

Uitloging van per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) uit bodem, bodemmaterialen, waterbodem en granulaten met de enkelvoudige schudproef

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Opmerkingen	3
4	Apparatuur en materiaal	4
5	Uitloogvloeistof	4
6	Staalbehandeling	4
6.1	<i>Staalvoorbereiding</i>	4
6.2	<i>Bepaling van het droge stofgehalte (%) en het relatief vochtgehalte (%)</i>	4
6.3	<i>Analyseportie</i>	5
7	Procedure	5
7.1	<i>Uitvoering van de enkelvoudige schudtest</i>	5
7.1.1	<i>Vorbereiding</i>	5
7.1.2	<i>Uitloogstap</i>	5
7.1.3	<i>Scheiding vloeistof-vaste stof</i>	6
7.2	<i>Analyse</i>	6
7.3	<i>Blanco test</i>	6
8	Berekeningen	7
9	Kwaliteitscontrole	7
10	Verslag	7

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure is nieuw en bevat richtlijnen voor de bepaling van de uitloogbaarheid van PFAS d.m.v. een enkelvoudige schudproef met een vloeistof-tot-vaste-stof verhouding (L/S) van 10 L/kg ds.

De methode is van toepassing op veldvochtige 1) bodemstalen en steekvaste partijen bodemmateriaal, 2) waterbodems en 3) granulaten, incl. zeefzand bij de zelfcontrole in het kader van het eenheidsreglement voor gerecycleerde granulaten ([Eenheidsreglement \(EHR\) gerecycleerde granulaten](#))

Het testmateriaal heeft een korrelgrootte kleiner dan of gelijk aan 4 mm (met of zonder verkleining). Het resultaat van deze bepaling is de afgifte van componenten met weergave van de concentratie van PFAS in het eluaat (in ng/L) en/of de uitgeloopte hoeveelheid van de component ten opzichte van de totale massa van het analysemonster (in µg/kg ds) bepaald volgens de experimentele testcondities, beschreven in onderstaande paragrafen.

2 PRINCIPE

Het testmateriaal, met een deeltjesgrootte kleiner dan of gelijk aan 4 mm (met of zonder deeltjesgrootteverkleining) wordt gedurende 24 uren in contact gebracht met de uitloogvloeistof (zie verder §5) en geschud. De methode is gebaseerd op de aanname dat een evenwichtstoestand (of een bijna-evenwichtstoestand) wordt bereikt tussen de vloeistof en de vaste fase gedurende deze testperiode. Na 24 uren wordt het vaste residu afgescheiden door centrifugatie. De concentraties van de uitgeloopte componenten in het gecentrifugeerde supernatans (eluaat) worden bepaald volgens de methoden beschreven in WAC/IV/A/025 (Bepaling van per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in water met LC-MS/MS). Na de test worden de uitloogomstandigheden geregistreerd aan de hand van de opmeting van de pH, geleidbaarheid en temperatuur van het eluaat (redoxpotentiaal is facultatief).

3 OPMERKINGEN

Met betrekking tot de bepaling van de uitloogbaarheid van PFAS-houdende matrices dient men er rekening mee te houden dat tijdens het volledige proces van de schudtest (incl. staalvoorbereiding en analyse) er een verhoogd risico bestaat op enerzijds vrijgave van PFAS door PFAS houdende materialen en anderzijds adsorptie van voornamelijk lange ketens PFAS aan materialen en recipiënten. Volgende richtlijnen moeten dan ook in acht worden genomen:

- Tijdens de schudproef moet het aantal recipiënten beperkt worden tot het minimum. Hoe meer recipiënten er gehanteerd worden hoe groter de kans op adsorptie en hoe lager de terugvinding van de lange ketens.
- Naast het gebruik van blanco's (zie § 7.3) is het eveneens noodzakelijk om de mogelijke afgifte van PFAS uit materialen die aangewend worden tijdens de uitvoering van de schudproef voorafgaand te testen¹ op aanwezigheid en/of mogelijke vrijgave van PFAS.

¹ In de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier a.d.h.v. certificaat/aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij de schudtest PFAS kan bevatten/uitlogen.

- Verder moet elk rechtstreeks contact met zowel de vaste fractie als het eluaat, ook bij het dragen van handschoenen, vermeden worden.
- Reinigen van materiaal mag enkel met demiwater of ultra puur water. Bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergents en moet er grondig worden nagespoeld.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 Schudrecipiënten met een inhoud van 250 ml en recipiënten eluaat: Afsluitbare HDPE, PP of borosilicaatglazen, uitloogrecipiënten met een inhoud van 250 ml. De glazen flessen moeten een afsluiting hebben met PP of HDPE inlage.
- 4.2 Overkopmenger (werkzaam bij 5 omwentelingen/min) of rollenbank welke een snelheid van de uitloogrecipiënten induceert van 10 omwenteling/min. Centrifuge met een frequentie van 3.000 – 4.000 rcf.
- 4.3 Analytische balans met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,1$ g
- 4.4 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden
- 4.5 Geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan $5 \mu\text{S}/\text{cm}$
- 4.6 Redoxpotentiaalmeter (facultatief)
- 4.7 Maatcilinders voor volumebepaling, met een meetnauwkeurigheid van 1%
- 4.8 Thermometers voor omgevingstemperatuur en temperatuur van de eluaten

5 UITLOOGVLOEISTOF

- Voor bodem-, bodemmaterialen en waterbodem: CaCl_2 -oplossing (0,01 M)

Opmerking 1: Elke batch van geconcentreerd CaCl_2 moet voorafgaand aan de aanmaak van CaCl_2 (0,01M) worden geanalyseerd op de aanwezigheid van PFAS-componenten (targetanalyse conform WAC/IV/A/025).

- Voor granulaten incl. zeefzand: Ultra puur water, gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met eenzelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste $5 \mu\text{S}/\text{cm}$.

6 STAALBEHANDELING

6.1 STAALVOORBEREIDING

Voor de staalvoorbereiding wordt verwezen naar CMA/2/II/A.19 §6.2.

6.2 BEPALING VAN HET DROGE STOFGEHALTE (%) EN HET RELATIEF VOCHTGEHALTE (%)

Het analysemonster bekomen na 6.1 wordt niet verder gedroogd.

Het droge stofgehalte ds van het analysemonster moet bepaald worden op een afzonderlijk deelmonster dat gedroogd is bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ volgens CMA 2/II/A.1 (droogrest).

Het relatief vochtgehalte rv (%) is de verhouding tussen de massa water aanwezig in het materiaal en de massa van het overeenkomend gedroogd materiaal. Het relatief vochtgehalte wordt in rekening gebracht bij het vaststellen van de L/S-verhouding. De berekening van het relatief vochtgehalte rv, uitgedrukt in %, is als volgt:

$$\text{relatief vochtgehalte } rv = \frac{m_b - m_c}{m_c - m_a} \times 100 \text{ (\%)} \quad (1)$$

met

m_a = massa van de lege kroes, in g

m_b = massa van de kroes met nat monster, in g

m_c = massa van de kroes met gedroogd monster, in g

6.3 ANALYSEPORTIE

Voor het uitvoeren van de enkelvoudige schudproef in enkelvoud wordt, uit het analysemonster, bekomen na §6.2, een analyseportie genomen met een natte massa overeenkomstig met $0,020 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ droge stof, met gekend droge stofgehalte en relatief vochtgehalte rv (§6.1), en waarvan de deeltjesgrootte kleiner is dan 4 mm .

7 PROCEDURE

7.1 UITVOERING VAN DE ENKELVOUDIGE SCHUDTEST

De enkelvoudige schudtest wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$).

7.1.1 VOORBEREIDING

Weeg volgens formule (2) een hoeveelheid nat analysemonster m_w in, gelijk aan $0,020 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ droge stof (m_D). Het analysemonster wordt bekomen door verdelen of kwarteren.

$$m_w = \frac{m_D}{ds} \times 100 \quad (2)$$

met:

ds = droge stof gehalte (%)

m_D = massa van benodigde hoeveelheid monster uitgedrukt in droge stof (kg ds)

m_w = overeenkomstige massa van het in te wegen nat monster (kg)

Breng dit analysemonster kwantitatief over in een 250 ml -recipiënt.

Opmerking: Het volume van 250 ml is gekozen in combinatie met de massa van 20 g ds om de vrije ruimte (hoeveelheid lucht) in de fles boven de uitloogvloeistof te minimaliseren. Indien hiervan afgeweken wordt, moet dit gerapporteerd worden. Men moet echter steeds trachten de vrije ruimte in de fles beperkt te houden.

7.1.2 UITLOOGSTAP

Voeg volgens formule (3) een hoeveelheid uitloogvloeistof L toe, zodat een vloeistof-tot-vaste stof verhouding (L/S) gelijk aan $10 \text{ l/kg ds} \pm 2 \text{ \%}$ gerealiseerd wordt tijdens de extractie. Noteer het volume toegevoegde uitloogvloeistof en de overeenkomstige L/S -ratio. Zorg ervoor dat een goede menging bereikt wordt van vaste stof en vloeistof.

Opmerking 2: Een goede menging voorafgaand aan het mechanisch schudden is essentieel om ervoor te zorgen dat de vaste stof homogeen verdeeld is over de uitloogvloeistof en er geen klonters aanwezig zijn. Voormengen dient handmatig te gebeuren d.m.v. ronde zwenkbewegingen met het recipiënt.

$$L = \left(10 - \frac{rv}{100}\right) \times m_D \quad (3)$$

waarin:

L = volume uitloogvloeistof (l)

m_D = massa droge stof van het monster (kg)

rv = relatief vochtgehalte (%)

Plaats de afgesloten fles onmiddellijk in een schudtoestel (4.2). Noteer de begintijd. Schud gedurende 24 uren $\pm$ 0,5 uren bij een schudsnelheid gelijk aan 5 omwentelingen/min (overkopmenger) of 10 omwenteling/min (rollenbank). Dit moet bezinking van de vaste stof op de bodem van de fles gedurende de extractie vermijden. Registreer de temperatuur tijdens de uitloging.

7.1.3 SCHEIDING VLOEISTOF-VASTE STOF

Stop het schudtoestel na 24 uren $\pm$ 0,5 uren. Noteer de eindtijd van schudden.

Breng het recipient onmiddellijk over in een centrifuge. Centrifugeer vervolgens gedurende 2x15 min op minstens 3.000 rcf.

Decanteer het helder eluaat onmiddellijk in gepaste recipienten (cf. richtlijnen CMA/1/B conservering en bewaring) voor 1) bepaling van de pH en de geleidbaarheid en 2) aanlevering aan het labo voor verdere analyse. De recipienten voor aanlevering aan het labo moeten volledig afgevuld worden.

Opmerking 3: Indien zich bovenaan het helder eluaat een drijvende laag of drijvend materiaal bevindt moet het helder eluaat d.m.v. een pipet overgebracht worden in de recipienten die aan het labo zullen worden aangeleverd. Deze bijkomende handeling moet in de rapportage worden opgenomen.

Opmerking 4: Indien omwille van de troebelheid geen analyse kan worden uitgevoerd moet dit expliciet gerapporteerd worden. Er mag geen bijkomende filtratie of ultracentrifugatie worden uitgevoerd.

7.2 ANALYSE

Meet onmiddellijk de pH ($\pm$ 0,1 pH-eenheid) en de temperatuur van het eluaat (zie §7.1.3) volgens de methode CMA/2/I/A.1. Noteer de pH-waarde en temperatuur.

Meet de geleidbaarheid ($\pm$ 1%) van het eluaat volgens de methode CMA/2/I/A.2.

Bepaal de concentratie van de op te volgen componenten in het eluaat conform de methoden beschreven in de procedure WAC/IV/A/025 (Bepaling van per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in water met LC-MS/MS).

7.3 BLANCO TEST

Een procedure blanco moet opgenomen worden bij elke batch aan schudtesten die wordt uitgevoerd. Hierbij wordt een volume uitloogvloeistof van 250 ml onderworpen aan de volledige testmethode, inclusief de eluaatanalyse en de bepaling van de geleidbaarheid.

Voor geen enkele van de geanalyseerde PFAS-componenten mag de concentratie in het eluaat van de blanco groter of gelijk zijn aan de rapportagegrens. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest. Indien voor de blanco's overschrijdingen van de

rapportagegrenzen worden waargenomen moet de oorzaak van deze overschrijdingen achterhaald worden en moet de noodzaak voor de heruitvoering van de schudtest nagegaan worden. Een volume uitloogvloeistof van 0,95 liter wordt onderworpen aan de volledige testmethode (met uitzondering van de zeving, verkleining en verdelingsstap, maar inclusief de eluaatanalyse).

8 BEREKENINGEN

De analyse van het eluaat geeft de concentratie van de PFAS-componenten in het eluaat, in ng/L.

Uitgeloopte hoeveelheden worden berekend met behulp van onderstaande formule 4:

$$E_{es} = c \times \left(\frac{L}{m_D} + \frac{rv}{100} \right) \quad (4)$$

met:

E_{es} = de uitgeloopte hoeveelheid van een component in de enkelvoudige schudproef bij $L/S = 10$ (in $\mu\text{g/kg}$ droge stof)

c = de concentratie van die component in het eluaat ($\mu\text{g/l}$), houd rekening met eventuele verdunning bij hogere geleidbaarheid

L = het volume uitloogvloeistof dat toegevoegd werd (l)

rv = het relatief vochtgehalte (in % van de droge massa, zoals berekend aan de hand van vergelijking 2)

m_D = de massa van het analysemonster, uitgedrukt in droge stof (kg ds)

De in formule (4) bedoelde concentratie c is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie omgezet naar $\mu\text{g/l}$.

9 KWALITEITSCONTROLE

- Bij wijziging van materialen dient er opnieuw een evaluatie te worden uitgevoerd met betrekking tot de mogelijke aanwezigheid/vrijgave van PFAS (zie §3)
- Waterkwaliteit conform de gestelde eisen in §5.
- Temperatuur van het laboratorium conform de gestelde eis in §7.
- Per meetreeks (= meetdag) wordt een procedure blanco volgens 7.3 uitgevoerd.

10 VERSLAG

Het verslag moet minimaal volgende gegevens bevatten:

- Verwijzing naar desbetreffende CMA-procedure. Indien de enkelvoudige schudproef voor de bepaling van de uitloging van PFAS niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden; Opmerking 5: problemen met helderheid moeten eveneens gerapporteerd te worden en indien mogelijk geïllustreerd aan de hand van foto's.
- Uitvoerdatum van de proef;
- Verhouding vloeistof-tot-vaste stof in de proef;
- pH van het eluaat;

- Geleidbaarheid van het eluaat;
- Temperatuur van het eluaat;
- Geanalyseerde componenten in het eluaat en de bijhorende bepalingsgrenzen;
- Gemeten concentraties van de onderzochte componenten in het eluaat op maximum 3 significante cijfers.
- Bijkomende informatie opnemen:
 - Aangeven of er gebruik werd gemaakt van een overkopmenger dan wel van een rollenbank.
 - Aangeven uitloogvloeistof zeefzand: ultrapuur of gedemineraliseerd water.