; §3.5)
- Spoel het glaswerk opnieuw na en recupereer de naspoelblanco stalen (2; § 6.1.1)

### 3.3 CONTROLES

Tijdens een schoorsteenmeting worden volgende controles uitgevoerd:

- controleer de gassnelheden in de monsternamepunten en bereken de bemonsteringsparameters die in elk punt moeten ingesteld worden (debiet, bemonsteringsduur) indien nodig;
- controleer de bemonsteringstrein vóór elke bemonstering op lektheid (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/Nm<sup>3</sup>), is het noodzakelijk om bijkomende schoorsteenparameters op te meten gedurende de bemonsteringsperiode (LUC/0/005):

- volumedebiet (m<sup>3</sup>) 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 (%)
- O<sub>2</sub>-concentratie (%)

### 3.5 RECUPERATIE EN AGGREGATIE VELDSTALEN

Bij elke emissiemeting worden 19 stalen verzameld (Appendix 1), waaronder medium blanco stalen (5), veldblanco stalen (5) en naspoelblanco stalen (2). Behandeling van de veldstalen (S11-17 in Appendix 1) wordt hieronder specifiek toegelicht:

**Spoelsel sonde + voorste deel filterhouder (S11 in Appendix 1):** Het voorste deel van de filterhouder en sonde worden na de staalname (ten velde) 3x gespoeld met methanol/1% NH<sub>4</sub>OH en deze spoelvloeistof wordt aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt (S11).

**Filter (S13 in Appendix 1):** De beladen filter wordt uit de opstelling genomen en in een aluminium verpakte petrischaal aan het labo geleverd.

**Waterfractie (S16 in Appendix 1):** Het condensaat uit de condensfles en het water uit de impingers worden overgebracht in een gereinigd HDPE recipiënt en als mengstaal aangeleverd aan het labo.

**MeOH spoelsel fractie (S14 in Appendix 1):** Vanaf het achterste deel van de filterhouder tot en met de impingers (filterhouder, condensor, condensfles en impingers) worden na de staalname (ten velde) 3x gespoeld met methanol/1% NH<sub>4</sub>OH en als mengstaal aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt (S14).

**Cyclohexaan spoelsel fractie (S12 in Appendix 1):** Vanaf de sonde tot en met condensfles (sonde, filterhouder, condensor en condensfles) worden na staalname en na de MeOH spoeling (S14) opnieuw 3x gespoeld (ten velde) met cyclohexaan en als mengstaal in een apart HDPE recipiënt aangeleverd aan het labo (S12).

**XAD-2 (S15+S17 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 (S15 en S17 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 (S13\*) en filtraat bij de waterfractie (S16) worden gevoegd.

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 **19 stalen** (Appendix 1) die worden geaggregeerd tot 6 analytische fracties die verder opgewerkt en geanalyseerd worden (Tabel 2).

**Tabel 3 Aggregatie veldstalen tot analytische fracties (F1-F6) 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 (S13) + spoelsel sonde (S11)	Filter (S13) + spoelsel sonde (S11)	Filter (S13) + Residu filtratie (S13*)
F2	Spoelsel condensor + spoelsel condensfles + spoelsel impingers (S14)	Spoelsel condensor + spoelsel condensfles + spoelsel impingers (S14)	Spoelsel sonde (S11) + spoelsel condensflessen + impingers (S14)
F3	Primair XAD-2 (S15)	Primair XAD-2 (S15)	Primary XAD-2 (S15)
F4	Condensaat + water impingers 1-2-3 (S16)	Condensaat + water impingers 1-2-3 (S16)	Condensaat (+ filtraat filtratie) + water impingers (S16)
F5	Secundair XAD-2 (S17)	Secundair XAD-2 (S17)	Secundair XAD-2 (S17)
F6	Spoelsel sonde + condenser (Cyclohex) (S12)	Spoelsel sonde + condenser (Cyclohex) (S12)	Spoelsel sonde cyclohex (S12)

### 3.6 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

In het labo worden de geaggregeerde analytische fracties (Tabel 2) verder opgewerkt (§4.2-§4.6).

De kwantitatieve analyse van de fracties via LC-MS/MS (§4.7) 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%) 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 FILTER (FRACTIE F1)

- Breng de filter over in een (PP) tube.
- Voeg een geschikte hoeveelheid interne standaarden (IS) toe, zodat de theoretische concentratie van de IS in het meetextract gelijk is aan deze in de kalibratiestandaarden.
- Voeg 10 mL van de spoelvoestof van de sonde en filterhouder toe, zorg dat de filter volledig ondergedompeld is. Voeg indien nodig extra MeOH/1% NH<sub>4</sub>OH toe. Damp de overige spoelvoestof in tot enkele mL.
- Vortex het geheel
- Soniceer gedurende 1 uur
- Decanteer de vloeistof in een andere (PP) tube.
- extract indampen tot ongeveer 2 ml
- centrifugeren en MeOH fractie overbrengen naar een nieuwe PP tube zonder de filter residue mee over te nemen
- het filter residue wassen MeOH, vortexen, centrifugeren en MeOH overbrengen naar dezelfde PP tube
- deze bovenstaande wasstap wordt nogmaals herhaald
- Voeg eventuele overschot van de spoelvoestof (enkele mL) toe
- Extract indampen tot 500 µL (MeOH fractie)
- regelmatig vortexen om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis
- +500 µl MeOH en goed vortexen
- Breng over in een meetvial

Van de 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 gevortext vooraleer deze in de injectie-automaat te plaatsen.

#### 4.3 EXTRACTIE MEOH SPOELSELFRACTIE (FRACTIE 2)

- Indien gewenst kan het monster verdeeld worden in 2 gelijke delen en kan een deel bewaard worden voor heranalyse.
- Voeg een geschikte hoeveelheid van interne standaarden toe, zodat de theoretische concentratie van de interne standaarden in het meetextract gelijk is aan deze in de kalibratiestandaarden.
- indampen tot ongeveer 2 ml
- het staal wordt overgebracht naar een 15 ml PP tube en het recipiënt wordt 4x nagespoeld met MeOH
- verder indampen tot 500 µL
- regelmatig vortexen om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis
- +500 µl MeOH en goed vortexen

- 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 primaire XAD-2 patroon **gedurende 2 minuten** leeggeduwd onder een N<sub>2</sub> stroom, de druppels water van het XAD2 patroon worden bijgehouden en toegevoegd aan de waterfractie (F4). **Registreer de hoeveelheid afgeblazen water door een voor- en naweging van het XAD-2 patroon.** Het secundaire XAD2 patroon bevat geen water en kan zo geëxtraheerd worden.
- Voeg een geschikte hoeveelheid van interne standaarden toe in het XAD2 patroon
- Voeg 75 ml **MeOH/1% NH<sub>4</sub>OH** toe
- Boven- en onderkant worden afgesloten met glazen stop en klemmen
- Soniceer gedurende 1h (in emmer gevuld met water tot MeOH niveau)
- glazen stop vervangen door koppelstukken en de **MeOH/1% NH<sub>4</sub>OH** gedurende 2 min uit de XAD2 flushen met N<sub>2</sub> en opvangen in recipiënt van 500ml
- **XAD2 naspoelen met ongeveer 30mL MeOH en ook gedurende 2 min flushen met N<sub>2</sub>, toevoegen aan hetzelfde recipiënt**
- **glazen stoppen afspoelen met enkele ml MeOH**
- **MeOH fractie indampen tot ongeveer 2 ml**
- **extract overbrengen naar 15 ml PP tube en het recipiënt 4x naspoelen met MeOH**
- **verder indampen tot 500 µL**
- **regelmatig vortexen om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis**
- +500 µl MeOH en goed vortexen
- 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 (FRACTIE 4)

- Bepaal het totaalgewicht van de waterfractie afkomstig van het XAD-2 patroon, het condensaat en van de impingers.
- Inhoud wordt overgebracht in een groter recipiënt, waarna het oorspronkelijk recipiënt 4x wordt nagespoeld met MeOH (finale concentratie mag niet hoger dan 10% MeOH zijn) en bijgevoegd aan het grotere recipiënt.
- Neem een deelmonster bv. 50 mL van de waterfractie en noteer het gewicht
- De resterende waterfractie (max 10%MeOH) wordt verdeeld over enkele substalen van 50ml voor eventuele 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.
- Vortex het geheel
- Voor de extractie wordt gebruik gemaakt van een SPE-WAX patroon. De procedure omvat volgende stappen:
  - conditioneer het SPE-patroon met 4 ml MeOH/0.1% NH<sub>4</sub>OH 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 (50 mL) over het SPE-patroon;
  - centrifugeer de SPE cartridges zodat deze droog zijn (20 min, 2000+ rpm)
  - spoel de monsterfles met 5 ml methanol en elueer hiermee het SPE-patroon; vang deze fractie op;
  - spoel de monsterfles met 5 ml MeOH/0.1% NH<sub>4</sub>OH oplossing en elueer hiermee het SPE-patroon; combineer deze fractie met de voorgaande;
  - SPE-extract wordt ingedampt tot tot 500 µL
  - regelmatig vortexen om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis
  - Voeg 500 µl MeOH toe en vortex
  - 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 SPOELSELFRACTIE (FRACTIE 6)

- Indien gewenst kan het de cyclohexaan spoelselfractie verdeeld worden in 2 gelijke delen en kan een deel bewaard worden voor heranalyse.
- Voeg interne standaarden toe
- indampen tot ongeveer 2 ml
- de stalen worden overgebracht naar 15 ml PP tubes en het recipiënt 4x naspoelen met MeOH
- verder indampen tot enkele druppels
- regelmatig vortexen om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis
- Voeg MeOH toe tot 1 ml
- 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/Nm<sup>3</sup>. Deze wordt berekend uit de som concentratie van de monsters (geanalyseerde fracties), het bemonsterde debiet en heersende O<sub>2</sub> concentratie in de schouw.

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

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

met  $V_{samp}$  het bemonsterde volume (Nm<sup>3</sup>dr),  $V_{start}$  en  $V_{eind}$  respectievelijk het start- en eindvolume op de gasteller (m<sup>3</sup>),  $P_{baro}$  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 Nm<sup>3</sup>) en het zuurstofgehalte (O<sub>2</sub>) om de emissieconcentratie ( $C_{emissie}$  in ng/Nm<sup>3</sup>) te bekomen:

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

met  $C_{emissie}$  de genormaliseerde emissieconcentratie (ng/Nm<sup>3</sup> 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, spoelvoeistof (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-S10 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 cylohexaan spoelsels en het secundaire XAD-2 patroon. De resulterende analytische fracties (6) worden aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt:
- S6: Spoelvlloeistof van de sonde en de filterhouder
  - S7: Filter
  - S8: XAD-2 (enkel primair)
  - S9: Ultrapuur water van de impingers
  - S10: Spoelvlloeistof van de condensor, condensfles en impingers
- De gemeten veldblanco concentraties in elke fractie worden mee gerapporteerd ter interpretatie van de analysesresultaten.
3. **Naspoelblanco (S18-S19 in Appendix 1):** Na bemonstering en (3x) spoeling met alkalische methanol (methanol/1% NH<sub>4</sub>OH) en cyclohexaan wordt de staalnametrein opnieuw 3x nagespoeld met alkalische methanol en 3x met cyclohexaan. De spoelsels worden per solvent samengevoegd tot 1 mengstaal en in HDPE recipiënten (1 methanol (S18) en 1 cyclohexaan (S19)) 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 (<sup>13</sup>C8-PFOA en <sup>13</sup>C8-PFOS) als voor C4 (<sup>13</sup>C3-PFBA) componenten beschouwd. De apparent 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:

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

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<sub>4</sub>OH) 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
	<b>STAALNAME</b>
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): <ul style="list-style-type: none"> <li>• filter + spoelsel probe en filterhuis</li> <li>• spoelsel filterhuis - condensor + primair XAD-2</li> <li>• condensaat + spoelsel condensfles + water impingers + spoelsel impingers</li> <li>• secundair XAD-2</li> </ul>	analytische fracties (6): <ul style="list-style-type: none"> <li>• filter + spoelsel probe en filterhuis</li> <li>• primair XAD-2</li> <li>• spoelsel filterhuis - condensor + spoelsel condensfles</li> <li>• condensaat + water impingers + spoelsel impingers</li> <li>• secundair XAD-2</li> <li>• cyclohexaan spoeling</li> </ul>

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 <sup>3</sup> dr afgas (§8.1.2.1)	Soms moeilijk door waargenomen tegendruk in de bemonsteringstrein: min 3u meten -> ~2 Nm <sup>3</sup> 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 onderdompelen 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 <sub>2</sub> op kamertemperatuur
Ammonium hydroxide, 5% in methanol spoelvlloeistof	Na initiële labotesten kan het percentage ammoniak verlaagd worden naar 1%
Wasprocedure glaswerk: Heet water + zeep - kraanwater - gedeïoniseerd water - aceton, dichloormethane, 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)
<b>OPWERKING/ANALYSE</b>	
7 bemonsterde stalen worden geaggregeerd naar 4 analytisch fracties.	7 bemonsterde stalen worden geaggregeerd naar 5 analytische fracties naar aanleiding van de vochtige 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)

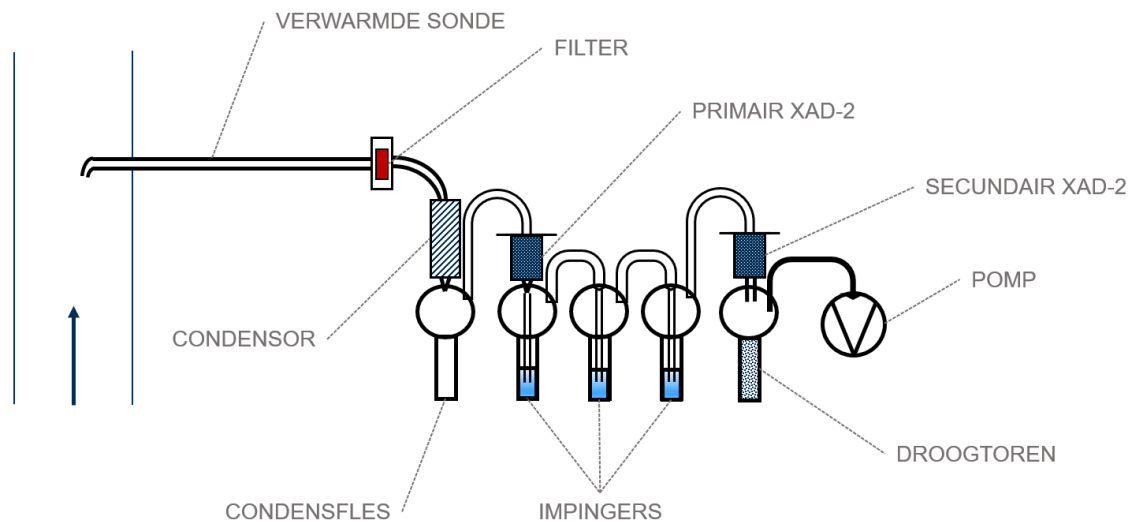
aanlenging met water (of methanol) bij indampen	aanlenging met methanol bij indampen
Analyse van de PFAS componenten (50) omschreven in OTM-45	Analyse van de PFAS componenten uitgevoerd via LC-MS/MS analyse conform WAC/IV/A/025. Deze methodiek werd gevalideerd voor 52 componenten.
<b>QC/ REPORTING</b>	
Indien de relatieve doorbraak groter is dan 10%, wordt de fractie van het 2 <sup>e</sup> 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 kwartsvezelfilter
- 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



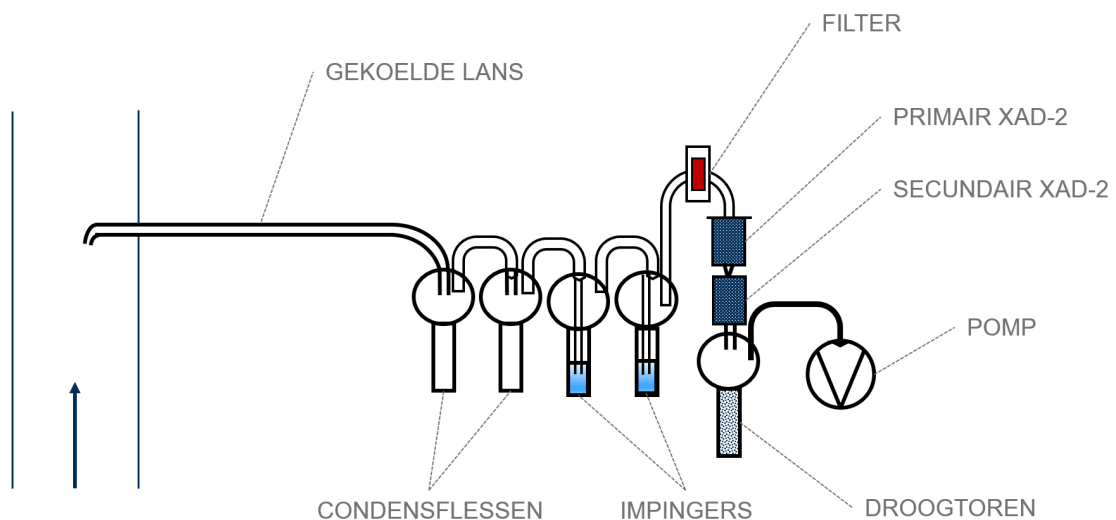
**Figuur 2 Schematische voorstelling van de OTM-45 variant opstelling**

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 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).

### 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 (of bovenop XAD2)
- 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 verbinding-, 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](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		XAD2-1+spike- veldblanco
S9		impinger water - veldblanco
S10		condensor + condensfles + impinger spoelsel- veldblanco
S11	STAAL	Spoelsel sonde (MeOH)
S12		Spoelsel sonde + condensor (Cyclohex)
S13		Filter
S14		spoelsel condensor + condensfles + impingers (MeOH)
S15		Primair XAD2 (SS spike)
S16		Condensaat + Impinger 1-2-3 water
S17		Secundair XAD2
S18	NASPOELBLANCO	Naspoelsel sonde + condensor + condensfles + impingers (MeOH)
S19		Naspoelsel sonde + condensor (CycloHex)

Appendix 2: Gebruikte sampling standaarden (SS)

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